

04;09;12

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ФРЕОНА В РАСПАДАЮЩЕЙСЯ ПЛАЗМЕ НАНОСЕКУНДНОГО СВЧ РАЗРЯДА

© А.Л.Визарев, А.М.Горбачев, О.А.Иванов, В.А.Исаев,
Н.Г.Колганов, А.Л.Кольско, М.М.Офицеров

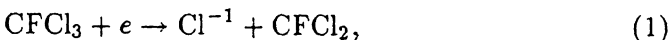
Институт прикладной физики РАН,
603600 Нижний Новгород, Россия
(Поступило в Редакцию 23 мая 1995 г.)

Представлены экспериментальные результаты исследований распада плазмы наносекундного СВЧ разряда, создаваемого мощным излучением 8-миллиметрового диапазона длин волн в области давлений воздуха $p = 4-60$ Тор. Установлено, что при высоких давлениях ($p = 30-60$ Тор) распад плазмы протекает в две стадии (быстрая и медленная), соответствующие экспоненциальному уменьшению электронной концентрации от времени с различной частотой потерь. Предложены теоретические модели распада плазмы, объясняющие скорость гибели заряженных частиц на этих стадиях. На основании экспериментально установленной скорости распада плазмы определена эффективность разрушения фреона с помощью наносекундного СВЧ разряда в тропосфере на высотах 15-30 км. Определена пороговая концентрация фреона в воздухе, выше которой происходит его быстрое разрушение в процессах диссоциативного прилипания электронов. Также продемонстрирована возможность разрушения фреонов при их низком содержании, но в этом случае обнаруженный в эксперименте быстрый распад плазмы повышает энергозатраты на удаление одной молекулы фреона в несколько раз.

Введение

В настоящее время активно обсуждается экологическая проблема разрушения озонового слоя Земли. Локальное уменьшение количества озона (появление озоновых "дыр") связывается с антропогенным загрязнением атмосферы и прежде всего хлорфторуглеродами (фреонами) [1,2]. Для решения проблемы осуществляется ограничение, а в будущем и исключение использования долгоживущих фреонов в технических целях. Однако даже при полном отказе от производства фреонов проблема не будет решена сразу, поскольку накопленные в настоящее время на низких высотах в атмосфере фреоны еще долго будут диффундировать на высоты озонового слоя и разрушать его. Поэтому в настоящее время предлагаются различные методы очистки атмосферы от фреонов [3-6].

Один из предлагаемых способов [5] основывается на использовании импульсного СВЧ разряда, создаваемого в атмосфере с помощью, например, двух волновых пучков, формируемых наземными антеннами. Интенсивность СВЧ излучения в области пересечения пучков на заданной высоте превышает пороговый уровень для пробоя воздуха. Такой свободно локализованный разряд в зависимости от длины волны СВЧ излучения создает в атмосфере плазму с электронной концентрацией в диапазоне $N_e = 10^{10} - 10^{13} \text{ см}^{-3}$. После СВЧ импульса на стадии распада плазмы холодные электроны избирательно разрушают молекулы фреона за счет высокой скорости процесса диссоциативного прилипания. Например, для фреона-11 (CFCl_3) и фреона-12 (CF_2Cl_2) это реакции



Сечения прилипания электронов к этим молекулам в процессах (1) и (2) имеют максимум при малых энергиях электронов $T_e \leq 0.06 \text{ эВ}$ [7]. Как отмечалось в работе [5], высокие константы скорости диссоциативного прилипания к фреону связаны с тем, что энергия сродства электрона к атому хлора ($\epsilon_a = 3.8 \text{ эВ}$) превышает энергию диссоциации молекул фреона ($\epsilon_d = 3.3 - 3.5 \text{ эВ}$). Для основной электроотрицательной составляющей атмосферы (кислорода) это соотношение обратное, поэтому для диссоциативного прилипания электронов к молекулам кислорода существует энергетический порог порядка 4 эВ, что делает этот процесс для тепловых электронов маловероятным. Этот факт и обеспечивает избирательность воздействия холодных электронов на фреоны. Осуществлять СВЧ разряд предполагается на низких высотах $H = 10 - 20 \text{ км}$ (ниже озонового слоя), где продукты разрушения фреонов будут вступать в химические реакции и в дальнейшем вымываться дождями. Такова, кратко, идея метода [5].

Очевидно, что эффективность очистки (число разрушенных молекул фреона) этим методом существенным образом зависит от скорости распада разрядной плазмы. Так, процессы гибели электронов, не связанные с прилипанием к фреону (электрон-ионная рекомбинация и трехтельное прилипание электронов к молекулам кислорода), приводят к снижению эффективности очистки. Особенно важно добиться медленного распада плазмы при низком содержании фреонов и высоком давлении воздуха, когда частота диссоциативного прилипания электронов к молекулам фреона ν_{af} много меньше частоты трехтельного прилипания к кислороду ν_{a3} .

Проведенные ранее исследования СВЧ разряда микросекундной длительности [8-10] показали, что медленный рекомбинационный распад плазмы в воздухе может быть реализован при высоких удельных энерговкладах (энергиях, затраченных на создание разряда в пересчете на одну молекулу, в диапазоне $W = 0.1 - 1 \text{ эВ}$ на молекулу). Рекомбинационный распад объясняется процессами отлипания электронов от отрицательных ионов кислорода при соударениях с активными (для процесса отлипания) частицами, образующимися в разряде. В то же время в обсуждаемом методе очистки СВЧ разряд рассматривается в основном как источник электронов, поэтому предусматривают-

ся такие параметры СВЧ излучения, при которых на ионизацию газа (создание электрон-ионных пар) будет тратиться основная доля СВЧ энергии. Согласно результатам работы [11], такие условия реализуются при пробое газа СВЧ излучением наносекундной длительности при напряженности E и круговой частоте ω электрического поля

$$E = (5-7) \cdot E_k, \quad \omega = \nu, \quad (3)$$

где $E_k = 30p(1 + \omega^2/\nu^2)^{1/2}$ (В/см) — критическое поле, при котором частота ионизации ν_i равна частоте диссоциативного прилипания ν_a электронов к молекулам кислорода; ν — эффективная частота столкновений электронов с молекулами; p — давление воздуха в торах.

Проведенные на основании соотношений (3) оценки показывают, что для пробоя воздуха излучением 8-миллиметрового диапазона длин волн на высоте $H = 20$ км в области пересечения двух волновых пучков, формируемых передающими антеннами диаметром 50 м и расположенными на расстоянии 30 км, импульсная мощность в каждом пучке должна превышать уровень $P = 15$ ГВт. При оценке считалось, что длительность импульса равна времени СВЧ пробоя воздуха $\tau_u = 4$ нс. При этом в разрядной плазме будет достигаться малый удельный энерговыдел: $10^{-5} - 10^{-4}$ Дж/см³ или $10^{-4} - 10^{-3}$ эВ на молекулу. При таком энерговыделе плотность активных частиц, созданных в течение СВЧ импульса, может быть недостаточной для достижения рекомбинационного распада плазмы в воздухе.

