

621.378.325:541.11

## ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Ф. В. Бункин, Н. А. Кириченко, Б. С. Лукьянчук

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение . . . . .	45
История вопроса (46).	
2. Макроскопическая неравновесность системы и тепловые обратные связи . . . . .	47
а) Макроскопическая неравновесность в химически активных средах (49).	
б) Селективная и неселективная тепловая обратная связь (52). в) Особенности термодинамических процессов в распределенных системах (56).	
3. Динамика термодинамических процессов, протекающих под действием лазерного излучения в точечных системах . . . . .	58
а) Термодинамическая неустойчивость (59). б) Интерференционные явления (62). в) Самостабилизирующиеся процессы (66). г) Диффузионные процессы в гетерогенных реакциях (68). д) Реакции с непрерывным изменением стехиометрического состава (71). е) Динамика процессов лазерного горения (72). ж) Оптимальное лазерное управление химическими реакциями (75).	
4. Динамика термодинамических процессов, протекающих под действием лазерного излучения в распределенных системах . . . . .	77
а) Особенности развития неустойчивостей в распределенных системах (78). б) Экранировка поверхности продуктами термического разложения материалов (79). в) Поверхностные неустойчивости (волна поверхностного горения) (81). г) Объемные неустойчивости в распределенных системах (84).	
5. Нелинейные оптические явления в химически активных средах . . . . .	85
6. Заключение . . . . .	90
Цитированная литература . . . . .	91

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Среди явлений, обусловленных взаимодействием лазерного излучения с веществом, особое место занимают явления, связанные с химическими превращениями вещества в поле мощной световой волны.

Как известно, лазерное излучение обладает различными возможностями для инициирования химических реакций: за счет чисто теплового воздействия, с помощью резонансного возбуждения электронных уровней атомов и молекул, а также за счет возбуждения или разрыва молекулярной связи, ослабленной резонансной раскачкой \*). Кроме того, в последнее время интенсивно исследуются фотохимические процессы, протекающие под действием УФ- и ВУФ-излучений, а также реакции в химически активной лазерной плазме. Как особое направление лазерной химии следует

\*) Химические процессы, в кинетике которых существенную роль играет возбуждение светом внутренних степеней свободы атомов и молекул, называют фотохимическими. При этом, в зависимости от величины энергии возбуждения (по сравнению с энергией теплового движения частиц) и типа возбуждаемых состояний различают фотохимические процессы видимого диапазона (слова «видимого диапазона» часто опускают), ИК фотохимические процессы, в которых существенно возбуждение колебательных уровней молекул, и т. д.

также упомянуть лазерное разделение изотопов. Каждое из указанных направлений решает свои специальные задачи, имеет собственные оригинальные методы исследований, по своему использует уникальную совокупность свойств лазерного излучения.

Если проследить за хронологией возникновения отдельных направлений лазерной химии, то последним по счету, как ни странно, сформировалось направление, связанное с термическим инициированием химических реакций с помощью лазерного излучения (так называемая «лазерная термохимия»). Причиной этого не в последнюю очередь явилась определенная предубежденность исследователей: «... любое применение квантового генератора в виде источника тепла представляется наиболее тривиальным из возможных в химии...»<sup>1</sup>. В какой-то мере отсутствию со стороны физиков интереса к использованию лазеров для термического инициирования химических реакций способствовал и тот психологический фактор, что такие исследования не требуют каких-либо рекордных параметров лазерного излучения. Кроме того, считалось, что такие специфические свойства лазерного излучения, как его монохроматичность и когерентность, не играют в лазерной термохимии существенной роли.

Понадобилось определенное время, чтобы отойти от инерции этих представлений, понять органическую связь лазерной термохимии с такими интенсивно развивающимися дисциплинами, как теория нелинейных колебаний и автоволновых процессов, неравновесная термодинамика и макроскопическая кинетика неадиабатических реакций и т. д. В результате целенаправленных исследований в последние годы в лазерной термохимии были обнаружены новые, нетривиальные возможности лазерного управления химическими реакциями, обозначился заметный рост числа научных публикаций и, самое существенное, сложилась определенная «идеология» этого направления.

Поскольку лазерная химия представляется нам целостной наукой, в которой следует равноправно развивать самые разнообразные стороны, мы хотим привлечь внимание специалистов к тем результатам, которые были получены в лазерной термохимии за последнее время, указать на наиболее интересные работы, описать обнаруженные новые явления и уровень достигнутого понимания физической стороны этих явлений.

### История вопроса

История лазерной химии, начавшаяся вскоре после открытия квантовых генераторов, охватывает более чем двадцатилетний промежуток<sup>1</sup>. За последние 15 лет в исследованиях по этой тематике доминировали работы, посвященные селективным фотохимическим процессам. Фундаментальные результаты, полученные в этой области, отражены в большом количестве обзорных статей и монографий (в качестве примера сошлемся на последние работы<sup>2, 3</sup>, где содержится обширный список цитированной литературы).

Что же касается работ по тепловому стимулированию химических реакций с помощью лазерного излучения, то они были относительно немногочисленны\*), и, не будучи связанными единой «идеологией», представляли отдельные штрихи, которые не складывались в целостную картину. По-видимому, по этой причине в большинстве из опубликованных ранее обзоров по лазерной химии лишь вскользь упоминалось о термическом действии лазерного излучения. В этом отношении исключение составляли

\*) По подсчетам, приведенным в<sup>4</sup>, всего в мировой литературе до 1977 г. было опубликовано около 170 работ, посвященных тепловому действию лазерного излучения на химически активные среды.

несколько работ <sup>2, 4-6</sup>, в которых отчетливо прозвучала мысль о том, что такие нефотохимические процессы представляют самостоятельный интерес. Большой интерес к термохимическим процессам проявлялся также со стороны исследователей, занимавшихся вопросами лазерной технологии <sup>7, 8</sup>.

Поскольку наиболее интересные работы по лазерной термохимии, вышедшие в период до 1976 г., в той или иной мере рассматривались в <sup>2, 4-8</sup> мы здесь ограничимся лишь их общей оценкой. В этот период были проведены исследования по лазерному стимулированию ряда гомогенных реакций типа соединения и обмена, по лазерному пиролизу целого ряда органических соединений, по стимулированию процессов полимеризации. Было исследовано большое число гетерогенных реакций типа разложения органических соединений в конденсированной фазе, реакций термической диссоциации ряда полупроводниковых соединений типа  $A^{III}B^V$ , окислительно-восстановительных реакций на поверхностях твердых тел. Ряд работ был посвящен синтезу поверхностных соединений под действием лазерного излучения. Соответствующие ссылки имеются в <sup>2, 4-8</sup>.

В результате этих исследований была выявлена характерная особенность термохимического действия лазерного излучения: во многих случаях процесс протекал не так, как ему «полагалось бы» протекать в изотермических условиях при соответствующей температуре. Это выражалось как в сложной зависимости интегрального выхода различных продуктов реакции от интенсивности лазерного излучения, так и в наблюдаемом отклонении (от изотермического) соотношения между ними. В ряде гомогенных реакций, несмотря на высокие давления ( $P \sim 100-500$  Торр) газовой смеси, когда высокая скорость VT-релаксации исключает возможность «отрыва» колебательной температуры от поступательной, тем не менее наблюдались явления, обычно присущие ИК фотохимическим процессам (см. <sup>2, 9, 10</sup> и цитированную в них литературу). Результаты экспериментов явно указали на то, что химический процесс протекает неравновесным образом, но принципиальные детали формирования такой неравновесности оставались неясными.

Все это поставило перед исследователями задачу о более детальном анализе динамики лазерного нагрева химически активных сред, стимулировало проведение новых экспериментов и поиск адекватных теоретических моделей. Результаты этих исследований и посвящен настоящий обзор. В основном, в нем рассмотрены работы, выполненные в период с 1976 по 1980 г. Несколько слов о содержании обзора. В гл. 2 обсуждается эффект теплового лазерного управления реакциями. В гл. 3 рассмотрены основные разновидности динамики термохимических процессов, протекающих под действием лазерного излучения в системах с ограниченным числом степеней свободы, которые описываются обыкновенными дифференциальными уравнениями (так называемые «точечные системы»). Гл. 4 посвящена динамике термохимических процессов в распределенных системах, описываемых уравнениями в частных производных. Наконец, в гл. 5 рассмотрены некоторые особенности распространения света в гомогенных химически активных средах.

## 2. МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ НЕРАВНОВЕСНОСТЬ СИСТЕМЫ И ТЕПЛОВЫЕ ОБРАТНЫЕ СВЯЗИ

Как известно <sup>11</sup>, закрытая система с протекающими в ней химическими реакциями в условиях термодинамического равновесия характеризуется небольшим числом термодинамических параметров: объемом, давлением, температурой и константой химического равновесия. Однако в тех задачах, которые в дальнейшем будут нас интересовать, важную роль играет массо-

и энергообмен рассматриваемых систем с окружающей средой. Вследствие этого обмена данная система не находится в состоянии термодинамического равновесия и для ее детального описания необходимо знать кинетические уравнения, определяющие скорость реакции в каждом из ее каналов \*).

Установление вида таких кинетических законов в химических процессах, протекающих под действием лазерного излучения, представляет самостоятельную проблему. Напомним ее основные моменты. Если речь идет о гомогенных реакциях, протекающих под действием ИК лазерного излучения, которое поглощается колебательными уровнями молекул, то кинетика реакции существенно зависит от соотношения скоростей релаксационных процессов перераспределения энергии между различными степенями свободы реагирующих молекул и характерных времен самих химических превращений. Если колебательное возбуждение молекулы быстро релаксирует в ее поступательную энергию (этот процесс характеризуется временем  $\tau_{VT}$  VT-релаксации), то говорят, что действие лазерного излучения сводится к равновесному разогреву и имеет место термический механизм протекания реакции. При этом имеется в виду, что скорость реакции в этих условиях зависит от одной, общей для всей системы температуры  $T$ . Это, конечно, не исключает того обстоятельства, что температура  $T$  может быть сложным образом распределена по объему реактора<sup>14</sup>. В целом ряде работ<sup>15-19</sup> был проведен анализ тепловой и радиационной населенности состояний и определены условия, при которых осуществляется «отрыв» колебательной температуры от поступательной. Результаты этого анализа и данные экспериментов указывают на то, что при давлениях смеси  $\sim 10$  Торр и выше реакции протекают термическим образом<sup>2, 10, 14</sup>. Здесь следует отметить, что в принципе существует ряд возможностей<sup>9, 20, 21</sup> сохранения неравновесности в молекуле в течение времени, большего, чем время VT-релаксации возбуждаемой колебательной моды; однако, как показано в<sup>2, 10</sup>, в настоящее время нет ни одной экспериментальной ситуации (при давлениях смеси  $p \gtrsim 10$  Торр), которая бы не укладывалась в рамки механизма термического возбуждения.

Несколько иная ситуация имеет место в гетерогенных реакциях. В этом случае имеются основания считать, что вид кинетического закона при воздействии ИК лазерного излучения может отличаться от случая чисто теплового (нелазерного) воздействия. Такое явление имеет место, например, в некоторых реакциях гетерогенного окисления металлов под действием излучения с энергией кванта, большей ширины запрещенной зоны окисла<sup>22</sup>. Физическая причина такого явления довольно прозрачна. Как известно<sup>13</sup>, гетерогенное окисление металлов представляет собой сложный процесс, состоящий из целого ряда последовательных стадий. В их число входит перенос молекул кислорода из объема газа к границе раздела фаз, адсорбция кислорода на поверхности, перенос реагентов через слой окисла, пространственно разделяющий компоненты реакции и, наконец, собственно химическая реакция. При этом суммарная скорость реакции лимитируется самым медленным этапом. В частности, существуют такие стадии окисления, когда скорость процесса лимитируется электронным током, возникающим при хемосорбции атомов кислорода на поверхности окисла. Создавая с помощью лазерного излучения электроны в зоне проводимости окисла, можно снять ограничение по электронному току. В этом случае суммарная скорость реакции будет лимитироваться каким-либо другим этапом окислительного процесса, что приводит к изме-

\*) Для гомогенных реакций обычно определяют их скорость как изменение концентрации вещества за единицу времени, а для гетерогенных — как количество вещества, образующегося (или расходующегося) в результате реакции на единице поверхности за единицу времени<sup>12,13</sup>.

нению вида самого кинетического закона. Это направление ИК фотохимии гетерогенных реакций в последнее время интенсивно развивается <sup>22</sup>.

В дальнейшем мы будем рассматривать тепловые процессы, в которых имеется единая температура для всех компонентов реакции, и считать, что вид кинетического закона и зависимость констант реакции от температуры и давления нам известны. В этих условиях нетривиальные моменты задачи могут быть связаны, в конечном счете, лишь с неизотермичностью процессов и с особенностями формирования пространственно-временного распределения поля температур в химически активной среде под действием лазерного излучения. Но этих моментов не так уж мало, как может показаться на первый взгляд. Неизотермичность процесса, а точнее — сложная, программированная форма температурного поля дает возможность осуществлять эффективное управление химическими процессами, а лазерное излучение, как будет видно из дальнейшего, является уникальным инструментом для создания такого температурного поля.

#### а) М а к р о с к о п и ч е с к а я   н е р а в н о в е с н о с т ь в   х и м и ч е с к и   а к т и в н ы х   с р е д а х

Предоставленная самой себе, химически активная среда с течением времени стремится перейти в некоторое квазиравновесное состояние. Для закрытых систем это будет устойчивое состояние термодинамического равновесия, характеризуемое минимумом изобарного потенциала системы и равенством скоростей прямой и обратной реакций. Для открытых систем типа проточных реакторов с постоянной скоростью массообмена таких стационарных состояний может быть несколько, а, кроме того, в открытых системах могут устанавливаться и более сложные состояния, например, такие, в которых концентрации участвующих в реакции веществ изменяются периодическим образом \*). В какое из указанных состояний перейдет система, зависит от значений констант скоростей реакций, параметров реактора, а также от начальных условий задачи.

Наглядно представить себе динамику поведения химически активной среды можно, если построить фазовый портрет реакции, т. е. найти особые точки, траектории и т. д. в пространстве концентраций реагирующих веществ \*\*). В качестве примера на рис. 1 приведен фазовый портрет одной из моделей реакции каталитического окисления окиси углерода на платине, взятый из работы <sup>28</sup>. По осям графика отложены концентрации промежуточных веществ реакции —  $\text{PtO}(x)$ ,  $\text{PtCO}(y)$ . Указанная система имеет три стационарных состояния (среднее из которых неустойчиво) и демонстрирует относительно простое поведение — в зависимости от начальных условий идет в одно из двух устойчивых стационарных состояний (каталитический триггер).

В том случае, когда мы имеем дело с неизотермическим процессом, к « $n$ » химическим степеням свободы системы добавляется « $n + 1$ »-я степень свободы — температура. Такое увеличение числа степеней свободы, не только количественно, но и качественно расширяет динамические возмож-

\*) В качестве примера химических систем, демонстрирующих автоколебания, можно привести автокаталитическую реакцию окисления высших углеводородов <sup>12</sup>, реакции Белоусова — Жаботинского <sup>23-25</sup>, кинетические колебания в цикле темновых реакций фотосинтеза <sup>12</sup>, реакции окисления  $\text{CO}$  на  $\text{Pt}$  <sup>26,27</sup> и т. д.

\*\*) Число и тип особых точек и траекторий системы зависит как от конкретного вида кинетических законов, так и от числа степеней свободы системы. Для точечных систем в изотермических условиях число степеней свободы определяется числом каналов реакции. В системе с одной степенью свободы могут устанавливаться только стационарные состояния, в системах с двумя и более степенями свободы могут возникать автоколебания и т. д.

ности системы, дает возможность реализовать такие виды фазовых траекторий, которые в принципе неосуществимы в изотермических условиях. Специальным образом изменяя температуру, можно управлять химическим процессом, например, осуществлять переключение систем типа каталитического триггера.

Здесь мы подошли к важному аспекту проблемы управления реакциями — вопросу о предельно возможных границах отклика химически активной среды на тепловое воздействие. Поясним, что имеется в виду. Допустим, что изменение температуры происходит так медленно, что

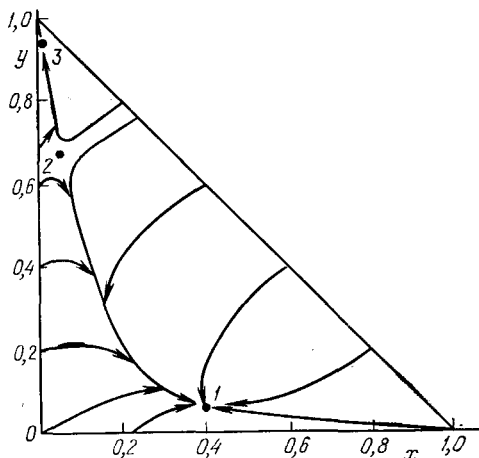


Рис. 1. Фазовый портрет реакции окисления СО на Pt.

$T = 500 \text{ K}$ ;  $p_{\text{CO}} = 0,22 \cdot 10^{-6} \text{ Торр}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0,23 \cdot 10^{-6} \text{ Торр}$ , 1, 3 — устойчивые стационарные состояния:  $x_1 = 0,4$ ,  $y_1 = 0,067$ ,  $x_3 = 0,2 \cdot 10^{-4}$ ,  $y_3 = 0,987$ ; 2 — неустойчивое стационарное состояние:  $x_2 = 0,15 \cdot 10^{-1}$ ,  $y_2 = 0,675$  <sup>28</sup>.

в системе успевает происходить химическая релаксация. В этом случае система, находящаяся, например, в устойчивом стационарном состоянии, будет продолжать в нем оставаться, т. е. ее фазовая траектория будет совпадать с траекторией стационарного состояния. Если при таком движении происходит слияние нескольких стационарных точек, то система в процессе адиабатического нагрева и охлаждения может демонстрировать гистерезисы, т. е. возвращаться в то состояние, из которого она стартовала, по другой фазовой траектории.

Гораздо большие возможности для управления поведением системы открываются в случае быстрого, неадиабатического нагрева. Если изменять температуру в системе быстрее, чем происходит ее химическая релаксация, то фазовая траектория системы будет удаляться от траектории данного стационарного состояния, в системе будет возникать макроскопическая «химическая» неравновесность \*). «Неравновесная» фазовая траектория может попасть в область притяжения другого стационарного состояния или предельного цикла и т. д. В результате можно осуществлять переключение режима протекания реакции, «закреплять» такую макроскопическую неравновесность при быстром охлаждении системы и пр. Во всех этих случаях появляются новые возможности сдвигать реакцию в желательном направлении.

\*) По существу та же идея, только на уровне микросистем, лежит в основе ИК фотохимии — накачка энергии в выбранную моду осуществляется быстрее, чем происходит VT-релаксация, в результате чего колебательная температура отрывается от поступательной. Однако характерные времена релаксации микро- и макросистем сильно различаются (макросистема может релаксировать достаточно медленно). В силу такого различия макроскопическую неравновесность в системе создать гораздо проще, чем микроскопическую.

Что касается времен химической релаксации, то их обычно нетрудно определить в случае малого удаления системы от квазиравновесного состояния. Покажем это на примере системы, имеющей две степени свободы. Пусть кинетика реакции определяется уравнениями вида

$$\frac{dx}{dt} = \Phi(x, y), \quad \frac{dy}{dt} = \Psi(x, y), \quad x|_{t=0} = x_0, \quad y|_{t=0} = y_0, \quad (2.1)$$

где  $x$  и  $y$  — концентрации реагирующих веществ.

Если система (2.1) имеет стационарные решения  $x = x^*$ ,  $y = y^*$  (их может быть несколько), то возникает хорошо известная в теории нелинейных колебаний<sup>29, 30</sup> задача об исследовании особых точек системы (2.1). При малых отклонениях от положения равновесия характер релаксации возмущения определяется корнями характеристического уравнения

$$\mu^2 - (a + d)\mu + (ad - bc) = 0, \quad (2.2)$$

где

$$a = \Phi'_x(x^*, y^*), \quad b = \Phi'_y(x^*, y^*), \quad c = \Psi'_x(x^*, y^*), \quad d = \Psi'_y(x^*, y^*). \quad (2.3)$$

Как известно<sup>29, 30</sup>, в зависимости от знаков и величин действительных и мнимых частей  $\mu_{1,2}$  различают четыре типа особых точек — седло, узел, фокус, центр. Вблизи устойчивых особых точек имеется два времени релаксации  $\tau_{1,2} = (\text{Re } \mu_{1,2})^{-1}$ .

Кроме особых точек на фазовой плоскости могут существовать также особые траектории системы — предельные циклы (замкнутые кривые, к которым асимптотически стремятся фазовые траектории). Если в системе имеется предельный цикл, то возникает дополнительное характерное время — период автоколебаний.

Кроме релаксации к стационарному состоянию, часто представляет интерес другой случай. Пусть функции  $\Phi(x, y)$  и  $\Psi(x, y)$  в (2.1) в нуль одновременно не обращаются и стационарного состояния в системе (2.1) нет\*). Однако между компонентами  $x$  и  $y$  со временем устанавливается определенное соотношение

$$x = f(y), \quad (2.4)$$

которое «не помнит» начальных значений  $x_0$  и  $y_0$ . В такой системе имеется релаксация к квазиравновесному состоянию (2.4). Найдем соответствующие времена релаксации. Пусть в некоторый момент соотношение (2.4) нарушено:

$$x = f(y) + \delta(t), \quad |\delta(t)| \ll f(y). \quad (2.5)$$

Подстановка (2.5) в (2.1) дает уравнение для  $\delta(t)$ :

$$\dot{\delta} = -\delta \cdot \tau_x^{-1}, \quad \tau_x^{-1} = f' \Psi'_x(f(y), y) - \Phi'_x(f(y), y). \quad (2.6)$$

Время  $\tau_x$  и описывает соответствующую релаксацию. Отметим следующее обстоятельство. Время  $\tau_x$  зависит от величины  $y$  (или, согласно (2.5), — от  $x$ ), а следовательно, и от времени  $t$ . В этом состоит существенное отличие данной нестационарной ситуации от случая релаксации к стационарному состоянию.

