Письма в ЖТФ, том 16, вып. 2 26 января 1990 г.

07; 11

ЭКЗОТЕРМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ В ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОМ СВЕТОВОМ ПОЛЕ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

Я.А. Имас, М.Н. Либенсон, В.А. Ширяев

Исследование влияния макроскопических неоднородностей в каталитических системах на кинетику химических реакций представляет большой научный и практический интерес. 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, что позволило получить аналитическое решение соответствующей задачи и проанализировать результаты, в том числе оценить возможности методики.

Предметом исследования служила следующая модельная ситуация. Два пучка непрерывного лазерного излучения создают на поверхности термически тонкой пластины (катализатора) интерференционную картину, интенсивность которой $q(x)=q_L(1+\mu\cos kx)$. Здесь μ – глубина модуляции, $k=\pi L^{-1}$ – пространственная частота, L – полупериод (ширина полосы). Катализатор находится в условиях внешней конвекции с коэффициентом теплоотдачи α и температурой окружающей среды T_0. Поглощательная способность металла считается постоянной (расчет ведется по поглощенному потоку).

Рассматриваемая система с учетом допущений, аналогичных введенным в [1], 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 достатоно точно аппроксимирована кусочно-линейной функцией (см., например, [2]). Тогда

$$q_{хим}=q_x\theta(T-T_c), \tag{1}$$

где θ – функция Хевисейда, 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:

$$\lambda \frac{d^2T}{dx^2} = -\frac{1}{d}\left[q_L(1+\mu\cos kx) + q_x\theta(T-T_c) - 2\alpha(T-T_0)\right]. \tag{2}$$

Здесь λ – теплопроводность, d – толщина пластины.

В двух предельных случаях существует простое решение в виде

$$T(x) = \langle T\rangle + \delta T\cos kx. \tag{3}$$

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

$$\langle T\rangle = \frac{q_L}{2\alpha} + T_0, \quad \delta T = \frac{q_L\mu}{2\alpha(1+k^2h^2)}. \tag{4}$$

Решение справедливо при малых интенсивностях света вплоть до граничной

$$q_{L1}^* = \frac{2\alpha(T_c - T_0)}{1 + \frac{\mu}{1+k^2h^2}}. \tag{5}$$

Другой предельный случай – высокотемпературный. Здась для всех x $T(x)>T_c$. Тогда

$$\langle T\rangle = \frac{q_L+q_x}{2\alpha} + T_0. \tag{6}$$

Граничный режим:

$$q_{L2}^* = \frac{2\alpha(T_c-T_0) - q_x}{1 - \frac{\mu}{1+k^2h^2}}. \tag{7}$$

Однородное стационарное распределение (3) устанавливается, если

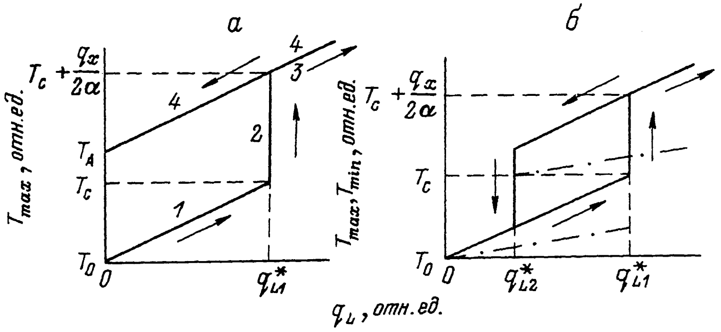
$$q_{L2}^* < q_{L1}^*. \tag{8}$$

Физически решение (3) с различными значениями $\langle T\rangle$, определяемыми формулами (4) и (6), отвечает условиям, когда граничная температура T_c либо не достигается нигде $(q_L<q_{L1}^*)$, либо во всех точках $(q_L>q_{L2}^*)$.

В противном случае $(q_{L1}^*<q_{L2}^*)$, для области $q_{L2}^*>q_L>q_{L1}^*$ необходимо использовать общее решение уравнения (2), справедливое, когда экзотермической реакцией охвачен лишь интервал $[0, l]$ внутри полупериода интерференционного распределения интенсивности, на границе которого $T(l)=T_c$. В результате имеем:

а) $0\le x\le l$

$$T(x) = \frac{q_L}{2\alpha}\left(1+\frac{\mu\cos kx}{1+k^2h^2}\right) + \frac{q_x}{2\alpha}\left(1 - \frac{\mathrm{sh}\,\frac{L-l}{h}}{\mathrm{sh}\,\frac{L}{h}}\,\mathrm{ch}\,\frac{x}{h}\right) + T_0, \tag{9}$$



Гистерезис в интерференционном световом поле. Зависимости T_{max} (сплошные линии) и T_{min} (штрих-пунктир) от q_L при: а) $q_x \geqslant 2\alpha(T_c - T_0)$ б) $q_x < 2\alpha\,(T_c - T_0)$.

б) $L \leqslant x \leqslant L$

$$T(x) = \frac{q_L}{2\alpha}\left(1 + \frac{\mu \cos kx}{1 + k^2 h^2}\right) + \frac{q_x}{2\alpha}\,\mathrm{ch}\,\frac{L - x}{h} + T_0\,. \tag{10}$$

При этом величина l неизвестна, а условие $T(l) = T_c$ совместно с (9) или (10) позволяет свести ее определение к решению трансцендентного уравнения. Можно, однако, считать величину l заданной и из (10) найти соответствующую ей плотность светового потока:

$$q_L = \frac{2\alpha\,(T_c - T_0) - q_x\,\mathrm{ch}\,\dfrac{L - l}{h}}{1 + \dfrac{\mu \cos kx}{1 + k^2 h^2}}\,. \tag{11}$$

Оценки показывают, что в типичных условиях ($\alpha \sim 10^2$ Вт^{1}м$^{-2}$К$^{-1}$, $\lambda \sim 10^2$ Вт^{1}м$^{-1}$К$^{-1}$, $d \sim 10^{-5}$ м, $L \sim 10^{-5}$ м) $h \approx 7\cdot 10^{-3}$ м, т.е.

$$h \gg L\,. \tag{12}$$

Поскольку h представляет собой размер фронта кондуктивного переноса тепла, выполнению неравенства (12) при реальных высоких значениях q_x отвечает полный охват пластины реакцией в высокотемпературном стационарном состоянии. Тогда будет справедливо условие (8), которое свидетельствует о наличии гистерезиса.

