

Ф. В. Бункин, Н. А. Кириченко, Б. С. Лукьянчук. Структуры при лазерном окислении металлов. Природа динамических особенностей термохимических процессов в поле лазерного излучения обусловлена эффектами взаимовлияния химического состояния среды и пространственно-временного распределения тепловой энергии, вводимой в среду при поглощении лазерного излучения^{1,2}. В поле лазерного излучения формируются новые (по сравнению с классической макрокинетикой) каналы обратной связи между химическими, тепловой и др. степенями свободы системы. Изменяя параметры лазерного воздействия (интенсивность, длину волны и т. д.), можно управлять типом обратной связи и направленным образом формировать триггерные, автоколебательные или др. активные свойства химической среды, которая в отсутствие лазерного излучения такими свойствами не обладает. Ряд явлений самоорганизации в таких неравновесных химических средах проще поддается экспериментальному моделированию и изучению, чем в средах иной природы.

В традиционной макрокинетике для формирования активных свойств химической среды подбираются сами вещества, например компоненты реакции Белоусова — Жаботинского. В лазерной макрокинетике для этой же цели подбираются характеристики воздействующего на среду излучения.

Нелинейная динамика термохимических процессов в лазерной макрокинетике зависит не только от особенностей химического взаимодействия реагентов, но также и от их оптических свойств. Это положение можно проиллюстрировать на примере динамики обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$ в поле лазерного излучения. Сечения поглощения излучения веществами А и В зависят от длины волны лазерного излучения, от температуры и давления смеси. Для видимого или УФ диапазонах, где $\hbar\omega \gg kT$, зависимость сечений от температуры незначительна. В ИК диапазоне, где $\hbar\omega \sim kT$, сильная зависимость сечений от температуры характерна для большинства молекул. Такое различие оптических характеристик среды в видимом и ИК диапазонах приводит к качественному различию динамических свойств рассматриваемой системы. Например, при воздействии излучения видимого и УФ диапазонов среда не обладает автоколебательными свойствами^{3,4}. В случае же излучения ИК диапазона возможны мягкие и жесткие режимы возникновения автоколебаний⁵.

В распределенных системах активные точечные элементы взаимодействуют друг с другом благодаря процессам переноса вещества, энергии, заряда и т. д. Развитие неустойчивостей в таких системах может сопровождаться спонтанным возникновением диссипативных структур. Обычно такого рода задачи в макрокинетике и др. дисциплинах изучались для однородных сред, составленных из тождественных активных элементов. Такие структуры наблюдались и в лазерной макрокинетике². Однако еще более широкий класс

явлений самоорганизации можно наблюдать в неоднородных средах, где условие тождественности активных элементов уже не выполняется. Это новое направление в теории самоорганизации начало развиваться лишь в последние годы.

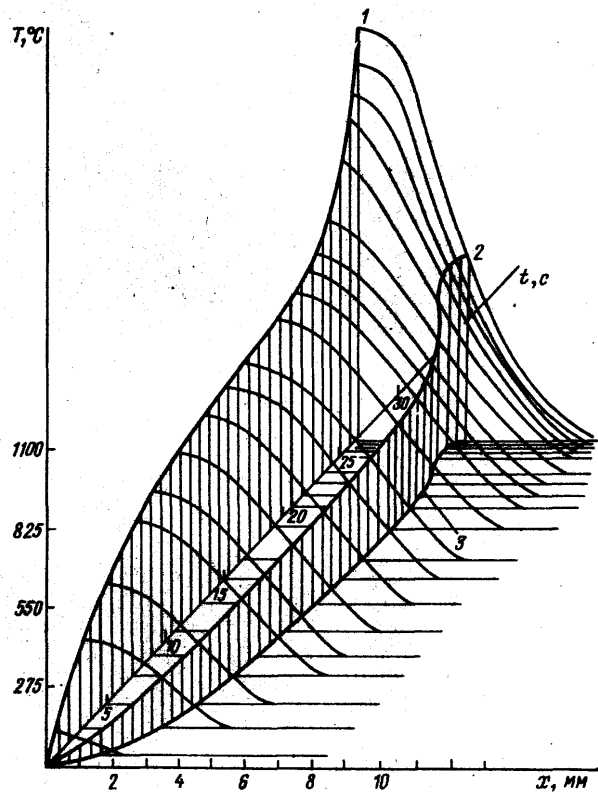
В лазерной макрокинетике основное внимание уделяется эффектам самоорганизации в системах, где неоднородность обусловлена пространственным распределением интенсивности падающего лазерного излучения. В качестве конкретной химической системы рассмотрим металлы, окисляющиеся в воздухе при их лазерном нагреве. Укажем некоторые типы эффектов и структур, наблюдающихся в таких системах.

