

0.2;04;09;12

©1994 г.

## АНАЛИЗ ВОЗМОЖНЫХ КАНАЛОВ РАЗРУШЕНИЯ ТРОПОСФЕРНОЙ ПРИМЕСИ ФРЕОНОВ ПРОДУКТАМИ НЕРАВНОВЕСНОГО МИКРОВОЛНОВОГО РАЗРЯДА

*И.А.Косый, А.А.Матвеев, В.П.Силаков*

Институт общей физики РАН, 117942, Москва

(Поступило в Редакцию 6 декабря 1993 г.

В окончательной редакции 14 июня 1994 г.)

В работе теоретически (на основе разработанной ранее математической модели) анализируется возможная роль продуктов свободнолокализованного в тропосфере микроволнового разряда в разрушении молекул фреонов, загрязняющих атмосферу. Рассмотрены реакции с участием отрицательных ионов кислорода и электронно-возбужденных кислородных атомов.

Показано, что при относительно малых удельных энергозатратах в разряд заметную роль в процессах разложения молекул фреона могут играть процессы диссоциативной перезарядки их на отрицательных молекулярных ионах кислорода.

В области же относительно высоких энерговыделений заметный вклад в разложение примеси фреона наряду с диссоциативным прилипанием электронов могут внести процессы тушения электронно-возбужденных атомов  $O(^1S)$  на молекулах фреона.

Молекулы фреонов относятся к числу наиболее опасных примесей в атмосфере, способствующих разрушению озонового слоя [1]. К тому же они чрезвычайно стойки к воздействию большинства химически активных веществ, так что их время жизни в нижних и средних слоях тропосферы составляет десятки лет. Все это обуславливает актуальность разработки вариантов активной очистки атмосферы от фреонов.

В работах [2,3] был предложен метод, основанный на возбуждении в тропосфере (на высотах  $H \leq 10-15$  км) неравновесных низкотемпературных разрядов, обладающий определенной избирательностью по отношению к фреонам. Избирательность обусловлена аномально большими значениями константы скорости диссоциативного прилипания электронов к молекулам фреонов

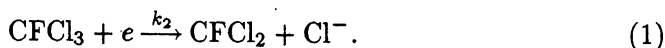
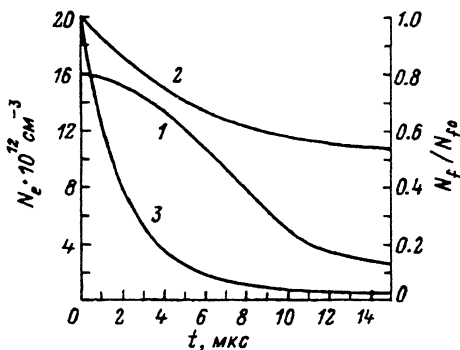


Рис. 1. Изменение во времени концентрации электронов в распадающейся плазме микроволнового газового разряда в воздухе.

$\lambda = 2.5$  см,  $I = 35$  кВт/см<sup>2</sup>,  $\tau = 30$  мкс,  $p = 150$  Тор; 1 — измеренная временная зависимость, 2 — расчетные величины концентрации F-12 в послеразрядной газовой среде, 3 — расчетные величины концентрации F-11 в послеразрядной газовой среде. Предполагается, что  $n_p^{(0)} = 3 \cdot 10^9$  см<sup>-3</sup>.



Здесь и ниже процесс принудительного разрушения фреоновой примеси в воздухе обсуждается на примере разрушения одной из ее компонент, а именно F-11 (CFCl<sub>3</sub>). Отсутствие порога у реакции (1) обеспечивает эффективность разрушения фреонов не только во время разряда, но и на всей послеразрядной стадии, пока в газе еще остаются электроны. Таким образом, роль газового разряда сводится лишь к созданию начальной концентрации электронов, а эффективность предлагаемого способа очистки определяется характером и скоростью гибели электронов в послеразрядный период.

При обсуждении технической реализации газоразрядного метода в качестве одного из наиболее перспективных рассматривался пробой атмосферы пучком (или системой пучков) мощного микроволнового излучения [2-4].

