

01; 07; 11

© 1990 г.

**СТАЦИОНАРНЫЕ РЕЖИМЫ  
ГЕТЕРОГЕННЫХ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ,  
ПРОТЕКАЮЩИХ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА  
В ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОМ СВЕТОВОМ ПОЛЕ***Я. А. Имас, М. Н. Либенсон, В. А. Ширяев*

Исследованы стационарные температурные поля на границе металла при активации гетерогенной экзотермической реакции двумя интенсивными интерферирующими пучками. Для разрывной температурной функции химического теплового источника получено аналитическое решение во всей области изменения параметров внешнего воздействия. Определены условия реализации стационарных неоднородных распределений, а также переходных режимов, ответственных за бистабильность и гистерезисные явления. Проведен анализ экспериментальных возможностей интерференционной методики.

Исследование влияния макроскопических неоднородностей в каталитических системах на кинетику химических реакций представляет большой научный и практический интерес [1]. Богатыми возможностями здесь обладает интерференционная методика, которая обеспечивает экспериментальное моделирование химической активности пространственно-периодического поверхностного источника энергии. При наличии нелинейностей, в частности экзотермического эффекта реакции, в системе могут возникать неустойчивости и диссипативные структуры. В настоящей работе проведено теоретическое исследование поведения такой системы при разрывной температурной функции химического источника тепла.

Пусть в одномерном случае два пучка непрерывного лазерного излучения создают на поверхности термически тонкой пластины (катализатора) интерференционную картину, интенсивность которой  $q(x) = q_L(1 + \mu \cos k_1 x)$ . Здесь  $\mu$  — глубина модуляции,  $k_1 = \pi L^{-1}$  — пространственная частота,  $L$  — полупериод. Катализатор находится в условиях внешней конвекции с коэффициентом теплоотдачи  $\alpha_1$  и температурой окружающей среды  $T_0$ . Поглощательная способность металла принята постоянной (расчет ведется по поглощенному потоку).

Рассматриваемая система с учетом допущений, аналогичных введенным в [2], описывается одномерным уравнением теплопроводности с нелинейным химическим источником  $q_{хим}$ . Для каталитических процессов аррениусовского типа, например реакции окисления аммиака на платине, температурная зависимость скорости реакции может быть аппроксимирована кусочно-линейной функцией [3]. Тогда  $q_{хим} = q_x \theta(T - T_c)$ , где  $\theta$  — функция Хевисайда,  $T_c$  — температура поджига,  $q_x$  — тепловой эффект реакции. Считая теплофизические процессы установившимися (что применительно к воздействию на материал непрерывного лазерного излучения вполне приемлемо), в итоге получим следующее уравнение:

$$\lambda_1 \frac{d^2 T}{dx^2} = -\frac{1}{d_1} [q_L(1 + \mu \cos k_1 x) + q_x \theta(T - T_c) - 2\alpha_1(T - T_0)]. \quad (1)$$

Здесь  $\lambda_1$  — теплопроводность,  $d_1$  — толщина пластины. В двух предельных случаях существует простое решение в виде

$$T(x) = \langle T \rangle + \delta T \cos k_1 x. \quad (2)$$

В первом из них (низкотемпературном) для всех  $x$   $T(x) < T_c$ . Если ввести характерную тепловую длину  $h = \sqrt{\lambda_1 d_1 (2\alpha_1)^{-1}}$ , то

$$\langle T \rangle = \frac{q_L}{2\alpha_1} + T_0, \quad \delta T = \frac{q_L \mu}{2\alpha_1 (1 + k_1^2 h^2)}. \quad (3)$$

Решение справедливо при малых интенсивностях света, вплоть до граничной

$$q_{L1}^* = \frac{2\alpha_1 (T_c - T_0)}{1 + \frac{\mu}{1 + k_1^2 h^2}}. \quad (4)$$

Другой предельный случай — высокотемпературный. Здесь для всех  $x$   $T(x) > T_c$ . Тогда

$$\langle T \rangle = \frac{q_L + q_x}{2\alpha_1} + T_0. \quad (5)$$

Граничный режим

$$q_{L2}^* = \frac{2\alpha_1 (T_c - T_0) - q_x}{1 - \frac{\mu}{1 + k_1^2 h^2}}. \quad (6)$$

