

УДК 537.527

РАЗРЯД ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В ПУЧКЕ СВЧ ВОЛН
И ЕГО ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕС. И. Грицинин, Л. В. Колик, И. А. Косый, А. Ю. Костинский,
А. В. Сапожников, Н. М. Тарасова, В. Е. Терехин

Описаны эксперименты по изучению физических и химических процессов, возникающих при проведении разряда высокого давления в пучке СВЧ волн в CO_2 . Определены скорости распространения разряда навстречу пучку СВЧ, зависимости степени разложения углекислого газа и КПД преобразования энергии СВЧ в диссоциацию CO_2 от изменения мощности, длительности, числа импульсов СВЧ и давления газа. Обсуждается возможная физическая модель разряда.

Введение

Экспериментальные исследования разрядов высокого давления в сходящихся пучках СВЧ волн [1, 2] показали, что плазменное образование представляет собой сложную и своеобразную систему. В исходном состоянии параметр $\chi \equiv E_e/n_m$ ниже порогового для самоподдерживающегося разряда значения (E_e — эффективное электрическое поле СВЧ волны, n_m — концентрация молекул). Однако, несмотря на подпороговость, любой инициированный локальный пробой газа вблизи фокуса (инициация лазерным факелом, усилением электрического поля вблизи острия, поверхностным пробоем и т. д.) сопровождается развитием разряда, захватывающего значительную часть объема пространства, занятого пучком. Разряд представляет чередование областей контракции («каналов»), в которых параметр χ становится выше порогового ($\chi > \chi_{\text{пор}}$), с межканальным пространством, заполненным холодной плазмой. Между каналами по-прежнему $\chi < \chi_{\text{пор}}$, и поддержание ионизованного состояния осуществляется излучением из каналов.

Таким образом, описанный в [1, 2] разряд представляет специфическую форму самостоятельно-несамостоятельного СВЧ разряда и будет в дальнейшем обозначаться как СНС разряд.

Предполагается (и подтверждается косвенно экспериментально [1]), что при разряде в азоте и в воздухе именно межканальное пространство, составляющее основной объем СНС разряда, является местом эффективного возбуждения колебательных состояний молекул N_2 (параметр χ здесь близок к оптимальному для процессов колебательного возбуждения основного электронного состояния $\chi \approx 2-4 \cdot 10^{-16}$ В·см²). Можно ожидать ввиду этого, что межканальные промежутки являются областями сильной неравновесности — отрыва «колебательной температуры» T_v от «кинетической» T_g . Подтверждение такому заключению следует искать в явлениях, эффективность которых существенным образом зависит от соотношения $\psi \equiv T_v/T_g$, возрастаая с ростом ψ . К категории такого рода явлений безусловно следует отнести и плазмохимические [3].

Из плазмохимических реакций, ускоряемых неравновесностью ($\psi > 1$), одной из наиболее исследованных как в теоретическом, так и в экспериментальном плане [3] является реакция разложения углекислого газа.

Стимулированная колебательным возбуждением реакция диссоциации идет в две стадии: первая



атомарный кислород же вступает во вторую реакцию



Селективный характер реакции обеспечивает высокую эффективность процесса (энергетический КПД в соответствии с расчетами и экспериментом [3] может достигать 80 %).

Исследованию диссоциации углекислого газа в разряде, возбуждаемом пучком СВЧ излучения и посвящена настоящая работа.

Схема эксперимента и результаты измерений

Постановка эксперимента, близкая к описанной в [1], представлена на рис. 1. Генератором мощного СВЧ излучения с длиной волны $\lambda = 0.8$ см является «гиротрон» [4]. Кварцевая линза, расположенная на входе в металлическую камеру, формирует сходящийся пучок, фокусируемый в пятно с диаметром $d, \approx \lambda$. Дли-