В экспериментах, проведенных в лабораторных условиях на установках, моделирующих воздействие мощными микроволновыми пучками на атмосферу [4-6], газоразрядная плазма распадается, как правило, существенно медленнее, чем это должно было бы происходить за счет прилипания электронов к кислороду или за счет рекомбинации электронов с комплексными ионами. В качестве примера на рис. 1 приведено характерное изменение электронов в послеразрядной плазме, полученное в работе [4]. Релаксация плазменного образования не только существенно замедлена по сравнению с прилипательной, но и имеет тенденцию к выходу на квазистационарный уровень. Здесь же на рис. 1 представлены расчетные кривые, описывающие динамику разложения молекул F-11 и F-12 (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) в предположении, что малая примесь этих веществ введена в разрядную область, релаксирующую по экспериментально определенному закону, и что основной механизм разрушения фреонов — диссоциативное прилипание. Как следует из рисунка, уже к 10 мкс можно ожидать практически полного разложения составляющей F-11 и около 50% составляющей F-12.

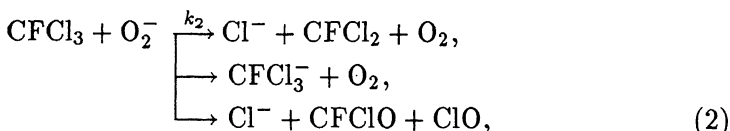
Однако прямо перенести этот обнадеживающий результат на предполагаемую атмосферную ситуацию невозможно. Дело в том, что один из параметров, характеризующий метод, — удельный энерговклад в плазменное образование (и опосредовано в воздух) в экспериментах ( $\sim 10^{-2} - 10^{-1}$  Дж/см<sup>3</sup>·атм) намного превышает величину, принятую в качестве экономически оправданной и рекомендуемой к реализации ( $\sim 10^{-4} - 10^{-5}$  Дж/см<sup>3</sup>·атм) [2,4]. Вопрос о том, сколь эффективно мо-

жет идти разложение фреонов при малых удельных энерговкладах, не затрагиваясь до последнего времени ни экспериментально, ни теоретически.

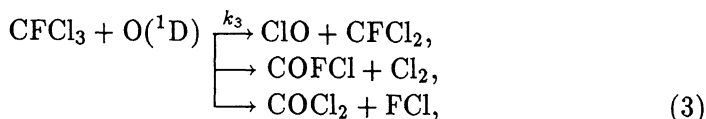
Мы намереваемся в настоящей работе провести анализ этой проблемы, исходя из наилучшего предположения о том, что аномально затянутый распад (причины проявления которого до сих пор неясны) характерен лишь для больших удельных энерговкладов, а при  $\epsilon \lesssim 10^{-4} - 10^{-5}$  Дж/см<sup>3</sup>·атм аномальность исчезает и характер релаксации соответствует теоретически предсказываемому. Вместе с тем, однако, представляется важным и поиск процессов, способных существенно замедлить распад плазмы и ускорить разрушение фреонов при высоких удельных энерговкладах.

В работах [2-4] в качестве основных элементарных процессов, приводящих к разрушению фреонов, рассматривались диссоциация прямым электронным ударом и уже отмеченное выше диссоциативное прилипание электронов к молекулам фреонов. На самом же деле в газовом разряде спектр процессов, разрушающих фреоны, может быть значительно шире за счет взаимодействия с метастабильными электронно-возбужденными атомами и молекулами кислорода и азота, а также с отрицательными ионами кислорода. К сожалению, константы большинства из этих реакций неизвестны. Поэтому в настоящем рассмотрении мы ограничимся лишь несколькими из большого числа потенциально возможных процессов разрушения фреона (приведенных, в частности, в работе [4]).

К числу реакций, разрушающих фреон и не включавшихся ранее в рассмотрение, относятся следующие два канала, характеризующиеся достаточно полными наборами экспериментальных данных: первый определяется реакциями перезарядки (в том числе и диссоциативной) отрицательных ионов O<sub>2</sub><sup>-</sup> на молекулах фреона [7]

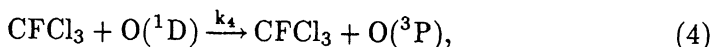


$k_2 = 7.6 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с; второй — реакциями тушения возбужденного атома кислорода O(<sup>1</sup>D) [8]



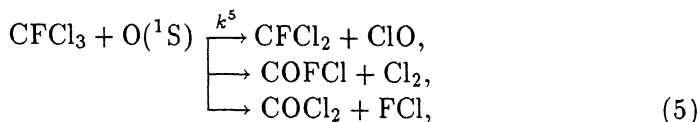
$k_3 = 1.93 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с.

