

02;04;09

Исследование процесса образования озона в наносекундном СВЧ разряде в воздухе и кислороде

© Р.А. Ахмеджанов, А.Л. Вихарев, А.М. Горбачев, О.А. Иванов, А.Л. Колыско

Институт прикладной физики РАН,
603600, Нижний Новгород, Россия

(Поступило в Редакцию 31 октября 1995 г.)

Приводятся результаты исследования динамики образования озона в свободно локализованном разряде, создаваемом периодической серией наноструктурных импульсов СВЧ излучения трехсантиметрового диапазона длин волн в кислороде и воздухе при давлении $p = 3\text{--}30$ Тор. Экспериментально продемонстрированы условия эффективной генерации озона в воздухе при минимальной наработке окислов азота. Показано, что при высокой частоте следования СВЧ импульсов нагрев газа и накопление окислов азота в разряде в воздухе снижают эффективность образования озона, а при длительном воздействии приводят к разрушению озона, образованного на начальной стадии. Определена энергетическая цена образования озона в кислороде и воздухе в зависимости от длительности и частоты повторения СВЧ импульсов и давления газа. Наименьшая энергоцена образования одной молекулы озона в проведенных экспериментах составляла 16 эВ на молекулу для разряда в воздухе и 4 эВ на молекулу в кислороде. Обнаружено, что прокачка газа через область разряда увеличивает эффективность образования озона. Показано существование оптимальных условий для образования озона в зависимости от приведенного электрического поля в плазме.

Введение

Наносекундный СВЧ разряд является новым направлением исследований в физике газового разряда. Первоначально интерес к такому разряду стимулировался идеей создания радиоотражающих областей искусственной ионизации в атмосфере Земли [1]. Дальнейшие исследования были посвящены анализу экологических последствий воздействия мощного электромагнитного излучения на атмосферу [2,3]. Эксперименты [2], проведенные с СВЧ разрядом микросекундной длительности, показали, что из-за сильного нагрева газа в длинноимпульсном разряде эффективно образуются окислы азота, создающие угрозу озоновому слою Земли. Принципиально иная ситуация реализуется в наносекундном СВЧ разряде. Для пробоя газа в течение короткого СВЧ импульса необходимы высокие значения приведенного электрического поля E/N , при которых основная доля энергии импульса расходуется на ионизацию и диссоциацию молекул [4], а незначительный нагрев газа играет роль своего рода закалки продуктов, предотвращая их термическое разложение. Эти особенности наряду с возможностью создания плазмы на большом удалении от источника излучения позволили предложить наносекундный СВЧ разряд для очистки атмосферы от фреонов [5] и генерации озона в области локальных озоновых дыр [6,7]. Эффективная генерация озона в микросекундном СВЧ разряде наблюдалась только в кислороде, в смесях $O_2:N_2$ с высоким содержанием кислорода или в сильно охлажденном воздухе [8–10]. В то время как при создании плазмы наносекундным СВЧ излучением восьмимиллиметрового диапазона в

работе [11] была впервые продемонстрирована возможность преимущественной генерации озона (при минимальном попутном выходе окислов азота) при комнатной температуре воздуха.

Данная работа имеет своей целью установить оптимальные условия генерации озона в наносекундном свободно локализованном СВЧ разряде, создаваемом в широкой области частот повторения и длительностей импульсов излучением трехсантиметрового диапазона длин волн.

Экспериментальная установка и методы диагностики

В работе изучался процесс генерации озона в наносекундном СВЧ разряде в воздухе и кислороде в диапазоне давлений $p = 3\text{--}30$ Тор. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1, а. Источником СВЧ излучения трехсантиметрового диапазона ($\lambda \simeq 3.2$ см) служил импульсный магнетрон с мощностью $p_1 = 50$ кВт, длительностью импульса $\tau_1 = 500$ нс и частотой следования импульсов $F = 10\text{--}1000$ Гц. Для исследования синтеза озона в более коротких импульсах в эксперименте использовалось также устройство сжатия СВЧ импульсов на основе сверхразмерного волноводного резонатора.