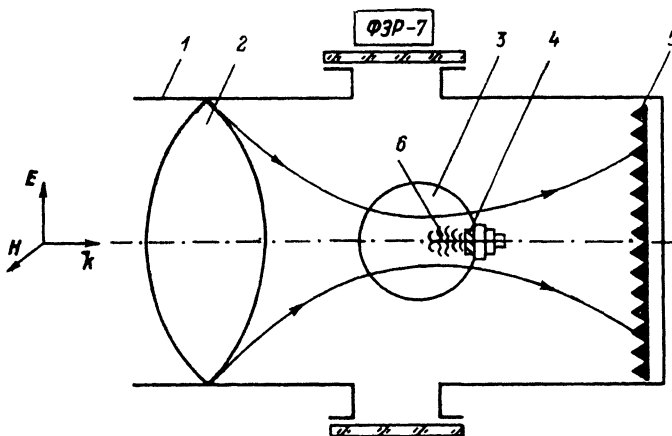


Рис. 1. Схема эксперимента.

1 — камера, 2 — линза, 3 — колба, 4 — метал-диэлектрический инциатор разряда, 5 — поглощающая нагрузка, 6 — разряд.

тельность СВЧ импульса варьировалась в пределах от 50 мкс до 1 мс. Амплитуда электрического поля на оси пучка $E_m \leq 6$ кВ/см. В фокусе СВЧ пучка располагается герметичная радиопрозрачная (стеклянная) колба, откачиваемая до $p_0 \leq 10^{-3}$ Тор и заполняемая технически чистым CO_2 . Объем колбы $V_k \approx 1500$ см³, диаметр $D_k \approx 14$ см. Рабочий интервал давлений 90—760 Тор. Величина параметра χ варьировалась в пределах 10^{-18} — $6 \cdot 10^{-16}$ В·см², оставаясь меньше пороговой для самоподдерживающегося в свободном пространстве разряда ($\chi_{\text{пор}} \approx 10^{-15}$ В·см²). Поэтому разряд необходимо было стимулировать в области фокуса. В качестве стимулятора использовалась диэлектрическая пластина с искусственно пониженным порогом поверхностного пробоя. Механизм снижения порога пробоя газа в околонишенном пространстве описан в [1].

Динамика разряда исследовалась с помощью фотохронографа ФЭР-7. Закономерности пространственно-временной эволюции разряда можно было восстановить и по интегральным фотографиям при различных длительностях СВЧ импульсов τ_f .

Для определения массового состава газовой среды до и после облучения и оценки таким образом эффективности плазмохимических процессов применялись следующие методики: массовый анализ с помощью масс-спектрометра типа

Структура СНС разряда в CO_2 идентична структуре во всех исследованных ранее газах (азоте, воздухе, аргоне и др. [1]) — сложной формы ярко светящиеся каналы «нити», образующие специфическую «елочную» композицию.

Подробные исследования динамики разряда проведены с помощью фотохронографа со щелью, расположенной вдоль оси колбы. Как и во всех ранее исследованных газах [1, 5], распространение разряда навстречу излучению происходит в виде перескока от одного канала к другому. Усредненная по

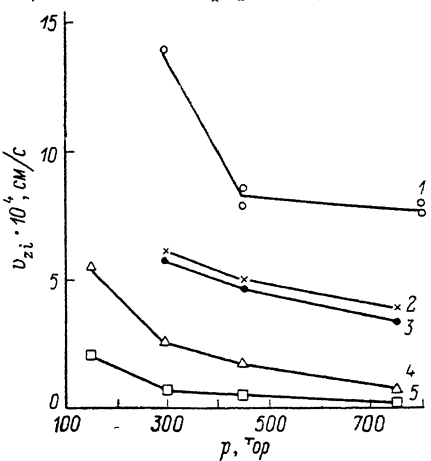


Рис. 2. Усредненная по скачкам скорость разряда в зависимости от начального давления.

1 — N_2 , 2 — 5 — CO_2 , P , кВт: 1, 2 — 150, 3 — 100, 4 — 50, 5 — 25.

«скачкам» скорость в зависимости от начального давления p_0 и от мощности СВЧ излучения P приведена на рис. 2.

Массовый анализ стабильных компонентов газа и измерение давления в колбе (с вымораживанием составляющих) позволили определить коэффициент диссоциации (степень конверсии)

$$\alpha_D = \frac{N_{\text{CO}}}{N_{\text{CO}} + N_{\text{CO}_2}}, \quad (3)$$

где N_{CO} , N_{CO_2} — полное число молекул CO и CO_2 в колбе соответственно.

