

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

## 2. Предельные характеристики разветвленной цепной реакции темнового разложения иодидов

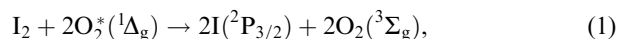
Т.Л.Андреева, С.В.Кузнецова, А.И.Маслов, В.Н.Сорокин

*Проанализированы заключительные этапы развития разветвленной цепной реакции разложения иодида в активной среде импульсного химического кислородно-иодного лазера (ИХКИЛ). Получены приближенные формулы для расчёта предельных характеристик цепной реакции: конечной степени разложения иодида, максимальной концентрации возбужденных атомов иода, времени её достижения, концентраций синглетного кислорода и иодида в этот момент. Предельные характеристики, рассчитанные по этим формулам для типичного состава активной среды ИХКИЛ, хорошо совпадают с результатами численных расчётов.*

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

### 1. Введение

Настоящая работа является продолжением статьи [1], в которой проанализирована схема основных процессов, описывающих цепную реакцию разложения иодидов RI в активной среде импульсного химического кислородно-иодного лазера (ИХКИЛ),



и взамен полной системы дифференциальных уравнений (СДУ1), составленной по схеме реакций (1)–(8), получена соответствующая этой схеме упрощенная система нелинейных дифференциальных уравнений в безразмерных переменных (СДУ3):

$$\frac{dx}{d\tau} = \epsilon y(u-1)x, \quad (9)$$

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 27 января 2009 г.

$$\frac{dv}{dx} = \frac{u+1}{u-1} - \frac{A}{u-1} \frac{v}{x}, \quad (10)$$

$$\frac{du}{d\tau} = \frac{1}{a} \epsilon y x (D+1-u), \quad (11)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = -b\epsilon(3u+1)yx - By \frac{x-1+au}{a}, \quad (12)$$

а также установлены основные параметры, определяющие развитие разветвленной цепной реакции, и кратко изложена схема приближенного решения СДУ3. (В табл.1 приведены константы скорости реакций (1)–(7), а в Приложении 1 – безразмерные переменные и параметры, входящие в СДУ3.)

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

Кон- станта (см <sup>3</sup> /с)	Радикал	
	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
$K_1^*$	$6 \times 10^{-29}$ [2]	$6 \times 10^{-29}$ [2]
$K_2$	$2.7 \times 10^{-11}$ [3]	$2.7 \times 10^{-11}$ [3]
$K_{-2}$	$7.8 \times 10^{-11}$ [3]	$7.8 \times 10^{-11}$ [3]
$K_3$	$2 \times 10^{-14}$ [4]	$2 \times 10^{-14}$ [4]
$K_4$	$10^{-12}$	$10^{-12}$ (определено в [5] для CF <sub>3</sub> I; из-за близости энергий связи R–I для CF <sub>3</sub> I и CH <sub>3</sub> I значения $K_4$ для них приняты равными)
$K_5$	$1.1 \times 10^{-13}$ [6]	$1.6 \times 10^{-12}$ (оценено в результате анализа данных [7, 8])
$K_6$	$2.5 \times 10^{-12}$ (оценено для условий настоящей работы по данным [9])	$2.5 \times 10^{-13}$ (оценено для условий настоящей работы по данным [10])
$K_7$	$3.0 \times 10^{-11}$ [4]	$3.0 \times 10^{-11}$ [4]

<sup>\*</sup>измеряется в см<sup>6</sup>/с;  $K_{-2}$  соответствует обратной реакции (2).

Особенности уравнений СДУЗ позволяют разделить цепную реакцию разложения RI на четыре этапа, отличающиеся диапазоном изменения концентрации молекул ICI (безразмерная переменная  $u = [ICI]/[ICI]_{cr}$ ) – главных частиц, определяющих разветвление, т.е. превращение простой цепной реакции в разветвленную [1]. В работе [1] проанализированы первые два временных интервала, соответствующие двум диапазонам изменения  $u$ :  $0 \leq u \leq 1$  и  $1 < u \leq 2$ . В результате приближенного решения СДУЗ для этих диапазонов изменения  $u$  получены критерии развития разветвленной цепной реакции разложения RI в темновой зоне ИХКИЛ.

В настоящей работе исследовано дальнейшее развитие разветвленной цепной реакции разложения RI и получены приближенные формулы для расчета предельных характеристик этой реакции. К ним относятся: конечная степень разложения RI, максимальная концентрация возбужденных атомов иода, время её достижения, концентрации синглетного кислорода и иодида в этот момент. Полученные формулы позволяют прогнозировать течение цепной реакции и выбором начальных концентраций исходных веществ управлять скоростью разложения RI, например подавлять нежелательное темновое разложение RI или использовать его в качестве химического источника атомов иода в ИХКИЛ.

## 2. Анализ третьего этапа развития цепной реакции ( $2 \leq u \leq u^*$ )

### 2.1. Краткая характеристика

Рассмотрим, как меняется на третьем этапе сумма концентраций атомов иода. При  $u = 2$  величина  $x = ([I^*] + [I])/(2[I_2]_0)$  еще мала и близка к своему начальному значению ( $x = x_2 \sim 1$  (см. (П2.2) в [1]), но при  $u > 2$  значение  $x$  увеличивается с нарастающей скоростью. При этом растет и отношение концентрации атомов Cl ( $v = [Cl]/(2[I_2]_0)$ ) и суммы  $([I^*] + [I])$ :  $v/x \simeq (v/x)_{stat} \rightarrow (v/x)_{max} \lesssim 1$  (см. (П3.1), (П3.4)). При  $\tau > \tau_2$  ( $u > 2$ ), в соответствии с (11), концентрация [ICl] продолжает увеличиваться. Однако с ростом  $u$  производная  $du/d\tau$  уменьшается, и при  $\tau = \tau_3$  концентрация [ICl] достигает своего максимума  $u_{max} = D_{max} + 1$ , определяемого из уравнения (11) при  $du/d\tau = 0$ . Особенности зависимости  $u(\tau)$  позволяют ограничить следующий (третий) временной интервал цепного разложения RI неравенством  $\tau_2 \leq \tau \leq \tau_3$ , где  $\tau_3$  – время достижения  $u_{max}$ . Зависимость  $x(u)$  на третьем временном интервале определяется формулой (П2.2) из [1] при  $u_0 = 2$  и  $x_0 = x_2$ :

$$u - 2 + D \ln \left( 1 - \frac{u - 2}{D - 1} \right) = - \frac{x - x_2}{a}, \quad (13)$$

которая не позволяет определить значения  $x(\tau_3)$ , поскольку при  $u_{max} = D_{max} + 1$  выражение под знаком логарифма равно нулю. Поэтому в качестве верхней временной границы третьего этапа условно примем момент времени  $\tau^*$  ( $\tau^* \lesssim \tau_3$ ), когда

$$x^* - 1 = au^*, \quad (14)$$

т.е. когда сумма концентраций атомов иода за вычетом  $2[I_2]_0$  становится равной концентрации [ICl] (в выражении (14)  $x^* = x(\tau^*)$ ,  $u^* = u(\tau^*)$ ). Решив уравнение (13) при условии (14), получим, что отношение  $(u^* - 1)/D^*$ , равное

