

О ВОЗМОЖНОСТИ АНОМАЛЬНОГО РОСТА КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОДУКТА ЛАЗЕРОИНДУЦИРОВАННОЙ ОБРАТИМОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ВБЛИЗИ БОКОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ КЮВЕТЫ

М.И.Калиниченко, В.А.Трофимов

Введение

Управление физико-химическими процессами с помощью лазерного излучения привлекает внимание многих исследователей с момента создания лазеров (см., например, [1-6]). Как известно, это связано с уникальной возможностью селективно вкладывать лазерную энергию, тем самым изменяя направление и скорость различных процессов. Весьма перспективным является направление лазерного разделения изотопов. Многие интересные результаты получены при воздействии оптических пучков и импульсов на химически активные газовые смеси [2]. Настоящая работа относится к этому направлению.

Заметим, что из-за нелинейности и сложности уравнений, описывающих индуцированные лазерным излучением процессы в химически неравновесных газовых смесях, их анализ традиционными методами возможен при значительных упрощениях математической модели. Поэтому в данной области начинает находить широкое применение численное моделирование (см., например, [5-9]). Так, на его основе в [10] был обнаружен эффект локализации области эффективного протекания обратимой химической реакции, стимулированной оптическим излучением. Затем в [8] изучалось влияние на него различных факторов: диффузии, термодиффузии, профиля интенсивности пучка. Рассмотрение проводилось в приближении оптически тонкого слоя, когда в любом сечении вдоль оси распространения лазерного излучения все процессы происходят одинаково. Одним из результатов данных работ является то, что при положительной для продукта реакции термодиффузии (он легче исходного вещества) возможно аномальное его увеличение у боковой стенки кюветы [8]. Однако одновременное проявление этих двух эффектов в литературе не рассматривалось. Именно этому вопросу посвящена настоящая работа.

Постановка задачи

Рассмотрим распространение гауссова пучка в замкнутой по массообмену кювете, в которой происходит обратимая реакция по схеме



Соотношение длин кюветы и дифракционной длины оптического излучения таково, что его дифракцией и рефракцией пренебрегаем. Считая

также, что продольный размер кюветы в несколько раз больше ее радиуса, и учитывая, что изменение интенсивности оптического излучения по поперечной координате происходит значительно сильнее, чем вдоль оси распространения, можно пренебречь влиянием продольной диффузии и термодиффузии (как показано в [9], в случае выполнения указанных выше предположений это справедливо). Тогда процесс распространения лазерного излучения в химически активной газовой смеси при поглощении его энергии продуктом реакции описывается следующей системой безразмерных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_C}{\partial t} &= f + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(rj_C), \\ \frac{\partial N_A}{\partial t} &= -f + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(rj_A), \\ \varepsilon \frac{\partial T}{\partial t} &= qIN_C + D_T \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \frac{\partial T}{\partial r}), \\ \frac{\partial I}{\partial z} + \delta IN_C &= 0, \\ f &= N_A \exp(-1/T) - kN_C \exp(-T_C/T), \\ j_{A,C} &= D_{A,C} \frac{\partial N_{A,C}}{\partial r} \mp \alpha \frac{N_A N_C}{T} \frac{\partial T}{\partial r} \end{aligned} \quad (1)$$

с граничными и начальными условиями

$$\begin{aligned} J_{A,C} \Big|_{r=0;R} &= 0; \quad \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial r} + \eta(T - T_0) \right) \Big|_{r=R} = 0, \\ N_{A,C} \Big|_{t=0} &= N_{A_0,C_0}, \quad T \Big|_{t=0} = T_0; \quad I \Big|_{z=0} = \exp(-r^2). \end{aligned} \quad (2)$$

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 реакции к прямой; $\varepsilon = c_p \rho k_A$, где c_p — 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 в газе; α — константа термодиффузии, а η — теплообмена с окружающей средой, температура которой равна T_0 . Коэффициент δ характеризует поглощение I и обратно пропорционален длине химического реактора, на которую нормирована координата z , а r измеряется в единицах начального радиуса пучка.

Отметим, что, как видно из (2), теплообмен с окружающей средой происходит только через боковую поверхность кюветы, а тепловым эффектом реакции при записи уравнений мы пренебрегаем, что возможно, если выделяемая (или поглощаемая) при этом энергия много меньше вкладываемой энергии лазерного излучения [11].

