

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

531.1:530.182

НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ В МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ**А. Г. Мержанов, Э. Н. Руманов**

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	553
1. Взрывная неустойчивость	556
1.1. Тепловое и цепное воспламенение	556
1.2. Пробой диэлектриков	558
1.3. Период индукции	559
1.4. Очаговый взрыв	560
1.5. Потухание	560
1.6. Стабилизация и расслоение	562
1.7. Трикритическая точка	564
2. Уединенные бегущие волны	565
2.1. Волны релаксации и волны переключения	566
2.2. Явления срыва	568
2.3. Проточный реактор	569
2.4. Световое горение	571
2.5. Межфазная граница	572
2.6. Зажигание	574
3. Диффузионная неустойчивость волн релаксации	574
3.1. Гидродинамическая и диффузионная неустойчивости	574
3.2. Ячеистые структуры	576
3.3. Синфазные колебания	577
3.4. Спиновые режимы	578
3.5. Усложнение и хаотизация	580
4. Многозонная структура бегущих волн	581
4.1. Двухзонная волна горения	581
4.2. Многозонные волны	582
4.3. Широкие зоны	583
4.4. Газификация	583
4.5. Фильтрационные волны	584
4.6. Плавление пористого вещества	586
4.7. Тепловая волна в потоке гелия	587
Заключение	588
Список литературы	589

В то время как в каламбуре две истины сокрыты в одном выражении, в аналогии единственная истина выражается двояким образом.

Дж. К. Максвелл

. ВВЕДЕНИЕ

В 1928 г. Н. Н. Семенов опубликовал работу ¹ о цепном и тепловом воспламенении. Таким образом в химии появилось понятие о взрывной неустойчивости. При плавном изменении параметров системы (например, температуры) скачком меняется режим реакции. Дальнейшие исследования взаимного влияния реакций и процессов переноса обнаружили в химических систе-

мах бистабильность и гистерезис^{2,3}. Теория волны горения⁴ показала, как в распределенной системе фиксируется движущаяся структура, скорость и другие характеристики которой определяются состоянием вещества и не зависят, в широких пределах, от способа возбуждения (по современной терминологии — аттрактор). Объединив эти и ряд других результатов, Д. А. Франк-Каменецкий предложил⁵ выделить новую область — макроскопическую кинетику химических реакций.

Макрокинетика изучает реакции в реальных условиях, когда необходимо рассматривать их совместно с процессами переноса. Реакция изменяет концентрации реагентов и температуру (за счет теплового эффекта), в то же время скорость самой реакции зависит от температуры и концентраций. В математическом отношении задача состоит в отыскании (меняющихся, в общем случае, со временем) распределений температуры и концентраций. В соответствующих уравнениях теплопроводности и диффузии химические реакции представлены источниками — нелинейными функциями искомых величин. Во многих природных и искусственных системах реакции сопровождаются течением среды. Тогда в игру вступает конвективный перенос, который обычно намного эффективнее диффузии. С другой стороны, реакции влияют на течение в силу зависимости вязкости от химического состава и температуры.

Теоретические и экспериментальные исследования взаимодействий всех этих факторов привели к значительному развитию макрокинетики (см., например, 2-е изд.⁵, а также⁶). О некоторых результатах речь ниже. Но сейчас мы хотим обратить внимание на другую сторону вопроса. Уже в¹ Н. Н. Семенов, говоря о тепловом взрыве, ссылаясь на работу⁷, в которой был изучен пробой диэлектриков при высоких температурах. При фиксации напряжения имеется обратная связь между током и джоулевым нагревом (из-за роста проводимости с температурой), подобная связи между скоростью экзотермической реакции и нагревом. В обоих случаях это ведет к срыву теплового баланса системы. Позднее аналогичная взрывная неустойчивость была теоретически⁸ и экспериментально⁹ исследована для течений очень вязкой жидкости (обратная связь обеспечивается сильной температурной зависимостью вязкости). При импульсном разряде в газе расширение токового канала интерпретировалось в¹⁰ как аналог распространения пламени. Эта аналогия применительно к разрядам в различных частотных диапазонах широко использована в¹¹. К сравнительному изучению процессов в плазме и в химических системах призывал Д. А. Франк-Каменецкий в одном из своих последних выступлений¹². В^{13,14} представлена коллекция аналогов горения в различных процессах.

С теоретической точки зрения выделение процессов с участием химических реакций неоправдано. Стандартное определение макроскопического состояния (распределения в сплошной среде термодинамических величин — плотности, концентраций, давления, температуры, скоростей и т. д.) подразумевает, что есть наука, изучающая релаксацию на языке макросостояний. Это — макроскопическая кинетика, и именно в таком широком смысле мы будем использовать в дальнейшем введенный Д. А. Франк-Каменецким термин. К сожалению, количество материала, охваченного таким определением, заведомо необозримо. В данной статье мы преследуем более реалистическую цель — сравнение химических и нехимических процессов, обсуждение некоторых типичных нелинейных эффектов, которые эти процессы обнаруживают.

Будут рассматриваться неравновесные системы двух типов. В замкнутой (или взаимодействующей только с термостатом) системе нелинейностью обусловлен ряд особенностей перехода к равновесию (самоускорение, образование неоднородностей, волн релаксации и др.). Ко второму типу относятся системы, в которых неравновесное состояние поддерживается внешним воздействием (питание, накачка). Такие системы будем называть проточными. Если в замкнутой системе с течением времени устанавливается равнове-

сие, то эволюция проточной системы заканчивается выходом на некоторый «притягивающий» режим, характеристики которого (в известном смысле) не зависят от начальных условий. В случае релаксации замкнутой системы притягивающий режим, отличный от равновесия, может наблюдаться лишь в качестве так называемой промежуточной асимптотики³⁰ с ограниченным временем жизни.

Пространство параметров проточной системы разбивается на области, принадлежащие различным притягивающим режимам (эти области могут частично перекрываться). Если параметры меняются, то по достижении границы данной области происходит перестройка — переход к другому притягивающему режиму. Перестройка обусловлена тем, что вне «своей» области старый режим неустойчив относительно соответствующих малых возмущений. В то время как объектом термодинамики являются равновесия, основная задача макрокинетики — исследование притягивающих режимов и их перестройки.

Химически неравновесные системы (подобно плазме) подвержены разнообразным неустойчивостям. Исследования тепловой неустойчивости¹⁻³ получили дальнейшее развитие в^{15,16}, изучены, в частности, термокинетические колебания. Утверждение о гидродинамической неустойчивости плоского пламени^{17,18} вызвало длительные поиски механизмов стабилизации (см.¹⁹). Вплотную к проблеме диффузионной неустойчивости волны горения подводит работа²⁰ (см. также²¹). Результатом нелинейной стабилизации соответствующих неустойчивостей являются наблюдаемые на опыте ячеистые пламена²², а в конденсированных системах — автоколебательное^{23,24} и спиновое горение²⁴.

Важным вкладом в макрокинетику явилось открытие автоколебательных и пространственно неоднородных режимов реакции Белоусова — Жаботинского (см.²⁵). Далеко еще не изучен важный класс нелинейных электрохимических явлений, в числе которых распространение нервных импульсов (см., например,²⁶). В последние годы, в связи с разнообразными нелинейными эффектами в неравновесных (активных) системах широко обсуждаются «объединяющие концепции» — автоволн (^{27,28} и др.), диссипативных структур и самоорганизации^{29,30}, синергетики³¹, теории катастроф³². Стало видимым сближение с современной (нелинейной) теорией колебаний³³. Подробное исследование простой модели диффузионной неустойчивости привело к построению большого числа решений, описывающих «кинетические гетероструктуры», их пульсации и хаотизацию^{34-36,6} (т. 1, ч. I, с. 3). Этот круг вопросов достаточно полно представлен в обзорной литературе, мы почти не будем их касаться. Чтобы не перегружать статью, пришлось также опустить рассмотрение некоторых интересных эффектов («химическая» свободная конвекция³⁷, взаимное влияние реакций и вязкости в проточной системе³⁸, газодинамический срыв реакции, ведущий к формированию квазипериодической структуры детонационного фронта³⁹ и др.).

Мы начнем с изучения взрывной неустойчивости однородных метастабильных состояний и стационарных режимов. Будут рассмотрены условия формирования неоднородностей, сосуществование кинетических «фаз» в проточных системах. Особым типом неоднородностей являются уединенные бегущие волны, впервые исследованные в^{4,40,41}. В такой волне реализуется точный баланс питания и диссипации (подобно тому, как солитон поддерживается точной компенсацией нелинейности и дисперсии⁴²). Разделы 3 и 4 посвящены усложнению структуры уединенных волн. Одна из причин такого усложнения — диффузионная неустойчивость и ее нелинейная стабилизация⁴³⁻⁴⁷, о чем упоминалось выше. Многозональная структура волн может быть обусловлена последовательностью реакций^{48,49}, фазовыми переходами^{50,51}, фильтрацией в случае пористых сред^{52,58} и др. факторами.

Состояние наших знаний в области нелинейных кинетических эффектов таково, что необходимый отбор из огромного имеющегося материала прихо-

дится проводить более или менее произвольно (другими словами, существенным критерием становятся интересы авторов). Тем не менее, надеемся, что обзор может играть роль введения в тот край физики, где она ближе всего подходит к химической физике и биофизике. Мы благодарны А. П. Алдушину и Я. Б. Зельдовичу за полезные обсуждения.

1. ВЗРЫВНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ

В простейшем случае одной реакции в неподвижной среде имеем два уравнения

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \Delta T + Q\Phi(\eta, T), \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = D\Delta \eta + \Phi(\eta, T); \quad (1.2)$$

здесь T — температура, η — так называемая глубина превращения, которую для чистого исходного вещества примем равной 0, а для продуктов 1, χ — температуропроводность, D — коэффициент диффузии, Φ — скорость реакции («частота» элементарных актов), Q — теплота реакции, отнесенная к удельной теплоемкости c . Будем рассматривать экзотермические реакции, $Q > 0$.

1.1. Тепловое и цепное воспламенение

Для многих реакций зависимость Φ от η сводится к множителю $(1 - \eta)^n$, где n — положительное число ~ 1 . На начальной стадии реакции, когда $\eta \ll 1$, такая зависимость малосущественна, и можно ограничиться одним уравнением (1.1) с $\Phi(0, T)$. С точки зрения устойчивости стационарных режимов (тепло, выделяемое реакцией, полностью отводится за пределы системы) наиболее «опасны» длинноволновые моды. Поэтому достаточно рассмотреть уравнение, усредненное по объему:

$$\frac{dT}{dt} = Q\Phi(T) - \alpha S(\rho c V)^{-1}(T - T_0), \quad (1.3)$$

где V , S — объем и площадь поверхности сосуда с веществом, T_0 — температура термостата, α — эффективный коэффициент теплопередачи, ρ — плотность.

Рис. 1. Диаграмма Семенова. Воспламенение происходит, если начальная температура реагентов выше T_2 или температура термостата выше T_a .

Рис. 1 (диаграмма Семенова) представляет температурную зависимость обоих слагаемых правой части (1.3). Зависимость Φ от T в основном активационная, $\Phi \propto \exp(-\varepsilon/T)$ (закон Аррениуса). Видно, что из двух *) стационарных точек устойчива только низкотемпературная (1). Если повышать температуру T_0 , обе точки сливаются (пунктир a), и при $T_0 > T_a$ (пунктир b) вне зависимости от начальной температуры вещества происходит **) его ускоряющийся разогрев (тепловой взрыв). Пусть однако, условие взрыва

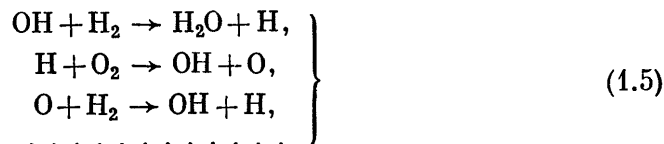
$$\kappa = Q\varepsilon V \rho c (T_0^2 \alpha S)^{-1} k e^{-\varepsilon/T_0} > \frac{1}{e} \quad (1.4)$$

*) Для типичных реакций $\varepsilon \gg T$ во всем рассматриваемом диапазоне температур (где существуют химические соединения).

**) Отметим опередившие свое время работы¹³⁸ о тепловом взрыве и распространении пламени. К сожалению, эти работы, (которые, в отличие от¹, не опирались на химическую кинетику) были быстро забыты.

не выполнено. Температура постоянна ($T = T_1$). Наиболее известной причиной самоускорения реакции в этом случае является разветвление цепей¹.

Реакция (особенно, в газовой фазе) почти никогда не сводится к прямому превращению исходных веществ в продукты (сечение такого процесса слишком мало). Сначала образуются промежуточные активные частицы (свободные радикалы, ионы). Затем эти частицы вступают в новые реакции, образующие конечные продукты и новые активные частицы. В разветвленной цепной реакции активные частицы «размножаются». Например, при окислении водорода осуществляется последовательность реакций⁵⁴



Часть радикалов гибнет на стенках и в объемных реакциях обрыва цепи. Рассматривая η как концентрацию активных частиц (например, H) и используя граничное условие

$$(D\nabla_{\perp}\eta + k_w\eta)_s = 0, \quad (1.6)$$

где $\nabla_{\perp}\eta$ — нормальная к поверхности составляющая градиента, k_w — константа скорости реакции на поверхности (гетерогенной), получим в результате пространственного усреднения (1.2) равенство

$$\frac{d\eta}{dt} = K_0 + K_1\eta, \quad K_1 = 2K_+ - K_- - K_wSV^{-1}; \quad (1.7)$$

здесь K_0 — скорость спонтанного образования радикалов H под действием света, ударов второго рода и т. д., K_+ , K_- — константы скорости второй *) реакции (1.5) (разветвления) и объемной реакции гибели,

$$K_w = k_w (1 + k_w\rho\beta^{-1})^{-1} \quad (1.8)$$

— перенормированная константа скорости гетерогенной реакции, $\beta \sim \rho DSV^{-1}$ — коэффициент массообмена; K_1 — функция концентраций других компонентов смеси, и линейность (1.7) обусловлена лишь квазистационарным приближением.

Лавинообразный рост η (цепное воспламенение) имеет место при $K_1 > 0$, когда скорость рождения новых радикалов превышает скорость их гибели. Поскольку $K_+ \propto P$, а $K_- \propto P^2$ (P — давление), цепному взрыву отвечает относительно узкий интервал давлений⁵⁶ (рис. 2).

В⁵⁷ высказано предположение, что взрывная неустойчивость всегда имеет либо цепную, либо тепловую природу. В активной среде возбужденных молекул развивается тепловая «взрыв», если скорость дезактивации растет с температурой⁵⁸ («цепному каналу» неустойчивости при этом отвечает лазерный импульс). В потоке очень вязкой жидкости тепло трения снижает вязкость (падающую с температурой), в результате роста скорости выделяется больше тепла и т. д., взрывная неустойчивость резко меняет режим отбора энергии от внешнего источника, поддерживающего данное течение^{8,9}. Аналогичная обратная связь приводит к самоускорению спекания тонких металлических порошков, где источником служит избыточная поверхностная энергия⁵⁹.

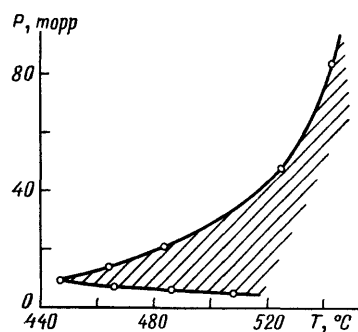


Рис. 2. Область цепного воспламенения гремучей смеси (заштрихована) на плоскости (P , T) (данные⁵⁶)

*) Для других реакций предполагается квазистационарность концентраций.

1.2. Пробой диэлектриков

Яркий пример процесса, демонстрирующего взрывную неустойчивость, — ток через диэлектрик. Как и во всех других случаях, когда нам приходится говорить о весьма многоплановых явлениях, рассматривая пробой, мы коснемся здесь лишь его «макрокинетической» стороны.

На рис. 3 показана типичная зависимость пробивного напряжения U для твердого диэлектрика от температуры. Четко выделяются две области — высокотемпературная, $U^2 \propto \exp(-\epsilon/T)$, причем энергия активации ϵ такая же, как у проводимости данного вещества⁷, и низкотемпературная, где зависимость $U(T)$ слаба. Как было показано в^{7,61}, при высоких темпе-

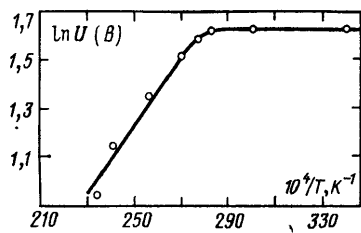


Рис. 3. Температурный график пробивного напряжения для фарфора⁶⁰

ратурах имеет место «тепловой пробой». Для описания тепловой неустойчивости пригодны уравнение (1.3) с заменой $Q\Phi$ на σE^2 (σ — проводимость, E — напряженность поля) и рис. 1. Соответствующее условие, аналогичное (1.4), показывает экспоненциальное падение U с T . Для образцов в виде достаточно тонких пластин, у которых α не зависит от толщины d (внешняя теплопередача), получается $U \propto d^{1/2}$, также в согласии с экспериментом.

При низких температурах поля, необходимые для развития тепловой неустойчивости, оказываются слишком большими, и пробой обусловлен ударной ионизацией. Ускоряясь в приложенном поле, электроны из зоны проводимости набирают энергию, достаточную для того, чтобы выбивать из валентной зоны новые электроны и т.д. Вместе с тем, столкновения с фонами приводят к потерям энергии и, в конечном счете, к рекомбинации. Современная теория ударной ионизации построена в^{62,63}. Концентрации электронов n_e и дырок n_h в стационарном режиме определяются из соотношений

$$n_{0e}(E, T) + [w_{1e}(E) - w_{re}(E)] n_e + w_{ih} n_h = 0, \quad (1.9)$$

$$n_{0h}(E, T) + [w_{1h}(E) - w_{rh}(E)] n_h + w_{ie} n_e = 0, \quad (1.10)$$

где n_{0e} , n_{0h} — скорости рождения электронов и дырок за счет термической ионизации и непосредственного (туннельного) вырывания полем, w_1 , w_r — усредненные (с помощью неравновесной функции распределения, найденной в⁶²) вероятности ионизации и рекомбинации.

Сравнение (1.9), (1.10) и правой части (1.7) показывает, что пробой при низких температурах представляет собой «цепной взрыв» числа носителей тока. Вероятность w_r с ростом поля убывает (по степенному закону), так как уменьшается относительное число медленных электронов, а вместе с ним и скорость рекомбинации. Величина w_1 растет с полем экспоненциально (для слабых и умеренных полей, в основном, как $\exp(-\text{const} \cdot E^{-1})$, для сильных — как $\exp(-\text{const} \cdot E^{-2})$, что соответствует «диффузии» электронов в пространстве энергий⁶³). Знание $w_1(E)$, $w_r(E)$ позволяет из (1.9), (1.10) найти пробивное поле E_s .