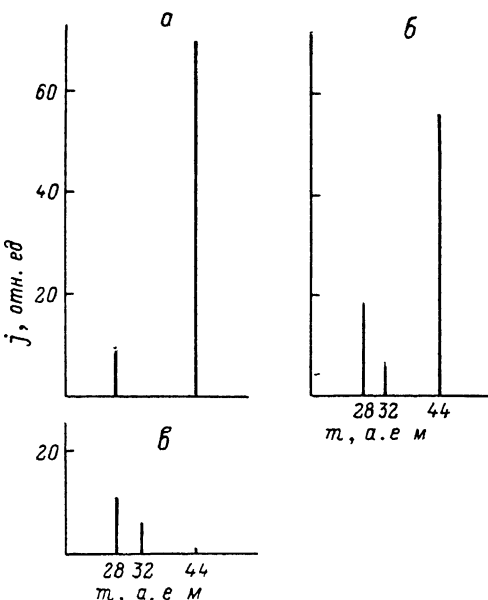


Рис. 3. Характерные масс-спектрограммы до (а), после разряда (б), после разряда и вымораживания CO_2 (в).

Введем также степень диссоциации в реакционном объеме, занятом плазмой $\alpha_r = k\alpha_D$, где k — отношение объема колбы к объему, занятому разрядом, определяемому по фэрограммам и интегральным фотографиям.

Определялась также и энергетическая эффективность реакции (КПД)

$$\eta = \frac{N_{\text{CO}} \Delta H}{W_{\Sigma}} \quad (4)$$

где W_{Σ} — полная энергия облучения (энергия, переносимая СВЧ пучком), а $\Delta H \approx 2.9$ эВ — энтальпия процесса разложения $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + 1/2\text{O}_2$.

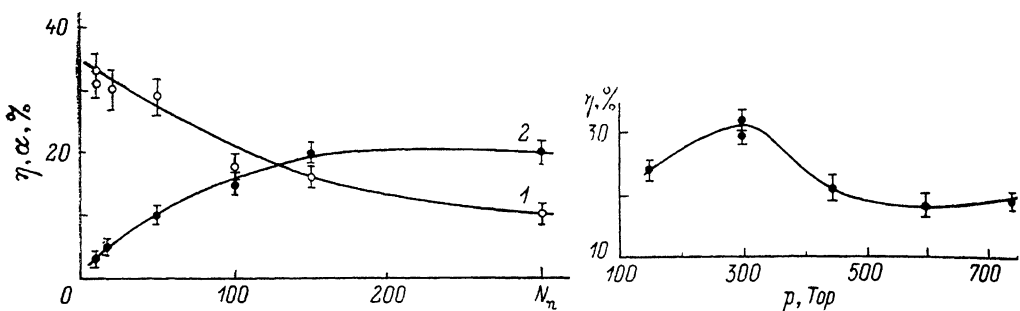


Рис. 4. Зависимость КПД (1) и степени разложения CO_2 от числа импульсов (2).
 $p=300$ Торр, $P=150$ кВт, $\tau=300$ мкс.

Рис. 5. Зависимость КПД от давления при постоянной величине энерговклада, отнесенного к начальному давлению.

$$P = 150 \text{ кВт}, \tau = 300 \text{ мкс}, W_{\Sigma} = 1125 \text{ Дж/атм.}$$

Величина W_{Σ} измерялась с помощью калориметрической поглощающей нагрузки, помещаемой в область фокуса вместо газонаполненной колбы.