Напомним, что основной причиной полученного в [8] anomalно высокого значения концентрации продукта реакции является большой градиент температуры вблизи боковых стенок реактора из-за их хорошей теплопроводности. В этом случае положительная для продукта реакции термодиффузия выталкивает его из зоны образования на оси пучка в приграничную, более холодную область, где он накапливается из-за малой скорости обратной реакции, так как температура вблизи стенок близка к T_0 . В оптически протяженной среде этот эффект проявляется в ограниченном объеме кюветы.

Напомним, что в подобных системах газ-пучок часто встречается бистабильная зависимость концентрации продукта реакции от интенсивности излучения [10], что приводит к локализации эффективной реакции в области $z < z_k$. При этом в зоне $z > z_k$ продукт реакции практически отсутствует. Положение сечения локализации определяется не только параметрами газа и мощностью пучка, но и его профилем [12].

В качестве примера рассмотрим результаты моделирования при следующих значениях параметров: $k = 1$, $T_C = 0.375$, $T_0 = 0.125$, $\alpha = 0.2$, $\epsilon = 1$, $R = 3$, $D_A = 0.05$, $D_C = 0.01$, $D_T = 0.1$, $\eta = 2$, $\delta = 5$, $q = 1.5$. На рис. 1 хорошо видны две основные особенности стационарного распределения концентрации продукта реакции. Во-первых, это приграничная ($2.8 < r < 3$) область anomalно высокой концентрации, образование которой обусловлено большими градиентами температуры вблизи боковой стенки реактора. Второй особенностью данного случая является локализация химической реакции и вещества C в области $z < z_k \approx 0.3$. При этом (рис. 2) в сечении z_k находится граница локализации трех основных величин: концентрации продукта реакции на оси реактора $r = 0$ (кривая 1), у боковой поверхности $r = R$ (кривая 2), а также интеграла $P_C(z) = \int_0^R r N_C dr$ (кривая 3), характеризующего количество вещества в сечении z . Подобный результат подтверждает, что зависимость данного эффекта от мощности излучения носит пороговый характер, который

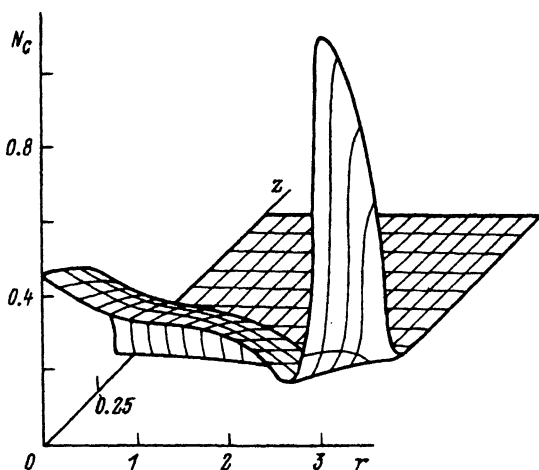


Рис. 1.

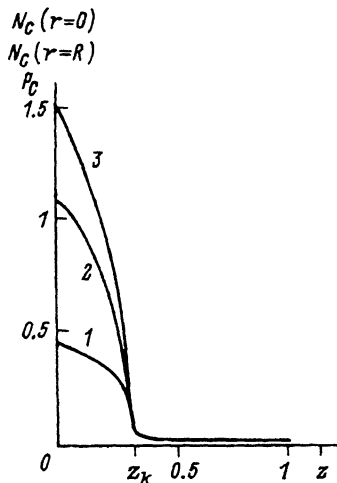


Рис. 2.

является следствием оптической бистабильности. Как только мощность пучка из-за поглощения снижается до некоторой критической величины, вкладываемой энергии оказывается недостаточно для активации химической реакции. В результате продукта реакции почти не образуется. Как следствие, исчезает и область аномально высокой концентрации у боковой поверхности цилиндра.

Отметим, что в области эффективной реакции концентрация N_C на оси реактора меняется значительно слабее, чем вблизи боковой поверхности. Это вызвано тем, что на оси реактора идет активное образование вещества C и его количество определяется химической реакцией. В то же время рост N_C в приграничном слое вызван термодиффузией, которая вблизи боковой поверхности сильно зависит от температуры. В результате небольшое понижение температуры около поверхности цилиндра из-за уменьшения мощности пучка ведет к значительным изменениям N_C .