Однородное стационарное распределение (2) устанавливается при

$$q_{L2}^* < q_{L1}^*. \quad (7)$$

В противном случае в интервале  $q_{L2}^* > q_L > q_{L1}^*$  необходимо использовать общее решение уравнения (1). Оно справедливо, когда экзотермической реакцией охвачена лишь область  $[0, l]$  внутри полупериода интерференционного распределения интенсивности, на границе которой  $T(l) = T_c$ . В результате имеем а)  $0 \leq x \leq l$

$$T(x) = \frac{q_L}{2\alpha_1} \left( 1 + \frac{\mu \cos k_1 x}{1 + k_1^2 h^2} \right) + \frac{q_x}{2\alpha_1} \left( 1 - \frac{\text{sh} \frac{L-l}{h}}{\text{sh} \frac{L}{h}} \text{ch} \frac{x}{h} \right) + T_0, \quad (8)$$

б)  $l \leq x \leq L$

$$T(x) = \frac{q_L}{2\alpha_1} \left( 1 + \frac{\mu \cos k_1 x}{1 + k_1^2 h^2} \right) + \frac{q_x}{2\alpha_1} \text{ch} \frac{L-x}{h} + T_0. \quad (9)$$

При этом величина  $l$  неизвестна, а условие  $T(l) = T_c$  совместно с (8) или (9) позволяет свести ее определение к решению трансцендентного уравнения. Можно, однако, считать величину  $l$  заданной и из (9) найти соответствующую ей плотность светового потока  $q_L$ .

$$q_L = \frac{2\alpha_1 (T_c - T_0) - q_x \text{ch} \frac{L-l}{h}}{1 + \frac{\mu \cos k_1 l}{1 + k_1^2 h^2}}. \quad (10)$$

Оценки показывают, что в типичных условиях

$$h \gg L. \quad (11)$$

Поскольку  $h$  представляет собой размер фронта кондуктивного переноса тепла, то выполнение неравенства (11) при реальных высоких значениях  $q_x$  отвечает полный охват пластины реакцией в высокотемпературном стационарном состоянии. Тогда будет справедливо условие (7), которое свидетельствует о наличии гистерезиса.

В самом деле, с ростом интенсивности излучения температура в максимуме интерференционного распределения ( $x=0$ ) изменяется соответственно ломаной  $1-3$  на рисунке, а. Если теперь уменьшать  $q_L$  от значений, больших  $q_{L1}^*$ ,

то можно выделить два частных случая. При  $q_x \geq 2\alpha_1(T_c - T_0)$  прямая 4 на рисунке, а пересечет ось температур в точке  $T_{c1} = q_x(2\alpha_1)^{-1} > T_c$ . Это означает, что реакция после поджига может продолжаться даже при выключенном интерференционном источнике.

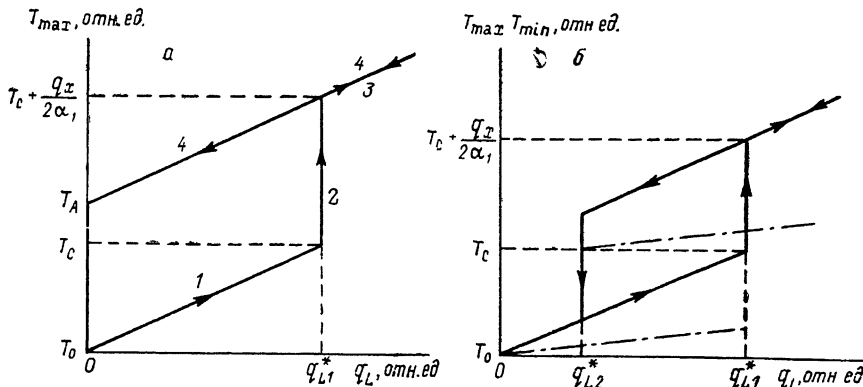
В случае  $q_x < 2\alpha_1(T_c - T_0)$  температурный гистерезис имеет место в диапазоне плотностей потоков  $q_{L1}^* > q_L > q_{L2}^*$ , как показано на рисунке, б.

Экспериментальное наблюдение гистерезиса в данной системе позволяет получить информацию о величинах, не поддающихся достаточно точной оценке (например,  $\alpha_1$  и  $q_x$ ) по легко измеримым граничным потокам  $q_{L1}^*$  и  $q_{L2}^*$ .