Тушение может происходить также по следующему каналу:



$k_4 = 3.7 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с.

По аналогии с реакциями (3) разумно допустить, что возбужденное состояние  $O(^1S)$  также хорошо разрушает фреон F-11 по схеме



$k_5 \cong k_3$ .

В данной работе на основе численного моделирования кинетики импульсного СВЧ пробоя воздуха анализируется роль каналов (1)–(5) в разрушении примеси фреона. Цель расчетов — установить, каким образом эти реакции, не учитываемые в [2,3], смогут повлиять на эффективность разрушения фреонов как в области малых, так и относительно высоких энерговыделений.

Разряд считался однородным, так что рассмотрение ограничивалось фиксированной точкой пространства. Расчеты проводились при следующих условиях: концентрация нейтральных частиц  $n = 8.61 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , температура газа  $T = 233 \text{ K}$ , что соответствует высоте  $H = 10 \text{ км}$ , длина волны СВЧ излучения  $\lambda = 0.8 \text{ см}$ , концентрация молекул  $CFCl_3$   $n_F^{(0)} \simeq 1.3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ , начальная концентрация электронов  $n_{e0} = 1 \text{ см}^{-3}$ . Варьируемыми параметрами были среднеквадратичные значения напряженности электрического поля  $\langle E \rangle$  и длительности импульса излучения  $\tau$ . В одной серии вычислений менялась величина  $\langle E \rangle$  и, кроме того, считалось, что СВЧ излучение не проникает в глубь плазмы при достижении значения концентрации электронов  $n_e \simeq 0.1n_c$ , где  $n_c$  — критическая концентрация электронов для данной длины волны. Во второй серии при неизменной величине  $\langle E \rangle/n = 2.4 \cdot 10^{-15} \text{ В} \cdot \text{см}^2$  (что соответствует удвоенному пробойному значению напряженности поля в рассматриваемых условиях) варьировалась длительность импульса  $\tau$ . При этом вариации осуществлялись таким образом, что максимальная достижимая концентрация электронов всегда была меньше значения  $0.1n_c$ .

Расчеты проводились в рамках кинетической схемы неравновесного разряда в азотно-кислородных смесях, предложенной в работе [9]. Константы скоростей неупругих процессов взаимодействия электронов с частицами газа определялись путем свертки расчетной функции распределения электронов по энергии с соответствующими сечениями рассеяния. При этом сечения диссоциативного прилипания электронов к молекулам фреона брались из работы [10].

Результаты расчетов (доля разрушенных фреонов  $\delta = \Delta n_F/n_F^{(0)}$  и энергетическая цена разрушения одной молекулы фреона  $W_F$ ) представлены в табл. 1 и 2 для пяти вариантов: когда работает лишь один из каналов (1)–(5) и когда действуют все четыре канала. Характерные временные зависимости концентрации частиц  $CFCl_3$ ,  $e$ ,  $O_2^-$ ,  $O(^1D)$  и  $O(^1S)$  показаны на рис. 2.

Во всех рассмотренных режимах распад плазмы на относительно малых временах ( $t \lesssim 10^{-6} \text{ с}$ ) в основном обусловлен прилипанием электронов к молекулам кислорода. Кроме того, если максимальная достигаемая концентрация электронов  $n_{e_m}$  превышает  $10^{13} \text{ см}^{-3}$  (что наблю-

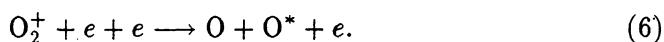
Таблица 1. Доля разрушенных фреонов  $\delta$ 