Благодаря дрейфу носителей в поле E неустойчивость, ведущая к «цепному» пробую, является, вообще говоря, конвективной. Для твердого диэлектрика конвективный характер неустойчивости не очень существен, так как оба типа носителей производят ионизацию. Условие пробоя имеет вид⁶²

$$(f_e - f_h) d = \ln \frac{f_e}{f_h}, \quad (1.11)$$

где f — коэффициент ионизации (отношение w_1 к дрейфовой скорости), так что d лишь логарифмически зависит от f_e/f_h . Для газов при низких дав-

лениях вторичные лавины дает (согласно Таунсенду) бомбардировка катода положительными ионами, а при высоких — фотохимическая ионизация (см. ⁶⁴).

1.3. Период индукции

Если вместо (1.4) выполняется сильное неравенство, $\kappa \gg 1$, время нарастания температуры от T_0 (период индукции) согласно (1.3) есть

$$\tau_1 \approx T_0^2 (Q\epsilon k)^{-1} e^{\epsilon/T_0}. \quad (1.12)$$

Существенно, что (при $T_0 \ll \epsilon$) основной вклад в τ_1 дает низкотемпературная стадия реакции (пока ее ускорение мало). Это позволяет при оценке (1.12) не рассматривать сложные поздние стадии процесса *). Само условие (1.4) можно наглядно представить как $\tau_1 < \tau$, где $\tau \sim V\rho c (\alpha S)^{-1}$ — характерное время теплообмена с термостатом.

На рис. 4 показана зависимость, от времени t разогрева $T - T_0$ жидкости в зазоре между неподвижным внешним и вращающимся внутренним цилиндрами⁹. В опытах фиксировался крутящий момент, так что частота вращения по мере диссипативного нагрева и падения вязкости $\nu \propto \exp(\epsilon/T)$ растет, и, соответственно, растет мощность, отбираемая от источника. Подставляя значение этой мощности $\sim \sigma^2 \nu^{-1}$ (σ — касательное напряжение) вместо $Q\Phi$ в (1.3), получаем условие тепловой неустойчивости, аналогичное (1.4). Для параметров системы⁹ это условие принимает вид $T_0 > 9,8^\circ\text{C}$ в согласии с рис. 4. Кривые на рис. 4 вполне сходны с термограммами типичной экзотермической реакции, за одним исключением: в области тепловой устойчивости (линия 1) разогрев химической системы благодаря выгоранию стремится к нулю при $t \rightarrow \infty$.

Для цепного воспламенения, согласно (1.7), инкремент нарастания концентрации равен K_1 . Для взрыва необходимо, чтобы нелинейные члены не подавляли неустойчивость. Например, если добавить в правую часть (1.7) слагаемое $K_2 \eta^2$, должно быть $K_2 \gg 0$. В случае цепных реакций нелинейное усиление обеспечивается так называемым положительным взаимодействием цепей (см. ⁶⁵). При $K_2 \ll (K_1^2 K_0^{-1})$ период индукции

$$\tau_i \approx K_1^{-1} \ln \frac{K_1^2}{K_0 K_2}. \quad (1.13)$$

Когда скорость спонтанного зарождения цепей K_0 достаточно мала, задержка взрыва флуктуирует в зависимости от случайного значения начальной концентрации¹⁵⁹.

Автокатализ экзотермической реакции может привести к взрыву и в том случае, когда условие (1.4) не выполнено⁶⁶, тепловой режим устойчив. Но накопление активного вещества увеличивает скорость реакции Φ . Кривая $\Phi(T)$ на рис. 1 как бы поднимается, и в некоторый момент времени условие тепловой неустойчивости удовлетворяется для температуры системы. Взрыв, таким образом, проходит две стадии — автокаталитическую и тепловую. Низкотемпературный пробой твердых диэлектриков также завершается тепловой стадией.

*) Теоретические исследования поздних стадий взрывной неустойчивости в ряде случаев недостаточно продвинуты. Известно, что на поздних стадиях возможно прохождение ударных и детонационных волн (в химических системах), образование стримеров при пробое и т.д.

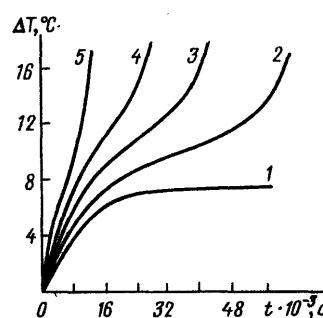


Рис. 4. Разогрев касторового масла в зазоре между цилиндрами.

Температура термостата: 1 — 8,8, 2 — 11,1, 3 — 12,2, 4 — 14, 5 — 20 °C

1.4. Очаговый взрыв

Пусть некоторый участок горючей смеси внезапно нагрет до температуры T . Если размер участка $l > l_0$, где

$$l_0 \sim [\chi \tau_1(T)]^{1/2}, \quad (1.14)$$

реакция будет ускоряться быстрее, чем растекается тепло. Происходит очаговый взрыв, изученный в ⁶⁸. За время $t \sim \tau_{\text{окру-}}$

жающие участки вещества остаются холодными, тогда как в центре нагретой области температура неограниченно возрастает («режим с обострением» по терминологии ⁶⁹). На рис. 5 воспроизведены рассчитанные в ⁷⁰ распределения температуры при нагреве с поверхности реагирующего образца (диаметр d). Видно, как при увеличении dt/l_0^{-1} «обостряющийся» пик температуры смещается от центра к периферии. Сравнивая (1.4), (1.12) и (1.14), видим, что при $\alpha \sim \rho c \chi d^{-1}$ параметр $\kappa \sim [d/l_0(T_0)]^2$. Величина l_0 хорошо известна в теории горения (см., например, ⁷¹, § 119). В ⁶⁹ она названа «корреляционной длиной».

Неоднородности начального распределения температуры в ходе взрывного разогрева усиливаются, если их размер $l \gtrsim l_0$ ⁷². Это обстоятельство, по-видимому, оказывает существенное влияние на структуру фронта детонации. В детонационной волне зона экзотермической реакции следует за скачком уплотнения, создающим начальные условия для взрыва. Отклонения от однородного распределения температуры непосредственно за скачком, усиливаясь, образуют «горячие точки» на фронте (очаги интенсивной реакции), которые служат источниками вторичных детонационных волн.

В результате на смену плоскому фронту приходит сложная квазипериодическая структура ³⁹.

1.5. Потухание

В замкнутой химической системе *) взрывная неустойчивость ускоряет переход к равновесию. Обратимся теперь к проточным системам. Пусть экзотермическая реакция идет только на поверхности, обтекаемой смесью с фиксированной концентрацией исходного вещества $1 - \eta$. Тогда ²

$$\Phi = K_w (1 - \eta) S V^{-1}, \quad (1.15)$$

где K_w определяется (1.8). Поскольку $k_w \propto \exp(-\varepsilon/T)$, зависимость $\Phi(T)$ S-образна, при низких температурах $\Phi \propto \exp(-\varepsilon/T)$ (кинетическая область), а при высоких — асимптотически приближается к постоянному значению $S\beta(\rho V)^{-1}$ (диффузионная область). Подставляя (1.15) в (1.3), запишем для стационарного режима

$$[Q(1 - \eta) - \alpha(\beta c)^{-1}(T - T_0)]k_w = \alpha(\rho c)^{-1}(T - T_0). \quad (1.16)$$

*) Или в системе, взаимодействующей с термостатом.

Графическое решение (1.16) представлено на рис. 6. Стационарные точки 1 и 2 по своему характеру подобны точкам рис. 1. Новая высокотемпературная точка 3 (диффузионный режим) устойчива, так что в определенном интервале параметров имеет место бистабильность. При изменении параметров (например, α), наряду с уже описанным воспламенением (слияние 1 с неустойчивой точкой 2), возможен обратный переход (от диффузионного режима к кинетическому) — потухание², слияние точек 2 и 3.

Аналогичная рис. 6 картина (бистабильность, гистерезис) получается и в случае объемной реакции³. Условия на входе и выходе дают в правую часть (1.3) вклад $-(T - T_0)\tau_0^{-1}$ (τ_0 — время пребывания вещества в проточном реакторе, температура на входе совпадает с температурой термостата); для η из (1.2), соответственно, следует

$$\frac{d\eta}{dt} = (1 - \eta)ke^{-\varepsilon/T} - \eta\tau_0^{-1} \quad (1.17)$$

(предполагается, что порядок объемной реакции $n = 1$, и на входе $\eta = 0$). Для стационарного режима (ср. с (1.16))

$$[Q\rho cV(\rho cV + \alpha S\tau_0)^{-1} - (T - T_0)]\tau_0 ke^{-\varepsilon/T} = T - T_0. \quad (1.18)$$

Зависимость от T левой части (1.18) такая же, как и в (1.16). Вместе с тем, если рассматривать тепловые режимы при различных значениях τ_0 , то наряду с S-образным участком $T(\tau_0)$, в определенном диапазоне параметров от низкотемпературной ветви отщепляется замкнутая кривая $T(\tau_0)^{160}$. Замкнутая кривая расположена над низкотемпературной ветвью, устойчива на ней лишь верхняя дуга. Спонтанные переходы с низкотемпературной ветви на режим, отвечающий изолированной кривой, очевидно, невозможны. С другой стороны, вне области бистабильности, когда возможен лишь низкотемпературный стационарный режим, при подходящих начальных условиях температура реактора растет до значений, характерных для высокотемпературного режима, достигается глубокое превращение реагентов, затем реактор остывает и заполняется свежим веществом, выходит на стационарный режим¹⁶¹.

Стационарный режим течения вязкой жидкости по трубе длиной L под действием перепада давления P определяется равенствами

$$v\left(\frac{v}{d}\right)^2 = (\alpha d^{-1} + \rho cvL^{-1})(T - T_0) \quad (1.19)$$

$$PL^{-1} = vvd^{-2} \quad (1.20)$$

(d^2 — площадь поперечного сечения трубы, численные коэффициенты, зависящие от его формы, опущены). Исключая скорость v , получим⁷³

$$[P - \rho c(T - T_0)]Pv^{-1}\left(\frac{d}{L}\right)^2 = \alpha d^{-1}(T - T_0) \quad (1.21)$$

что при $v \propto \exp(\varepsilon/T)$ также подобно (1.16) и (1.18). Если температура жидкости на входе T_{in} выше T_0 , то даже без учета тепла трения можно получить бистабильность⁷⁴ в режимах остывания. Действительно, записав вместо (1.19)

$$\alpha d^{-1}(T - T_0) + \rho cvL^{-1}(T - T_{in}) = 0 \quad (1.22)$$

находим

$$\rho c(T_{in} - T)Pv^{-1}\left(\frac{d}{L}\right)^2 = \alpha d^{-1}(T - T_0) \quad (1.23)$$

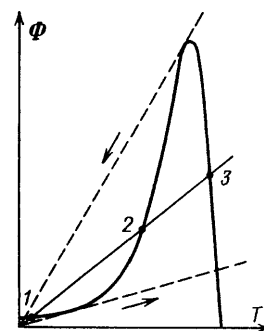


Рис. 6. Стационарные тепловые режимы в проточной системе. Между штриховыми линиями — область бистабильности

Наличие обратного перехода (потухания) в проточной системе обусловлено тем, что оба устойчивых состояния (точки 1 и 3 на рис. 6) неравновесны, тогда как в замкнутой системе процесс взрывного распада метастабильного состояния заканчивается переходом в равновесие. Упомянем еще несколько примеров бистабильности в проточных системах. В ⁷⁵ рассмотрен тепловой режим облака межзвездного газа, охлаждаемого излучением. Энерговклад обеспечивает космическая радиация. При данном уровне этой радиации возможны два устойчивых стационарных режима, степень ионизации газа в них различна. Тепловой баланс вещества, нагреваемого током, определяется равенствами

$$\sigma E^2 = \sigma^{-1} j^2 = \alpha S V^{-1} (T - T_0), \quad (1.24)$$

так что при S-образной зависимости $\sigma(T)$ имеет место тепловая бистабильность в заданном поле E , а в случае S-образной $\rho(T) = \sigma^{-1}$ — при фиксации тока j . Первому случаю отвечает плавление или полиморфные превращения в твердых диэлектриках и полупроводниках ⁷⁶, второму — переход сверхпроводника в нормальную фазу. Бистабильность при плавлении диэлектрика в высокочастотном (ВЧ) поле впервые отмечена в ⁷⁷ (для постоянного поля — в ⁷⁸), для полиморфного перехода — в ⁷⁹, для сверхпроводящего перехода — в ⁸⁰.

В изотермических условиях возможна концентрационная бистабильность. Рассмотрение рождения электронно-дырочных пар в полупроводниковой пленке (под действием лазерного излучения) и их рекомбинации показало ⁸¹, что данному световому потоку отвечают две устойчивых к малым возмущениям концентрации, при меньшей вещество является полупроводником, при большей — подуметаллом. Когда облучается пленка сверхпроводника, возможна бистабильность по наличию куперовских пар (см. ⁸²), один стационарный режим отвечает сверхпроводнику, другой — нормальному металлу.

1.6. Стабилизация и расслоение

Роль облучения (или другого способа воздействия на концентрацию) в ^{81,82} сводится к сдвигу точки равновесия фаз. При этом сами фазы (в качественном отношении) такие же, как и фазы равновесного вещества. По аналогии, стационарные режимы, в других проточных системах с бистабильностью, о которых шла речь выше, можно назвать «кинетическими фазами». По-видимому, одной из первых работ, где упоминалась указанная аналогия, был обзор ⁸³. Гистерезис при соответствующих «фазовых переходах» подобен гистерезису за счет перегрева и переохлаждения. Рассмотрим теперь пространственно неоднородные режимы в проточных системах — аналог «равновесия фаз».

Начнем с тепловых режимов нелинейного сопротивления ⁸³, которые описываются равенствами (1.24). Если зависимость $\sigma(T)$ S-образна, то, как сказано в п. 1.5, бистабильность имеет место в условиях фиксации напряжения. При этом вольтамперная характеристика $j(E)$ образца также S-образна (есть область $E_d < E < E_u$, где каждому значению E отвечают три значения T и, следовательно, три значения j). Если стабилизировать ток через образец (например, включив в цепь последовательно большое постоянное сопротивление), то в интервале $(dj/dE) < 0$ распределение тока по сечению образца будет неоднородным. Образуются две области (горячая и холодная «фазы»), разделенные относительно узким переходным слоем, в котором сосредоточен лерепад температуры. Напряжение на таком «двухфазном» образце опреде-

ляется условием стационарности температурного поля, из которого следует (см. ниже, п. 2.1)

$$\int_{T_1}^{T_3} [\sigma(T) E^2 - \alpha S V^{-1} (T - T_0)] dT = 0, \quad (1.25)$$

где T_1 , T_3 — температуры «фаз» (ср. рис. 6). Равенство (1.25) напоминает условие сосуществования жидкости и пара (правило Максвелла), определяющее положение горизонтального участка изотерм Ван-дер-Ваальса. Распределение площади сечения образца между фазами зависит от заданного полного тока по «правилу рычага»:

$$\langle j \rangle = [\sigma(T_1) x + \sigma(T_3) (1 - x)] E, \quad (1.26)$$

где $\langle j \rangle$ — отношение тока к площади сечения, x — доля сечения, приходящаяся на холодную фазу, E определяется из (1.25).

В случае S-образной зависимости $\sigma^{-1}(T)$ вольтамперная характеристика образца N-образна, сосуществование фаз реализуется при стабилизации напряжения в интервале $(dj/dE) < 0$. Образец расслаивается на области сильного и слабого поля, ориентированные поперек тока⁸⁴. Значение тока в двухфазном режиме постоянно, а отношение ширин слоев определяется заданным напряжением.

Как это следует из (1.19) — (1.23), для жидкостей со стандартной зависимостью $\nu \propto \exp(e/T)$ тепловая неустойчивость приводит к S-образной напорно-расходной характеристике^{73,74}, причем высокотемпературный режим обусловлен конвективным переносом тепла^{73,85}. Если рассматривать не распределенную, а более простую точечную систему в виде раздваивающейся трубки⁸⁵ (или двух параллельных сопротивлений⁸⁶), то при стабилизации расхода вместо разбиения на «фазы» происходит нарушение симметрии течения: одна трубка теплее другой, и через нее проходит большая часть жидкости. По мере увеличения расхода симметрия нарушается, когда $\tau_1 \sim \tau$, а затем восстанавливается, когда $\tau \sim \tau_0 = Lv^{-1}$. Нарушение симметрии происходит в мягком, а восстановление — в жестком режиме⁸⁵.

В химической проточной системе стабилизация тепловой неустойчивости осуществлена экспериментально с помощью так называемого компенсационного электротермографа⁸⁷. Рабочая часть этого прибора представляет собой платиновую проволочку, натянутую поперек потока реагентов, имеющих температуру T_0 . Согласно (1.16) и рис. 6, для экзотермического катализа на поверхности проволочки возможны два устойчивых однородных режима — диффузионный и кинетический. Температура поверхности, от которой зависит скорость катализа, стабилизируется током, пропускаемым по проволочке. Сила тока с помощью следящей системы варьировалась так, чтобы поддерживать заданное значение сопротивления (зависящего от температуры).

Было обнаружено⁸⁸, что при определенных значениях сопротивления имеют место скачки скорости реакции, что интерпретировалось в⁸⁸ как изотермическое воспламенение и потухание. Результаты⁸⁸, как показано в⁸⁹, соответствуют формированию неоднородного теплового режима (рис. 7).

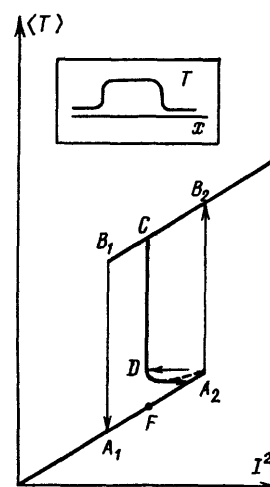


Рис. 7. Зависимость средней по длине температуры проволочки в компенсационном электротермографе от квадрата силы тока.

A_1A_2 и B_1B_2 — кинетическая и диффузионная ветви, CD — линия сосуществования кинетической и диффузионной «фаз». Зависимость, отвечающая неустойчивому «зародышу» диффузионного режима, показана штрихами

Неоднородный режим характеризуется распределением температуры вдоль проволоочки, схематически показанным в рамке рис. 7. Кинетическая «фаза» занимает участки, примыкающие к электродам, где лучше условия охлаждения, между ними расположена диффузионная «фаза». Так как сопротивление платины зависит от температуры слабо, и в рассматриваемом диапазоне температур эта зависимость, во всяком случае, близка к линейной, на оси ординат рис. 7 отложена более удобная величина — средняя температура проволоочки $\langle T \rangle$. В неоднородном режиме

$$\langle T \rangle L = T_3 L_3 + T_1 (L - L_3), \quad (1.27)$$

где L — длина проволоочки, L_3 — ширина диффузионной «фазы», T_1 , T_3 — температуры «фаз». Эти температуры при изменении $\langle T \rangle$ практически не меняются, равенство (1.27) обеспечивается смещением «фазовых границ», изменением L_3 . Ток I в неоднородном режиме почти не зависит от L_3 и определяется условием

$$\int_{T_1}^{T_3} \left[\rho c Q \Phi + \sigma^{-1} \left(\frac{IL}{V} \right)^2 - \alpha S V^{-1} (T - T_0) \right] dT = 0, \quad (1.28)$$

подобным (1.25).