Следует отметить, что распад плазмы наносекундного СВЧ разряда в воздухе (при малых удельных энерговыделах) до сих пор неизучен. В настоящей работе представлены экспериментальные результаты исследований распада плазмы такого разряда. Определены скорости распада плазмы при различных давлениях газа, соответствующих высотам 15–35 км. Полученные результаты позволили рассчитать число разрушенных молекул фреона (при невысокой их доле на уровне $10^{-9} - 10^{-8}$) в воздушной плазме, распадающейся по экспериментально установленному закону, предполагая, что основным механизмом разрушения фреонов является диссоциативное прилипание.

Методика и условия эксперимента

В проведенных экспериментах в качестве источника электромагнитного излучения использовался релятивистский карсинотрон 8-миллиметрового диапазона длин волн ($\lambda = 0.8$ см) [12], генерирующий СВЧ импульсы мощностью $P \simeq 10$ МВт, длительностью $\tau_u = 5$ нс и с частотой повторения $F = 1$ Гц (рис. 1). Излучение направлялось внутрь вакуумной камеры диаметром 40 см и длиной 100 см. Камера откачивалась, а затем наполнялась воздухом или кислородом до давлений $p = 4-90$ Тор. Разряд зажигался в фокусе цилиндрического зеркала (радиус кривизны 16 см) и имел форму однородного цилиндра с диаметром $\sim 0.3-0.5$ см и длиной ~ 20 см. Напряженность электрического поля в фокусе волнового пучка достигала $E \approx 20$ кВ/см. При энергии в СВЧ импульсе, равной $W = P \cdot \tau_u = 5 \cdot 10^{-2}$ Дж, и объеме плазмы $V \simeq 10$ см³ удельный энерговыдел в зависимости от давления воздуха составлял $10^{-3} - 10^{-1}$ эВ на молекулу.

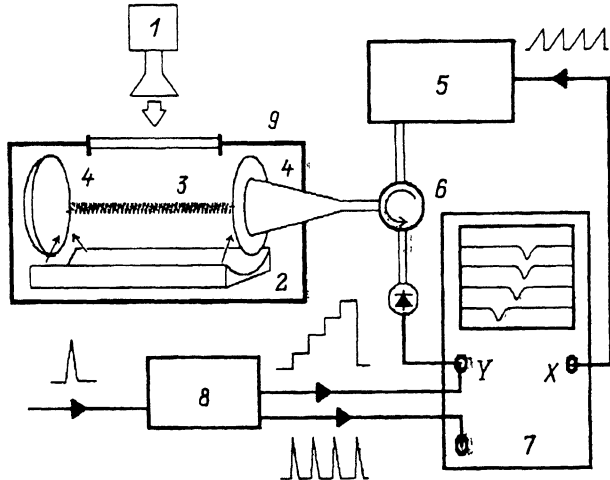


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 — релятивистский карсинотрон, 2 — цилиндрическое зеркало, 3 — разрядная плазма, 4 — открытый резонатор, 5 — диагностический микроволновый генератор, 6 — циркулятор, 7 — осциллограф, 8 — блок вертикального смещения и синхронизации, 9 — вакуумная камера.

Электронная концентрация в распадающейся плазме измерялась резонаторным методом [13] с помощью открытого резонатора с круглыми сферическими зеркалами. Параметры резонатора были следующие: диаметр зеркал 16 см, радиус кривизны отражающих поверхностей 15 см и расстояние между зеркалами 26 см. Резонатор размещался в вакуумной камере таким образом, что разряд зажигался вдоль его оси (рис. 1). В резонаторе возбуждался основной тип колебаний TEM_{00q} на длине волны $\lambda = 0.8$ см. Из известных способов возбуждения открытого резонатора для повышения чувствительности метода нами было выбрано перфорированное зеркало. Возбуждение осуществлялось системой из конического рупора и линзы. Перфорация на зеркале состояла из квадратной сетки отверстий связи [8]. Такая конструкция резонатора обеспечивала возбуждение основной моды TEM_{00q} без возбуждения мод высокого порядка. Добротность холодного (без плазмы) резонатора равнялась $Q_0 \approx 3 \cdot 10^4$.

Зондирование плазмы осуществлялось в режиме многократного сканирования частоты микроволнового генератора [8,14] в течение 100 мкс после мощного СВЧ импульса с периодом следования зон генерации 10 мкс. Перестройка частоты микроволнового генератора осуществлялась пилообразными импульсами генератора развертки осциллографа. Зоны генерации микроволнового генератора наблюдались в отраженном от резонатора сигнале. На каждой зоне генерации была видна перевернутая резонансная кривая резонатора без плазмы. При образовании плазмы в резонаторе резонансные кривые смещались в соответствии со значениями плотности плазмы N_e в различные моменты времени. По осциллограммам сдвига резонансных кривых на зонах генерации прослеживался ход изменения N_e в течение 100 мкс. Для подробного измерения N_e на начальной стадии распада старт следования зон генерации регулировался относительно начала разряда от импульса к импульсу.

Как известно, при концентрации электронов N_e меньше критической N_{c0} для зондирующей волны ($N_{c0} = m\omega^2/4\pi e^2$) и при малой расстройке резонатора по сравнению с разностью частот двух соседних типов колебаний сдвиг резонансной частоты резонатора Δf определяется в первом приближении теории возмущений [13]

$$\Delta f/f_0 = (2(1 + \nu^2/\omega^2))^{-1} \left(\int_{V_{pl}} N_e E_q^2 dV \right) / \left(N_{e0} \int_{V_r} E_q^2 dV \right), \quad (4)$$

где $\omega = 2\pi f_0$, f_0 — собственная частота резонатора, V_r и V_{pl} — объемы резонатора и плазмы соответственно, E_q — напряженность электрического поля возбуждаемой моды резонатора.

Для вычисления электронной концентрации размеры плазмы находились по интегральным фотографиям разряда, сделанным одновременно в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. При обработке экспериментальных данных пространственное распределение плазмы считалось однородным вдоль оси резонатора, а радиальное распределение аппроксимировалось в виде

$$N_e = N_{em} \exp(-r^2/r_p^2), \quad (5)$$

где характерная величина спадаания электронной концентрации r_p находилась по размерам области светимости плазмы.

Соотношение, связывающее N_{em} со сдвигом Δf , находилось из уравнения (4), учитывая (5) и известное распределение поля в резонаторе для моды TEM_{00q} [15].

Резонаторный метод обладал высокой чувствительностью. В эксперименте наименьшая измеряемая электронная концентрация составляла $N_{e\min} = 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$.

