

Аналитическое исследование цепной реакции темнового разложения иодидов – доноров атомов иода – в активной среде импульсного химического кислородно-иодного лазера.

1. Критерии развития разветвленной цепной реакции темнового разложения иодидов

Т.Л.Андреева, С.В.Кузнецова, А.И.Маслов, В.Н.Сорокин

Проанализирована схема химических процессов, протекающих в активной среде импульсного химического кислородно-иодного лазера (ИХКИЛ). На основании проведенного анализа соответствующая этой схеме полная система дифференциальных уравнений заменена упрощенной системой уравнений, описывающих в безразмерных переменных цепное темновое разложение иодидов – доноров атомов иода – в активной среде ИХКИЛ. Описана процедура решения этой системы, установлены основные параметры, определяющие развитие цепной реакции, и выделены его характерные временные интервалы. Проанализирована начальная стадия реакции и найдены критерии развития разветвленной цепной реакции разложения иодида в активной среде ИХКИЛ.

Ключевые слова: химический кислородно-иодный лазер, синглетный кислород, иодид, цепная реакция.

1. Введение

В химическом кислородно-иодном лазере (ХКИЛ), работающем на ИК переходе атома иода $I^*(5^2P_{1/2}) \rightarrow I(5^2P_{3/2})$, возбуждение атомов иода происходит в результате квазирезонансной передачи им энергии от молекул синглетного кислорода $O_2^*(^1\Delta_g)$, образующихся в химическом генераторе синглетного кислорода. Традиционным источником атомов иода в таком лазере являются молекулы I_2 , которые очень эффективно (по неустановленному механизму) диссоциируют в среде синглетного кислорода. Однако использовать молекулярный иод, имеющий низкую упругость пара при комнатной температуре и обладающий высокой эффективностью «прилипания» к твердым поверхностям, не всегда удобно. Поэтому с момента создания ХКИЛ ведутся поиски новых доноров атомов иода.

В работе [1] впервые для импульсного варианта ХКИЛ был использован фотолиз органических и фторорганических иодидов RI (CH_3I , CF_3I) и их гомологов. В процессе фотолиза молекулы RI диссоциируют на радикал R и атом иода I^* . Из-за больших сечений поглощения УФ излучения и больших упругостей пара при комнатной температуре молекулы RI оказались очень удобными донорами атомов иода в импульсном ХКИЛ (ИХКИЛ). Однако последующие исследования показали [2], что уже в процессе транспортировки лазерной смеси, содержащей молекулы O_2^* , O_2 , RI и Cl_2 (Cl_2 – примесь, идущая из генератора синглетного кислорода), происходит темновое разложение органических иодидов (CH_3I и др.). Следствием этого разложения стало эксперимен-

тально наблюдаемое спонтанное излучение атома иода в темновой зоне [3]. В случае фторорганических иодидов (CF_3I и др.) темнового разложения RI не наблюдалось. В нашей работе [4] был предложен цепной механизм темнового разложения RI (CH_3I , CF_3I) в среде, содержащей O_2^* , O_2 , Cl_2 , и дано объяснение экспериментально наблюдаемым особенностям этих систем.

Использованный в [4] численный метод решения системы дифференциальных уравнений (СДУ), описывающих цепное разложение RI, даёт возможность рассчитывать протекание химических процессов в активной среде ИХКИЛ при различных начальных концентрациях исходных компонентов лазерной смеси. Однако он не позволяет изначально выбирать такие концентрации, чтобы направленно управлять скоростью разложения RI, в частности подавлять нежелательное темновое разложение RI или, наоборот, использовать его в качестве химического источника атомов иода в ИХКИЛ.

Целью настоящей работы является получение аналитических выражений для основных характеристик цепной реакции разложения иодидов RI в активной среде ИХКИЛ, которые позволяют направленным выбором начальных концентраций исходных компонентов активной среды управлять характером темнового разложения RI.

Данная работа представляет собой первую часть исследования цепной реакции разложения RI в активной среде ИХКИЛ, основанного на аналитическом решении соответствующей СДУ, в результате которого получены формулы для расчета основных характеристик этой реакции. Проанализирована начальная стадия цепной реакции и определены критерии развития разветвленной цепной реакции разложения RI в активной среде ИХКИЛ.

Работа состоит из семи разделов и шести Приложений и построена следующим образом. В разд.2 обсуждается полная система дифференциальных уравнений (СДУ1), описывающих цепное разложение RI; с помо-

Т.Л.Андреева, С.В.Кузнецова, А.И.Маслов, В.Н.Сорокин. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: amaslov@sci.lebedev.ru

Поступила в редакцию 22 сентября 2008 г.

щью обоснованных приближений получена соответствующая СДУ1 упрощенная система СДУ3. В разд.3 на основании характерных особенностей уравнений СДУ3 выделены четыре характерных временных интервала цепной реакции разложения RI и описана процедура приближенного аналитического решения СДУ3. В разд.4 проанализирован первый этап цепного разложения и получено первое критическое условие развития разветвленной цепной реакции. В разд.5 проанализирован второй этап цепного разложения и получено второе критическое условие развития разветвленной цепной реакции. В разд.6 обсуждаются полученные результаты и проводится их сравнение с результатами точного численного решения СДУ1. В Заключении перечислены основные результаты работы. В Приложениях приведены система дифференциальных уравнений СДУ1 и используемые в работе безразмерные переменные и параметры, а также получены зависимости между переменными, определяемые системой СДУ3.

2. Система дифференциальных уравнений

Проанализируем предложенную в [4, 5] схему основных процессов, описывающих цепное разложение RI:



Константы скоростей реакций (1)–(7) приведены в табл.1, константа скорости процесса (8) обсуждается ниже.

Табл.1. Константы скоростей реакций (1)–(7) при $T \approx 300$ К.

Константа (см ³ /с)	Радикал	
	CF ₃	CH ₃
K_1^*	6×10^{-29} [6]	6×10^{-29} [6]
K_2	2.7×10^{-11} [7]	2.7×10^{-11} [7]
K_{-2}	7.8×10^{-11} [7]	7.8×10^{-11} [7]
K_3	2×10^{-14} [8]	2×10^{-14} [8]
K_4	10^{-12} [9]	10^{-12} [9] (определено в [9] для CF ₃ I; из-за близости энергий связи R–I для CF ₃ I и CH ₃ I значения K_4 для них приняты равными)
K_5	1.1×10^{-13} [10]	1.6×10^{-12} (оценено в результате анализа данных [11], [12])
K_6	2.5×10^{-12} (оценено для условий настоящей работы по данным [13])	2.5×10^{-13} (оценено для условий настоящей работы по данным [14])
K_7	3.0×10^{-11} [8]	3.0×10^{-11} [8]

^{*}измеряется в см⁶/с; K_{-2} соответствует обратной реакции (2).

Рассмотрим вначале неразветвленную цепную реакцию разложения RI (реакции (1)–(6)). Для разложения RI по этой схеме необходимы атомы Cl, которые образуются в реакции (3). В свою очередь последняя возможна только при наличии атомов I*. Источником атомов иода является, как было указано в [4], молекулярный иод, присутствующий в исходной среде как малая примесь ($[I_2]_0$) исходного иодида RI.

Образующиеся в реакции (3) атомы Cl инициируют цепную реакцию (4), (5) разложения RI. В отсутствие гибели радикалов R в реакции (6) конечная степень разложения RI равна единице. Уменьшение концентрации атомов Cl на каждом звене цепи (4)–(6) определяется отношением

$$\alpha = K_5[Cl_2]/(K_6[O_2] + K_5[Cl_2]). \quad (9)$$

Пусть N – среднее число звеньев цепи (4)–(6), принадлежащих на один атом Cl, который образуется в реакции (3). Очевидно, что N равно сумме членов бесконечно убывающей геометрической прогрессии со знаменателем, равным α , и первым членом, равным единице. Простые вычисления дают

$$N = 1/(1 - \alpha) = 1 + K_5[Cl_2]/K_6[O_2]. \quad (10)$$

Параметр N равен максимальному числу молекул RI, которое может разложить один атом Cl, образующийся в реакции (3).