Переходы, показанные на рис. 7 вертикальными стрелками, отвечают воспламенению и потуханию, о которых шла речь в п. 1.5. «Изотермическое» воспламенение — это переход из кинетического в неоднородный режим с образованием горячего участка (стрелка от A_2 к линии CD на рис. 7). При обратном переходе — «изотермическом» потухании — горячий участок исчезает (стрелка от D к линии $A_1 A_2$).

Отрезок $B_1 C$ отвечает «переохлаждению» диффузионной фазы. Из-за контакта концов проволоочки с холодными электродами такое переохлаждение невозможно: если вывести систему в область CB_2 , а затем уменьшать ток (без стабилизации $\langle T \rangle$), то по достижении точки C имеющиеся на концах «зародыши кинетической фазы» обеспечат переход в кинетический режим (в точку F). Отрезок FA_2 соответствует «перегреву» кинетической фазы. Это означает, что «зародыш диффузионной фазы» (нагретая область) будет в этих условиях расти *).

1.7. «Три критическая» точка

Рассмотрим, следуя ⁸⁶, схему, показанную в рамке на рис. 8. Сопротивления R_1 , R_2 (одинаковые по своим электрическим и теплофизическим параметрам) зависят от температуры по закону $\exp(\varepsilon/T)$, балластное сопротивление R_0 не зависит от температуры. Определим токи I_1 , I_2 по заданному напряжению U . Наличие двух переменных сопротивлений позволяет наиболее простым образом изучать несимметричные режимы — аналог сосуществования кинетических фаз (о чем уже упоминалось в п. 1.6). Изменение R_0 позволяет плавно переходить от фиксации напряжения на рабочих сопротивлениях (когда $R_0 \rightarrow 0$) к случаю фиксации тока ($R_0 \gg R_1, R_2$).

Поведение такой системы можно описать с помощью двух уравнений теплового баланса:

$$\frac{d\theta_i}{d\tau} = \kappa e^{\theta_i} [1 + \rho (e^{\theta_1} + e^{\theta_2})^2]^{-2} - \theta_i \quad (i = 1, 2), \quad (1.29)$$

где $\theta_i = \varepsilon (T_i - T_0) T_0^{-2}$, $\tau = t \alpha S (Mc)^{-1}$, M — масса рабочего сопротивления,

$$\rho = \frac{R_0}{R_i(T_0)}, \quad \kappa = \varepsilon (\alpha S T_0^2)^{-1} \frac{U^2}{R_i(T_0)}, \quad (1.30)$$

*) Процессы установления неоднородного режима применительно к бареттеру рассмотрены в ¹⁶².

параметр κ подобен числу Семенова (1.4). На рис. 8 показано разбиение плоскости параметров κ, ρ на области существования различных «фаз». Случай $\rho = 0$, когда уравнения (1.29) независимы, рассматривался в теории теплового пробоя⁷, пробой ($\theta_1 \rightarrow \infty$) происходит при $\kappa = 1/e$. Учет сколь угодно малого, но отличного от нуля ρ показывает, что скачок тока (конечный при $\rho \neq 0$) сопровождается появлением асимметрии ($\theta_1 \gg \theta_2$ или $\theta_2 \gg \theta_1$). Иначе говоря, пробивается лишь одно из сопротивлений, что находится в качественном согласии с экспериментами⁷, в которых наблюдалась резкая пространственная неоднородность пробоя.

Переходы между симметричным и несимметричным режимами сопровождаются гистерезисом, как показано на рис. 8. По мере роста ρ область бистабильности сужается и при $\rho_* \approx 7,86 \cdot 10^{-2}$ исчезает. При $\rho > \rho_*$ переход к несимметричному режиму не сопровождается скачком тока, а имеет место особенность

$$I - I_c = \text{const} \cdot (U - U_c)^{1/2}. \quad (1.31)$$

Описанные эффекты при $\rho < \rho_*$ напоминают фазовые переходы I рода (скачки, гистерезис), а при $\rho > \rho_*$ — переходы II рода. Соответственно, точка $\kappa_c(\rho_*)$ на рис. 8 играет роль «трикритической» точки. В других случаях, например, для «фазовых переходов», отвечающих равенствам (1.16), (1.18), (1.21), (1.23), в «критической» точке исчезает различие между «фазами» одинаковой симметрии (однородными). Перечисленные равенства можно представить в виде

$$(T_m - T) K e^{-\varepsilon/T} = T - T_0, \quad (1.32)$$

где T_m, K — постоянные. Критическая точка определяется при этом условием

$$T_m = T_0 \left[1 - \left(\frac{4T_0}{\varepsilon} \right) \right]^{-1}. \quad (1.33)$$

Наличие критической точки (1.33) позволяет осуществить между высокотемпературным и низкотемпературным режимами непрерывный переход — без скачков (воспламенения, потухания), через «закритическую» область параметров. Между режимами различной симметрии непрерывный переход невозможен, чем и обусловлены линия мягкой перестройки и трикритическая точка на рис. 8.

Связь между симметрией притягивающих режимов и особенностями разбиения пространства параметров на области, принадлежащие этим режимам, продемонстрирована здесь на простейшем примере стационарных точек. Вместе с тем, очевидно, что такая связь носит общий характер. Структура пространства параметров проточной системы зависит от симметрии притягивающих режимов в такой же мере, как вид термодинамической фазовой диаграммы — от симметрии имеющихся фаз.

2. УЕДИНЕННЫЕ БЕГУЩИЕ ВОЛНЫ

Как мы видели (п. 1.6, 1.7), развитие взрывной неустойчивости при определенных условиях ведет к формированию пространственно неоднородных режимов. К числу красивых явлений, изученных макрокинетикой, принадлежат движущиеся неоднородности — уединенные бегущие волны. Впервые

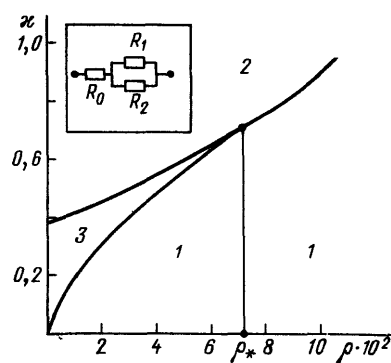


Рис. 8. Кинетическая «фазовая диаграмма» системы из трех сопротивлений.

1 — симметричный режим; 2 — несимметричные режимы; 3 — бистабильность

теоретическое описание таких волн было дано в статьях^{4,40,41} о распространении доминантного гена и о волне горения. В⁴ было показано, что есть определенное, «собственное» значение скорости равномерного движения пламени относительно исходного вещества. Если движение гидродинамического солитона без затухания обусловлено точной компенсацией эффектов нелинейности и дисперсии⁴², то в волне горения затраты на прогрев исходного вещества компенсируются выделением тепла в зоне химической реакции. Вместе с тем, взаимодействие рассматриваемых здесь уединенных волн, в отличие от солитонов в среде без диссипации, отнюдь не похоже на «упругие столкновения». О взаимодействии речь пойдет в п. 4, пока будем рассматривать лишь одну бегущую волну.

2.1. Волны релаксации и волны переключения

Рассмотрим уравнения (1.1), (1.2) в бесконечной среде и будем искать их автомодельные решения, зависящие только от комбинации $(x + ut)$, т. е. ограничимся случаем плоской волны, распространяющейся справа налево вдоль оси x . Перед фронтом волны расположены исходные реагенты, позади — нагретые продукты реакции. Соответственно, имеем в системе координат, связанной с волной, уравнения

$$\chi T'' - uT' + Q\Phi(\eta, T) = 0, \quad (2.1)$$

$$D\eta'' - u\eta' + \Phi(\eta, T) = 0 \quad (2.2)$$

и граничные условия

$$x \rightarrow -\infty, \quad T = T_0, \quad \eta = 0, \quad (2.3)$$

$$x \rightarrow +\infty, \quad T' = 0, \quad \eta' = 0. \quad (2.4)$$

Как и в п. 1.1, моделью $\Phi(\eta, T)$ служит функция $k(1 - \eta)^n \exp(-\epsilon/T)$.

С математической точки зрения задача (2.1) — (2.4) не вполне корректна. Благодаря малой (но конечной) скорости реакции при $T = T_0$ превраще-

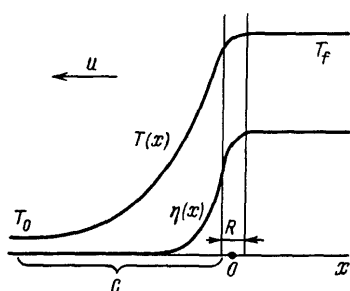


Рис. 9. Структура волны горения.

C — зона прогрева, R — зона реакции. Профиль $\eta(x)$ отвечает случаю $D < \chi$

ние в достаточно удаленной области произойдет раньше, чем туда добежит «волна» реакции. В этой связи в³⁰ используется термин «промежуточная асимптотика». Чтобы не вводить конечные размеры образца, удобно, как это сделано в⁴, в низкотемпературной области пренебречь источником в (2.1), (2.2). Волна горения оказывается состоящей из двух зон — зоны прогрева и зоны реакции (рис. 9). В зоне прогрева

$$T = \text{const} \cdot e^{ux/\chi}, \quad \eta = \text{const} \cdot e^{ux/D}, \quad (2.5)$$

так что потоки тепла и продуктов в свежую смесь не зависят от коэффициентов χ, D , а только от скорости u и значений $T(x=0)$, $\eta(x=0)$ на границе между зонами. Вследствие экспоненциальной зависимости источника от температуры зона реакции узка по сравнению с зоной прогрева, отношение ширин этих зон $l_R/l_C \sim \Gamma = T_0 T_f (\epsilon Q)^{-1}$, где $T_f = T_0 + Q$ — температура продуктов. Средняя температура в зоне реакции близка к T_f , а концентрация продуктов — к $\eta_R = \exp(-\Gamma \chi D^{-1})$, что соответствует экстраполяции (2.5) в эту узкую зону³¹. Поток тепла из зоны реакции есть величина порядка $\rho \epsilon Q \Phi(\eta_R, T_f) l_R$. Учитывая (2.5), получаем оценку для скорости волны:

$$u^2 \sim \Gamma \chi \Phi(\eta_R, T_f). \quad (2.6)$$

Определенное «собственное» значение u получается потому, что задача (2.1) — (2.4) инвариантна относительно сдвига вдоль оси x . Так как при этом решение содержит неопределенную константу (зависящую от выбора начала координат), одно из условий (2.3), (2.4) оказывается избыточным. Оно служит для определения скорости волны.

Механизм распространения волны заключается в ускорении реакции при передаче в исходное вещество тепла, которое выделяет интенсивно идущая в прогретом веществе реакция. В⁹² было обнаружено распространение волны цепной реакции по сильно разбавленной смеси, когда нагрев незначителен (холодное пламя). Изотермическое распространение обусловлено диффузией в исходное вещество активных частиц из зоны реакции. В обоих случаях (цепного и теплового распространения) исходная смесь реагентов метастабильна, равновесие устанавливается за волной. Такие волны можно назвать волнами релаксации.

Как сказано выше, чтобы получить единственное решение задачи (2.1)—(2.4), нужно пренебречь реакцией при низких температурах^{4,5,91}. Возбуждение волны при этом должно быть жестким (см. п. 2.6). В^{40,41}, где рассматривалось начальное состояние, неустойчивое относительно малых возмущений, получен непрерывный спектр значений скорости волны, ограниченный снизу. Большие скорости получаются при «размазанном» начальном распределении концентрации активных частиц, распространение такой волны есть фазовый эффект, связано с запаздыванием развития неустойчивости в отдаленных участках системы⁹¹. Нестационарное (неравномерное) движение волны, обусловленное реакцией при начальной температуре, исследовано в^{163,164}. В¹⁶⁴ с помощью модельного источника проанализирован переход нижней границы спектра скоростей между предельными случаями⁴ и⁴⁰.

Волна релаксации может бежать по «активной среде», полученной сверхравновесным возбуждением молекул вещества (на колебательные или электронные уровни). Такие процессы рассматривались в⁵⁸ (волна термической дезактивации в колебательно возбужденном газе) и в⁹³ (волна теплового тушения люминесценции). В⁹⁴ экспериментально исследована волна термической рекомбинации свободных радикалов (атомов азота, осажденных на пленку жидкого гелия). В⁹⁵ изучена фронтальная кристаллизация сильно переохлажденной жидкости (когда скорость межфазной границы — растущая функция ее температуры).

В детонационных волнах нагрев исходного вещества осуществляется не теплопроводностью, а ударной волной. Однако при всем разнообразии уединенных бегущих волн в неравновесных замкнутых системах (или системах, взаимодействующих с термостатом), все они являются волнами релаксации, переводят метастабильное вещество в равновесие. Обратимся теперь к проточным системам. Сначала будем считать, что среди соответствующих режимов есть пространственно однородные (и стационарные). Если условия таковы, что имеет место бистабильность, то возможно неоднородное состояние, описанное в п. 1.6 — сосуществование кинетических «фаз». Положение неоднородности — «межфазной границы» можно стабилизировать (подобно тому, как при давлении и температуре, отвечающих равновесию фаз, фиксация объема определяет отношение масс этих фаз). В общем случае неоднородность движется. Рассмотрим равномерное движение границы в бистабильной системе, следуя⁹⁶, где применительно к гетерогенной реакции на проволочке, натянутой поперек потока свежей смеси, было записано уравнение

$$\chi T'' - uT' + Q\Phi(T) - Nu \chi d^{-2}(T - T_0) = 0 \quad (2.7)$$

с источником Φ вида (1.15) и граничными условиями

$$x \rightarrow -\infty, \quad T = T_1; \quad x \rightarrow +\infty, \quad T = T_3, \quad (2.8)$$

где T_1 , T_3 — температуры кинетического и диффузионного режимов, соответственно (см. рис. 6), d — диаметр проволоочки, Nu — число Нуссельта.

Каждому набору параметров из области бистабильности отвечает одно значение скорости u в задаче (2.7), (2.8). При

$$\int_{T_1}^{T_3} F(T) dT = 0, \quad F(T) = Q\Phi(T) - Nu\chi d^{-2}(T - T_0) \quad (2.9)$$

имеем $u = 0$. Если интеграл (2.9) отличен от нуля, происходит «фазовое превращение», направление которого (знак u) совпадает со знаком (2.9). Пока величина (2.9) мала,

$$u \sim \frac{d}{Nu^{1/2}} (T_3 - T_1)^{-2} \int_{T_1}^{T_3} F(T) dT. \quad (2.10)$$

Возможность обоих направлений распространения тепловой волны обусловлена тем, что оба однородных состояния (перед и за волной) неравновесны. Такие волны называют волнами переключения. В литературе описано большое число волн переключения в различных бистабильных системах: волны

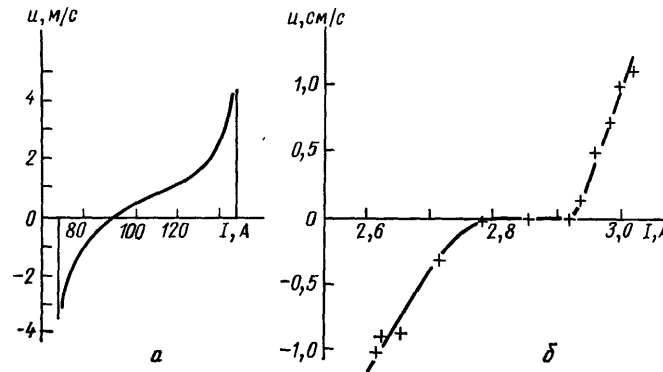


Рис. 10. Скорость волн переключения, питаемых джоулевым теплом. a — Движение границы «сверхпроводник — нормальный металл»⁸⁰. b — Переход между пленочным и пузырьковым режимами кипения⁹⁷ на проволоочном нагревателе, погруженном в воду

ионизации и рекомбинации в межзвездном газе⁷⁵, волны перехода «полупроводник — полуметалл»^{79,81} «сверхпроводник — нормальный металл»^{80,82}, волны перехода между пузырьковым и пленочным режимами кипения⁹⁷ и др. На рис. 10 приведены примеры экспериментальной зависимости скорости волн переключения от питающего теплового источника (тока). График рис. 10, a качественно согласуется с (2.10), тогда, как в случае рис. 10, b имеется плато при $u = 0$. Плато наблюдается и в других системах, оно обусловлено, по-видимому, небольшой стабилизацией на неоднородностях⁹⁸ (в отличие от стабилизации, описанной в п. 1.6, 1.7).

2.2. Явления срыва

В отличие от волн переключения, скорость которых, в зависимости от параметров, может быть и положительной, и отрицательной, скорость волн релаксации всегда положительна. Более того, всегда $u \geq u_t$, где u_t — некоторое пороговое значение скорости. Наличие порога было обнаружено в⁹⁹, где рассматривалось пламя, бегущее по трубке (диаметр d). Узкую зону реакции можно считать поверхностью, на которой имеет место условие

$$\chi(T'_{-0} - T'_{+0}) = Qu. \quad (2.11)$$

Температурные градиенты T'_{-0} , T'_{+0} определяются уравнением

$$\chi T'' - uT' - Nu\chi d^{-2}(T - T_0) = 0, \quad (2.12)$$

справедливым везде, кроме $x = 0$, и условиями

$$T(x = \pm \infty) = T_0, \quad T(+0) = T(-0). \quad (2.13)$$

Чтобы замкнуть задачу (2.11) — (2.13), необходима еще связь между скоростью u и температурой $T(x = 0) = T_m$, которую дает внутреннее решение. Примем

$$u^2 = \text{const} \cdot \exp(-\varepsilon/T_m) \quad (2.14)$$

[ср. с. (2.6)]. Уравнение на u , которое получится после исключения T_m из этих равенств, имеет в общем случае три корня; обозначим их в порядке возрастания u_1, u_2, u_3 . Решение, соответствующее u_2 , неустойчиво. Корень u_1 лишний: при столь малой скорости $[(u_1/u_3) \sim \exp(-\varepsilon/2T_0)]$ необходимо учитывать реакцию при $T = T_0$, и волновое решение пропадает. Существенно, что при

$$d^2 \approx 2eNu \chi^2 Q \varepsilon (u_0 T_1)^{-2}, \quad (2.15)$$

где $u_0 = u(d \rightarrow \infty)$, устойчивый корень u_3 сливается с u_2 и исчезает. В момент слияния $u = u_t \approx u_0/e^{1/2}$. Потери тепла снижают скорость волны горения, но не до нуля, при $u = Ut$ наступает срыв (потухание). Механизм срыва сводится к обратной связи⁹⁹ между температурой T_m и скоростью u . Если понизить T_m , скорость падает, потери тепла возрастут, что ведет к дальнейшему снижению T_m , и т.д. (см. также⁹¹).