Принцип сжатия СВЧ импульса заключался в медленном накоплении СВЧ энергии в высокодобротном резонаторе и в быстром ее выводе с помощью переключающего устройства — искрового разрядника [12]. Время накопления определялось добротностью резонатора, а длительность выходного импульса равнялась при этом времени прохождения

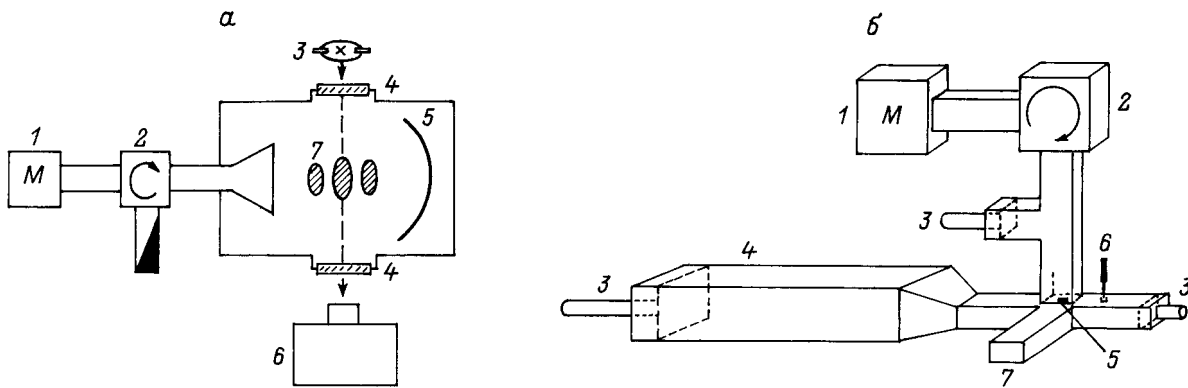


Рис. 1. Схемы экспериментальной установки (а) и устройства сжатия СВЧ импульсов (б). а: 1 — магнетрон, 2 — циркулятор, 3 — ртутная лампа, 4 — кварцевые окна, 5 — сферическое зеркало, 6 — оптический анализатор спектра, 7 — разрядная плазма; б: 1 — магнетрон, 2 — циркулятор, 3 — настроечные поршни, 4 — сверхразмерный волноводный резонатор, 5 — отверстие связи, 6 — устройство переключения, 7 — выход сжатого импульса.

электромагнитной волной удвоенной длины резонатора. Схема устройства сжатия импульсов показана на рис. 1б и была аналогична использовавшейся в работе [13]. Резонатор был выполнен из прямоугольного сверхразмерного волновода сечением 72×34 мм и длиной 1 м. Через волноводный переход он соединялся с H -тройником сечением 28×12 мм. Разрядник, инициирующий вывод СВЧ излучения из резонатора, располагался в закороченном плече H -тройника, работал на самопробое и представлял собой отверстие в стенке волновода, в которое на регулируемую глубину вводилось металлическое острие. Нагруженная добротность резонатора составляла $Q_H = 10^4$, при которой время накопления энергии равнялось $\tau_H = 340$ нс. Устройство обеспечивало получение СВЧ импульсов длительностью $\tau_2 = 6$ нс и мощностью $P_2 = 800$ кВт. Максимальная выходная мощность устройства сжатия, работающего при атмосферном давлении, ограничивалась пробоем воздуха в резонаторе.