Характерные масс-спектрограммы газа до и после облучения СВЧ пучком даны на рис. 3. Результаты обработки сведены в рис. 4—7. На рис. 4 дана зависимость α_D и η от числа СВЧ импульсов N_n . Частота следования импульсов

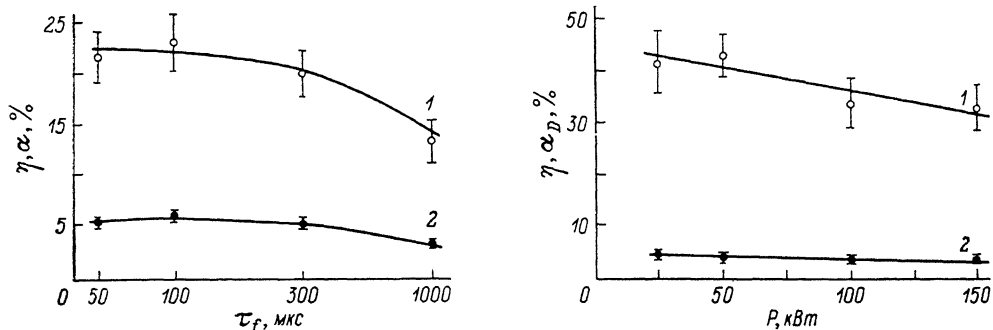


Рис. 6. Зависимость КПД (1) и степени разложения (2) от длительности импульса.
 $p=750$ Торр, $W_{\Sigma}=4.5$ кДж.

Рис. 7. Зависимость КПД (1) и степени разложения (2) от мощности, посылаемой в разряд.
 $p=300$ Торр, $\tau=100$ мкс, $W_{\Sigma}=750$ Дж.

0.1 Гц (к каждому новому выстрелу происходит перемешивание газа в колбе и снижение температуры до исходной). Полученная зависимость указывает на то, что степень диссоциации растет с увеличением N_n , достигая насыщения при $\alpha_D \approx 20\%$. С увеличением числа импульсов КПД процесса снижается.

На рис. 5 представлена зависимость η от давления. При проведении измерений сохраняется неизменной величина приходящейся на молекулу облучаемого газа энергии

$$\epsilon_m = \frac{W_{\Sigma}}{N_m} = \text{const}, \quad (5)$$

N_m — полное число молекул CO_2 в колбе.

При постоянной величине W_{Σ} (4.5 кДж) и постоянном давлении (750 Тор) получена зависимость α_D и γ от длительности СВЧ импульса (рис. 6). Постоянство энерговклада поддерживалось за счет обратно пропорционального длительности изменения числа СВЧ импульсов

$$W_{\Sigma} = P\tau_f N_n = \text{const.} \quad (6)$$

По результатам измерений можно сделать вывод о слабой зависимости α_D и γ от τ_f в области каустики. Уменьшение энергоэффективности при увеличении длительности импульса до 1 мс, по-видимому, связано с уходом волны ионизации из области каустики.

При $W_{\Sigma} = 0.75$ кДж и $p_0 = 300$ Тор измерена зависимость α_D и γ от мощности в импульсе (рис. 7). Постоянство энерговклада поддерживается за счет обратно пропорционального мощности изменения числа импульсов. С ростом мощности α_D и γ слабо падают.

Обсуждение результатов эксперимента

Проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что в области высоких давлений $90 \leq p \leq 760$ Тор пробой в CO_2 газовой среде и формирование СНС разряда, отличающегося сильной пространственной неоднородностью, сопровождается относительно эффективными ($\eta_{\text{max}} \approx 40\%$) плазмохимическими процессами разложения углекислого газа. Наблюдается только неполное разложение CO_2 . На это указывает сохранение стехиометрического отношения концентраций CO к O_2 в продуктах реакции, что видно из приведенной масс-спектрограммы невымороженных компонентов газа после облучения.

Полученный плазмохимический эффект можно было бы приписать: а) диссоциации, связанной с колебательным возбуждением основного электронного состояния молекул CO_2 ; б) диссоциации через электронно-возбужденные состояния; в) квазиравновесной диссоциации в нагретой газовой среде с последующей закалкой (идеальной или сверхидеальной).

Расчетная предельная эффективность диссоциации через электронно-возбужденные состояния составляет $\approx 25\%$ [3], что ниже полученного в эксперименте значения ($\sim 40\%$). Минимально возможные энергетические затраты на этот процесс составляют $\varepsilon_D \approx 11.5$ эВ/мол [3]. Отношение энергии, затраченной на диссоциацию, к полной энергии, которую можно вложить через разряд в газ, возможно оценить как

$$\delta \cong \frac{n_m^2 \tau_f \varepsilon_D v_{zi}}{I}, \quad (7)$$

где I — плотность потока энергии в пучке СВЧ волн; v_{zi} — аксиальная составляющая скорости волны ионизации; ε_D — энергия, затрачиваемая на акт диссоциации.