\*) В качестве примера можно привести реакцию гетерогенного окисления меди<sup>31</sup>. Эта реакция протекает по двум каналам с образованием окислов различного стехиометрического состава, которые образуют на поверхности меди двухслойную окисную пленку  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ . Кинетика такого окисления (уравнения (2.1)) в этом случае дается уравнениями Вагнера — Валенси<sup>31</sup>, которые рассмотрены ниже (п. б) гл. 3).

Второе время релаксации можно получить, нарушив соотношение (2.4) за счет отклонения концентрации компонента  $y$  от равновесного значения  $y = \varphi(x)$ :

$$y = \varphi(x) + \xi(t), \quad |\xi(t)| \ll \varphi(x). \quad (2.7)$$

В этом случае вместо времени  $\tau_x$  получим другое, не совпадающее в общем случае с  $\tau_x$ , время  $\tau_y$ :

$$\tau_y^{-1} = \Phi'_y(x, \varphi(x)) - \Psi'_y(x, \varphi(x)). \quad (2.8)$$

Иногда, как, например, в случае двухслойного окисления, где  $x = u_0 y$ ,  $u_0 = \text{const}$  (см. п. б) гл. 3), эти времена можно свести к одному путем несложного преобразования переменных.

Таким образом, если характерные времена  $\Delta t$  изменения температуры при нагреве удовлетворяют условию  $\Delta t \ll (\text{Re } \mu_{1,2})^{-1}$  или  $\Delta t \ll (\tau_x, \tau_y)$ , то процесс протекает в условиях сильной макроскопической неравновесности системы. Легко понять, что лазер является удобным средством для создания «дозированной» неравновесности в системе с целью направленного воздействия на ход химической реакции.

#### б) Селективная и неселективная тепловая обратная связь

Хорошо известно, что высокие темпы нагрева, необходимые для возникновения макроскопической неравновесности, могут быть созданы не только с помощью лазера, их можно создавать с помощью электронных пучков, электрического тока, стенки «печки» и т. д. В этой связи представляет интерес выяснить, в чем же состоит специфика именно лазерного воздействия.

Как показано в <sup>32</sup>, наиболее важная особенность заключена в следующем. Изменение температуры реагентов в ходе протекания химической реакции под действием лазерного излучения означает не только увеличение числа степеней свободы системы. Весьма важно то обстоятельство, что тепловая и «химические» степени свободы системы оказываются связанными друг с другом. Такая связь обусловлена, с одной стороны, аррениусовской зависимостью констант скорости реакции от температуры, а с другой стороны — изменением поглощательных характеристик системы в ходе химической реакции. Отметим, что кроме тепла, выделяющегося в системе в результате поглощения энергии лазерного излучения, в ходе реакции также выделяется (или поглощается) чисто «химическая» энергия, связанная с теплотой реакции. Мощность энерговыделения таких химических источников будем обозначать  $P_{\text{ex}}^{(i)}$ ,  $i$  — номер канала реакции.

Теперь рассмотрим в качестве примера простейший случай, когда лазерное излучение воздействует на термический малый объем. При этом можно считать температуру одинаковой во всех точках этого объема и пренебречь эффектами теплопроводности. Изменение температуры такой системы будет описываться уравнением теплового баланса

$$mc \frac{dT}{dt} = \sum_i P_{\text{ex}}^{(i)} + P(t) A(x_1, \dots, x_n) - P_{\text{loss}}(T), \quad (2.9)$$

где  $x_j = x_j(t)$  — концентрации реагирующих веществ,  $m$ ,  $c$  — масса и теплоемкость системы,  $P(t)$  — мощность падающего на систему лазерного излучения,  $P_{\text{loss}}(T)$  — мощность теплопотерь,  $A$  — поглощательная способность системы.



В общем случае поглощение излучения описывается функцией, зависящей от концентраций всех реагирующих веществ. Однако монохроматичность лазерного излучения позволяет при надлежащем выборе длины волны (естественно, в ИК области спектра) вводить тепловую энергию в систему только через один из компонентов реакции, например,  $j$ -й. Тепловые связи подобного рода, когда энергия лазерного излучения вводится через заранее выбранный канал реакции, будем называть селективными.

Селективность тепловой обратной связи приводит к совершенно различным видам динамического поведения системы в результате лазерного воздействия при перестройке длины волны излучения с одного компонента реакции на другой. Если излучение поглощается конечным продуктом реакции, и прямая реакция ускоряется под действием тепла — в системе реализуется положительная обратная связь: с ростом концентрации продукта увеличивается поглощение, растет температура системы и происходит самоускорение реакции (термохимическая неустойчивость). Если же излучение поглощается исходным веществом, то в системе устанавливается отрицательная обратная связь и происходит самостабилизация химического процесса. В том случае, когда лазерное излучение резонансно поглощается каким-либо промежуточным веществом реакции, характер обратной связи может изменяться в ходе химического процесса.

При этом существенно, что мощность излучения  $P(t)$  играет роль коэффициента передачи по каналу обратной связи, что дает возможность, изменяя мощность, управлять поведением системы.

В качестве примера системы с селективной тепловой обратной связью рассмотрим модель проточного гомогенного химического реактора идеального перемешивания, в котором протекает экзотермическая реакция  $X \rightarrow Z + Q$  ( $X$  — исходное вещество,  $Z$  — продукт реакции,  $Q$  — выделяющееся тепло). В отсутствие воздействия лазерного излучения такая модель рассматривалась в <sup>33, 30</sup>. Посмотрим теперь, как влияет на динамику протекающего в реакторе процесса тепло, выделяющееся в результате лазерного воздействия.

Изменение температуры  $y$  и концентрации  $x$  со временем  $\tau$  (все величины записаны в безразмерном виде) в рассматриваемой модели описываются системой двух уравнений <sup>32, 34</sup>

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= -x \exp\left(-\frac{1}{y}\right) + \lambda(x_0 - x), & x|_{\tau=0} &= x_{in}, \\ \frac{dy}{d\tau} &= x \exp\left(-\frac{1}{y}\right) + \beta(y_0 - y) + \gamma f(x), & y|_{\tau=0} &= y_{in}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

где параметр  $\lambda$  характеризует скорость проточного вывода из системы смеси продукта и реагента,  $\beta$  — коэффициент теплопередачи,  $x_0$  — концентрация на входе в реактор,  $y_0$  — эффективная температура стенок реактора,  $\gamma$  — константа, пропорциональная мощности лазерного излучения,  $f(x)$  — нормированная поглощательная способность вещества.

Последнее слагаемое в (2.10) описывает различные случаи воздействия на систему лазерного излучения:  $f(x) = 1$  — излучение резонансно поглощается добавкой буферного газа, не принимающего непосредственного участия в реакции,  $f(x) = x$  — излучение поглощается исходным веществом (отрицательная обратная связь);  $f(x) = 1 - x$  — излучение поглощается продуктом реакции (положительная обратная связь). Во всех этих случаях (даже при одинаковых начальных состояниях системы) результаты воздействия лазерного излучения на среду будут различаться при перестройке длины волны излучения с одного компонента реакции на другой. На рис. 2 приведен пример численного интегрирования систе-

мы (2.10), когда все три рассматриваемых случая характеризуются общей константой  $\gamma$  и имеют одинаковые начальные концентрации исходного вещества  $x_{1n}$ .

Фазовый портрет рассматриваемой системы (2.10) можно проанализировать стандартным образом (см. <sup>30</sup>) с помощью бифуркационных кривых, т. е. кривых, вдоль которых сохраняются критические значения

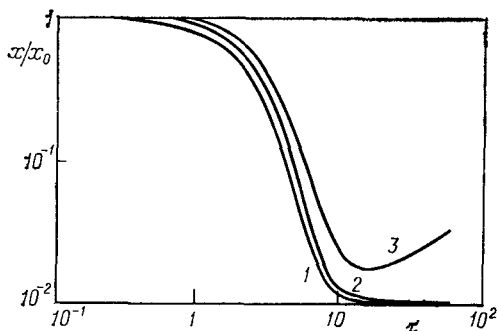


Рис. 2. Зависимость изменения концентрации реагирующего компонента от времени  $\tau$ , полученная в результате численного интегрирования системы (2.10).

Значения параметров:  $\lambda = 0,01$ ,  $\beta = 0,03$ ,  $x_0 = 0,5$ ,  $y_0 = 0,125$ ,  $\gamma = 1$ ,  $x|_{\tau=0} = x_0$ ,  $y|_{\tau=0} = y_0$ . Кривая 1 — излучение поглощается буферным газом, 2 — продуктом реакции, 3 — исходным веществом <sup>34</sup>.

каких-либо параметров; в областях, разделенных бифуркационной кривой, различаются тип (или число) особых точек и траекторий системы. В данном случае уравнения для этих кривых удобно представить в параметрическом виде в координатах  $x_0$ ,  $y_0$  при фиксированных  $\beta$  и  $\lambda$ .

Одной из таких бифуркационных кривых является кривая границ седел, которая, как легко проверить (см. <sup>30</sup>), совпадает с кривой, разделяющей области с одним и тремя стационарными решениями. Эта кривая описывается уравнением

$$\Delta \equiv ad - bc = 0, \quad (2.14)$$

где величины  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  определяются из (2.10) по формулам (2.3). В параметрическом виде ( $y_*$  — параметр) эти уравнения выглядят следующим образом:

а) если излучение поглощается исходным веществом, то

$$\begin{aligned} x_0 &= \frac{\beta y_*^2 \exp(-1/y_*)}{\lambda(\lambda - \gamma)} \left[ 1 + \lambda \exp\left(\frac{1}{y_*}\right) \right]^2, \\ y_0 &= y_* - \frac{y_*^2 \exp(-1/y_*)}{\lambda - \gamma} \left[ 1 + \lambda \exp\left(\frac{1}{y_*}\right) \right] \left[ 1 + \gamma \exp\left(\frac{1}{y_*}\right) \right]; \end{aligned} \quad (2.12a)$$

б) если излучение поглощается продуктом реакции, то

$$\begin{aligned} x_0 &= \frac{\beta y_*^2 \exp(-1/y_*)}{\lambda(\lambda + \gamma)} \left[ 1 + \lambda \exp\left(\frac{1}{y_*}\right) \right]^2, \\ y_0 &= y_* - \frac{y_*^2 \exp(-1/y_*)}{\lambda + \gamma} \left[ 1 + \lambda \exp\left(\frac{1}{y_*}\right) \right] \left[ 1 - \gamma \exp\left(\frac{1}{y_*}\right) \right] - \frac{\gamma}{\beta}. \end{aligned} \quad (2.12б)$$

Случай действия лазерного излучения на буферный газ получается из случая  $\gamma = 0$  (отсутствие действия лазерного излучения) с помощью простых формул:  $x_0 = x_0$  ( $\gamma = 0$ ),  $y_0 = y_0$  ( $\gamma = 0$ ) —  $\gamma/\beta$ . Это легко увидеть непосредственно из (2.10).

Вторая бифуркационная кривая — граница устойчивости особых точек неседлового типа — дается уравнением

$$\sigma \equiv -(a + d) = 0. \quad (2.13)$$

В параметрической форме уравнения для  $x_0$  имеют одинаковый вид для всех трех рассматриваемых случаев:

$$x_0 = \frac{y_*^2}{\lambda} \left[ \beta + 2\lambda + \lambda (\beta + \lambda) \exp \left( \frac{1}{y_*} \right) - \exp \left( -\frac{1}{y_*} \right) \right], \quad (2.14)$$

а уравнения для  $y_0$  имеют вид:

а) если излучение поглощается исходным веществом, то

$$y_0 = y_* - \frac{y_*^2}{\beta} \left[ \beta + \lambda + \exp \left( -\frac{1}{y_*} \right) \right] \left[ 1 + \gamma \exp \left( \frac{1}{y_*} \right) \right]; \quad (2.14a)$$

б) если излучение поглощается продуктом реакции, то

$$y_0 = y_* - \frac{y_*^2}{\beta} \left[ \beta + \lambda + \exp \left( -\frac{1}{y_*} \right) \right] \left[ 1 - \gamma \exp \left( \frac{1}{y_*} \right) \right] - \frac{\gamma}{\beta}. \quad (2.14б)$$

Случай действия на буферный газ описывается формулой

$$y_0 = y_0 (\gamma = 0) - \gamma/\beta.$$

Эти пары бифуркационных кривых изображены на рис. 3 для случая  $\beta \gg \lambda^2$  и  $\gamma \ll \lambda$ . Клинообразные кривые отвечают границе существования седел, а петлеобразные — границе устойчивости особенностей неседлового типа. В каждой из областей 1—6 (для каждой пары бифуркационных кривых) топологически различаются фазовые портреты системы (подробнее см. в <sup>30</sup>). Например, в области 2 существует устойчивый предельный цикл вокруг единственной неустойчивой особой точки и т. д.

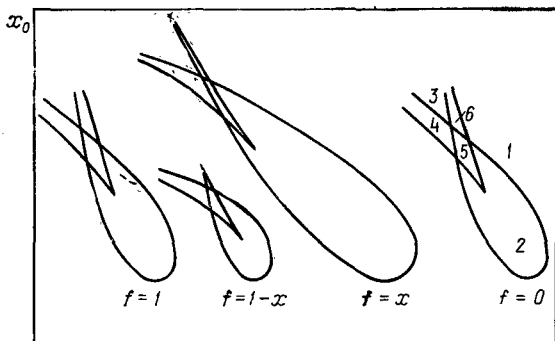


Рис. 3. Типичный вид бифуркационных кривых (2.11), (2.13) в случае  $\beta \gg \lambda^2$ ,  $\gamma \ll \lambda$  <sup>34</sup>.

В зависимости от соотношения параметров  $\lambda$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  (например, при уменьшении  $\gamma$ ) различные пары бифуркационных кривых могут «наползать» друг на друга, в результате чего одна и та же точка в пространстве параметров  $x_0$ ,  $y_0$ ,  $\lambda$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  может отвечать различным типам динамики установившегося движения для систем с различными видами тепловой обратной связи; таким образом, даже при одинаковых условиях реакция может протекать совершенно по-разному в зависимости от того, чем поглощается излучение — исходным веществом, продуктом реакции или буферным газом \*). Поэтому распространенное мнение о том, что только в случае фотохимических процессов выход реакции может изменяться в зависимости от того, какое из веществ поглощает энергию ИК лазерного излучения (тест на «лазерохимичность» реакции <sup>9</sup>), строго говоря, неверно. Различие в выходе реакции будет наблюдаться и в случае термохими-

\*) Отметим, что различный характер тепловой обратной связи в термохимических процессах может быть обусловлен не только явлениями, связанными с изменением концентрации реагирующих веществ, но и с температурной зависимостью коэффициента поглощения. В случае гомогенных реакций такая зависимость может быть обусловлена, например, появлением в ИК-области спектра «горячих полос» поглощения у целого ряда молекул, таких как  $\text{SF}_6$ , фреон  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$  и др. (см. <sup>2,10,14</sup>), в результате чего максимум коэффициента поглощения смещается в длинноволновую область спектра.

ческого действия лазерного излучения в неравновесных системах с селективной тепловой обратной связью.

Следует отметить, что селективная обратная связь присуща не только термохимическим процессам. Она может наблюдаться также и в фотохимических реакциях. В качестве примера можно привести процессы фотостарения поливинилхлорида под действием УФ излучения<sup>35</sup>. Образующиеся в результате реакции продукты фотодеструкции полимера сильно поглощают УФ-излучение и экранируют нижележащие слои полимера от проникновения в них УФ квантов. Вследствие этого происходит поверхностная локализация фотохимической реакции («волны старения»).

Далее, из (2.10) видно, что мощность лазерного излучения играет роль коэффициента передачи по каналу обратной связи. Поэтому, изменяя мощность лазерного излучения, можно управлять термохимическим процессом. Как легко понять, возможности лазерного управления не сводятся, например, к управлению с помощью «собственных» параметров химического реактора ( $x_0$ ,  $y_0$ ,  $\lambda$  и  $\beta$ ), не говоря уже о том, что управлять параметрами теплообмена или концентрации на входе в реактор значительно сложнее, чем мощностью лазерного излучения.

Возможности лазерного управления могут быть расширены в случае сложных реакций с большим числом каналов. В этих условиях можно использовать комбинированное воздействие излучений на разных частотах, реализуя различные виды селективной обратной связи по разным каналам реакции. При этом речь идет о создании таких условий, когда относительно простые виды лазерного воздействия (например, медленно меняющаяся мощность непрерывного излучения плюс импульсные воздействия, включаемые в заданные моменты времени) позволяют достигать таких эффектов теплового управления процессом, для которых требуется весьма сложная временная форма температурного поля. Подчеркнем, что это достигается благодаря высокой «самоорганизации» химически активной среды, охваченной обратными связями \*).

#### в) Особенности термохимических процессов в распределенных системах

До сих пор мы говорили о лазерном управлении точечными системами, т. е. системами с конечным числом степеней свободы. Целый ряд новых особенностей возникает при воздействии лазерного излучения на распределенные системы, которые имеют уже бесконечное число степеней свободы и описываются дифференциальными уравнениями в частных производных. Эти новые особенности связаны со спецификой пространственного распределения температурного поля, устанавливающегося в химически активной среде под действием лазерного излучения. Обратим внимание на некоторые из них.

Для конкретности будем говорить, в основном, о гомогенных реакциях. Как отмечалось в работах<sup>2,10,14,37</sup>, ИК-лазерный разогрев реагирующих веществ отличается «высокой степенью гомогенности». При этом имеется в виду, что вследствие объемного поглощения энергии излучения в области действия лазерного пучка температура в центре реактора может значительно превышать температуру его входного и выходного окон. Поэтому практически исключается влияние гетерогенных процессов на ход реакции, от чего трудно избавиться при обычном нагреве, когда

\*) Одновременно отметим, что использование комбинированных режимов воздействия представляет самостоятельный интерес для исследования нелинейных оптических явлений в полупроводниках<sup>36</sup>. При этом используются идеи, во многом родственные идеям лазерной термохимии.

тепло передается газу стенками реактора. В этом отношении нам кажутся особенно убедительными эксперименты<sup>14</sup>, в которых было показано, что при обычном нагреве смеси  $C_6F_5H$  и  $Br_2$  в кварцевом реакторе до  $900^\circ K$  возникало большое число продуктов с участием гетерогенных реакций (в частности, таких продуктов, как смола, сажа,  $SiF_4$  и др.), в то время как при нагреве этой же смеси  $CO_2$ -лазером до  $900^\circ K$  и выше единственными продуктами реакции были  $C_6F_5Br$  и  $HBr$ .

Далее, в процессе химической реакции обычно происходит изменение диэлектрической проницаемости смеси исходных веществ и продуктов реакции на длине волны лазерного излучения. Это приводит не только к изменению поглощательных характеристик системы, но и к особенностям распространения излучения через среду с такой химической инерционной нелинейностью, например, к самофокусировке или самодефокусировке излучения<sup>38</sup>. Эти явления, в свою очередь, оказывают влияние на ход химической реакции. Так, в случае самофокусировки излучения в каустике «химической линзы» могут достигаться заметно более высокие температуры, чем в остальном объеме реактора; при этом могут «открываться» дополнительные каналы реакции и т. д.

Как отмечалось в работе<sup>4</sup>, неравномерный нагрев объема реактора также приводит к тому, что массовый выход продуктов реакции смещается в сторону относительного увеличения продуктов с более высокой энергией активации по сравнению со случаем равномерного нагрева (при одинаковой средней температуре в обоих случаях).

Рассмотренные выше кинетические явления до сих пор затрагивали только температурную зависимость констант скоростей реакций. Однако, в связи с тем, что скорость реакции зависит не только от температуры, но и от концентрации реагирующих веществ, в распределенных системах имеются дополнительные особенности, связанные со спецификой диффузионных процессов под действием лазерного излучения. Действительно, концентрации участвующих в реакции веществ изменяются как вследствие самой химической реакции, так и вследствие диффузии компонентов. Какой из этих процессов будет доминировать, зависит от соотношения характерных скоростей этих процессов. Напомним, что сам коэффициент диффузии часто зависит от температуры активационным образом:  $D = D_0 \exp(-T_0/T)$ ,  $D_0 = \text{const}$ ,  $T_0 = \text{const}$ . Кроме того, в задачах лазерной термохимии в ряде случаев может играть роль не только диффузионный поток, обусловленный концентрационным градиентом, но и термодиффузионный поток, обусловленный градиентом температуры. В результате общее выражение для полного диффузионного потока  $j$  имеет вид<sup>39</sup>

$$j = -D \nabla c - \frac{D_T}{T} \nabla T,$$

где  $c$  — концентрация,  $D_T$  — коэффициент термодиффузии. Например, в случае диффузии легкого газа в тяжелом это приводит к тому, что в процессе установления диффузионного равновесия в неравномерно нагретом газе легкий газ концентрируется в местах с большей температурой<sup>39</sup>. Отметим, что в неравновесных условиях концентрационный и температурный градиенты могут быть направлены произвольно друг относительно друга. Поскольку в процессе лазерного нагрева вещества могут обеспечиваться большие температурные градиенты, то термодиффузия может оказывать заметное влияние на ход химических реакций<sup>40</sup>. Однако ранее не обращалось внимания на то, что в процессе резонансного поглощения энергии одним из компонентов смеси может возникать положительная обратная связь для термодиффузионных процессов. В этих условиях будет развиваться термодиффузионная неустойчивость и происходить разделение

смеси \*). Это — пример процесса, когда под действием лазерного излучения происходит понижение энтропии системы.

Для достаточно быстрых реакций могут также возникать особенности в рассеянии лазерного излучения. Действительно, пусть у нас имеется среда, в которой протекают экзотермические реакции. Тогда при локальном увеличении интенсивности излучения в какой-то области, в ней возрастет температура и произойдет ускорение реакции. Это, в свою очередь, приведет к дальнейшему росту температуры (за счет энергосвободы самой реакции) и локальному росту давления. Неоднородное увеличение температуры и давления производит модуляцию показателя преломления газа. Такой механизм нелинейного самовоздействия света в термодинамически неравновесной среде был впервые рассмотрен в работе <sup>43</sup>, где химически активная среда создавалась в процессе фотодиссоциации соединений типа  $\text{CF}_3\text{I}$  под действием УФ излучения. Однако, легко понять, что вопрос о том, каким образом «приготавливается» активная среда — не играет принципиальной роли.

