

03;07

## **ДВИЖУЩИЕСЯ СТРУКТУРЫ И ПЕРЕХОДНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНЫМ ПУЧКОМ НА ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫЙ ГАЗ**

© *М.И.Калиниченко*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия  
(Поступило в Редакцию 14 ноября 1994 г.)

На основе математического моделирования изучается распространение лазерного излучения в химически активной смеси газов. Показано, что при определенных условиях в среде образуются самоорганизующиеся структуры, эволюционирующие со временем.

### **Введение**

Проблема самоорганизации в различных нелинейных системах является одной из основных в современной науке. Это вызвано не только практической значимостью многих результатов, но и рядом философских аспектов этой проблемы. Кроме того, как правило, явление самоорганизации проявляется на пересечении нескольких наук и не может быть полностью изучено средствами лишь только одной из них. Именно многомерность явления самоорганизации делает его столь значимым сколь трудноопределимым с формальной точки зрения. В частности, термин “синергетика”, введенный проф. Г.Хакеном в качестве названия науки о самоорганизации, подразумевает наличие более или менее определенного объекта и методологии исследования, что несколько сужает область изучения.

Тем не менее рассматриваемая в данной работе задача вполне подходит под традиционное понимание термина “синергетика” и описывает процесс образования и развития некоторой структуры в первоначально однородной среде. При этом причинами возникновения структуры являются исключительно внутренние свойства системы, которая подвергается постоянному и однородному воздействию со стороны внешней среды.

Что касается непосредственно воздействия лазерного излучения на химические реакции, то о нем известно очень давно. В течение этого времени было получено много интересных результатов в этой области

(см., например, [1-5] и др. работы этих авторов), связанных как с пониманием внутренних механизмов этого явления, так и с различными его макрокинетическими проявлениями.

### Постановка задачи. Математическая модель

Рассмотрим узкий цилиндрический сосуд, наполненный химически активным газом с условной схемой реакции  $A + B \xrightleftharpoons[k_C]{k_A} C$ . Вдоль этого объема проходит лазерный пучок с постоянными входными параметрами. При этом в силу небольшого поперечного размера среды (сравнимого с радиусом лазерного пучка) можно провести усреднение по поперечной координате, пренебрегая диффузией и неоднородностью поперечного профиля. В этом случае безразмерной моделью процессов может служить система дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_C}{\partial t} &= f + D_C \frac{\partial^2 N_C}{\partial z^2}, \\ \frac{\partial N_{A,B}}{\partial t} &= -f + D_{A,B} \frac{\partial^2 N_{A,B}}{\partial z^2}, \\ \varepsilon \frac{\partial T}{\partial t} &= qI(\delta_A N_A + \delta_B N_B + \delta_C N_C) - \eta(T - T_0) + D_T \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \\ \frac{\partial I}{\partial z} &= -\delta I(\delta_A N_A + \delta_B N_B + \delta_C N_C), \\ f &= N_A N_B \exp(-1/T) - k N_C \exp(-T_C/T) \end{aligned} \quad (1)$$

с однородными граничными и начальными условиями

$$\left. \frac{\partial N_{A,B,C}}{\partial z} \right|_{z=0;1} = 0, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0;1} = 0,$$

$$I|_{z=0} = 1, \quad T|_{t=0} = T_0,$$

$$(N_A + N_C)|_{t=0} = 1, \quad (N_B + N_C)|_{t=0} = N_{B0}, \quad f|_{t=0} = 0. \quad (2)$$

Здесь  $N_{A,B,C}$  — безразмерные концентрации веществ, нормированные на сумму размерных концентраций  $\tilde{N}_A + \tilde{N}_C$  в начальный момент времени (первые два условия последней строки в (2) являются следствием этой нормировки и закона сохранения вещества);  $t = t' k_A (\tilde{N}_A + \tilde{N}_C)$ , где  $t'$  — время,  $k_A$  — константа прямой реакции;  $k = k_C / k_A (\tilde{N}_A + \tilde{N}_C)$ ;  $D_{A,B,C}$  — коэффициенты диффузии веществ, нормированные на  $k_A (\tilde{N}_A + \tilde{N}_C) l^2$ , где  $l$  — длина химического реактора;  $T_C$  — отношение энергии активации обратной реакции к энергии активации прямой; температура  $T$  нормирована на энергию активации

прямой реакции;  $\varepsilon = c_p \rho k_A (\tilde{N}_A + \tilde{N}_C)$ ;  $q$  характеризует мощность лазерного пучка на входе в среду, а  $\delta_{A,B,C}$  — коэффициенты поглощения лазерного излучения компонентами газовой смеси;  $D_T$  — коэффициент теплопереноса в газе нормированный на  $l^2$ ,  $\eta$  — коэффициент теплообмена с окружающей средой через стенки реактора;  $T_0$  — температура окружающей среды; коэффициент  $\delta$  описывает поглощение лазерного излучения вдоль оси распространения  $z$ .