$E/N$ , Td	$\tau$ , нс	$\epsilon$ , Дж/см <sup>3</sup> /атм	Подключенные каналы				
			(1)	(2)	(3)	(4)	(1+2+3+4)
240	14.10	$1.23E-06$	$4.23E-05$	$7.51E-05$	$3.63E-08$	$2.99E-05$	$8.23E-04$
240	15.50	$1.18E-05$	$4.04E-04$	$6.57E-04$	$3.48E-07$	$2.86E-04$	$1.35E-03$
240	17.10	$1.56E-04$	$4.99E-03$	$8.86E-04$	$4.66E-06$	$3.67E-03$	$9.53E-03$
240	18.00	$6.66E-04$	$1.55E-02$	$1.29E-03$	$2.08E-05$	$1.42E-02$	$3.08E-02$
240	18.96	$3.16E-03$	$3.41E-02$	$2.33E-03$	$1.07E-04$	$4.91E-02$	$8.37E-02$
240	19.49	$7.41E-03$	$5.59E-02$	$2.61E-03$	$2.60E-04$	$8.30E-02$	$1.37E-01$
360	3.95	$3.16E-03$	$3.81E-02$	$2.59E-03$	$1.22E-04$	$4.81E-02$	$8.69E-02$
180	82.54	$1.87E-02$	$8.57E-02$	$2.21E-03$	$5.80E-04$	$1.18E-01$	$1.96E-01$

Таблица 2. Энергетическая цена разрушения фреонов  $W$  (эВ/мол.)

$E/N$ , Td	$\tau$ , нс	$\epsilon$ , Дж/см <sup>3</sup> /атм	Подключенные каналы				
			(1)	(2)	(3)	(4)	(1+2+3+4)
240	14.10	$1.23E-06$	$4.47E+07$	$2.52E+06$	$5.20E+10$	$6.32E+07$	$2.30E+06$
240	15.50	$1.18E-05$	$4.48E+07$	$2.76E+07$	$5.20E+10$	$6.34E+07$	$1.34E+07$
240	17.10	$1.56E-04$	$4.80E+07$	$2.70E+08$	$5.14E+10$	$6.53E+07$	$2.52E+07$
240	18.00	$6.66E-04$	$6.62E+07$	$7.96E+08$	$4.93E+10$	$7.19E+07$	$3.33E+07$
240	18.96	$3.16E-03$	$1.43E+08$	$2.09E+09$	$4.55E+10$	$9.90E+07$	$5.80E+07$
240	19.49	$7.41E-03$	$2.04E+08$	$4.36E+09$	$4.38E+10$	$1.37E+08$	$8.33E+07$
360	3.95	$3.16E-03$	$1.28E+08$	$1.88E+09$	$3.99E+10$	$1.01E+08$	$5.59E+07$
180	82.54	$1.87E-02$	$3.35E+08$	$1.30E+10$	$4.95E+10$	$2.44E+08$	$1.47E+08$

дается при значениях удельного энерговклада  $\epsilon \gtrsim 10^{-3}$  Дж/см<sup>3</sup>·атм), то на первый план выходит процесс трехчастичной электронно-ионной рекомбинации с участием электрона в качестве третьей частицы



На более поздней стадии ( $t \gtrsim 10^{-6}$  с) прилипательные потери электронов начинают компенсироваться процессами ассоциативного отлипания электронов от отрицательных ионов в результате столкновений с активными частицами (O, O<sub>3</sub>, N и т.д.) и релаксация электронной компоненты плазмы приобретает рекомбинационный характер. Уровень электронной концентрации, при котором происходит смена механизма распада, определяется плотностью активных частиц, т.е. в конечном счете удельным энерговкладом.

При  $\epsilon \gtrsim 5 \cdot 10^{-4}$  Дж/см<sup>3</sup>·атм этот уровень не превышает  $10^7$  см<sup>-3</sup> и рекомбинационная стадия релаксации не вносит значительного вклада в разрушение фреонов. При этом энергетическая цена развала молекул фреона  $W_F^{(1)}$ , соответствующая включению лишь одного канала диссоциативного прилипания (1), практически не зависит от  $\epsilon$  и определяется только параметром  $\langle E \rangle/n$ .