Электромагнитное излучение направлялось внутрь вакуумной камеры диаметром 35 см и длиной 50 см через конический рупор и фокусировалось сферическим зеркалом с радиусом кривизны 18 см. Сфокусированное зеркалом СВЧ излучение направлялось навстречу падающему слабо расходящемуся волновому пучку. В результате в фокальной области сходящегося пучка создавались максимумы и минимумы интерференционного поля. При сильной фокусировке, такой что диаметр пучка (по уровню спада интенсивности в e раз) равнялся длине волны, область самостоятельного пробоя газа была локализована в одной или трех центральных пучностях электрического поля, в которых перепад максимальной и минимальной амплитуд интерференционного поля вдоль оси пучка был сравнительно сильным. Распределение электрического поля в центральной пучности по координате, перпендикулярной оси пучка, было примерно гауссовым.

Напряженность поля в центральной пучности определялась по известной мощности излучения и сечению пучка, а также по времени СВЧ пробоя воздуха τ_{br} из соотношения $\nu_i(E_e/p) = \ln(N_{ek}/N_{e0})/\tau_{br}$, где $\nu_i(E_e/p)$ — частота ионизации, зависящая от эффективного электрического поля $E_e = E \cdot \nu/(\omega^2 + \nu^2)^{1/2}$; N_{ek} и N_{e0} — конечная и начальная концентрации электронов; ν — частота соударений электронов с молекулами; ω — круговая частота поля. При определении величины поля E использовалась зависимость $\nu_i(E_e/p)$ из работы [14]. При мощности излучения $P = 50$ кВт напряженность электрического поля составила $E = 1.8$ кВ/см. Для сжатого импульса с мощностью $P = 800$ кВт эта величина составляла соответственно $E = 7.2$ кВ/см. Необходимая для развития пробоя начальная концентрация электронов создавалась УФ излучением искрового разрядника, расположенного рядом с областью разряда.

Разряд зажигался в фокальной области сходящегося пучка и состоял из одного или нескольких однородных плазмоидов, расположенных в пучностях электрического поля. Удаленность разряда от стенок камеры обеспечивала протекание химических реакций в объеме, так как время диффузии молекул на стенку при исследуемых давлениях существенно превышало характерное время протекания основных химических реакций, определяющих синтез озона.

Концентрация озона измерялась по поглощению излучения ртутной или водородной лампы в полосе Хартли $\lambda = 200\text{--}300$ нм на основании известного соотношения

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\sigma_a N_a L), \quad (1)$$

где $I(\lambda)$ и $I_0(\lambda)$ — прошедшая и падающая интенсивности диагностического излучения на длине волны λ , L — длина оптического пути, σ_a — сечение поглощения озона, N_a — концентрация поглощающего компонента; при обработке результатов использовались сечения поглощения приведенные в [15.16].

Приемником излучения служили монохроматор МДР-4 и ФЭУ-71 либо многоканальный оптический анализатор (ОУА-284). При применении ФЭУ минимальная измеряемая концентрация озона определялась низкочастотным дрейфом ФЭУ и составляла $[O_3] \simeq 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Анализатор спектра ОУА-284, представлял из себя спектральную линейку с разрешением 0.05 нм, сопряженную с компьютером. Обработка данных и их вывод на экран дисплея производились непосредственно во время проведения эксперимента. Динамика спектра поглощения во времени измерялась в узком спектральном диапазоне ($\sim 2 \text{ нм}$) вблизи выбранной длины волны. Число выбранных спектральных интервалов в которых одновременно производились измерения, могло изменяться от 1 до 9. Спектр поглощения интегрировался внутри каждого спектрального интервала и усреднялся за время $\sim 200 \text{ мс}$. Флуктуации интенсивности диагностического излучения контролировались в области спектра, где отсутствовало поглощение излучения продуктами плазмохимических реакций и автоматически учитывались при обработке спектров поглощения. Описанная выше процедура обработки существенно повышала точность измерений и позволяла регистрировать изменения интенсивности прошедшего через разрядную область света $\Delta I/I_0 \sim 10^{-3} - 10^{-4}$. Многоканальный оптический анализатор существенно снизил погрешность метода $\Delta[O_3] \simeq \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

В разряде, создаваемом в воздухе и в кислороде с небольшой добавкой азота, проводились измерения поступательной температуры газа T по неразрешенной вращательной структуре 2^+ системы молекул азота (переход $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$, полоса 0-2). Температура газа определялась путем сравнения методом наименьших квадратов рассчитанной для различных температур вращательной структуры спектра с экспериментально измеренной. Точность определения температуры T составляла $\sim 7\%$. Кроме того, измерялась колебательная температура азота T_v по относительной заселенности колебательных уровней $v = 0-3$ состояния $C^3\Pi_u$ по методике [17].