Отметим, что коэффициенты поглощения  $\delta_{A,B,C}$  являются функциями температуры. В данной работе будет рассматриваться случай  $\delta_{A,B} = 0$ ,  $\delta_C = \exp(-T_H/T)$ , когда излучение поглощается веществом  $C$ , а коэффициент поглощения имеет сильно нелинейную зависимость от температуры.

Прежде чем переходить к анализу полученных результатов, необходимо отметить, что эта модель исследовалась в [6]. Еще ранее в [7] проводилось подробное изучение колебаний в оптически тонкой "точечной" среде. Там же было показано, что в распределенной системе, учитывающей наличие поглощения вдоль оси распространения лазерного излучения, могут появляться элементы самоорганизации. При этом макросистема начинает вести себя как сложный самоорганизующийся организм, имеющий различные этапы развития. Краткое описание одного из случаев представлено в [6].

В данной работе динамика подобной макросистемы рассматривается с несколько иной по сравнению с [6] точки зрения и для других значений коэффициентов, благодаря чему получены новые результаты. При этом следует отметить, что основные параметры системы по отношению к работе [6] остались неизменными и равны  $T_0 = 0.2$ ,  $T_C = 2$ ,  $T_H = 1$ ,  $\varepsilon = 0.01$ ,  $k = 1$ ,  $D_A = D_B = D_C = D_T$ ,  $\delta = 8$ ,  $q = 5$ , размер области увеличен с 1 до 3, а коэффициенты диффузии изменялись в пределах от  $10^{-6}$  до  $10^{-2}$ .

При этом поведение системы при изменении коэффициентов диффузии может быть очень различным, однако достаточно легко классифицируется и дальнейшее изложение будет делаться на примере трех наборов: 1)  $D_{A,B,C} = 10^{-4}$ ,  $D_T = 10^{-6}$ ; 2)  $D_{A,B,C} = 10^{-4}$ ,  $D_T = 10^{-4}$ ; 3)  $D_{A,B,C} = 10^{-3}$ ,  $D_T = 10^{-4}$ .

В то же время вполне возможно, что при иных значениях основных параметров поведение системы может измениться. В частности, для случая  $D_{A,B,C} = D_T = 10^{-6}$ , который подробно рассматривался в [6], поведение системы носит иной характер, что во многом определяется также и меньшей длиной рассматривавшегося там реактора.

$$D_{A,B,C} = 10^{-4}, D_T = 10^{-6}$$

В этом разделе работы рассмотрим динамику системы среда-пучок при первом наборе коэффициентов диффузии, который характеризуется слабым влиянием диффузионных процессов на поведение среды. В связи с этим самоорганизация и корпоративное поведение среды являются в основном следствием поглощения оптического излучения вдоль оси распространения.

В динамике химической реакции можно выделить 4 основных этапа, причем первые два из них являются переходными.

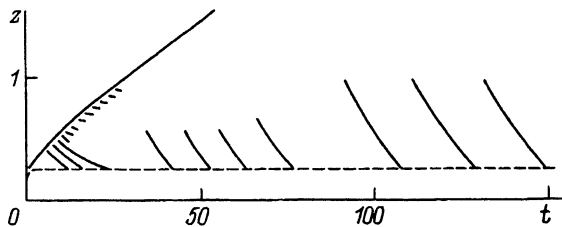


Рис. 1. Динамика перемещения локальных максимумов температуры.

Штриховая линия — граница области постоянно высокой температуры ( $D_{A,B,C} = 10^{-4}$ ,  $D_T = 10^{-6}$ ).

Как следует из постановки задачи (1), (2), до включения лазерного излучения система находилась в состоянии равновесия, которое характеризовалось большой концентрацией  $N_C$  и низкими скоростями химических реакций ( $\exp(-1/T_0) < 10^{-2}$ ). После включения лазерного излучения равновесие системы нарушается и начинается первый этап ее развития.

Прежде чем продолжить рассмотрение, напомним, что при данных значениях параметров [7] в зависимости от мощности лазерного излучения точечная система может быть либо в стационарном режиме, либо в режиме устойчивых релаксационных колебаний. Причем колебательный режим наблюдается лишь в сравнительно узком интервале значений  $qI \in [2.8, 3.12]$ , который в данном случае меньше мощности лазерного пучка. Другая особенность динамики системы заключается в том, что из-за малого значения  $\varepsilon$  и зависимости коэффициента поглощения от температуры динамика  $T$  носит взрывной характер.