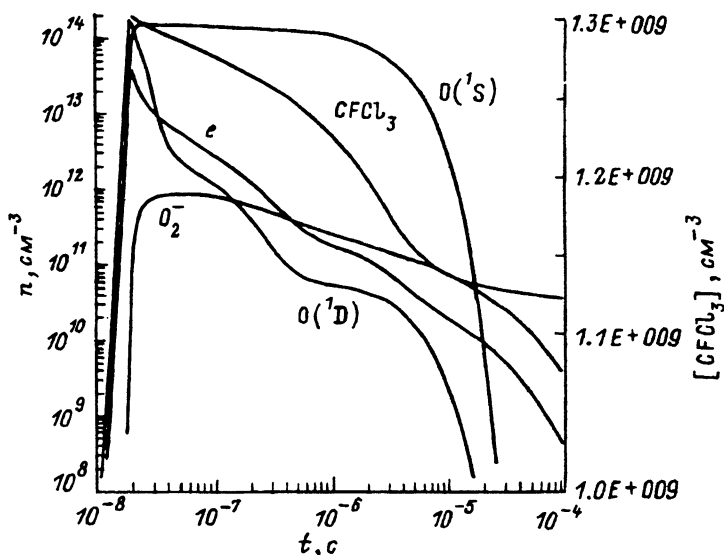


Рис. 2. Расчетное временное изменение компонент плазмы микроволнового разряда и фреонсодержащей воздушной среды (в течение микроволнового импульса и в распадающейся плазме).

$\lambda = 0.8$  см,  $\langle E \rangle / n = 2 \cdot 10^{-15}$  В·см,  $\tau = 19.5$  нс,  $H = 10$  км,  $n_F^{(0)} = 1.3 \cdot 10^9$  см $^{-3}$ .

Действительно, в этом случае концентрация электронов изменяется со временем по закону

$$n_e(t) = \begin{cases} n_{e0} e^{\nu_i t}, & t \lesssim \tau, \\ n_{e0} e^{\nu_i t} e^{-\nu_a(t-\tau)} \equiv n_{em} e^{-\nu_a(t-\tau)}, & t > \tau, \end{cases} \quad (7)$$

где  $\nu_i$  — эффективная частота ионизации во время разряда,  $\nu_a$  — частота трехчастичного прилипания электронов к молекулам кислорода на послеразрядной стадии. Тогда получаем

$$\varepsilon = \int_0^{\tau} \sigma_1 \langle E \rangle^2 n_e(t) dt \approx \sigma_1 \langle E \rangle^2 n_{em} / \nu_i, \quad (8)$$

$$\Delta n_F / n_F^{(0)} = \int_0^{\infty} k_1 n_e(t) dt = n_{em} \left( k_1^{(p)} / \nu_i + k_1^{(n)} / \nu_a \right), \quad (9)$$

где  $\sigma_1 \equiv \sigma / n_e$ ,  $\sigma$  — проводимость плазмы,  $k_1^{(p)}$  и  $k_1^{(n)}$  — значения константы скорости реакции (1) на разрядной и послеразрядной стадиях.

Таким образом, энергетическая цена разрушения фреона

$$W_F^{(1)} \equiv \varepsilon / \Delta n_F = \sigma_1 \langle E \rangle^2 / n_F \left( k_1^{(p)} / \nu_i + k_1^{(n)} / \nu_a \right) \nu_i \quad (10)$$

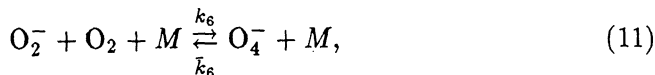
в предположении, что  $\langle E \rangle = \text{const}$ , не зависит от  $\varepsilon$ . С ростом энерговклада повышается уровень электронной концентрации, начиная с

которого распад приобретает рекомбинационный характер, наиболее благоприятный для разрушения фреонов [2<sup>-4</sup>]. Однако в такой ситуации на ранней послеразрядной стадии резко нарастают потери электронов, обусловленные быстрым процессом трехчастичной рекомбинации (6). Поэтому энергетическая цена разрушения фреонов  $W_F^{(1)}$  не убывает, как того можно было бы ожидать, а, напротив, возрастает (табл. 2).

Как следует из табл. 1, атомы кислорода в состоянии  $^1D$  являются чрезвычайно неэффективными с точки зрения разрушения фреонов. Объясняется это быстрым тушением частиц  $O(^1D)$  на молекулах  $N_2$  и  $O_2$ . Значительно лучше проявляют себя с этой точки зрения атомы  $O(^1S)$ . Более того, в сделанном нами предположении, что  $k_5 \approx k_3$ , тушение атомов  $O(^1S)$  на молекулах фреона оказывается главным каналом разрушения фреонов при  $\varepsilon > 10^{-3}$  Дж/см<sup>3</sup>·атм. Преимущество этого процесса по сравнению с реакцией диссоциативного прилипания (1) связано с тем, что общая частота тушения  $O(^1S)$  на частицах газа примерно в 30 раз меньше частоты прилипания электронов.