Результаты экспериментов и их обсуждение

Эксперименты показали существенное различие плазмохимических процессов в длинном ($\tau_1 = 500 \text{ нс}$) и сжатом ($\tau_2 = 6 \text{ нс}$) наносекундных СВЧ импульсах, связанное как с разной длительностью, так и с разной энергией в импульсах ($W_1 = 25 \text{ мДж}$ и $W_2 = 3 \text{ мДж}$ соответственно). На процесс образования озона также влияли частота следования импульсов, процентное содержание кислорода в смеси $O_2:N_2$ и плотность газа. Рассмотрим экспериментальные результаты отдельно в кислороде, а затем в воздухе.

1) Р а з р я д в к и с л о р о д е. Первая серия экспериментов была выполнена при создании

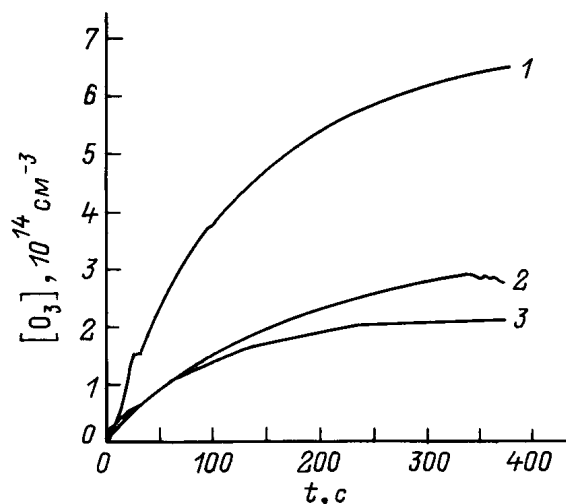


Рис. 2. Зависимость концентрации озона в разряде, поддерживаемом СВЧ импульсами различной длительности и различной частоты следования. F , Гц: 1, 3 — 50; 2 — 250; τ_1 , нс: 1, 2 — 500, 3 — 6; кислород; $p = 18 \text{ Тор}$.

разряда в кислороде СВЧ излучением длительностью $\tau_1 = 500 \text{ нс}$. Диагностическое излучение направлялось вдоль наибольшей оси однородного плазменного эллипсоида, расположенного в центральной пучности поля. При непрерывной серии СВЧ импульсов концентрация озона O_3 в вакуумной камере достаточно быстро достигала стационарного уровня, который зависел от давления кислорода и частоты следования импульсов. На рис. 2 (кривые 1 и 2) приведены зависимости концентрации O_3 от времени при различных частотах следования импульсов и давлении $p = 18 \text{ Тор}$, а стационарная концентрация озона при различных давлениях кислорода представлена на рис. 3.

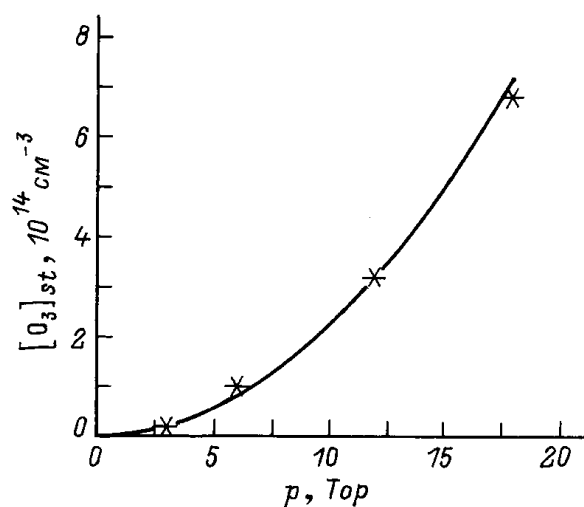


Рис. 3. Стационарная концентрация озона в кислороде в зависимости от давления (звездочки), и ее аппроксимация параболой (сплошная кривая).