В отсутствие непрерывного поступления в объем молекулярного иода скорость инициирования цепи (реакции (1)–(3)) с течением времени стремится к нулю, поскольку уменьшается сумма концентраций атомов иода ($[I^*] + [I]$). Поэтому степень разложения молекул RI (η_{RI}) будет мала и определится неравенством

$$\eta_{RI} = ([RI]_0 - [RI])/[RI]_0 = \Delta[RI]/[RI]_0 < 2[I_2]_0 N/[RI]_0. \quad (11)$$

Дополним схему (1)–(6) реакцией (7). Этот процесс инициирует цепную реакцию (4)–(6), поскольку в (7) образуются и молекулы I₂, и атомы Cl. При этом на один активный центр, вступающий в реакцию (атом I*), с учетом (1) и (2) образуются сразу три активных центра – два атома иода и атом Cl. Таким образом, простая цепная реакция (1)–(6) при наличии реакции (7) переходит в разветвленную цепную реакцию. Поскольку молекулы ICl (источник разветвления) накапливаются в ходе простой цепной реакции, совокупность процессов (1)–(7) – это вырожденная разветвленная цепная реакция [15]. Особенностью таких реакций является наличие периода индукции, в течение которого происходит достаточно медленное накопление критической концентрации промежуточного продукта (в рассматриваемом случае – молекул ICl), после чего скорость цепной реакции нарастает экспоненциально.

В схеме (1)–(7) для разложения RI необходим синглетный кислород O₂*. Поэтому скорость цепной реакции очень чувствительна к относительному содержанию молекул O₂* в смеси O₂* и O₂. Если нет дополнительных потерь O₂*, то при условии

$$4[RI]_0/[O_2^*]_0 < 1 \quad (12)$$

$\eta_{RI} = 1$. В работах [4, 16, 17] было показано, что основным каналом потерь O_2^* в рассматриваемой системе является реакция (8). Её действие блокирует процессы (1), (2) (инициирование цепной реакции (1)–(7)) и ограничивает величину η_{RI} .

Для количественного описания процесса разложения RI выпишем систему дифференциальных уравнений СДУ1, составленную по схеме реакций (1)–(8) (см. Приложение 1). Вначале сделаем некоторые упрощения. Обычно в активной среде ИХКИЛ характерное время $N/K_4[RI]$ разложения RI по схеме (4)–(6) много больше характерного времени диссоциации I_2 , равного $1/K_1[O_2^*]^2$, времени жизни радикалов R ($1/K_6[O_2] + K_5[Cl_2]$), а также характерного времени резонансного обмена возбуждением между атомами иода и молекулами кислорода ($1/K_{-2}[O_2^*]$). Это позволяет воспользоваться условиями квазистационарности (см. [18]) концентраций $[I_2]$, $[R]$ и отношения $[I^*]/([I] + [I^*])$ и считать, что $d[I_2]/dt = 0$, $d[R]/dt = 0$, а доля возбужденных атомов иода в смеси I^* и I определяется параметром δ (см. Приложение 1). Используя условия квазистационарности $[I_2]$, $[R]$ и отношения $[I^*]/([I] + [I^*])$ и вводя безразмерные переменные, преобразуем систему дифференциальных уравнений СДУ1 к следующему виду (СДУ2):

$$\frac{dx}{d\tau} = \varepsilon y(u - 1)x, \quad (13)$$

$$\frac{dv}{dx} = \frac{u + 1}{u - 1} - \frac{A}{u - 1} \frac{v}{x}, \quad (14)$$

$$\frac{du}{d\tau} = \frac{1}{a} \varepsilon y x (D + 1 - u), \quad (15)$$

$$\frac{d(y + b \varepsilon y x)}{d\tau} = -b \varepsilon (3u + 1) y x - B y \frac{x - 1 + au}{a}. \quad (16)$$

Все величины, входящие в СДУ2, переменные x , y , u , v , τ и параметры a , b , A , B , D , ε , определены в Приложении 1. Безразмерная концентрация возбужденных атомов иода даётся выражением

$$[I^*]/(2[I_2]_0) = xy\varepsilon. \quad (17)$$

Используя (17) и полагая $\varepsilon \approx \text{const}$ (см. Приложение 1), выпишем также необходимое при дальнейшем анализе выражение для производной $d([I^*]/(2[I_2]_0))/d\tau$ в виде

$$\varepsilon \frac{d(xy)}{d\tau} = \varepsilon x \frac{dy}{d\tau} + \varepsilon y \frac{dx}{d\tau}. \quad (18)$$

Отметим, что в СДУ2 отсутствуют дифференциальные уравнения для нахождения $[RI](t)$, $[RO_2](t)$ и $[RCI](t)$. Вследствие малости концентраций $[R]$ и $[I_2]$, концентрации $\Delta[RI]$ разложенных молекул RI, а также $[RO_2]$ и $[RCI]$ определялись следующими алгебраическими уравнениями:

$$\begin{aligned} \Delta[RI] &= [I] + [I^*] - 2[I_2]_0 + [ICl] = [RO_2] + [RCI], \\ [RO_2] &= \Delta[RI]/N, \quad [RCI] = \Delta[RI] - [RO_2] \end{aligned} \quad (19)$$

(см. (9), (10)). Соотношения (19) были использованы при выводе уравнения (16), в котором множитель $x - 1 + au$ – это изменение концентрации RI ($\Delta[RI]$), выраженное в безразмерных единицах.

Кратко обсудим систему (13)–(16). Уравнение (13) описывает в безразмерных переменных изменение во времени суммы концентраций атомов иода $x(\tau)$. Уравнение (14) устанавливает связь концентрации атомов Cl и суммы концентраций атомов иода. Уравнение (15) определяет временную зависимость $[ICl]$ ($u(\tau)$). Уравнение (16) описывает изменение во времени суммы концентраций ($[O_2^*] + [I^*]$), т. е. релаксацию энергии, запасенной в системе. Первый член в правой части (16) определяет потери синглетного кислорода на диссоциацию I_2 и последующее возбуждение атомов иода I, второй член описывает тушение O_2^* радикалами RO_2 . Второй член суммы, стоящей в левой части уравнения (16) под знаком производной, можно не учитывать, поскольку он равен отношению $[I^*]/[O_2^*]_0$, которое в темновой зоне ИХКИЛ много меньше единицы. Поэтому уравнение (16) принимает вид

$$\frac{dy}{d\tau} = -b \varepsilon (3u + 1) y x - B y \frac{x - 1 + au}{a}. \quad (20)$$

Далее рассматривается СДУ3, содержащая уравнения (13)–(15), (20).

3. Процедура решения СДУ3

СДУ3 – это сложная нелинейная система, точное аналитическое решение которой невозможно. Однако входящие в неё уравнения имеют характерные особенности, позволяющие выделить четыре временных интервала развития цепной реакции разложения RI, различающихся диапазоном изменения u (концентрации молекул ICl – главной частицы, определяющей разветвление). Это дало возможность получить приближенные аналитические формулы для концентраций компонентов активной среды ИХКИЛ на каждом интервале цепного разложения RI, а также для временных параметров, характеризующих эти интервалы.

Процедура приближенного решения СДУ3 состояла в следующем.

1. Вместо временных зависимостей переменных определялись зависимости $x(u)$, $y(x)$ и $(v/x)(u)$ для четырех диапазонов изменения u . Отметим, что параметры, входящие в СДУ3, не являются строго постоянными величинами. Поэтому для каждого диапазона изменения u определялся диапазон изменения каждого параметра и, в случае необходимости, находилась формула для расчета его среднего значения.

2. Временные характеристики разветвленной цепной реакции разложения RI определялись для каждого диапазона изменения u решением уравнения (13) с использованием полученных зависимостей $x(u)$ и $y(x)$.

На рис. 1, 2 представлены типичные кривые, полученные численным решением СДУ1 и описывающие временные зависимости суммы концентраций атомов иода и возбужденных атомов иода, которые иллюстрируют проанализированное выше течение цепной реакции разложения RI. Критическими точками этих кривых являются точка минимума зависимости $([I^*] + [I])(t)$ (значения x_{\min} и τ_{\min}), а также точки минимума и максимума зависимости $[I^*](t)$ (значения $[I^*]_{\min}$, $[I^*]_{\max}$ и соответствующие им моменты времени). Нахождение перечисленных величин и есть главная цель приближенного аналитического решения СДУ3.