В области значений энерговклада  $\varepsilon < 10^{-4}$  Дж/см<sup>3</sup>·атм на первый план выходят реакции перезарядки отрицательного иона  $O_2^-$  на молекуле фреона (2). Отличительной чертой этого процесса является очень слабая зависимость доли разрушенного фреона от удельного энерговклада. Такая зависимость может быть получена аналитически.

В самом деле при малом удельном энерговкладе основными отрицательными ионами являются частицы  $O_2^-$  и  $O_4^-$ , основными положительными ионами частицы  $O_4^+$  [11], причем ионы  $O_2^-$  и  $O_4^-$  находятся в равновесии, которое обусловлено протеканием взаимно обратных реакций



$k_6 = 3.5 \cdot 10^{-31} (300/T)$ , см<sup>6</sup>/с;  $\bar{k}_6 = 10^{-10} \exp(-1044/T)$ , см<sup>3</sup>/с [9].

Концентрации  $n_{O_2^-}$  и  $n_{O_4^-}$  связаны соотношением

$$n_{O_2^-} / n_{O_4^-} = \bar{k}_6 / k_6 n_{O_2}, \quad (12)$$

так что  $n_{O_2^-} = \xi n_{(-)}$ , где  $n_{(-)} = n_{O_2^-} + n_{O_4^-}$ , а  $\xi = (1 + n_{O_2} k_6 / \bar{k}_6)^{-1} \approx 0.53$ .

Запишем динамическое уравнение для концентрации  $n_{(-)}$ , учитывающее процессы ионной рекомбинации и перезарядки на фреоне (при этом для упрощения считается, что константа скорости рекомбинации  $k_r$  одинакова для любой пары положительных и отрицательных ионов)

$$dn_{(-)}/dt = -k_r n_{(-)} n_{O_4^+} - \xi k_2 n_{(-)} n_F. \quad (13)$$

Учитывая, что  $n_{O_4^+} = n_0^{(+)} / (1 + k_r n_0^{(+)} t)$ , где  $n_0^{(+)} = n_{O_4^+}(0) \cong n_{em}$ , получим

$$-d \ln n_{(-)}/dt = k_r n_0^{(+)} / (1 + k_r n_0^{(+)} t) + \xi k_2 n_F. \quad (14)$$

Решение этого уравнения с начальным условием  $n_{(-)}(0) \simeq n_0^{(+)}$  и в предположении, что  $n_F \simeq n_F^{(0)}$ , дает

$$n_{(-)}(t) = \frac{e^{-\xi k_2 n_F^{(0)} t}}{1 + k_z n_0^{(+)} t} n_0^{(+)}. \quad (15)$$

Тогда относительная доля разрушенного фреона равна

$$\delta_{(2)} = \Delta n_F^{(2)} / n_F^{(0)} = \xi k_2 \int_0^{\infty} n_{(-)} dt = \xi k_2 / k_r \int_0^{\infty} \frac{e^{-t} dt}{t + \xi k_2 n_F^{(0)} / k_r n_0^{(+)}}. \quad (16)$$

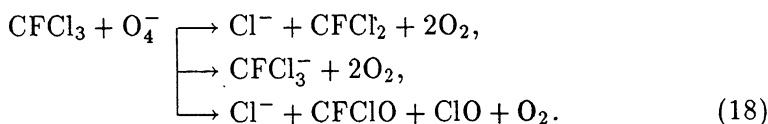
При выполнении условия  $k_r n_0^{(+)} / \xi k_2 n_F^{(0)} \gg 1$  последний интеграл в (16) можно заменить его асимптотическим выражением. В результате получаем

$$\delta_2 \simeq \xi k_2 / k_r \left[ \ln \left( k_r n_0^{(+)} / \xi k_2 n_F^{(0)} \right) - 0.5772 \right]. \quad (17)$$

Подстановка в формулу (17) значений параметров  $\xi$ ,  $k_2$  и эффективной константы скорости ион-ионной рекомбинации, учитывающей двух- и трехчастичные процессы ( $k_r \simeq 3.7 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/с) при  $n^{(+)} / n_F^{(0)} \sim 1$  дает  $\delta_{(2)} \simeq 9 \cdot 10^{-4}$ . Найденное значение величины  $\delta_{(2)}$  достаточно хорошо согласуется с результатами численных расчетов (табл. 1).