$\sim 0.8$  при  $D \gg 1$  и  $\sim 0.9$  при  $D = 3$ , близко к единице в широком диапазоне изменения  $D$ . Поскольку  $u^* \lesssim (D^* + 1)$ , а  $D^* \lesssim D_{max}$ , то  $u^* \lesssim u_{max}$ . Подставив эти оценки в равенство  $x^* - 1 = au^*$ , найдем

$$x^* \approx aD^* \lesssim aD_{max}. \quad (15)$$

(Формула для расчета  $D_{max}$  приведена в Приложении 3.) Используя (15) и полагая в формуле (П3.4) для  $D_{max}$ , что  $(v/x)_{max} \sim 1$ ,  $[RI] = [RI]_0$ ,  $[Cl_2] = [Cl_2]_0$ ,  $y \approx 1$  (слабое тушение), получаем оценку сверху для  $D_{max}$ ,  $x^*$  и степени разложения  $\eta_{RI}^*$  при  $\tau = \tau^*$  для случая слабого тушения:

$$\begin{aligned} D_{max} &\lesssim \frac{K_4 [RI]_0}{K_3 \varepsilon [Cl_2]_0}, \\ x^* &< \frac{K_4 [RI]_0}{K_7 \varepsilon 2[I_2]_0}, \\ \eta_{RI}^* &< \frac{2K_4}{K_7 \varepsilon} \ll 1. \end{aligned} \quad (16)$$

При  $[O_2^*]/[O_2] \sim 1$  ( $\varepsilon \approx 0.75$ ) из (16) следует, что  $\eta_{RI}^* < 0.09 \ll 1$ . Таким образом, несмотря на значительное увеличение скорости разложения RI на третьем этапе, концентрации исходных веществ RI и Cl<sub>2</sub> все еще слабо отличаются от начальных.

При наличии тушения (8) скорость разложения RI уменьшается, т.к. падает концентрация синглетного кислорода и, следовательно, падает скорость инициирования разветвленной цепной реакции. Очевидно, что при сильном тушении условие (14) не будет выполнено, т.е. следующий (четвертый) этап, который характеризуется резким увеличением скорости разложения RI (см. ниже), не реализуется. В качестве критического значения  $K_8$ , определяющего развитие четвертого этапа, примем значение  $K_8^*$ , при котором максимум концентрации возбужденных атомов иода  $[I^*]_{max} = [I^*](\tau_{max})$  достигается при  $\tau_{max} = \tau^*$ . Таким образом, для определения основных характеристик третьего этапа нужно рассмотреть два случая:  $K_8 < K_8^*$  (слабое и умеренное тушение) и  $K_8 \gtrsim K_8^*$  (сильное тушение).

### 2.2. Определение характеристик третьего этапа в случае слабого тушения ( $\tau_{max} > \tau^*$ )

При слабом тушении максимум концентрации  $[I^*]_{max}$  достигается при  $\tau_{max} > \tau^*$ , поэтому основными характеристиками третьего этапа в этом случае являются величины  $x^*$ ,  $u^*$ ,  $y^*$ ,  $\tau^*$ .

Значение  $x^* = au^* + 1$  однозначно определяется по известному значению  $u^*$ . Подставляя это выражение в (13), получаем уравнение, содержащее две переменные ( $u^*$  и  $D^*$ ),

$$\frac{2(u^* - 1)}{D^*} + \ln \left( 1 - \frac{u^* - 2}{D^* - 1} \right) = - \frac{1 - x_2}{aD^*}, \quad (17)$$

где  $D^*$  – среднее значение параметра  $D$  при изменении  $u$  в диапазоне  $2 \leq u \leq u^*$ . Отметим, что  $x_2 \approx 1$ , а произведение  $aD^* > 1$ , поэтому правая часть уравнения (17) близка к нулю.

В Приложении 3 получена общая формула (П3.3) для расчета  $D_{av}$  – среднего значения  $D$  для заданного диапазона  $u_1 \leq u \leq u_2$ . Полагая в (П3.3)  $u_{av} = \frac{1}{2}(u^* + 2)$ ,  $D = D^*$ , имеем второе уравнение для нахождения  $u^*$ ,  $D^*$ :

Табл.2. Значения основных параметров и характеристик цепной реакции темного разложения CH<sub>3</sub>I при различных значениях K<sub>8</sub>, рассчитанные по аналитическим формулам настоящей работы и работы [1] (I) и в результате численного решения СДУ1(II) ([CH<sub>3</sub>I]<sub>0</sub> = 10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup>, [Cl<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 5 × 10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup>, [O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = [O<sub>2</sub>\*]<sub>0</sub> = 3 × 10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>, [I<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 10<sup>13</sup> см<sup>-3</sup>).

Параметры и ха- рактеристики	K <sub>8</sub> = 10 <sup>-12</sup> (см <sup>3</sup> /с)		K <sub>8</sub> = 5 × 10 <sup>-12</sup> (см <sup>3</sup> /с)		K <sub>8</sub> = 10 <sup>-11</sup> (см <sup>3</sup> /с)	
	I	II	I	II	I	II
D <sub>2</sub>	4.8	5.0	4.7	4.9	4.6	5.0
x <sub>2</sub>	0.88	0.86	0.93	0.88	0.94	0.88
y <sub>2</sub>	0.98	0.98	0.87	0.89	0.75	0.78
τ <sub>2</sub>	1.8	1.8	1.85	1.85	2.0	1.9
u*	7.1	7.4	7.1	8.3	не достигнуто	не достигнуто
D*	7.3	–	7.3	–	–	–
x*	12.8	13.2	12.8	14.9	–	–
y*	0.88	0.87	0.40	0.39	–	–
η <sub>RI</sub> *	0.048	0.049	0.048	0.056	–	–
τ*	2.8	3.2	3.0	3.5	–	–
θ(τ <sub>max</sub> )	1.08	1.02	6.6 (7.9)	7.5	–	–
η <sub>RI</sub> (τ <sub>max</sub> )	0.48	0.56	0.13 (0.11)	0.11	0.026	0.028
x(τ <sub>max</sub> )	230	264	53 (41)	32.5	4.0	5.2
y(τ <sub>max</sub> )	0.40	0.37	0.21 (0.23)	0.21	0.24	0.24
[I*] <sub>max</sub> /[RI] <sub>0</sub>	0.18	0.21	0.028 (0.023)	0.0165	0.027	0.029
τ <sub>max</sub>	3.6	3.8	3.3 (3.3)	3.7	2.9	3.5
η <sub>RI</sub> <sup>∞</sup>	1	1	0.45 (0.42)	0.285	0.052	0.06