Основное отличие такого «химического» рассеяния от других хорошо изученных видов рассеяния, например, вынужденного рассеяния Мандельштама — Бриллюэна (ВРМБ), как показано в работе <sup>43</sup>, состоит в том, что энергия, вызывающая возмущение среды, черпается, главным образом, из химического источника (экзотермической реакции), а не из самого светового поля. Сам же свет является лишь управляющим элементом, индуцирующим экзотермические реакции. При этом, коэффициент усиления такого «химического» рассеяния в  $10^2$ — $10^3$  раз превосходит типичные значения коэффициента усиления при ВРМБ в жидкостях и газах <sup>43</sup>.

Целый ряд новых явлений возникает в случае термического инициирования лазерным излучением гетерогенных реакций. В частности, появляются новые черты в механизме формирования тепловой обратной связи. Например, в ряде процессов существенную роль начинают играть поляризация и угол падения излучения <sup>44</sup>. Новые аспекты появляются также в динамике диффузионных процессов <sup>45,46</sup> и т. д.

Совокупность указанных явлений приводит к тому, что динамика термохимических процессов, протекающих под действием лазерного излучения в распределенных системах, может быть весьма сложной; достаточно упомянуть возможность стохастического режима протекания реакции (см. подробнее в п. е) гл. 3).

Поскольку целью настоящей главы было дать лишь вводные представления о лазерной термохимии, то мы не приводили здесь подробного описания таких термохимических процессов. Это сделано в дальнейших главах. Однако, даже приведенных выше общих представлений, на наш взгляд, достаточно для того, чтобы ощутить своеобразие лазерной термохимии и понять, о каком типе задач будет далее идти речь.

### 3. ДИНАМИКА ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ТОЧЕЧНЫХ СИСТЕМАХ

В этой главе мы на нескольких примерах покажем, как те общие положения, о которых говорилось выше, проявляются в реальных ситуациях, т. е. для конкретного вида кинетики реакций, конкретных механизмов изменения поглощательных характеристик и т. д.

---

\*) Это процесс другого типа, чем фотоиндуцированная диффузия, рассмотренная в работах <sup>41, 42</sup>. Для фотоиндуцированной диффузии требуется, чтобы доплеровское уширение линии поглощения заметно превосходило ее столкновительное уширение, т. е. речь идет о достаточно низких давлениях смеси.

Выше уже говорилось, что темп химической реакции может лимитироваться целым рядом факторов. Рассмотрим, например, окисление металла в воздухе. Одним из важнейших лимитирующих факторов для этого процесса является диффузия исходных веществ через слой продуктов реакции (окисел). Поскольку диффундируют преимущественно не нейтральные атомы, а ионы кислорода и металла, то для тонких слоев окисла на процесс диффузии сильное влияние оказывают электрические поля, возникающие при разделении зарядов в поверхностном слое. При переходе к толстым слоям окисла характер процессов меняется и скорость реакции определяется главным образом диффузией, связанной с концентрационным градиентом. Этот важный случай описывается параболическим законом<sup>13</sup>:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d(T)}{x}, \quad d(T) = d_0 \exp\left(-\frac{T_d}{T}\right) \quad (3.1)$$

с характерной аррениусовской зависимостью от температуры константы  $d(T)$  ( $d_0 = \text{const}$ ,  $T_d = \text{const}$ ),  $x$  — толщина окисной пленки.

Скорость окисления может лимитироваться также диффузией кислорода воздуха к поверхности мишени. При этом вместо закона (3.1) возникают более сложные выражения. Например, в квазистационарном приближении<sup>34</sup> имеем

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d(T)/x}{1 + [\mu \cdot d(T)/x]}, \quad \mu = \frac{R}{D} \frac{\rho'_0}{\rho_0}, \quad (3.2)$$

где  $R$  — эффективный размер мишени,  $D$  — коэффициент диффузии кислорода в воздухе,  $\rho'_0$  и  $\rho_0$  — плотности кислорода в окисле и в воздухе, соответственно. Очевидно, что при  $\mu d/x \ll 1$  справедлив закон (3.1), а в обратном случае —  $dx/dt = 1/\mu \approx \text{const}$ , т. е. темп реакции целиком определяется диффузией кислорода в воздухе.

Мы не будем дальше задерживаться на обсуждении различных кинетических законов и перейдем к рассмотрению конкретных термохимических явлений, вводя уравнения кинетики по мере необходимости.

#### а) Термохимическая неустойчивость

В неизотермических процессах, с которыми имеет дело лазерная термохимия, вследствие аррениусовской зависимости констант скоростей реакции от температуры, часто наблюдается так называемая термохимическая неустойчивость — лавинообразное ускорение реакции спустя некоторое характерное время  $t_a$  после начала процесса ( $t_a$  — период индукции или, как чаще говорят, время активации реакции). Это явление имеет место как для гомогенных<sup>6</sup>, так и для гетерогенных реакций<sup>47</sup>. Оно аналогично процессу воспламенения<sup>12</sup> в задачах физики горения.

Найдем это время для простой гомогенной реакции, в ходе которой поглощающая способность линейно растет с ростом температуры. Для закрытой системы такая задача описывается следующими уравнениями (в безразмерных переменных):

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= -x \exp\left(-\frac{1}{y}\right), & x|_{\tau=0} &= 1, \\ \frac{dy}{d\tau} &= \beta(y - y_0), & y|_{\tau=0} &= y_1 \quad (y_1 > y_0); \end{aligned} \quad (3.3)$$

здесь  $x$  — концентрация,  $y$  — температура, величина  $\beta$  пропорциональна мощности падающего лазерного излучения.

Определим время активации  $\tau_a$  как момент, в который скорость реакции максимальна:  $(d^2x/d\tau^2)|_{\tau=\tau_a} = 0$ . Из (3.3) легко найти, что время  $\tau_a \geq 0$  существует только в том случае, когда

$$\beta \geq z \exp\left(-\frac{2}{z-1}\right), \quad z = 2\left(y_0 + \sqrt{y_0^2 + \frac{1}{2}}\right) \geq 1. \quad (3.4)$$

Если учесть типичные малые параметры задачи  $(y_1 - y_0)/y_0 \ll 1$ ,  $\exp(-1/y_0) \ll 1$ ,  $1 - x(\tau_a) \ll 1$ , то интегрируя (3.3) и подставляя соответствующие зависимости  $x(\tau)$ ,  $y(\tau)$  в уравнение  $d^2x/d\tau^2 = 0$ , найдем, что

$$\tau_a \approx \frac{1}{\beta} \ln \left[ \frac{1}{\beta} \frac{y_0^2}{y_1 - y_0} \exp\left(-\frac{1}{y_0}\right) \right]. \quad (3.5)$$

В рассмотренной задаче активация реакции происходила на фоне непрерывного быстрого роста температуры. Такой тип активации будем называть «быстрым». Для быстрой активации характерна слабая зависимость времени  $\tau_a$  от параметров задачи.

В противоположность этому, в ряде задач активация происходит в условиях медленного изменения температуры (квазистационарный процесс). Такая ситуация часто встречается, например, в случае экзотермических реакций. При этом активация реакции может происходить и в отсутствие лазерного излучения (типичный случай самопроизвольного воспламенения<sup>12</sup>).

Как будет видно далее (формулы (3.11), (3.14)), для квазистационарных процессов характерна экспоненциальная зависимость времени активации от обратной квазистационарной температуры.

В лазерной термохимии особый интерес представляют ситуации, когда положительная обратная связь в системе формируется вследствие изменения концентрации продуктов реакции. В качестве примера можно привести реакцию гетерогенного окисления металлов в воздухе под действием излучения  $\text{CO}_2$ -лазера. Такой тип термохимической неустойчивости впервые экспериментально наблюдался в<sup>47</sup> (рис. 4) и рассматривался теоретически и экспериментально для разных случаев в работах<sup>48-55</sup>.

Рассмотрим начальную стадию нагрева окисляющейся в воздухе металлической мишени. Такая задача описывается системой уравнений<sup>52, 53</sup>

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{d}{x} \exp\left(-\frac{T_d}{T}\right), \quad x|_{t=0} = 0, \\ mc \frac{dT}{dt} &= PA(x) - P_{\text{loss}}(T), \quad T|_{t=0} = T_{\text{in}}, \\ A(x) &= A_0 + bx^2, \\ P_{\text{loss}}(T) &= \eta s (T - T_{\text{in}}), \end{aligned} \quad (3.6)$$

где  $T$  — температура,  $x$  — толщина окисной пленки на поверхности металла,  $A(x)$  — поглощательная способность слоистой системы «металл + окисел»,  $A_0$  — поглощательная способность металла,  $P_{\text{loss}}$  — мощ-

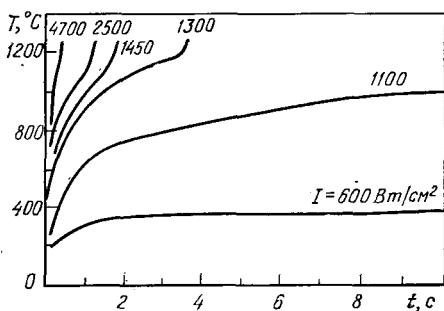


Рис. 4. Зависимость температуры мишени от времени, полученная при нагреве стальной мишени толщиной 0,25 мм при различных плотностях потока излучения<sup>47</sup>.



ность конвективных теплопотерь,  $\eta$  — константа конвективного теплообмена,  $s$  — площадь поверхности мишени,  $m$  — масса,  $c$  — удельная теплоемкость мишени,  $P$  — мощность падающего лазерного излучения,  $d$  и  $T_d$  — константы параболического закона окисления.

Введем безразмерные переменные:

$$\begin{aligned} y &= \frac{T}{T_d}, \quad \tau = \frac{\eta s}{mc} t, \quad y_{\text{in}} = \frac{T_{\text{in}}}{T_d}, \\ \mu &= \frac{2bdPmc}{T_d(\eta s)^2}, \quad y_0 = \frac{1}{T_d} \left( T_{\text{in}} + \frac{PA_0}{\eta s} \right). \end{aligned} \quad (3.7)$$

Типичные малые параметры задачи есть  $y_{\text{in}} \ll 1$ ,  $y_0 \ll 1$ ,  $\mu \ll 1$ .

Воспользовавшись (3.7), легко свести задачу (3.6) к одному дифференциальному уравнению

$$\begin{aligned} \frac{d^2 y}{d\tau^2} + \frac{dy}{d\tau} &= \mu \exp\left(-\frac{1}{y}\right), \\ y|_{\tau=0} &= y_{\text{in}}, \quad \frac{dy}{d\tau}\bigg|_{\tau=0} = y_0 - y_{\text{in}}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Примеры численного решения уравнения (3.8) представлены на рис. 5. Время активации по-прежнему будем определять как момент, в который  $(d^2 y/d\tau^2)|_{\tau=\tau_a} = 0$ .

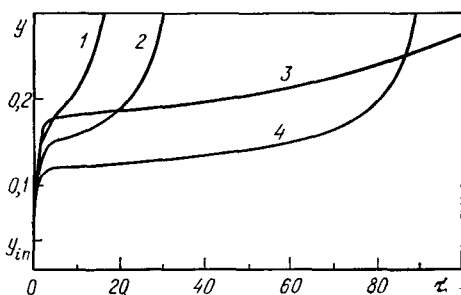


Рис. 5. Примеры численного решения уравнения (3.8).

Величина  $y_{\text{in}} = 0,03$ . Значения параметров на кривых: 1 —  $\mu = 1$ ,  $y_0 = 0,18$ , 2 —  $\mu = 1$ ,  $y_0 = 0,15$ , 3 —  $\mu = 0,1$ ,  $y_0 = 0,18$ , 4 —  $\mu = 1$ ,  $y_0 = 0,12$ .

Уравнение (3.8) можно приближенно решать итерациями:

$$\begin{aligned} y^{(0)} &= y_0 + (y_{\text{in}} - y_0) \exp(-\tau), \\ y^{(1)} &= y^{(0)} + \mu \int_0^{\tau} [1 - \exp(\tau_1 - \tau)] \exp\left(-\frac{1}{y^{(0)}(\tau_1)}\right) d\tau_1, \end{aligned} \quad (3.9)$$

и т. д.

Ограничиваясь первой итерацией, получим уравнение для определения времени активации

$$y_0 \exp(-\Phi) - \text{Ei}(-\Phi) = \tau_0, \quad \Phi = \frac{1}{y} - \frac{1}{y_0}, \quad \tau_0 = \frac{y_0^2}{\mu} \exp\left(\frac{1}{y_0}\right), \quad (3.10)$$

где  $\text{Ei}(-\Phi)$  — интегральная показательная функция.

Подставляя (3.9) в (3.10), легко получить формулы для быстрой ( $\Phi \gg 1$ ) активации и в квазистационарном случае ( $\Phi \ll 1$ ):

$$\begin{aligned} \tau_a &\approx \frac{1}{y_0 - y_{\text{in}}} \left[ \ln^{-1}\left(\frac{\mu}{y_0 - y_{\text{in}}}\right) - y_{\text{in}} \right] \quad \text{при } \Phi(\tau_a) \gg 1, \\ \tau_a &\approx \frac{y_0^2}{\mu} \exp\left(\frac{1}{y_0}\right) \quad \text{при } \Phi(\tau_a) \ll 1. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Формулы (3.11) хорошо описывают ряд экспериментальных данных (рис. 6).

Завершая этот раздел, приведем общую формулу, полученную в <sup>54</sup>, для времени активации реакции при квазистационарном лазерном нагреве

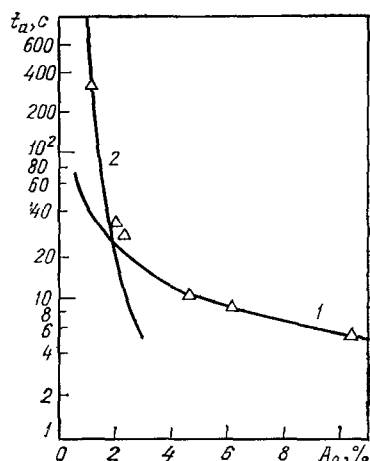


Рис. 6. Теоретическая и экспериментальные зависимости времени активации  $t_a$  окислительной реакции от значения начальной поглощательной способности мишени  $A_0$  при окислении меди в воздухе непрерывным излучением  $\text{CO}_2$ -лазера. Кривая 1 вычислена по формуле (3.11) при  $\Phi \gg 1$  (быстрая активация), 2 — по формуле (3.11) при  $\Phi \ll 1$  (квазистационарный нагрев). Треугольниками отмечены экспериментальные точки <sup>52, 53</sup>.

окисляющихся металлов. Считается, что стационарная температура  $T_0$  определяется из условия

$$PA_0 = P_{\text{loss}}(T_0), \quad P_{\text{loss}}(T) = \nu T^n.$$

Кинетика окисления описывается произвольным степенным законом

$$\frac{dx}{dt} = \frac{b_m}{x^m} \exp\left(-\frac{T_m}{T}\right), \quad (3.12)$$

для поглощательной способности используется выражение

$$A(x) = A_0 + \alpha_l x^l. \quad (3.13)$$

При этом для времени активации  $t_a$  можно получить формулу:

$$t_a = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\pi}{s}} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2s}} \Phi\left(\sqrt{\frac{s}{2}}\right)\right) \frac{1}{lb_m} \left(\frac{A_0 T_0}{\alpha_l T_m}\right)^s \left(\frac{ns}{l}\right)^s \exp\left(\frac{T_m}{T_0}\right), \quad (3.14)$$

$$s = \frac{m+1}{l},$$

где  $\Phi(x)$  — интеграл вероятности. Эта формула получается при вычислении интеграла по методу перевала и отличается численным множителем порядка единицы от формул типа (3.11).

## б) Интерференционные явления

В 1977 г. в работах <sup>56, 57</sup> было экспериментально обнаружено, что при лазерном нагреве в воздухе у многих металлов их поглощательная способность изменяется немонокотонным образом (рис. 7).

Причина этого явления была впервые объяснена в работах <sup>58, 59</sup> и состоит в том, что в процессе роста на поверхности мишени слабопоглощающего окисного слоя ( $\alpha\lambda \ll 1$ ) могут наблюдаться интерференционные изменения поглощательной способности системы «металл + окисел» (пери-

одически возникающий эффект просветления покрытия). Это можно увидеть из анализа электродинамической формулы для поглощательной способности слоистой системы<sup>60,61</sup>:

$$\left. \begin{aligned} A(x) &= 1 - |r|^2, \quad r = \frac{r_{12} \exp(-2i\psi) + r_{23}}{\exp(-2i\psi) + r_{12}r_{23}}, \quad r_{23} = \frac{r_{12} - r_{13}}{r_{12}r_{13} - 1}, \\ r_{12} &= \frac{1 - \sqrt{\varepsilon}}{1 + \sqrt{\varepsilon}}, \quad \sqrt{\varepsilon} = n + i\kappa, \quad \psi = \frac{2\pi x}{\lambda} \sqrt{\varepsilon}, \quad A_0 = 1 - |r_{13}|^2, \\ r_{13} &= \frac{1 - \sqrt{\varepsilon_0}}{1 + \sqrt{\varepsilon_0}} = -1 + \frac{A_0}{2} \left(1 - i \frac{\kappa_0}{n_0}\right) + \frac{A_0}{2n_0}, \quad \sqrt{\varepsilon_0} = n_0 + i\kappa_0, \end{aligned} \right\} \quad (3.15)$$

где  $r_{12}, r_{13}$  — амплитудные коэффициенты отражения излучения от окисла и металла, соответственно,  $\varepsilon, \varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость окисла и металла, соответственно,  $A_0$  — поглощательная способность металла

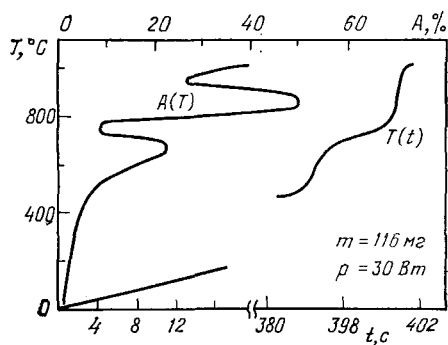


Рис. 7. Экспериментальная зависимость изменения температуры со временем  $T(t)$  и поглощательной способности  $A(T)$  при нагреве медной мишени в воздухе непрерывным излучением  $\text{CO}_2$ -лазера<sup>56,57</sup>.

( $A_0 \ll 1$ ),  $x$  — толщина окисного слоя,  $\lambda$  — длина волны лазерного излучения.

При малых толщинах окисного слоя ( $x \ll \lambda/2n$ ) в выражении для поглощательной способности можно ограничиться несколькими первыми членами разложения  $A(x)$  в ряд по степеням  $(x/\lambda)$ :

$$A(x) = A_0 + a \left(\frac{x}{\lambda}\right) + b \left(\frac{x}{\lambda}\right)^2 + \dots \quad (3.16)$$

Коэффициенты  $a, b$  и т. д. определяются из (3.15). Так, например,

$$a = -8\pi(1 - A_0) \operatorname{Im} \left( \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon_0 - 1} \right), \quad (3.17)$$

в частном случае, когда  $\sqrt{\varepsilon_0} = n_0(1 + i)$ ,  $n_0 \gg 1$ ,  $A_0 \approx 2/n_0$  (эти условия заведомо выполняются для металлов в далекой ИК-области) и  $\kappa \ll 1$  из (3.17) получаем

$$a \approx \pi A_0^2 (n^2 - 1). \quad (3.18)$$

В аналогичном (3.18) случае для константы  $b$  в (3.16) из (3.15) следует выражение<sup>52</sup>

$$b \approx 4\pi^2 A_0 (n^2 - 1). \quad (3.19)$$

Поскольку величина  $a$  имеет второй порядок малости по  $A_0$ , изменение поглощательной способности во многих случаях определяется квадратичным членом разложения  $A(x)$ . При очень малых  $A_0$  наиболее существен кубичный член разложения (3.16). Таким образом, формула (3.13)

при  $l = 1, 2, 3$  охватывает все основные случаи изменения поглощения при малых толщинах окисного слоя.

Для слабопоглощающих окислов ( $\alpha\lambda \ll 1$ ,  $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$ ) в линейном по  $A_0 \ll 1$  приближении при  $\kappa \ll 1$  имеет место простое выражение<sup>52,53</sup>, описывающее несколько первых интерференционных осцилляций:

$$A(x) = \frac{n^2 A_0 + 2\kappa(\beta x - \sin \beta x)}{n^2 + (1 - n^2) \sin^2(\beta x/2)}, \quad \beta = \frac{4\pi n}{\lambda}. \quad (3.20)$$

Для полного числа  $N$  интерференционных осцилляций, которые могут наблюдаться в экспериментах по лазерному окислению металлов, можно из условия  $\alpha x \sim 1$  получить простую оценку:

$$N \approx \frac{n}{2\pi\kappa}. \quad (3.21)$$

Например, для закиси меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  на длине волны  $\lambda = 10,6$  мкм  $n = 2,45$ ,  $\kappa = 0,027$  имеем  $N \approx 14$ .