Для выявления влияния температуры окружающей среды на данный эффект рассмотрим более подробно термодиффузионный поток вблизи границы кюветы. С учетом граничного условия для температуры (2) термодиффузионный поток около границы j_T определяется равенством

$$j_T \approx \alpha \frac{N_A N_C}{T} \eta (T - T_0).$$

Линеаризуя это выражение по величине $\delta T = T - T_0$, получаем, что при температуре газа вблизи $r = R$ j_T пропорционален величине

$$\alpha \frac{N_A N_C}{T_0} \eta \delta T,$$

которая обратно пропорциональна температуре окружающей среды. Таким образом, дополнительное охлаждение стенок кюветы ведет к усилению данного эффекта.

Заключение

В данной работе обнаружена локализация химической реакции в газе под действием пространственно неоднородного лазерного излучения на газовую смесь в учетом процессов поперечной диффузии и термодиффузии. Его основной особенностью является локализация N_C в зоне $z < z_c$ при образовании у боковой поверхности цилиндра приграничного слоя с аномально высоким содержанием N_C . Показано, что процессы в среде носят пороговый характер по мощности излучения. Аномально высокая концентрация продукта реакции у боковой поверхности обусловлена процессом термодиффузии. Для других реакций этот эффект может быть использован для эффективного удаления продукта реакции из кюветы с целью обогащения смеси одной из компонент.

Список литературы

- [1] *Летохов В.С.* Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах. М.: Наука, 1983.
- [2] *Бункин Ф.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 51. № 6. С. 1116–1132.
- [3] *Журавлев В.В., Сорокин А.А., Старик А.М.* // ЖТФ. 1991. Т. 61. Вып. 3. С. 33–41.
- [4] *Ишас Я.А., Либенсон М.Н., Ширяев В.Л.* // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 22. С. 70–74.

- [5] Калининченко М.И., Трофимов В.А. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 22. С. 65-69.
- [6] Калининченко М.И., Трофимов В.А. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. Вып. 14. С. 85-90.
- [7] Шмелев В.М., Евтюгин Н.В., Марголин А.Д. // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 3. С. 318-322.
- [8] Калининченко М.И., Трофимов В.А. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 8. С. 1076-1083.
- [9] Калининченко М.И., Трофимов В.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1992. Т. 56. № 8. С. 119-123.
- [10] Калининченко М.И., Трофимов В.А. // Опт. и спектр. 1986. Т. 61. Вып. 1. С. 182-184.
- [11] Калининченко М.И., Трофимов В.А. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 7. С. 901-913.
- [12] Калининченко М.И., Трофимов В.А. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 7. С. 917-925.

Московский университет им.М.В.Ломоносова

Поступило в Редакцию
3 июня 1992 г.

05;11
© 1993 г.

Журнал технической физики, т. 63, в. 8, 1993

ТЕМПЕРАТУРА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА СВЕРХПРОВОДНИК-НОРМАЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛЕВОГО ЭМИССИОННОГО КАТОДА

Е.Ф.Таланцев, В.А.Ивченко, Н.Н.Сюткин

Введение

К перспективным применениям сверхпроводников, в том числе и высокотемпературных (ВТСП), в области вакуумной микроэлектроники можно отнести создание переключателей [1] и других устройств [2], принцип действия которых основан на явлении полевой эмиссии электронов [3] (холодной эмиссии электронов в сильных электрических полях).

Весьма существенным при решении указанных технических задач является поведение ВТСП в условиях высоких электрических полей. При этом одна из основных проблем заключается в вариации критической температуры T_c фазового перехода сверхпроводник-нормальное состояние на поверхности полевых эмиссионных ВТСП катодов. Влияние сильного электрического поля E на электронную подсистему низкотемпературных и ВТСП катодов изучалось в [1,4,5]. Было показано [1], что T_c для острейшего эмиттера понижается в присутствии сильного электрического поля E .

В настоящей работе обсуждается влияние гидростатических давлений P , которые обусловлены 1) силами поверхностного натяжения (Лапласовыми силами) и 2) пондеромоторными силами электростатического поля, на значение T_c для полевого эмиссионного ВТСП катода.

Результаты и обсуждение

Критическая температура T_c ВТСП катода в отсутствие поля. Полевой эмиссионный катод, как правило [3], представляет собой острый эмиттер с полусферической вершиной, имеющей предельно малый радиус кривизны R (порядка $EE = 10-100$ нм). Поверхностная энергия