Примечания: значения D<sub>2</sub>, x<sub>2</sub>, y<sub>2</sub>, τ<sub>2</sub> рассчитаны по формулам работы [1]; значение θ(τ<sub>max</sub>), заключенное в скобки, получено в предположении, что θ = θ(τ<sub>max</sub>)D\*/(u\* - 1) (см. разд.4); остальные значения, заключенные в скобки, рассчитаны при θ = θ(τ<sub>max</sub>)D\*/(u\* - 1) = 1.2θ(τ<sub>max</sub>).

$$D^* = N_{av} \left( \frac{u^*}{2} + 2 \right) \left\{ 1 + \frac{u^*}{2} (\varepsilon y N)_{av} \frac{K_3 [Cl_2]_0}{K_4 [RI]_0} \right\}^{-1} \quad (18)$$

В правую часть (18) входят средние значения N и εyN при изменении u в диапазоне 2 ≤ u ≤ u\*, которые слабо зависят от переменной y (y<sub>2</sub> ≤ y ≤ y\*) (см. Приложение 1 и (П4.2)). Оценки, выполненные по формуле (18) с учетом зависимости ε(y) и N(y), показывают, что D\* достаточно слабо зависит от y. Тем не менее значения u\*, D\*, y\* определялись совместным решением системы уравнений (17), (18) и уравнения (П2.4) для нахождения y\*. При решении системы использовался метод последовательных приближений. Значение x\* определялось по формуле (14).

Оценим τ\*, используя уравнение (9). Полагая в качестве начальных условий x<sub>0</sub> = x<sub>2</sub>, τ<sub>0</sub> = τ<sub>2</sub> = 2τ<sub>min</sub> (см. (П6.1) в [1]), получаем формулу для расчета τ\* – временной характеристики третьего этапа,

$$\tau^* \approx 2\tau_{min} + \frac{\ln(x^*/x_2)}{(\varepsilon y)_{av}(u-1)_{av}}, \quad (19)$$

в которой (u - 1)<sub>av</sub> = [(u\* + 2)/2 - 1] = u\*/2, а произведение (εy)<sub>av</sub> рассчитывается по значениям y<sub>2</sub>, y\* (см. (П3.9) в [1] и (П2.4)). Поскольку отношение (u\*/u<sub>max</sub>) ≤ 1 и при τ > τ\* скорость разложения RI велика, то можно принять, что τ<sub>3</sub> ≈ τ\*. Справедливость этого приближения подтверждается и численными расчетами. Вычисленные значения x\*, u\*, D\*, y\*, τ\* приведены в табл.2.

### 2.3. Определение предельных характеристик цепного разложения RI для третьего этапа в случае сильного тушения (τ<sub>2</sub> < τ<sub>max</sub> < τ\*)

Рассмотрим случай сильного тушения, когда концентрация возбужденных атомов имеет максимум, но достигается он при τ = τ<sub>max</sub>, таком что τ<sub>2</sub> < τ<sub>max</sub> < τ\*. Оп-

ределим вначале условие достижения максимума [I\*]<sub>max</sub>. Безразмерная концентрация I\* задается выражением

$$[I^*]/(2[I_2]_0) = \varepsilon x y \quad (20)$$

(см. (17) из работы [1] и определение параметра δ в Приложении 1). Для нахождения [I\*]<sub>max</sub> нужно решить уравнение d[I\*]/dt = 0, которое с учетом (20) при ε ≈ const имеет вид

$$y + x \frac{dy}{dx} = 0. \quad (21)$$

Используя выражение (П2.5) для dy/dx, зависимость y(x) (см. (П2.2)) и формулу для вычисления y<sub>2</sub> (см. (П3.9) в [1]), представим (21) в виде

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon}{B} \{1 - 3b[2x(\tau_{max}) - x_2]\} &= 1 + 4 \left[ \frac{1 - x_{min}}{a} + \frac{a - 1}{a} \right. \\ &\times \left. \left( \frac{1 - x_{min}}{x_{min}} \right)^{1/2} \arctan \left( \frac{1 - x_{min}}{x_{min}} \right)^{1/2} \right] + \frac{x(\tau_{max}) - x_2}{aD_{av}} \\ &+ \frac{u(\tau_{max}) - 2}{D_{av}} + \frac{x(\tau_{max}) - 1}{a[u(\tau_{max}) - 1]} + \frac{1}{u(\tau_{max}) - 1} \\ &+ \left[ 1 + \frac{2(a - 1)}{au(\tau_{max})} \right] \ln \frac{x(\tau_{max})}{x_2}. \end{aligned} \quad (22)$$

Заметим, что 3b[2x(τ<sub>max</sub>) - x<sub>2</sub>] < 3η<sub>RI</sub>\*[RI]<sub>0</sub>/[O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> ≪ 1, поэтому множитель {1 - 3b[2x(τ<sub>max</sub>) - x<sub>2</sub>]}, стоящий в левой части уравнения (22), можно заменить единицей. Значение x<sub>min</sub> определяется по формулам (22), (24) из [1]. Правая часть (22) содержит три неизвестные величины: x(τ<sub>max</sub>), u(τ<sub>max</sub>) и D<sub>av</sub>, где D<sub>av</sub> – среднее значение D при изменении u в диапазоне 2 ≤ u ≤ u(τ<sub>max</sub>). Объединяя (22),

(13) и формулу для  $D_{av}$  (П3.3), получаем систему трех уравнений для нахождения  $x(\tau_{max})$ ,  $u(\tau_{max})$ ,  $D_{av}$ . Эту систему следует дополнить зависимостью  $y(x)$  (П2.2), т. к. параметры  $\varepsilon$  и  $N$ , входящие в уравнения (22), (П3.3), зависят от  $y$ . Результаты расчетов предельных характеристик темнового разложения RI в случае сильного тушения ( $K_8 = 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с) приведены в табл.2.

Для определения  $K_8^*$  нужно решить систему уравнений (17), (18), (П2.4) и уравнения (22), в котором надо сделать следующие замены:  $x(\tau_{max}) \rightarrow x^* = au^* + 1$ ,  $D_{av} \rightarrow D^*$ ,  $u(\tau_{max}) \rightarrow u^*$ . Учитывая, что  $(1 - x_2)/aD^* \ll 1$  и  $1 - 3b[2x(\tau_{max}) - x_2] \approx 1$ , преобразуем уравнение (22) к виду

$$\frac{\varepsilon}{B} = 2 + 4 \left[ \frac{1 - x_{min}}{a} + \frac{a - 1}{a} \left( \frac{1 - x_{min}}{x_{min}} \right)^{1/2} \right] \times \arctan \left( \frac{1 - x_{min}}{x_{min}} \right)^{1/2} + \frac{2(u^* - 1)}{D^*} + \frac{2}{u^* - 1} + \left[ 1 + \frac{2(a - 1)}{au^*} \right] \ln \frac{au^* + 1}{x_2}. \quad (23)$$

Рассчитанное таким образом значение  $K_8^*$  ( $\sim 6.3 \times 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с) близко к значению  $K_8$  ( $6.5 \times 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с), полученному в результате численного решения СДУ1 для принятой в настоящей работе начальных условий.