В целом ряде работ<sup>52,53,62,63</sup> система уравнений, описывающая процесс окисления металлов в воздухе под действием лазерного излучения, решалась численно на ЭВМ. Так, в работах<sup>52,53</sup> рассматривалось окисление меди под действием непрерывного излучения  $\text{CO}_2$ -лазера и были получены хорошо совпадающие с экспериментом зависимости  $T(t)$ ,  $A(T)$  и др. Более сложная задача решалась в<sup>62</sup>, где рассматривался нагрев медной мишени в воздухе под действием непрерывного излучения ИАГ-лазера ( $\lambda = 1,06$  мкм). Как оказалось, в этом случае на динамику нагрева влияет не только слой закиси меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ , но и окиси меди  $\text{CuO}$ . В<sup>62</sup> для поглощательной способности двухслойной системы  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  использовалась точная формула:

$$\begin{aligned} A(x, y) &= 1 - |R(x, y)|^2, \quad R(x, y) = \frac{r_{12} \exp(-2i\psi_1) + r}{\exp(-2i\psi_1) + r_{12}r}, \quad (3.22) \\ r &= \frac{r_{23} \exp(-2i\psi_2) + r_{34}}{\exp(-2i\psi_2) + r_{23}r_{34}}, \quad r_{23} = \frac{r_{12} - r_{13}}{r_{12}r_{13} - 1}, \quad r_{34} = \frac{r_{13} - r_{14}}{r_{13}r_{14} - 1}, \\ \psi_{1,2} &= \frac{2\pi}{\lambda} x_{1,2} \sqrt{\varepsilon_{1,2}}, \quad \sqrt{\varepsilon_k} = n_k + i\kappa_k \quad (k = 0, 1, 2), \\ x_1 &= x, \quad x_2 = y, \quad r_{12} = \frac{1 - \sqrt{\varepsilon_1}}{1 + \sqrt{\varepsilon_1}}, \quad r_{13} = \frac{1 - \sqrt{\varepsilon_2}}{1 + \sqrt{\varepsilon_2}}, \\ r_{14} &= -1 + \frac{A_0}{2} \left( 1 - i \frac{\kappa_0}{n_0} \right) + \frac{A_0}{2n_0}, \quad A_0 = \frac{4n_0}{(1 + n_0)^2 + \kappa_0^2}, \end{aligned}$$

где  $x$  — толщина слоя  $\text{CuO}$ ,  $y$  — слоя  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

В качестве уравнений кинетики двухслойного окисления использовались уравнения Вагнера — Валенси<sup>31</sup>:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= 2 \frac{d_1(T)}{x} - \mu \frac{d_2(T)}{y}, \quad x|_{t=0} = x_{in}, \\ \frac{dy}{dt} &= \frac{d_2(T)}{y} - \frac{1}{\mu} \frac{d_1(T)}{x}, \quad y|_{t=0} = y_{in}, \\ d_1(T) &= d_{10} \exp\left(-\frac{T_1}{T}\right), \quad d_2(T) = d_{20} \exp\left(-\frac{T_2}{T}\right), \\ \mu &= V_x/V_y, \end{aligned} \quad (3.23)$$

где  $V_x$ ,  $V_y$  — удельные объемы окислов  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  соответственно \*).

Оказалось, что в динамике нагрева таких систем проявляется двойная интерференционная картина изменения поглотательной способности — «высокочастотные» интерференционные осцилляции, обусловленные

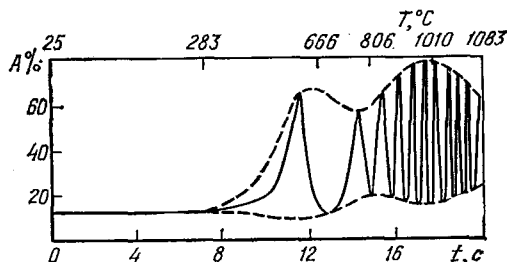


Рис. 8. Теоретическая зависимость изменения поглотательной способности медной мишени со временем при нагреве ее в воздухе непрерывным излучением YAG-лазер. ( $\lambda = 1,06$  мкм) <sup>62</sup>.

окислом  $\text{Cu}_2\text{O}$ , промодулированы «низкочастотными» осцилляциями, обусловленными ростом окисла  $\text{CuO}$  (рис. 8). Это явление также наблюдалось нами в <sup>62</sup> экспериментально.

В работе <sup>63</sup> рассматривалась динамика нагрева медной мишени импульсно-периодическим излучением  $\text{CO}_2$ -лазера. При этом вместо уравнения теплового баланса (типа (3.6)) решалось одномерное уравнение теплопроводности. Результаты расчетов работ <sup>52, 53, 62, 63</sup> показали, что рассмотренные теоретические модели с хорошей точностью описывают реальные эксперименты во всем диапазоне температур — от комнатной до температуры плавления.

Интерференционные явления присущи не только гетерогенным, но и гомогенным реакциям. Рассмотрим простейшую систему: на однородную химически активную среду, ограниченную параллельными плоскостями (например, кювета с тонкими прозрачными окнами) падает нормально к поверхности лазерное излучение. В процессе химической реакции происходит непрерывное изменение концентрации исходного вещества и продукта реакции и, вследствие этого, изменение диэлектрической проницаемости смеси реагентов. В ряде случаев диэлектрическая проницаемость такой смеси определяется формулой Лоренца — Лорентца <sup>64</sup>:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = (1 - c) \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} + c \frac{\epsilon_2 - 1}{\epsilon_2 + 2}, \quad (3.24)$$

где  $\epsilon$ ,  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  — диэлектрическая проницаемость смеси, исходного вещества и продукта реакции, соответственно,  $c$  — концентрация продукта реакции. Если  $|\epsilon_1 - \epsilon_2| \ll 1$ , то из (3.24) следует линейная зависимость

$$\epsilon = \epsilon_1 + c (\epsilon_2 - \epsilon_1). \quad (3.25)$$

\*) В изотермических условиях из (3.23) следует формула Валенси <sup>31</sup>

$$\frac{x}{y} = u_0 = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\nu}{\mu} - \mu \right) + \sqrt{\left( \frac{\nu}{\mu} - \mu \right)^2 + 8\nu} \right], \quad \nu = d_1(T)/d_2(T)$$

Время релаксации к соотношению  $x/y = u_0$  определяется формулой <sup>62</sup> (ср. (2.6), (2.8))

$$\frac{x}{y} = u_0 + \delta(t), \quad |\delta| \ll u_0, \quad \delta|_{t=0} = \delta_0, \quad \delta = \delta_0 \exp \left( -\frac{d_2 R}{\mu u_0} \int_0^t \frac{dt}{y^2} \right),$$

$$R = \sqrt{(\nu - \mu^2)^2 + 8\mu^2\nu}.$$

Подставляя (3.24) или (3.25) в формулу для поглощательной способности плоскопараллельного слоя вещества, легко найти условия, при которых в ходе химической реакции будут наблюдаться интерференционные осцилляции поглощательной способности. Действительно, для  $A$  можно написать выражение <sup>60</sup>

$$\left. \begin{aligned} A &= 1 - |r|^2 - |d|^2, \quad r = \frac{r_{12}(e^{-2i\psi} - 1)}{e^{-2i\psi} - r_{12}^2}, \\ d &= \frac{(1 - r_{12}^2)e^{-i\psi}}{e^{-2i\psi} - r_{12}^2}, \quad r_{12} = \frac{1 - \sqrt{\varepsilon}}{1 + \sqrt{\varepsilon}}, \\ \psi &= \frac{2\pi x}{\lambda} \sqrt{\varepsilon}, \quad \sqrt{\varepsilon} = n + i\kappa, \end{aligned} \right\} \quad (3.26)$$

где  $r$  и  $d$  — амплитудные коэффициенты отражения и прохождения излучения,  $x$  — толщина среды.

Для слабопоглощающих систем ( $\alpha x \ll 1$ ,  $\alpha\lambda \ll 1$ ,  $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$ ) из (3.26) получается приближенная формула <sup>65</sup>

$$A = 2\kappa \frac{(1+n^2)\beta x + (n^2-1)\sin\beta x}{4n^2 + (1-n^2)^2 \sin^2(\beta x/2)}, \quad \beta = \frac{4\pi n}{\lambda}. \quad (3.27)$$

Из (3.27), (3.25) видно, что интерференционные осцилляции поглощательной способности имеют место, когда

$$\Delta c |n_2 - n_1| \gtrsim \frac{\lambda}{2x}, \quad (3.28)$$

где  $\Delta c$  — изменение концентрации в ходе химической реакции,  $n_1$ ,  $n_2$  — показатель преломления исходного вещества и продукта реакции, соответственно.

Интерференционные осцилляции могут появляться также вследствие термооптического расширения вещества <sup>65,66</sup> и т. д. В частности, в работе <sup>67</sup> были обнаружены интерференционные изменения характеристик рассеяния лазерного света при термооптическом расширении слабопоглощающей сферической области.

### в) Самостабилизирующиеся процессы

В этом параграфе мы рассмотрим случай систем с отрицательной обратной связью. Такой тип обратной связи наблюдается в ряде реакций восстановления металла из окислов <sup>68,69</sup>, нитридов и др. соединений, в реакциях разложения формиата меди <sup>7</sup> и формиатов других металлов, еще в целом ряде реакций, протекающих под действием ИК-лазерного излучения. Во всех этих случаях наблюдается заметное уменьшение поглощательной способности системы в процессе химической реакции. Отличительным свойством систем с отрицательной обратной связью является их способность к самостабилизации химического процесса.

В качестве примера рассмотрим процесс восстановления металла из окисла под действием излучения  $\text{CO}_2$ -лазера. Если речь идет о тонких слоях восстановленного металла, то кинетическую зависимость с хорошей точностью можно считать линейной <sup>13</sup>, т. е. кинетика роста таких слоев задается уравнением

$$\frac{dx}{dt} = v \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right). \quad (3.29)$$

Поглощательная способность слоистой системы «окисел + металлическая пленка» дается формулой (3.15), в которой следует поменять места  $r_{12}$  и  $r_{13}$ . Разложение типа (3.16) для малых толщин металлической

пленки (в случае  $\kappa \ll 1$ ,  $A_0 \ll 1$ ) дает

$$A(x) = A_* - bx, \quad A_* = \frac{4n}{(1+n)^2}, \quad b = \frac{64\pi}{\lambda A_0^2} \frac{n-1}{(n+1)^3}, \quad (3.30)$$

где  $A_*$  — поглощательная способность чистого окисла.

Динамика лазерного нагрева такой мишени в атмосфере водорода будет описываться уравнениями типа (3.6) с заменой соответствующих выражений на (3.29), (3.30). Если в этих уравнениях перейти к безразмерным переменным типа (3.7), где

$$\mu = \frac{Pbm\kappa v}{T_0(\eta s)^2}, \quad (3.31)$$

то для безразмерной температуры  $y$  получим дифференциальное уравнение

$$\frac{d^2 y}{d\tau^2} + \frac{dy}{d\tau} = -\mu \exp\left(-\frac{1}{y}\right),$$

$$y|_{\tau=0} = y_{\text{in}}, \quad \frac{dy}{d\tau}\bigg|_{\tau=0} = y_0 - y_{\text{in}}. \quad (3.32)$$

Это уравнение отличается от (3.8) только знаком перед  $\mu$ . Примеры численного решения уравнения (3.32) представлены на рис. 9.

Как видно из рис. 9 после активации реакции и появления на поверхности хорошо отражающей излучение металлической пленки, температура мишени начинает быстро падать. В качестве времени активации реакции в этом случае удобно брать момент, в который  $(dy/d\tau)|_{\tau=\tau_a} = 0$ .

Ограничиваясь, аналогично (3.9), первой итерацией

$$y^{(0)} = y_0 + (y_{\text{in}} - y_0) \exp(-\tau),$$

$$y = y^{(0)} - \mu \int_0^\tau [1 - \exp(\tau_1 - \tau)] \exp\left(-\frac{1}{y^{(0)}(\tau_1)}\right) d\tau_1 \quad (3.33)$$

получим уравнение для определения  $\tau$  (ср. (3.10))

$$\frac{e^{-\Phi}}{\Phi} + \text{Ei}(-\Phi) = \frac{y_0^2}{\mu} \exp\left(\frac{1}{y_0}\right), \quad \Phi = \frac{1}{y} - \frac{1}{y_0}. \quad (3.34)$$

Аналогично (3.11) получаем формулы для случаев быстрой активации ( $\Phi \gg 1$ ) и квазистационарного процесса ( $\Phi \ll 1$ ):

$$\tau_a = \frac{1}{y_0 - y_{\text{in}}} \left[ \ln^{-1}\left(\frac{\mu}{y_0^2}\right) - y_{\text{in}} \right], \quad \Phi \gg 1,$$

$$\tau_a = \ln \left[ \frac{y_0 - y_{\text{in}}}{\mu} \exp\left(\frac{1}{y_0}\right) \right], \quad \Phi \ll 1. \quad (3.35)$$

Отметим, что при переходе от линейного к параболическому закону восстановления металла, т. е. для больших толщин металлической пленки, в разложении  $A(x)$  по степеням  $x/\lambda$  более существенным, чем линейный, становится квадратичный член разложения. При этом вид уравнения (3.32) и, соответственно, формул (3.35) сохраняется, изменяется лишь выражение для  $\mu$  ((3.31) или (3.7)).

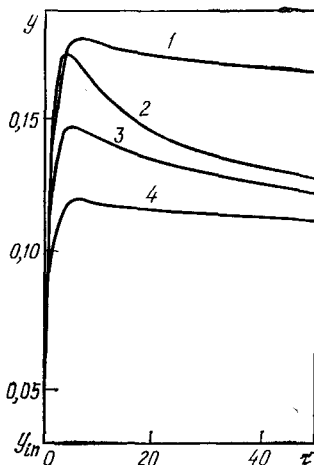


Рис. 9. Примеры численного решения уравнения (3.32).  $y_{\text{in}} = 0,03$ . Кривая 1 —  $\mu = 0,1$ ,  $y_0 = 0,18$ ; 2 —  $\mu = 1$ ,  $y_0 = 0,18$ ; 3 —  $\mu = 1$ ,  $y_0 = 0,15$ ; 4 —  $\mu = 1$ ,  $y_0 = 0,12$ .

Если теперь посмотреть, каким образом изменяется со временем толщина слоя восстановленного металла (рис. 10), то можно увидеть, что, начиная с некоторого момента времени после активации реакции, эта толщина меняется крайне незначительно, т. е. интегральный выход реакции определяется, в основном, мощностью, а не энергией падающего лазерного излучения. Это обстоятельство мы и имели в виду, говоря о способности системы к самостабилизации.

В заключение этого параграфа отметим, что указанные процессы могут идти либо рассмотренным активационным образом (температура

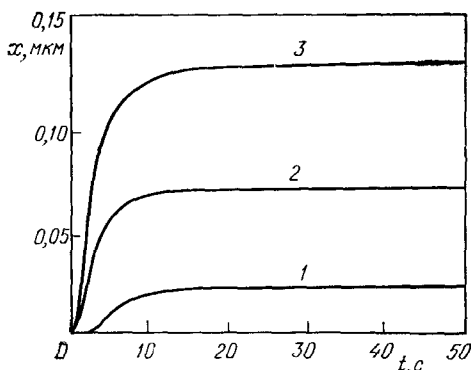


Рис. 10. Теоретическая зависимость толщины восстановленного слоя меди от времени при нагреве закиси меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  в атмосфере водорода  $\text{H}_2$  под действием непрерывного излучения  $\text{CO}_2$ -лазера.

Численно решались линейные уравнения кинетики восстановления и уравнение теплопроводности с использованием точной формулы для поглощательной способности  $A(x)$  и следующих значений параметров: масса мишени  $m = 50$  мг,  $v = 10^4$  мкм/с,  $T_0 = 10^4$  К. Значения мощности лазерного излучения  $P$  (Вт) = 1 (1), 3 (2) и 5 (3).

имеет локальный максимум), либо безактивационным образом (температура монотонно увеличивается до стационарной  $y = y_{st}$ ). Какой из типов процесса реализуется в каждом конкретном случае, зависит от соотношения характерного времени установления температуры мишени ( $\tau \sim 1$ ) и времени активации химической реакции  $\tau = \tau_a$ . Выражения (3.35) имеют место лишь в тех случаях, когда  $\tau_a > 1$  («умеренная» и малая мощность лазерного излучения) и процесс идет активационным образом.

#### г) Д и ф ф у з и о н н ы е п р о ц е с с ы в г е т е р о г е н н ы х р е а к ц и я х

Как уже упоминалось выше, на ход гетерогенных реакций оказывает влияние целая совокупность последовательных физико-химических процессов, самый медленный из которых определяет суммарную скорость реакции. Например, в реакциях гетерогенного окисления металлов скорость реакции часто лимитируется процессами диффузии реагентов через слой окисла, пространственно разделяющий компоненты реакции<sup>13,31</sup>.

Эти процессы нехимического происхождения, с одной стороны, могут оказывать сильное влияние на динамику протекания химической реакции, а с другой стороны, могут иметь черты, сближающие их с термохимическими процессами. Последнее обстоятельство связано с установлением обратной связи между степенями свободы, характеризующими кинетику процесса, и температурой.

В этом параграфе мы рассмотрим два диффузионных процесса<sup>45,46,70,71</sup>, в которых такая обратная связь устанавливается за счет влияния пространственного распределения концентрации какого-либо компонента на поглощательные характеристики системы и за счет температурной зависимости коэффициента диффузии этого компонента

$$D(T) = D_0 \exp \left( -\frac{T_0}{T} \right). \quad (3.36)$$



Рассмотрим случай систем, в которых изменение температуры описывается обыкновенным дифференциальным уравнением теплового баланса (типа (3.6)).

Теоретическое описание таких систем будет основано на совместном решении системы: уравнения теплового баланса, уравнения диффузии для нахождения пространственного распределения концентрации диффундирующего вещества и уравнения Максвелла для определения импеданса поверхности с неоднородным распределением диффундирующего компонента по глубине вещества.

Среди рассмотренных в литературе задач такого рода можно указать на задачу о диффузионной лазерной очистке<sup>52,45,46</sup>, задачу о растворении кислорода в поверхностном слое металла<sup>45,46,70</sup>, задачу о диффузионном насыщении поверхностного слоя металла легирующими добавками<sup>46</sup>, а также на диффузионную модель термохимического разложения полупроводниковых материалов сложного состава<sup>71</sup>. В связи с идейной общностью этих задач остановимся только на двух из них.

Первая задача связана с процессом растворения кислорода в поверхностном слое титана при его нагреве в воздухе непрерывным излучением СО<sub>2</sub>-лазера. В работе<sup>70</sup>, исходя из анализа экспериментальных результатов и на основании теоретических оценок, было показано, что такой процесс предшествует процессу образования окисной пленки. В результате диффузии кислорода воздуха в скин-слой металла происходит усиление примесного рассеяния электронов и уменьшение их подвижности. За счет этого может произойти заметное увеличение поглощательной способности.

Распределение концентрации микропримесей находится из решения уравнения диффузии

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 N}{\partial z^2} \quad (z > 0), \quad N(z, t) \Big|_{z=0} = 0, \quad N \Big|_{z=0} = N_0, \quad N \Big|_{z \rightarrow \infty} = 0. \quad (3.37)$$

Это решение есть

$$N(z, t) = N_0 \left[ 1 - \Phi \left( \frac{z}{2\sqrt{\theta}} \right) \right], \quad \theta = D_0 \int_0^t \exp \left( -\frac{T_0}{T(\tau)} \right) d\tau, \quad (3.38)$$

где  $\Phi(x)$  — интеграл ошибок.

Вычисляя с помощью распределения (3.38) поверхностный импеданс металла (это делается с помощью методики, изложенной в<sup>72</sup>, см. также<sup>46</sup>), можно затем определить поглощательную способность металла  $A_0$ . В случае слабо-аномального скин-эффекта в<sup>45,46</sup> было получено следующее приближенное выражение:

$$A_0(t) \approx \begin{cases} A_{01} + (A_{02} - A_{01}) y, & 0 \leq y \leq \frac{\sqrt{\pi} - 1}{\sqrt{\pi}}, \\ A_{02} + \frac{A_{01} - A_{02}}{\pi \{y + [(2 - \sqrt{\pi}) / \sqrt{\pi}]\}}, & y > \frac{\sqrt{\pi} - 1}{\sqrt{\pi}}, \end{cases} \quad y = \frac{1}{\delta_0} \sqrt{\frac{\theta}{\pi}}, \quad (3.39)$$

где  $\delta_0$  — толщина скин-слоя чистого металла,  $A_{01}$  и  $A_{02}$ , соответственно, поглощательные способности чистого титана и титана, предельно насыщенного растворенным кислородом.

Численное решение<sup>45</sup> задачи (3.6) с учетом формулы (3.39) приводит к зависимости  $A(t)$ , изображенной на рис. 11. Такой вид хорошо согла-

соединения с экспериментальными кривыми, полученными в работах <sup>70,73</sup>. Первый подъем поглощения  $A(t)$  на рис. 11 связан с процессом диффузионного насыщения поверхности металла кислородом, а второй — с образованием химического соединения (окислением титана).

Вторая задача, на которой мы остановимся, связана с термическим разложением GaAs. В одной из моделей этого процесса <sup>71</sup> предполагается, что при достижении температуры разложения  $T_D$  происходит испарение мышьяка, причем скорость испарения лимитируется диффузией мышьяка

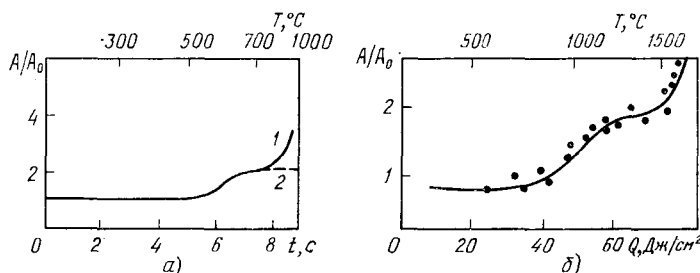


Рис. 11. а) Теоретическая зависимость изменения поглощательной способности термически тонкой пластины из титана при ее нагреве в воздухе непрерывным излучением  $\text{CO}_2$ -лазера (масса мишени  $m = 50$  мг, мощность падающего излучения  $P = 20$  Вт; кривая 1 — описывает изменение  $A$  с учетом диффузионного и окислительного механизмов, штриховая кривая 2 — только диффузионного механизма <sup>45</sup>); б) экспериментальная зависимость изменения поглощательной способности  $A/A_0$  на длине волны 10,6 мкм при нагреве титановой фольги толщиной 50 мкм в воздухе излучением неодимового лазера ( $\lambda = 1,06$  мкм) <sup>70</sup>.

из объема среды по вакансиям и междоузлиям. При этом также считается, что в среде появляется дополнительное поглощение, пропорциональное дефициту легучего компонента,

$$\alpha(z, t) = \alpha_0 \left[ 1 - \frac{N(z, t)}{N_0} \right],$$

$$N(z, t)|_{t=0} = N(z, t)|_{z \rightarrow \infty} = N_0, \quad N(z, t)|_{z=0} = 0, \quad (3.40)$$

$N(z, t)$  — концентрация мышьяка на глубине  $z$  в момент времени  $t$ ,  $N_0$  — начальное значение концентрации мышьяка.