На рис. 4, *a* приведена динамика концентрации озона O_3 при различных частотах повторения СВЧ импульсов. С увеличением частоты F максимальная концентрация O_3 достигаемая в разряде, падала, причем для $F = 250$ и 1000 Гц наблюдалось быстрое увеличение концентрации озона после выключения серии СВЧ импульсов. Моменты выключения серии импульсов показаны на рис. 4 стрелками. Сравнительные измерения O_3 сделанные по центру и по краю плазмоида (рис. 4, *b*), можно заключить, что это увеличение концентрации озона связано с запылением ямки плотности, возникшей в результате нагрева и вытеснения газа из области разряда. При меньших энерговыкладах (на частоте $F = 50$ Гц), когда нагрев газа незначителен, этого эффекта не наблюдалось (рис. 4, *a*).

По изменению концентрации O_3 можно оценить нагрев газа, предполагая давление постоянным и

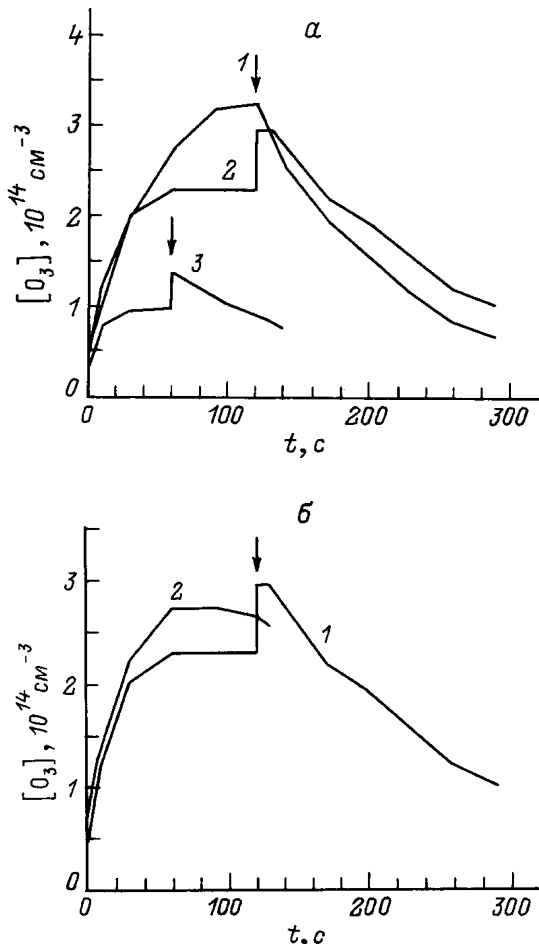


Рис. 4. *a* — зависимость концентрации озона от времени в течение и после выключения (показано стрелкой) серии импульсов, следующих с различной частотой F : 1 — 50, 2 — 250, 3 — 1000 Гц; кислород, $p = 12$ Тор, $\tau_1 = 500$ нс; *b* — сравнение временных зависимостей концентрации озона в различных сечениях плазмоида: 1 — вдоль наибольшей оси плазмоида, 2 — отступя 1 см от оси; кислород, $p = 12$ Тор, $\tau_1 = 500$ нс, $F = 250$ Гц.