а) Эффекты обострения и локализации
в задачах лазерного нагрева металлов

При окислении металла его поглощательная способность A изменяется с ростом толщины окисного слоя z . Если $A'_z > 0$, то в системе устанавливается положительная обратная связь между химической и тепловой сте-

Рис. 1. Изменение со временем пространственного профиля температурного поля в титановой пластине в ходе ее нагрева непрерывным излучением CO_2 -лазера мощностью 40 Вт.

Размеры поверхности пластины = $30 \times 3 \text{ мм}^2$, толщина = 0,5 мм. Пятно излучения на поверхности пластины имело форму эллипса с размерами $6 \times 0,5 \text{ мм}$. 1 — температура $T(0, t)$ в центре пятна излучения; 2 — температура по уровню $0,5T(0, t)$; 3 — эффективный радиус локализации температурного поля по уровню $0,5T(0, t)$



пеньями свободы, которая приводит к развитию термохимической неустойчивости¹. Расчеты показывают (см.⁶), что при учете теплопроводности и неоднородного (гауссовского) распределения интенсивности лазерного излучения развитие термохимической неустойчивости происходит в режиме со сжатием теплового поля (LS-режим). Такого рода локализованные диссипативные структуры предсказывались ранее в задачах физики горения, физики плазмы и др. Однако нам не известно прямых экспериментов по наблюдению LS-структур в физических системах, не говоря уже о количественном сопоставлении теории и эксперимента. В лазерной же макрокинетике эта проблема решается относительно просто.

На рис. 1 приведен экспериментальный график структуры теплового поля при окислении термически тонкой полоски титана под действием не-

прерывного излучения CO_2 -лазера. Закон сжатия теплового поля хорошо согласуется с предсказываемой для этого одномерного случая логарифмической зависимостью: $r_T(t) = r_0 [\alpha + \beta \ln(1 - t/t_0)]^{-1}$, где r_0 — радиус гауссовского пучка, t_a — время активации неустойчивости в центре пучка, α и β — константы, выражающиеся через известные параметры задачи⁶.

б) Автоструктуры на поверхности
сублимирующих окислов

Образование окислов на поверхностях некоторых металлов сопровождается одновременно эффектами сублимации окисного слоя (для WO_3 , напри-