При расчете скорости изотермического пламени, распространяющегося благодаря диффузии активных частиц в свежую смесь, было показано¹⁰⁰, что и в этом случае наступает срыв при конечной (отличной от нуля) скорости из-за слияния устойчивого и неустойчивого решений (см. также¹⁰¹). Причина срыва — потери активных частиц на стенках трубки (см. п. 1.1). Когда скорость волны уменьшается, диффузионный поток на стенки, ведущий к потерям, растет, максимальная концентрация радикалов (в пламени) снижается. Соответственно, реакция замедляется, что ведет к дальнейшему падению скорости волны и т.д.

Движение плоского фронта кристаллизации в сторону переохлажденной аморфной фазы рассмотрено в⁹⁵. Вместо (2.14) использовалось соотношение

$$u = \text{const} \cdot e^{-\varepsilon/2T_m} (e^{-Q/T_m} - e^{-Q/T_e}), \quad (2.16)$$

аппроксимирующее зависимость скорости межфазной границы от ее температуры T_m , T_e — температура равновесия фаз, Q — скрытая теплота. При достаточно низких температурах (2.16) практически не отличается от (2.14). Исключая, как и ранее, T_m с помощью (2.11) — (2.13), получаем зависимость u от начальной температуры T_0 , схематически показанную на рис. 11. При $T_0 = T_e$, разумеется, $u = 0$. По мере переохлаждения скорость растет, но при $T_0 \sim T_1$ происходит срыв, u скачком падает до экспоненциально малого значения. Этот срыв аналогичен пределу горения⁹⁹. При нагреве до $T_0 = T_e$ движение границы скачком ускоряется.

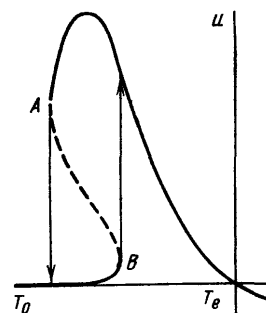


Рис. 11. Зависимость⁹⁵ скорости фронта кристаллизации u от начальной температуры аморфной фазы T_0 . Штрихи — неустойчивое решение

2.3. Проточный реактор

Если интенсивность накачки мала, то на ограниченных отрезках времени проточную систему можно приближенно считать замкнутой. Как мы видели, проточным системам присущи волны переключения, а замкнутым — волны релаксации, скорость последних имеет порог. Чтобы выяснить соот-

ношения между этими двумя типами уединенных волн, рассмотрим вновь, в качестве примера, экзотермический проточный реактор. Как сказано в п. 1.5, в определенном диапазоне параметров имеются два устойчивых однородных режима — высокотемпературный и низкотемпературный. Волны переключения, распространяющиеся в поперечном (по отношению к питающему потоку) направлении, осуществляют переход между этими режимами. Если же параметры таковы, что возможен только низкотемпературный (однородный) режим, можно «поджечь» вещество, заполняющее в данный момент реактор. Побежит волна, за фронтом которой остаются продукты реакции, — волна релаксации. За счет слабого питающего потока далеко за фронтом исходное состояние (холодная свежая смесь) восстановится. Таким образом, помимо однородного режима есть неоднородный — бегущий импульс¹⁰², передний фронт которого представляет собой волну релаксации.

Ось x направим перпендикулярно питающему потоку. Чтобы максимально упростить задачу, примем длину реактора вдоль x бесконечной, а по остальным направлениям предположим мгновенное перемешивание. Вместо (2.1), (2.2) получим тогда уравнения

$$\theta_{\xi\xi}^{\prime\prime} - v\theta_{\xi}^{\prime} + \mu\gamma^{-1}(1-\eta)e^{\theta} - \theta(\gamma\kappa)^{-1} = 0, \quad (2.17)$$

$$v\eta_{\xi}^{\prime} = \mu(1-\eta)e^{\theta} - \eta; \quad (2.18)$$

здесь $\xi = x/(\tau\chi)^{1/2}$, τ — время пребывания вещества в реакторе, $\theta = \varepsilon(T - T_0)/T_0^2$, $v = u(\tau/\chi)^{1/2}$, $\mu = \tau K(T_0)$, K — константа скорости реакции, $\gamma = T_0^2/\varepsilon Q$, $\kappa^{-1} = \gamma(1 + \tau\tau_d^{-1})$, $\tau_d = d^2/N\chi$ — характерное время теплопередачи через стенки реактора. Переносом вещества вдоль оси x пренебрегаем, для чего необходимо условие $D \ll \chi$. Как и ранее, примем $\gamma \ll 1$.

Разбиение плоскости параметров μ, κ для однородных режимов⁵ показано на рис. 12,а. Линия AD отвечает условию сосуществования кинетических «фаз» (2.9), которое принимает форму

$$\mu = e^{-\kappa/2}. \quad (2.19)$$

В области BAD «более устойчив» высокотемпературный режим, в области CAD — низкотемпературный. Линии воспламенения AB и потухания AC играют роль кинетических спинодалей. При $\kappa \gg 1$ уравнения этих линий принимают простой вид:

$$\mu \approx (\varepsilon\kappa)^{-1}, \quad \mu \approx \kappa e^{-\kappa}, \quad (2.20)$$

Рис. 12. Режимы проточного реактора. а — Плоскость параметров. Область бистабильности заштрихована. б — Зависимость v от μ при данном κ . Неустойчивое решение показано штриховой линией

соответственно. Критическая точка A имеет координаты $\kappa = 4$, $\mu = e^{-2}$. На линии (2.19) скорость волн переключения $v = 0$. При $v \ll (\gamma\kappa)^{1/2}$ можно, как это сделано в⁹⁶, пренебречь левой частью (2.18). Исключая η , приходим в (2.17) к источнику вида (1.15), решения для этого случая описаны в конце п. 2.1.

Ниже линии AC , при $\mu \ll 1$, граничные условия для (2.17), (2.18) имеют вид

$$\xi = \pm \infty, \quad \eta \approx \mu, \quad \theta \approx \kappa\eta. \quad (2.21)$$

Структура бегущего импульса включает зону прогрева, зону реакции, зону остывания, в которой θ и η возвращаются к значениям (2.21). При $\gamma\kappa \ll 1$

остывание происходит быстрее, чем натекание свежей смеси, т. е. в условиях $\eta \approx 1$, бегущий импульс «сводится» к волне релаксации *). Расчет, аналогичный п. 2.2, дает границу срыва:

$$\mu \approx 2e\gamma^{-3}\kappa^{-1}e^{-1/\gamma} \quad (2.22)$$

(линия E_1E_2 на рис. 12,а). При достаточно малых γ линия E_1E_2 расположена ниже области бистабильности ABC . Следовательно, параметрам, принадлежащим этой последней, отвечают как волны переключения, так и бегущие импульсы. На рис. 12,б схематически показана зависимость $v(\mu)$ при данном κ . OH — ветвь бегущих импульсов, $O'O''$ — волн переключения. Срыв при $\mu = \mu_1$ аналогичен ⁹⁹. В точке O' волна переключения скачком превращается в бегущий импульс, что обусловлено конкуренцией членов $v\eta_1$ и $-\eta$ в (2.18).

При распространении волны переключения в сторону низкотемпературного режима (волна воспламенения) реакция перерабатывает не только поступающее в реактор вещество, но и свежую смесь, находящуюся на пути волны — в холодной части реактора. Чем быстрее бежит волна, тем больше доля этого «дополнительного питания», действует положительная обратная связь. Отсюда самоускорение волны, заканчивающееся скачком в точке O' .

В литературе (см. ^{27,28,157,165}) часто подчеркивают различие между случаем бегущего фронта, когда состояния среды перед уединенной волной и позади нее различны, и бегущим импульсом, за которым исходное состояние восстанавливается. С точки зрения свойств уединенных волн, на наш взгляд, наиболее существенна принадлежность данной волны к одному из двух типов — волнам переключения, скорость которых может менять знак, или волнам релаксации, имеющим порог по скорости. В частности, на ветви OH , рис. 12, б, точкам $v(\mu < \mu_2)$ отвечает решение в виде волны с восстановлением (за фронтом) исходного низкотемпературного режима, а при $v(\mu > \mu_2)$, т. е. в области бистабильности, позади фронта, имеющего температуру θ , близкую к $1/\gamma$, устанавливается высокотемпературный однородный режим с $\theta = \theta_3 \approx \kappa (< 1/\gamma)$. Такое изменение структуры волны при $\mu = \mu_2$ не приводит к существенному изменению ее скорости, так как изменяется, в основном, «тыл» уединенной волны.

При $\mu_2 < \mu < \mu_3$ волна переключения переводит реактор из высокотемпературного режима в низкотемпературный, что можно было бы интерпретировать как следствие «метастабильности» высокотемпературного режима. Однако при тех же значениях μ можно возбудить волну релаксации, в результате распространения которой низкотемпературный режим будет вытеснен высокотемпературным.

2.4. Световое горение

Обратимся теперь к случаю «продольного» распространения, когда уединенная волна бежит навстречу питающему потоку энергии (или убегает от него).

Пример встречного распространения — движение плазменной области, поглощающей энергию лазерного луча ¹⁰³ или СВЧ волны в волноводе ¹⁰⁴. Убегающая волна реализуется при просветлении тумана лучом лазера ¹⁰⁵. За фронтом испарения поглощающих капель тумана остается прозрачный канал, обеспечивающий подвод энергии к фронту. Аналогичные эффекты создает облучение реагирующей среды: встречная волна получится, если исходная смесь прозрачна, а продукты поглощают ¹⁰⁶, а спутная — в случае поглощающих исходных веществ и прозрачных продуктов ¹⁰⁷.

Скорость рассматриваемых волн зависит от подводимой мощности, но по своей структуре они близки к волнам релаксации. В этом отношении ин-

*) Отметим, что А. С. Компанеец дал оценку скорости нервного импульса, исходя из того, что влияние стадии восстановления на эту величину несущественно ⁶⁷.

тересна волна светового горения¹⁰³ — распространение поглощающей плазмы навстречу лучу за счет термической ионизации. Коэффициент поглощения для простоты можно принять¹¹ равным 0 для $T < T_*$, а для $T > T_*$ — постоянной величине κ ($T_* \sim 10^4$ К — условная температура, при которой насыщается поглощение). Если $\kappa d \ll 1$ (d — диаметр светового канала), то в режиме равномерного движения плазма представляет собой вытянутый вдоль луча шнур. Вдали от концов шнура выполнено условие баланса выделяемой тепловой мощности и ее отвода через боковую поверхность:

$$\kappa I(x) \approx \text{Nu} \rho c \chi T d^{-2}, \quad (2.23)$$

где $I(x)$ — интенсивность на расстоянии x от переднего фронта. Шнур ограничивают как бы две волны переключения, впереди — волна воспламенения, позади — волна потухания. Длина шнура l определяется условием равенства скоростей обеих волн, $u[I(0)] = -u[I(l)]$, скорости определяются формулами типа (2.10). Однако такая картина пригодна лишь при достаточно большом l .

Расчет взаимодействия фронтов показал¹⁰⁸, что зависимость скорости светового горения от параметра $s = I(0) \kappa d^2 (N \rho c \chi T_*)^{-1}$ имеет две ветви, сливающиеся при

$$s_t \approx 17 \left(1 + \frac{\kappa d}{\text{Nu}^{1/2}} \right), \quad u_t \approx 0,2 \chi \left(d + \frac{\text{Nu}^{1/2}}{\kappa} \right)^{-1}. \quad (2.24)$$

Нижняя из этих ветвей неустойчива¹⁰⁹, что вполне аналогично результатам для волн релаксации (см. п. 2.2). Поскольку κ растет с давлением P , пороговая интенсивность I_t , согласно (2.24), как функция P сначала падает, а затем выходит на постоянное значение (что качественно соответствует данным¹¹⁰).

При изучении¹¹¹ оптического разряда в потоке газа была обнаружена немонотонная (с минимумом) зависимость пороговой мощности от скорости u газа. Этот результат интерпретировался¹⁰⁸ как следствие двузначности $u(s)$. Ввиду неустойчивости нижней ветви $u(s)$ необходимо другое объяснение. Можно предположить (в согласии с¹¹¹), что когда $u < u_t$ плазма перемещается из фокуса линзы вперед. При этом d возрастает, так что $u = u_t(d)$, и пороговая мощность $\sim I_t(d) d^2$ увеличивается.

2.5. М е ж ф а з н а я г р а н и ц а

Узость зоны реакции позволяет, как это сделано в п. 2.2, разделить задачу о волне горения на внешнюю и внутреннюю. Внутреннее решение дает нелинейное граничное условие, замыкающее внешнюю задачу. Та же процедура использовалась для задачи о движении межфазной границы. Граница имеет атомную ширину, поэтому решение внутренней задачи, необходимое для получения (2.16), выходит за рамки макрокинетики. В¹¹² такое решение проведено для вещества, близкого к критической точке, когда ширина границы — «макроскопическая» величина (порядка корреляционного радиуса флуктуации), и справедливо уравнение состояния Ван-дер-Ваальса, которое запишем в виде

$$p = 4t + 6tr + \frac{3}{2} r^3 - Gr''; \quad (2.25)$$

здесь $p = (P - P_c) P_c^{-1}$, $r = (\rho - \rho_c) \rho_c^{-1}$, $t = (T - T_c) T_c^{-1}$, индекс «с» относится к величинам в критической точке, $t < 0$ — только в этой области может быть различие фаз, численные коэффициенты выбраны по закону соответственных состояний. Последний член в правой части необходим для описания неоднородности — межфазной границы. По смыслу внутренней зада-

чи $t = \text{const}$ ($T = T_m$; см. п. 2.2). Комбинируя с (2.25) одномерные стационарные уравнения непрерывности и Навье — Стокса

$$\rho v = \rho_0 u, \quad P = P_0 + \rho_0 u (v - u) = \nu v' \quad (2.26)$$

(v — скорость течения, индекс 0 относится к состоянию перед границей — во внутреннем масштабе $x = -\infty$, $v = (4/3)\eta + \zeta$, η, ζ — первая и вторая вязкости) и переходя к безразмерной координате $\xi = x(-tG^{-1})^{1/2}$, получаем

$$\theta_{\xi\xi} - gU\theta_{\xi} = -(U^2 + 6)(\theta - \theta_0) + \frac{3}{2}(\theta^3 - \theta_0^3); \quad (2.27)$$

здесь $\theta = r/(-t)^{1/2}$, $g = \nu(\rho_0 P_0 G)^{-1/2}$, $U = u[\rho_0/(-tP_0)]^{1/2}$. Граничные условия

$$\theta(\xi = -\infty) = \theta_0, \quad \theta_{\xi}(\xi = +\infty) = 0 \quad (2.28)$$

удовлетворяются лишь при определенных («собственных») значениях U , зависящих от θ_0 .

В отличие от близкой к (2.27), (2.28) постановки задачи в ^{81,82}, правая часть (2.27) зависит от скорости U , что обусловлено учетом баланса импульса (2.26). Границы фаз, рассмотренных в ⁸¹ (полупроводник — полуметалл) и в ⁸² (сверхпроводник — нормальный металл), движутся под действием света, который создает неравновесную концентрацию квазичастиц. Поглощенная энергия диссипируется в виде некогерентного излучения рекомбинации, (в экситоны или куперовские пары соответственно). Движение границы в этом случае есть волна переключения, заданная интенсивность света определяет плотности обеих фаз (бистабильность) по условиям равновесия реакций рождения пар и рекомбинации. В задаче о движении границы между метастабильной и равновесной фазами (2.27), (2.28) плотность конечного состояния (равновесной фазы) $\theta(\xi = \infty) = \theta_2$ не задана, а должна быть найдена вместе со скоростью. Лишь при $U \rightarrow 0$ (т. е. в случае малого пересыщения, когда изменением давления в волне можно пренебречь) θ_2 определяется уравнением состояния. Аналогично, в случае медленного горения (когда скорость волны мала по сравнению со скоростью звука, и давление $P \approx \text{const}$) температура продуктов T_f определяется термодинамически (см. п. 2.1), тогда как состояние за фронтом быстрого горения зависит от его скорости (см. ⁷¹, § 122). Газодинамический расчет конечного состояния при распаде метастабильной фазы проведен в ¹⁶⁶.

Будем для определенности считать метастабильной фазу меньшей плотности. Тогда интервал изменения θ_0 от бинодали до спинодали $(-2, -2/\sqrt{3})$, а $\theta_2 \geq 2$ (равновесная фаза). Как впервые указано в ¹¹³,

$$U = -3\sqrt{3}(2g)^{-1}\theta_1, \quad (2.29)$$

где θ_1 — корень (наряду с θ_0, θ_2) полинома — правой части (2.27). Легко видеть, что при $g^2 < 9/2$ зависимость $U(\theta_0)$ в рассматриваемой области ($U > 0$) двужначна. Через точку равновесия фаз $\theta_0 = -2, U = 0$ проходит растущая ветвь; решение, отвечающее другой (падающей) ветви, неустойчиво. Для достаточно текучих веществ ($g < 2$) эти ветви сливаются при $\theta_0 = \theta_* < -2/\sqrt{3}$, мы вновь имеем дело с явлением срыва. Можно предположить, что учет членов более высокого порядка по r в (2.25) приведет к появлению новой ветви с большими значениями U , на которую решение (2.29) переходит скачком при θ_* .

Происхождение срыва при θ_* можно пояснить следующим образом. Граница неподвижна, когда химпотенциалы обеих фаз равны — фазы в равновесии друг с другом. Скорость границы растет с ростом $\Delta\mu$ — разности химпотенциалов равновесной и метастабильной фаз. При ускорении границы

давление равновесной фазы, а вместе с ним и $\Delta\mu$, увеличивается, что ведет к дальнейшему ускорению и т.д.

«Исходное» пересыщение θ_0 находится из решения внешней (тепловой) задачи. Решение внешней задачи (см. п. 2.2) вместе с (2.29) показывает, что для трехмерного образца при всех T_0 температура границы T_m почти равна температуре равновесия фаз T_e . Поэтому скорость границы мала по сравнению с (2.29) и зависит не от вязкости, а от теплопроводности (стефановский режим). Только в одно- и двумерном случаях (пленки, нити), когда $T_m \approx T_0$, скорость близка к (2.29) (гидродинамический режим). Для фронта кристаллизации⁹⁵ переход от стефановского к гидродинамическому режиму в трехмерной системе отвечает переохлаждению $T_0 \lesssim T_e - Q$.