В первом приближении теории возмущений можно также определить изменение добротности $\Delta(1/Q)$ резонатора в случае малых дифракционных потерь в присутствии плазмы. Из соотношения для $\Delta(1/Q)$ [13] определялась эффективная частота столкновений электронов в плазме ν

$$\nu(t) = \pi f_0 (f_0/\Delta f(t)) (Q^{-1}(t) - Q_0^{-1}), \quad (6)$$

где Q и Q_0 — добротность резонатора с плазмой и без плазмы соответственно.

В нашем эксперименте по величине ν оценивалось изменение электронной температуры T_e во времени сразу после окончания мощного СВЧ импульса.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

1) Р а с п а д п л а з м ы в к и с л о р о д е. Экспериментальное исследование распада плазмы проводилось в воздухе, в смеси воздуха с фреоном и кислороде. Кислород использовался на начальном этапе исследований, так как процесс распада плазмы в нем достаточно легко интерпретировался и это способствовало пониманию процессов, определяющих распад плазмы в воздухе (в газе более сложного состава).

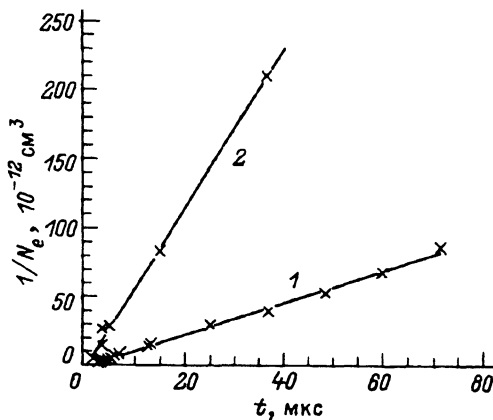


Рис. 2. Зависимость обратной электронной концентрации от времени при различных давлениях кислорода. p , Тор: 1 — 10, 2 — 60.

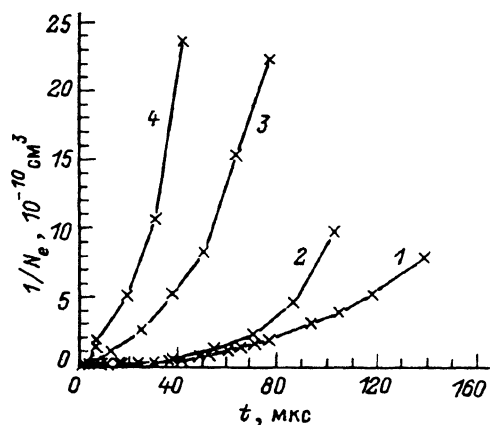


Рис. 3. Зависимость обратной электронной концентрации от времени при различных давлениях воздуха. p , Тор: 1 — 4, 2 — 10, 3 — 30, 4 — 60.

На рис. 2 приведены зависимости величины обратной концентрации электронов от времени после наносекундного СВЧ разряда при давлениях кислорода $p = 10$ и 60 Тор. Из графиков видно, что в обоих случаях зависимость N_e^{-1} от времени является линейной. Это означает, что распад плазмы определяется эффективной двухтельной рекомбинацией, а не прилипанием электронов. Считая, что уравнение для концентрации электронов имеет вид

$$dN_e/dt = -\alpha_{\text{eff}} N_e^2, \quad (7)$$

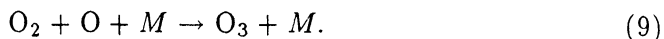
по наклону прямой $N_e^{-1}(t)$ найдем эффективный коэффициент рекомбинации, который равен $\alpha_{\text{эксн}} = 1.2 \cdot 10^{-6}$ и $7 \cdot 10^{-6}$ $\text{см}^3/\text{с}$ для давлений кислорода $p = 10$ и 60 Тор соответственно. Измерения N_e проводились спустя 4–5 мкс после мощного СВЧ импульса (рис. 2) в условиях установившегося равновесия $T_e = T_{\text{газа}}$, когда прилипание электронов определяется трехчастичным процессом. В кислороде при оценках и расчетах частота трехтельного прилипания электронов принималась равной $\nu_{\text{аз}} = 3 \cdot 10^3 p^2$ [16].

Сильное замедление скорости распада плазмы в кислороде в области давлений, где трехчастичное прилипание электронов к молекулам кислорода должно обеспечивать характерное время спада N_e , много меньше наблюдаемого в эксперименте, можно объяснить тем, что гибель электронов определяется результирующим эффектом прилипания и отлипания [8–10]. В результате образования в разряде большого числа атомарного кислорода столкновения отрицательных ионов кислорода O_2^- с ними приводили к эффективному отлипанию электронов.

Из других проведенных нами на описанной установке экспериментов известно [17], что в наносекундном разряде эффективно происходит процесс диссоциации молекул кислорода O_2 электронным ударом



Образованный атомарный кислород затем преобразуется в озон в реакции



Атомы кислорода являются основными активными частицами, участвующими в реакциях отлипания электронов от отрицательных ионов O_2^- в течение наблюдаемого распада плазмы 100 мкс после СВЧ импульса $[8-10]$,



Частота отлипания зависит от плотности активных частиц N^* (атомов кислорода) $\nu_d(c^{-1}) = k_{d1} \cdot N^*$, где константа отлипания в процессе (10) равна $k_{d1} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ [18]. Плотность атомарного кислорода, генерируемого за один СВЧ импульс, определялась из измерений концентрации озона по поглощению излучения ртутной лампы в полосе Хартли $\lambda = 253.7 \text{ нм}$ [17]. Концентрация атомов кислорода в объеме разряда равнялась $N^* = 3 \cdot 10^{14}$ и 10^{15} см^{-3} при давлениях газа $p = 10$ и 60 Тор соответственно.

Сравним экспериментальные значения $\alpha_{\text{экср}}$ с расчетными, предполагая, что плотность электронов уменьшается по рекомбинационному закону

$$N_e(t) = N_{ek}/(1 + \alpha_{\text{эф}} N_{ek} t) \quad (11)$$

с эффективным коэффициентом рекомбинации [19]

$$\alpha_{\text{эф}} = \alpha_{ei} + \beta_1 \cdot (\nu_{a3}/\nu_d), \quad (12)$$

где α_{ei} и β_1 — коэффициенты электрон-ионной и ион-ионной рекомбинации, N_{ek} — электронная концентрация в плазме к моменту окончания ионизирующего импульса.

Коэффициент α_{ei} принимался равным $\alpha_{ei} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$ [20]. Константа скорости тройной ион-ионной рекомбинации предполагалась равной $\beta_1 = 7 \cdot 10^{-9} p \text{ см}^3/\text{с}$ [16]. Подставляя величины констант в формулу (12), получаем значения эффективного коэффициента рекомбинации $\alpha_{\text{эф}} = 1.1 \cdot 10^{-6}$ и $10^{-5} \text{ см}^3/\text{с}$ для $p = 10$ и 60 Тор соответственно, которые находятся в хорошем согласии с найденными из эксперимента.