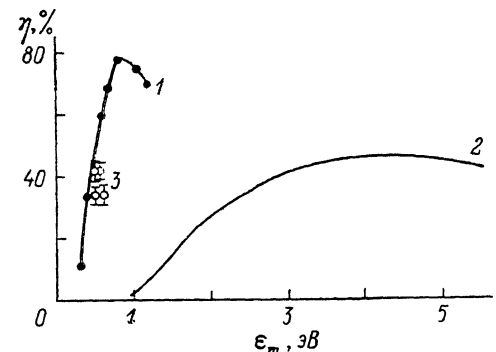
При $I \cong 7.5 \cdot 10^4$ Вт/см², $v_{zi} = 6 \cdot 10^4$ см/с, $n_m = 10^{19}$ см⁻³ получаем $\delta \approx 3$. Этот лишенный физического смысла результат также указывает на невозможность объяснить плазмохимическое разложение CO_2 в описываемых экспериментах диссоциацией через электронно-возбужденные состояния.

Термическая квазиравновесная диссоциация CO_2 со столь высоким КПД, как в настоящем эксперименте, может быть достигнута лишь при «идеальной» или «сверхидеальной» закалке газа, нагретого до ~ 3000 К [3]. «Сверхидеальная» — это закалка, в процессе которой не только сохраняется достигнутая при такой температуре степень диссоциации, но и увеличивается за счет возрастающей степени неравновесности ψ . Даже если предположить, что в СНС разряде и выполняются жесткие условия «сверхидеальности», остается ряд экспериментальных фактов, плохо согласующихся с моделью термической диссоциации и не позволяющих рассматривать этот механизм в качестве определяющего. Действительно, судя по спектральным измерениям [1], температура газа в наиболее горячей зоне СНС разряда, в каналах, не превышает 1500 К. При такой температуре даже «сверхидеальность» закалки не позволяет полу-

чить энергетическую эффективность реакции диссоциации, большую нескольких процентов. Необъяснимо с точки зрения квазиравновесной модели и наличие насыщения на уровне $\sim 20\%$ в зависимости коэффициента α_D от числа СВЧ импульсов (рис. 4).

Результаты эксперимента (относительно высокие величины η и α_D при относительно малом удельном энергокладе) лучше согласуются с предположением об определяющей роли диссоциации через канал колебательного возбуждения. Этот вывод подтверждает рис. 8, где экспериментально определенные величины коэффициента η сопоставлены с расчетными зависимостями от удельного энергоклада. Результаты эксперимента наиболее близки к кривой, рассчитанной для неравновесных условий.

Таким образом, из приведенного анализа следует, что наиболее вероятным механизмом, лежащим в основе наблюдавшегося плазмохимического процесса, является механизм диссоциации, стимулируемой колебательным возбуждением основного состояния молекул CO_2 . Следовательно, описанный эксперимент можно рассматривать как непротиворечащий сформулированной в [1] СНС модели разряда высокого давления в пучках СВЧ волн, согласно которой разряд представляет собой чередование областей контракции с $x > x_{\text{пор}}$ и межканало-



представляет собой чередование областей контракции с $x > x_{\text{пор}}$ и межканало-

Рис. 8. Сравнение экспериментальных точек (3) с теоретическими и экспериментальными в случае диссоциации через колебательное возбуждение основного электронного состояния молекулы CO_2 (1) [3] и через равновесный нагрев в последующей идеальной закалке (2).

вых областей с $x < x_{\text{пор}}$, являющихся местом эффективного колебательного возбуждения молекул.