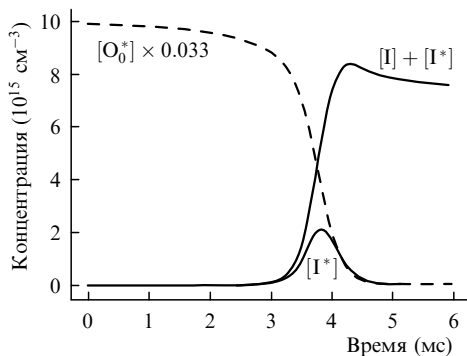


Рис.1. Зависимости от времени концентраций атомов иода (I^* и I) и синглетного кислорода, полученные в результате численного решения СДУ1, при темновом разложении CH_3I в смеси $[\text{CH}_3\text{I}]_0 = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $[\text{O}_2^*]_0 = [\text{O}_2]_0 = 3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $[\text{Cl}_2]_0 = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $[\text{I}_2]_0 = 10^{13} \text{ см}^{-3}$ при $K_8 = 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$.

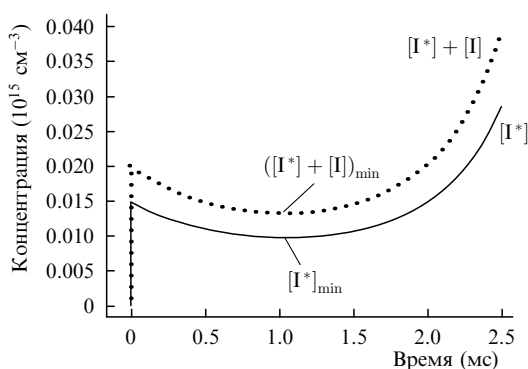


Рис.2. Участки двух зависимостей рис.1 в увеличенном масштабе по оси y .

В настоящей работе исследована начальная стадия цепной реакции разложения RI , включающая в себя первый ($0 \leq u \leq 1$) и второй ($1 < u \leq 2$) диапазоны изменения u . В конце первого временного интервала, когда $u = 1$, достигается минимальное значение x_{\min} суммы концентраций атомов иода, а в диапазоне $1 < u \leq 2$ – минимальное значение $[I^*]_{\min}$ концентрации возбужденных атомов иода. Наличие минимумов в зависимостях $x(\tau)$ и $[I^*](\tau) \times (2[\text{I}_2]_0)^{-1}$ можно рассматривать как критерий существования разветвленной цепной реакции разложения RI . Действительно, в случае простой цепной реакции (1)–(6) разложение молекул RI приводит к росту лишь концентраций $[\text{ICl}]$, $[\text{RCI}]$, $[\text{RO}_2]$, и только при эффективном протекании реакции (7) возможен рост концентраций атомов иода. В настоящей работе получены критерии достижения x_{\min} и $[I^*]_{\min}$, которые являются критериями перехода простой цепной реакции (1)–(6) разложения RI в разветвленную цепную реакцию (1)–(8).

Приближенное решение СДУ3 ввиду его сложности приведено, в основном, в Приложениях 2–6, а в тексте статьи дана характеристика анализируемого временного интервала, приведены основные формулы, определяющие развитие разветвленной цепной реакции разложения RI , и проведено обсуждение полученных результатов.

4. Анализ первого этапа развития цепной реакции ($0 \leq u \leq 1$)

4.1. Определение основных характеристик

Рассмотрим первый этап цепной реакции, называемый периодом индукции, который определен исходя из

особенностей уравнения (13). На этом временном интервале ($0 \leq \tau \leq \tau_{\min}$) производная $dx/d\tau \leq 0$, поэтому сумма концентраций атомов иода уменьшается от начального значения $2[\text{I}_2]_0$ ($x = 1$) до некоторого минимального значения x_{\min} , достигаемого при $u = 1$ в момент времени τ_{\min} . Концентрация $[I^*]$, пропорциональная x и y (см. (18)), также уменьшается на первом этапе, поскольку уменьшаются x и y . Концентрация молекул ICl , напротив, растет от нуля до критического значения $[\text{ICl}]_{\text{cr}}$ ($u = 1$), при достижении которого скорости реакций (3) и (7) становятся равными, а цепная реакция разложения RI – ответвленной.

Отметим, что ввиду малости $[\text{ICl}]_{\text{cr}}$ степени разложения $[\text{RI}]$ и $[\text{Cl}_2]$ (η_{RI} и η_{Cl_2}) на первом этапе также малы и определяются неравенствами

$$\eta_{\text{RI}} < [\text{ICl}]_{\text{cr}}/[\text{RI}]_0 \ll 1, \quad \eta_{\text{Cl}_2} < [\text{ICl}]_{\text{cr}}/(2[\text{Cl}_2]) \ll 1 \quad (21)$$

(см. (19), Приложение 1 и табл.1). Поэтому можно считать, что $[\text{RI}] = [\text{RI}]_0$ и $[\text{Cl}_2] = [\text{Cl}_2]_0$ при $0 \leq \tau \leq \tau_{\min}$.

Формулы для расчета x_{\min} и τ_{\min} , полученные в Приложениях 2, 5, 6, имеют следующий вид:

$$x_{\min} = 1 - a \left[1 + D_1 \ln \left(1 - \frac{1}{D_1 + 1} \right) \right], \quad (22)$$

$$\tau_{\min} = 2 \left(\frac{1 - x_{\min}}{x_{\min}} \right)^{1/2} \arctan \left(\frac{1 - x_{\min}}{x_{\min}} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta_1}, \quad (23)$$

где

$$D_1 = \frac{3}{2} \frac{N\varphi(\tau_{\min})}{1 - 1/(2A)} \quad (24)$$

и δ_1 – средние значения этих параметров на первом этапе развития цепной реакции, а $\varphi(\tau_{\min}) < 1$ (определяется из (П4.6), (П5.3)). Параметры, входящие в формулы (22)–(24), вычислялись для начальных концентраций RI и Cl_2 . При малом η_{RI} (см. (21)) ввиду малости $[\text{RO}_2]$ в первом приближении можно пренебречь также уменьшением $[\text{O}_2^*]$ и считать, что $y_1 = y(\tau_{\min}) \sim 1$. Поэтому и среднее значение δ на первом этапе (δ_1) совпадает с его начальным значением: $\delta_1 = \varepsilon y_1 = \delta_0 = \text{const} = \varepsilon_0$. Этот вывод подтверждается расчетами y_1 по формуле (П3.7) и численным решением СДУ1.

Величины x_{\min} , τ_{\min} , D_1 в силу их взаимной зависимости определяются одновременно решением системы уравнений (22)–(24) методом последовательных приближений. В случае очень сильного тушения, когда $y_1 = y(\tau_{\min})$ заметно меньше единицы (см. (П3.7)), используется описанная выше процедура совместного решения системы уравнений (22)–(24) и (П3.7).

4.2. Первое критическое условие существования разветвленной цепной реакции разложения RI

Перейдем к обсуждению полученных формул. Неравенство $x_{\min} < 0$ дает первое критическое условие развития разветвленной цепной реакции разложения RI . Действительно, если a и D_1 таковы, что $x_{\min} < 0$, то производная $dx/d\tau < 0$ при любом τ (т.е. $x(\tau) \rightarrow 0$ при $\tau \rightarrow \infty$), критическая концентрация $[\text{ICl}]_{\text{cr}}$ не достигается, разветвления не происходит и поэтому скорость цепной реакции разложения RI стремится к нулю.