Таким образом, в наносекундном разряде в кислороде из-за высокой концентрации атомов кислорода (активных частиц) прилипание компенсируется отлипанием и распад плазмы становится рекомбинационным, продолжительность его сильно увеличивается по сравнению с прилипательным распадом.

2) Р а с п а д п л а з м ы в в о з д у х е. Распад плазмы в воздухе носил более сложный характер. Экспериментальные результаты исследования распада плазмы в воздухе приведены на рис. 3-7. На рис. 3 представлены зависимости обратной электронной концентрации от времени для различных давлений $p = 4, 10, 30$ и 60 Тор . Зависимость $N_e^{-1}(t)$ отличается от линейной, т.е. распад не является чисто рекомбинационным, как должно было бы следовать из модели, достаточно хорошо объясняющей результаты экспериментов в кислороде. Из графиков рис. 3 видно, что на начальном этапе скорость распада плазмы сильно зависит от давления воздуха, поэтому объяснение распада плазмы проведем для низких ($p = 4-10 \text{ Тор}$) и

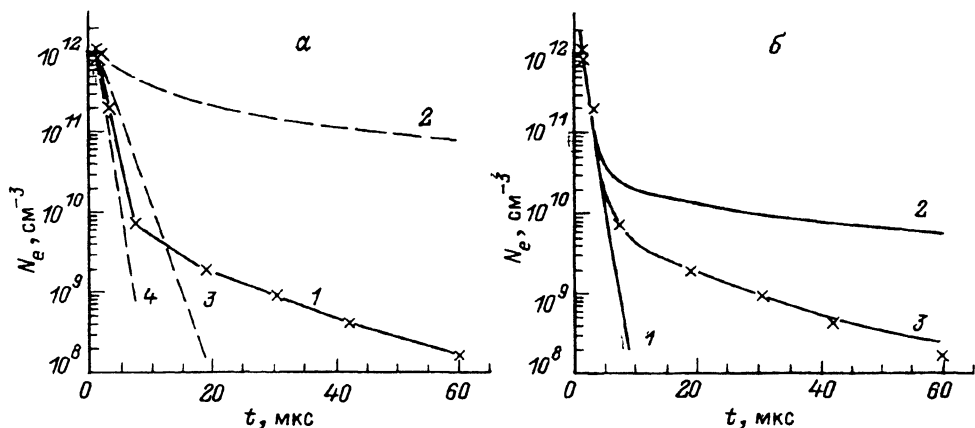


Рис. 4. а — зависимость электронной концентрации от времени при давлении воздуха $p = 60$ Тор: 1 — эксперимент; 2-4 — расчетные кривые распада плазмы, определяемого электрон-ионной рекомбинацией, трехтелным и диссоциативным прилипанием соответственно; б — рассчитанные зависимости электронной концентрации при давлении воздуха $p = 60$ Тор: 1, 2 — без учета и с учетом процесса отлипания электронов соответственно; 3 — с учетом образования комплексных отрицательных ионов и отлипания электронов; х — эксперимент.

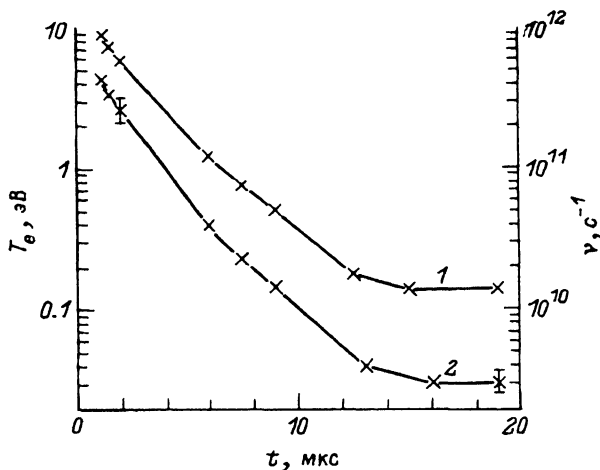


Рис. 5. Зависимости частоты столкновений (1) и температуры (2) электронов от времени в распадающейся плазме наносекундного СВЧ разряда при давлении воздуха $p = 60$ Тор.

высоких ($p = 30-60$ Тор) давлений отдельно. Сравним полученные результаты с известными процессами, которые могут определять распад плазмы — с диссоциативным и трехчастичным прилипанием, а также электрон-ионной рекомбинацией.

На рис. 4, а представлены экспериментальные результаты при давлении воздуха $p = 60$ Тор. Кроме экспериментальных данных (кривая 1) здесь также приведены расчетные кривые распада плазмы при начальной концентрации электронов после СВЧ импульса такой же, как и в эксперименте, и при различных определяющих распад плазмы процессах: за счет только электрон-ионной рекомбинации (кривая 2), или трехтелного (кривая 3), или диссоциативного (кривая 4) прили-

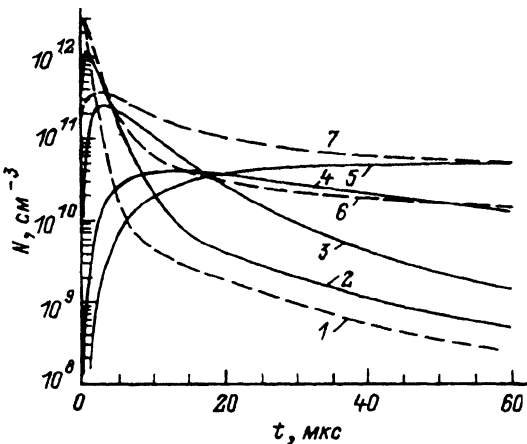


Рис. 6. Изменение концентраций заряженных частиц в процессе распада плазмы в воздухе при давлении $p = 60$ Тор. 1 — N_e , 2 — O_2^- , 3 — O_4^- , 4 — NO_3^- , 5 — NO_2^- , 6 — O_2^+ , 7 — O_4^+ .

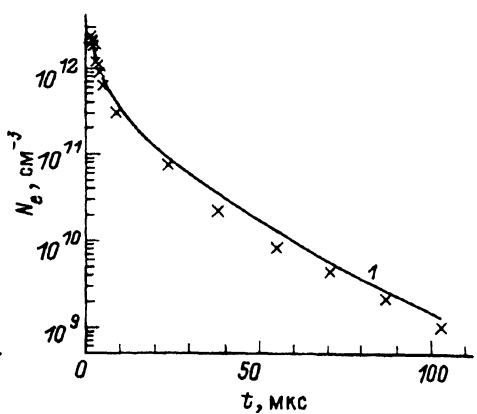


Рис. 7. Зависимость электронной концентрации от времени при давлении воздуха $p = 10$ Тор (x — эксперимент, 1 — расчет).