Уменьшение аксиальной скорости волны ионизации в химически активном газе CO_2 по сравнению со скоростью v_{zi} при разряде в азоте (рис. 2) качественно согласуется с физической моделью динамики разряда, предложенной в [1]. Действительно, скорость распространения СНС разряда, согласно [1]

$$v_{zi} \approx L_i \gamma_{\text{ип}}, \quad (8)$$

где $L_i \approx \lambda/4$ при относительно низких давлениях и $L_i \approx l_f$ в области высоких давлений, l_f — длина пробега квантов ионизирующего излучения из каналов, $\gamma_{\text{ип}}$ — инкремент ионизационно-перегревной неустойчивости. При прочих равных условиях развитие разряда в среде с эндоэргическим плазмохимическим каналом энергетических затрат должно характеризоваться уменьшением инкремента $\gamma_{\text{ип}}$ [3, 6], а следовательно, и аксиальной скорости v_{zi} .

Нестационарность, проявляющаяся в движении как по радиусу к периферии пучка, так и в аксиальном направлении навстречу излучению, — одно из специфических свойств СНС разряда [1, 5]. Убегание от места инициации со скоростью v_{zi} приводит к тому, что время вклада энергии в газовую среду ограничено, и удельный энергоклад, характеризуемый средней энергией, приходящейся на молекулу, определяется соотношением

$$\epsilon_m \approx \frac{I}{v_{zi} n_m}. \quad (9)$$

Рост скорости v_{zi} с ростом плотности потока энергии в СВЧ пучке и с уменьшением давления газа (рис. 2) приводит к слабому изменению величины ϵ_m при изменении экспериментальных условий. Как следствие, слабо меняется и эффективность реакции диссоциации CO_2 (рис. 5—7), зависящая от удельного энергоклада (рис. 8).

Следствием формирования ионизационной волны является и слабая зависимость энергетической эффективности и степени конверсии от длительности СВЧ импульса (рис. 6). С ростом τ_f растет протяженность области, занятой разрядом, при относительно слабо изменяющемся удельном энергокладе.

Наблюдающееся в эксперименте насыщение степени конверсии (рис. 4) не нашло достаточно убедительного объяснения. Возможно, что эффект связан с ролью обратных реакций, приводящих к ассоциации молекулярного кислорода с колебательно-возбужденным оксидом углерода [7].

Интерес к плазмохимическому процессу, использованному в настоящем эксперименте, связан не только с общими газоразрядными проблемами, но и с конкретными техническими приложениями (в частности, задачами атомно-водородной энергетики [3]). Перспективы плазмохимических методов получения оксида углерода для технических целей стимулировали постановку экспериментов в различных газоразрядных вариантах: тлеющего [8], ВЧ [9] и СВЧ [10] разрядов. Существенный в настоящей работе способ возбуждения разряда (примененный ранее для связывания азота в воздухе и получения озона в [11, 12]) обладает определенными преимуществами и отличиями от описанных в [7, 8, 9].

1. Использование пучков СВЧ излучения предоставляет реальные возможности для осуществления особо чистой плазмохимии. Размещение в фокусе в качестве инициатора диэлектрической пластины непринципиально: разряд может инициироваться и неконтактным способом, в частности лазерным факелом [1, 13]. Таким образом, плазмохимическая реакция может протекать в истинно свободном пространстве в области, сколь угодно удаленной от стенок камеры, водорода и т. д.

2. Примененная экспериментальная схема позволила сместиться в сторону высоких давлений рабочего газа (вплоть до атмосферного). Столь большие значения коэффициентов α_D и η в области высоких давлений не были получены ранее. Характерный пример зависимости η от давления в самоподдерживающемся СВЧ разряде дан в [3]. Если аппроксимировать кривые в область давлений, близких к атмосферному, величины η окажутся существенно меньшими, чем достигнутые в настоящем эксперименте. Относительно высокая эффективность процесса при высоких давлениях может позволить увеличить производительность плазмохимического реактора.

3. Волна ионизации, захватывающая все большую часть пучка по мере увеличения длительности импульса, дает возможность возбудить значительные объемы газа, что также способствует повышению производительности реактора.

4. Осуществленный вариант возбуждения разряда позволяет реализовать условия, в которых без применения внешнего источника ионизации в большей части облучаемого пространства величина параметра χ отвечает оптимальному для возбуждения антисимметричной моды колебаний основного электронного состояния молекулы CO_2 .

Выводы

Основные результаты, полученные в настоящей работе, заключаются в следующем.