Исходя из условия $x_{\min} \leq 0$, определим предельную начальную концентрацию молекулярного иода $[\text{I}_2]_0^{\text{min}}$,

превышение которой необходимо для развития разветвленной цепной реакции. В выражение для x_{\min} входят два параметра – a и D_1 . При $x_{\min} \rightarrow 0$ параметр $D_1 \rightarrow \frac{3}{2}N$, т. к. $\tau_{\min} \rightarrow \infty$ и $\varphi(\tau) \rightarrow 1$ (см. (24), (П4.6) и (П5.3)). Подставив в (22) выражение для a , $D_1 \rightarrow \frac{3}{2}N$ и значения соответствующих констант, получим из условия $x_{\min} \leq 0$

$$\frac{[I_2]_0}{[Cl_2]_0} \leq \frac{1}{3} 10^{-3} \left\{ 1 + \frac{3}{2} N \ln \left[1 - \left(\frac{3}{2} N + 1 \right)^{-1} \right] \right\}. \quad (25)$$

Оценим $[I_2]_0^{\min}$ по формуле (25) вначале для малых значений N , которые реализуются, например, для следующего состава активной среды ИХКИЛ: $[RI]_0 = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $[Cl_2]_0 = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $[O_2]_0 = [O_2^*]_0 = 3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. В этих условиях для CH_3I имеем $K_6 = 2.5 \times 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$, $K_5/K_6 = 6.4$ (см. табл.1), $N \approx 2.1$, и из (25) получаем $[I_2]_0^{\min}/[Cl_2]_0 = 4.4 \times 10^{-5}$ (5.2×10^{-5}). В случае CF_3I отношение $K_5/K_6 = 0.044 \ll 1$ (см. табл.1), $N = 1$, и из (25) имеем $[I_2]_0^{\min}/[Cl_2]_0 = 7.8 \times 10^{-5}$ (8.4×10^{-5}). В скобках приведены значения, полученные численным решением СДУ1. Совпадение аналитических оценок по формуле (25) и результатов численных расчетов достаточно хорошее.

Отметим, что для CF_3I значение N близко к единице практически при любом составе активной среды ИХКИЛ, поскольку $K_5/K_6 \ll 1$ в широком диапазоне давлений (см. [13]), а $[Cl_2]_0/[O_2]_0 < 1$.

Рассмотрим теперь случай больших N , который реализуется только для CH_3I и только при низких давлениях исходной среды (малых значениях K_6 , см. [14]). Используя два члена в разложении логарифма в (22) и учитывая, что при больших N имеет место равенство $N \approx K_5[Cl_2]/K_6[O_2]$, преобразуем (25) к виду, справедливому для CH_3I при $N \gg 1$:

$$[I_2]_0^{\min}/[O_2]_0 = K_3K_6/(6K_7K_5). \quad (26)$$

Константа K_6 зависит от давления. Подставив в (26) $K_6 = 2.5 \times 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$, получим

$$[I_2]_0^{\min}/[O_2]_0 = 1.7 \times 10^{-6}. \quad (27)$$

Приведенные оценки показывают, что при небольших N (что всегда выполняется для CF_3I , а для CH_3I – только при больших K_6) критическое значение $[I_2]_0^{\min}$ зависит от начальной концентрации Cl_2 , а в случае больших N , который реализуется только для CH_3I (малые K_6), предельная концентрация $[I_2]_0^{\min}$ определяется начальной концентрацией O_2 .

5. Анализ второго этапа развития цепной реакции ($1 < u \leq 2$)

5.1. Второе критическое условие существования разветвленной цепной реакции разложения RI

Рассмотрим второй этап цепного разложения RI по схеме реакций (1)–(8), который определяет дальнейшее течение цепной реакции, поскольку на этом интервале изменения u достигает минимума концентрация I^* ($[I^*]_{\min}$). При $\tau > \tau_{\min}$ начинается медленный рост суммы концентраций атомов иода ($dx/dt > 0$), но концентрация возбужденных атомов иода еще некоторое время продолжает уменьшаться. Действительно, первое слагаемое в правой части (18) всегда меньше нуля, поскольку всегда dy/dt

< 0 , а второе меняет знак при $u = 1$. При $u < 1$ производная $dx/dt < 0$ и $[I^*]$ уменьшается. При $u > 1$ производная $dx/dt > 0$, поэтому при некотором значении x (вблизи x_{\min}) возможно обращение в нуль правой части (18) и, следовательно, достижение $[I^*]_{\min}$. Однако этот минимум может и не достигаться.

Определим критерий наличия минимума в зависимости $[I^*](t)$ в диапазоне $1 < u \leq 2$. Разделив (18) на dx/dt и используя выражение (П3.5) для dy/dx , получим

$$\varepsilon \frac{d(xy)}{dx} = \varepsilon y(x) - \varepsilon \frac{B}{\varepsilon} a \frac{x - 1 + au}{u - 1}, \quad (28)$$

где $y(x)$ – монотонно убывающая функция x , а второй член наиболее сильно меняется вблизи $u \gtrsim 1$ (при $x \gtrsim x_{\min}$). Поэтому $[I^*]_{\min}$ если и достигается, то при $1 < u < 2$. Концентрация I^* достигает $[I^*]_{\min}$, если правая часть (28) неотрицательна. Тогда, используя для $y(x)$ и $u - 1$ выражения (П3.8) и (П2.7) соответственно и полагая, что $u - 1 \ll 1$, получаем из (28)

$$(y_1\varepsilon/B - 1)(u - 1) - (x_{\min} - 1 + a)/a - (1 - x_{\min})(3x_{\min} + 2a - 2)(u - 1)^2/(ax_{\min}) \geq 0. \quad (29)$$

Последние два слагаемых в левой части (29) отрицательны, т. к. $a > 0$, $x_{\min} < 1$, а $x_{\min} - 1 + a > 0$, поскольку $x_{\min} - 1 + a$ есть концентрация разложенных молекул RI при $u = 1$ ($\tau = \tau_{\min}$) (см. (19)). Поэтому решение неравенства (29) при $u - 1 > 0$ существует только в том случае, если $y_1\varepsilon/B - 1 > 0$ и дискриминант квадратного трехчлена, стоящего в левой части неравенства, неотрицателен. Это дает возможность сразу получить условие наличия минимума в зависимости $[I^*](t)$:

$$y_1\varepsilon/B - 1 \geq 2[(1 - x_{\min})/x_{\min}]^{1/2} \times [(x_{\min} - 1 + a)(3x_{\min} + 2a - 2)]^{1/2}/a, \quad (30)$$

где y_1 определяется формулой (П3.7).

Выражение (22) для x_{\min} и неравенство (30) позволяют сформулировать два критерия развития разветвленной цепной реакции разложения RI в общем случае: при $x_{\min} < 0$ (см. (22)) разветвление невозможно и при $x_{\min} > 0$ разветвление возможно только в случае выполнения неравенства (30).

Таким образом, при выбранном значении x_{\min} существует критическое значение B_{cr} и, следовательно, K_{8cr} , определяемое (30), с превышением которого развитие разветвленной цепной реакции разложения RI невозможно. Подставив в (30) выражение (П3.7) для y_1 , получим формулу для определения K_{8cr} :

$$K_{8cr} = K_7N\varepsilon \left\{ 1 + 2(1 - x_{\min})/a + \ln x_{\min} + 2(a - 1)/a \right. \\ \times [(1 - x_{\min})/x_{\min}]^{1/2} \arctan [(1 - x_{\min})/x_{\min}]^{1/2} + (2/a) \\ \left. \times [(1 - x_{\min})/x_{\min}]^{1/2} [(x_{\min} - 1 + a)(3x_{\min} + 2a - 1)]^{1/2} \right\}^{-1}. \quad (31)$$

6. Обсуждение результатов

Чтобы подтвердить адекватность использования полученных в работе аналитических выражений для описания протекающих в активной среде ИХКИЛ процессов, сравним результаты расчета параметров цепного разло-

жения CH_3I , полученные с помощью аналитических формул и при численном решении СДУ1. Для типичного состава активной среды ИХКИЛ ($[\text{CH}_3\text{I}]_0 = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $[\text{O}_2^*]_0 = [\text{O}_2]_0 = 3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $[\text{I}_2]_0 = 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $[\text{Cl}_2] = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $K_8 = 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$) параметры, входящие в систему (22)–(24), принимают следующие значения: $N = 2.07$, $a = 5/3$, $A = 6.44$, $\varepsilon = 3/4$, $B = 0.021$. Тогда для первого этапа развития цепной реакции ($0 \leq u \leq 1$) из системы (22)–(24) и (П3.7) получаем $D_1 = 2.5$, $x_{\min} = 0.73$ (0.67), $\tau_{\min} = 0.89$ (1.02) и $y_1 = 0.99$ (0.99). Для второго этапа ($1 < u \leq 2$) из уравнения (П2.2) при $u = 2$, $u_0 = 1$, $x_0 = x_{\min}$, $x = x_2$ из (П3.9), (П5.5) и (П6.2) имеем $D_2 = 4.8$, $x_2 = 0.88$ (0.86), $\tau_2 = 1.76$ (1.82) и $y_2 = 0.98$ (0.98). В скобках приведены значения параметров, полученные в результате численного решения СДУ1. Видно, что они достаточно хорошо совпадают с соответствующими значениями, полученными аналитически. Отметим еще, что значение $x_2 = 0.88$, рассчитанное по (П2.2), близко к $x_2 = 1$, рассчитанному по используемой в настоящей работе для нахождения зависимости $y(x)$ приближенной формуле (П2.5).

