

01;03;07

©1993 г.

ТРЕХМЕРНЫЕ ВОЛНЫ В ХИМИЧЕСКИ АКТИВНОМ ГАЗЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В УСЛОВИЯХ РАЗВИТОЙ ТЕРМОДИФФУЗИИ

М.И.Калиниченко, В.А.Трофимов

На основе численного моделирования изучается взаимодействие лазерного излучения с химически активным газом. Обнаружено возникновение пространственной неустойчивости, которая приводит к образованию периодической структуры.

Введение

Как известно [1-4], эффективно стимулировать химические процессы в различных средах можно с помощью воздействия лазерного излучения. Однако при этом исследователи сталкиваются с трудностями, связанными со сложным нелинейным характером многих процессов, что затрудняет анализ экспериментальных данных. Кроме того, в системах среда-излучение могут проявляться различные эффекты самоорганизации, которые представляют интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. Однако в большинстве случаев подобные режимы реализуются в узком интервале значений параметров и экспериментальное их обнаружение маловероятно. В этих условиях особое значение приобретает вычислительный эксперимент, который позволяет достаточно подробно предсказать поведение моделируемого объекта при тех или иных условиях.

В данной работе моделируется поведение оптически толстой химически активной газовой смеси с условной реакцией



в поле неоднородного лазерного излучения. Сначала приводится описание схемы моделируемого эксперимента, приближений и допущений, положенных в основу системы дифференциальных уравнений. Там же приводится сама система, записанная в безразмерном виде, и объясняется физический смысл параметров. Затем излагаются результаты расчетов и проводится их обсуждение.

Необходимо отметить, что данная работа является продолжением наших исследований [5-8]. В этих работах, однако, не проводилось рассмотрение оптически толстой химически активной газовой смеси в условиях развитой термодиффузии. Анализ возникновения поперечной пространственной неоднородности в поле однородного лазерного излучения проводился авторами [3,4], но без учета химической реакции.

Постановка задачи

Рассмотрим цилиндрический сосуд, наполненный химически активной газовой смесью, в котором протекает реакция по схеме $A \rightleftharpoons C$. Вдоль оси цилиндра распространяется лазерный пучок, который селективно поглощается веществом C . В силу того что в большинстве газов градиент излучения вдоль оси z , вызванный поглощением, значительно меньше, чем по поперечной координате, диффузионными процессами по z можно пренебречь. Следовательно, математическая модель рассматриваемого процесса состоит из следующей системы безразмерных дифференциальных уравнений в частных производных:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_{A,C}}{\partial t} &= \mp f + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r j_{A,C}), \\ \varepsilon \frac{\partial T}{\partial t} &= q I N_C + D_T \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \gamma f, \\ \frac{\partial I}{\partial z} + \delta I N_C &= 0, \end{aligned}$$

$$f = N_A \exp(-1/T) - k N_C \exp(-T_C/T),$$

$$j_{A,C} = D_{A,C} \frac{\partial N_{A,C}}{\partial r} \mp \alpha \frac{N_A N_C}{T} \frac{\partial T}{\partial r} \quad (0 < r < R, \quad 0 < z \leq 1, \quad 0 < t \leq t_0) \quad (1)$$

с граничными и начальными условиями вида

$$j_{A,C} \Big|_{r=0,R} = \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} = -\eta(T - T_0),$$

$$I|_{z=0} = \exp(-r^2), \quad T|_{t=0} = T_0, \quad N_{A,C}|_{t=0} = N_{A_0,C_0}. \quad (2)$$

Здесь $N_{A,C}$ — концентрации веществ A и C , нормированные на сумму их равновесных значений (следствием этого является необходимость выполнения равенства $N_{A_0} + N_{C_0} = 1$); T — температура смеси, нормированная на энергию активации прямой реакции, выраженную в единицах температуры; $k = k_C/k_A$, $t = t'k_A$, t' — время; T_C — отношение энергий активации обратной и прямой реакций; $\varepsilon = c\rho/k_A$, где c — удельная теплоемкость смеси, ρ — плотность; q — характеризует мощность пучка, интенсивность которого I нормирована на пиковое значение.

Коэффициенты $D_{A,C}$ характеризуют диффузию веществ A и C ; а D_T — температуропроводность газа; α — константа термодиффузии; η — теплообмена с окружающей средой, температура которой равна T_0 . Коэффициент δ характеризует поглощение излучения и обратно пропорционален длине химического реактора, на которую нормирована координата z , а r измеряется в единицах начального радиуса пучка.