Для определения  $\eta_{RI}^\infty$  в условиях сильного тушения можно использовать процедуру, описанную выше, заменяя при этом уравнение (22) уравнением (П2.2) и полагая в нем  $y(x) = 0$ .

Однако существует более простой способ оценки  $\eta_{RI}^\infty$ . Вырожденные разветвленные цепные реакции относятся к классу автокаталитических реакций. Особенность кинетики таких реакций заключается в том, что скорость разложения исходного вещества в них пропорциональна произведению  $(1 - \eta)\eta$ , где  $\eta$  – степень разложения исходного вещества. Такая зависимость приводит к тому, что скорость разложения имеет максимум, и степень разложения  $\eta$  в этот момент времени  $\tau_{max}$  составляет примерно половину от конечной степени разложения  $\eta^\infty$ , т. е.  $\eta(\tau_{max}) \approx \frac{1}{2}\eta^\infty$  [11]. Данные табл.2 подтверждают этот результат.

### 3. Анализ четвертого этапа развития цепной реакции ( $\tau^* < \tau < \tau_4$ )

Четвертый этап цепного разложения RI реализуется при слабом тушении, т. е. при  $K_8 < K_8^*$ . На этом этапе  $d[ICl]/dt \approx 0$  и скорость разложения RI равна скорости образования атомов иода, поэтому начинается быстрый рост суммы концентраций атомов иода. Отметим, что концентрация [ICl] и параметр  $D$  при  $\tau > \tau^*$  могут изменяться, однако приближенное равенство

$$u - 1 \approx D \quad (24)$$

сохраняется, т. е. выполняется условие квазистационарности [ICl]. Концентрация [I\*] растет и при  $\tau = \tau_{max}$  достигает максимума [I\*]<sub>max</sub>. Наличие максимума в зависимости [I\*](t) обусловлено релаксацией синглетного кислорода (процесс (8)). Действительно, при быстром разложении RI растут концентрации не только атомов иода и хлора, но и радикалов RO<sub>2</sub>, поэтому концентрация [O<sub>2</sub>\*] падает, что в свою очередь ограничивает рост [I\*] в результате протекания реакций (1) и (2). При  $\tau > \tau_{max}$  кон-

центрации [O<sub>2</sub>\*] и [I\*] быстро уменьшаются и стремятся к нулю. При этом скорость разложения RI также падает, и концентрация [RI] стремится к своему конечному значению [RI]<sup>∞</sup>. Временная ширина пика на кривой [I\*](t) при  $\tau \sim \tau_{max}$  обычно много меньше  $\tau_{max}$ , поэтому при дальнейшем анализе ограничимся интервалом  $\tau^* < \tau \leq \tau_4$ , где  $\tau_4 = \tau_{max}$ .

Для определения величин  $\eta_{RI}(\tau_{max})$ ,  $y(\tau_{max})$ ,  $x(\tau_{max})$  и [I\*]<sub>max</sub>/(2[I<sub>2</sub>]<sub>0</sub>) необходимо решить уравнение (21) для условий четвертого этапа. Вводя новую переменную  $\eta_{RI}$  и используя (П2.9), запишем уравнение (21) для  $\tau = \tau_{max}$  в виде

$$y(\tau_{max}) = \frac{3[RI]_0}{[O_2^*]_0} \left[ \eta_{RI}(\tau_{max}) - \frac{\eta_{RI}^*}{2} \right] + \frac{\theta(\tau_{max})\eta_{RI}(\tau_{max})y(\tau_{max})}{1 - \eta_{RI}(\tau_{max})}. \quad (25)$$

Параметр  $\theta = K_8/[K_4N(v/x)]$  определяет эффективность влияния тушения (8) на скорость разложения RI. Отметим, что входящее в формулу (25) значение  $\theta(\tau_{max})$  рассчитывается при  $N(v/x) = [N(v/x)](\tau_{max})$ , которое слабо зависит от  $\eta_{RI}(\tau_{max})$  и  $y(\tau_{max})$  (см. (П4.4)).

Объединяя уравнение (25), формулу (П2.9) для зависимости  $y(\eta_{RI})$  и формулу (П4.4) (см. выше), получаем систему трех уравнений для нахождения  $\eta_{RI}(\tau_{max})$ ,  $y(\tau_{max})$  и  $\theta(\tau_{max})$ . Уравнение (25) можно упростить, если справедливо неравенство  $3[RI]_0/[O_2]_0 \ll 1$ , которое обычно выполняется для типичных составов активных сред ИХКИЛ. Это позволяет пренебречь первым членом в правой части (25) и сразу получить уравнение для нахождения  $\eta_{RI}^{max}$ :

$$\frac{\theta(\tau_{max})\eta_{RI}(\tau_{max})}{1 - \eta_{RI}^{max}} = 1. \quad (26)$$

Из (26) получаем

$$\eta_{RI}(\tau_{max}) = [1 + \theta(\tau_{max})]^{-1}. \quad (27)$$

Таким образом, для нахождения  $\eta_{RI}(\tau_{max})$ ,  $y(\tau_{max})$  и  $\theta(\tau_{max})$  в качестве первого приближения можно использовать формулы (27), (П4.4) и уравнение (П2.9), а в общем случае, когда нельзя пользоваться приближением (26), для их нахождения решается система уравнений (25), (П2.9), (П4.4).

Для определения  $x(\tau_{max})$  и [I\*]<sub>max</sub>/(2[I<sub>2</sub>]<sub>0</sub>) воспользуемся следующими выражениями:

$$x(\tau_{max}) = \frac{[RI]_0}{2[I_2]_0} \left[ \eta_{RI}(\tau_{max}) - \frac{\eta_{RI}^*}{2} \right], \quad (28)$$

$$\frac{[I^*]_{max}}{2[I_2]_0} = \varepsilon(\tau_{max})x(\tau_{max})y(\tau_{max}).$$

Они справедливы при  $\eta_{RI}(\tau_{max}) \gg \frac{1}{2}\eta_{RI}^*$ . Подставляя в (28) значения  $\eta_{RI}(\tau_{max})$  и  $y(\tau_{max})$ , определяем  $x(\tau_{max})$  и [I\*]<sub>max</sub> × (2[I<sub>2</sub>]<sub>0</sub>)<sup>-1</sup>. Величина  $\varepsilon$  слабо зависит от  $y$  (см. Приложение 1). Значение  $\varepsilon(\tau_{max})$  рассчитывалось при  $y(\tau_{max})$ .

Оценим  $\tau_{max}$ , решив уравнение (9). Полагая в качестве начальных условий  $x_0 = x^*$ ,  $\tau_0 = \tau^*$  (см. (19)), получаем формулу для расчета временной характеристики четвертого этапа:

$$\tau_{\max} \approx \tau^* + \frac{\ln[x(\tau_{\max})/x^*]}{(u^* - 1)(\varepsilon y)_{\text{av}}}, \quad (29)$$

в которой  $(u - 1)_{\text{av}} \approx u^* - 1$ , а произведение  $(\varepsilon y)_{\text{av}}$  рассчитывается по значениям  $y(\tau_{\max})$  и  $y^*$  (см. (П2.9), (П2.4)).