С ростом интенсивности излучения температура в максимуме интерференционного распределения ($x = 0$) изменяется следующим образом:

$$T_{max} = \frac{q_L}{2\alpha}\left(1 + \frac{\mu}{1 + k^2 h^2}\right) + \frac{q_x}{2\alpha}\,\theta\left(T_{max} - T_c\right) + T_0\,. \tag{13}$$

Соотношение (13) соответствует ломаная 1-2-3 на рис. 1, а со скачком при $q_L = q_{L1}^*$. Если теперь уменьшать q_L от значений, больших q_L^*, то можно выделить два частных случая.

При $q_x \geqslant 2\alpha(T_c - T_0)$ график (прямая 4 на рисунке, а) пересечет ось температур в точке $T_A = T_{max} = T_{min} = \frac{q_x}{2\alpha} > T_c$. Это означает, что реакция после поджига может продолжаться даже при выключенном интерференционном источнике.

В случае $q_x \geqslant 2\alpha(T_c - T_0)$ температурный гистерезис имеет место в диапазоне плотностей потоков $q_{L2}^* < q_L < q_{L1}^*$, как изображено на рис. 1, б.

Экспериментальное наблюдение гистерезиса в данной системе позволяет получить информацию о величинах, не поддающихся достаточно точной оценке (например, α 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

$$q_{L2}^* > q_L > q_{21}^* \tag{14}$$

должны наблюдаться диссипативные структуры, т.к. распределение температуры пространственно неоднородно. Положение границы области реакции определяется неявным образом формулой (11). Однако не все значения входящих в нее параметров являются допустимыми. Из (14) можно получить ограничение на тепловой эффект реакции

$$q_x < \frac{4\mu\alpha(T_c - T_0)}{\mu + 1 + k^2h^2}. \tag{15}$$

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

$$L > h. \tag{16}$$

Условия (14)-(16) определяют область изменения физических величин, который необходимо придерживаться для экспериментального получения неоднородных стационарных состояний. Пусть $T_c - T_0 =$ $= 200$ K, $\alpha = 10^2$ Вт^{1}м$^{-2}$К$^{-1}$, $d = 10^{-5}$ м, $\mu = 1$, $\lambda =$ $= 74.1$ Вт^{1}м$^{-1}$К$^{-1}$. В этом случае $h = 1.93 \cdot 10^{-3}$ м, Для $L =$ $= 2 \cdot 10^{-3}$ м и $q_x = 2 \cdot 10^3$ Вт^{1}м$^{-2}$ граничные величины q_{L1}^* и q_{L2}^* равны $3.6 \cdot 10^4$ Вт^{1}м$^{-2}$ и $4.21 \cdot 10^4$ Вт^{1}м$^{-2}$ соответственно. Если $l = 0.5L$, то по формуле (11) имеет $q_L = 3.78 \cdot 10^4$Вт^{1}м$^{-2}$. Полученное значение q_L удовлетворяет неравенству (14), следовательно задача о существовании диссипативных структур имеет решение.

Вышеописанный пример показывает, что проведенное в данной работе исследование исходной нелинейной модели позволяет определить в аналитической форме связь между существенными для эксперимента параметрами. Отметим также, что предложенная интерференционная методика – удобный способ моделирования порядка в каталитических системах, в том числе периодически расположенных на катализаторе зон различной активности, рассмотренных в [3].

Список литературы

[1] Barelko V.V., Kurochka I.I., Merganov A.G., Skadinskii K.C. // Chemical engineering science. 1978. V. 33. N 7. P.805-811.
[2] Барелко В.В. В сб.: Проблемы кинетики и катализа. М., 1981. Т. 18. С. 61-79.
[3] Барелко В.В., Печатников Е.Л. // Химическая физика. 1989. Т. 8. № 6. С. 816-826.

Поступило в Редакцию
28 ноября 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 2 26 января 1990 г.

01

ТЕОРИЯ ДИФРАКЦИОННЫХ РЕШЕТОК – ПРИБЛИЖЕНИЕ ГТД

Б.Е. Кинбер, Б.Н. Левинский

Существующие теории дифракционных решеток [1] сводят определение поля рассеяния к расчету амплитуд плоских волн дифракционных порядков. Точность расчетов при $kd < 5$–6 (d – период решетки) вполне удовлетворяет потребности практики, но их трудно интерпретировать качественно, например определять зависимости порядков от геометрии решетки, длины волны, угла ее падения и т.д.

Для качественной интерпретации решений задач дифракции удобно использовать систему понятий геометрической оптики (ГО) и геометрической теории дифракции (ГТД). Цель заметки описать алгоритм решения задачи дифракции плоской волны на периодической решетке, использующий систему представлений ГО и ГТД, т.е. описывающий поле рассеяния в виде комбинации лучевых полей, образующихся в ячейках при падении первичного поля на решетку путем отражения и образования краевых волн.

В отличие от известных теорий [1] алгоритм ГТД [2] сводит задачу к решению не бесконечной, а конечной системы уравнений