Результаты расчетов

В данной работе приводятся результаты моделирования системы 1-2 со следующими значениями параметров: $T_C = 0.375$, $k = 1$, $q = 1.5$, $\alpha = -0.2$, $D_C = 0.01$, $D_{A,T} = 0.1$, $\varepsilon = 1$, $R = 3$, $\delta = 5$, $\eta = 2$, $T_0 = 0.125$, $N_{C0} = 0$, $N_{A0} = 1$.

Прежде чем переходить к обсуждению результатов, сделаем несколько общих замечаний относительно особенностей процессов, положенных в основу 1-2. Прежде всего необходимо отметить, что при поглощении излучения продуктом реакции и выполнении условия $T_C < 1$ в среде может реализовываться бистабильная зависимость выхода продукта реакции от интенсивности лазерного излучения [2]. В случае пространственно неоднородного излучения подобное взаимодействие значительно усложняется, так как поведение системы зависит как от мощности и профиля излучения, так и от диффузионных процессов [5,6].

Одним из следствий такой бистабильности является пороговый характер образования вещества C . При этом сначала наблюдается длительный предварительный этап прогрева среды до критической температуры активации химической реакции. В случае пространственной неоднородности это может привести к образованию волны переключения концентраций, перемещающейся из-за диффузии.

Еще одна особенность данного случая заключается в том, что нами рассматривался случай $\alpha < 0$, когда продукт реакции втягивается в область высокой температуры, в то время как исходное вещество стремится ее покинуть. Влияние этого процесса на кинетику химической реакции в приближении оптически тонкого слоя подробно рассматривалась в [6]. В оптически толстой кювете термодиффузия приводит к качественно новому поведению системы среда-излучение, которое изложено ниже.

Результаты расчетов для случая $\gamma = 0$ (тепловой эффект реакции пренебрежимо мал) представлены на рис. 1-4. На рис. 1 показано пространственное распределение концентрации продукта реакции в момент развития термодиффузионной квазипериодической неустойчивости при $t = 43$, на рис. 2 — профили N_C в различных сечениях по z при $t = 43$, на рис. 3 представлено продольное распределение N_C в различных сечениях по r в тот же момент времени. Стационарное распределение продукта реакции приведено на рис. 4.

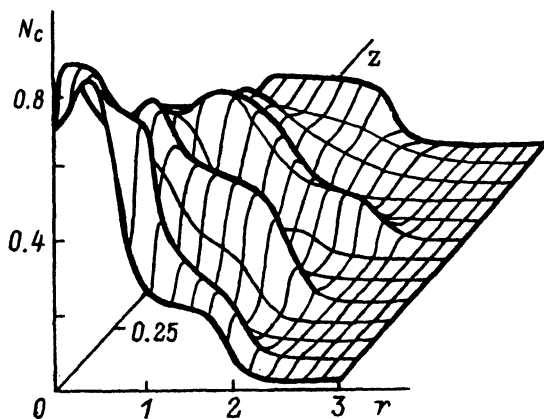


Рис. 1.

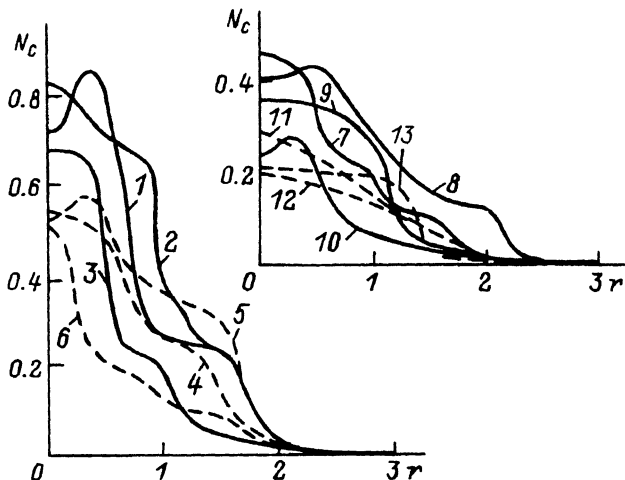


Рис. 2. Профили N_C в сечениях $z = 0$ (1), $1/12$ (2), $1/12$ (3), ... $11/12$ (12), 1 (13).

Рассмотрим более подробно динамику системы. На первом этапе, при $t \leq 30$ концентрация продукта реакции близка к нулю и практически однородна во всем объеме. Во время этого этапа происходит прогрев среды, в результате чего температура возрастает до критического значения. Затем происходит активация физико-химических процессов, сопровождающаяся интенсивным образованием вещества C и с развитием неустойчивости.

В отличие от [3] в нашем случае учитываются химическая реакция и продольная распределенность среды. Связь отдельных сечений по z осуществляется через лазерное излучение. Однако важно подчеркнуть, что поперечная структура пучка в процессе распространения остается гладкой и его центральная часть близка к однородной. Поэтому развитие неоднородностей концентрации продукта обусловлено свойствами среды. В частности, продольные неоднородности обусловлены запаздыванием активации химической реакции и термодиффузионных процессов по мере продвижения в глубь среды.