На рис.3 приведены зависимости $([\text{I}^*] + [\text{I}])(t)$, полученные в результате численного решения СДУ1 при $K_8 = 0$, для двух вариантов начальных условий темнового разложения CH_3I , различающихся только исходными концентрациями молекулярного иода. На кривой, соответствующей $[\text{I}_2]_0 = 2.55 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$, минимум отсутствует, а на кривой, соответствующей $[\text{I}_2]_0 = 2.60 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$, минимум есть. Расчеты по формуле (25) дают близкое предельное значение $[\text{I}_2]_0^{\min}$ ($2.2 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$). На рис.3 приведены также соответствующие тем же начальным условиям зависимости $[\text{ICl}](t)$, которые подтверждают, что отсутствие минимума в зависимости $([\text{I}^*] + [\text{I}])(t)$ обусловлено тем, что в системе не достигается критическая концентрация $[\text{ICl}]_{\text{cr}}$.

Отметим, что в случае CF_3I при тех же начальных концентрациях RI , Cl_2 , O_2 и O_2^* получаются кривые, аналогичные кривым на рис.3, но при больших начальных концентрациях молекулярного иода: $[\text{I}_2]_0 = 4.2 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$ (минимума нет), $4.3 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$ (минимум есть). Предельная (критическая) начальная концентрация молекулярного иода, рассчитанная для этих условий по формуле (25), составила $3.9 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

Прежде чем подтвердить справедливость второго условия (31) развития разветвлённой цепной реакции разложения RI , проанализируем зависимость $K_{8\text{cr}}$ от x_{\min} ,

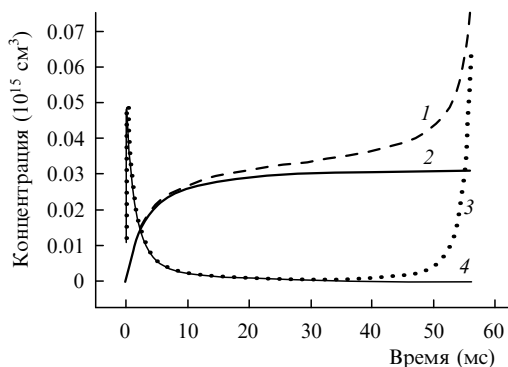


Рис.3. Зависимости от времени концентраций $[\text{ICl}]$ (1, 2) и $([\text{I}^*] + [\text{I}])$ (3, 4), полученные в результате численного решения СДУ1 с $K_8 = 0$, при темновом разложении $[\text{CH}_3\text{I}]$ в смесях $[\text{CH}_3\text{I}]_0 = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $[\text{O}_2^*]_0 = [\text{O}_2]_0 = 3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $[\text{Cl}_2]_0 = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ с начальными концентрациями иода $[\text{I}_2]_0 = 2.60 \times 10^{12}$ (1, 3) и $2.55 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$ (2, 4).

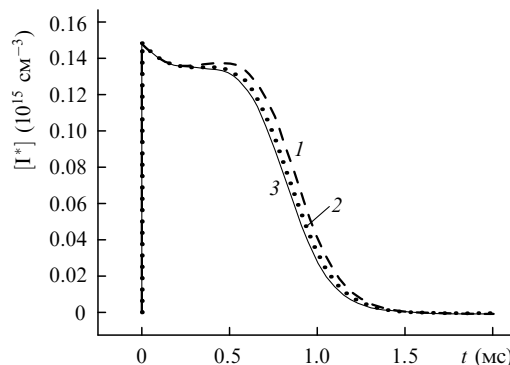


Рис.4. Зависимости $[\text{I}^*](t)$, полученные в результате численного решения СДУ1, при темновом разложении CF_3I в смеси $[\text{CF}_3\text{I}]_0 = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $[\text{O}_2^*]_0 = [\text{O}_2]_0 = 3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $[\text{Cl}_2]_0 = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $[\text{I}_2]_0 = 10^{14} \text{ см}^{-3}$; $K_8 = 1.7 \times 10^{-11}$ (1), 1.9×10^{-11} (2), $2.0 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ (3).

используя формулу (31). При $x_{\min} \rightarrow 1$ знаменатель дроби в (31) стремится к своему минимальному значению, равному единице, при котором величина $K_{8\text{cr}} = K_7 N \varepsilon$ будет максимальной. Чтобы получить $x_{\min} \sim 1$, необходимо выбрать такую начальную концентрацию $[\text{I}_2]_0$, чтобы выполнялось неравенство $a = ([\text{ICl}]_{\text{cr}}/[\text{I}_2]_0) \ll 1$; при этом параметр D_1 принимает любые значения (см. (21)). При $a > 1$ (малые концентрации $[\text{I}_2]_0$) $x_{\min} < 1$ и $K_{8\text{cr}}$ меньше своего максимального значения.

Проверка справедливости выполнения условия (31) проводилась для двух иодидов (CH_3I и CF_3I) при одинаковых начальных концентрациях RI , Cl_2 , O_2 и O_2^* , но разных концентрациях молекулярного иода $[\text{I}_2]_0$. В случае CF_3I (рис.4) были выбраны наиболее благоприятные условия для развития цепной реакции – большая начальная концентрация молекулярного иода ($[\text{I}_2]_0 = 10^{14} \text{ см}^{-3}$), при которой $x_{\min} = 0.937 \approx 1$. Для CH_3I (рис.5) была выбрана концентрация $[\text{I}_2]_0 = 3.5 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$, при которой $x_{\min} = 0.31$. Это позволило проверить формулу (31) при малых x_{\min} .

Из зависимостей, приведенных на рис.5 для CH_3I , следует, что результаты численного решения СДУ1 близки к оценкам значений $K_{8\text{cr}} \approx 8.0(8.7) \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ по формуле (31). (В скобках приведено значение $K_{8\text{cr}}$, полученное численным решением СДУ1.)

Для CF_3I значение $K_{8\text{cr}} \approx 2 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ (см. рис.4), полученное численным решением СДУ1, близко к максимальному, $K_{8\text{cr}}^{\max} = \varepsilon K_7 \approx 2.25 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$, определяемому из (31) при $N = 1$, $x_{\min} = 1$ и $\varepsilon = 3/4$. При $x_{\min} =$

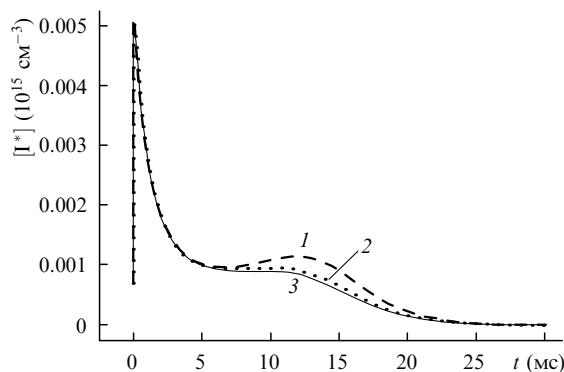


Рис.5. Зависимости $[\text{I}^*](t)$, полученные в результате численного решения СДУ1, при темновом разложении CH_3I в смеси $[\text{CF}_3\text{I}]_0 = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $[\text{O}_2^*]_0 = [\text{O}_2]_0 = 3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $[\text{Cl}_2]_0 = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $[\text{I}_2]_0 = 3.5 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$; $K_8 = 8 \times 10^{-12}$ (1), 8.7×10^{-12} (2) и $9 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ (3).