пания с частотами $\nu_{a3}(c^{-1}) = 200p^2$ [16] и $\nu_a(c^{-1}) = 2 \cdot 10^4 p$ [21] соответственно. Кривая 4 рассчитана в предположении, что температура электронов в послеразрядный период остается достаточно высокой $T_e = 1$ эВ и представлена для оценки величины скорости наблюдаемого быстрого распада плазмы в воздухе.

На экспериментальном графике рис. 4, а можно выделить две стадии распада плазмы, имеющего прилипательный характер. Начальная стадия ($t \leq 8$ мкс) может быть аппроксимирована характерной частотой $\nu_{ae} = 8 \cdot 10^5 c^{-1}$, которая несколько выше частоты трехтельного прилипания и близка к частоте диссоциативного прилипания, в то время как на более поздней стадии распада (при $t > 10$ мкс) эффективная частота $\nu_{ae} = 7 \cdot 10^4 c^{-1}$ является более низкой, чем частоты трехтельного и диссоциативного прилипания при этом давлении.

Тот факт, что на начальном этапе скорость распада близка к скорости, определяемой диссоциативным прилипанием, свидетельствует о наличии значительной доли электронов с высокой энергией. Время релаксации электронной температуры до температуры газа за счет упругих электрон-молекулярных соударений ($\tau_T \approx 1/\delta\nu$, где δ — доля энергии, теряемой электроном при одном соударении) не превышает в нашем случае одной микросекунды. Поэтому можно предположить существование какого-то механизма "подогрева" электронов, например, за счет столкновений второго рода с электронно-возбужденными или с колебательно-возбужденными молекулами [22,23]. Это предположение подтверждается результатами измерений эффективной частоты соударений электронов с молекулами ν на начальном этапе распада плазмы. На рис. 5 приведена зависимость ν от времени (кривая 1), определявшаяся по формуле (6) из измерений добротности резонатора с плазмой. На основании зависимости $\nu(t)$ оценено изменение электронной температуры во времени (кривая 2 на рис. 5) из приближенного выражения $\nu(T_e)$, представленного в [24] в виде $\nu(T_e) = 4.3 \cdot 10^9 p T_e^{5/6}$, где T_e выра-

жена в эВ, p — в Тор. Характерное время релаксации электронной температуры после СВЧ импульса составляло $\tau_T \approx 2.5$ мкс.

Таким образом, начальная стадия распада плазмы может быть объяснена большим значением частоты трехтельного прилипания электронов и вкладом диссоциативного прилипания электронов, обусловленным поддержанием в течение некоторого времени электронной температуры на достаточно высоком уровне за счет энергии, запасенной во внутренних степенях свободы (прежде всего молекул азота). Предположение о влиянии молекул азота основывается на отсутствии обсуждаемой “быстрой” стадии распада плазмы в чистом кислороде. Оценки показывают, что характерное время жизни, например, метастабильного уровня азота $A^3\Sigma_u^+$ составляло ~ 1 мкс и было порядка наблюдаемого в эксперименте времени релаксации электронной температуры.

Для оценки влияния различных процессов гибели заряженных частиц в распадающейся плазме было предпринято численное решение уравнений электрон-ионной кинетики. Вначале рассматривалась простейшая система

$$\begin{aligned} dN_e/dt &= k_{d1}N_-N^* - \nu_{a3}N_e - \alpha_{ei}N_eN_+, \\ dN_-/dt &= \nu_{a3}N_e - k_{d1}N_-N^* - \beta_1N_-N_+, \\ N_+ &= N_e + N_-, \end{aligned} \quad (13)$$

где N_e , N_+ , N_- , N^* — концентрации электронов, положительных ионов O_2^+ , молекулярных O_2^- отрицательных ионов, активных частиц соответственно.

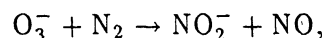
В системе (13) не учитывалась амбиполярная диффузия, которая в условиях эксперимента, как показывают оценки, является более медленным процессом. Концентрация электронов в момент окончания СВЧ импульса принималась равной экспериментально измеренной. Температура электронов предполагалась равной температуре газа и частота прилипания электронов определялась трехтельным процессом. Коэффициенты рекомбинации α_{ei} и β_1 принимались равными $\alpha_{ei} = 2 \cdot 10^{-7}$ см³/с, $\beta_1 = 7 \cdot 10^{-9}$ п см³/с. Плотность активных частиц (атомов кислорода), образованных в объеме разряда за один СВЧ импульс, также оценивалась по количеству наработанного озона и равнялась $N^* = 1.5 \cdot 10^{14}$ см⁻³ [17]. Результаты расчета системы (13) при давлении $p = 60$ Тор представлены на рис. 4, б. Кривые 1 и 2 соответствуют расчету без учета и с учетом процесса отлипания электронов соответственно. Так как характерное время перехода в режим эффективной компенсации прилипания отлипанием $\tau_{ad} = (\nu_{a3} + \nu_d)^{-1}$ при давлении $p = 60$ Тор составляло $\tau_{ad} \approx 2$ мкс, то на более поздней стадии распада ($t > 10$ мкс) процесс отлипания играл заметную роль. Однако, как видно из сравнения экспериментального и расчетного графиков, процесс (10) не объясняет наблюдаемую скорость распада плазмы.

Поэтому система (13) была дополнена 30 уравнениями, описывающими более сложную кинетику заряженных частиц. В распадающейся плазме учитывалось появление атомарных отрицательных ионов O^- за счет реакции перезарядки

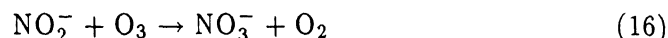


(константа $k = 3.3 \cdot 10^{-10}$ см³/с) [18].

Предполагалось, что “вторичные” ионы O^- и O_2^- вступают в цепочку реакций, ведущую к образованию более сложных ионов O_3^- и O_4^- . Эти “вторичные” ионы затем вступают в реакции, приводящие к образованию устойчивых отрицательных ионов [25],



Причем за счет реакции



(константа $k = 1.8 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$) [18] происходит также преобразование NO_2^- в NO_3^- .

Таким образом, эта система уравнений отражала предположение, что при комнатной температуре газа на поздней стадии распада плазмы доминирует не ион O_2^- , а другие ионы с большим электронным сродством, например устойчивые ионы NO_2^- и NO_3^- , энергия сродства для которых равна $\varepsilon_a = 2.4$ и 3.7 эВ [26] соответственно. Скорость отлипания для ионов NO_2^- и NO_3^- при столкновениях с атомами кислорода значительно меньше, чем для O_2^- [18]. В процессе распада плазмы происходит преобразование ионов O_2^- в устойчивые ионы, электроны не возвращаются в плазму и электронная концентрация уменьшается существенно быстрее (кривая 3 на рис. 4, б).