Поглощение вдоль оси распространения в совокупности с взрывной динамикой температуры приводит к тому, что образуется фронт высокой температуры, который постепенно движется вдоль среды. При этом внутри этой области происходит активизация химических процессов, что ведет к понижению  $N_C$ . Следствием этого становятся уменьшение поглощения и снижение температуры до стационарного значения. Подобная динамика системы имеет место до тех пор, пока мощность лазерного излучения при переходе сечения в стационарный режим не снизится до значения  $q_1 = 3.12$ . В этот момент начинается второй этап развития системы.

Основная особенность второго этапа заключается в том, что при  $z > z_1$  (рис. 1) мощности лазерного излучения оказывается недостаточно для поддержания высокой температуры. Происходит разделение высокотемпературной области на стационарную ( $z < z_1$ ) часть и движущуюся в сторону увеличения  $z$  область высокой температуры. При этом внутри движущейся области по-прежнему происходит активизация химической реакции и понижение  $N_C$ . Таким образом, можно говорить о том, что данная область переключает среду из начального однородного равновесного состояния в режим самоорганизации. Поэтому в дальнейшем эту область будем называть областью переключения.

Отличие данного случая от [6] заключается в том, что там область переключения достигает задней границы области, переключая ее целиком. В данном же случае эта область достигает лишь некоторого сечения  $z_{end}$ , оставляя значительную часть объема в исходном состоянии. Эта особенность является ключевой в дальнейшем переходе системы из третьего в четвертый режим.

Переходный характер второго этапа подтверждается ее и тем, что переключившиеся сечения находятся в неустойчивом состоянии. При этом от задней границы области переключения происходит постоянный и частый отрыв узких высокотемпературных пиков, которые движутся в обратном направлении (рис. 1) и имеют небольшое время жизни. По мере удаления области переключения от границы стационарной зоны периодичность образования и перемещения пиков временно нарушается. По-видимому, это связано с понижением мощности излучения на задней границе области переключения, где зарождается пик.

Тем не менее после некоторой паузы образование пиков возобновляется уже отдельно от области переключения. В то же время частота образования пиков остается по-прежнему высокой, а время их жизни сравнительно небольшим. Интересно отметить, что место образования пика связано с положением локального максимума  $IN_C \exp(-T_H/T)$  в промежутке между исчезновением предыдущего и зарождением нового пика.

После того как область переключения исчезает, возможны два сценария развития системы. Первый описан в [6] и соответствует случаю, когда область переключения достигает границы области. При этом  $N_C$  понижается всюду внутри объема и последующая динамика определяется химической реакцией.

Второй соответствует рассматриваемой здесь ситуации. При нем профиль  $N_C$ , имевший ступенчатый вид в момент исчезновения области переключения, начинает сглаживаться. Однако на фоне низкой температуры и слабой диффузии этот процесс протекает очень медленно. Именно время сглаживания профиля  $N_C$  определяет переход системы в стационарный режим.

Таким образом, после длительного промежутка времени характер образования пиков изменяется. Они зарождаются значительно дальше от границы стационарной зоны, и время их жизни значительно возрастает. Это связано с повышением концентрации вещества  $C$  в дальних сечениях за счет диффузии из удаленной области. При этом максимум  $IN_C$  смещается в сторону увеличения  $z$ . В результате в этих сечениях возрастает количество поглощаемой энергии и процесс образования пика активизируется в более удаленной области. По-видимому, пик может образовываться только в местах, где средняя поглощенная энергия превышает некоторое критическое значение.

Таким образом, система химический газ-лазерный пучок проявляет все свойства самоорганизации: изначально однородное состояние, переходный этап со сложной динамикой, устойчивый режим.

$$D_{A,B,C} = 10^{-4}, D_T = 10^{-4}$$

В данном разделе рассмотрим второй набор параметров. Из общих предположений следует, что увеличение диффузии температуры должно приводить к сглаживанию температурного профиля. В первую очередь это должно было бы сказаться на локальных областях высокой температуры второго этапа динамики системы (см. предыдущий раздел). Математическое моделирование подтверждает это предположение, однако в динамике системы проявляются дополнительные особенности.