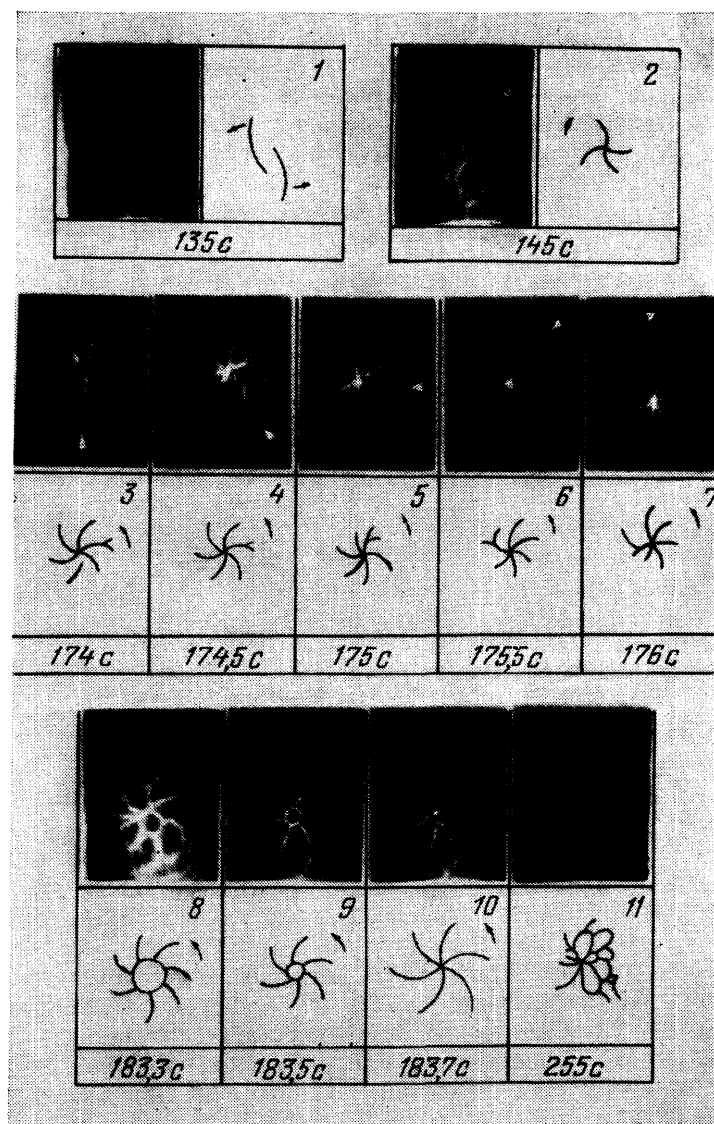


Рис. 2. Последовательные фотографии поверхности ванадиевой мишени, нагреваемой непрерывным излучением ИАГ-лазера мощностью 152 Вт.

Диаметр пучка излучения 24 мм, толщина пластины 0,9 мм. Частота вращения структуры $\approx 0,25$ Гц

мер, при $T > 800^\circ\text{C}$). Теоретический анализ и эксперименты показывают, что сочетание эффектов окисления и сублимации позволяет, изменяя интен-

сивность лазерного излучения, сформировать активный точечный элемент такой среды, обладающий ждущими, триггерными или автоколебательными свойствами. При неоднородном распределении интенсивности формируется система, составленная из активных элементов различного типа: например, при некоторых значениях интенсивности гауссовского пучка центральная область пассивна, далее идет кольцо ждущих элементов, затем автоколебательных и т. д. Взаимодействие этих элементов за счет теплопроводности приводит к новым типам самоорганизации системы как целого. При численном решении некоторых вариантов такой задачи⁸ были обнаружены: пространственно локализованные автоколебательные структуры, шумящие предельные циклы, нетривиальные закономерности развития хаоса (не описываемые в рамках представлений Фейгенбаума об особенностях одномерных отображений), эффекты пространственного деления частоты автоколебаний и др. Эти расчеты показывают, что, формируя с помощью лазерного излучения разнообразные пространственные конфигурации автоколебательных, триггерных и др. активных зон, можно реализовать многообразные динамические режимы поведения системы и многообразные типы структур.

в) Гидродинамические структуры на поверхности жидких окислов

Некоторые окислы (например, V_2O_5) плавятся при более низкой температуре, чем сам металл. При лазерном нагреве в жидком окисле возникают гидродинамические течения: объемные (за счет конвекции в неоднородно нагретой жидкости) и поверхностные (за счет изменения коэффициента поверхностного натяжения окисла). Конкуренция таких течений в областях, где они направлены в разные стороны, приводит к возникновению новых типов структур (стационарных и нестационарных), которые отличаются от структур типа ячеек Бенара или Марангони. Такие структуры наблюдались при лазерном нагреве растворов электролитов⁹ и жидких окислов¹⁰.

На рис. 2 показаны структуры, обнаруженные при окислении ванадия *).

По мере увеличения толщины окисного слоя со временем наблюдается каскад бифуркаций изменения числа рукавов вращающейся вокруг оси лазерного пучка спиральной волны. Процесс завершается образованием неподвижной ячеистой структуры, образующейся при «замыкании» рукавов спиральной волны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С. // УФН. 1982. Т. 138. С. 45.
2. Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1981. Т. 45. С. 1018; 1982. Т. 46. С. 1150; 1983. Т. 47. С. 2000; 1984. Т. 48. С. 1485; 1985. Т. 49. С. 1054.
3. Nitzan A., Ross J. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. P. 241.
4. Кашин Ю. А., Филиппов В. Ф., Кашина Г. Ю. // Хим. физ. 1984. Т. 3. С. 853.
5. Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С. // КЭ. 1984. Т. 11. С. 1183.
6. Бобырев В. А., Бункин Ф. В. и др. Препринт ИОФАН СССР № 298. — Москва, 1985.
7. Бобырев В. А., Бункин Ф. В. и др. // КЭ. 1983. Т. 10. С. 793.
8. Ахромеева Т. С., Бункин Ф. В. и др. Препринт ИПМ АН СССР № 41. — Москва, 1986.
9. Бункин Н. Ф., Лукьянчук Б. С., Шафеев Г. А. // КЭ. 1985. Т. 12. С. 2391.
10. Bunkin F. V., Kirichenko N. A. et al. // Acta Phys. Hung. 1983. V. 54. P. 111.

*) Эксперименты проводились В. А. Бобыревым и С. А. Убайдуллаевым.