2.6. За ж и г а н и е

Исследование возбуждения уединенных волн представляет относительно сложную задачу ввиду нестационарности этого процесса и очевидного разнообразия начальных условий, ведущих к данному установившемуся режиму. Для волн релаксации неустойчивое решение служит границей области притяжения, но лишь в одном классе начальных условий. В ранней работе¹¹⁴ рассматривалась реакция в слое, прилегающем к горячей поверхности. Предполагалось, что зажиганию отвечает срыв стационарного теплового режима. В момент срыва градиент температуры на поверхности обращается в нуль: выделение тепла реакции в пристеночном слое полностью компенсирует его отток в холодную среду. В¹¹⁵ условием, определяющим момент зажигания, считалось равенство тепловой мощности реакции и полного потока тепла, поступающего в систему. С помощью численного эксперимента удалось проследить¹¹⁶ весь процесс выхода на режим волны горения, а не только его начальную стадию. Было обнаружено, что в ряде случаев выход сопровождается осцилляциями распределений T и η . Осцилляции наблюдались также в экспериментальной работе¹¹⁷, посвященной прохождению волны горения через границу двух сортов твердого топлива. Происхождение осцилляции, по-видимому, связано с теми же механизмами, что и неустойчивость стационарных волн, к обсуждению которой мы переходим.

3. ДИФФУЗИОННАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ВОЛН РЕЛАКСАЦИИ

3.1. Г и д р о д и н а м и ч е с к а я и д и ф ф у з и о н н а я н е у с т о й ч и в о с т и

В п. 1 рассматривались жесткие режимы распада метастабильных состояний. При определенных (локализованных) воздействиях на такие состояния формируются, как сказано в п. 2.6, волны релаксации. Наряду с явлениями срыва (п. 2.2) волны релаксации обнаруживают диффузионную неустойчивость, развивающуюся в мягком режиме, а также гидродинамическую неустойчивость. Первоначально эти неустойчивости были открыты при исследовании волн горения. Гидродинамическая неустойчивость^{17,18} является как следствие теплового расширения сгорающего вещества. Если рассматривать волну горения как поверхность, на которой скачком меняется плотность, то на спектр соответствующей линеаризованной задачи получается дисперсионное уравнение¹⁷

$$\Omega^2(u_0 + u) + 2\Omega k u_0 u + k^2 u_0 u (u_0 - u) = 0, \quad (3.1)$$

где u_0 , u — невозмущенные скорости исходного вещества и продуктов (в системе координат, связанной с волной, где невозмущенное течение стационарно). В силу теплового расширения $u > u_0$, и есть корень $\Omega > 0$. Согласно (3.1), короткие волны нарастают быстрее длинных, однако при $k \gg u_0/\chi$

волну уже нельзя рассматривать как поверхность разрыва, необходимо учитывать ее структуру, описанную в п. 2.1.

Такой учет выявляет новую — диффузионную — неустойчивость. Качественные соображения, поясняющие происхождение диффузионной неустойчивости, впервые были высказаны в ²¹. Пусть отношение коэффициентов диффузии и температуропроводности $Le = D/\chi > 1$. Тогда выступ, возникший на плоской поверхности пламени, оказывается в «выгодном» положении: свежая смесь поступает в зону реакции быстрее, чем уходит из этой зоны тепло. Температура в зоне реакции повышается, а вместе с ней возрастает и скорость горения на этом участке фронта. Выступ убегает вперед, искривление фронта увеличивается. Как мы увидим (см. п. 3.2), стабилизация обеих этих неустойчивостей обеспечивается действием одностипных факторов.

В случае $Le < 1$ соотношение диффузионного и теплового потоков из зоны реакции подавляет искривления фронта. Расчет границы устойчивости ¹¹⁸ подтверждает эти качественные соображения. Вместе с тем, исследование диффузионной устойчивости при $Le = 0$ показало ^{119,120} (см. также ⁴³), что в области $s > 4$ (где

$$s := Q \frac{\partial \ln u}{\partial T_f} \quad (3.2)$$

— так называемый температурный коэффициент скорости) также имеет место неустойчивость. Положение границ устойчивости на плоскости (Le, s) показывает рис. 13, заимствованный из ¹²¹. Согласно рис. 13, есть две области неустойчивости — I и II. Границы этих областей при $s \rightarrow \infty$ асимптотически подходят к прямой $Le = 1$. При $Le = 1$, как видно из (2.1) — (2.4), профили η и $T = T_0$ подобны, и можно исключить одно из уравнений (2.1), (2.2). В случае одного уравнения монотонное решение, описывающее волну горения, всегда устойчиво ¹²². Механизм неустойчивости в области I обсуждался выше. Неустойчивость в области II порождается, по-видимому, особенностями структуры волны горения при $Le < 1$: благодаря малости диффузии прогретый слой перед зоной реакции почти не содержит продуктов. По такой прогретой свежей смеси фронт может пробежать быстро и затем остановиться перед холодным веществом (см. ²⁰). Неустойчивость к искривлениям оказывается вторичным эффектом: когда расстояние между двумя участками фронта много больше характерной длины $l_0 \sim \chi/u$, они не могут влиять друг на друга, и «фазы» их движения, вообще говоря, различны ¹⁹.

Рассчитанные в ¹¹⁹ спектры инкрементов имеют вид, согласующийся с приведенными выше рассуждениями ¹⁹. Все спектры заканчиваются ($\text{Re } \Omega$ проходит через нуль) при конечном значении $k = k_0$, причем k_0 порядка l_0^{-1} . В то же время в области I $\Omega \propto k^2$ при $k \rightarrow 0$, а в области II инкремент длинноволновых мод остается конечным *). При исследовании устойчивости в работах ^{118–120} и др. использовалась упрощенная модель волны горения (см. п. 2.2): зона реакции заменяется поверхностью, на которой терпят разрыв тепловой и диффузионный потоки. Вместо «внутреннего» решения вводятся нелинейные граничные условия, связывающие температуру «поверхности» и скорость волны. В ¹²¹ дополнительно учитывается зависимость скорости от градиентов температуры. Приближение бесконечно узкой зоны реакции позволяет рассматривать спектры лишь до тех пор, пока $|\Omega| \ll \tau_R^{-1}$, τ_R — время реакции. Ограничения со стороны коротковолновых мод менее существенны, так как $k_0 < (\chi \tau_R)^{-1/2}$. Мы еще вернемся к этому вопросу в п. 3.4.

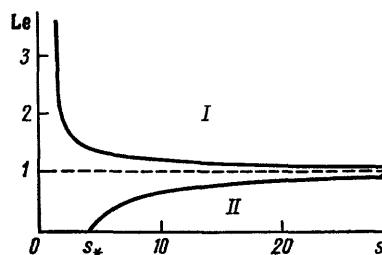


Рис. 13. Границы устойчивости плоской волны горения

*) Фактически рассчитанная функция $\text{Re } \Omega(k)$ немонотонна. Имеется слабый максимум ^{43,119} при $k \neq 0$.

Моделью среды с $Le > 1$ являются газовые смеси, в которых содержание легкого реагента ниже стехиометрии. При распространении волны горения по конденсированному веществу $Le \ll 1$. В дальнейшем рассматриваются оба эти случая.

3.2. Ячеистые структуры

В экспериментах²² с газовыми смесями было обнаружено превращение плоского пламени в ячеистое (рис. 14; взят из книги⁵⁴, с. 265). Светящиеся ячейки, обрамленные более темными границами, имеют размеры порядка 1 см. В состав смеси, пламя которой сфотографировано, входили азот, кислород и бутан, концентрация последнего в 1,39 раза выше стехиометрической. Ячеистые структуры наблюдались также при замене бутана другими углеводородами, в сравнительно широком диапазоне давлений и др. параметров. Во всех случаях смеси были обеднены легким реагентом. По-видимому, соответствующий коэффициент диффузии выше температуропроводности смеси, так что ситуация отвечает области I на рис. 13.

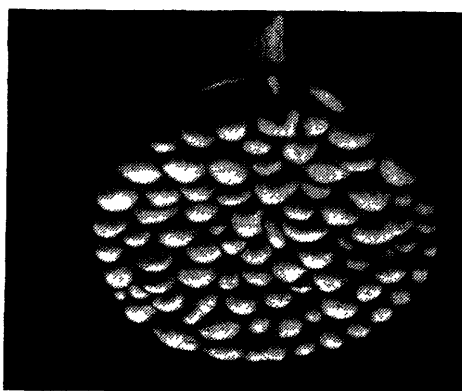


Рис. 14. Ячеистая структура пламени. Фотографирование снизу, под углом. Давление 414 торр

В этой области^{118,121} спектры инкрементов обнаруживают максимум на длине волны $\sim 10 \text{ мкм}$. Можно предположить, что поведение системы будет определяться модой с наибольшим инкрементом $\Omega(k_m)$ (другие моды нарастают медленнее, и с течением времени их амплитуды станут пренебрежимо малыми по сравнению с амплитудой $A(k_m)$). При таком предположении механизм стабилизации выглядит следующим образом^{123,124}. Рассмотрим искривление фронта (например, по закону $\sin k_m y$, где ось y направлена вдоль невозмущенного, плоского фронта). В дальнейшем, номере движения фронта, его форма изменится, изменение легко проследить, исходя из принципа Гюйгенса. На месте впадин появятся угловые точки. Но угловая точка движется быстрее, ее скорость $u/\cos \alpha$, где α — угол между осью y и фронтом в этой точке. Продвижение угловых точек компенсирует рост искривлений, стационарное значение амплитуды $\sim \Omega/uk^2$. Численные расчеты¹²⁵ показали, что при $Le > 1$ решение, описывающее волну горения, действительно выходит на стационарный режим (режим равномерного движения), при котором форма фронта искривлена. Масштаб искривлений $2\pi/k_m$, между выпуклыми участками расположена «угловая точка», где кривизна фронта максимальна. Температурный максимум достигается в середине выпуклого участка и превышает величину T_f . Соответственно, скорость искривленного фронта больше, чем у плоского. Таким образом, рассчитанная ячеистая структура похожа на наблюдаемую.

Стабилизация искривлений угловыми точками есть чисто геометрический фактор, который относится в равной мере и к диффузионной, и к гидродинамической неустойчивости. Инкременты последней, согласно (3.1), растут с k . Однако при больших k становится существенной зависимость скорости горения от кривизны фронта²², обусловленная процессами переноса (как это обсуждалось выше). Коротковолновые гидродинамические моды оказываются устойчивыми, так что спектр инкрементов $\Omega(k)$ имеет максимум при некотором k_m . Эта величина определяет масштаб структуры, стабилизирую-

щую. Стабилизация искривлений угловыми точками есть чисто геометрический фактор, который относится в равной мере и к диффузионной, и к гидродинамической неустойчивости. Инкременты последней, согласно (3.1), растут с k . Однако при больших k становится существенной зависимость скорости горения от кривизны фронта²², обусловленная процессами переноса (как это обсуждалось выше). Коротковолновые гидродинамические моды оказываются устойчивыми, так что спектр инкрементов $\Omega(k)$ имеет максимум при некотором k_m . Эта величина определяет масштаб структуры, стабилизирую-

ванной угловыми точками. Согласно¹⁹, ячейстую структуру с течением времени подавляет рост длинноволновых мод. Например, при распространении пламени по трубе, когда число Рейнольдса достаточно велико, и должна развиваться гидродинамическая неустойчивость, пламя из плоского превращается в выпуклое (одна ячейка, перекрывающая все сечение трубы, см. также¹⁶⁷).

3.3. Синфазные колебания

Обратимся теперь к области II на рис. 13. К этому случаю принадлежат волны горения конденсированных систем ($D \ll \chi$). Неустойчивость обусловлена тем, что в зоне прогрева ввиду малости диффузии почти нет продуктов реакции²⁰. По прогретому веществу фронт может пробежать с большей скоростью, но после того, как прогретый слой сгорел, следует остановка. Температура в зоне реакции падает. Затем приток тепла от продуктов горения формирует новый прогретый слой, и вся картина повторяется. Вместо равномерного движения волны горения устанавливается автоколебательный режим, при котором ее скорость и другие характеристики зависят от времени по периодическому закону. Волны горения в конденсированном веществе имеют, вообще говоря, сложную, многозонную структуру (см. п. 4). Имея в виду влияние этой структуры на диффузионную неустойчивость, можно выделить два класса систем. У порохов и взрывчатых веществ волна горения сопровождается резким падением плотности (испарение, газификация). В стадии депрессии, наступающей после быстрого сгорания прогретого слоя, приток тепла из газообразной зоны продуктов реакции относительно мал, чаще всего вместо раскачки колебаний происходит погасание (подобно срыву, описанному в п. 2.2). К другому классу принадлежат горючие смеси с конденсированными продуктами реакции (пример таких систем — термиты). Высокая плотность тепловой энергии в продуктах позволяет эффективно подпитывать фронт горения во время депрессий. Поэтому при горении таких систем относительно легко наблюдать различные типы автоколебаний. Некоторые из них описаны ниже.

Э. И. Максимов наблюдал²³ пульсации свечения от горящей поверхности нитроглицеринового пороха, причем в²³ отмечалось образование на поверхности конденсированных полупродуктов — решетки из обуглившихся волокон клетчатки. Теоретическое исследование⁴³ модели горения пороха, обобщающей²⁰, привело к решению, описывающему синфазные колебания фронта (возбуждаемые в жестком режиме). В ранней работе¹²⁶ сообщалось о колебаниях скорости горения термитного состава.

Систематические исследования волн горения в смесях с конденсированными продуктами реакции позволили установить область реализации колебательных режимов, изучить их закономерности. Одним из факторов, привлекающих внимание к таким системам, была разработка на их основе и промышленное освоение методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (см. ¹²⁷).

Большую роль в изучении различных автоколебательных режимов сыграли численные эксперименты. Чтобы осуществился выход на данный режим, достаточно выбрать начальные условия в его «области притяжения». Конечно, эффективность эксперимента зависит от того, насколько близки выбранные условия к тому или иному режиму. Сначала был реализован выход на режим синфазных колебаний⁴⁴. Эволюцию таких колебаний, по мере продвижения бифуркационного параметра (3.2) в область неустойчивости, показывает рис. 15, где представлены результаты¹²⁸. Колебания скорости возбуждаются в мягком режиме, отчетливо видны последовательные удвоения периода.

Синфазные колебания наблюдались²⁴ при горении целого ряда систем (Nb — В, Hf — В и др.). Их характеристики находятся в качественном со-

гласии с приведенными выше рассуждениями и численными экспериментами^{44,128}. Величина s из (3.2) — падающая функция температуры в зоне реакции (например, в простейшем случае, $s = (1/2) Q \varepsilon T_f^{-2}$). Поэтому разбавление горючей смеси в²⁴ инертным веществом (продуктами реакции) соответствует

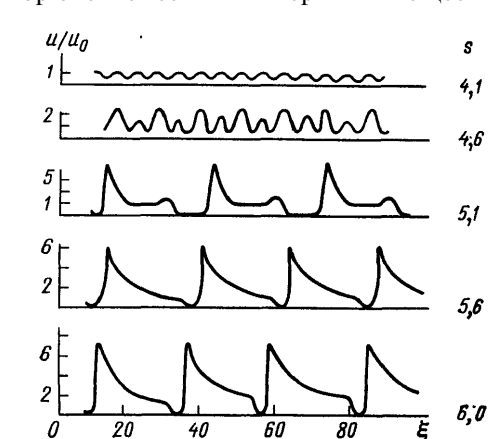


Рис. 15. Эволюция колебаний скорости волны горения.

u_0 — скорость стационарного (неустойчивого) фронта, ξ — безразмерная координата

увеличению s . Измеренная частота колебаний с разбавлением падает. В автоколебательном режиме волна горения, пробегая по образцу, создает периодическую по химическому составу структуру, так как «глубина превращения» во время вспышек и депрессий различна.

На основе аналогии с волной горения (при $Le = 0$) в¹²⁹ построена теория стационарного и автоколебательного распространения «шейки» при деформации полимерного стержня, проведены соответствующие эксперименты¹³⁰. По-видимому, возможны колебания скорости рассмотренного в⁹⁵ фронта кристаллизации сильно переохлажденной жидкости, когда «собственная» скорость межфазной границы (2.16) растет с температурой.

В колебательном режиме слой жидкости, прилегающий к фронту, нагревается и быстро кристаллизуется. Затем следует остановка фронта, стадия передачи тепла из твердой фазы, новый «прыжок» межфазной границы и т. д.

3.4. Спиновые режимы

В²⁴, наряду с синфазными колебаниями, наблюдалось распространение светящегося «очага» реакции по винтовой линии вдоль поверхности образца.

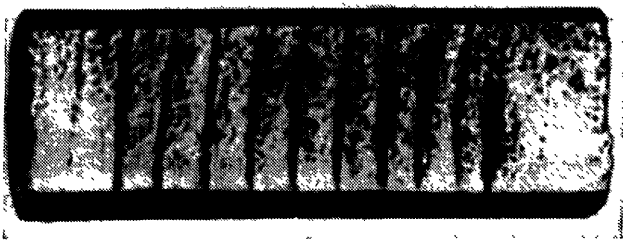


Рис. 16. Продольный шлиф образца, сгоревшего в спиновом режиме.

Исходный состав $Ti + FeB$

Такой процесс был назван спиновым горением^{*}). На рис. 16 воспроизведена фотография¹³¹ продольного шлифа сгоревшего образца. Так как температура очага выше температуры основного фронта, винтовая траектория фиксируется составом продуктов горения. Сопоставление диаметра образца с шагом винта показывает, что линейная скорость очага в несколько раз превышает скорость основного фронта, последняя имеет тот же порядок величины, что и в стационарном режиме. Если в случае синфазных колебаний ускоренное движение фронта по прогретому слою вещества направлено против градиента температуры (как и в стационарной волне), то в спиновом режиме очаг бежит по прогретому слою вдоль фронта.

^{*}) Название дано по аналогии с исследованной ранее спиновой детонацией; см., например, ^{168,169}.

Эти простые представления находятся в согласии с результатами численных расчетов²⁵. Система (1.1), (1.2) при $D = 0$ интегрировалась в двумерной области, представляющей собой полосу шириной d , на краях полосы ставилось циклическое условие $T(y = 0) = T(y = d)$, $\eta(y = 0) = \eta(y = d)$, а на одном из торцов — условие зажигания (высокая температура). При $s = 12,5$ (согласно рис. 13 это значение принадлежит области неустойчивости) по мере роста d наблюдается выход на режим синфазных колебаний, затем формируется спиновый режим. При еще большем d структура «спиновой» волны усложняется, формируются два очага, бегущих по спирали в одном направлении. «Размножение» очагов наблюдалось уже в первых опытах²⁴, позднее были специально прослежены¹³² переходы к структурам с двумя и тремя очагами, связанные с увеличением диаметра образца (см. ниже).