Если  $q_{L2}^* > q_{L1}^*$ , то гистерезиса быть не может и зависимости  $T_{\max}(q_L)$  и  $T_{\min}(q_L)$  однозначны при всех  $q_L$ . В этом случае в интервале интенсивностей

$$q_{L2}^* > q_L > q_{L1}^* \quad (12)$$

должны наблюдаться диссипативные структуры, так как распределение температуры пространственно неоднородно. Положение границы области реакции



Гистерезис в интерференционном световом поле. Зависимости  $T_{\max}$  (сплошные линии) и  $T_{\min}$  (штрихпунктир) от  $q_L$  при  $q_x \geq 2\alpha_1(T_c - T_0)$  (а),  $q_x < 2\alpha_1(T_c - T_0)$  (б).

определяется неявным образом формулой (10). Однако не все значения входящих в нее параметров являются допустимыми. Из (12) можно получить ограничение на тепловой эффект реакции

$$q_x < \frac{4\mu\alpha_1(T_c - T_0)}{\mu + 1 + k_2^2 h^2}. \quad (13)$$

Для того чтобы температурный профиль не сглаживался за счет теплопроводности, ширина полосы интерференционной картины должна удовлетворять неравенству

$$L > h. \quad (14)$$

Условия (12)–(14) определяют область изменения физических величин, которой необходимо придерживаться для экспериментального получения неоднородных стационарных состояний. Пусть  $\mu=1$ ,  $\alpha_1=10^2 \text{ Вт}^1 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ ,  $\lambda_1=74 \text{ Вт}^1 \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  (платина),  $d_1=10^{-5} \text{ м}$ ,  $T_c - T_0=200 \text{ К}$ . Тогда  $h=1.93 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ . Для  $L=2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$  и  $q_x=2 \cdot 10^3 \text{ Вт}^1 \cdot \text{м}^{-2}$  граничные величины  $q_{L1}^*$  и  $q_{L2}^*$  равны  $3.64 \cdot 10^3$  и  $4.21 \cdot 10^3 \text{ Вт}^1 \cdot \text{м}^{-2}$  соответственно. Если  $l=0.5L$ , то по формуле (10) имеем  $q_L=3.78 \text{ Вт}^1 \cdot \text{м}^{-2}$ . Полученное значение  $q_L$  удовлетворяет неравенству (12), при выполнении которого задача о существовании диссипативных структур имеет решение.

В эксперименте чаще работают с платиновой пленкой, нанесенной на стеклянную подложку. Пусть ось  $y$  ортогональна поверхности металла, а  $\lambda_2$  обозначает теплопроводность стекла толщиной ( $d_2 - d_1$ ), причем

$$d_2 \gg d_1, \lambda_1 \gg \lambda_2. \quad (15)$$

Коэффициенты теплоотдачи для свободных поверхностей металла ( $\alpha_1$ ) и стекла ( $\alpha_2$ ) в общем случае различные. Тепловой контакт на границе пленка—

подложка предполагается идеальным, ограничиваясь, как и в одномерном случае, стационарным уравнением теплопроводности, получаем следующую математическую модель:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = 0, \quad (16a)$$

$$\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial y}(x, 0) = -q_L(1 + \mu \cos k_1 x) - q_x \theta (T - T_c) + \alpha_1 (T - T_0), \quad (16б)$$

$$T(x, d_1 - 0) = T(x, d_1 + 0), \quad (16в)$$

$$\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial y}(x, d_1 - 0) = \lambda_2 \frac{\partial T}{\partial y}(x, d_1 + 0), \quad (16г)$$

$$\lambda_2 \frac{\partial T}{\partial y}(x, d_2) = -\alpha_2 (T - T_0). \quad (16д)$$

Если  $T(x, y) < T_c$ , то поверхность металла нагревается лишь лазерным источником. Решение может быть записано в форме  $T(x, y) = u_0(y) + \bar{a}(x, y) + T_0$ .