0.937 (см. выше) формула (31) дает заниженное значение K_{8cr} , равное $\sim 1.1 \times 10^{-11}$ см³/с. Наблюдаемое расхождение объясняется тем, что при выводе формул (29)–(31) использовалась приближенная зависимость $x(u)$ (П2.5), полученная в результате разложения логарифма в (П2.2), возможного при $D_1 > 1$, тогда как для CF₃I при $x_{min} = 0.937$ имеем $D_1 \approx 0.67$. Поэтому в случае больших начальных концентраций молекулярного иода ($a < 1$), при которых $x_{min} \approx 1$ и $D_1 < 1$, формула (31) дает более точную оценку K_{8cr} при подстановке в неё $x_{min} = 1$.

Отметим, что расчетные зависимости $[I^*](t)$ на рис.4, 5 не только количественно, но и качественно подтверждают второе критическое условие развития разветвленной цепной реакции разложения RI. Из (29)–(31) следует, что при $K_8 > K_{8cr}$ производная $d[I^*]/dt$ дважды (в точках минимума и максимума) обращается в нуль, а при $K_8 < K_{8cr}$ точек экстремума нет. Поэтому при $K_8 \rightarrow K_{8cr}$ временной интервал между точками минимума и максимума для $[I^*]$, а также разность $[I^*]_{max} - [I^*]_{min}$ стремятся к нулю, что иллюстрируют кривые на рис.4 и 5.

Анализ полученных результатов позволяет объяснить наблюдаемое экспериментально отсутствие темного разложения CF₃I двумя основными факторами – малой эффективностью первичной цепи ($N = 1$) и высокой эффективностью тушения O₂^{*} радикалами CF₃O₂ ($K_8 \gtrsim 2 \times 10^{-11}$ см³/с). Кроме того, из-за более низких температур кипения начальная примесь молекулярного иода во фторорганических иодидах обычно существенно меньше, чем в органических. Для CH₃I первичная цепь в типичных условиях активной среды ИХКИЛ всегда эффективна ($N > 1$), а значение K_8 для радикалов CH₃O₂ должно быть меньше 10^{-11} см³/с. В противном случае наблюдаемое в многочисленных экспериментах темное разложение CH₃I должно отсутствовать.

7. Заключение

Перечислим главные результаты работы.

1. Проведен анализ схемы основных реакций, описывающих цепную реакцию разложения RI в темновой зоне ИХКИЛ.

2. Получена упрощенная система дифференциальных уравнений (СДУ3), описывающая в безразмерных переменных цепное разложение RI в активной среде ИХКИЛ.

3. Описана процедура решения СДУ3.

4. Установлены основные параметры, определяющие развитие цепной реакции разложения RI, и выделены характерные временные интервалы развития цепи.

4. Исследованы первый ($0 \leq u \leq 1$) и второй ($1 < u \leq 2$) этапы развития цепной реакции разложения RI и получены формулы для расчета концентраций основных компонентов активной среды на этих этапах.

5. Определены критерии развития разветвленной цепной реакции разложения RI в активной среде ИХКИЛ.

Работа выполнена при частичной поддержке МНТЦ (грант № 3258) и РФФИ (грант № 08-02-00189).

Приложение 1

Система дифференциальных уравнений СДУ1

$$\frac{d[I]}{dt} = 2K_1[I_2][O_2^*]^2 + K_2[I^*][O_2] - K_{-2}[I][O_2^*], \quad (\text{П1.1})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[I^*]}{dt} &= K_{-2}[I][O_2^*] - K_2[I^*][O_2] \\ &\quad - K_3[I^*][Cl_2] - K_7[I^*][ICl], \end{aligned} \quad (\text{П1.2})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[O_2^*]}{dt} &= -2K_1[I_2][O_2^*]^2 + K_2[I^*][O_2] - K_{-2}[I][O_2^*] \\ &\quad - K_8[O_2^*][RO_2], \end{aligned} \quad (\text{П1.3})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[O_2]}{dt} &= 2K_1[I_2][O_2^*]^2 - K_2[I^*][O_2] + K_{-2}[I][O_2^*] \\ &\quad + K_8[O_2^*][RO_2] - K_6[R][O_2], \end{aligned} \quad (\text{П1.4})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[Cl]}{dt} &= K_3[I^*][Cl_2] + K_7[I^*][ICl] + K_5[R][Cl_2] \\ &\quad - K_4[Cl][RI], \end{aligned} \quad (\text{П1.5})$$

$$\frac{d[ICl]}{dt} = K_3[I^*][Cl_2] + K_4[Cl][RI] - K_7[I^*][ICl], \quad (\text{П1.6})$$

$$\frac{d[I_2]}{dt} = -K_1[I_2][O_2^*]^2 + K_7[I^*][ICl], \quad (\text{П1.7})$$

$$\frac{d[R]}{dt} = K_4[Cl][RI] - K_5[R][Cl_2] - K_6[R][O_2], \quad (\text{П1.8})$$

$$\frac{d[RI]}{dt} = -K_4[Cl][RI], \quad (\text{П1.9})$$

$$\frac{d[RCl]}{dt} = K_5[R][Cl_2], \quad (\text{П1.10})$$

$$\frac{d[RO_2]}{dt} = K_6[R][O_2]. \quad (\text{П1.11})$$

Безразмерные переменные

$$\tau = \gamma t; \quad x = \frac{[I] + [I^*]}{2[I_2]_0}; \quad v = \frac{[Cl]}{2[I_2]_0}; \quad u = \frac{[ICl]}{[ICl]_{cr}}; \quad y = \frac{[O_2^*]}{[O_2^*]_0}.$$

Параметры

$$[ICl]_{cr} = \frac{K_3[Cl_2]}{K_7}; \quad \gamma = K_3[Cl_2]; \quad a = \frac{K_3[Cl_2]}{K_7 2[I_2]_0} = \frac{[ICl]_{cr}}{2[I_2]_0};$$

$$N = 1 + \frac{K_5[Cl_2]}{K_6[O_2]}; \quad \varepsilon = \frac{K_{eq}(K_{eq} - 1)^{-1}}{y + ([1 + [O_2]_0/[O_2^*]_0](K_{eq} - 1)^{-1})^{-1}},$$

где $K_{eq} = K_{-2}/K_2$ (параметр ε – слабо меняющаяся функция y ; так, при $[O_2^*]_0 = [O_2]_0$ для $T = 300$ К ($K_{eq} \approx 2.9$) $\varepsilon = 3/4$ при $y = 1$ и $\varepsilon \leq 3/2$ при $y = 0$, т. е. $\varepsilon \sim 1$);

$$\delta = \frac{[I^*]}{[I^*] + [I]} = \varepsilon y; \quad A = \frac{K_4[RI]/K_3[Cl_2]}{N \varepsilon y}; \quad D = \frac{K_4[RI][Cl]}{K_3[Cl_2][I^*]}$$

$$= \frac{K_4[RI]}{K_3[Cl_2]} \frac{v/x}{\varepsilon y} = AN(v/x); \quad B = \frac{K_8}{K_7 N}; \quad b = \frac{2[I_2]_0}{[O_2^*]_0};$$

$$\theta = \frac{K_8}{K_4 N(v/x)}.$$

В Приложениях 2–4 зависимости $x(u)$, $y(u)$, $v/x(u)$ определены в предположении, что в заданном диапазоне изменения u все параметры $-a$, A , N , D , ε , B – постоянные величины.

Приложение 2

Зависимость $x(u)$. Общая формула

Для нахождения $x(u)$ разделим уравнение (15) на уравнение (13). В результате имеем

$$\frac{du}{dx} = \frac{1}{a} \frac{D+1-u}{u-1}. \quad (\text{П2.1})$$

Решая это уравнение при $D = \text{const}$ и $a = \text{const}$, получаем формулу, устанавливающую связь концентраций молекул ICl (u) и суммы концентраций атомов иода (x):

$$u - u_0 + D \ln \left(1 - \frac{u - u_0}{D + 1 - u_0} \right) = \frac{1}{a} (x_0 - x). \quad (\text{П2.2})$$

Формула (П2.2) справедлива при $u - u_0 < (D + 1 - u_0)$.