Зависимость  $y(x)$  дает возможность определить  $\eta_{\text{RI}}^{\infty}$ . Для этого нужно последовательно сравнить с нулем величины  $y_1, y_2, y^*$ , т. е. определить временной интервал, в конце которого скорость цепной реакции становится равной нулю, и после этого решить уравнение  $y(x) = 0$  для установленного интервала. Рассмотрим случай слабого тушения, когда реализуется четвертый этап цепного разложения RI и могут достигаться значения  $\eta_{\text{RI}}^{\infty}$ , близкие к единице. Полагая в (П2.9)  $y(\eta_{\text{RI}}^{\infty}) = 0$ , получаем уравнение для нахождения  $\eta_{\text{RI}}^{\infty}$ :

$$(1 - \eta_{\text{RI}}^{\infty}) \left\{ 1 - \left[ 1 + \frac{(\theta - 1)y^*[O_2^*]_0}{3[RI]_0(1 - \eta_{\text{RI}}^*)} \right] \left( \frac{1 - \eta_{\text{RI}}^{\infty}}{1 - \eta_{\text{RI}}^*} \right)^{\theta - 1} \right\} = 0. \quad (30)$$

Уравнение (30) распадается на два уравнения:

$$\eta_{\text{RI}}^{\infty} = 1, \quad (31)$$

$$\left( \frac{1 - \eta_{\text{RI}}^{\infty}}{1 - \eta_{\text{RI}}^*} \right)^{\theta - 1} = \left[ 1 + \frac{(\theta - 1)y^*[O_2^*]_0}{3[RI]_0(1 - \eta_{\text{RI}}^*)} \right]^{-1}. \quad (32)$$

Решение уравнения (32) существует, если его правая часть больше нуля, т. е. при  $\theta \geq \theta_{\text{cr}} = 1 - 3[RI]_0(1 - \eta_{\text{RI}}^*) \times (y^*[O_2^*]_0)^{-1}$ . Если же  $\theta \leq \theta_{\text{cr}} < 1$  (слабое тушение,  $K_8 \lesssim K_4$ ), то уравнение (32) не имеет решений, поэтому справедлива формула (31), т. е.  $\eta_{\text{RI}}^{\infty} = 1$ . При  $\theta > \theta_{\text{cr}}$  значение  $\eta_{\text{RI}}^{\infty} < 1$  и определяется из уравнения (32). Оценим значение  $\theta_{\text{cr}}$ . В типичных условиях активных сред ИХКИЛ справедливо неравенство  $3[RI]_0/[O_2^*]_0 \ll 1$ . Поскольку  $\eta_{\text{RI}}^* \ll 1$ , то  $1 - \eta_{\text{RI}}^* \sim 1$ . Полагая, что при слабом тушении  $y^* \sim 1$ , получаем верхнюю оценку  $\theta_{\text{cr}} \approx 1$ . Используя её, выпишем окончательные формулы для нахождения  $\eta_{\text{RI}}^{\infty}$ :

$$\eta_{\text{RI}}^{\infty} = 1 \text{ при } \theta \leq 1,$$

$$\ln \frac{1 - \eta_{\text{RI}}^{\infty}}{1 - \eta_{\text{RI}}^*} = - \left\{ \ln \left[ 1 + \frac{(\theta - 1)y^*[O_2^*]_0}{3[RI]_0(1 - \eta_{\text{RI}}^*)} \right] \right\} \frac{1}{\theta - 1} \text{ при } \theta > 1. \quad (33)$$

#### 4. Обсуждение полученных результатов

На рис.1 приведены временные зависимости относительных концентраций  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{I}^*$  и  $\text{O}_2^*$  при темновом разложении  $\text{CH}_3\text{I}$  для различных значений  $K_8$  при одинаковых начальных концентрациях исходных компонентов активной среды. Данные табл.2 и рис.1 демонстрируют удовлетворительное совпадение результатов, полученных с использованием формул настоящей работы, с результатами численного решения СДУ1. Проанализируем влияние  $K_8$  на предельные характеристики темного разложения  $\text{CH}_3\text{I}$ . В случае слабого тушения, когда  $\theta \leq 1$  ( $K_8 = 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с} < K_8^*$ ), происходит полное разложение RI ( $\eta_{\text{RI}}^{\infty} = 1$ ). Отметим, что в момент достижения максимальной концентрации возбужденных атомов иода ( $\tau = \tau_{\max}$ ) степень разложения  $\eta_{\text{RI}}(\tau_{\max}) \sim 0.5$ , а концентрация синглетного кислорода составляет  $\sim 40\%$  от начальной величины. Поэтому максимальная концентрация возбужденных атомов иода очень велика ( $\sim 20\%$  от начальной концентрации  $[RI]_0$ ).

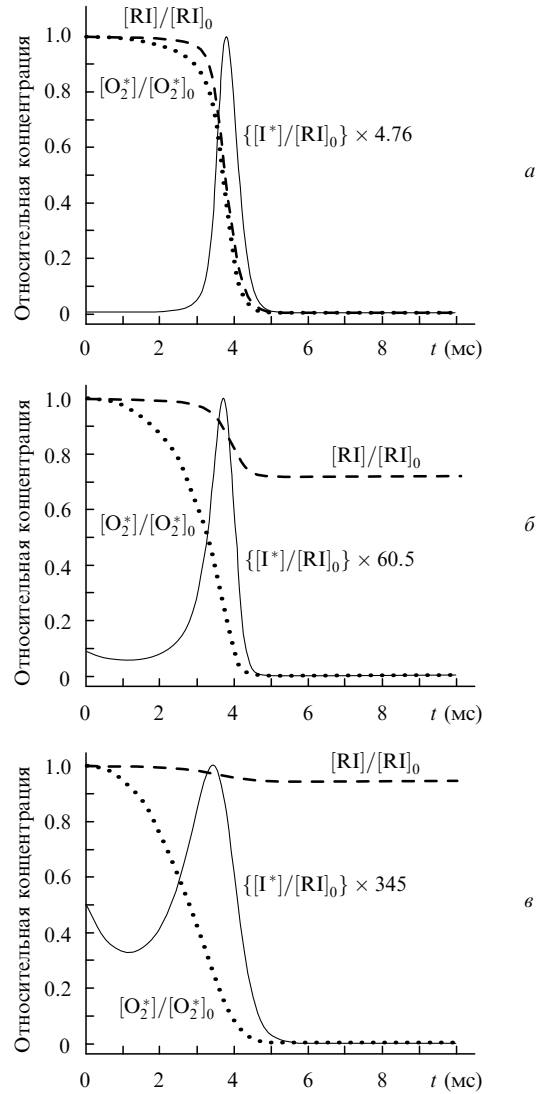


Рис.1. Полученные в результате численного решения СДУ1 зависимости от времени относительных концентраций  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{I}^*$  и  $\text{O}_2^*$  при темновом разложении  $\text{CH}_3\text{I}$  для  $K_8 = 10^{-12}$  (а),  $5 \times 10^{-12}$  (б) и  $10^{-11}$   $\text{см}^3/\text{с}$  (в) ( $[\text{CH}_3\text{I}]_0 = 10^{16}$ ,  $[\text{Cl}_2]_0 = 5 \times 10^{16}$ ,  $[\text{O}_2]_0 = [\text{O}_2^*]_0 = 3 \times 10^{17}$ ,  $[\text{I}_2]_0 = 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ).