Так как этот процесс сопровождается ростом температуры и ее градиента благодаря увеличению поглощения, что в свою очередь усиливает термодиффузию, то при определенных соотношениях между диффузией и термодиффузией в течение некоторого интервала времени он может приобретать самоподдерживающийся характер. При этом зависимость концентрации N_C от r приобретает ступенчатый профиль (рис. 1, 2), где наличие перепадов N_C вызвано как движением фронта активной химической реакции из зоны нагрева к боковой поверхности цилиндра (нижний перепад N_C), так и описанным выше взаимодействием химической реакции, поглощения и термодиффузии (верхний перепад).

Заметим, что для инициации термодиффузионных процессов необходимо превышение градиентом температуры некоторого критического значения. Однако его зависимость от интенсивности света носит нелинейный характер, поэтому большая мощность излучения может приводить к практически одновременному росту N_C и T в зоне облучения. В результате термодиффузионные процессы не успевают развиваться. При меньшей мощности излучения с тем же профилем различие во времени активации химической реакции на оси пучка и в стороне от максимума I

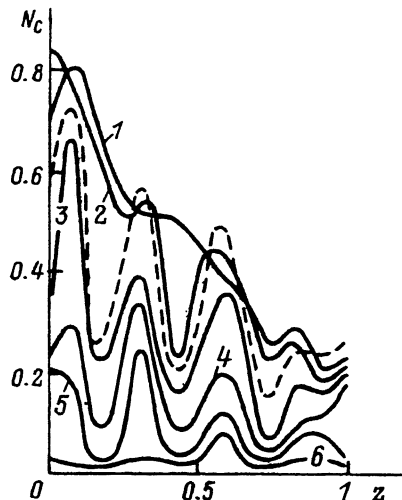


Рис. 3. Профили N_C в сечениях $r = 0$ (1), 0.4 (2), ... 1.6 (5), 2 (6).

Пунктир — величина $P_C = \int_0^R N_C r dr$.

становится значительно больше. В результате градиенты N_C и T оказываются достаточными для роста N_C на оси пучка из-за термодиффузии.

В свою очередь это приводит к концентрации вещества C в центре области, где его значение значительно превышает равновесное для данной температуры, что ведет к активизации обратной реакции. При этом общий выход вещества C оказывается сравнительно небольшим.

Таким образом, динамика зависимости N_C от профиля излучения и его мощности носит сложный нелинейный характер. В оптически толстой кювете из-за наличия взаимодействия между различными слоями по z благодаря изменению I может наблюдаться эффект согласованного поведения N_C вдоль оси распространения. В большинстве случаев на начальном этапе развития системы оно выражается в росте одной или нескольких гармоник. К сожалению, сложный нелинейный характер процессов не позволяет эффективно использовать подходы, предложенные, например, в [9].

В данном случае, по видимому, наблюдается рост одной гармоник (рис. 1, 3), который накладывается на общее увеличение количества продукта реакции из-за лазерного воздействия. Это подтверждается перио-

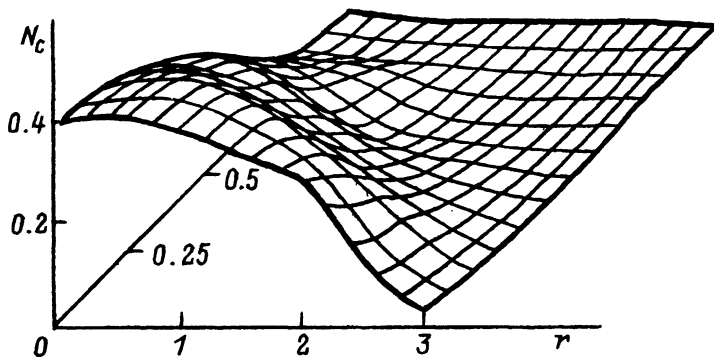


Рис. 4.