Оригинальный подход к теории спиновых режимов развит в⁴⁶. Постулируется феноменологическое уравнение на функцию $\xi(y, t)$, которая задает положение фронта в системе координат, движущейся со средней скоростью горения:

$$\ddot{\xi} + \omega_0^2 \xi = 2\omega_2 \left[\dot{\xi} - \frac{4}{3} (A_0 \omega_0)^{-2} \dot{\xi}^3 + l_0^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} \right]; \quad (3.3)$$

здесь $\omega_0^2 = \omega_1^2 + \omega_2^2$; ω_1, ω_2 — частота и инкремент нарастания плоских возмущений, известные из исследования устойчивости стационарной волны горения при $Le = 0$ (см. п. 3.1); A_0 — амплитуда синфазных колебаний. Согласно (3.3), каждому участку фронта ставится в соответствие нелинейный осциллятор. Нелинейность обеспечивает стабилизацию неустойчивости. Взаимодействие между соседними осцилляторами, которое описывается последним членом в (3.3), обусловлено теплопроводностью. Поэтому радиус взаимодействия совпадает с корреляционной длиной l_0 . За время пребывания вещества в зоне реакции к данному участку фронта не успевает поступить тепло от участков, удаленных на расстояния, превышающие l_0 .

Для описания спиновых режимов к (3.3) необходимо присоединить периодическое граничное условие $\xi(y, t) = \xi(y + d, t)$, где d — периметр поперечного сечения образца. По мере увеличения d к синфазным колебаниям добавляются решения, отвечающие спиновому горению с одним, двумя и т. д. очагами. Режим возбуждения спинового горения оказывается жестким, так как решения с достаточно малой амплитудой неустойчивы. Как численные эксперименты⁴⁵, так и феноменологическая теория⁴⁶ имеют дело с «одномерным» фронтом; применительно к цилиндрическому образцу это означает, что реакция сосредоточена в его тонком поверхностном слое.

В^{47,133} проведено последовательное рассмотрение спиновых режимов при малом удалении от границы устойчивости, когда отличие решения от неустойчивой стационарной волны мало (см. также¹³⁴). Для вычисления соответствующих поправок служит система (1.1), (1.2), линеаризованная на стационарной плоской волне $T(x + ut)$, $\eta(x + ut)$, причем в системе координат, связанной со стационарной волной, коэффициенты линеаризованной системы уравнений не зависят от времени. Общая схема такого рода вычислений описана, например, в⁷¹, § 27. Решение представляет собой периодическую функцию времени (частота ω_1), амплитуда $A \propto \omega_2^{1/2}$. Множители в решении, зависящие от координат, распадаются¹³⁴, в свою очередь, на произведения $f_1(x) f_2(y, z)$, где f_2 — собственные функции оператора Лапласа на поперечном сечении образца. В случае кругового цилиндра удобно перейти⁴⁷ к движущейся системе координат, $x = x' + ut$, $\varphi \equiv \arctg(z/y) = \varphi' + \omega_1 t$, в которой задача становится стационарной. В общем случае «двумерность» рассматриваемого фронта приводит к большому разнообразию структур, наряду с уже упоминавшимися синфазными колебаниями и спиновыми режимами, появляются решения с периодическим расщеплением и слиянием очагов, колебаниями очага от центра к периферии и т. д.

Устойчивость различных периодических решений связана с характером спектра инкрементов $\omega_2(k^2)$ ¹³⁴. Пусть бифуркационным параметром служит s из (3.2), и стационарная волна теряет устойчивость при $s = s_*$. Если $\omega_2(s_*)$ обращается в нуль при $k^2 = 0$, то устойчивы синфазные колебания, а если соответствующее $k^2 > 0$ — спиновые режимы. Напомним, что, строго говоря, речь идет лишь об окрестности точки s_* . Согласно¹¹⁹, при $Le = 0$ имеет место второй случай, линия $s(k^2)$, отвечающая границе устойчивости, имеет минимум при $k \sim l_0^{-1}$. Однако глубина минимума мала. (При данном s коротковолновые моды с $k \gg l_0^{-1}$ затухают благодаря теплопроводности, чем обусловлена «основная» монотонная зависимость положения границы от k . Поведение при малых k , по-видимому, обусловлено игрой относительно слабых

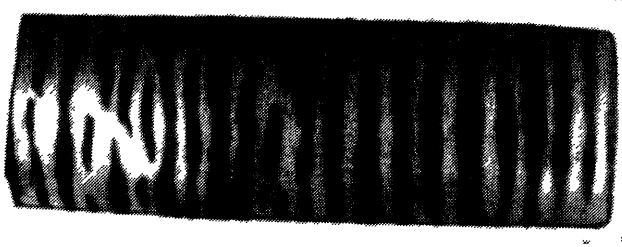


Рис. 17. Образец, сгоревший в хаотическом режиме¹³⁷

воздействий.) Ввиду указанной малости, можно предположить, что различные периодические режимы «почти равноправны», для перехода от одного режима к другому достаточно небольшого изменения параметров или условий возбуждения, что и наблюдается в экспериментах.

Наряду с упоминавшимися ранее усложнениями структуры спиновых режимов, на образцах прямоугольного сечения наблюдались¹³⁵ периодические перескоки очага с ребер на грани (в согласии с вычислениями¹³⁴), при поджиге в центре диска очаг двигался по прерывистой раскручивающейся спирали¹³⁶ и т. д. Как сказано выше, разбавление исходной смеси продуктами реакции моделирует увеличение s . При этом наблюдается переход от стационарной волны к синфазным колебаниям, а затем — к спиновому горению. Между областями синфазных колебаний и спина имеется интервал концентрации, приводящих к хаотическому распространению фронта (нерегулярные колебания очага или нескольких очагов^{132,137} (рис. 17)).

В заключение отметим, что в случае мягкого (или жесткого, но близкого к мягкому) развития неустойчивости характер нового притягивающего режима предопределен «собственной частотой» на границе устойчивости. Так на границе области II (см. рис. 13) $\text{Im } \Omega \neq 0$, и рождаются периодические волны (синфазные колебания, спин). Вблизи границы области I $\text{Im } \Omega = 0$, волна остается стационарной, но приобретает ячеистую структуру.

3.5. Усложнение и хаотизация

Далеко в область неустойчивости стационарных волн $s > s_*$ не удалось пока продвинуться. В 1971 г. Г. И. Баренблатт предположил, что усложнение структуры синфазных колебаний, обнаруженное в численных экспериментах⁴⁴ (см. 3.3), приведет по мере дальнейшего роста s к хаотическому режиму горения («одномерная тепловая турбулентность»). Последовательность бифуркаций — удвоений периода, которую демонстрирует рис. 15, казалось бы, свидетельствует в пользу относительно простого «сценария» хаотизации. Однако численные эксперименты^{44,128} искусственно ограничены одномерной ситуацией, плоский фронт «удерживается руками». Позднее выяснилось, что неустойчивость плоской волны горения порождает, помимо синфазных колебаний, множество неоднородных периодических режимов, о чем шла речь в 3.4.

Упомянутые в 3.4 исследования нестационарного горения смеси Ti — В с инертной добавкой (Cu)¹³² и железо-циркониевого термита, разбавленного продуктами реакции¹³⁷, дают следующую картину: по мере роста концентрации инертного компонента режим синфазных колебаний хаотизируется, но хаотический режим не является одномерным, наблюдаются нерегулярные пульсации одного или нескольких очагов. Интервал концентраций, отвечающий горению в хаотическом режиме, ограничен, большее разбавление приводит к смене хаотического режима регулярным — спиновым горением. Понять механизм смены режимов — одна из наиболее актуальных теоретических задач в данной области.

4. МНОГОЗОННАЯ СТРУКТУРА БЕГУЩИХ ВОЛН

С гидродинамической точки зрения волна горения представляет собой поверхность разрыва плотности, температуры, концентраций и т. д. В исследованиях явлений срыва и диффузионной неустойчивости учитывалась структура зоны прогрева, а зона реакции рассматривалась как поверхность разрыва теплового и диффузионного потоков. Для расчета скорости волн горения и аналогичных бегущих волн необходимо рассматривать их структуру в целом. Во многих случаях структура стационарной волны оказывается сложной (многозонной). В случае сложной структуры (которая, как и простая, является притягивающей для целой области начальных условий) особенно ярко выступают эффекты «самоорганизации», формирование той «упорядоченности», которую Э. Шрёдингер еще в 1943 г. противопоставлял упорядоченности кристаллов¹³⁸.

Мы здесь опишем несколько примеров многозонной структуры стационарных волн, обусловленной различными причинами. В математическом отношении каждый случай требует более сложной системы, чем (1.1), (1.2), которая использовалась в п. 1—3. Соответственно, результаты, к описанию которых мы переходим, можно отнести к «зоологическому» уровню с еще большим основанием, чем предыдущие. Вместе с тем обнаруживается, что сложную волну всегда можно разделить на несколько зон, различающихся своими функциями, и в пределах каждой из зон система уравнений допускает специфическое упрощение.

4.1. Двухзонная волна горения

В п. 2.1 рассматривалась волна горения, состоящая из зоны прогрева и зоны реакции. Пусть теперь химическое превращение проходит в две стадии: $A \rightarrow B \rightarrow C$. Стационарную волну горения описывает автомodelное (зависящее от $x + ut$) решение системы трех уравнений на T, η_B, η_C . Соответствующие численные расчеты и их анализ проведены впервые в⁴⁸. Результаты расчетов можно проиллюстрировать простыми качественными соображениями⁴⁹. Как сказано в п. 2.1, зона реакции занимает узкий температурный интервал ($\sim T^2/\epsilon$). Будем исходить из структуры, в которой первая реакция проходит вблизи температуры T_1 , а вторая — вблизи более высокой температуры T_2 . (При $T > T_1$ первая реакция не идет потому, что исходная смесь А уже израсходована.) Для каждой из зон реакции можно записать соотношения типа (2.11), а вне этих зон поток тепла связан с температурой линейно (закон Михельсона). Что касается «внутренних» решений, то в согласии с⁵, вместо (2.14), запишем

$$(Q_i u + q_i)^2 - q_i^2 \approx Q_i \chi F_i e^{-\epsilon_i/T_i} \quad (i = 1, 2), \quad (4.1)$$

где $q_i = \chi T' (T = T_i + 0)$. При записи (4.1) предполагается, что интегрирование полной системы уравнений приведет к аналогичной связи между T_i и u , отличие сведется к слабой (степенной) зависимости F_i от T_i .

Если пренебречь потерями тепла, то $T_2 = T_0 + Q_1 + Q_2$, $q_2 = 0$. Тогда скорость волны u определяется из (4.1) при $i = 2$, т. е. зависит только от кинетических параметров второй реакции. Подставляя в (4.1) при $i = 1$ найденное значение u и учитывая, что

$$q_1 = u (T_1 - T_0 - Q_1), \quad (4.2)$$

находим T_1 , тем самым определяется структура волны. Таким образом, равенство скоростей обеих зон (стационарная волна) обеспечивается тем, что вторая зона реакции, подогревая первую, повышает ее скорость. Это режим управления. Его реализация возможна лишь в ограниченной области параметров, пока $T_{10} < T_1 < T_2$, где $T_{10} = T_0 + Q_1$. Когда $T_1 = T_{10}$, управлять первой зоной уже невозможно, происходит переход в режим отрыва. В этом режиме *) вторая зона не оказывает влияния на первую, $q_1 = 0$, скорость волны u определяется скоростью первой реакции при «своей» температуре T_{10} . С другой стороны, при $T_1 = T_2$ обе зоны сливаются, волна горения вырождается в однозонную. Сказанное иллюстрирует рис. 18.

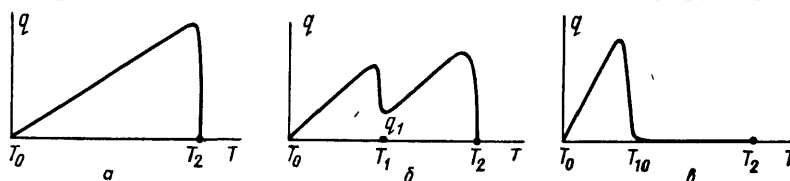


Рис. 18. Фазовые траектории двухзонной волны горения.

а — Режим слияния, б — управления, в — отрыва

Своеобразную двухзонную тепловую волну порождает подвод к границе между твердым прозрачным диэлектриком и проводящим расплавом СВЧ-мощности через диэлектрик¹⁴¹. Поглощающая граница расплава движется навстречу лучу (см. п. 2.4). Тепло выделяется в скин-слое расплава и в прогревом слое твердой фазы, прилегающем к границе. Хотя проводимость твердой фазы при температуре плавления обычно на несколько порядков⁷⁶ ниже проводимости расплава, мощность, рассеиваемая в этих двух зонах, может быть сравнимой по величине, если первая из них много шире второй. Пока есть передача тепла из расплава в твердое вещество, имеем режим управления. Но при $Qu = q_+$, где Q — теплота плавления, q_+ — поток тепла из расплава к межфазной границе, первая зона «отрывается», ширина нагретой твердой области растет, и расплав, до которого не доходит СВЧ мощность, исчезает.

В^{142,143} рассматривался случай $Q_2 < 0$, когда режим управления невозможен. Зато обнаруживается бистабильность: в зависимости от условий зажигания можно получить либо режим слияния (температура в волне монотонно растет от T_0 до $T_2 < T_{10}$), либо режим отрыва (температура растет почти до T_{10} , затем за счет медленной второй реакции падает до T_2). Очевидно, скорость волны в режиме отрыва для таких систем больше, чем в режиме слияния.

4.2. Многозонные волны

Представления о трех режимах распространения двухзонной волны (управление, слияние, отрыв) естественным образом переносятся на многозонные структуры⁴⁹. Согласно этим представлениям, пространство параметров (давления, начальной температуры и др.) разбивается на области, в каждой из которых скорость волны зависит от кинетических констант (энергия активации, предэкспонент) лишь одной реакции. В структуре волны всегда

*) Механизм перехода к режиму отрыва первоначально был изучен в^{139,140}.

имеется ведущая зона, но при изменении параметров эта роль может перейти от одной зоны к другой.

Однако в реальных многозонных волнах, помимо реакций, происходят фазовые переходы и другие процессы, ведущие, в частности, к формированию различных неоднородностей. Взаимное влияние реакций и этих процессов существенно усложняет картину. На рис. 19 показан измеренный с помощью запresseованных в образец микротермопар профиль температуры стационарной волны горения смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si}$. Судя по профилю, структура данной волны может служить примером указанной сложности.

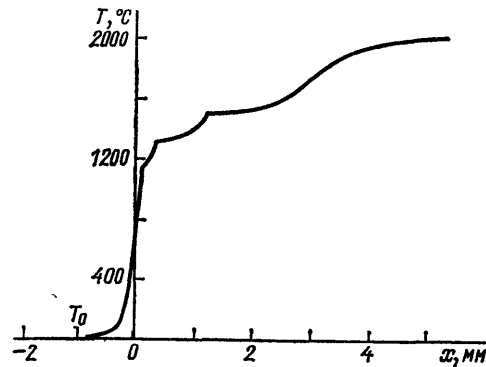


Рис. 19. Температурный профиль волны горения смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si}$.
Размер частиц титана ≥ 45 мкм

4.3. Широкие зоны

В простейшем случае влияние неоднородности среды сводится к существенному расширению зоны реакции. Узость зоны реакции, как сказано в п. 2.1, обусловлена активационной (аррениусовской) зависимостью $\Phi \propto \exp(-\varepsilon/T)$. В силу этой зависимости зона реакции занимает температурный интервал $T_f e^{-1} \ll Q$. Но в неоднородной среде диффузионные ограничения приводят к ослаблению температурной зависимости скорости реакции при высоких температурах (см. п. 1.5).

Поскольку в волне горения тепло успевает передаваться лишь на расстояние $l_0 \sim \chi/u$, широкая зона реакции оказывается состоящей из двух зон¹⁴⁵, структура и функции которых различны. В зоне распространения, ширина которой $\sim l_0$, почти все выделяющееся тепло уходит в свежую смесь. Поэтому изменение температуры в пределах этой зоны относительно невелико. В остальной части зоны реакции (зоне догорания) тепловым потоком в направлении распространения волны можно пренебречь, почти все тепло, выделяющееся в данной порции вещества, идет на нагрев этой порции. По распределению теплового потока волна с широкой зоной реакции напоминает двухзонную волну в режиме отрыва (см. рис. 18, в). Относительная малость температурного интервала, приходящегося на зону распространения, позволяет приблизительно характеризовать эту зону одной температурой T_* , которая играет здесь ту же роль, что и T_f в случае волны с узкой зоной реакции. Для скорости волны u пригодна оценка (2.6) с заменой $T_f \rightarrow T_*$, $\Gamma \rightarrow 1$. Расчет u по заданной функции $\Phi(\eta, T)$ проведен в¹⁴⁶.

4.4. Газификация

У порохов и некоторых других конденсированных веществ продукты реакции газообразны, в структуре волны горения имеется фазовый переход. В ранних работах^{20,146} предполагалось, что конденсированное вещество сначала испаряется, а затем реагирует, выделяющееся тепло передается к поверхности образца и обеспечивает испарение. В последующих экспериментальных работах было установлено¹⁴⁷, что значительная доля тепла выделяется в поверхностном слое конденсированного вещества. В¹⁴⁸ рассмотрены системы, у которых поверхностный слой является твердым и пористым. Газообразные продукты реакции выводятся по порам через «горящую» поверхность. Под действием реакции и газовых струй твердый каркас поверхностного слоя может разрушаться, чем объясняется диспергирование этого слоя, наблюдавшееся в¹⁴⁷ при низких давлениях.

У большинства порохов нагретый поверхностный слой является жидким. Равновесное выделение образующегося в результате реакции газа должно вспенивать этот слой, уже при малой глубине превращения η плотность резко падает. Расчет модели равновесного газовыделения показал¹⁴⁹, что при умеренных давлениях зона реакции в поверхностном слое (К-зона) управляется зоной реакции в диспергированном веществе над поверхностью (Д-зоной). В то же время, согласно данным¹⁴⁷, К-зоне принадлежит ведущая роль (механическое удаление Д-зоны не приводит к погасанию), что соответствует режиму отрыва.

В¹⁵⁰ сделано предположение, что равновесное выделение газа не успевает происходить, его концентрация в К-зоне существенно превышает растворимость η_0 (обычно $\eta_0 \ll 1$). Образующийся газ выводится диффузией через горящую поверхность раньше, чем произойдет распад пересыщенного раствора. Ввиду малости коэффициента диффузии в конденсированном веществе, первый член в (2.2) можно не учитывать при расчете структуры волны горения везде, за исключением окрестности межфазной границы (горящей поверхности). Граничные условия на поверхности гласят:

$$\eta \approx \eta_0, \quad \rho_s u \eta_0 - \rho_s D \eta' |_0 = \rho u_g; \quad (4.3)$$

здесь ρ_s и ρ — плотности конденсированного вещества и газа, $\eta' |_0$ — градиент на поверхности со стороны К-зоны. Скорость оттока газа от поверхности u_g определяется условием $\rho_s u \eta_s = \rho u_g$, где η_s — глубина превращения в К-зоне. Из (4.3) и (2.2) следует, что между К-зоной и поверхностью расположена узкая диффузионная зона, ее ширина ($\sim D/u$) мала по сравнению с шириной К-зоны ($\sim \Gamma \chi/u$). В пределах диффузионной зоны химическим источником в (2.2) можно пренебречь, концентрация продуктов падает от η_s до η_0 по закону $\propto \exp(-ux/D)$. В лабораторной системе координат исходное вещество перед волной горения неподвижно, а порция этого вещества, содержащаяся в диффузионной зоне, перемещается вместе с волной.