В задаче предполагается, что толщина диффузионного слоя много меньше толщины прогретого слоя. Поэтому уравнение диффузии решается с граничными условиями (3.40) и коэффициентом диффузии (3.36)  $D = D(T_s)$ ,  $T_s = T(z = 0, t)$ . Имеем (ср. (3.38))

$$N(z, t) = N_0 \Phi \left( \frac{z}{2\sqrt{\theta}} \right), \quad \theta = D_0 \int_0^t \exp \left( -\frac{T_0}{T_s(\tau)} \right) d\tau. \quad (3.41)$$

Далее дополнительное поглощение рассматривается как поверхностное с поглощательной способностью

$$A_1(t) = \int_0^\infty \alpha(z, t) dz = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \alpha_0 \sqrt{\theta(T_s)}. \quad (3.42)$$

Считается, что на поверхности материала имеется слой затравочной неоднородности, обеспечивающий начальное поверхностное поглощение излучения с поглощательной способностью  $A_0 \ll 1$ . С учетом начального и дополнительного поглощений можно получить интегральное уравнение

для температуры поверхности  $T_s$  полупроводника:

$$T_s(t) = T_{in} + \frac{2I_0 A_0 \sqrt{at}}{\pi k} + \frac{\sqrt{a} I_0}{\sqrt{\pi} k} \int_0^t \frac{A_1(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau, \quad (3.43)$$

где  $k$ ,  $a$  — коэффициенты тепло- и температуропроводности вещества, соответственно,  $I_0$  — плотность падающего светового потока. Решая (3.43), из условия  $(d^2 T_s / dt^2)|_{t=t_a} = 0$  в определенных приближениях<sup>71</sup> можно определить время активации реакции  $t_a$  и температуру  $T_*$ , при которой развивается термохимическая неустойчивость  $T_* = T_s(t = t_a)$ :

$$T_* \approx T_0 \left\{ 2 \ln \left[ \frac{\sqrt{\pi}}{2 \sqrt{e}} \sqrt{\frac{D_0}{a} \frac{k \alpha_0 T_0}{T_0 A_0^2}} \right] \right\}^{-1}, \quad t_a \approx \frac{\pi k T_*}{4 a I_0^2 A_0^2}. \quad (3.44)$$

#### д) Реакции с непрерывным изменением стехиометрического состава

В ходе термохимических реакций могут иметь место две ситуации: 1) когда различные продукты реакции образуют слой с достаточно четко очерченными границами и 2) когда границы между слоями сильно размыты (или вообще отсутствуют, как в гомогенных реакциях). В гетерогенных реакциях первая ситуация характерна, например, для окисления меди с образованием слоистой структуры  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ <sup>31</sup>, а вторая — окисления титана, когда размеры переходных областей между различными окислами и металлом ( $\text{TiO}_2/\text{T}_2\text{O}_3/\text{TiO}/\text{Ti}$ ) оказываются порядка толщины самих слоев окислов<sup>74</sup>. Структура таких переходных слоев может оказывать влияние на поглощательные характеристики системы и, соответственно, на динамику термохимического процесса, стимулируемого лазерным излучением.

В этом параграфе мы рассмотрим особенности термохимических реакций при непрерывном изменении стехиометрического состава среды.

Одним из таких процессов является процесс окисления сплавов в воздухе под действием лазерного излучения<sup>75</sup>. Специфика изменения оптических свойств такой системы обусловлена тем, что поглощательная способность сплава изменяется немонотонным образом при изменении соотношения между его компонентами. Вследствие различной скорости окисления компонентов и соответствующего обеднения поверхностного слоя

одним из элементов поглощательная способность может возрастать или убывать в зависимости от начального соотношения между компонентами<sup>75</sup>. В работе<sup>75</sup> экспериментально исследовалось окисление стали X18H10T в воздухе под действием импульса свободной генерации неодимового лазера. Далее измерялась поглощательная способность сплава на длине волны 10,6 мкм и анализировался состав окислов и приповерхностных слоев сплава методом рентгеноэлектронной спектроскопии в сочетании с послойным травлением. На рис. 12 приведено найденное таким обра-

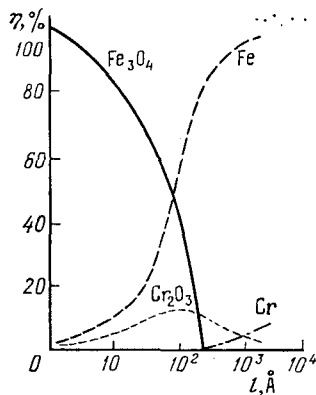


Рис. 12. Экспериментальная зависимость распределения различных соединений по глубине окисной пленки вблизи поверхности сплава (стали X18H10T) толщиной 100 мкм, облученной в воздухе импульсом свободной генерации неодимового лазера.

Длительность импульса  $\tau = 1,3$  мс. Максимальная температура мишени достигала  $T \approx 450^\circ \text{C}$ <sup>76</sup>.

зом распределение различных соединений в поверхностном слое. Используя эти результаты и данные по удельному электросопротивлению тройного сплава Fe — Ni — Cr, можно оценить изменение поглотательной способности вещества, обусловленное обеднением поверхностного слоя хромом (при одновременном обогащении никелем). В работе <sup>75</sup> было показано, что в данной ситуации поглотательная способность стали падает. Рассмотренный в <sup>75</sup> механизм может объяснять снижение поглотательной способности ряда металлов на начальном участке их нагрева наряду с диффузионными процессами удаления микропримесей из поверхностного слоя (эффектом «лазерной очистки» <sup>45,46</sup>).

Другим важным примером реакций с непрерывным изменением стехиометрического состава являются гомогенные процессы, такие как полимеризация, фотостарение полимеров, полимидизация и др. В таких процессах могут устанавливаться различные виды тепловой обратной связи, в зависимости от знака которой в системе либо развивается термохимическая неустойчивость, либо происходит самостабилизация процесса, либо реализуется более сложная динамика (автоколебания, стохастический режим протекания реакции и т. д.). Некоторые из видов такой динамики будут рассмотрены ниже.

#### е) Динамика процессов лазерного горения

В системах, в которых протекают экзотермические реакции, обязательно присутствует положительная тепловая обратная связь чисто химического происхождения. Такая связь уже сама по себе способна приводить к тепловой неустойчивости процесса — воспламенению вещества. В качестве примера процессов такого рода можно привести задачу о воспламенении металлических порошков в потоке нагретого окислителя <sup>76</sup>. Специфика же лазерного воспламенения вещества, как указывалось в <sup>77-78</sup>, состоит во взаимодействии двух видов тепловой обратной связи в системе — «химической» и «лазерной» \*). Кроме того, лазерное воспламенение отличается многообразием сопутствующих явлений. Отметим, что интерес, проявляемый к процессам лазерного горения, связан не только с научным, но и прикладным значением таких исследований — достаточно упомянуть задачи газолазерной обработки материалов <sup>7,81</sup>.

Процесс развития термохимической неустойчивости в рассматриваемых системах протекает более энергично, чем в случае термонеutralных реакций, сопровождается резким повышением светимости пятна облучения (появлением «пламени») и четко фиксируется на осциллограммах темпа нагрева (всплеск производной, рис. 13).

Интересным проявлением обратной связи, обусловленной изменением мощности поглощаемого лазерного излучения, является зависимость времени воспламенения металла от угла падения и поляризации излучения <sup>44</sup> (рис. 14). Эффект связан с сильным поглощением излучения, поляризованного в плоскости падения, вблизи угла Брюстера. В процессе роста окисной пленки положение угла Брюстера слоистой системы «металл + окисел» непрерывно меняется от угла Брюстера металла

$$\theta_m \approx \frac{1}{2} \left( \pi - \frac{A_0}{\sqrt{2}} \right)$$

до угла Брюстера окисла

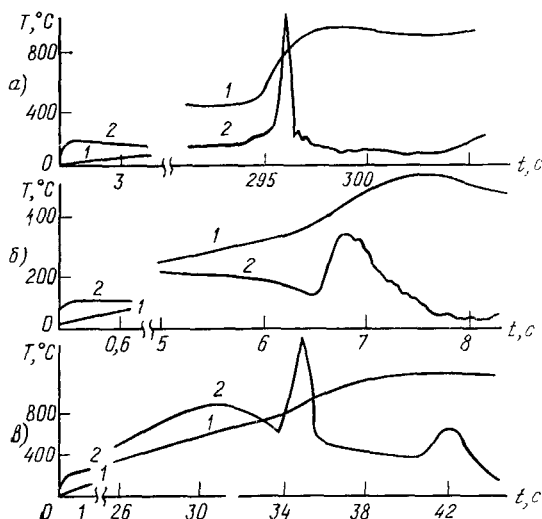
$$\theta_0 \approx \arccos(n^2 + 1)^{-1/2}$$

\*) Сильное изменение поглотательной способности металлов в процессе их лазерного воспламенения отмечалось также в работах <sup>51,79,80</sup>.

(выражение для  $\theta_0$  приведено для случая  $\kappa = 0$ ), где  $n$  — показатель преломления окисла,  $A_0$  — поглощательная способность металла ( $A_0 \ll 1$ ).

Рис. 13. Экспериментальные осциллограммы сигналов температуры  $T(t)$  (1) и ее производной  $dT/dt$  (2), полученные в процессе воспламенения металлов в воздухе под действием непрерывного излучения  $\text{CO}_2$ -лазера с мощностью  $P \approx 20$  Вт.

а) Магний, масса мишени  $m = 64,7$  мг; б) цинк,  $m = 133,8$  мг; в) вольфрам,  $m = 118$  мг <sup>78</sup>.



В результате существует оптимальный угол, при котором лазерное воспламенение металла осуществляется с наименьшими энергозатратами.

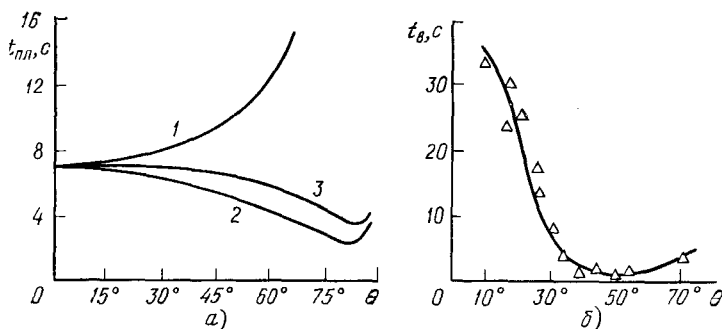


Рис. 14. Теоретическая (а) и экспериментальная (б) зависимости характерного времени нагрева металлических мишеней в воздухе от угла падения излучения  $\text{CO}_2$ -лазера <sup>44</sup>.

а) Нагрев медной мишени ( $m = 0,7$  г) до температуры плавления (мощность излучения  $P = 1$  кВт, излучение поляризовано перпендикулярно (1) и параллельно (2) плоскости падения, 3 — неполяризованное излучение; б) нагрев вольфрамовой пластины толщиной  $h = 0,2$  мм до момента воспламенения, неполяризованное излучение  $P \approx 700$  Вт (диаметр пучка излучения при нормальном падении составлял  $\approx 5$  мм и был много меньше характерных поперечных размеров пластины  $L \approx 5$  см).

Время активации окислительной реакции при наклонном падении излучения определено в работе <sup>44</sup>. Для излучения, поляризованного в плоскости падения, и параболического закона окисления имеем <sup>44</sup>:

$$t_a(\theta) = t_0 \frac{A_0^4 \exp(A_1 \cos \theta / A_0)}{\cos^2 \theta \sin^4 \theta}, \quad t_0 = \frac{4 \sqrt{\pi}}{d} \left( \frac{n^2 \lambda}{16 \pi \kappa A_1} \right)^2, \quad A_1 = \frac{\eta s T_d}{P}. \quad (3.45)$$

Формула (3.45) написана для случая, когда в задаче существенны, в основном, конвективные теплопотери, а углы  $\theta$  падения излучения не

слишком близки к значениям 0 и  $\pi/2$ . Легко увидеть, что величина  $t_a$  имеет минимум при угле падения  $\theta_m$ , который определяется из уравнения

$$\frac{\cos \theta_m \sin^2 \theta_m}{1 - 3 \cos^2 \theta_m} = \frac{2PA_0}{\eta_s T_d}. \quad (3.46)$$

Положение минимума зависит от мощности  $P$  падающего излучения и изменяется от углов, близких к  $\pi/2$  при малых значениях мощности, до угла  $\theta_1 = \arccos(1/\sqrt{3}) \approx 55^\circ$  при  $P \rightarrow \infty$ . Выигрыш в энергозатратах на нагрев металла при оптимальном угле падения может быть весьма

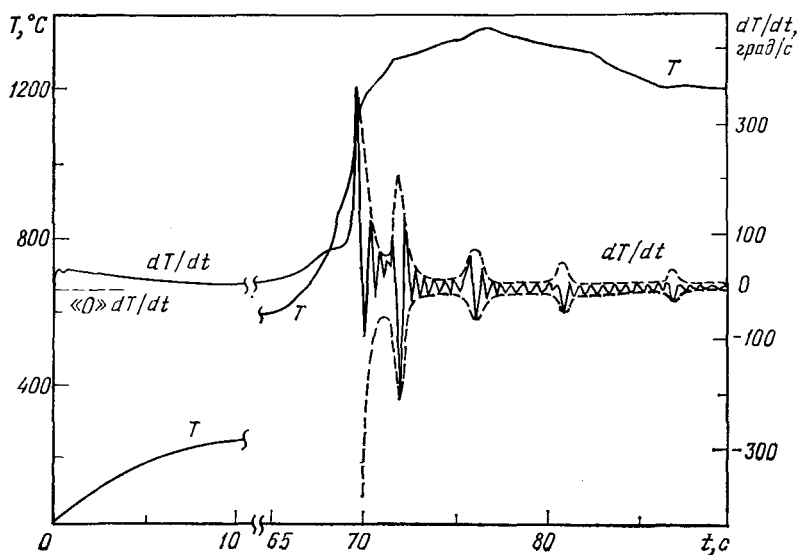


Рис. 15. Экспериментальная зависимость изменения температуры  $T(t)$  и темпа нагрева  $dT/dt$  вольфрамовой мишени ( $m = 188,3$  мг) в воздухе под действием непрерывного излучения  $\text{CO}_2$ -лазера ( $P = 30$  Вт).

На зависимости  $dT/dt$  после момента воспламенения мишени ( $t = 70$  с) видны затухающие автоколебания. Затухание автоколебаний связано с ростом массы мишени в процессе ее окисления<sup>44</sup>.

значительным (см. рис. 14). Отметим, что в экспериментах<sup>44</sup> использовалось неполяризованное излучение, а энергетический выигрыш был обусловлен тем, что увеличение поглощательной способности для излучения, поляризованного в плоскости падения, превосходило уменьшение поглощательной способности для излучения, поляризованного перпендикулярно плоскости падения. Впоследствии в работе<sup>73</sup> были проведены опыты с поляризованным излучением  $\text{CO}_2$ -лазера, которые подтвердили физическую причину возникновения энергетического выигрыша при наклонном падении излучения.

В большинстве рассмотренных в литературе задач по лазерному воспламенению металлов развитие термохимической неустойчивости завершалось либо выходом системы на режим стационарного горения, либо установлением в ней автоколебаний (рис. 15). Если учесть, что в таких системах обычно имеется две степени свободы (температура и толщина окисла), то в соответствии с общими положениями теории нелинейных колебаний и не должно существовать никаких других видов установившихся процессов.

По мере увеличения числа степеней свободы в нелинейных системах возможно появление новых типов движения систем на фазовой плоскости.

В частности, если фазовая траектория системы попадает в область одновременного притяжения двух неустойчивых предельных циклов, то наблюдается стохастическая динамика поведения системы, так называемый «странный аттрактор»<sup>25,82</sup>.

По этой причине могут существенно различаться режимы лазерного горения металлов при равномерной засветке поверхности мишени и при острой фокусировке излучения, когда радиус пятна много меньше размеров мишени. Действительно, в последнем случае существенную роль начинают играть эффекты радиальной теплопроводности. Тогда задача превращается в распределенную, что означает появление в исходной системе

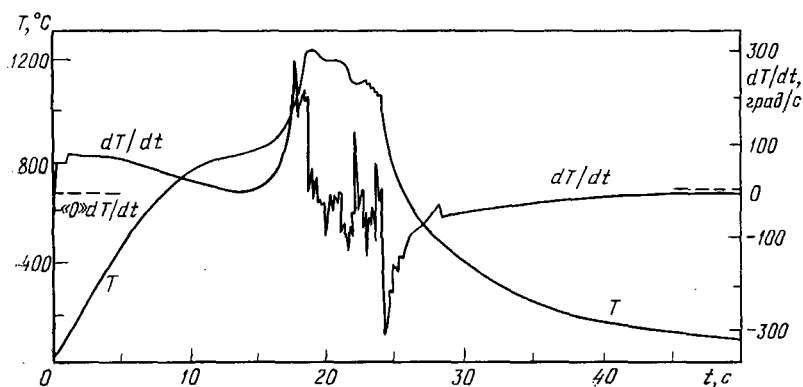


Рис. 16. Экспериментальная осциллограмма сигналов  $T(t)$  и  $dT/dt$ , полученная при острой фокусировке непрерывного излучения  $\text{CO}_2$ -лазера ( $P = 18$  Вт) на титановую мишень ( $m = 50,5$  мг) в воздухе.

После воспламенения мишени ( $t = 17$  с) темп нагрева изменялся случайным образом (производная  $dT/dt$  совершала хаотические колебания). Лазер выключался в момент времени  $t = 24$  с<sup>84</sup>.

более чем двух степеней свободы. Эти степени свободы можно явно выделить, приближенно сводя такую задачу к системе конечного числа обыкновенных дифференциальных уравнений, в простейшем случае — к системе уравнений для температур и толщин окисных слоев в центре и на периферии мишени.

Экспериментально такое изменение динамики лазерного горения исследовалось в работе<sup>83</sup>. При равномерной засветке поверхности титановой мишени непрерывным излучением  $\text{CO}_2$ -лазера наблюдался режим стационарного горения, а при острой фокусировке наблюдался переход к режиму стохастического горения — темп нагрева мишени изменялся случайным образом (рис. 16). Рассмотренная в<sup>83</sup> задача дает важный пример относительно простой физической системы, в которой появляются стохастические колебания. Аналогичные эффекты могут возникать и при лазерном стимулировании гомогенных реакций.

#### ж) Оптимальное лазерное управление химическими реакциями

Задача об управлении химическими реакциями относится к тому кругу физических задач, которые с самого начала носят практическую направленность, поскольку в результате решения таких задач речь должна идти либо об удешевлении химического производства каких-либо веществ, либо о создании новых веществ с какими-то особыми свойствами, сверхчистых материалов и т. д. Поэтому и в лазерной термохимии, кроме отыскания новых физических механизмов оказания направленного действия

лазерного излучения на ход химических реакций, следует также определить предельно возможные границы отклика химически активной среды на такие виды воздействий и исследовать вопрос об оптимальном управлении реакциями. При этом имеется в виду возможность такого выбора параметров излучения, при котором процесс идет по траектории, максимально приближенной к требуемой. Другой подход состоит в определении условий, при которых достигается экстремума какая-либо заранее заданная величина, характеризующая данный процесс, например, максимален массовый выход какого-либо компонента продуктов реакции или минимальны энергозатраты на получение единицы массы образуемого химического соединения и т. д. <sup>84</sup>.

На наш взгляд, основные достоинства лазерной термохимии должны проявиться именно в тех случаях, когда относительно дорогостоящее лазерное излучение используется не для простого нагрева вещества, а для управления реакцией. В этой связи напомним, что саморегулирующиеся устойчивые процессы в химической технологии весьма часто по тем или иным причинам оказываются невыгодными. В частности, можно сослаться на приведенный в <sup>12</sup> пример процессов мягкого окисления органических веществ: на нижнем устойчивом режиме скорость реакций недопустимо мала, а на верхнем устойчивом — велик выход нежелательных продуктов глубокого окисления (углекислого газа и воды). Для получения максимального выхода ценных продуктов неполного окисления следует научиться проводить подобные процессы на среднем, неустойчивом, температурном режиме. Эта задача вполне может быть решена с помощью лазерного управления процессом.

Другим примером задачи оптимального управления термохимическими реакциями, является практически важная задача о минимизации энергозатрат на нагрев металлов в окислительной среде лазерным излучением. Минимизация энергозатрат является одной из наиболее распространенных постановок оптимальных задач при исследовании процессов лазерной обработки металлов <sup>8,81,85</sup>. Оптимальный режим соответствует наилучшему по энергозатратам соотношению между конкурирующими факторами: ростом поглощательной способности мишени в процессе роста окисной пленки и увеличению теплопотерь при увеличении длительности нагрева.

Некоторые аспекты этой задачи были рассмотрены в работах <sup>44,63,84-87</sup>, где были найдены оптимальная длина волны <sup>86</sup>, оптимальный угол падения излучения (см. (3.46)) <sup>44</sup>, оптимальная мощность <sup>87</sup> непрерывного лазерного излучения. При заданной временной форме импульса исследованы возможности оптимизации для основных режимов воздействия существующих лазерных устройств (непрерывного <sup>87</sup>, импульсного <sup>84</sup>, импульсно-периодического <sup>63</sup>). Однако истинный минимум энергозатрат реализуется при некоторой сложной временной форме лазерного импульса, которая может быть найдена в результате решения задачи теории оптимального управления. Именно, требуется найти такую форму импульса («оптимальное управление»), которая доставляет минимум функционалу энергии при наличии связи <sup>84</sup>:

$$E = \int_0^{t_K} P(\tau) d\tau \rightarrow \min, \quad T(t_K) = T_0 \quad (3.47)$$

( $T_0$  — конечная температура, достигаемая в момент времени  $t_K$ ). При этом оказывается, что оптимальная мощность  $P = P^*(t)$  (дающая минимум функционалу (3.47)) представляет собой совокупность магистрального



и особых управлений (рис. 17), которая с хорошей точностью аппроксимируется комбинированным режимом воздействия излучения (совокупностью непрерывного и импульсного воздействий).

Особый интерес режимы комбинированного воздействия излучения представляют для экзотермических реакций, где можно с их помощью добиваться значительных энергетических выигрышей. Впервые это было продемонстрировано в работе <sup>88</sup>, в которой исследовалось лазерное воспламенение металлов при комбинированном воздействии излучения.