В другой предельной ситуации – случае сильного тушения, когда  $\theta > 10 \gg 1$  ( $K_8 = 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с} > K_8^*$ ), – конечная степень разложения RI очень мала:  $\eta_{\text{RI}}^{\infty} \approx 0.05 < \eta_{\text{RI}}^*$  (см. (16)). Степень разложения RI при  $\tau = \tau_{\max}$ , так же как и при слабом тушении, составляет примерно половину предельной степени разложения RI:  $\eta_{\text{RI}}(\tau_{\max}) \sim \frac{1}{2} \eta_{\text{RI}}^{\infty}$ . Концентрация  $[\text{O}_2^*]$  при  $\tau = \tau_{\max}$  уменьшилась, но не сильно, по сравнению со случаем слабого тушения ( $y(\tau_{\max}) \sim 0.24$ ), а концентрация возбужденных атомов  $[\text{I}^*]_{\text{max}}$  уменьшилась более чем в 70 раз и лишь немного превысила начальную концентрацию атомов иода ( $2[\text{I}_2]_0$ ).

В промежуточном случае умеренного тушения ( $\theta \approx 6.6$ ,  $K_8 = 5 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с} \leq K_8^*$ ), когда степень разложения RI при  $\tau = \tau_{\max}$  не сильно превышает степень разложения RI при  $\tau = \tau^*$ , условие  $\eta_{\text{RI}}(\tau_{\max}) \gg \eta_{\text{RI}}^*$  не выполнено. В табл.2 приведены результаты расчетов для этого случая по формулам слабого тушения. Наблюдаемое небольшое расхождение с результатами численного счета объясняется тем, что основное условие реализации четвертого этапа ( $u - 1 = D$ ) не выполнено и справедливо неравенство  $(u^* - 1)/D^* \lesssim (u - 1)/D < 1$ , поэтому увели-

чивается параметр  $\theta_{\max}$ . Результаты расчетов, выполненных для  $\theta = \theta(\tau_{\max})[D^*/(u^* - 1)] \approx 1.2\theta(\tau_{\max})$ , демонстрируют удовлетворительное совпадение с результатами численного счета (см. табл.2).

Полученные результаты позволяют утверждать, что предельные характеристики разветвленной цепной реакции темнового разложения RI определяются в основном двумя безразмерными параметрами:  $\theta = K_8/[K_4N(v/x)]$  в случае слабого и умеренного тушения и  $B/\varepsilon = K_8/(K_7N\varepsilon)$  в случае сильного тушения. Оба эти параметра содержат характеристики трёх стадий разветвленной цепной реакции: инициирования цепи, её продолжения и обрыва.

Параметр  $N$  – это главная характеристика стадии продолжения цепи (реакции (4)–(6)), поскольку он равен числу звеньев этой цепи. Константа  $K_8$  определяет скорость релаксации синглетного кислорода, т.е. скорость гибели атомов  $I^*$  – активных центров, определяющих разветвление. Скорость инициирования цепи – это скорость реакции (7). При слабом тушении скорость реакции (7) максимальна и равна скорости разложения RI, т.е. скорости реакции (4), поэтому параметр  $\theta$  зависит от  $K_4$ . В случае сильного тушения скорость реакции (7) не достигает своего максимума, поэтому эта реакция является лимитирующей стадией цепного разложения RI и его основная характеристика (параметр  $B$ ) зависит от  $K_7$ .

## 5. Заключение

Проанализирована схема основных реакций, описывающих цепную реакцию разложения RI в темновой зоне ИХКИЛ. На основе этого анализа и приближенного решения СДУЗ исследованы третий и четвертый этапы развития разветвленной цепной реакции разложения RI. Установлено, что четвертый этап реализуется только в случае слабого тушения синглетного кислорода перекисными радикалами, определяемом условием  $K_8 < K_8^*$ , и только в этом случае происходит эффективное разложение иодида RI ( $\eta_{RI} = 0.2 - 1.0$ ) и образование значительных концентраций атомов  $I^*$  ( $[I^*]_{\max}/[RI]_0 \approx 0.2$ ).

Получены приближенные формулы для расчёта предельных характеристик цепной реакции: конечной степени разложения RI, максимальной концентрации возбужденных атомов иода, времени её достижения, концентраций синглетного кислорода и иодида в этот момент. Данные характеристики, рассчитанные для типичного состава активной среды ИХКИЛ, показали хорошее совпадение с результатами численных расчётов.

Полученные в работе результаты позволяют прогнозировать развитие темновых процессов в активной среде ИХКИЛ и управлять ими направленным выбором состава этой среды. Подробное обсуждение путей использования результатов настоящей работы и работы [1] для оптимизации работы ИХКИЛ будет проведено в нашей следующей статье.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-02-00189) и МНТЦ (проект № 3253).

## Приложение 1

### Безразмерные переменные

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

$$\eta_{RI} = \frac{[RI]_0 - [RI]}{[RI]_0} = (x - 1 + au) \frac{2[I_2]_0}{[RI]_0}.$$

### Параметры

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

$$N = 1 + \frac{K_5[Cl_2]}{K_6[O_2]}; \quad \delta = \frac{[I^*]}{[I^*] + [I]} = \varepsilon y;$$

$$\varepsilon = \frac{K_{eq}(K_{eq} - 1)^{-1}}{y + (1 + [O_2]_0/[O_2^*]_0)(K_{eq} - 1)^{-1}},$$

где  $K_{eq} = K_{-2}/K_2$  (параметр  $\varepsilon$  – слабо меняющаяся функция  $y$ ; так, при  $[O_2^*]_0 = [O_2]_0$  для  $T = 300$  К ( $K_{eq} \approx 2.9$ )  $\varepsilon \approx 0.75$  при  $y = 1$  и  $\varepsilon \approx 1.5$  при  $y = 0$ , т.е.  $\varepsilon \approx 1$ );

$$A = \frac{K_4[RI]}{K_3[Cl_2]} \frac{1}{N\varepsilon y}; \quad D = \frac{K_4[RI][Cl]}{K_3[Cl_2][I^*]} = \frac{K_4[RI]}{K_3[Cl_2]} \frac{v}{x} \frac{1}{\varepsilon y} = AN \frac{v}{x};$$

$$B = \frac{K_8}{K_7 N}; \quad b = \frac{2[I_2]_0}{[O_2^*]_0}; \quad \theta = \frac{K_8}{K_4 N(v/x)}.$$

