

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ВОЛНЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ

УДК 541.124

В. И. Бабушок, С. С. Минаев, И. Г. Намятов

Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск

Исследовано формирование и распространение волны фотохимической реакции. Условием распространения является «просветление» продуктов реакции. Скорость волны прямо пропорциональна произведению квантового выхода на интенсивность света и обратно пропорциональна концентрации поглощающего агента. Получено значение времени выхода на стационарный режим. Проведен анализ «остановки» фотохимической волны. Исследовано влияние периодического изменения интенсивности света на распространение волны. Рассмотрены примеры волн фотохимических реакций.

При действии света на реакционные среды возможно протекание фотохимических реакций. В силу того, что имеется поглощение света средой, его интенсивность падает в направлении распространения. При образовании по ходу фотохимической реакции «прозрачных» продуктов будет происходить формирование волны химической реакции под действием света. В частности, при хлорировании ряда фторуглеводородов под действием ультрафиолетового (УФ) излучения возможно распространение волны фотохимической реакции [1, 2]. Для процессов горения возникает вопрос о конкуренции двух механизмов: теплового распространения пламени и фотохимического распространения волны под действием источника света. Существование фотохимической волны возможно вне области пределов распространения пламени. В работе [3] получено автомодельное решение, описывающее стационарное распространение волны фотохимической реакции. В настоящей работе исследуются формирование и распространение волны фотохимической реакции и ее «остановка», обусловленная равновесной концентрацией поглощающего реагента. Рассматривается предельный случай, когда волна поддерживается только протеканием реакции под действием света. Изучено влияние периодического изменения интенсивности.

Формирование и стационарное распространение волны фотохимической реакции. Для анализа распространения волны фотохимической реакции рассматривалась следующая модель. Полуограниченный слой оптически активного газа облучается плоскопараллельным пучком света постоянной интенсивности I_0 . Скорость фотохимической реакции определяется количеством поглощенных квантов и эффективным квантовым выходом φ . Продукты реакции прозрачны для используемой длины облучения. Принимались следующие допущения: в среде нет рассеяния, влияние диффузии незначительно, температура и давление распределены равномерно. Тогда для интенсивности I и концентрации поглощающего реагента C аналогично [3] можно записать систему уравнений:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\sigma\varphi CI, \quad \frac{\partial I}{\partial x} = -\sigma CI, \quad (1)$$

где x — координата, t — время, σ — сечение поглощения. Начальные и граничные условия следующие: при $x = 0$ $I = I_0$ и при $t = 0$ $C = C_0$. С их учетом решение системы выглядит следующим образом:

$$C = \frac{C_0 e^\eta}{e^\eta + 1 - e^{-t/\tau_f}}, \quad I = \frac{I_0}{e^\eta + 1 - e^{-t/\tau_f}},$$

где $\eta = \sigma C_0(x - \varphi I_0/C_0 t)$. При $t \rightarrow \infty$ решение стремится к автомодельному [3]:

$$C = \frac{C_0 e^\eta}{e^\eta + 1}, \quad I = \frac{I_0}{e^\eta + 1}$$

с характерным временем формирования стационарно распространяющейся волны $\tau_f = 1/\varphi\sigma I_0$, которое не зависит от концентрации реагента. Скорость волны фотохимического превращения определяется, как и в [3], соотношением

$$v = \frac{\varphi I_0}{C_0}. \quad (2)$$

Данное выражение легко получить из следующих простых соображений. При стационарном распространении волны скорость фотохимической реакции определяется интенсивностью света и квантовым выходом φI_0 и должна равняться потоку вещества vC_0 , откуда и следует (2). Толщина фронта фотохимической волны $\delta = 1/\sigma C_0 = \tau_f v$. Видно, что увеличение концентрации приводит к уменьшению толщины зоны реакции и в то же время к снижению скорости волны. Отметим, что для волны горения (тепловой механизм распространения) увеличение ее скорости всегда ведет к уменьшению толщины фронта [4].

Рассмотрим некоторые примеры. Озон фотохимически разлагается при давлении 760 Торр и его содержании в воздухе 0,1 % под действием УФ-излучения с длиной волны $\lambda = 254$ нм. Сечение поглощения $\sigma = 10^{-17}$ см², эффективный квантовый выход $\varphi = 2$ [5]. Легко получить, что характерная толщина фронта $\delta = 3,7$ см. Для интенсивности света $I_0 = 10^{18}$ квант/(см²·с) скорость фронта $v = 74$ см/с. Время выхода на стационарный режим $\tau_f = 5 \cdot 10^{-2}$ с. Скорость волны существенно зависит от величины квантового выхода. Для цепной реакции водорода с хлором $\varphi = 10^4 \div 10^6$ [6] и при $C = 2,7 \cdot 10^{17}$ см⁻³, $\lambda = 330$ нм, $I_0 = 10^{15}$ квант/(см²·с) имеем $v = 37 \div 3,7 \cdot 10^3$ см/с. Для данной длины волны $\sigma = 2,55 \cdot 10^{-19}$ см⁻². В этом случае $\delta \approx 14$ см и $\tau_f = 4 \cdot 10^{-1} \div 4 \cdot 10^{-3}$ с.