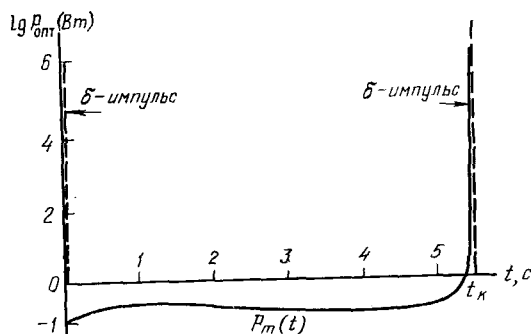


Рис. 17. Вид магистрального участка оптимального режима воздействия излучения  $\text{CO}_2$ -лазера на медную мишень в воздухе, полученный в результате численного решения задачи теории оптимального управления <sup>84</sup> ( $t_k = 5,5$  с,  $T_0 = 1300$  К).

В <sup>88</sup> было показано, что дополнительное воздействие импульса Nd-лазера резко снижает энергозатраты на нагрев титановой фольги в воздухе непрерывным излучением  $\text{CO}_2$ -лазера. Для других режимов облучения и другого сочетания длин волн излучения эффект комбинированного воздействия изучался в работах <sup>89,90</sup>. Эффект «лазерной спички» при вынужденном лазерном горении металлов обсуждался также в работе <sup>78</sup>.

#### 4. ДИНАМИКА ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В РАСПРЕДЕЛЕННЫХ СИСТЕМАХ

До сих пор мы говорили об особенностях протекания термохимических процессов в точечных системах, т. е. в системах с конечным числом степеней свободы, описываемых обыкновенными дифференциальными уравнениями. Однако во многих случаях лазерная термохимия имеет дело с распределенными активными кинетическими системами, характеризующимися бесконечным числом степеней свободы.

Можно выделить два типа таких систем. Первый из них связан с такими процессами переноса, как диффузия, теплопроводность и т. д., и описывается системой параболических уравнений с нелинейными источниками

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = F_i(x_1, \dots, x_n) + \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \sum_{j=1}^n D_{ij} \frac{\partial x_j}{\partial \xi} \right), \quad i = 1, \dots, n, \quad (4.1)$$

здесь  $x_i$  — концентрация веществ или температура среды,  $\xi$  — пространственные переменные,  $D_{ij}$  — коэффициенты диффузии или теплопроводности,  $F_i$  — нелинейные источники.

Другой тип распределенных систем описывается нелинейными уравнениями гиперболического типа и встречается при исследовании процессов распространения лазерного излучения в нелинейных средах.

Возможны также ситуации, когда для адекватного описания процесса следует одновременно использовать уравнения как параболического, так и гиперболического типов.

Качественная теория для таких распределенных систем гораздо сложнее (и менее развита), чем для соответствующих точечных систем. Хотя исследования распределенных задач лазерной термохимии начались лишь в самое последнее время, здесь, как и в случае точечных систем, причину ряда наблюдаемых явлений в определенной мере помогает понять аналогия с уже исследованными распределенными задачами нелинейной оптики, физики плазмы, гидродинамики, биологии и т. д.<sup>91-96</sup>

В этой главе мы будем рассматривать процессы, протекающие в системах типа (4.1). Задачам же распространения лазерного излучения в средах с оптической неоднородностью, обусловленной протеканием химических реакций, посвящена глава 5.

#### а) Особенности развития неустойчивостей в распределенных системах

В связи с тем, что вопросы теории автоволновых процессов в распределенных кинетических системах недавно рассматривались в обзоре<sup>96</sup>, мы ограничимся здесь некоторыми положениями вводного характера, а также дадим ссылки на некоторые не попавшие в<sup>96</sup> работы, которые могут представить интерес для специалистов, работающих в области лазерной термохимии.

Как известно<sup>96</sup>, в системах (4.1) имеется гораздо большее многообразие различных типов неустойчивостей, чем в соответствующих им точечных системах вида

$$\frac{dx_i}{dt} = F_i(x_1, \dots, x_n), \quad i = 1, \dots, n. \quad (4.2)$$

Стационарные решения системы (4.2)  $x_i = x_i^*$  одновременно являются однородными стационарными решениями системы (4.1) с нулевыми граничными условиями второго рода при  $\xi = 0$  и  $\xi = L$ . Вопрос об устойчивости стационарных решений для точечных систем уже рассматривался выше (см. (2.1) — (2.4) и далее). В случае же распределенных систем однородные стационарные состояния могут оказаться неустойчивыми относительно пространственных возмущений вида

$$x_i - x_i^* = \alpha_i \exp \left( \gamma_i t + \frac{i\pi k}{L} \xi \right). \quad (4.3)$$

Для заданного волнового числа  $k/L$  в зависимости от числа неустойчивых корней (т. е. таких, для которых  $\gamma_i > 0$ ) неустойчивости могут быть либо автоколебательного типа — при четном числе корней, либо типа так называемых неустойчивостей Тьюринга, которые приводят к образованию стационарных диссипативных структур — при нечетном числе корней (подробнее см.<sup>96</sup>). Такие диссипативные структуры в «нелазерной» химии исследовались для ряда автокаталитических реакций, где были обнаружены гистерезисы, квазигармонические и контрастные диссипативные структуры<sup>23-25, 96-98</sup>. Метастабильные диссипативные структуры были обнаружены при исследовании нелинейных уравнений теплопроводности<sup>99-101</sup>.

Неустойчивость однородных состояний является лишь одним из многообразных видов реакции распределенных систем на внешние воздействия (возмущение начальных условий). Даже в том «простейшем» случае, когда распределенная система описывается всего одним уравнением типа (4.1), в зависимости от вида функции  $F(x)$  могут реализоваться как пороговый, так и беспороговый режимы самовозбуждения системы, появление стационарного или пульсирующего фронта реакции. Системы такого типа

изучались в связи с многочисленными задачами физики горения<sup>96,102</sup>, исследованием динамики зон активности гетерогенных катализаторов<sup>103,104</sup> и т. д.

Целый ряд автоволновых процессов (синхронные колебания и стоячие волны, генерация квазистохастических волн и т. д.) наблюдался в реакциях Белоусова — Жаботинского<sup>23,96</sup>.

В задачах физики взаимодействия лазерного излучения с веществом некоторые типы распределенных процессов исследовались в работах по тепловому механизму пробоя диэлектриков<sup>105–109</sup>, по исследованию неустойчивости плоского фронта испарения вещества<sup>110</sup>, неустойчивости границы фаз при росте кристалла из переохлажденной жидкости<sup>111</sup> и др. Ряд таких задач недавно рассматривался в обзоре<sup>112</sup>.

В этой главе мы рассмотрим особенности некоторых термохимических процессов в распределенных системах: возникновение диссипативных пространственных структур в задачах лазерного нагрева разлагающихся веществ, задачу о волне поверхностного горения (возникновение поверхностной термохимической неустойчивости), задачу об объемном термохимическом разложении некоторых органических диэлектриков.

#### б) Экранировка поверхности продуктами термического разложения материалов

Как известно, продукты горения органических материалов (частицы сажи, молекулы  $\text{CO}_2$  и т. д.) сильно поглощают излучение с длиной волны  $\lambda = 10,6$  мкм. Это приводит к увеличению энергозатрат на обработку таких материалов, как дерево, текстолит и т. д. излучением  $\text{CO}_2$ -лазера. Можно ослабить экранирующее действие продуктов горения, обдувая зону воздействия излучения потоком газа. Такая задача теоретически рассматривалась в работах<sup>113</sup>. В простейшем случае она описывается системой связанных уравнений — уравнения теплопроводности и уравнения диффузии продуктов разложения в потоке движущегося газа:

$$\begin{cases} \Delta T = 0, & z \leq 0, \\ k \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} = \begin{cases} I(r, \varphi) - \eta(T_s - T_\infty), & r \leq a, \\ -\eta(T_s - T_\infty), & r > a, \end{cases} \\ I(r, \varphi) = I_0 \theta(a - r) \exp \left\{ -\sigma \int_0^\infty n(r, \varphi, z) dz \right\}, \end{cases} \quad (4.4)$$

$$\begin{cases} D \Delta n - v \frac{\partial n}{\partial x} = 0, & z > 0, \quad x = r \cos \varphi, \\ -D \frac{\partial n}{\partial z} \Big|_{z=0} = Q(r, \varphi), \\ Q(r, \varphi) = Q_a \sqrt{\frac{T_a}{T_s}} \exp \left( -\frac{T_a}{T_s} \right), \end{cases} \quad (4.5)$$

где  $T_s = T(r, \varphi, z = 0)$  — температура поверхности,  $D$  — коэффициент диффузии частиц сажи,  $T_\infty$  — температура газового потока,  $n$  — концентрация частиц сажи в газе,  $v$  — скорость движения газа,  $k$  — коэффициент теплопроводности материала,  $I_0$  — начальная плотность потока излучения (при  $z \rightarrow +\infty$ ),  $\sigma$  — сечение поглощения излучения частицей сажи,  $Q(r, \varphi)$  — плотность потока частиц сажи с поверхности. В отличие от обычно рассматриваемой в теории автоволновых процессов связи диф-

ференциальных уравнений через нелинейные источники (см. (4.1)), в данной системе связь уравнений (4.4), (4.5) осуществляется через нелинейные граничные условия.

В системе (4.4), (4.5) удобно перейти к безразмерным переменным и преобразовать ее в систему интегральных уравнений для величин  $I(r, \varphi)$  и  $T_s(r, \varphi)$ :

$$\begin{aligned} \bar{I}(\bar{r}, \varphi) = \exp \left\{ -\frac{\sigma Q_0 a^2}{D} \int_0^1 \bar{r}_1 d\bar{r}_1 \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi_1}{2\pi} \exp \times \right. \\ \left. \times \left[ \frac{va}{2D} (r \cos \varphi - \bar{r}_1 \cos \varphi_1) \right] K_0 \left( \frac{va}{2D} \bar{u} \right) \bar{Q}(\bar{r}, \varphi_1) \right\} \theta(1 - \bar{r}), \quad (4.6) \\ \bar{T}_s(\bar{r}, \varphi) = \bar{T}_\infty + \int_0^1 \bar{r}_1 d\bar{r}_1 \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi_1}{2\pi} \left\{ \frac{1}{\bar{u}} - \frac{\pi \eta a}{2k} \left[ \mathbf{H}_0 \left( \frac{\eta a}{k} \bar{u} \right) - \right. \right. \\ \left. \left. - N_0 \left( \frac{\eta a}{k} \bar{u} \right) \right] \right\} \bar{I}(\bar{r}_1, \varphi_1); \end{aligned}$$

здесь введены обозначения:

$$\left. \begin{aligned} \bar{r} = \frac{r}{a}, \quad \bar{T}_s = \frac{T_s}{T_0}, \quad T_0 = \frac{a I_0}{k}, \quad \bar{Q} = \frac{Q}{Q_0}, \quad Q_0 = Q|_{T=T_0}, \\ \bar{I} = \frac{I}{I_0}, \quad \bar{T}_\infty = \frac{T_\infty}{T_0}, \quad \bar{u} = \frac{u}{a}, \\ u = \sqrt{r^2 + r_1^2 - 2rr_1 \cos(\varphi - \varphi_1)}, \end{aligned} \right\} \quad (4.7)$$

$\mathbf{H}_0$  — функция Струве,  $N_0$  — функция Неймана,  $K_0$  — цилиндрическая функция мнимого аргумента нулевого порядка.

Система (4.6) решалась численно на ЭВМ методом последовательных итераций. Для полной мощности дошедшего до поверхности мишени излучения результат расчетов дал естественный результат (рис. 18) — по мере

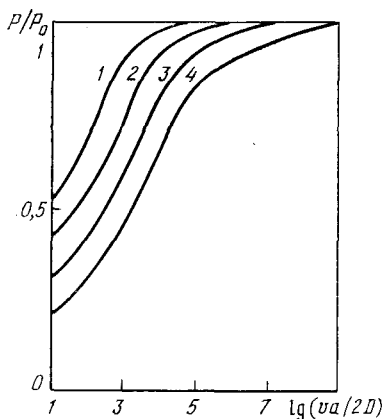


Рис. 18. Теоретическая зависимость мощности излучения, дошедшего до поверхности мишени излучения через поглощающий слой продуктов термического разложения материала.

Значения параметров:  $T_a/T_0 = 10$ ,  $\bar{T}_\infty = 0,1$ ,  $\eta a/k = 0$ ,  $\sigma Q_0 a^2/D = 10^4$  (1),  $10^6$  (2),  $10^8$  (3) и  $10^{10}$  (4).

увеличения скорости обдува мощность увеличивалась. Однако анализ распределения плотности потока излучения по поверхности мишени показал, что, начиная с некоторой скорости обдува, топография функции  $I(r, \varphi)$  претерпевает существенные изменения (рис. 19) вплоть до того момента, пока не происходит полного освобождения области воздействия от экранировки.

Машинный анализ устойчивости таких диссипативных структур проводился с помощью различных вариаций вида нулевой итерации, а сходимость итерационной процедуры проверялась с помощью увеличения

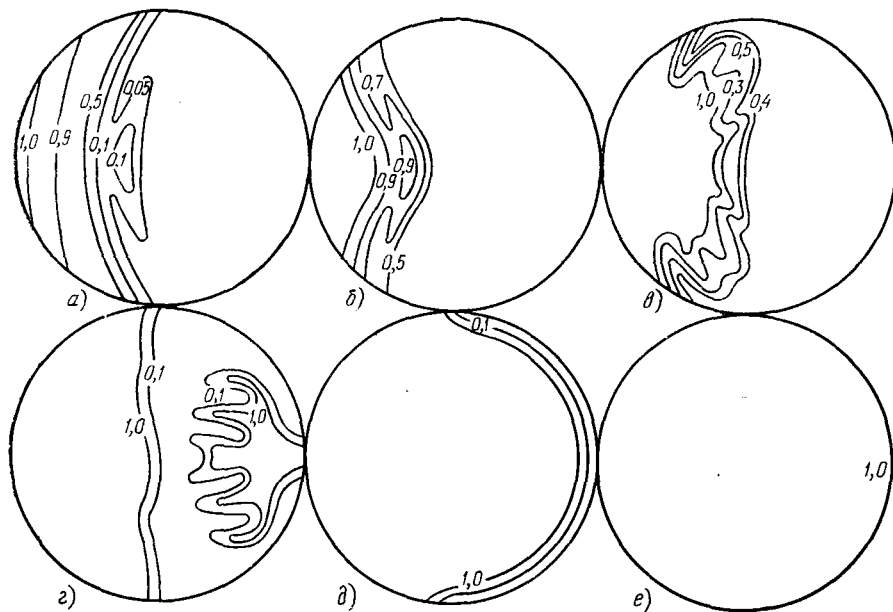


Рис. 19. Распределение плотности потока излучения  $I/I_0$  по площади облучаемой зоны в зависимости от скорости обдува.

$va/2D = 10^1$  (a),  $10^2$  (б),  $10^3$  (в),  $10^4$  (г),  $10^5$  (д),  $10^6$  (е);  $\eta\alpha/k = 0$ ,  $\sigma Q_0 a^2/D = 10^{10} \text{ }^{113}$ .

числа элементов пространственной сетки  $\{\Delta r, \Delta \varphi\}$ , повышения точности вычисления интегралов (4.6) и увеличения числа итераций. В исследованной области изменения этих параметров диссипативные структуры оказались устойчивыми, а итерационная процедура — хорошо сходящейся.

#### в) Поверхностные неустойчивости (волна поверхностного горения)

При воздействии лазерного излучения на мишень, размеры которой больше диаметра пучка, существенную роль начинают играть эффекты теплопроводности. В данном параграфе мы рассмотрим пространственную неустойчивость типа бегущего поверхностного фронта реакции. Такая ситуация характерна для гетерогенных экзотермических реакций, в которых под действием лазерного излучения «затравочная» область реакции порядка размеров пучка в дальнейшем начинает самопроизвольно расширяться, т. е. реакция в точке, находящейся вне зоны прямого действия лазерного излучения, активируется благодаря энерговыделению реакции в других точках и пространственному перераспределению тепла за счет теплопроводности. Поскольку такая задача ранее в литературе не рассматривалась, остановимся на ней более подробно.

Пусть на металлический образец, занимающий полупространство  $r \geq 0$ , падает пучок лазерного излучения радиуса  $r_0$ . Считаем, что на поверхности этого образца протекает экзотермическая окислительная реакция, кинетика которой описывается линейным законом (это справед-

ливо для металлов, окислы которых не образуют компактного покрытия). Для простоты также считаем, что поглощательная способность мишени в процессе роста окисла быстро выходит на свое стационарное значение  $A = \text{const}$ . Изменение температуры мишени при этом описывается следующей нелинейной краевой задачей:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad z > 0, \quad r \geq 0, \\ -k \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} &= AI(r) + \rho W v \exp \left( -\frac{T_d}{T} \right) \Big|_{z=0}, \\ T|_{t=0} &= 0, \quad T \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad \sqrt{r^2 + z^2} \rightarrow \infty \end{aligned} \right\} \quad (4.8)$$

с естественным условием гладкости при  $r = 0$ :  $(\partial T / \partial r)|_{r=0} = 0$ . Здесь  $k$  и  $a$  — коэффициенты тепло- и температуропроводности,  $\rho$  — плотность окисла,  $W$  — удельная теплота энергосвободы окислительной реакции,  $v$  и  $T_d$  — константы линейного закона окисления. Примем, что распределение интенсивности  $I(r)$  имеет гауссовский вид,

$$I(r) = I_0 \exp \left( -\frac{r^2}{r_0^2} \right). \quad (4.9)$$

Как показывает анализ, возникновение в (4.8), (4.9) неустойчивости типа волны поверхностного горения имеет пороговый характер. Границу устойчивости режима локализованного горения относительно величин  $(I_0, r_0)$  можно найти из стационарного решения задачи (4.8). Вне области устойчивости задача (4.8) не допускает стационарных решений.

С учетом гладкости  $T(r, z)$  при  $r = 0$  положим, что при  $z = 0$

$$T(r, 0) \approx T_1 \left( 1 - \frac{r^2}{d^2} \right), \quad r^2 \ll d^2, \quad (4.10)$$

и найдем связь введенных констант  $T_1$  и  $d$  с параметрами задачи. Предварительно заметим, что вблизи оси пучка интенсивность энергосвободы также можно представить в гауссовской форме:

$$I_{\text{ex}} = \rho v W \exp \left( -\frac{T_d}{T} \right) \approx \rho v W \exp \left( -\frac{T_d}{T_1} \right) \exp \left( -\frac{r^2}{b^2} \right), \quad b^2 = d^2 \frac{T_1}{T_d}. \quad (4.11)$$

С учетом (4.9), (4.11) стационарное решение (4.8) можно записать в виде

$$T(r, z = 0) = T_0(r) + T_{\text{ex}}(r), \quad (4.12)$$

где  $T_0(r)$  — температурное поле, обусловленное поглощением энергии лазерного излучения (4.9), а  $T_{\text{ex}}(r)$  — температурное поле, обусловленное экзотермичностью реакции (4.11):

$$\begin{aligned} T_0(r) &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} q T_d \exp \left( -\frac{r^2}{2r_0^2} \right) I_0 \left( \frac{r^2}{2r_0^2} \right), \quad q = \frac{AI_0 r_0}{kT_d}, \\ T_{\text{ex}}(r) &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \mu T_d b \exp \left( -\frac{T_d}{T_1} - \frac{r^2}{2b^2} \right) I_0 \left( \frac{r^2}{2b^2} \right), \quad \mu = \frac{\rho W v r_0}{kT_d}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Разлагая (4.13) вблизи оси пучка по степеням  $r$  и приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях  $r$  в (4.10), (4.12), получаем систему уравнений для  $T_1$  и  $d$ , позволяющую найти зависимость  $T_1(q, \mu)$  и  $d(q, \mu)$ . Эта система имеет действительные решения не при всех значениях  $q$  и  $\mu$ . Исключая из этой системы уравнений величину  $d$ , с учетом появления решения уравнения относительно  $T_1$  получаем в параметрическом виде

уравнение границы области  $(q, \mu)$ , в которой фронт горения не распространяется:

$$\left. \begin{aligned} q &= q_1(x) = \frac{5}{4\sqrt{\pi}} \frac{25}{32} (1-x) \left( \frac{7}{25} + x^2 \right), \\ \mu &= \mu_1(x) = \frac{2}{\pi} \left( \frac{25}{32} \right)^3 (1-x) \left( \frac{7}{25} + x^2 \right)^3 \left( \frac{3}{5} - x \right) \times \\ &\quad \times \exp \left( \frac{16}{5} \frac{1+x}{(7/25)+x^2} \right), \\ T_1 &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} q T_d \frac{32}{25} \frac{1}{1-x^2}. \end{aligned} \right\} \quad (4.14)$$

Если значения  $r_0$  и  $I_0$  попадают в область неустойчивости  $q > q_1(x)$ ,  $\mu > \mu_1(x)$ , стационарных решений уравнения (4.8) не существует, и по поверхности образца распространяется фронт горения. Другими словами, уравнение (4.14) позволяет определить критические значения радиуса пучка  $r_0$  и интенсивности  $I_0$

$$r_{0 \text{ cr}} = \frac{kT_d}{\rho v W} \mu_1(x), \quad I_{0 \text{ cr}} = \frac{\rho v W}{A} \frac{q_1(x)}{\mu_1(x)}, \quad (4.15)$$

т. е. связь  $r_{0 \text{ cr}}(I_{0 \text{ cr}})$ , заданную в параметрическом виде.

На рис. 20 показана граница устойчивости (в безразмерном виде)  $r_0 = f(I_0)$ . Как показывает анализ уравнений (4.8), ниже границы устой-

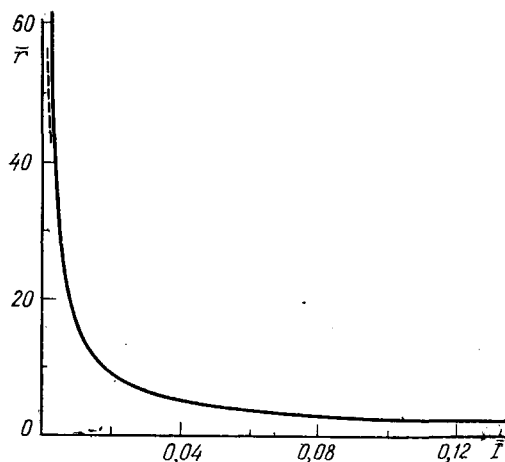


Рис. 20. График границы устойчивости  $(r = (\rho v W / k T_d) r_0, \quad \bar{I} = (A / \rho v W) I_0)$ .