## Приложение 2

### Третий этап ( $2 \leq u \leq u^*$ )

Запишем уравнение (П3.5) из [1] в виде

$$dy = -3bdx - \frac{B}{a\varepsilon(u-1)} dx - \frac{B}{\varepsilon} \left[ 1 + \frac{a-1}{a(u-1)} \right] \frac{dx}{x} \quad (\text{П2.1})$$

и проанализируем его последний член. Множитель  $\{1 + (a-1)/[a(u-1)]\}$ , удовлетворяющий при  $a > 1$  неравенству  $1 < \{1 + (a-1)/[a(u-1)]\} < 2$ , является слабо меняющейся функцией  $u$ . Считая его параметром и заменяя во втором слагаемом правой части уравнения (П2.1)  $dx$  на  $(dx/du)du$  (см. (П2.1) из [1]), проинтегрируем уравнение (П2.1) при следующих начальных условиях:  $u_0 = 2$ ,  $x_0 = x_2$ ,  $y_0 = y_2$ . Используя (13), представляем полученную зависимость  $y(x)$  в виде

$$y(x) = y_2 - 3b(x - x_2) - \frac{B}{\varepsilon} \left\{ \frac{x - x_2}{aD} + \frac{u - 2}{D} + \left[ 1 + \frac{a-1}{a(u-1)} \right] \ln \frac{x}{x_2} \right\}. \quad (\text{П2.2})$$

Полагая  $D = D^*$ ,  $x^* = au^* - 1$  и учитывая, что при  $2 \leq u \leq u^*$  выполняется равенство  $(a-1)/[a(u-1)] = 2(a-1) \times (au^*)^{-1}$ , находим

$$y^* = y_2 - 3bau^* - \frac{B}{\varepsilon} \left\{ \frac{2(u^* - 1)}{D^*} + \left[ 1 + \frac{2(a-1)}{au^*} \right] \times \ln \frac{au^* + 1}{x_2} \right\}. \quad (\text{П2.3})$$

При выводе уравнения (П2.3) учитывалось, что  $x_2 \approx 1$ ,  $aD^* \gg 1$ ,  $u^*/D^* \sim 1$ . Подставляя в (П2.3) выражение для  $y_2$  (см. (П3.9) из [1]), получаем окончательную формулу для расчета  $y^*$ :

$$y^* \approx 1 - 3bau^* - \frac{B}{\varepsilon} \left\{ 4 \left[ \frac{1 - x_{\min}}{a} + \frac{a-1}{a} \left( \frac{1 - x_{\min}}{x_{\min}} \right)^{1/2} \right. \right. \\ \left. \left. \times \arctan \left( \frac{1 - x_{\min}}{x_{\min}} \right)^{1/2} \right] + \frac{2(u^* - 1)}{D^*} \right. \\ \left. + \left[ 1 + \frac{2(a-1)}{au^*} \right] \ln \frac{au^* + 1}{x_2} \right\}. \quad (\text{П2.4})$$

Четвертый этап ( $\tau^* \leq \tau \leq \tau_4$ )

Запишем уравнение (П3.5) из [1] в виде

$$\frac{dy}{dx} = -3b - \frac{B(x-1+au)}{\varepsilon a(u-1)x}. \quad (\text{П2.5})$$

Далее полагая

$$u-1 = D = \frac{K_4[\text{RI}]}{K_3[\text{Cl}_2]} \frac{v}{x} \frac{1}{\varepsilon y}$$

и используя выражения для а и В, получаем

$$\frac{dy}{dx} = -3b - \theta(x-1+au) \frac{2[\text{I}_2]_0}{[\text{RI}]} \frac{y}{x}, \quad (\text{П2.6})$$

где  $\theta = K_8/[K_4N(v/x)]$ . Вводя переменную  $\eta_{\text{RI}} = 1 - [\text{RI}] \times [\text{RI}]_0^{-1}$  и учитывая, что

$$x-1+au = \frac{\eta_{\text{RI}}[\text{RI}]_0}{2[\text{I}_2]_0}, \quad x \approx \frac{[\text{RI}]_0}{2[\text{I}_2]_0} \left( \eta_{\text{RI}} - \frac{\eta_{\text{RI}}^*}{2} \right), \quad (\text{П2.7})$$

получаем

$$\frac{dy}{d\eta_{\text{RI}}} = -\frac{3[\text{RI}]_0}{[\text{O}_2^*]_0} - \theta y \eta_{\text{RI}} \left[ (1 - \eta_{\text{RI}}) \left( \eta_{\text{RI}} - \frac{\eta_{\text{RI}}^*}{2} \right) \right]^{-1}, \quad (\text{П2.8})$$

где  $\eta_{\text{RI}}^* \ll 1$  – степень разложения RI в конце третьего этапа (см.(16)). При  $\eta_{\text{RI}}/\eta_{\text{RI}}^* \gg 1$  отношение  $\eta_{\text{RI}}/(\eta_{\text{RI}} - \frac{1}{2}\eta_{\text{RI}}^*) \sim 1$ , поэтому решение уравнения (П2.8) имеет вид

$$y = \frac{3[\text{RI}]_0}{[\text{O}_2^*]_0} \frac{1 - \eta_{\text{RI}}}{1 - \theta} + \left[ y^* - \frac{3[\text{RI}]_0}{[\text{O}_2^*]_0} \frac{1 - \eta_{\text{RI}}^*}{1 - \theta} \right] \left( \frac{1 - \eta_{\text{RI}}}{1 - \eta_{\text{RI}}^*} \right)^\theta. \quad (\text{П2.9})$$

При  $\theta \approx 1$  уравнение (П2.9) преобразуется к виду

$$y \approx y^* \left( \frac{1 - \eta_{\text{RI}}}{1 - \eta_{\text{RI}}^*} \right)^\theta - \frac{3[\text{RI}]_0}{[\text{O}_2^*]_0} (1 - \eta_{\text{RI}}) \eta_{\text{RI}}. \quad (\text{П2.10})$$

### Приложение 3

Определение зависимости  $D(u)$

Используя формулы Приложения 4 в [1], представляем формулу для расчета параметра  $D$  в виде

$$D = AN \frac{v}{x} = AN \left( \frac{v}{x} \right)_{\text{stat}} \varphi(\tau) = AN \frac{u+1}{A+u-1} \varphi(\tau), \quad (\text{П3.1})$$

где  $(v/x)_{\text{stat}} = (u+1)/(A+u-1)$  – слабо меняющаяся функция  $u$ , а зависящая явно от времени функция  $\varphi(\tau) \approx \text{const} = 1$  уже при  $u \gtrsim 2$ . Полагая  $\varphi(\tau) = 1$  в (П3.1), получаем при  $u \gtrsim 2$

$$D(u) = \frac{N(u+1)}{1+(u-1)/A}. \quad (\text{П3.2})$$

Определение  $D_{\text{av}}$  – среднего значения параметра  $D$  в заданном диапазоне  $u_1 \leq u \leq u_2$  ( $u_1 \geq 2, u_2 \leq u^*$ )