Некоторая немонотонность расчетной зависимости  $\delta_2(n_0^{(+)})$  обусловлена влиянием процессов перезарядки ионов  $O_2^-$  на частицах  $O$  и  $O_3$ , которые не учитывались при выводе формулы (17).

Отметим, что наряду с реакциями (2), энергетически разрешенными, являются также аналогичные процессы с участием иона  $O_4^-$



Суммарная константа скорости этих процессов неизвестна. Если предположить, что она равна константе скорости  $k_2$ , то вывод формулы (17) сохраняет свою силу. При этом величину  $\xi$  следует принять равной единице. В рассматриваемых условиях это может дать примерно двухкратное увеличение доли разрушенных фреонов  $\delta_{(2)}$ .

Как следует из (17), величина  $\delta_{(2)}$  лишь логарифмически зависит от максимальной концентрации положительных ионов (а значит, и от удельного энерговыклада) в широком диапазоне значений величины  $n_0^{(+)}$ :  $n_0^{(+)} \gg n_F^{(0)} \xi k_2 / k_r \approx 10^{-4} n_F^{(0)}$ . Отсюда видно, что, задавая достаточно малую величину удельного энерговыклада, можно достичь весьма



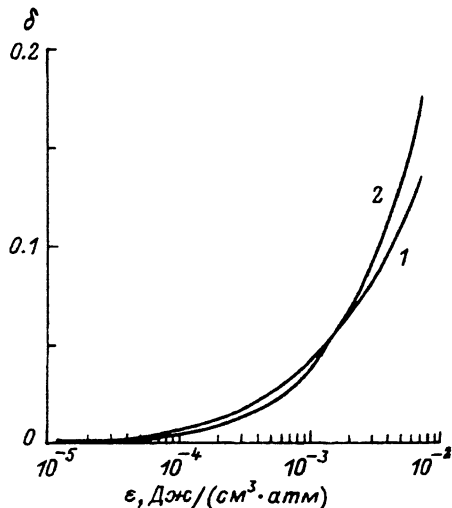


Рис. 3. Расчетная зависимость доли разрушенных молекул фреона  $\delta$  от удельного энерговклада в микроволновый разряд.

низкой цены разрушения фреона в пределе равной цены образования электронной пары.

В условиях, когда после пробивающего микроволнового импульса воздух обрабатывается вторым микроволновым импульсом меньшей амплитуды  $E_2$  и большей длительности  $\tau_2$ , эффективность разрушения фреонов в реакции диссоциативного, прилипания (1) может быть заметно увеличена. Роль второго импульса здесь сводится в основном к подогреву электронной компоненты плазмы (а значит, к замедлению скорости рекомбинационной гибели электронов). Спад константы скорости реакции (1) с ростом амплитуды поддерживающего поля накладывает ограничения сверху на величину  $E_2$ . Для рассматриваемого случая оптимальное значение параметра  $\langle E_2 \rangle / n$  оказывается равным  $\approx 2.5 \cdot 10^{-17} \text{ В} \cdot \text{см}^2$ . Импульс с такой интенсивностью практически не приводит к дополнительной наработке атомов  $O(1D)$  и  $O(1S)$ . Поэтому, учитывая малость вклада канала (2) в общее разрушение фреонов при  $\epsilon \gtrsim 10^{-4} \text{ Дж/см}^3 \cdot \text{атм}$ , можно заключить, что второй импульс влияет в основном на эффективность первого канала. На рис. 3 даны зависимости  $\delta(\epsilon)$ , полученные для условий, когда после пробоя воздуха происходит свободный распад плазмы (кривая 1) и после пробоя воздуха действует поддерживающий импульс (кривая 2), характеризующийся параметрами  $\tau_2 = 100 \text{ мкс}$  и  $\langle E_2 \rangle / n = 2.4 \cdot 10^{-17} \text{ В} \cdot \text{см}^2$ . Как следует из рисунка, при малых энерговкладах ( $\epsilon \lesssim 10^{-3} \text{ Дж/см}^3 \cdot \text{атм}$ ) второй импульс оказывает на процесс разрушения фреонов влияние, обратное ожидавшемуся. Объясняется такой эффект увеличением на послепробойной стадии разряда константы скорости трехчастичного прилипания электронов к молекуле  $O_2$  с включением слабого электрического поля.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что в области малых энерговкладов (экономически оправданных с точки зрения глобальной очистки атмосферы) может проявиться новый, не учитываемый ранее канал, разложение фреонов — диссоциативная перезарядка