Кривая  $\bar{r}(\bar{I})$  имеет точку самопересечения; положение возникающей при этом «петли» показано штриховой линией (в масштабе рисунка она не различается).

чивости устанавливается стационарное тепловое поле, или происходит воспламенение в области порядка размеров пучка (локализованное горение). Выше границы область течения реакции по истечению некоторого времени активации теряет устойчивость. При этом могут наблюдаться явления типа обострения пространственного профиля температуры (аналогичные рассмотренным в <sup>100,101</sup>).

Отметим, что экспериментально возникновение волны поверхностного горения наблюдалось в работе <sup>80</sup>, где исследовалось лазерное горение вольфрама в воздухе под действием непрерывного излучения  $\text{CO}_2$ -лазера. Излучение с мощностью  $P \approx 1$  кВт фокусировалось в пятно с размерами  $< 1$  мм на скошенный под  $45^\circ$  торец вольфрамового длинного стержня с диаметром  $\sim 1$  см. Первоначально за время  $t_1 < 1$  с происходило воспламенение вольфрама в области порядка размеров пучка, а затем через  $t_2 \gg t_1$  фронт горения почти скачкообразно распространялся на весь торец стержня и даже на его боковую поверхность.

### г) Объемные неустойчивости в распределенных системах

Явления, аналогичные рассмотренным в предыдущем параграфе, могут происходить не только на поверхности, но и в объеме системы. В качестве примера можно сослаться на работу <sup>106</sup>, в которой рассмотрена тепловая модель оптического пробоя диэлектрика с поглощающими микро-неоднородностями. Такая задача описывалась в <sup>106</sup> нелинейным уравнением теплопроводности (коэффициент теплопроводности и коэффициент поглощения лазерного излучения изменялись с температурой  $\sim \exp(-T_0/T)$ ). В таком виде задача имеет большое сходство с известными задачами теплового взрыва. В то же время в этих задачах имеется и существенное различие, связанное с тем, что рассматриваемая задача ставится

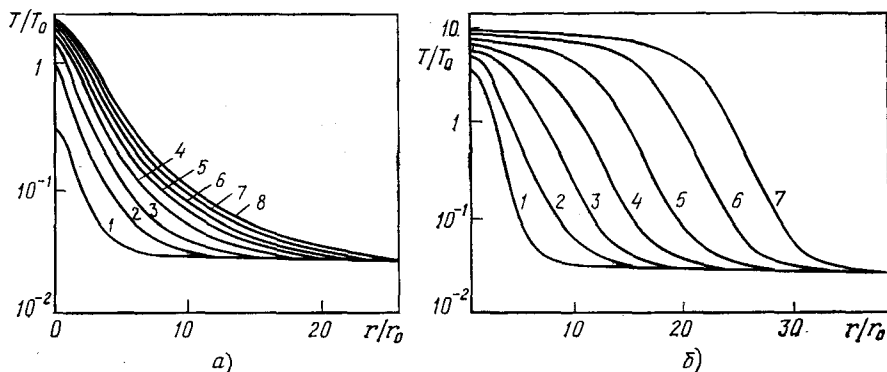


Рис. 21. Профили эффективной температуры,  $T/T_0$ , рассчитанные для стекла ЖС-12 в работе <sup>106</sup> в различные моменты времени  $t = n\Delta t$  (номер  $n$  приведен на графиках) для случаев  $I < I^*$  (а) и  $I > I^*$  (б).

в бесконечном пространстве. Из-за такой постановки в ней не возникает традиционной ситуации, когда стационарное уравнение для температуры имеет три решения  $T_1 < T_2 < T_3$ , одно из которых неустойчиво. Анализ, проведенный в <sup>106</sup>, показывает, что в задаче возникает только два стационарных решения для характерного радиуса локализации тепла  $R_1 < R_2^*$ ). С ростом интенсивности  $I$  лазерного излучения эти радиусы приближаются друг к другу и становятся равными при некотором значении интенсивности  $I = I^*$ . При  $I > I^*$  задача не имеет стационарных решений, а при  $I < I^*$  задача имеет решения типа локализованного теплового поля. На рис. 21 показан пример результатов расчета профиля температуры для указанной задачи в случае  $I < I^*$  и  $I > I^*$ .

В работах <sup>114-117</sup> исследовался случай, когда нелинейное поглощение лазерного излучения обусловлено химическими реакциями, протекающими в объеме вещества. Впервые строгое рассмотрение процесса развития объемной термохимической неустойчивости для таких процессов было проведено в <sup>115</sup>. В этой работе рассматривалась задача о термическом разложении прозрачного полимера (полиметилметакрилата) под действием

\*) Для случая рассмотренной в предыдущем разделе задачи эти два радиуса имеют прозрачный физический смысл: один из них ( $R_2$ ) есть характерный масштаб локализации тепла за счет действия лазерного источника ( $R_2 \sim r_0$ ), а другой ( $R_1$ ) — характерный масштаб локализации тепла за счет «химического» источника (экзотермической реакции).



лазерного излучения. Продукты разложения (сажа) обуславливали усиление поглощения излучения.

Изменение концентрации сажи описывалось уравнением химической кинетики

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nu(1-c) \exp\left(-\frac{T_a}{T}\right), \quad c|_{t=0} = 0, \quad \nu = \text{const}, \quad T_a = \text{const}. \quad (4.16)$$

Коэффициент поглощения излучения  $\alpha$  предполагался зависящим от концентрации сажи по формуле

$$\alpha = \alpha_0 c, \quad \alpha_0 = \text{const}. \quad (4.17)$$

Совместно с (4.16), (4.17) в квазистационарном приближении (процесс сажеобразования — медленный по сравнению с теплопроводностью) решались уравнения теплопроводности и уравнение поглощения светового потока. Как показал анализ такой задачи, объемная термохимическая неустойчивость развивалась при наличии «затравочного» включения, начальная форма которого аппроксимировалась сферой радиуса  $R_0$ . Указанная неустойчивость являлась беспороговой и развивалась за время

$$t_a \approx \frac{T_a}{T_0 \alpha_0 R_0 \nu} \exp\left(\frac{T_a}{T_0}\right), \quad T_0 = \frac{I_0 R_0}{4k}, \quad (4.18)$$

$k$  — коэффициент теплопроводности,  $I_0$  — интенсивность лазерного излучения.

Процесс сажеобразования приводит в рассматриваемой задаче к эффективному увеличению размера включения  $R = R(t)$ . Графики функции

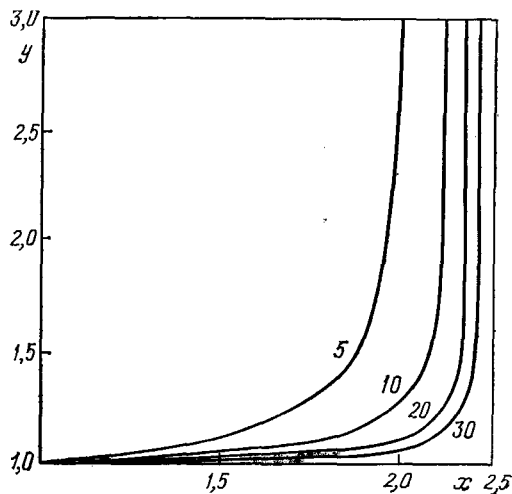


Рис. 22. Рост эффективного размера включения  $y = R/R_0$  с течением времени  $x = t/t_0$  при различных значениях параметра  $\gamma = T_a/T_0$ .

Величина  $\gamma$  обозначена цифрой, стоящей над соответствующим графиком<sup>115</sup>.

$R(t)$ , полученные в<sup>115</sup>, приведены на рис. 22. Отметим, что в формуле (4.18) для времени активации реакции, как и для других квазистационарных задач (см. (3.14)), стоит характерный множитель  $\exp(T_a/T_0)$ .

## 5. НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СРЕДАХ

Как уже отмечалось, одной из основных особенностей термохимических процессов под действием лазерного излучения является наличие обратной связи, обусловленной, с одной стороны, температурной зависимостью скорости реакции, а, с другой — изменением оптических свойств

системы в ходе реакции. Это обстоятельство может приводить к ряду интересных особенностей при распространении лазерного излучения в среде. Речь идет о новом механизме инерционной нелинейности среды, приводящем к самовоздействию световых пучков и отличающемся от традиционно рассматривавшихся механизмов (см. <sup>91, 118, 119</sup>), нелинейных эффектов при резонансном поглощении излучения (например, <sup>120</sup> и т. д.) В <sup>121</sup> обсуждался механизм нелинейности, связанный с иницированием фотохимических реакций под действием лазерного излучения. Здесь мы рассмотрим влияние термохимической нелинейности на распространение лазерного пучка в среде <sup>38</sup>. В зависимости от характера протекающих реакций такая нелинейность может приводить как к самофокусировке, так и к самодефокусировке пучка.

В ходе химической реакции показатель преломления среды может меняться за счет образования веществ с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_2$ , отличающейся от диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1$  исходного вещества. Так, если концентрация продукта реакции  $c$ , а  $|\epsilon_1 - \epsilon_2| \ll |\epsilon_1|$ , то диэлектрическая проницаемость среды дается соотношениями, вытекающими из формулы Лоренца — Лорентца <sup>64</sup> (см. (3.24)):

$$\epsilon = \epsilon_1 + c(\epsilon_2 - \epsilon_1), \quad 0 \leq c \leq 1, \quad (5.1)$$

$$n = n_1 + c(n_2 - n_1), \quad \kappa = \kappa_1 + c(\kappa_2 - \kappa_1),$$

где  $\sqrt{\epsilon_k} = n_k + i\kappa_k$  ( $k = 1, 2$ ). В дальнейшем будем считать для простоты  $\kappa_1 = \kappa_2 = \kappa = \text{const}$ . Если  $n_2 > n_1$ , то в среде появляется фактор, способствующий самофокусировке излучения. Условие же  $n_2 < n_1$  означает появление фактора, способствующего дефокусировке.

Однако в чистом виде такая «химическая» нелинейность может существовать редко. Гораздо чаще она сопровождается тепловой нелинейностью, ряд аспектов которой рассматривался ранее (см., например, <sup>118</sup>). Поскольку показатель преломления зависит от температуры, то наряду с «химическим» появляется и конкурирующий, тепловой механизм нелинейности. Направление действия этого механизма определяется знаком производной  $\partial n / \partial T$ . При  $\partial n / \partial T > 0$  тепловой механизм ведет к самофокусировке, а в обратном случае — к самодефокусировке. В газовых средах, с которыми мы будем иметь дело, обычно  $\partial n / \partial T < 0$ , причем эта производная вычисляется при постоянном давлении.

Уравнения, описывающие пространственное распределение излучения, в приближении геометрической оптики имеют вид <sup>118</sup>

$$\frac{\partial I}{\partial z} + u \frac{\partial I}{\partial z} + \left( \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{u}{r} \right) I + \delta I = 0, \quad (5.2)$$

$$\frac{\partial u}{\partial z} + u \frac{\partial u}{\partial r} = \frac{\partial N}{\partial r}, \quad N = \frac{\text{Re}(\epsilon - n_0^2)}{2n_0^2} = \frac{n^2 - n_0^2 - \kappa^2}{2n_0^2},$$

где  $I$  — интенсивность излучения,  $u$  — наклон элементарного луча к оси пучка,  $z$  — продольная,  $r$  — поперечная (радиальная) координаты,  $\delta$  — коэффициент поглощения излучения в среде (в дальнейшем в (5.2) пренебрегаем слагаемым  $\delta I$ , считая, что потери энергии на представляющих интерес расстояниях малы),  $n_0$  — значение  $n_1$  при начальной температуре среды.

Считая  $\partial n_1 / \partial T = \partial n_2 / \partial T \equiv \partial n / \partial T$ , величину  $\partial N / \partial r$  можно переписать приближенно в виде ( $|n_2 - n_1| \ll n_1$ ):

$$\frac{\partial N}{\partial r} \approx \frac{1}{n_0} \frac{\partial n}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{n_2 - n_1}{n_0} \frac{\partial c}{\partial r}. \quad (5.3)$$

Изменение температуры среды связано с поглощением излучения и тепловым эффектом реакции:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{W}{c_p} \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\delta}{c_p \rho} I, \quad (5.4)$$

где  $W$  — удельная теплота реакции,  $c_p$  — удельная теплоемкость,  $\rho$  — плотность среды (считаем  $\rho = \text{const}$ ,  $c_p = \text{const}$ ). В (5.4) мы пренебрегли эффектами теплопроводности, считая, что характерные времена процессов  $\tau$  малы по сравнению с характерным временем теплопроводности ( $\tau \ll r_0^2/a$ ,  $r_0$  — радиус пучка,  $a$  — коэффициент температуропроводности среды).

Наконец, учтем уравнение кинетики самой реакции:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k_0 (1 - c) \exp \left( -\frac{T_0}{T + T_{\text{in}}} \right), \quad (5.5)$$

где  $k_0$  и  $T_0$  — константы для данной реакции,  $T_{\text{in}}$  — начальная температура среды.

Начальные и граничные условия для уравнений (5.2) — (5.5) зададим в виде

$$\begin{aligned} I|_{z=0} &= I_0(r), & u|_{z=0} &= 0, \\ c|_{t=0} &= 0, & T|_{t=0} &= 0. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Прежде всего, из системы уравнений (5.2) — (5.5) видно, что если

$$A \equiv \frac{1}{n_0} \frac{\partial n}{\partial T} \frac{W}{c_p} + \frac{n_2 - n_1}{n_0} = 0, \quad (5.7)$$

то динамика пучка излучения — точно такая же, как и в отсутствие химической реакции, при наличии только тепловой нелинейности. Действительно, вводя величину  $\theta = T - (W/c_p) c$ , получим из (5.2) — (5.5) систему уравнений для  $u$ ,  $I$ ,  $\theta$ , в точности совпадающую с известными уравнениями, описывающими тепловую дефокусировку<sup>118, 119</sup>.

В общем случае решение сформулированной задачи представляет значительные трудности. Поэтому примем некоторые упрощающие предположения. Во-первых, будем считать, что изменения температуры среды в ходе процесса достаточно малы

$$T \ll T_1 = \frac{T_{\text{in}}^2}{T_0}. \quad (5.8)$$

Далее, примем  $c \ll 1$  (т. е. ограничимся стадиями процесса, далекими от насыщения). Наконец, будем рассматривать лишь один важный случай — приосевое приближение<sup>118</sup> (т. е. будем рассматривать динамику пучка только вблизи его оси).

Распределение интенсивности излучения на входе пучка в среду зададим в виде

$$I_0(r) = I_0 \left( 1 - \frac{r^2}{r_0^2} \right), \quad r^2 \ll r_0^2. \quad (5.9)$$

Для дальнейшего удобно ввести следующие обозначения:

$$\left. \begin{aligned} \Phi &= \frac{T_1}{T_1}, \quad j = \frac{I}{I_0}, \quad \tau = \frac{\delta I_0}{\rho c_p T_1} t, \quad \xi = \frac{r}{r_0}, \\ \eta &= \frac{z}{r_0}, \quad Q = \frac{1}{\alpha} c, \quad \alpha = \frac{\rho c_p T_1}{\delta I_0} d_0, \quad v = -\frac{T_1}{n_0} \frac{\partial n}{\partial T} > 0, \\ \gamma &= \alpha \frac{n_2 - n_1}{n_0}, \quad \beta = \frac{\rho W}{\delta I_0} d_0, \quad d_0 = k_0 \exp \left( -\frac{T_0}{T_{\text{in}}} \right). \end{aligned} \right\} \quad (5.10)$$

Тогда с учетом принятых допущений при  $\alpha \ll 1$  исходная краевая задача может быть переписана следующим образом:

$$\begin{cases} j_{\eta} + \frac{1}{\xi} (\xi u j)_{\xi} = 0, & j|_{\eta=0} = 1 - \xi^2, \\ u_{\eta} + uu_{\xi} = -v\Phi_{\xi} + \gamma Q_{\xi}, & u|_{\eta=0} = 0, \\ Q_{\tau} = 1 + \Phi, & \Phi|_{\tau=0} = 0, \\ \Phi_{\tau} = \beta(1 + \Phi) + j, & Q|_{\tau=0} = 0. \end{cases} \quad (5.11)$$

В приосевом приближении решение этой системы следует искать в виде

$$j(\xi, \eta, \tau) = \frac{1}{f^2(\eta, \tau)} \left( 1 - \frac{\xi^2}{f^2(\eta, \tau)} \right), \quad u(\xi, \eta, \tau) = \xi \varphi(\eta, \tau), \\ Q(\xi, \eta, \tau) = D(\eta, \tau) - \xi^2 F(\eta, \tau), \quad \Phi(\xi, \eta, \tau) = H(\eta, \tau) - \xi^2 B(\eta, \tau). \quad (5.12)$$

Подстановка (5.12) в (5.11) и исключение некоторых функций приводит к системе уравнений, являющейся основой дальнейшего анализа динамики пучка в химически активной среде:

$$\begin{cases} f_{\eta\eta} = (2vF_{\tau} - 2\gamma F)f, & f|_{\eta=0} = 1, \quad F|_{\tau=0} = 0, \\ F_{\tau\tau} = \beta F_{\tau} + \frac{1}{f^4}, & f_{\eta}|_{\eta=0} = 0, \quad F_{\tau}|_{\tau=0} = 0. \end{cases} \quad (5.13)$$

Следует заметить, что масштабным преобразованием величин  $F, \eta, \tau$  в (5.13) можно уменьшить количество параметров с трех до одного, равного  $\varepsilon_c = \gamma/v\beta$ . В зависимости от знаков и соотношения между коэффициентами система уравнений (5.13) описывает разные случаи нелинейной динамики пучка в среде, в которой протекают химические реакции.

Прежде всего, при малых  $\eta$  решение (5.13) дается выражением

$$f = 1 + v \left[ \frac{e^{\beta\tau} - 1}{\beta} (1 - \varepsilon_c) + \varepsilon_c \tau \right] \eta^2 + \dots \quad (5.14)$$

Отсюда следует, что при  $\tau \ll 1/\beta$  пучок дефокусируется из-за прямого нагрева среды излучением и образования тепловой дефокусирующей линзы ( $f_{\eta\eta}|_{\eta=0} = 2v\tau > 0$ ). Далее, если реакция экзотермическая ( $\beta > 0$ ), причем  $\varepsilon_c = \gamma/v\beta < 1$ , то тепловая расфокусирующая линза оказывается более сильной, чем фокусирующая, которая могла бы возникать за счет образования веществ с другим значением  $n$ . (Заметим, что величина  $1 - \varepsilon_c$  совпадает с введенной в (5.7) величиной  $A$  с точностью до  $\sim -v\beta$  множителя.) В случае эндотермической реакции  $\beta < 0, \varepsilon_c < 0$  (а также в общем случае  $1/\varepsilon_c < 1$ , включая  $\beta > 0, \varepsilon_c < 0$  и т. п.), тепловая дефокусировка сменяется фокусировкой за счет увеличения показателя преломления. Такое изменение характера процесса осуществляется за время  $\tau$ , определяемое из уравнения

$$\frac{e^{\beta\tau} - 1}{\beta\tau} = \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_c - 1}. \quad (5.15)$$

За это время «химическая» линза достигает точки  $\eta = 0$ , и пучок начинает сходиться сразу с момента его вхождения в среду.

Отметим, что в случае эндотермической реакции ( $\beta < 0$ ), когда  $\gamma = 0$ , т. е. не происходит изменения показателя преломления среды за счет химической реакции, имеет место самостабилизирующийся процесс с выходом на стационарный режим ( $f = \sqrt{1 + 2v|\beta|^{-1}\eta^2 F_{\tau}} = |\beta|^{-1}$ ; ср.

(5.14)). Такой характер процесса является результатом конкуренции двух тепловых механизмов — нагрева среды за счет поглощения энергии излучения и ее охлаждения за счет эндотермичности реакции.

Случай  $\epsilon_c = 1$  (ср. (5.7)) занимает промежуточное положение: при  $\gamma > \nu\beta$  «химическая» линза становится со временем сильнее тепловой, и, наоборот, при  $\gamma < \nu\beta$  дефокусирующие факторы оказываются доминирующими в течение всего времени процесса.

Не останавливаясь на частных решениях и более подробном анализе системы уравнений (5.13), рассмотрим кратко влияние дифракционных эффектов на динамику распространения пучка в среде с «химической» инерционной нелинейностью. Учет этих явлений может быть проведен с помощью методики, аналогичной той, которая использована, например, в <sup>122</sup> и сводится к добавлению в правой части первого уравнения в (5.13) слагаемого  $\mu/f^3$ , где  $\mu = (r_0/R_d)^2$ ,  $R_d = kr_0^2$  — дифракционная длина пучка ( $k = 2\pi n_0/\lambda$ ). Рассмотрим частный случай  $\beta = \nu = 0$ , когда тепловыми эффектами можно пренебречь. Тогда имеем

$$\begin{aligned} f_{\eta\eta} &= \frac{\mu}{f^3} - 2\gamma F f, \\ F_{\tau\tau} &= \frac{1}{f^4}. \end{aligned} \quad (5.16)$$

На входе пучка в среду  $f|_{\eta=0} = 1$ . Поэтому условие самофокусировки (когда фокусирующее действие «химической» линзы оказывается сильнее дифракционной расхожимости)  $f_{\eta\eta}|_{\eta=0} < 0$  принимает вид

$$\begin{cases} f_{\eta\eta} = \mu - 2\gamma F < 0 & \text{или} & \frac{\gamma\tau^2}{\mu} > 1, \\ F_{\tau\tau} = 1. \end{cases}$$

В размерном виде это условие выглядит следующим образом:

$$(Ec) > (Ec)_{cr} = \frac{\pi\rho c_p T_{in}^2}{k^2 \delta T_0} \frac{n_0}{n_2 - n_1}. \quad (5.17)$$

Другими словами, в отличие от <sup>118</sup>, критическим оказывается произведение полной энергии лазерного пучка  $E = \pi r_0^2 I_0 t$  на концентрацию продукта реакции  $c = d_0 t$ .

При выполнении условия (5.17) на пучке появляется перетяжка, которая вначале двигается в глубь среды от точки  $\eta = 0$ , а затем, по мере течения реакции, начинает двигаться в обратном направлении. Пространственная структура пучка при этом приобретает довольно сложную форму, сильно изменяющуюся со временем.