Немонотонное распределение $\eta(x)$ аналогично «опрокинутому» профилю температуры в волне лазерного испарения¹⁵¹. Световой поток, падающий на поверхность конденсированного вещества, поглощается в слое шириной $\sim \kappa^{-1}$. Так как поверхность, где идет испарение, является стоком тепла, распределение температуры в конденсированной фазе имеет максимум на расстоянии $\sim \chi/u$ от поверхности, где u — скорость испарения (скорость движения межфазной границы). В¹⁵¹ показано, что плоская межфазная граница в случае «опрокинутого профиля» неустойчива. Такого же типа неустойчивость, по-видимому, имеет место и в случае волны горения с диффузионной зоной¹⁵⁰. Происхождение неустойчивости можно пояснить следующим образом: скорость перемещения горящей поверхности (в лабораторной системе координат) пропорциональна, согласно (4.3), диффузионному потоку и, соответственно, обратно пропорциональна ширине диффузионной зоны. Если на поверхности образуется впадина, ширина диффузионной зоны уменьшится, а скорость поверхности возрастет — впадина станет глубже, и т. д.

4.5. Фильтрационные волны

Движение в пористой среде зоны реакции между твердым каркасом и газом сопровождается фильтрацией последнего. Впервые такая задача рассматривалась применительно к адсорбции¹⁷⁰ (с. 62). При постоянной скорости фильтрации v граница между «чистой» и насыщенными областями сорбента перемещается равномерно, ее скорость u определяется равенством:

$$u n_0 = (v - u) n,$$

где n_0 — число частиц, насыщающих единицу объема пористого вещества, n — концентрация в исходном потоке. При фильтрации смеси, поскольку скорости волн адсорбции ее компонентов различны, происходит разделение

(на этом эффекте основана хроматография). В случае химического взаимодействия с образованием твердого продукта, после экспериментальной¹⁵² и теоретической¹⁵³ работ, где изучался этот процесс, были проведены подробные исследования структуры и характеристик соответствующих фильтрационных волн в различных условиях («естественная» фильтрация, когда перепад давления создан не внешними условиями, а потреблением газа в зоне реакции; продув газа через пористый образец при фиксации напора или расхода газа навстречу движущейся волне реакции или вслед этой волне). В зависимости от соотношения характерных времен реакции и фильтрации осуществляются режимы неполного превращения, обращение волнового фронта, его расщепление и другие эффекты.

Остановимся на случае «спутной» фильтрации, когда газ поступает к зоне реакции через слой продуктов. Как показано в⁵², распределение температуры в пористой среде зависит от концентрации реагирующей компоненты в газовом потоке. Первый интеграл одномерного стационарного уравнения теплопроводности имеет вид

$$\chi T' + Qu\eta = [u - \rho_s v \rho_s^{-1} (1 - m)^{-1}] (T - T_0) \quad (4.4)$$

(ср. с (2.1), (2.2)). Здесь m — пористость (доля объема, приходящаяся на поры), v — абсолютная величина скорости газового потока, ρ_s — плотность литого (без пор) твердого вещества. Для простоты принято, что теплоемкости всех веществ одинаковы, и реакция не меняет пористость и плотность твердого каркаса. Скорость волны горения u определяется очевидным равенством

$$\rho_s (1 - m) u = \rho_s v a, \quad (4.5)$$

где a — безразмерный коэффициент, зависящий от стехиометрических отношений и концентрации реагирующего компонента в газе. Справа от зоны реакции $\eta = 1$, а температура

$$T = T_0 + Q (1 - a^{-1})^{-1} \quad (4.6)$$

выше, чем в теплоизолированной сгоревшей смеси. Дело в том, что набегающий газовый поток (с исходной температурой T_0) охлаждает сгоревший слой и переносит тепло в пределы «температурного плато» (4.6). Ширина плато составляет, очевидно $(1 - a^{-1})$ -ю долю ширины сгоревшего слоя.

При $a < 1$ формула (4.6) не имеет смысла. В этой области концентраций структура фильтрационной волны существенно иная. Конвективный перенос тепла так велик, что высокотемпературное плато оказывается впереди зоны реакции. Позади этой зоны (где $\eta = 1$) $T = T_0$. Происходит «инверсия» структуры волны горения⁵². Константа в (4.4) выбиралась согласно условию $\eta = 0$, $T = T_0$. В случае инверсной структуры в левую часть (4.4) добавляется член $-Qu_x$ и температура перед зоной реакции

$$T = T_0 + Q (a^{-1} - 1)^{-1}. \quad (4.7)$$

В инверсной волне горения происходит не рост, а падение температуры, впереди волны в горячем веществе нет химического превращения потому, что туда поступает лишь инертная составляющая газового потока, активный компонент полностью исчезает в зоне реакции. Как видно из (4.7), спутная фильтрация позволяет, подбирая a (состав газа), эффективно греть исходное твердое вещество даже в случае малого теплового эффекта реакции (бедные нефтяные пласты и т. д.). Как и при $a > 1$, ширина горячей области растет со временем.

4.6. Плавление пористого вещества

При исследовании фильтрационных волн в^{52,153} предполагалось, что в каждом малом участке среды температуры обеих фаз — твердого вещества и газа — одинаковы. Это предположение справедливо при не слишком большой скорости волны, когда время пребывания вещества в ней достаточно для передачи тепла на длину неоднородности d (диаметр пор, расстояние между соседними порами, обычно эти длины одного порядка). При исследовании: волны плавления пористого вещества⁵³ выяснилось, что межфазный теплообмен оказывает определяющее влияние на ее характеристики.

Движение границы между метастабильной и равновесной фазами рассматривалось в п. 2.2, 2.5. Здесь имеется в виду плавление за счет тепла, выделяющегося в расплаве. Источником тепла может быть реакция, идущая только в жидкой фазе, или ток, если твердая фаза — диэлектрик, а расплав — металл. Плавка диэлектриков путем передачи тепла в твердую фазу из расплава, поглощающего ВЧ-мощность, описана в⁷⁷. Если твердое вещество представляет собой пористую среду (например, порошок), то нагрев твердых частиц осуществляется растекающимся по порам расплавом. Растекание обусловлено тем, что жидкость всегда смачивает собственную твердую фазу. Из величин, характеризующих растекание, можно составить комбинацию

$$d\mu\nu^{-1} = \chi_{\text{eff}}, \quad (4.8)$$

имеющую размерность температуропроводности (μ — коэффициент поверхностного натяжения, ν — вязкость) и превышающую обычное значение χ на несколько порядков. Движение реагирующего расплава в глубь пористой среды есть, в то же время, перенос источника тепла. Волну плавления — двухфазную область (поры заполнены жидкостью) между твердой фазой и расплавом — невозможно разделить на зоны выделения тепла и прогрева, тогда как все тепловые уединенные волны, рассмотренные ранее, обнаруживают такое разделение. Тепловая структура волны плавления принципиально «двумерна»: кроме направления распространения (по нормали к макроскопической границе «шихта — расплав») есть «направление» микрообмена тепла, вдоль которого ориентирован тепловой поток из расплава к каждой твердой частице.

Такой микрообмен обусловлен обычной теплопроводностью. Но площадь поверхности межфазного контакта (и вместе с ней интенсивность теплообмена) в ld^{-1} раз превышает площадь контакта расплава с монолитным (без пор) твердым веществом, где

$$l \sim \chi_{\text{eff}} u^{-1} \quad (4.9)$$

— глубина проникновения расплава в поры. Аналогично, при турбулентном горении перемешивание нагретых частиц сгоревшего газа с холодной исходной смесью увеличивает эффективную площадь поверхности пламени, в результате чего возрастает скорость горения.

На переднем крае двухфазной области происходит не плавление твердого вещества, а кристаллизация жидкости. Передний край растекающегося расплава все время вступает в контакт с новыми частицами твердой фазы, имеющими начальную температуру T_0 . Поток тепла в такую частицу есть большая (в первый момент контакта бесконечная) величина. Поэтому, при любой температуре расплава на переднем крае, поступление тепла к поверхности твердых частиц не в состоянии восполнить его отток — затраты на прогрев этих частиц, и расплав начинает «намерзать» на них. Выделяющаяся теплота кристаллизации идет на прогрев частиц. По мере прогрева интенсивность межфазного теплообмена снижается, и на некотором расстоянии от переднего края выделение тепла полностью компенсирует отток в твердую фазу. Направление фазового перехода меняется, начинается плавление.

Таким образом, пористость $m(x)$ в двухфазной области не монотонна, имеет минимум при некотором x_* . Частичная кристаллизация при $0 < x < x_*$, уменьшая долю жидкости, ведет к ослаблению источника тепла. В результате режим стационарного распространения волны плавления имеет порог по тепловой мощности источника.

Плотность пороговой мощности

$$F_t = 4\kappa_s (m_0 d)^{-2} (1 - m_0 \chi) (T_e - T_0)^2 (T_e - T_0 + Q)^{-1}, \quad (4.10)$$

где κ_s — теплопроводность твердой фазы, m_0 — исходная пористость, T_e и Q — температура и теплота плавления. При пороговой мощности минимальное значение $m(x_*) \neq 0$, наличие порога есть следствие не закупорки пор, а срыва, подобного явлениям, описанным в п. 2.2—2.5.

На рис. 20 схематически изображено двумерное распределение линий тока в системе координат, связанной с волной, для «модели сэндвича» (перед двухфазной областью плоские пластины твердой фазы разделены щелями — порами). Часть линий замкнута, это означает, что вместе с волной плавления перемещается захваченная порция вещества. Захваченное вещество периодически меняет свое состояние: кристаллизуется на переднем крае волны, затем, когда фронт переместится, плавится, течет к переднему краю, вновь кристаллизуется, и т. д.

При $F > F_t$ большая величина χ_{eff} , в согласии с (2.6), приводит к высокой скорости волны. Когда тепловая мощность ниже пороговой, проникший в поры расплав застывает, образуется слой сплошной твердой фазы, отделяющий пористую шихту от расплава. Этот слой медленно плавится благодаря теплопроводности. Когда расплав вновь вступает в контакт с пористым веществом, происходит быстрое растекание, образуется новый застывший слой, и т. д. Режим оказывается квазипериодическим. Средняя скорость волны в этом режиме определяется медленной стадией плавления застывших слоев и в $\sim (\chi_{\text{eff}}/\chi)^{1/2}$ раз меньше скорости стационарного режима.

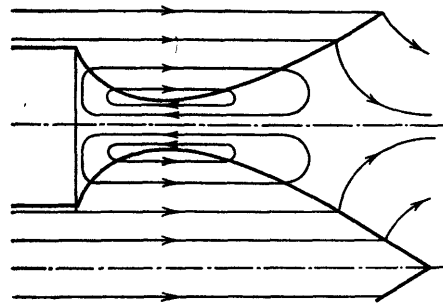


Рис. 20. Линии тока в «модели сэндвича».

Жирные линии — межфазная граница

4.7. Тепловая волна в потоке гелия

Фильтрация жидкости может сопровождаться значительным выделением тепла трения. Некоторые эффекты гидродинамической тепловой неустойчивости обсуждались в 1.5, причем вязкость считалась падающей функцией температуры, что характерно для большинства жидкостей. Есть, однако, случаи роста вязкости в некотором температурном интервале (пример такой жидкости — сера, рост связан с обратимыми структурными изменениями при $T \sim 450$ K). Рост вязкости имеет своим следствием N-образную напорно-расходную характеристику паузейлевского течения. Действительно, скорость $v \propto Pv^{-1}$. При малом напоре P диссипативный нагрев жидкости мал, $v \approx \text{const}$. Если P увеличить, температура, а с нею и вязкость возрастут. Поэтому в определенном интервале значений напора зависимость $v(P)$ падающая. Падающий участок характеристики неустойчив (ср. п. 1.6), течение становится неоднородным, образуется тепловой «домен», который сносится потоком. Скорость v не зависит от P , она определяется условием равновесия кинетических «фаз» (холодной и нагретой жидкости), аналогичным условиям (1.25), (1.28). Когда домен выбрасывается через выходное сечение трубки, гидродинамическое сопротивление падает, и скорость растет. Затем благодаря

неустойчивости образуется новый домен. Расход пульсирует с частотой $\omega \sim \sim vL^{-1}$, где L — длина трубки¹⁵⁴. Вся картина представляет собой гидродинамический аналог эффекта Ганна (см., например,⁸³).

В обычной жидкости скорость теплового домена, тривиальным образом, равна скорости потока. В случае жидкого гелия, который течет по капилляру в термостате с температурой $T_0 < T_\lambda$, кинетические фазы — это HeI и HeII. «Кинетическими» они являются лишь в том смысле, что имеют разные температуры, и через межфазную границу в He II поступает тепло. Так как передача тепла в области HeII осуществляется потоком нормальной компоненты, по обе стороны от теплового домена (области HeI) образуются широкие конвективные зоны. В одной из этих зон, расположенной в нижнем течении, направление нормальной скорости совпадает с направлением полного потока, в зоне, расположенной в верхнем течении, эти направления противоположны. В последнем случае, решения, описывающие течение в конвективной зоне и в HeI, очевидно, не могут быть непосредственно сшиты на межфазной границе. В⁵¹ показано, что между конвективной зоной и областью HeI имеется узкая пограничная зона, в которой существен молекулярный перенос тепла. Описанной структуре отвечает немонотонный профиль давления в капилляре.

Согласно⁵¹, межфазная граница в потоке гелия всегда движется относительно жидкости, причем растет фаза, расположенная в верхнем течении. Если рассмотреть капилляр с тепловым доменом, то на «верхней» границе последнего идет превращение HeI \rightarrow HeII, а на «нижней» — обратный переход. При малой величине расхода верхняя граница движется (относительно жидкости) быстрее нижней, и область HeI исчезает. При достаточно большом расходе HeI заполняет весь капилляр. Равенству скоростей обеих межфазных границ отвечает определенное значение расхода v_0 . Именно это значение установится¹⁵⁴ при фиксации напора P . Действительно, при $v < v_0$ область HeI будет сокращаться, гидродинамическое сопротивление — падать, что приведет к росту расхода, и т. д. В пределах плато на характеристике, где домен устойчив, его движение не сводится к сносу, скорость домена больше скорости потока v_0 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В 20-х годах внимание было приковано к атомным явлениям, создавалась квантовая механика. На таком ослепительном фоне достижения в других областях (например, автоколебания или цепные реакции) выглядели, быть может, малозаметными. Сегодня нелинейность — самый популярный объект теоретиков. Конечно, прежде всего в виде нелинейных калибровочных теорий. Кинетике принадлежит, естественно, более скромная доля, но и там наблюдается значительная активность*). Изучено множество процессов, в ряде случаев установлены связи между различными эффектами. Мы стремились сосредоточить внимание на связях такого рода, где это было возможно. Но достичь универсальности в кинетике едва ли легче, чем в теории поля.

В публикациях, посвященных конкретным процессам (а это подавляющая часть теоретических работ по кинетике), в лучшем случае содержится упоминание об аналогиях, таково происхождение терминов «световое горение», «кинетические фазы» и др. В такой ситуации те или иные попытки обобщения, казалось бы, представляют особую ценность. Наибольшие усилия в этом направлении предприняты математиками или людьми, стоящими на «математической» точке зрения. Польза соответствующей деятельности очевидна, получен ряд значительных результатов. Вместе с тем, поскольку интересы математика и физика не всегда параллельны, в виде реакции появляется желание прибегнуть к менее изощренной системе представлений, поня-

*) В частности, почти любой выпуск «Phys. Rev. Lett.» содержит работы по странным аттракторам.

тий. К чему привело такое желание, теперь может судить читатель. Мы сами сознаем, что итог, в сущности, сводится к перегруппировке весьма ограниченного набора фактов. Сегодня претендовать на большее не приходится. Во всяком случае, кажется, что впереди долгий и трудный путь.

Сфера макрокинетических исследований все время расширяется. Одно из последних достижений — лазерная термохимия^{155,156}. Специфику этого направления определяют малая инерционность оптического нагрева и нелинейная зависимость поглощательной способности от температуры и химического состава. Работами^{159, 171—173} начато изучение роли тепловых флуктуаций в химической кинетике. В^{171—173} показано, что на заключительных стадиях реакции, когда концентрация исходных веществ мала, ее пространственные неоднородности, обусловленные флуктуациями, переводят реакцию в диффузионный режим. В результате изменяется асимптотика $\eta(t)$ при $t \rightarrow \infty$. Известно сходство уравнений цепных реакций и так называемой динамики популяций¹⁵⁷, хотя следствия такого сходства пока недостаточно изучены. Между тем, опыт, накопленный при работе с относительно простыми нелинейными кинетическими системами, должен оказаться полезным для тех, кто осмелится подступиться к задачам экологии, имеющим пока лишь филологические решения. Нам хотелось бы закончить оптимистическими словами Р. Фейнмана: «Не подозревая о возможностях простых уравнений, люди часто заключают, что для объяснения всей сложности мира требуется нечто данное от бога, а не просто уравнения».

Отделение Института химической физики АН СССР,
Черноголовка (Московская обл.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Semenov N. N. // *Zs. Phys.* 1928. Bd 48. S. 571.
2. Франк-Каменецкий Д. А. // *ЖТФ.* 1939. Т. 9. С. 1457.
3. Зельдович Я. Б. // *ЖТФ.* 1941. Т. 11. С. 493.
4. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А. // *ЖФХ.* 1938. Т. 12. С. 100.
5. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Изд-во АН СССР, 1947; 2-е изд., Наука, 1967.
6. Первый Всесоюзный симпозиум по макроscopicической кинетике и химической газодинамике: Тезисы докладов. Т. 1, 2. — Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1984.
7. Inge L. D., Semenov N. N., Walther A. F. // *Zs. Phys.* 1925. Bd 32. S. 373.
8. Бостанджиян С. А., Мержанов А. Г., Худяев С. И. // *Ж. прикладн. мех. и техн. физ.* 1965. № 5. С. 45.
9. Мержанов А. Г., Посецельский А. П., Столин А. М., Штейнберг А. С. // *ДАН СССР.* 1973. Т. 240. С. 52.
10. Велихов Е. П., Дыхне А. М. // *Труды VII симпозиума по ионизационным явлениям в газах.* — Белград, 1965. — С. 47.
11. Райзер Ю. П. Лазерная искра и распространение разрядов. — М.: Наука, 1973.
12. Франк-Каменецкий Д. А. // II Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву: Авторефераты докладов. — Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1969. — С. 3.
13. Мержанов А. Г., Руманов Э. Н. // *Горение и взрыв.* — М.: Наука, 1977. — С. 149.
14. Мержанов А. Г., Руманов Э. Н. Горение без топлива. — М.: Знание, 1978.
15. Франк-Каменецкий Д. А., Сальников И. Е. // *ЖФХ.* 1943. Т. 17. С. 79.
16. Vaganov D. A., Samoilenko N. M., Abramov V. G. // *Chem. Eng. Sci.* 1978. V. 33. P. 1133.
17. Ландау Л. Д. // *ЖЭТФ.* 1944. Т. 14. С. 240.
18. Dagrieus G. // *J. Phys. Chim.* 1944. V. 88. P. 641.
19. Зельдович Я. Б. Структура и устойчивость стационарного ламинарного пламени при умеренно больших числах Рейнольдса: Препринт ОИХФ АН СССР. — Черноголовка, 1979.
20. Зельдович Я. Б. // *ЖЭТФ.* 1942. Т. 12. С. 498.
21. Зельдович Я. Б. Теория горения и детонации газов. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1944.
22. Markstein G. H. // *J. Chem. Phys.* 1949. V. 17. P. 428.
23. Максимов Э. И. // *ЖФХ.* 1963. Т. 37. С. 1129.