Первый этап: $0 \leq u \leq 1$

Для первого этапа $u_0 = 0$, $x_0 = 1$, $x(\tau_{\min}) = x_{\min}$, $u(\tau_{\min}) = 1$. Используя (П2.2), получаем выражение для x_{\min} :

$$x_{\min} = 1 - a \left[1 + D_1 \ln \left(1 - \frac{1}{D_1 + 1} \right) \right], \quad (\text{П2.3})$$

где D_1 определяется формулой (П5.4).

Диапазон $0 < u \leq 2$

В этом диапазоне изменений u при $D_1 > 1$ выражение под знаком логарифма в (П2.2) меньше $1/2$ и логарифм можно разложить. Используя два члена разложения и полагая $x_0 = x_{\min}$, $u_0 = 1$, преобразуем (П2.2) к виду

$$x(u) \approx \frac{a}{2D} (u-1)^2 + x_{\min}. \quad (\text{П2.4})$$

Выражение (П2.4) – это квадратичная функция u , которую с учетом (П2.3) с хорошим приближением можно представить в следующем виде:

$$x(u) \approx (1 - x_{\min})(u-1)^2 + x_{\min}. \quad (\text{П2.5})$$

На первом этапе $u-1 < 0$, поэтому, решая (П2.5), получаем

$$u-1 = - \left(\frac{x - x_{\min}}{1 - x_{\min}} \right)^{1/2}. \quad (\text{П2.6})$$

Аналогично для диапазона $1 < u \leq 2$ при $u-1 > 0$ имеем

$$u-1 = \left(\frac{x - x_{\min}}{1 - x_{\min}} \right)^{1/2}. \quad (\text{П2.7})$$

Приложение 3

Зависимость $y(x)$

Установим зависимость $y(x)$ для исследуемых диапазонов изменения u . Разделив уравнение (20) на уравнение (13), получим

$$\frac{dy}{dx} = - \frac{b(3u+1)}{u-1} - \frac{B}{\varepsilon} \frac{x-1+au}{a(u-1)x}. \quad (\text{П3.1})$$

Упростим уравнение (П3.1), представив его в виде

$$\frac{dy}{dx} = -3b - \frac{B}{a\varepsilon(u-1)} \left(1 + \frac{4ba\varepsilon}{B} \right) - \frac{B}{\varepsilon} \frac{1}{x} - \frac{B(a-1)}{a\varepsilon} \frac{1}{(u-1)x}. \quad (\text{П3.2})$$

Оценим значение K_8 , при котором отношение $4ba\varepsilon/B = 4K_3[\text{Cl}_2]N/(K_8[\text{O}_2^*]_0) \ll 1$. Рассмотрим случай больших N (низкие давления), когда $K_6 \sim K_{6\min} \sim 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$ и $N \approx K_5[\text{Cl}_2]/(K_6[\text{O}_2])$ (см. (10) и табл.1). Используя это выражение для N и учитывая, что концентрация хлора в активной среде ИХКИЛ обычно не превышает $\sim 20\%$ от концентрации кислорода, получаем

$$K_8 \gg N \times 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с} \quad (\text{при } N \leq 20). \quad (\text{П3.3})$$

При значениях K_8 , удовлетворяющих (П3.3), отношением $4ba\varepsilon/B$ во втором слагаемом правой части (П3.2) можно пренебречь и преобразовать это уравнение к виду

$$\frac{dy}{dx} = -3b - \frac{B}{a\varepsilon(u-1)} - \frac{B}{\varepsilon} \frac{1}{x} - \frac{B(a-1)}{a\varepsilon} \frac{1}{(u-1)x}. \quad (\text{П3.4})$$

Можно показать, что для рассматриваемого в настоящей работе диапазона изменения u ($0 \leq u \leq 2$) первый член в правой части уравнения (П3.4) можно исключить и записать его в виде

$$\frac{dy}{dx} = - \frac{B}{a\varepsilon(u-1)} - \frac{B}{\varepsilon} \frac{1}{x} - \frac{B(a-1)}{a\varepsilon} \frac{1}{(u-1)x}. \quad (\text{П3.5})$$

Определим зависимость $y(x)$ для первого этапа ($0 \leq u \leq 1$). Используя (П2.6) и (П3.5), получаем

$$y(x) = 1 - \frac{B}{\varepsilon} \left\{ \ln x + \frac{2(1-x_{\min})}{a} - \frac{2[(1-x_{\min})(x-x_{\min})]^{1/2}}{a} + \frac{2(a-1)}{a} \left(\frac{1-x_{\min}}{x_{\min}} \right)^{1/2} \left[\arctan \left(\frac{1-x_{\min}}{x_{\min}} \right)^{1/2} - \arctan \left(\frac{x-x_{\min}}{x_{\min}} \right)^{1/2} \right] \right\}. \quad (\text{П3.6})$$

Подставив в это уравнение $x = x_{\min}$, определим значение y в конце первого этапа (при $u = 1$):

$$y_1 = y(x_{\min}) = 1 - \frac{B}{\varepsilon} \left[\ln x_{\min} + \frac{2(1-x_{\min})}{a} + \frac{2(a-1)}{a} \times \left(\frac{1-x_{\min}}{x_{\min}} \right)^{1/2} \arctan \left(\frac{1-x_{\min}}{x_{\min}} \right)^{1/2} \right]. \quad (\text{П3.7})$$

Найдем зависимость $y(x)$ для второго этапа ($1 < u \leq 2$). Подставив (П2.7) в уравнение (П3.5) и решив его, получим

$$y(x) = y_1 - \frac{B}{\varepsilon} \left[\ln \frac{x}{x_{\min}} + \frac{2[(1-x_{\min})(x-x_{\min})]^{1/2}}{a} + \right.$$

$$+ \frac{2(a-1)}{a} \left(\frac{1-x_{\min}}{x_{\min}} \right)^{1/2} \arctan \left(\frac{x-x_{\min}}{x_{\min}} \right)^{1/2} \Big]. \quad (\text{П3.8})$$

Подставив в это выражение $x = x_2 \approx 1$ (см. (П2.5)) и y_1 , определим значение y в конце второго этапа (при $u = 2$):

$$y_2 \approx 1 - \frac{4B}{\varepsilon} \left[\frac{1-x_{\min}}{a} + \frac{a-1}{a} \times \left(\frac{1-x_{\min}}{x_{\min}} \right)^{1/2} \arctan \left(\frac{1-x_{\min}}{x_{\min}} \right)^{1/2} \right]. \quad (\text{П3.9})$$

Приложение 4

Зависимость $v/x(u)$

Вначале качественно оценим, как меняется отношение $[Cl]/([I^*] + [I]) = v/x$ при изменении u . Источником атомов Cl являются реакции (3) и (7). Вначале рост $[Cl]$ происходит, в основном, за счет реакции (3), но по мере увеличения $[Cl]$ роль реакции (7) усиливается. Очевидно, что в пределе, когда реакция (7) становится основным «поставщиком» атомов иода и хлора, отношение $v/x = (v/x)_{\max} \sim 1$.

Для определения зависимости $v/x(\tau)$ решим уравнение (14). Параметр A характеризует эффективность протекания неразветвленной цепи (1)–(6), т. е. он равен отношению характерного времени иницирования цепи (реакция (3)) и характерного времени продолжения цепи (реакции (4)–(6)). При $A \gg 1$ скорость цепного процесса (1)–(6) определяется скоростью реакции (3). Параметр A зависит от $[RI]$, $[Cl_2]$, $[O_2^*]$, $[O_2]$ и в случае малого их изменения (см. ниже) его можно считать постоянным. Решив уравнение (14), рассматривая переменную u как параметр, получим

$$v/x = \left[\frac{(u+1)}{(A+u-1)} \right] (1 - x^{-(A+u-1)/(u-1)}). \quad (\text{П4.1})$$

Здесь черта означает усреднение по диапазону изменения u . Рассмотрим уравнение (13). Считая $[RI]$, $[Cl_2]$, $[O_2^*]$ и $[O_2]$ постоянными, а u – параметром, решим уравнение (13) и определим временную зависимость $x(\tau)$:

$$x(\tau) = \exp[\overline{\varepsilon y(u-1)\tau}]. \quad (\text{П4.2})$$

Подставив (П4.2) в (П4.1), получим

$$v/x(\tau) = \left[\frac{(u+1)}{(A+u-1)} \right] \varphi(\tau), \quad (\text{П4.3})$$

$$\varphi(\tau) = 1 - \exp[-\overline{(A+u-1)\varepsilon y\tau}].$$

Проанализируем полученную зависимость $v/x(\tau)$. При малых τ отношение v/x линейно зависит от времени:

$$v/x \approx \overline{(u+1)\varepsilon y\tau}. \quad (\text{П4.4})$$

При увеличении времени $\varphi(\tau) \rightarrow 1$ и отношение v/x определяется выражением, не зависящим явно от времени:

$$(v/x)_{\text{stat}} = \overline{(u+1)/(A+u-1)}. \quad (\text{П4.5})$$

Время выхода на $(v/x)_{\text{stat}}$ определяется показателем экспоненты в (П4.3) и при эффективном протекании цепной реакции (когда $A \geq 2$) даже при $0 < u < 1$ не превышает характерного времени реакции (3). Поэтому $\varphi(\tau) \sim 1$.