Для расчетов константы реакций были взяты из работ [16,18,27]. В системе учитывалось также образование сложных положительных ионов O_4^+ . Константы скорости тройной ион-ионной рекомбинации положительных и отрицательных ионов принимались равными $\beta = 7 \times 10^{-9} \text{ п см}^3/\text{с}$ и были близки к величинам, использовавшимся, например, в работе [28]. Константы процессов (15) определены не достаточно хорошо $k_{15} = 10^{-14} - 10^{-16} \text{ см}^3/\text{с}$ [18,25]. В наших расчетах наилучшее совпадение экспериментальной и расчетной (кривая 3 на рис. 4, б) зависимостей $N_e(t)$ получалось при $k_{15} = 3 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$. В этом случае изменение плотностей некоторых заряженных частиц в процессе распада плазмы проиллюстрировано на рис. 6.

При низких давлениях воздуха ($p = 10 \text{ Тор}$) характерное время перехода в режим эффективной компенсации прилипания процессом отлипания $\tau_{ad} = (\nu_{a3} + \nu_d)^{-1} \simeq \nu_{a3}^{-1} = 60 \text{ мкс}$ было сравнимо с временем наблюдения распада плазмы $t^* \simeq 100 \text{ мкс}$ в эксперименте. В результате наблюдаемый распад плазмы определялся в основном процессами электрон-ионной рекомбинации и трехтельного прилипания. Результаты расчета при давлении $p = 10 \text{ Тор}$ представлены на рис. 7. Как видно из рисунка, согласие расчетного графика распада электронной концентрации с экспериментальным достаточно хорошее.

3) Распад плазмы в смеси воздуха с фреоном. С целью моделирования очистки атмосферы с помощью разрядной плазмы в экспериментах в качестве рабочего газа использовалась также

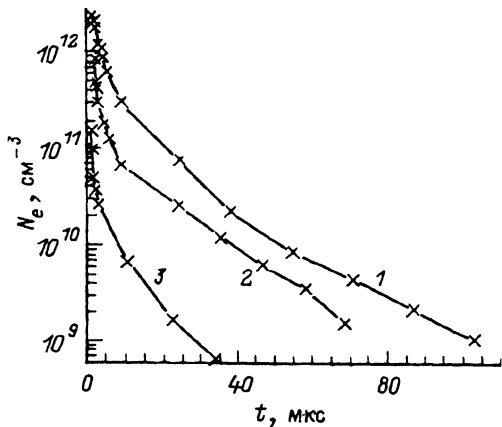


Рис. 8. Изменение скорости распада плазмы в смеси воздуха с фреоном-113 при общем давлении $p = 10$ Тор и различных парциальных давлениях фреона. 1 — $p_f = 0$, 2 — $3.6 \cdot 10^{-4}$, 3 — $9 \cdot 10^{-3}$ Тор.

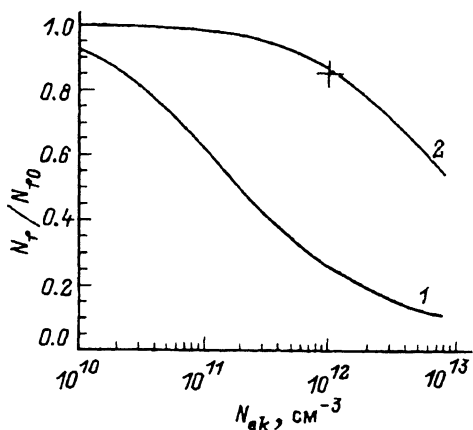


Рис. 9. Относительная плотность фреона, оставшаяся в разрядной области после распада плазмы в течение 100 мкс в зависимости от величины электронной концентрации, создаваемой разрядом.

1, 2 — расчеты для случая электронной рекомбинации и прилипательно-рекомбинационного распада, x — эксперимент.

смесь воздуха с фреоном (фреон-113). Исследовалось влияние добавляемого к воздуху небольшого количества фреона на скорость распада плазмы при фиксированном давлении воздуха $p = 10$ Тор (рис. 8). Верхняя и средняя кривые на рис. 8 соответствовали распаду плазмы только в воздухе и воздухе с добавкой фреона с парциальным давлением $p_f \approx 3.6 \cdot 10^{-4}$ Тор соответственно. Как видно из рисунка, в течение первых 10 мкс распад плазмы в газовой смеси происходил существенно быстрее, чем в чистом воздухе, а затем наклоны кривых становились одинаковыми. Этот факт объясняется полной диссоциацией фреона за первые микросекунды (выгорание фреона), после чего уменьшение электронной плотности происходит, как в чистом воздухе. Действительно, оценка показывает, что концентрация фреона при этом парциальном давлении ($N_f = 10^{13}$ см $^{-3}$) была сравнима с концентрацией электронов N_e , способных разрушить весь фреон за время, сравнимое с характерным временем прилипания $\tau_a = (k_{af} \cdot N_f)^{-1} \approx 1$ мкс, где k_{af} — константа диссоциативного прилипания электронов к фреону-113, равная $1.4 \cdot 10^{-7}$ см 3 /с [29] при комнатной температуре электронов.

При высоких концентрациях фреона распад плазмы всегда происходил существенно быстрее, чем в воздухе. На рис. 8 нижняя кривая получена при парциальном давлении $p_f \approx 9 \cdot 10^{-2}$ Тор ($N_f \approx 3 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$). В этом случае прилипание электронов к фреону преобладало в течение всего времени существования электронов в разрядной области.

Снижение содержания фреона в воздухе приводило к сближению скоростей распада в воздухе и смеси воздуха с фреоном, а при парциальных давлениях ниже $p_f^* = 3 \cdot 10^{-5}$ Тор какого-либо влияния фреона на распад плазмы не наблюдалось. Величина порогового парциального

давления p_f^* определяется равенством частот прилипания электронов к молекулам фреона и кислорода. Действительно, при давлении воздуха $p = 10$ Тор экспериментально наблюдаемая частота прилипания электронов к молекулам кислорода на начальном участке распада примерно равна $\nu_{ae} = 5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ (рис. 7). Из соотношения $\nu_{ae} = k_{af} N_f$ находим величину p_f^* , близкую к экспериментально наблюдаемой $p_f^* = 10^{-5}$ Тор.