Если принять, что типичные значения I_0 лежат в диапазоне $10^{14} \div 10^{20}$ квант/(см²·с) и $C = 10^{15} - 10^{19}$ см⁻³, то при $\varphi \approx 1$ скорость фотохимической волны составляет $10^{-5} - 10^5$ см/с, причем величина скорости растет прямо пропорционально росту квантового выхода. При сечении поглощения для газов $5 \cdot 10^{-17} - 10^{-24}$ см² характерный масштаб толщины фронта волны (характерная длина поглощения) составляет $2 \cdot 10^{-3} - 10^9$ см.

Отметим, что в работе [1], по-видимому, экспериментально наблюдалось распространение волны реакции хлорирования дифторэтана под действием непрерывного источника УФ-излучения. На начальном участке $v = 70$ см/с. Из-за уменьшения интенсивности вследствие расширения пучка света значение v в дальнейшем снижалось до величины скорости теплового распространения пламени (~ 32 см/с). Оценка показывает, что данной скорости волны фотохимической реакции соответствует квантовый выход $\sim 10^4$.

Как видно, при действии света на оптически активные горючие смеси возможны случаи доминирования фотохимического распространения волны. При сопоставимых скоростях фотохимической и «темновой» реакций горения значение v определяется совместным протеканием процессов. В [7] продемонстрировано безударное инициирование детонации

УФ-излучением в системе $\text{H}_2 - \text{Cl}_2$. Освещением создавался градиент времени задержки воспламенения, соответствующий детонационной волне, что вело к ее спонтанному рождению. Видно, что при определенных условиях скорость фотохимической волны может превышать скорость распространения экзотермической реакции, инициированной ударной волной. Конечно, здесь необходимо рассматривать условия прозрачности среды при высоких температурах, давлениях и наличии скачков уплотнения. Отметим, что фотохимическая волна распространяется в сколь угодно разбавленных смесях. Условием ее существования является прозрачность продуктов.

«Остановленная» волна фотохимической реакции. При наличии обратных реакций со временем в системе установится стационарное состояние. Вследствие этого возникнет стационарное распределение концентрации и интенсивности, которое не будет зависеть от времени, и сформируется «остановленная» волна. Для реакционной среды можно рассмотреть следующие характерные времена: время установления стационарного распространения волны τ_f , время формирования «остановленного» фронта τ_s , время диффузионного размывания волны τ_d и время «темновой» химической реакции τ_r . При соотношении характерных времен

$$\tau_f \ll \tau_s \ll \tau_d, \tau_r \quad (3)$$

можно говорить о наличии квазистационарного участка распространения волны фотохимической реакции и режиме «остановки».

Простейший модельный пример с обратной реакцией:



описывается системой уравнений:

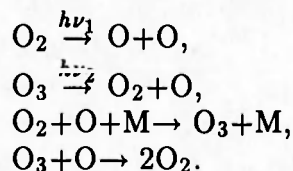
$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\sigma\varphi CI + k(C_0 - C), \quad \frac{\partial I}{\partial x} = -\sigma CI.$$

Стационарные профили концентрации и интенсивности определяются следующими соотношениями:

$$x = \frac{1}{\sigma C_0} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) + \frac{\varphi(I_0 - I)}{k C_0}, \quad C = \frac{k C_0}{k + \sigma\varphi I}. \quad (4)$$

Вследствие того, что при условии (3) второе слагаемое доминирует в (4) на некотором начальном участке, интенсивность света падает линейно с координатой. Линейный характер изменения сохраняется до точки с интенсивностью $\sim I_0 \exp(-C_0/C_{eq})$, где C_{eq} — равновесная концентрация при $x = 0$. При дальнейшем увеличении x зависимость приобретает экспоненциальный характер. Ширина фронта «остановленной» волны δ_{eq} определяется значением равновесной концентрации.