Отметим, что для усреднения зависимости $\varphi(\tau)$ в заданном временном интервале можно использовать выражение

$$\overline{\varphi(\tau)} = 1 - [1 - \exp(-\overline{\xi})]/\overline{\xi}, \quad (\text{П4.6})$$

где $\xi = (A+u-1)\varepsilon y\tau$.

При этом среднее значение $(v/x)_{\text{av}}$ рассчитывается по формуле

$$(v/x)_{\text{av}} = (v/x)_{\text{stat}} \overline{\varphi(\tau)}. \quad (\text{П4.7})$$

Из (П4.5) следует, что при $A = 2$ отношение $(v/x)_{\text{stat}} = 1$ при любом значении u , а при $A \neq 2$ это отношение – слабо меняющаяся функция u , стремящаяся к единице с увеличением $[Cl](u)$. Это позволяет при вычислении $(v/x)_{\text{stat}}$ в заданном диапазоне изменения u ($u_1 \leq u \leq u_2$) использовать среднеарифметическое значение u .

Приложение 5

Оценка параметров a и D . Первый этап: $0 \leq u \leq 1$

Параметр $a = [Cl]_{\text{cr}}/(2[I_2]_0)$ содержит только одну переменную величину – концентрацию Cl_2 . Параметр D , равный отношению скоростей реакций (4) и (3), зависит от отношений $[RI]/[Cl_2]$, v/x , от параметра $\delta = \varepsilon y$ и тоже является переменной величиной (см. табл. 1).

Отметим, что степени разложения RI и Cl_2 (η_{RI} и η_{Cl_2}) на первом этапе малы и определяются неравенствами (21). При малом разложении RI ввиду малости $[RO_2]$ в первом приближении можно пренебречь также уменьшением $[O_2^*]$ и считать, что $y_1 = y(\tau_{\min}) \sim 1$, а среднее значение δ на первом этапе (δ_1) совпадает с его начальным значением: $\delta_1 = (\varepsilon y)_1 = \delta_0 = \text{const} = \varepsilon_0$ (см. (П3.7) и Приложение 1). Поэтому при $0 \leq \tau \leq \tau_{\min}$ параметр $a = \text{const}$, а временная зависимость $D(\tau)$ определяется зависимостью $v/x(\tau)$ (см. (П4.3)).

Расчет D_1 – среднего значения D на первом этапе ($0 \leq u \leq 1$)

Параметр D равен отношению скорости разложения RI к скорости образования атомов хлора в реакции (3). При $t = 0$ концентрация Cl_2 равна нулю и, следовательно, $D_{1\min} = 0$. Оценим $D_{1\max}$. Количество молекул RI , разложенных одним атомом Cl , может меняться от 1 до максимально возможного значения N (см. (10)). Поэтому, если атомы Cl образуются только в реакции (3), максимально возможное значение D_1 равно N . Если же иницирование цепи осуществляется совокупностью реакций (7), (1), (2), то при этом образуются два атома Cl : один – непосредственно в реакции (7), а другой – путем замены атома I^* на атом Cl в реакции (3) либо (7). Поскольку на первом этапе скорость реакции (3) больше скорости реакции (7), максимально возможное значение D_1 в этом случае равно $2N$ и достигается в конце первого этапа. Таким образом, на первом этапе справедливо соотношение

$$0 < D_1 < 2N. \quad (\text{П5.1})$$

Для получения более точной оценки D_1 представим параметр D в виде

$$D = AN(v/x)_{\text{av}} = \overline{N(u+1)/[1+(u-1)A^{-1}]\varphi(\tau)}. \quad (\text{П5.2})$$

На первом этапе $u = u_{av} \approx 1/2$, а $\overline{\varphi(\tau)} = \overline{\varphi(\tau_{min})}$ определяется выражением (П4.6) при

$$\xi = A\tau_{min}\delta_1[1 - 1/(2A)]. \quad (\text{П5.3})$$

Подставив $\overline{\varphi(\tau_{min})}$ и $u = 1/2$ в (П5.2), получим для диапазона $0 \leq u \leq 1$

$$D_1 = {}^{3/2}N\overline{\varphi(\tau_{min})}/[1 - 1/(2A)]. \quad (\text{П5.4})$$

Расчет D_2 – среднего значения D на втором этапе ($1 < u \leq 2$)

Подставив $\varphi(\tau) = 1$ и $u = 3/2$ в (П5.2), получим для диапазона $1 < u \leq 2$

$$D_2 = {}^{5/2}N/[1 + 1/(2A)]. \quad (\text{П5.5})$$

Приложение 6

Определение временных характеристик цепной реакции разложения RI. Первый этап: $0 \leq u \leq 1$

Вторая основная характеристика первого этапа цепного разложения RI – его длительность τ_{min} – определяется с помощью уравнений (13) и (П2.6).

Подставив (П2.6) в (13) и проинтегрировав, получим формулу для нахождения τ_{min} :

$$\tau_{min} = 2 \left(\frac{1 - x_{min}}{x_{min}} \right)^{1/2} \arctan \left(\frac{1 - x_{min}}{x_{min}} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta_1}. \quad (\text{П6.1})$$

Второй этап: $1 < u \leq 2$

Из (П2.5) следует, что функция $x(u)$ симметрична относительно точки $u = 1$, поэтому можно принять, что

$$\tau_2(u = 2) \approx 2\tau_{min}. \quad (\text{П6.2})$$

1. Басов Н.Г., Вагин Н.П. и др. *Квантовая электроника*, **11**, 1893 (1984).
2. Вагин Н.П., Золотарев В.А. и др. *Квантовая электроника*, **18**, 840 (1991).
3. Suzuki K., Minoshima K., Sugimoto D., et al. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4184**, 124 (2001).
4. Андреева Т.Л., Кузнецова С.В., Маслов А.И., Сорокин В.Н. *Квантовая электроника*, **32**, 485 (2002).
5. Андреева Т.Л., Кузнецова С.В., Маслов А.И., Сорокин В.Н. *Квантовая электроника*, **34**, 1004 (2004).
6. Hays G.N., Fisk G.A. *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 3 (1983).
7. Dervent R.G., Thrush B.A. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **53**, 162 (1972).
8. Burrows M.D. *J. Chem. Phys.*, **81**, 3546 (1984).
9. Кузнецова С.В., Маслов А.И. *Химическая физика*, **6**, 1554 (1987).
10. Кузнецова С.В., Маслов А.И. *Химия высоких энергий*, **13**, 448 (1979).
11. Kovalenko L.J., Leone S.R. *J. Chem Phys.*, **80**, 3656 (1984).
12. Timonen R.S., Gutman D. *J. Phys. Chem.*, **90**, 2987 (1986).
13. Forst W., Caralp F. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 2307 (1991).
14. Kaiser E.W. *J. Phys. Chem.*, **97**, 11681 (1993).
15. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. *Химические процессы в газах* (М.: Наука, 1981, с. 210).
16. Вагин Н.П., Золотарев В.А. и др. *Квантовая электроника*, **18**, 33 (1991).
17. Андреева Т.Л., Кузнецова С.В., Маслов А.И., Сорокин В.Н. *Квантовая электроника*, **24**, 511 (1997).
18. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. *Химические процессы в газах* (М.: Наука, 1981, с. 15).