При анализе задачи следует учесть, что в нашей системе для постоянной составляющей лазерного потока имеет место параллельное соединение двух тепловых сопротивлений

$$\frac{1}{\alpha_1} \text{ и } \frac{d_1}{\lambda_1} + \frac{d_2 - d_1}{\lambda_2} + \frac{1}{\alpha_2}.$$

Следовательно, эквивалентное сопротивление равно

$$a = \frac{\frac{1}{\alpha_1} \left( \frac{d_1}{\lambda_1} + \frac{d_2 - d_1}{\lambda_2} + \frac{1}{\alpha_2} \right)}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{d_1}{\lambda_1} + \frac{d_2 - d_1}{\lambda_2} + \frac{1}{\alpha_2}}. \quad (17)$$

Тогда, не решая соответствующих уравнений, немедленно получим

$$u_0(0) = a q_L. \quad (18)$$

Так как пространственная зависимость внешнего воздействия определяется функцией  $\cos k_1 x$ , то

$$\bar{u}_{1,2} = \cos k_1 x (C_{1,2} e^{k_1 y} + D_{1,2} e^{-k_1 y}),$$

причем индекс 1 относится к пленке (металл), а индекс 2 — к подложке (стекло). Вычисляя коэффициенты из граничных условий методом Крамера, получим соответствующие определители

$$\Delta = -4 \{ \lambda_1 (\lambda_1 k_1 \operatorname{sh} k_1 d_1 + \alpha_1 \operatorname{ch} k_1 d_1) [\lambda_2 k_1 \operatorname{ch} k_1 (d_2 - d_1) + \alpha_2 \operatorname{sh} k_1 (d_2 - d_1)] + \lambda_2 (\lambda_1 k_1 \operatorname{ch} k_1 d_1 + \alpha_1 \operatorname{sh} k_1 d_1) [\lambda_2 k_1 \operatorname{sh} k_1 (d_2 - d_1) + \alpha_2 \operatorname{ch} k_1 (d_2 - d_1)] \}, \quad (19a)$$

$$\Delta C_1 = -2\mu q_L \lambda_2 \exp(-k_1 d_1) \{ (\lambda_1 k_1 - \alpha_2) \operatorname{ch} k_1 (d_2 - d_1) - (\lambda_2 k_1 - \lambda_1 \lambda_2^{-1} \alpha_2) \operatorname{sh} k_1 (d_2 - d_1) \}, \quad (19б)$$

$$\Delta D_1 = -2\mu q_L \lambda_2 \exp(k_1 d_1) \{ (\lambda_1 k_1 + \alpha_2) \operatorname{ch} k_1 (d_2 - d_1) + (\lambda_2 k_1 + \lambda_1 \lambda_2^{-1} \alpha_2) \operatorname{sh} k_1 (d_2 - d_1) \}, \quad (19в)$$

$$\Delta C_2 = -2\mu q_L \lambda_1 (\lambda_2 k_1 - \alpha_2) \exp(-k_1 d_2), \quad (19г)$$

$$\Delta D_2 = -2\mu q_L \lambda_1 (\lambda_2 k_1 + \alpha_2) \exp(k_1 d_2). \quad (19д)$$

Тогда температура поверхности при действии лишь лазерного источника

$$T_L = a q_L + b_L q_L \cos k_1 x + T_0. \quad (20)$$

Здесь  $b_L = (C_1 + D_1) q_L^{-1}$  — обозначение. В дальнейшем потребуется ввести спектр пространственных частот  $\{k_n = \pi n L^{-1}\}$ . Пусть  $b_1 = b_L \mu^{-1}$ . Если  $b_1$  является функцией от  $k_1$ , то  $b_n$  — та же самая функция от  $k_n$ .

Проанализируем теперь ситуацию, когда имеется и химический источник энергии. Нелинейность в граничном условии (16б) составляет основную трудность для решения. Можно принять, что  $l$  — величина заданная. Тогда задача превращается в линейную, и, используя уже имеющиеся результаты, получим полное решение в виде

$$T(x) = a \left( q_L + q_x \frac{l}{L} \right) b_L q_L \cos k_1 x + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2q_x}{\pi n} b_n \sin k_n l \cos k_n x + T_0. \quad (21)$$

Условие  $T(l) = T_c$  дает

$$q_L = \frac{T_c - T_0 - q_x \left[ a \frac{l}{L} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin 2k_n l}{\pi n} b_n \right]}{a + b_L \cos k_1 l}. \quad (22)$$