На рис. 23 показано поведение профиля пучка  $f(\eta)$  в разные моменты времени  $\tau$ , найденное на основании численного решения системы уравнений (5.16). При достаточно больших  $\tau$  (когда  $c \rightarrow 1$ ) среда становится оптически однородной и первоначальный профиль пучка восстанавливается.

Были проведены эксперименты по пиролизу  $NH_3$  и  $CF_3I$  (в смеси с буферным газом  $SF_6$ ) излучением  $CO_2$ -лазера. Давление газовой смеси в кювете менялось от 10 до 100 Торр. мощность излучения была до 20 Вт. Пучок, проходя через кювету, испытывал несколько раз самофокусировку. Кроме того, наблюдались более сложные процессы: беспорядочное изменение мощности прошедшего излучения, деление пучка на несколько компонент и т. д.

Мы рассмотрели здесь простейший пример «химической» нелинейности. Динамика пучка сильно усложняется, если в реакции может образовы-

ваться более одного конечного продукта (с различными оптическими свойствами) или если реакция может идти по нескольким каналам с образованием различных промежуточных веществ. Дополнительные особенности распространения излучения в таких средах могут быть также

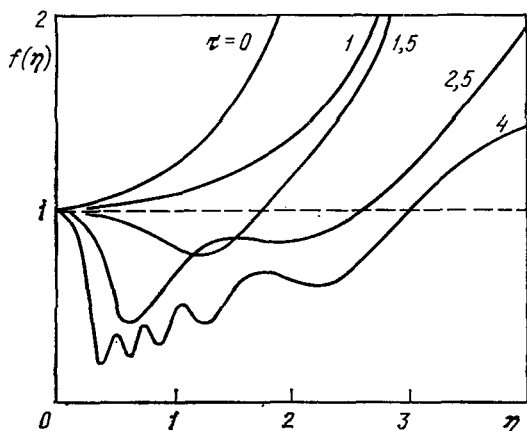


Рис. 23. Поведение профиля лазерного пучка в различные моменты времени (для  $\gamma = \mu = 1$ ; случаи  $\gamma \neq 1$  и  $\mu \neq 1$  сводятся к предыдущему масштабным преобразованием  $\eta$  и  $\tau$ ).

обусловлены тем, что в термодинамически неравновесной системе соотношение между различными компонентами реакции в зависимости от условий может сильно отличаться от термодинамически равновесного соотношения.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Интенсивное развитие лазерной термохимии поставило перед авторами традиционную проблему: целый ряд интересных работ появился в процессе написания данного обзора, в частности, экспериментальные работы <sup>123-126</sup> по стимулированию ряда гомогенных реакций. Эти работы не были включены в обзор, поскольку для их интерпретации требуется специальный теоретический анализ. Тем не менее, в целом, как нам кажется, данный обзор правильно отражает границы области исследований в лазерной термохимии на середину 1981 г.

Нам не хотелось бы, чтобы у читателя создалось впечатление, что в лазерной термохимии на сегодняшний день все принципиально ясно и в дальнейших исследованиях речь может идти только об уточнении некоторых деталей конкретных процессов. На наш взгляд, здесь имеется обширное поле деятельности для всех интересующихся данными проблемами специалистов. В качестве таких неисследованных проблем можно упомянуть термохимические явления во внешних электрических и магнитных полях, вопросы кинетики химических процессов в системах, находящихся вблизи критической точки и многое другое.

По поводу одного класса задач, оставшихся за рамками обзора, нам все же хочется сказать несколько слов. Речь идет об обратных задачах лазерной термохимии, т. е. о возможности с помощью относительно несложных измерений тепловой динамики процесса (температуры, темпа нагрева) определять кинетические и оптические характеристики реакции. Некоторые методы решения таких задач были предложены в работах <sup>127,128</sup>. На наш взгляд, для гетерогенных процессов здесь имеется возможность в ряде случаев осуществлять диагностику атомных характеристик поверхности, не прибегая к тонким методам микроскопических исследований.

В заключение еще раз подчеркнем, что хотя в основе лазерной термохимии лежит тепловое управление химическими процессами, и в этом смысле можно чисто умозрительно представить себе «нелазерный» путь создания программированного оптимального динамического теплового поля, вряд ли имеется другое, нежели лазер, средство для создания такого поля. Только наличие тепловой обратной связи и высокая способность к самоорганизации систем позволяют создавать в лазерной термохимии сложные пространственно-временные распределения такого теплового поля. В этом смысле можно сказать, что совокупность уникальных характеристик лазерного излучения позволяет реализовать качественно новый тип теплового управления химическими процессами.

Авторы выражают искреннюю благодарность А. М. Прохорову за проявленный им интерес к развитию исследований по лазерной термохимии и постоянную благожелательную поддержку.

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
АН СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Дунская И. М. Лазеры и химия. — М.: Наука, 1979.
2. Панфилов В. Н., Молин Ю. Н. — Успехи химии, 1978, т. 67, с. 967.
3. Алимпов С. С., Карлов Н. В., Крынецкий Б. Б., Петров Ю. Н. Лазерное разделение изотопов. Сер. «Радиотехника». Т. 22, ч. 1, 2. — М.: ВИНТИ, 1980.
4. Тальрозе В. Л. — В кн.: Газодинамические лазеры и лазерная фотохимия. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1978. — С. 105.
5. Молин Ю. Н. — Ibid. — С. 94.
6. Тальрозе В. Л., Барашев П. П. — Ж. ВХО им. Менделеева, 1973, т. 18, с. 15.
7. Вейко В. Л., Либенсон М. Н. — Лазерная обработка. — Л.: Лениздат, 1973.
8. Лазеры в технологии/Под ред. М. Ф. Стельмаха. — М.: Энергия, 1975.
9. Ораевский А. Н., Панкратов А. В. Препринт ФИАН СССР № 37. — Москва, 1979.
10. Самсонов Ю. Н., Петров А. К. — В кн. Лазерные системы. — Новосибирск: Наука. Новосиб. отд-ние, 1980. — С. 192.
11. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. — М.: Наука, 1976.
12. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1967.
13. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. — М.: Мир, 1976.
14. Сидельников В. Н., Петров А. К., Рубцова Н. Н., Самсонов Ю. Н., Молин Ю. Н. — Изв. СО АН СССР. сер. хим. наук, 1976, вып. 5, с. 33.
15. Ораевский А. Н., Савва В. А. — Кр. сообщ. физ. (ФИАН СССР), 1970, 7, с. 50.
16. Артамонова Н. Д., Платоненко В. Т., Хохлов Р. В. — ЖЭТФ, 1970, т. 58, с. 2195.
17. Барашев П. П., Тальрозе В. Л. — Хим. выс. энергий, 1971, т. 5, с. 30.
18. Амбарцумян Р. В., Летохов В. С., Макаров Г. Н., Платов А. Г., Пурецкий А. А., Туманов О. А. — ЖЭТФ, 1973, т. 64, с. 771.
19. Молин Ю. Н., Панфилов В. Н. — Кин. и катализ, 1976, т. 17, с. 1367.
20. Басов Н. Г., Ораевский А. Н., Панкратов А. В. — Квант. электрон. 1976, т. 3, с. 814.
21. Сазонов В. Н. — ЖЭТФ, 1980, т. 79, с. 39.
22. Бонч-Бруевич А. М., Либенсон М. Н. — В кн. Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по лазерной химии. — Звенигород, 1980. — С. 71.
23. Жаботинский А. М. Концентрационные автоколебания. — М.: Наука, 1974.
24. Bifurcation Theory and Application in Scientific Disciplines. — Ann. N. Y. Acad. Sci., 1979, v. 316.
25. Хаген Г. Синергетика. — М.: Мир, 1980.
26. Wicke E. — Chem. Eng. Techn., 1974, v. 46, p. 365.

27. Быков В. И., Яблонский Г. С., Ким В. Ф. — ДАН СССР, 1978, т. 242, с. 637.
28. Быков В. И., Яблонский Г. С., Слинько М. Г. — Ibid., 1976, т. 229, с. 1356.
29. Андронов А. А., Витт А. А., Хайкин С. Э. Теория колебаний. — М.: Физматгиз, 1959.
30. Бутенин Н. В., Неймарк Ю. И., Фужаев Н. А. Введение в теорию нелинейных колебаний. — М.: Наука, 1976.
31. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. — М.: Металлургия, 1965.
32. Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С. — Квант. электрон. 1980, т. 7, с. 2658.
33. Вольтер В. В., Сальников И. Е. Устойчивость режимов работы химических реакторов. — М.: Химия, 1972.
34. Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С. — Изв. АН СССР, Сер. физ., 1981, т. 45, с. 1018; Препринт ФИАН СССР № 25. — Москва, 1981.
35. Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Соколов В. В. — Высокомол. соедин. Сер. Б, 1981, т. 23, с. 221.
36. Бонч-Бруевич А. М., Комолов В. Л., Либенсон М. Н. — Письма ЖЭТФ, 1979, т. 5, с. 1523.
37. Карлов Н. В., Кузьмин Г. П., Михеев А. Н., Панфилов В. Н., Петров А. К., Петров Р. П., Сидельников В. Н. — Кр. сообщ. физ. (ФИАН СССР), 1973, № 5, с. 35.
38. Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С. — Квант. электрон., 1982, т. 9, с. 704.
39. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. — М.: Наука, 1979.
40. Карлов Н. В. — Изв. АН СССР, Сер. физ., 1980, т. 44, с. 2048.
41. Гельмуханов Ф. Х., Шалагин А. М. — ЖЭТФ, 1979, т. 77, с. 461.
42. Шалагин А. М. — Письма ЖЭТФ, 1979, т. 30, с. 330.
43. Басов Н. Г., Зуев В. С., Носач О. Ю., Орлов Е. П. — Квант. электрон., 1980, т. 7, с. 2614.
44. Арзуов М. И., Барчуков А. И., Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Конов В. И., Лукьянчук Б. С. — Квант. электрон., 1979, т. 6, с. 2232.
45. Бойко В. И., Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С. — ДАН СССР, 1980, т. 250, с. 78.
46. Бойко В. И., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С. Препринт ФИАН СССР, № 141. — Москва, 1981.
47. Asmus J. F., Baker F. S. — In: Rec. of 10th Symposium on Electron, Ion, Laser Beam Technique. — 1969. — P. 241.
48. Вейко В. П., Котов Г. А., Либенсон М. Н., Никитин М. Н. — ДАН СССР, 1973, т. 208, с. 587.
49. Володькина В. Л., Крылов К. И., Либенсон М. Н., Прокопенко В. Г. — Ibid., 1973, т. 210, с. 66.
50. Володькина В. Л., Крылов К. И., Либенсон М. Н. — Физ. и хим. обр. матер., 1978, № 5, с. 145.
51. Володькина В. Л., Либенсон М. Н., Прокопенко В. Г., Сурменко А. А. Резка тонкослойных материалов излучением CO<sub>2</sub>-лазера. — Л.: ЛДНТИ, 1973.
52. Арзуов М. И., Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Конов В. И., Лукьянчук Б. С. Препринт ФИАН СССР, № 39. — Москва, 1978.
53. Арзуов М. И., Барчуков А. И., Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Конов В. И., Лукьянчук Б. С. — Квант. электрон., 1979, т. 6, с. 466.
54. Либенсон М. Н. — Письма ЖЭТФ, 1978, т. 4, с. 917.
55. Duley W. W., Semple D. F., Mogeney J. P., Gravel M. — Optics and Laser Techn., 1979, v. 11, p. 331.
56. Арзуов М. И., Конов В. И., Костин В. В., Метев С. М., Силенок А. С., Чаплиев Н. И. Препринт ФИАН СССР, № 152. — Москва, 1977.
57. Арзуов М. И., Конов В. И., Метев С. М. — Физ. и хим. обр. матер., 1978, № 5, с. 19.
58. Бункин Ф. В., Конов В. И., Лукьянчук Б. С. — В кн. Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания по нерезонансному взаимодействию оптического излучения с веществом. — Л., 1978. — С. 97.
59. Либенсон М. Н. — Ibid. — С. 253.



60. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред.— М.: Гостехиздат, 1957.
61. Борн М., Вольф Э. Основы оптики.— М.: Наука, 1972.
62. Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Конов В. И., Лукьянчук Б. С.— Квант. электрон., 1980, т. 7, с. 1548.
63. Арзуов М. И., Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Конов В. И., Лукьянчук Б. С.— Письма ЖТФ, 1979, т. 5, с. 193.
64. Новаку В. Введение в электродинамику.— М.: ИЛ, 1963.
65. Карлов Н. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С., Сисакян Е. В.— Квант. электрон., 1980, т. 7, с. 1531.
66. Карлов Н. В., Кузьмин Г. П., Сисакян Е. В., 1977, т. 4, с. 1816.
67. Пилинецкий Н. Ф., Макшанцев Б. И., Ковалев А. А., Агранат М. Б., Голубцов А. А., Саванин С. Ю., Стоник О. Г.— ЖЭТФ, 1979, т. 76, с. 2026.
68. Непокойчицкий А. Г., Скиба П. А.,— ЖПС, 1975, т. 22, с. 37.
69. Скиба Л. А., Непокойчицкий А. Г.— ЖПС, 1979, т. 31, с. 618.
70. Бонч-Бруевич А. М., Либенсон М. Н., Макин В. С., Пудков С. Д., Иванова И. Н., Кочегина М. К.— Письма ЖТФ, 1978, т. 4, с. 921.
71. Либенсон М. Н., Оксман Я. А., Семенов А. А.— ЖТФ, 1981, т. 51, с. 1468.
72. Абрикосов А. А. Введение в теорию нормальных металлов.— М.: Наука, 1972.
73. Гончаров Н. И., Горбунов А. А., Конов В. И., Силенок А. С., Скворцов Ю. А., Токарев В. Н., Чаплиев Н. И. Препринт ФИАН СССР, № 76,— Москва, 1980.
74. Акимов А. Г., Гагарин А. П., Дагуров В. Г., Макин В. С., Пудков С. Э.— ЖТФ, 1980, т. 50, с. 2461.
75. Акимов А. Г., Бонч-Бруевич А. М., Гагарин А. П., Дорофеев В. Г., Либенсон М. Н., Макин В. С., Пудков С. Д.— Письма ЖТФ, 1980, т. 6, с. 1017.
76. Хайкин Б. И., Блошенко В. Н., Мержанов А. Г.— Физ. гор. и взрыва, 1970, т. 6, с. 474.
77. Бункин Ф. В., Конов В. И., Лукьянчук Б. С. Цит. в <sup>58</sup> сб.— С. 96.
78. Арзуов М. И., Барчуков А. И., Бункин Ф. В., Конов В. И., Лукьянчук Б. С.— Квант. электрон., 1979, т. 6, с. 1339.
79. Рыкалин Н. Н., Углов А. А., Кокора А. Н.— Физ. и хим. обр. матер., 1974, № 1, с. 3.
80. Арзуов М. И., Барчуков А. И., Бункин Ф. В., Конов В. И., Любин А. А.— Квант. электрон., 1975, т. 2, с. 1717.
81. Рыкалин Н. Н., Углов А. А., Кокора А. Н. Лазерная обработка материалов.— М.: Машиностроение, 1975.
82. Гапонов-Грехов А. В., Рабинович М. И.— УФН, 1979, т. 128, с. 579.
83. Бобырев В. А., Бункин Ф. В., Кириченко Н. В., Лукьянчук Б. С., Симакян А. В.— Письма ЖЭТФ, 1980, т. 32, с. 608.
84. Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Краснов И. В., Лукьянчук Б. С., Шапарев Н. Я., Шкедов И. М.— ДАН СССР, 1981, т. 256, с. 848.
85. Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С. Препринт ФИАН СССР № 146.— Москва, 1978; Физ.-хим. обр. матер., 1980, № 5, с. 7.
86. Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С., Минервина О. И. Письма ЖТФ, 1980, т. 6, с. 101.
87. Арзуов М. И., Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Конов В. И., Лукьянчук Б. С.— Кр. сообщ. физ. (ФИАН СССР), 1978, № 11, с. 43.
88. Бонч-Бруевич А. М., Либенсон М. Н., Макин В. С., Пудов С. Д. Письма ЖТФ, 1977, т. 3, с. 193.
89. Агеев В. П., Арзуов М. И., Конов В. И., Силенок А. С., Чаплиев Н. И.— Письма ЖТФ, 1977, т. 3, с. 1179.
90. Fox J. A., Sluss E. C.— AIAA Pap., 1978, No. 136.
91. Ахманов С. А., Сухоруков А. П., Хохлов Р. В.— УФН, 1967.
92. Кадомцев Б. Б., Карпман В. И.— УФН, 1971, т. 103, с. 193.
93. Пригожин И., Николис Ж.— УФН, 1973, т. 109, с. 517.
94. Заславский Г. М.— УФН, 1973, т. 111, с. 395.
95. Рабинович М. И.— УФН, 1978, т. 129, с. 123.
96. Васильев В. А., Романовский Ю. М., Яхно В. Г.— УФН, 1979, т. 128, с. 625.
97. Гленсдорф П., Пригожин М. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций.— М.: Мир, 1973.

98. В у к о в V. I., K a m e n s h c h i k o v L. P., Y a b l o n s k i i G. S.— React. Kinet. and Catal. Lett., 1979, v. 12, p. 503.
99. К у р д ю м о в С. П., М и х а й л о в А. П., П л о х о т н и к о в К. Э. Препринт ИИМ АН СССР, № 22.— Москва, 1977.
100. З м и т р е н к о Н. В., К у р д ю м о в С. П.— ПМТФ, 1977, № 1, с. 3.
101. С а м а р с к и й А. А., Е л е н и н Г. Г., З м и т р е н к о Н. В., К у р д ю м о в С. П.— ДАН СССР, 1977, т. 237, с. 1330.
102. Ш к а д и н с к и й К. Г., Х а й к и н Б. И., М е р ж а н о в А. Г. Распространение пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе: Препринт ИХФ АН СССР.— Москва, 1970.
103. Б а р е л к о В. В. Процессы самопроизвольного распространения гетерогенно-каталитической реакции по поверхности катализатора: Препринт ИХФ АН СССР.— Черноголовка, 1977.
104. Б а р е л к о В. В., К у р о ч к а И. И., М е р ж а н о в А. Г., Ш к а д и н с к и й К. Г. Самопроизвольное распространение волны реакции по гладкой поверхности катализатора: Препринт ИХФ АН СССР.— Черноголовка, 1978.
105. А н и с и м о в С. И., М а к ш а н ц е в Б. И.— ФТТ, 1973, т. 15, с. 1040.
106. А н и с и м о в С. И., Г а л ь б у р т В. А., Т р и б е л ь с к и й М. И. Препринт ИВТАН, № 11-52.— Москва, 1980.
107. М а к ш а н ц е в Б. И., К о н д р а т е н к о П. С., Г а н д е л ь м а н Г. М.— ФТТ, 1974, т. 16, с. 173.
108. К о н д р а т е н к о П. С., М а к ш а н ц е в Б. И.— ЖЭТФ, 1974, т. 66, с. 1734.
109. Т р и б е л ь с к и й М. И.— ФТТ, 1976, т. 18, с. 1347.
110. А н и с и м о в С. И., Т р и б е л ь с к и й М. И., Э п п е л ь б а у м Я. Г.— ЖЭТФ, 1980, т. 78, с. 1597.
111. А н и с и м о в С. И., Т р и б е л ь с к и й М. И.— Письма ЖТФ, 1980, т. 6, с. 31.
112. Б у н к и н Ф. В., Т р и б е л ь с к и й М. И.— УФН, 1980, т. 130, с. 193.
113. К и р и ч е н к о Н. А., К о р е п а н о в А. Г., Л у к ь я н ч у к Б. С.— Квант. электрон., 1980, т. 7, с. 2049; Препринт ФИАН СССР № 23.— Москва, 1981.
114. Л и б е н с о н М. Н.— Письма ЖТФ, 1977, т. 3, с. 466.
115. Л и б е р м а н М. А., Т р и б е л ь с к и й М. И. ЖЭТФ, 1978, т. 74, с. 194.
116. К о в а л е в А. А., М а к ш а н ц е в Б. И., П и л и п е ц к и й Н. Ф., С и д о р и н Ю. В., С т о н и к О. Г.— Письма ЖТФ, 1980, т. 6, с. 332.
117. К о в а л е в А. А., М а к ш а н ц е в Б. И., П и л и п е ц к и й Н. Ф., С и д о р и н Ю. В., С т о н и к О. Г.— Квант. электрон., 1980, т. 7, с. 1287.
118. A k h m a n o v S. A., K r i n d a c h D. P., M i g u l i n A. V., S u k h o r u k o v A. P., K h o k h l o v R. V.— IEEE J. Quantum Electron., 1968, v. QE-4, p. 568.
119. А л е ш к е в и ч В. А., М и г у л и н А. В., С у х о р у к о в А. П., Ш у м и л о в Э. Н.— ЖЭТФ, 1972, т. 62, с. 551.
120. К а р л о в Н. В., К а р п о в Н. А., П е т р о в Ю. Н., С т е л ь м а х О. М.— Письма ЖЭТФ, 1973, т. 17, с. 337.
121. Б е р к о в с к и й Б. М., И в а н о в Л. П.— Квант. электрон., 1975, т. 2, с. 1838.
122. А л е ш к е в и ч В. А., А х м а н о в С. А., С у х о р у к о в А. П., Х а ч а т р я н А. М.— Письма ЖЭТФ, 1971, т. 13, с. 55.
123. Engst P., Pola J., Horak M.— Coll. Czech. Chem. Comm., 1979, v. 44, p. 406.
124. Pola J., Engst P., Horak M.— Ibid., p. 2092.
125. Pola J., Vitek J., Horak M., Engst P.— Ibid., 1980, v. 45, p. 1805.
126. Dathe K., Engst P., Pola J., Horak M.— Ibid., p. 1910.
127. А р з у о в М. И., Б у н к и н Ф. В., К и р и ч е н к о Н. А., К о н о в В. И., Л у к ь я н ч у к Б. С.— Письма ЖЭТФ, 1978, т. 27, с. 230.
128. К и р и ч е н к о Н. А., Л у к ь я н ч у к Б. С., С а п е ц к и й А. В.— Квант. электрон., 1981, т. 8, с. 2279.