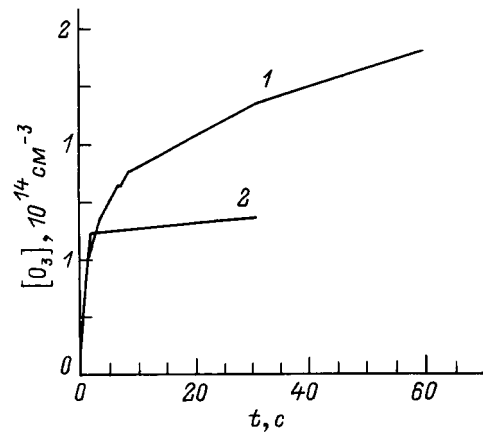


Рис. 5. Динамика озона в разряде, поддерживаемом сжатыми СВЧ импульсами при различной частоте их следования, F , Гц: 1 — 250, 2 — 50; кислород, $p = 12$ Тор.

используя соотношения $p = N \cdot kT = \text{const}$ и $\Delta n \simeq \Delta N$

$$\Delta T = \text{const} / \Delta n, \quad (2)$$

где p , N , T , k — соответственно давление, концентрация молекул, температура газа и постоянная Больцмана; Δn — наблюдаемое изменение концентрации озона после выключения разряда, которое соответствует изменению плотности газа.

Так, для частот повторения $F = 50, 250$ и 1000 Гц температура газа T оказалась равной 300, 350 и 450 К соответственно. Рассчитанная из соотношения (2) температура газа хорошо согласуется с измерениями температуры оптическим методом. Эти измерения проводились в кислороде с небольшой (диагностической) добавкой азота.

Эксперименты показали, что при фиксированном давлении кислорода и частоте повторения импульсов при переходе к более коротким СВЧ импульсам ($\tau_2 = 6$ нс) стационарная концентрация озона O_3 в вакуумной камере уменьшалась (рис. 2, кривая 3). Причем в короткоимпульсном разряде стационарная концентрация росла с увеличением F (рис. 5), т.е. наблюдалась обратная тенденция по сравнению с разрядом, создаваемым импульсами $\tau_1 = 500$ нс.

Установленная экспериментально зависимость концентрации озона от времени в кислороде с точностью до нескольких процентов может быть аппроксимирована выражением

$$[O_3](t) = [O_3]_{st} (1 - \exp(-t/\tau^*)), \quad (3)$$

где $[O_3]_{st}$ [см⁻³] — стационарная плотность озона, τ^* [с] — характерное время ее нарастания.

Значения $[O_3]_{st}$ и τ^* для некоторых режимов СВЧ излучения при давлении кислорода $p = 18$ Тор приведены в табл. 1.

Таблица 1.

τ нс	F Гц	$[O_3]_{st}$ см ⁻³	τ^* с
6	50	$2.1 \cdot 10^{14}$	80
	10	$1.62 \cdot 10^{14}$	18
500	50	$3.2 \cdot 10^{14}$	30
	10	$3.4 \cdot 10^{14}$	180

Таблица 2.

τ , нс	p , Тор	ΣO_3 , молекул	$[O_3]$, см ⁻³	V_p , см ³
6	18	$4.75 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{15}$	2.3
	12	$3.65 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{15}$	9
500	18	$7.6 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{15}$	3.5
	12	$7.6 \cdot 10^{15}$	$7 \cdot 10^{14}$	11

Выражение (3) является решением дифференциального уравнения, описывающего процесс образования озона,

$$\frac{d[O_3]}{dt} = Q - k_b[O_3], \quad (4)$$

в котором мощность источника озона Q [см⁻³с⁻¹] и константа гибели k_b [с⁻¹] не зависят от времени. При этом $[O_3]_{st} = Q/k_b$ и $\tau^* = 1/k_b$. Из табл. 1 видно, что с ростом частоты следования СВЧ импульсов F увеличиваются величина k_b и мощность источника Q , в то время как стационарная концентрация озона меняется слабо.