Анализ полученного решения показывает, что гистерезис имеет место и в двумерном случае при выполнении соотношения (7), хотя граничные плотности потока  $q_{L1}^*$  и  $q_{L2}^*$  определяются более сложным образом

$$q_{L1}^* = \frac{T_c - T_0}{a + b_L}, \quad q_{L2}^* = \frac{T_c - T_0 - a q_x}{a - b_L}. \quad (23)$$

Соответственно зависимости  $T_{\max}(q_L)$  и  $T_{\min}(q_L)$  однозначны также при

$$q_{L2}^* > q_{L1}^*, \quad (24)$$

и неоднородные стационарные состояния существуют, если выполняется условие (12). Найдем область изменения параметров системы для этого случая.

Из (23) и (24) можно получить два соотношения

$$a > b_L, \quad (25)$$

$$q_x < \frac{2b_L(T_c - T_0)}{a(a + b_L)} \quad \text{или} \quad b_L > \frac{a^2 q_x}{2(T_c - T_0) - a q_x}. \quad (26)$$

Далее воспользуемся следующими соображениями: а) наблюдение в эксперименте неоднородного температурного профиля возможно, если  $T_{\max} - T_{\min} \geq 1 - 2$  К; б) что  $q_x < q_L$  и для оценки достаточно взять решение (20) для лазерного источника.

В результате для реакции окисления аммиака на платине имеем  $b_L/a \geq 10^{-2}$ . Объединяя это условие с (25), получим

$$a > b_L \geq 10^{-2} a. \quad (27)$$

Из (26) и (27) можно найти

$$\frac{2b_L(T_c - T_0)}{a(a + b_L)} > q_x > \frac{2(T_c - T_0)}{101a}. \quad (28)$$

Соотношения (24), (27) и (28) образуют достаточно полную систему оценки параметров эксперимента. Пусть, например,  $L = 10^{-3}$  м,  $d_1 = 10^{-6}$  м,  $d_2 = 10^{-2}$  м,  $\lambda_2 = 1$  Вт $\cdot$ м $^{-1}$ ·К $^{-1}$ ,  $\alpha_1 = 10^2$  Вт $^1$ ·м $^{-2}$ ·К $^{-1}$ ,  $\alpha_2 = \infty$ ,  $\mu = 1$ ,  $q_x = 10^3$  Вт $^1$ ·м $^{-2}$ ,  $T_c - T_0 = 200$  К. Тогда  $q_{L1}^* = 3.8 \cdot 10^4$  Вт $^1$ ·м $^{-2}$  и  $q_{L2}^* = 4.11 \cdot 10^4$  Вт $^1$ ·м $^{-2}$ . Если  $l = 0.5L$ , то имеем  $q_L = 3.95 \cdot 10^4$  Вт $^1$ ·м $^{-2}$ . При этом значения  $q_L$  диссипативная структура существует и перепад температур  $T_{\max} - T_{\min} = 19.75$  К.

Данный пример, так же как и приведенный выше для одномерного случая, показывает, что предпринятое в данной работе исследование позволяет определить в аналитической форме связь между существенными для эксперимента параметрами. Кроме того, из приведенного здесь расчета можно определить предельный период структуры, при котором могут наблюдаться явления гистерезиса и бистабильность за счет чисто теплового механизма. Это может оказаться важным при изучении механизма гетерогенной каталитической реакции.

Отметим также, что рассмотренная интерференционная методика является удобным способом моделирования порядка в гетерогенных каталитических системах, в том числе периодически расположенных на катализаторе зон различной активности, рассмотренных в [1]. При этом получение пространственного температурного распределения с необходимым периодом не представляет практических трудностей при использовании лазеров, работающих в различных спектральных интервалах от УФ до субмиллиметрового диапазона.

#### Список литературы

- [1] Печатников Е. Л., Барелко В. В. // Химическая физика. 1989. Т. 8. № 6. С. 816—826.
- [2] Vareiko V. V., Kurochka I. I., Merganov A. G., Skadinskiy K. G. // Chemical Eng. Sci. 1978. Vol. 33. N 7. P. 805—811.
- [3] Барелко В. В. // Проблемы кинетики и катализа. 1981. Вып. 18. С. 61—79.

Поступило в Редакцию  
16 января 1990 г.

---