Для определения  $D_{\text{av}}$  воспользуемся формулой (П3.2). На третьем этапе степени разложения RI и Cl<sub>2</sub> малы (см. (16)), поэтому можно принять, что концентрации молекул RI и Cl<sub>2</sub>, входящие в выражение для  $A$  (см. Приложение 1), равны их начальным концентрациям. Учитывая это и полагая в (П3.2)  $u = u_{\text{av}} = \frac{1}{2}(u_1 + u_2)$ , получаем формулу для расчета среднего значения параметра  $D$  в заданном диапазоне изменения значений  $u$

$$D_{\text{av}} = N_{\text{av}}(u_{\text{av}} + 1) \left[ 1 + (u_{\text{av}} - 1)(\varepsilon y N)_{\text{av}} \frac{K_3[\text{Cl}_2]_0}{K_4[\text{RI}]_0} \right]^{-1}. \quad (\text{П3.3})$$

Определение  $D_{\text{max}}$

Решая уравнение (П3.2) при  $u = u_{\text{max}} = D_{\text{max}} + 1$ , получаем

$$D_{\text{max}} = AN \left( \frac{v}{x} \right)_{\text{max}},$$

$$\left( \frac{v}{x} \right)_{\text{max}} = \frac{N-1}{N} \frac{1}{2} \left\{ 1 + \left[ 1 + \frac{8}{AN} \left( \frac{N}{N-1} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}. \quad (\text{П3.4})$$

На третьем этапе (см. выше)

$$AN \approx \frac{(AN)_0}{\varepsilon y}, \quad (AN)_0 = \frac{K_4[\text{RI}]_0}{K_3[\text{Cl}_2]_0}. \quad (\text{П3.5})$$

Подставляя (П3.5) в (П3.4), получаем

$$D_{\text{max}} = \frac{(AN)_0}{\varepsilon y} \frac{N-1}{N} \\ \times \frac{1}{2} \left\{ 1 + \left[ 1 + \frac{8}{(AN)_0} \varepsilon y \left( \frac{N}{N-1} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}. \quad (\text{П3.6})$$

### Приложение 4

Проанализируем зависимость произведения  $N(v/x)$  от  $y$  (концентрации  $[\text{O}_2^*]$ ) для четвертого этапа ( $\tau^* \leq \tau \leq \tau_{\text{max}}$ ). На четвертом этапе выполнено условие (24), поэтому, используя выражение для  $(v/x)_{\text{max}}$  из (П3.4), получаем

$$N \left( \frac{v}{x} \right) = (N-1) \frac{1}{2} \left\{ 1 + \left[ 1 + \frac{8}{AN} \left( \frac{N}{N-1} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}. \quad (\text{П4.1})$$

Оценим, как зависит  $N(v/x)$  от  $y(\tau_{\text{max}})$ . Отметим, что большие степени разложения RI могут быть достигнуты в случае, если отношение  $[\text{Cl}_2]_0/[\text{RI}]_0$  по крайней мере в несколько раз превышает единицу. Поэтому можно принять, что и на четвертом этапе  $[\text{Cl}_2] = [\text{Cl}_2]_0$ . Полагая в выражении для  $N$  (см. Приложение 1)  $[\text{Cl}_2] = [\text{Cl}_2]_0$  и учитывая, что  $[\text{O}_2] = [\text{O}_2]_0(1 + ([\text{O}_2^*]_0/[\text{O}_2]_0)(1-y))$ , получаем

$$N = 1 + (N_0 - 1) \left[ 1 + \frac{[\text{O}_2^*]_0}{[\text{O}_2]_0} (1-y) \right]^{-1}. \quad (\text{П4.2})$$

Формула (П4.2) отражает слабое уменьшение параметра  $N$  при изменении  $y$  от 1 до 0. Очевидно, что разность  $N-1$  и отношение  $(N-1)/N$  также слабо зависят от  $y$ . Представим произведение  $AN$  в виде

$$AN = (AN)_0 \frac{1 - \eta_{\text{RI}}}{\varepsilon y}, \quad (\text{П4.3})$$

где  $(AN)_0$  определяется формулой (П3.5). Подставляя (П4.3) в (П4.1), получаем

$$N\left(\frac{v}{x}\right)(\tau_{\text{max}}) = (N-1) \frac{1}{2} \left\{ 1 + \left[ 1 + \frac{8}{(AN)_0} \times \varepsilon \left( \frac{y(\tau_{\text{max}})}{1 - \eta_{\text{RI}}(\tau_{\text{max}})} \right) \left( \frac{N}{N-1} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}. \quad (\text{П4.4})$$

Значение  $N$ , входящее в (П4.4), рассчитывается при  $\tau = \tau_{\text{max}}$ . Проанализируем зависимость величины  $[N(v/x)](\tau_{\text{max}})$  от  $y(\tau_{\text{max}})$  и  $\eta_{\text{RI}}(\tau_{\text{max}})$ . В случае сильного или умеренного тушения ( $\theta > 1$ ) величина  $\eta_{\text{RI}}(\tau_{\text{max}}) \ll 1$ , поэтому  $1 - \eta_{\text{RI}}(\tau_{\text{max}}) \approx 1$  и значение  $[N(v/x)](\tau_{\text{max}})$  зависит только от  $y(\tau_{\text{max}})$ . В случае слабого тушения ( $\theta \lesssim 1$ ) отношение  $y(\tau_{\text{max}})/[1 - \eta_{\text{RI}}(\tau_{\text{max}})] \approx y^*$  (см. (П2.10)), поэтому зависи-

мостью  $[N(v/x)](\tau_{\text{max}})$  от  $\eta_{\text{RI}}(\tau_{\text{max}})$  также можно пренебречь. Таким образом, значения  $[N(v/x)](\tau_{\text{max}})$ , а также  $\theta(\tau_{\text{max}})$  зависят в основном от  $y(\tau_{\text{max}})$ , причем эта зависимость слабая.

1. Андреева Т.Л., Кузнецова С.В., Маслов А.И., Сорокин В.Н. *Квантовая электроника*, **39**, 125 (2009).
2. Hays G.N., Fisk G.A. *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 3 (1983).
3. Derwent R.G., Thrush B.A. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **53**, 162 (1972).
4. Burrows M.D. *J. Chem. Phys.*, **81**, 3546 (1984).
5. Кузнецова С.В., Маслов А.И. *Химическая физика*, **6**, 1554 (1987).
6. Кузнецова С.В., Маслов А.И. *Химия высоких энергий*, **13**, 448 (1979).
7. Kovalenko L.J., Leone S.R. *J. Chem. Phys.*, **80**, 3656 (1984).
8. Timonen R.S., Gutman D. *J. Phys. Chem.*, **90**, 2987 (1986).
9. Forst W., Caralp F. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 2307 (1991).
10. Kaiser E.W. *J. Phys. Chem.*, **97**, 11681 (1993).
11. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. *Кинетика и механизм газофазных реакций* (М.: Наука, 1974, с. 37, 38).