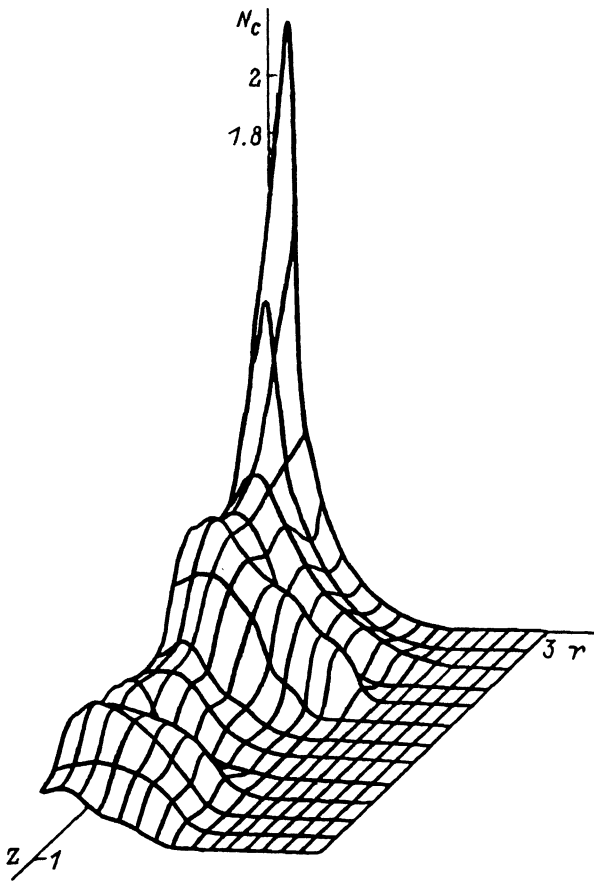


Рис. 5. Пространственное распределение N_C при $\gamma = -5$ в момент времени $t = 44$.

дическим изменением величины $P_C = \int_0^R N_C r dr$ и монотонным убыванием его среднего за период значения.

Еще одной особенностью исследуемого случая является возможность несовпадения положения максимума I , который находится в сечении $r = 0$, и максимума N_C (см. также [6]). В частности, при $z' = 0, 1/3, 7/12, 3/4$ (кривые 1, 5, 8, 10 на рис. 2) N_C достигает своего максимума в точках $r_{\max} = 0.45, 0.3, 0.45, 0.3$ соответственно. Причины подобного поведения подробно описаны в [6]. Здесь отметим лишь тот факт, что расстояние между сечениями z' , в которых наблюдается максимальное отклонение положения максимума N_C от 0, линейно уменьшается вдоль z , а само отклонение носит квазипериодический характер. Таким образом, здесь также имеет место согласованное поведение, однако зависимость r_{\max} от z имеет уменьшающийся вдоль z период и, видимо, иную природу, чем периодические изменения N_C и P_C .

Со временем диффузия тепла приводит к увеличению размеров области высокой температуры и градиент T в зоне освещения уменьшается. В результате N_C понижается и система переходит в стационарное состояние с монотонным изменением N_C вдоль r и z .

В случае эффективного энергопоглощения в процессе химической реакции поведение системы несколько изменяется. На рис. 5 представлено пространственное распределение N_C в момент его максимального роста при $\gamma = -5$. В [6] отмечалось, что при $\alpha < 0$ тепловой эффект реакции усиливает неоднородности N_C . Там же подробно описывался механизм этого процесса. Как видно из рис. 5, в данном случае процессы, вызванные тепловым эффектом, оказываются сильнее возникающей неустойчивости и периодического изменения концентрации продукта реакции не наблюдается. В то же время максимальное значение N_C значительно возрастает, а излучение на выходе из среды приобретает трубчатый профиль.

Тем не менее, как и для $\gamma = 0$, со временем система переходит в стационарное состояние с гладким распределением концентраций. Однако эффективность воздействия в этом случае оказывается значительно выше.

Заключение

В данной работе на основе численного моделирования выявлена трехмерная термодиффузионная неустойчивость динамики химической реакции в газе в поле лазерного излучения. Показано, что термодиффузионные эффекты по поперечной координате в оптически толстой кювете могут способствовать согласованному поведению концентраций вдоль оси распространения.

Список литературы

- [1] Бонч-Бруевич А.М., Либенсон М.Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 46. С. 1104–1118.
- [2] Бункин Ф.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1982. Т. 46. С. 1150–1169.
- [3] Бункин Ф.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С., Морозов Ю.Ю. // Квантовая электроника. 1983. Т. 10. С. 2136–2139.
- [4] Бункин Ф.В., Кириченко Н.А., Курдюмов С.П. и др. / Препринт ИПМ им. М.В.Келдыша АН СССР. № 40. М., 1986.
- [5] Калинин М.И., Трофимов В.А. // Хим. физ. 1988. Т. 7. С. 917–925.
- [6] Калинин М.И., Трофимов В.А. // Хим. физ. 1990. Т. 9. С. 901–913.
- [7] Калинин М.И., Трофимов В.А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 20. С. 65–69.
- [8] Калинин М.И., Трофимов В.А. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. Вып. 14. С. 85–90.
- [9] Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 513 с.

Московский университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
28 сентября 1992 г.