При более высоких давлениях воздуха ($p = 60$ Тор) скорость распада плазмы на начальной стадии близка к скорости, определяемой трехтелным прилипанием (рис. 4, а). Поэтому пороговое парциальное давление фреона p_f^* или пороговую плотность фреона N_f^* можно оценить из соотношения

$$N_f^* = \nu_{a3}/k_{af}. \quad (17)$$

Воспользовавшись формулой (17), определим величину N_f^* для условий атмосферы на высоте $H = 20$ км ($p \simeq 50$ Тор). Для фреона-11, имеющего константу диссоциативного прилипания, равную $k_{af} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$ [29], при температуре электронов, равной температуре газа $T_{\text{газа}} = 220 \text{ К}$, а также учитывая $\nu_{a3} = 200 \cdot p^2$ [16], получаем $N_f^* \simeq 10^{12} \text{ см}^{-3}$. В настоящее время плотность фреона на этой высоте оценивается равной $N_f = 10^9 \text{ см}^{-3}$ [30], что существенно меньше пороговой плотности. Следовательно, на высоте $H = 20$ км фреон не будет оказывать влияние на скорость распада разрядной плазмы и она будет распадаться, как в чистом воздухе.

Определение эффективности разрушения фреона в распадающейся плазме

Из сопоставления экспериментальных кривых с расчетными следует, что реальный распад плазмы после наносекундного СВЧ разряда в воздухе происходит быстрее, чем за счет электрон-ионной рекомбинации, соответственно и эффективность разрушения фреона должна быть ниже, чем в рекомбинационном случае, как это предполагалось в модели [5]. Оценки показывают, что при рекомбинационном распаде плазмы с коэффициентом рекомбинации $\alpha_{ei} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$ в течение первых 100 мкс после одного СВЧ импульса разрушается около 75% фреона. Так, плотность молекул фреона-11 (нормированная на первоначальную плотность $N_{f0} = 10^9 \text{ см}^{-3}$) [5]

$$N_f(t)/N_{f0} = (1 + \alpha_{ei} \cdot N_{ekt})^{-\gamma} \quad (18)$$

к моменту времени $t^* = 100$ мкс снижается до величины ~ 0.25 . Здесь $N_{ek} = 10^{12} \text{ см}^{-3}$ — концентрация электронов, созданных СВЧ разрядом; $\gamma = k_{af}/\alpha_{ei}$, $k_{af} = 1.8 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$ [29] при комнатной температуре электронов. Из приведенной формулы (18) видно, что эффективность разрушения фреонов чрезвычайно сильно зависит от параметра γ и, следовательно, может значительно изменяться как от конкретного типа фреона, так и от коэффициента рекомбинации α_{ei} .

Как показали эксперименты, распад плазмы имеет сложный характер, поэтому реальную эффективность разрушения фреона можно оценить, подставив в формулу

$$N_f(t)/N_{f0} = \exp\left(-k_{af} \int N_e(t) dt\right) \quad (19)$$

экспериментально установленную зависимость плотности плазмы от времени (рис. 4 и 7). При давлении воздуха $p = 10$ Тор величина $N_f(t^*)/N_{f0}$ равна 0.35, в то время как при высоких давлениях ($p = 60$ Тор) разрушение фреонов менее значительное $N_f(t^*)/N_{f0} = 0.85$.

В проведенных экспериментах удельный энерговыход был немного больше, чем предполагается достигать при создании наносекундного СВЧ разряда в атмосфере. При малых удельных энерговыходах плотность активных частиц может оказаться недостаточной для установления прилипательно-отлипательного равновесия. Без учета процессов отлипания и образования комплексных ионов спад электронной концентрации описывается трехчленным прилипанием электронов и диссоциативной рекомбинацией электронов с положительными ионами (кривая 1 на рис. 4, б)

$$N_e(t) = N_{ek} \exp(-\nu_{az}t)/(1 + \alpha_{ei} N_{ek}t). \quad (20)$$

Выражение (20) является решением системы уравнений (13) в предположении $\alpha_{ei} = \beta_1$. Это допущение вполне оправдано, так как коэффициенты α_{ei} и β_1 близки.

Таким образом, число разрушенных молекул фреона в распадающейся плазме зависит от величины электронной концентрации в плазме к моменту окончания СВЧ импульса N_{ek} и от скорости распада плазмы. Воспользовавшись формулой (20), определим разрушение фреона в зависимости от величины N_{ek} . При использовании СВЧ излучения различных частотных диапазонов электронная концентрация N_{ek} может находиться в диапазоне $N_{ek} = 10^9 - 10^{13}$ см⁻³. На рис. 9 приведена относительная плотность фреона, оставшаяся в разрядной области после распада плазмы в течение $t^* = 100$ мкс в зависимости от величины N_{ek} при давлении воздуха $p = 60$ Тор. Расчет проведен для рекомбинационного распада плазмы (кривая 1) по формуле (18) и для прилипательно-рекомбинационного распада (кривая 2) по формуле (19) с учетом (20). На рис. 9 представлено также значение относительной концентрации молекул фреона, которая будет в разрядной области при экспериментально установленной скорости распада плазмы. Как видно из рисунка, при $N_{ek} = 10^{12}$ см⁻³ значения экспериментально установленной скорости и скорости распада плазмы, согласно выражению (20), близки. Таким образом, установленный в эксперименте сложный характер спада электронной концентрации при больших временах распада слабо влияет на число разрушенных молекул фреона. Эффективность разрушения фреона в основном определяется быстрой начальной стадией распада плазмы.

Полученные результаты позволяют оценить энергетическую цену, которую необходимо затратить на разрушение одной молекулы фреона в атмосфере. Считаем, что СВЧ разряд создается излучением

8-миллиметрового диапазона длин волн на высоте $H = 20$ км в области пересечения двух волновых пучков, формируемых передающими антеннами диаметром 50 м и расположенными на расстоянии 30 км, импульсная мощность в каждом пучке равна $P = 15$ ГВт, длительность импульса — $\tau_u = 4$ нс. Энергетическая цена определялась из соотношения

$$\varepsilon_f = P\tau_u/V\Delta N_f, \quad (21)$$

где ΔN_f — число молекул фреона, диссоциировавших за время распада плазмы $t^* = 100$ мкс; V — объем разрядной плазмы.

На высоте $H = 20$ км плотность молекул фреона $N_f = 10^9$ см $^{-3}$. При $N_{ek} = 10^{12}$ см $^{-3}$ число разрушенных молекул фреона за один СВЧ импульс равно $\Delta N_f = 0.15 \cdot N_f$. Тогда при удельном энергокладе 10^{-5} дж/см 3 энергетическая цена составит $\varepsilon_f = 400$ кэВ на молекулу. С увеличением содержания фреона в воздухе энергетическая цена снижается.

Заметим, что в работе [27] на основании численных расчетов распада плазмы сообщалось о зависимости энергетической цены разложения ε_f от относительного содержания фреона в воздухе. Приведенные здесь оценки и данные [31] при относительном содержании фреона $\sim 10^{-9}$ заметно различаются.