В качестве примера можно рассмотреть модель Чепмена [8] фотопревращений атмосферного озона на высоте 45 км:



При анализе не учитывается изменение давления с высотой. Характерная длина поглощения кислорода ($\delta = 1/\sigma C_0 = 250$ км) на два порядка величины больше, чем для озо-

на. Вследствие этого можно пренебречь изменением интенсивности в полосе поглощения кислорода. Для оценок использовались следующие величины: давление $p = 1,2$ Торр, $I_0 = 5,7 \cdot 10^{14}$ квант/(см²·с), $\sigma = 10^{-17}$ см² при $\lambda = 260$ нм. В отсутствие стадии фоторазложения озона его равновесная концентрация равна $2,8 \cdot 10^{13}$ см⁻³. Данное значение принималось в качестве начального условия для О₃. Оценка показывает, что волна распространяется со скоростью 41 см/с и характерным размером фронта 3600 см до установления стационарного состояния и формирования «остановленной» волны. При $x = 0$ равновесная концентрация озона $2,4 \cdot 10^{11}$ см⁻³. С увеличением x (уменьшением высоты) концентрация возрастает и стремится к C_0 . Данная модель грубо описывает распределение озона на высоте 30–45 км, и полученное распределение можно интерпретировать как «остановленную» волну. Для более низких слоев необходимо учитывать повышение концентрации кислорода и падение интенсивности в полосе его поглощения.

Влияние периодически изменяющейся интенсивности света. Рассмотрим систему (1) при периодическом изменении света на границе: $x = 0$, $I = (1/2)I_0(1 + \cos(\omega t))$. Решение системы выглядит следующим образом:

$$C = \frac{C_0 e^\eta}{e^\eta + 1 - e^{-t\omega}}, \quad I = \frac{I_0(1 + \cos(\omega t))e^{t\omega}}{2(e^\eta + 1 - e^{-t\omega})},$$

где $t\omega = (\varphi\sigma I_0(t + \sin(\omega t)/\omega))/2$, $\eta = \sigma C_0(x - \varphi I_0/2C_0(t + \sin(\omega t)/\omega))$. Скорость волны (скорость перемещения точки $\eta = \text{const}$)

$$v = (1 + \cos(\omega t)) \frac{\varphi I_0}{2C_0}. \quad (5)$$

Видно, что скорость волны просто «отслеживает» изменение интенсивности света и при высокой частоте ее средняя величина равна $\varphi I_0/2C_0$. Толщина фронта остается постоянной и не зависит от частоты изменения и амплитуды интенсивности света.

Анализ протекания процесса с обратной реакцией показывает, что при $k \ll \sigma\varphi I_0$ ($\delta_{eq} \gg \delta$) имеется квазистационарный участок распространения с периодически изменяющейся скоростью, описываемой уравнением (3). При $t \rightarrow \infty$ в системе устанавливается стационарное периодическое изменение концентрации относительно некоторого среднего распределения. При периоде колебаний, большем характерного времени протекания обратной реакции, периодически изменяющийся профиль концентрации будет «отслеживать» стационарную концентрацию, соответствующую интенсивности в каждый момент времени. Амплитуда колебаний определяется разностью стационарных концентраций для минимальной и максимальной интенсивностей. Для периода колебаний, существенно меньшего характерного времени обратной реакции, амплитуда зависит от частоты и соотношения скоростей фотохимической и темновой обратных реакций.

Заключение. В настоящей работе рассмотрены условия формирования и распространения волны химической реакции под действием света при наличии «прозрачных» продуктов. Показано, что скорость волны пропорциональна скорости фотохимической реакции и обратно пропорциональна начальной концентрации исходного поглощающего реагента. Волна фотохимической реакции является вынужденной. Ее существование обусловлено действием постоянного источника света. При прекращении действия света явление исчезает. Скорость волны зависит как от интенсивности света, так и от реакционных характеристик среды. При учете обратных реакций в системе возникает стационарное распределение концентрации и интенсивности — «остановленная» волна. Проведен ана-

лиз влияния периодически изменяющейся интенсивности света на распространение волны фотохимической реакции.

Авторы выражают признательность за полезные обсуждения И. Р. Бегишеву и В. С. Бабкину.

ЛИТЕРАТУРА

1. Громовенко О. Л., Бегишев И. Р., Бабушок В. И. Воспламенение и распространение пламени в смесях галогидоуглеводородов с хлором под действием УФ-света // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 3. С. 82–84.
2. Бегишев И. Р. Воспламенение и распространение горения в кислород- и хлорсодержащих системах при действии света. Научные аспекты пожарной безопасности фотохимических процессов: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. М.: ВИПТШ МВД РФ, 1995. С. 44.
3. Давлетшин Р. Ф., Кудрявцев Н. Н., Яценко О. В. Кинетика фотопревращений в молекулярном газе, облучаемом мощным источником УФ-излучения // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34, № 5. С. 780–782.
4. Щетинков Е. С. Физика горения и взрыва. М., 1965.
5. De More W. B., Sander S. P., Golden D. M., et al. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. Ev. N 11. JPL Publication 94-26. 1994. P. 273.
6. Панченко Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985.
7. Lee J. H., Knystautas R., Yoshikawa N. Photochemical initiation of gaseous detonation // Acta Astronaut. 1978. V. 5. P. 971–982.
8. Перов С. П., Хргиан А. Х. Современные проблемы атмосферного озона. Л.: Гидрометеиздат, 1980.

Поступила в редакцию 30/XI 1995 г.