24. Мержанов А. Г., Филоненко А. К., Боровинская И. П.//ДАН СССР. 1973. Т. 208. С. 905.
25. Жаботинский А. М. Концентрационные автоколебания.— М.: Наука, 1974.
26. Пастушенко В. Ф., Маркин В. С., Чизмаджев Ю. А.//УФН. 1977. Т. 123. С. 289.
27. Васильев В. А., Романовский Ю. М., Яхно В. Г.//УФН. 1979. Т. 128. С. 625.
28. Кринский В. И., Жаботинский А. М.//Автоволновые процессы в системах с диффузией.— Горький: ИПФ АН СССР, 1984.— С. 6.
29. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций.— М.: Мир, 1973.
30. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах.— М.: Мир, 1979.
31. Хакен Г. Синергетика.— М.: Мир, 1980.
32. Thom R., Structural Stability and Morphogenesis.— Reading, Mass.: Benjamin, 1975.
33. Гапонов-Грехов А. В., Рабинович М. И.//УФН. 1979. Т. 128. С. 579.
34. Кернер Б. С., Осипов В. В.//ЖЭТФ. 1980. Т. 79. С. 2218.
35. Кернер Б. С., Осипов В. В.//ЖЭТФ. 1982. Т. 83. С. 2201.
36. Кернер Б. С., Осипов В. В.//ДАН СССР. 1983. Т. 270. С. 1104.
37. Штессель Э. А.//Тепломассообмен и процессы горения.— Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1980.— С. 88.
38. Ваганов Д. А.//Ж. прикладн. мех. и техн. физ. 1977. № 1. С. 114.
39. Дремин А. Н.//Физ. гор. и взрыва. 1983. Т. 19, № 4. С. 159.
40. Колмогоров А. Г., Петровский И. Г., Пискунов Н. С.//Бюлл. МГУ. Сер. А. 1937. № 16. С. 1.
41. Fisher R. A.//Ann. Eugenics. 1937. V. 7. P. 355.
42. Кадомцев Б. Б. Коллективные явления в плазме.— М.: Наука, 1976.— С. 105.
43. Новожилов Б. В. Нестационарное горение твердых ракетных топлив.— М.: Наука, 1973.
44. Шкадинский К. Г., Хайкин Б. И., Мержанов А. Г.//Физ. гор. и взрыва. 1971. Т. 7, № 1. С. 19.
45. Ивлева Т. П., Мержанов А. Г., Шкадинский К. Г.//ДАН СССР. 1978. Т. 239. С. 1086.
46. Алдушин А. П., Зельдович Я. Б., Маломед Б. А.//Ibidem. 1980. Т. 251. С. 1102.
47. Вольперт В. А., Вольперт А. И., Мержанов А. Г.//Ibidem. 1982. Т. 262. С. 642.
48. Хайкин Б. И., Филоненко А. К., Худяев С. И.//Физ. гор. и взрыва. 1968. Т. 4, № 4. С. 591.
49. Мержанов А. Г., Руманов Э. Н., Хайкин Б. И.//Ж. прикладн. мех. и техн. физ. 1972. № 6. С. 99.
50. Алдушин А. П., Мержанов А. Г.//ДАН СССР. 1977. Т. 236. С. 1133.
51. Руманов Э. Н.//ЖЭТФ. 1978. Т. 74. С. 1423.
52. Алдушин А. П., Сеплярский Б. С.//ДАН СССР. 1979. Т. 249. С. 585.
53. Руманов Э. Н. Волна плавления пористого вещества: Препринт ОИХФ АН СССР.— Черноголовка, 1982.
54. Льюис Б., Эльбе Г. Горение пламя и взрывы в газах.— М.: Мир, 1968.— С. 34.
55. Hinshelwood C. N., Thompson H. W.//Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1929. V. 5. P. 122.
56. Корр D. N., Kowalsky A. A., Sagulin A. B., Семенов Н. Н.//Zs. Phys. Chem. 1930. Bd 6. S. 307.
57. Семенов Н. Н.//Вестн. АН СССР. 1968. № 8. С. 34.
58. Марголин А. Д., Шмелев А. В.//Физ. гор. и взрыва. 1978. Т. 14, № 1. С. 52.
59. Лидоренко Н. С., Сидякин А. В.//ДАН СССР. 1972. Т. 202. С. 566.
60. Halbach A.//Arch. Elektr. 1929. Bd 21. S. 535.
61. Wagner K. W.//J. IEEE. 1922. V. 41. P. 1034.
62. Келдыш Л. В.//ЖЭТФ. 1959. Т. 37. С. 713.
63. Келдыш Л. В.//ЖЭТФ. 1965. Т. 48. С. 1692.
64. Лозанский Э. Д., Фирсов О. В. Теория искры.— М.: Атомиздат, 1975.— Гл. 4.
65. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики.— М.: Высшая школа, 1974.— С. 333.
66. Мержанов А. Г., Дубовицкий Ф. И.//ЖФХ. 1960. Т. 34. С. 2235.
67. Компанеев А. С., Гурович В. Ц.//Биофизика. 1966. Т. 11. С. 913.
68. Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Гонтковская В. Т.//ДАН СССР. 1963. Т. 148. С. 380.

69. Змитренко Н. В., Курдюмов С. П., Михайлов А. П., Самарский А. А.//Письма ЖЭТФ. 1977. Т. 26. С. 620.
70. Мержанов А. Г., Абрамов В. Г., Гонтковская В. Т.//ДАН СССР. 1963. Т. 148. С. 156.
71. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика сплошных сред.— М.: Гостехиздат, 1954.
72. Мержанов А. Г., Алдушин А. П., Каспарян С. Г.//Тепломассообмен — 6.— Минск, 1980.— Т. III. С. 84.
73. Мержанов А. Г., Столин А. М.//Ж. прикладн. мех. и техн. физ. 1974. № 1. С. 65.
74. Reagson R. A., Shah Y. T., Viera E. S. A.//Chem. Eng. Sci. 1973. V. 11. P. 2079.
75. Зельдович Я. Б., Пикельнер С. Б.//ЖЭТФ. 1969. Т. 56. С. 310.
76. Келдыш Л. В.//Вестн. АН СССР. 1964. № 4. С. 35.
77. Александров В. И., Осико В. В., Прохоров А. М., Татаринцев В. М.//Ibidem. 1973. № 12. С. 40.
78. Мержанов А. Г., Радучев В. А., Руманов Э. Н.//ДАН СССР. 1980. Т. 253. С. 330.
79. Калафати Ю. Д., Сербинов И. А., Рябова Л. А.//Письма ЖЭТФ. 1979. Т. 29. С. 607.
80. Стабилизация сверхпроводящих магнитных систем.— М.: Энергия, 1975.
81. Келдыш Л. В.//Вестн. МГУ. Сер. «Физика, астрономия». 1978. Т. 19. С. 86.
82. Елесин В. Ф., Копеев Ю. В.//УФН. 1981. Т. 133. С. 259.
83. Волков А. Ф., Коган Ш. М.//УФН. 1968. Т. 96. С. 633.
84. Волков А. Ф., Коган Ш. М.//Письма ЖЭТФ. 1974. Т. 19. С. 9.
85. Грачев В. В., Руманов Э. Н.//Ж. прикладн. мех. и техн. физ. 1984. № 1. С. 44.
86. Грачев В. В., Руманов Э. Н.//ДАН СССР. 1982. Т. 263. С. 618.
87. Машкин Л. В., Володин Ю. Е., Барелко В. В., Гальперин Л. Н.//ПТЭ. 1975. № 3. С. 240.
88. Барелко В. В., Володин Ю. Е.//ДАН СССР. 1973. Т. 211. С. 1373.
89. Грачев В. В., Руманов Э. Н.//Ibidem. 1981. Т. 258. С. 1147.
90. Баренблатт Г. И., Зельдович Я. Б.//УМН. 1971. Т. 26, вып. 1. С. 115.
91. Баренблатт Г. И., Зельдович Я. Б., Либрович В. Б., Махвиладзе Т. М. Математическая теория горения и взрыва.— М.: Наука, 1981.
92. Воронков В. Г., Семенов Н. Н.//ЖФХ. 1939. Т. 19. С. 1895.
93. Макшанцев Б. И., Финкельберг В. М.//ДАН СССР. 1974. Т. 217. С. 1281.
94. Groida H. P., Pellam I. R.//Phys. Rev. 1954. V. 95. P. 845.
95. Шкловский В. А.//ЖЭТФ. 1982. Т. 82. С. 536.
96. Мержанов А. Г., Барелко В. В., Курочка И. И., Шкадинский К. Г.//ДАН СССР. 1975. Т. 221. С. 1114.
97. Жуков С. А., Барелко В. В., Мержанов А. Г.//Ibidem, 1979. Т. 240. С. 94.
98. Гуревич А. Вл., Минц Р. Г.//УФН. 1984. Т. 142. С. 61.
99. Зельдович Я. Б.//ЖЭТФ. 1941. Т. 11. С. 159.
100. Новожилов Б. В., Посвянский В. С.//Физ. гор. и взрыва. 1973. Т. 9. № 2. С. 225.
101. Кудряшов А. В., Яхно В. Г.//Динамика биологических систем.— Горький: ИПО АН СССР, 1978.— Вып. 2. С. 45.
102. Скотт А. Волны в активных и нелинейных средах в приложении к электронике.— М.: Сов. радио, 1977.— С. 285.
103. Бункин Ф. В., Конов В. И., Прохоров А. М., Федоров В. Б.//Письма ЖЭТФ. 1969. Т. 9. С. 609.
104. Райзер Ю. П.//ЖЭТФ. 1971. Т. 61. С. 222.
105. Сухоруков А. П., Хохлов Р. И., Шумилов Э. Н.//Письма ЖЭТФ. 1971. Т. 14. С. 129.
106. Алимов Д. Т., Едвабный И. В., Хабибуллаев П. К.//6.— Т. 1. Ч. 1. С. 61.
107. Харциев Б. Е.//Ibidem.— С. 23.
108. Райзер Ю. П.//УФН. 1980. Т. 132. С. 549.
109. Руманов Э. Н.//Физ. гор. и взрыва. 1983. Т. 19, № 4. С. 92.
110. Мульченко Б. Ф., Райзер Ю. П., Эпштейн В. А.//ЖЭТФ. 1970. Т. 59. С. 1975.
111. Герасименко М. В., Козлов Г. И., Кузнецов В. А., Масюков В. А.//Письма ЖТФ. 1979. Т. 5. С. 954.
112. Маломед Б. А., Руманов Э. Н.//ДАН СССР. 1985. Т. 284. С. 1355.
113. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А.//Ibidem. 1938. Т. 19. С. 633.
114. Зельдович Я. Б.//ЖЭТФ. 1939. Т. 9. С. 1530.
115. Merzhanov A. G., Aberson A. E.//Comb. and Flame. 1971. V. 16. P. 89.

116. Мержанов А. Г., Хайкин Б. И., Шкадинский К. Г.//Ж. прикладн. мех. и техн. физ. 1969. № 5. С. 42.
117. Ермаков В. И., Струнина А. Г., Барзыкин В. В.//Физ. гор. и взрыва. 1978. Т. 14, № 6. С. 36.
118. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Истратов А. Г.//Ж. прикладн. мех. и техн. физ. 1962. № 4. С. 66.
119. Махвиладзе Г. М., Новожилов Б. В.//Ibidem. 1971, № 5. С. 440.
120. Максимов Э. И., Шкадинский К. Г.//Физ. гор. и взрыва. 1971. Т. 7, № 3. С. 454.
121. Алдушин А. П., Каспарян С. Г.//ДАН СССР. 1979. Т. 244. С. 67.
122. Баренблатт Г. И., Зельдович Я. Б.//Ж. прикладн. мат. и мех. 1957. Т. 21. С. 856.
123. Petersen В. Е., Етмонс Н. W.//Phys. Fluids. 1961. V. 4. P. 456.
124. Зельдович Я. Б.//Ж. прикладн. мех. и техн. физ. 1966. № 1. С. 102.
125. Алдушин А. П., Каспарян С. Г., Шкадинский К. Г.//ДАН СССР. 1979. Т. 247. С. 1112.
126. Беляев А. Ф., Комкова Л. Д.//ЖФХ. 1950. Т. 80. С. 1302.
127. Мержанов А. Г.//Вестн. АН СССР. 1981. № 10. С. 30.
128. Алдушин А. П., Мартемьянова Т. М., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И., Шкадинский К. Г.//Физ. гор. и взрыва. 1973. Т. 9, № 5. С. 613.
129. Баренблатт Г. И.//Горение и взрыв.— М.: Наука, 1972, с. 15.
130. Андрианова Г. П., Каргин В. А., Качекьян А. С.//Высокомол. соед. 1970. Т. 12. С. 8.
131. Максимов Ю. М., Пак А. Т., Лавренчук Г. В., Найбороденко Д. С., Мержанов А. Г.//Физ. гор. и взрыва. 1979. Т. 15, № 3. С. 156.
132. Максимов Ю. М., Мержанов А. Г., Пак А. Т., Кучин М. Н.//Ibidem. 1981. Т. 17, № 4. С. 51.
133. Вольперт В. А., Вольперт А. И., Мержанов А. Г.//ДАН СССР. 1982. Т. 263. С. 918.
134. Вольперт В. А. Бифуркации нестационарных режимов распространения волн: Препринт ОИХФ АН СССР.— Черноголовка, 1982.
135. Вольперт В. А., Дворянкин А. В., Струнина А. Г.//Физ. гор. и взрыва, 1983. Т. 19, № 4. С. 10.
136. Мержанов А. Г., Дворянкин А. В., Струнина А. Г.//ДАН СССР. 1982. Т. 267. С. 869.
137. Струнина А. Г., Дворянкин А. В., Мержанов А. Г.//Физ. гор. и взрыва. 1983. Т. 19, № 2. С. 30.
138. Шрёдингер Э. Что такое жизнь с точки зрения физики? — М.: ИЛ, 1947.
139. Зайдель Р. М., Зельдович Я. Б.//Ж. прикладн. мех. и техн. физ. 1962, № 4. С. 28.
140. Мержанов А. Г., Филоненко А. К.//ДАН СССР. 1963. Т. 152. С. 143.
141. Мержанов А. Г., Радучев В. А., Руманов Э. Н.//Ж. прикладн. мех. и техн. физ. 1985. № 1. С. 7.
142. Боровиков М. Б., Буровой М. А., Гольдшлегер У. И., Мержанов А. Г.//ДАН СССР. 1983. Т. 272. С. 327.
143. Некрасов Е. А., Тимохина А. М.//Физ. гор. и взрыва. 1984. Т. 20, № 4. С. 21.
144. Зенин А. А., Нерсисян Г. А. Тепловая структура волны СВЧ в системах Ti—Si и Zr—Si: Препринт ОИХФ АН СССР.— Черноголовка, 1980.
145. Алдушин А. П., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И.//ДАН СССР. 1972. Т. 204. С. 1139.
146. Беляев А. Ф.//ЖФХ. 1940. Т. 14. С. 1009.
147. Похил П. Ф.//Ж. физ. гор. и взрыва. 1953. Вып. 2. С. 181.
148. Хайкин Б. И., Мержанов А. Г.//ДАН СССР. 1967. Т. 173. С. 1382.
149. Якушева О. Б., Максимов Э. И., Мержанов А. Г.//Физ. гор. и взрыва. 1966. Т. 3, № 3. С. 125.
150. Руманов Э. Н., Хайкин Б. И.//Ibidem. 1982. Т. 18, № 6. С. 24.
151. Анисимов С. И., Трибельский М. М., Эпельбаум Л. Т.//ЖЭТФ. 1980. Т. 78. С. 159.
152. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Володин Ю. Е.//ДАН СССР. 1972. Т. 206. С. 905.
153. Алдушин А. П., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И.//Ibidem. 1974. Т. 215. С. 612.
154. Руманов Э. Н.//Письма ЖЭТФ. 1982. Т. 25. С. 286.
155. Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С.//УФН. 1982. Т. 138. С. 45.
156. Бонч-Бруевич А. М., Либенсон М. Н.//Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по лазерной химии.— Звенигород, 1980.— С. 71.
157. Романовский Ю. М., Степанова Н. Б., Чернавский Д. С. Математическая биофизика. М.: Наука, 1984.— Гл. 3.
158. Taffanel J.//Compt. rend. Bull. Chim. Soc. 1913. Т. 157. P. 714; Т. 158. P. 42.

159. Зельдович Я. Б.//ДАН СССР. 1981. Т. 257. С. 1173.
160. Зельдович Я. Б., Зысина Ю. А.//ЖТФ. 1941. Т. 11. С. 501.
161. Абрамов В. Г., Мержанов А. Г.//Теор. основы хим. технол. 1975. Т. 9. С. 863.
162. Барелко В. В., Бейбутян В. М., Володин Ю. Е., Зельдович Я. Б.//ДАН СССР. 1981. Т. 257. С. 339.
163. Алдушин А. П., Луговой В. Д., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И.//Ibidem. 1978. Т. 243. С. 1434.
164. Алдушин А. П., Зельдович Я. Б., Худяев С. И.//Физ. гор. и взрыва. 1979. Т. 15, № 6. С. 20.
165. Полак Л. С., Михайлов А. С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах.— М.: Наука, 1983.
166. Кузнецов Н. М.//ЖЭТФ. 1965. Т. 49. С. 1526.
167. Zeldovich Ya. B., Istratov A. G., Kidin N. I., Librovich V. B.//Combust. Sci. and Technol. 1980. V. 24. P. 1.
168. Щелкин К. И., Трошин Л. Г. Газодинамика горения.— М.: Наука, 1963.
169. Солоухин Р. И.//УФН. 1963. Т. 80. С. 525.
170. Зельдович Я. Б.//Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии.— М.: Наука, 1964.
171. Зельдович Я. Б.//Электрохимия. 1977. Т. 13. С. 677.
172. Зельдович Я. Б., Овчинников А. А.//Письма ЖЭТФ. 1977. Т. 26. С. 588.
173. Зельдович Я. Б., Овчинников А. А.//ЖЭТФ. 1978. Т. 74. С. 1588.