Заключение

Таким образом, в проведенных экспериментах установлено, что распад плазмы после наносекундного СВЧ разряда в воздухе в области давлений $p = 4$ –60 Тор имеет сложный характер, определяемый во многом кинетическими процессами, протекающими на стадии ионизации газа. При высоких давлениях ($p = 30$ –60 Тор) распад плазмы протекает в две стадии (быстрая и медленная), соответствующие экспоненциальному уменьшению электронной концентрации от времени с различной частотой потерь. Значительная часть образованных электронов гибнет уже на первой стадии; это объясняется большим значением частоты трехтельного прилипания электронов и возможным вкладом диссоциативного прилипания электронов, обусловленным поддержанием в течение некоторого времени электронной температуры на достаточно высоком уровне за счет энергии, запасенной во внутренних степенях свободы молекул.

Отлипание электронов от отрицательных ионов кислорода O_2^- при соударениях с атомами кислорода (активными частицами) проявляется на второй (медленной) стадии распада. Однако, как показывают расчеты, из-за высокой концентрации атомарного кислорода процесс отлипания от O_2^- должен обеспечивать более медленную скорость распада, чем наблюдается в эксперименте. Для объяснения скорости гибели электронов на этой стадии предлагается теоретическая модель распада плазмы. Предполагается, что в процессе распада плазмы происходит преобразование ионов O_2^- в устойчивые ионы NO_2^- и NO_3^- , имеющие большую энергию сродства. Скорость отлипания для устойчивых ионов при столкновениях с атомами кислорода значительно меньше, чем для O_2^- . В результате электронная концентрация уменьшается существенно быстрее. В наносекундном СВЧ разряде заметно-

нагрева газа не наблюдается. Поэтому при комнатной температуре газа (в отличие от распада плазмы СВЧ разряда микросекундной длительности) предположение от образования сложных комплексных ионов вполне оправдано.

На основании экспериментально установленной скорости распада плазмы определена эффективность разрушения фреона с помощью наносекундного СВЧ разряда в тропосфере на высотах 15–30 км. Определена пороговая концентрация фреона в воздухе, выше которой происходит его быстрое разрушение в процессах диссоциативного прилипания электронов. Также продемонстрирована возможность разрушения фреонов при их низком содержании, но в этом случае обнаруженный в эксперименте быстрый распад плазмы повышает энергозатраты на удаление одной молекулы фреона. Например, при наблюдаемой скорости распада плазмы эффективность разрушения фреона при давлениях воздуха $p = 30\text{--}60$ Тор, соответствующих высотам 18–25 км, будет в 6–7 раз ниже, чем при электрон-ионном рекомбинационном распаде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-02-846) и Международного научного фонда (грант R8X000).

Список литературы

- [1] Столарски Р.С. // В мире науки. 1988. № 3. С 6–13.
- [2] Данилов А.Д., Кароль И.Л. Атмосферный озон — сенсация и реальность. Л.: Гидрометеоиздат, 1991. 120 с.
- [3] Stix T.H. // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 66. N 11. P. 5622–5627.
- [4] Wong A.Y., Steinhauer J., Close R., Fukuchi T. // Comments on Plasma Phys. Controlled Fusion. 1989. Vol. 12. N 5. P. 223–234.
- [5] Аскаръян Г.А., Батанов Г.М., Бархударов А.Э. и др. // Физика плазмы. 1992. Т. 18. № 9. С. 1198–1210.
- [6] Старик А.М., Фаворский О.Н., Хабаров О.С., Амелин Б.Н. // Вестник РАН. 1993. Т. 63. № 12. С. 1082–1089.
- [7] Christophorou L.G., Pinnaduwa L.A. // IEEE Trans. on Electrical Insulation. 1990. Vol. 25. N 1. P. 55–74.
- [8] Визарев А.Л., Иванов О.А., Степанов А.Н. // Физика плазмы. 1984. Т. 10. № 4. С. 792–800.
- [9] Визарев А.Л., Иванов О.А., Степанов А.Н. // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 8. С. 1617–1619.
- [10] Куликов В.Н., Мицук В.Е. // Радиотехника и электроника. 1989. Т. 34. № 10. С. 2129–2134.
- [11] Гуревич А.В. // УФН. 1980. Т. 132. № 4. С. 685–690.
- [12] Быков Н.М., Губанов В.П., Гунин А.В. и др. // Релятивистская высококачественная электроника / Под ред. А.В.Гапонова-Грехова. Горький, 1988. № 5. С. 101–124.
- [13] Голант В.Е. Сверхвысокочастотные методы исследования плазмы. М.: Наука, 1968. 327 с.
- [14] Акулина Д.К., Нечаев Ю.И. // Труды ФИАН. 1973. Т. 65. С. 100–133.
- [15] Boyd G.D., Gordon J.P. // Bell System Techn. J. 1961. Vol. 40. N 2. P. 489–508.
- [16] Смирнов Б.М. Отрицательные ионы. М.: Атомиздат, 1978. Гл. 4, 5.
- [17] Азмеджанов Р.А., Визарев А.Л., Горбачев А.М. и др. // Матер. конф. "Физика и техника плазмы". Минск, 1994. Т. 2. С. 421–424. Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 9. С. 26–31.
- [18] Мак-Ивен М., Филлипс Л. Химия атмосферы. М.: Мир, 1978.
- [19] Напартович А.П., Наумов В.Г., Шашков В.М. // Физика плазмы. 1975. Т. 1. № 5. С. 821–827.
- [20] Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН. 1982. Т. 136. № 1. С. 25.
- [21] Мак-Доналд А. Сверхвысокочастотный пробой в газах. М.: Мир, 1969.
- [22] Дятко Н.А., Кочетов И.В., Напартович А.П. // Высокочастотный разряд в волновых полях / Под ред. А.Г Литвака. Горький, 1988. С. 9–40.

- [23] *Dyatko N.A., Kochetov I.V., Napartovich A.P.* // J. Phys. D. 1993. Vol. 26. P. 418.
- [24] *Гуревич А.В., Шварцбург А.Б.* Нелинейная теория распространения радиоволн в атмосфере. М.: Наука, 1973. С. 61.
- [25] *Данилов А.Д., Власов М.Н.* Фотохимия ионизованных и возбужденных частиц в нижней ионосфере. Л.: Гидрометеиздат, 1973. 200 с.
- [26] *Смирнов Б.М.* Комплексные ионы. М.: Наука, 1983. 150 с.
- [27] *Kossyi I.A., Kostinsky A.Yu., Matveyev A.A., Silakov V.P.* // Plasma Sources Sci. Technol. 1992. Vol. 1. P. 207-220.
- [28] *Александров Н.Л., Добкин С.В., Кончаков А.М., Новицкий Д.А.* // Физика плазмы. 1994. Т. 20. № 5. С. 492-498.
- [29] *Shimotori H., Tatsumi Y., Ogawa Y., Sunagawa T.* // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 97. N 9. P. 6335-6347.
- [30] *Брасье Г., Соломон С.* Аэрономия средней атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1987. С. 271.
- [31] *Колесниченко Ю.Ф., Хмара Д.В.* // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 10. С. 36-40.
-