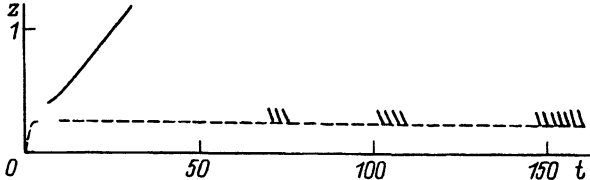


Рис. 2.  $D_{A,B,C} = 10^{-4}$

Прежде всего необходимо отметить, что общее поведение системы во многом напоминает предыдущий случай. По-прежнему существуют область переключения, движущаяся вдоль оси распространения лазерного пучка, и области локально высокой температуры, движущиеся навстречу пучку. Однако характер и время проявления последних значительно меняются.

Прежде всего полностью отсутствуют области локально высокой температуры, отрывавшиеся от задней границы области переключения. Более того, в среде сначала движется область переключения, а лишь затем после ее исчезновения возникают области локально высокой температуры (рис. 2).

Наиболее интересной особенностью данного случая является то, что частота появления этих областей имеет двойной период. С одной стороны, эти области образуются группами, между которыми система находится в состоянии, близком к покою, а с другой — время жизни каждой области внутри группы очень мало и частота их образования велика. За время расчетов наблюдалось три таких группы, причем количество областей в каждой из них увеличивалось. Однако является ли это правилом, сказать на основе рассматриваемого промежутка времени ( $t < 200$ ) нельзя.

Подобный двойственный режим вызван двумя процессами. Небольшое время жизни области локально высокой температуры и ее быстрое перемещение обусловлены большей диффузией тепла по сравнению с предыдущим разделом. Однако при этом происходит понижение  $N_C$  и суммарной мощности поглощенной энергии становится недостаточно для образования новых областей высокой температуры, в результате чего наступает пауза. В течение нее происходит постепенное повышение  $N_C$  за счет диффузии из дальних областей, и процесс повторяется.

Дальнейшее увеличение  $D_T$  до  $10^{-3}$  ведет к тому, что ни области переключения, ни областей локально высокой температуры не образуются.

$$D_{A,B,C} = 10^{-3}, D_T = 10^{-4}$$

Данный случай отличается от предыдущего увеличенным в 10 раз коэффициентом диффузии, что ведет к принципиальному изменению динамики системы (рис. 3).

Прежде всего необходимо отметить, что при данном наборе параметров область переключения не образуется. По-видимому, это связано с тем, что из-за более активной диффузии веществ концентрация вещества  $C$  вблизи границы области высокой температуры понижается

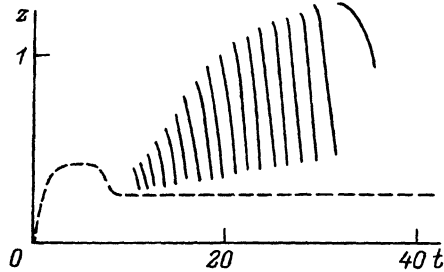


Рис. 3.  $D_{A,B,C} = 10^{-3}$ ,  $D_T = 10^{-4}$ .

из-за его оттока в зону эффективной реакции. При этом происходит уменьшение количества поглощенной лазерной энергии вблизи границы области высокой температуры, что препятствует распространению области переключения.

В отсутствие области переключения происходит активизация областей локально высокой температуры. Они начинают образовываться сразу вслед за формированием зоны стационарно высокой температуры. При этом сечение их образования постепенно отодвигается от границы этой зоны, а сами они перестают ее достигать (рис. 3). Однако понижение концентрации вещества  $C$  ведет к тому, что области локально высокой температуры прекращают образовываться и наступает длительная пауза.

При этом профиль  $N_C$  определяется активной диффузией вещества из удаленных областей в зону активной химической реакции. При этом его профиль оказывается таковым, что  $IN_C \exp(-T_H/T)$  не может превысить критическое значение и периодических структур не образуется.

### Список литературы

- [1] Бункин Ф.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 51. № 6. С. 1116–1132.
- [2] Гельман А.Е., Марголин А.Д., Шмелев В.М. // Хим. физ. 1990. Т. 9. № 4. С. 449–460.
- [3] Уэйл Р. Основы и применение фотохимии. М.: Мир, 1991. 304 с.
- [4] Kalinichenko M.I., Trofimov V.A. // J. Math. Chem. 1993. Vol. 14. P. 357–383.
- [5] Перес-Бендино Д., Сильва М. Кинетические методы в аналитической химии. М.: Мир, 395 с.
- [6] Калиниченко М.И. // Хим. физ. В печати.
- [7] Калиниченко М.И., Трофимов В.А. // Хим. физ. 1991. Т. 10. № 4. С. 485–494.