на них отрицательных молекулярных ионов кислорода. При этом благоприятным может оказаться режим облучения выделенной области атмосферы с четным числом сверхкоротких СВЧ импульсов с суммарным энерговыделением, не превосходящим  $\sim 10^{-5}$  Дж/см<sup>3</sup> · атм.

В области же относительно высоких энерговыделений (бóльших или порядка  $10^{-3}$  Дж/см<sup>3</sup> · атм), как следует из расчетов, заметный вклад в разложение примеси фреона наряду с диссоциативным прилипанием электронов к фреону могут внести процессы тушения электронно-возбужденных атомов O(<sup>1</sup>S) на молекулах фреона.

Проведенные расчеты могут быть непосредственно сопоставлены с модельными экспериментами, проводимыми в смеси азот-кислород-фреон. Однако если речь идет о натуральной реализации, то необходимы дальнейшие уточнения, сопряженные с усложнением расчетной схемы. К числу очевидных проблем, решение которых представляется необходимым, следует отнести, в частности, проблему перезарядки ионов O<sub>2</sub><sup>-</sup> на электроотрицательных примесях, присутствующих в реальной атмосфере (озон, окислы азота и т.д.). Перезарядка на этих примесях, как конкурирующий процесс, может заметным образом снизить эффективность диссоциативной перезарядки при взаимодействии O<sub>2</sub><sup>-</sup>-фреон.

Чрезвычайно важной может оказаться и проблема гидратации ионов O<sub>2</sub><sup>-</sup>, приводящей к существенному снижению реактивности их по отношению к молекулам фреонов [7]. Анализ процессов гидратации в послеразрядной плазме представляется также необходимым при построении плазмохимической модели воздействия микроволнового разряда на тропосферу.

Авторы благодарят Г.А.Аскарьяна, Г.М.Батанова, С.И.Грицинина за полезные обсуждения.

Работа поддержана грантом Российского Фонда фундаментальных исследований (проект № 93-02-16918).

#### Список литературы

- [1] Столарски Р.С. // В мире науки. 1988. № 3. С. 6–13.
- [2] Аскарьян Г.А., Батанов Г.М., Бархударов А.Э. и др. // Физика плазмы. 1992. Т. 18. № 9. С. 1198–1210.
- [3] Аскарьян Г.А., Батанов Г.М., Бархударов А.Э. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55. Вып. 9. С. 500–504.
- [4] Askaryan G.A., Batanov G.M., Gritsinin S.I. et al. // Comments on Plasma Phys. Controlled Fusion. In press.
- [5] Витарев А.Л., Иванов О.А., Степанов А.Н. // Физика плазмы. 1984. Т. 10. С. 792.
- [6] Куликов В.Н., Мицук В.Е. // РиЭ. 1989. Т. 34. № 10. С. 2129–2134.
- [7] Fehsenfeld F.C., Crutzen P.J., Schmeltekopf A.L. et al. // J. Geophys. Res. 1976. Vol. 81. N 24. P. 4454–4460.
- [8] Aktinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1992. Vol. 21. N 6. P. 1125–1568.
- [9] Kossyi I.A., Kostinsky A.Yu., Matveyev A.A., Silakov V.P. // Plasma Sources. Sci. Technol. 1992. Vol. 1. N 3. P. 207–220.
- [10] Mc Corkle D.L., Christodoulides A.A., Christophorou S.G., Szamrej J. // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72. P. 4049–4057.
- [11] Смирнов Б.М. Комплексные ионы. М.: Наука, 1983.