1. В разряде высокого давления, создаваемом пучком мощного СВЧ излучения, исследована реакция диссоциации углекислого газа. Достигнута относительно высокая энергетическая эффективность ($\eta \approx 40\%$) при относительно низких энергокладах в газ ($\epsilon_m \approx 1$ эВ/мол).

2. Описанный эксперимент подтверждает представление о разряде высокого давления в пучке мощного СВЧ излучения как о самостоятельно-несамостоятельном с чередованием областей контракции — каналов (самоподдерживающийся разряд) и межканального пространства (несамостоятельный разряд), характеризующегося низким, близким к исходному и оптимальному для возбуждения антисимметричной моды основного электронного состояния молекулы CO_2 значением параметра χ .

3. Экспериментальный факт сверхзвуковой скорости распространения разряда в CO_2 и наличия плазмы в межканальных областях ставит вопрос о природе фотоионизирующего излучения из каналов. Использование кислородной

модели фотоионизации [2, 14] (ионизация O_2 излучением атомов кислорода или молекулярных полос азота) затруднено из-за интенсивного поглощения молекулами CO_2 излучения с длинами волн меньше 1200 \AA [15]. Поглощение молекулами O_2 излучения в окне прозрачности CO_2 (1200 \AA) и с длиной волны, большей 1700 \AA , затрудняет использование модели ионизируемых примесей [16]. Можно предположить, что фотоионизация происходит за счет излучения из каналов в жестком ультрафиолетовом или мягком рентгеновском диапазоне.

Авторы благодарят Г. М. Батанова, Ю. Ф. Колесниченко, К. А. Сарксяна за ценные замечания и А. Е. Петрова за помощь в эксперименте.

Литература

- [1] Батанов Г. М., Грицинин С. И., Косый И. А. и др. Тр. ФИАН, т. 160, 1985, с. 174—203.
- [2] Бродский Ю. Я., Венедиктов Н. И., Голубев С. В., Зорин В. Г. Письма в ЖТФ, 1984, т. 10, № 3, с. 187—190.
- [3] Русанов В. Д., Фридман А. А. Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984. 394 с.
- [4] Зайцев Н. И., Петелин М. И. РИЭ, 1974, т. 19, № 5, с. 1056—1058.
- [5] Бродский Ю. Я., Голубев С. В., Грицинин С. И. и др. Краткие сообщения по физике, 1984, № 9, с. 32—36.
- [6] Кириллов И. А., Русанов В. Д., Фридман А. А. ЖТФ, 1984, т. 54, № 11, с. 2158—2162.
- [7] Левицкий А. А., Полак Л. С., Рытова Н. М., Словецкий Д. И. ХВЭ, 1981, т. 15, № 3, с. 276—278.
- [8] Легасов В. А., Вакар А. К., Русанов В. Д. ДАН СССР, 1978, т. 243, с. 323—326.
- [9] Легасов В. А., Белоусов И. Г., Животов В. К. и др. ВАНТ. Атомно-водородная энергетика, 1981, № 1 (8), с. 3—13.
- [10] Легасов В. А., Русанов В. Д., Животов В. К. и др. ДАН СССР, 1978, т. 328, с. 66—70.
- [11] Быков Ю. В. ХВЭ, 1984, т. 18, № 4, с. 347—354.
- [12] Быков Ю. В., Голубев С. В., Гольденберг А. Л., Зорин В. Г. ЖТФ, 1984, т. 54, № 4, с. 723—726.
- [13] Грицинин С. И., Косый И. А., Тарасова Н. М. Письма в ЖТФ, 1985, т. 11, № 15, с. 924—929.
- [14] Железняк М. Б., Мнацаканян А. Х., Сизых С. В. ТВТ, 1982, т. 20, № 3, с. 423—428.
- [15] Зайдель А. Н., Шрейдер Е. Я. Спектроскопия вакуумного ультрафиолета. М.: Наука, 1967, с. 342—363.
- [16] Газовые лазеры. Под ред. И. Мак-Даниеля, У. Нигена. М.: Мир, 1986, с. 462—502.

Институт общей физики АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
23 сентября 1987 г.