Зная мощность Q , можно получить общее количество озона ΣO_3 и концентрацию молекул озона $[O_3]_0$, образованных за один импульс в области разряда,

$$[O_3]_0 = \Sigma O_3 / V_p = \frac{Q \cdot V_k}{F \cdot V_p}, \quad (5)$$

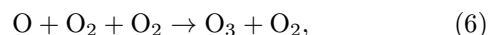
где V_k — объем вакуумной камеры; V_p — объем разряда, определяемый по фотографиям.

При расчетах предполагалось, что весь озон первоначально образуется непосредственно в области разряда, поскольку характерное время его образования было существенно меньше времени диффузии атомов О. В табл. 2 приведены определенные таким образом величины $[O_3]_0$, ΣO_3 и V_p для частоты повторения импульсов, равной $F = 10$ Гц.

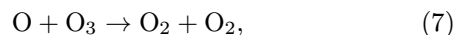
Из табл. 2 следует, что, несмотря на разный объем разряда и разную концентрацию при этих давлениях, суммарное число молекул примерно одинаково и определяется, по-видимому, СВЧ энергией, поглощенной в плазме.

Приведенная на рис. 3 зависимость $[O_3]_{st}$ от давления хорошо аппроксимируется параболой; это означает, что отношение стационарной концентрации озона к плотности кислорода $[O_3]_{st}/[O_2]$ растет линейно с ростом давления. Это позволяет предположить, что образование озона происходит в трехчастичном

процессе



для которого константа реакции равна $k_1 = 6.9 \cdot 10^{-34}(T/300)^{-1.25}$ см⁶/с [15,16], а гибель озона — в реакции



$$k_2 = 1.8 \cdot 10^{-11} \exp(-2300/T(K)) \text{ см}^3/\text{с}. \quad (8)$$

В результате протекания реакций (6)–(8) имеем стационарную концентрацию озона [18]

$$[O_3]_{st} = (k_1/k_2) \cdot [O_2]^2, \quad (9)$$

пропорциональную квадрату плотности молекул кислорода. Однако из соотношения (9), например, для давления $p = 20$ Тор получим $[O_3]_{st} = 3.4 \cdot 10^{16}$ см⁻³, что существенно превышает наблюдаемую в эксперименте величину. Возможной причиной снижения $[O_3]_{st}$ в эксперименте может быть образование в разряде колебательно-возбужденных молекул O_3 , более чем на порядок увеличивающих скорость протекания реакции (7), (8) [4]. Более точное заключение может быть сделано на основании численных расчетов кинетической модели, учитывающей большее число возможных реакций, и их сравнение с экспериментом.

После окончания серии СВЧ импульсов озон распадался с характерным временем $\tau_r \simeq 400$ с, определяемым гетерогенной гибелью O_3 на стенках стальной камеры [19]. Сравнивая характерное время выхода концентрации озона на стационарный уровень τ^* и время τ_r , можно заключить, что гибель на стенке не влияет существенно на уровень стационарной концентрации озона $[O_3]_{st}$ и определяющая этот уровень константа гибели k_b связана с объемными процессами.

2) Р а з р я д в в о з д у х е. В проведенных экспериментах генерация озона изучалась в синтетическом воздухе (смеси технически чистого азота и кислорода в соотношении $N_2 : O_2 = 4 : 1$), чтобы исключить влияние паров воды, присутствующих в лабораторном воздухе и приводящих к гибели озона в водородном цикле [20]. Приведем ряд полученных результатов.

На рис. 6 показана динамика концентрации озона в воздухе в разряде, поддерживаемом короткими импульсами ($\tau_2 = 6$ нс) при давлениях $p = 12$ и 18 Тор и частотах повторения импульсов $F = 10$ и 50 Гц. Эксперименты показали, что, как и в кислороде, наработка озона в воздухе растет с ростом давления во всем диапазоне давлений, где осуществлялся пробой газа. Для частоты $F = 50$ Гц плотность O_3 выше, чем для режима $F = 10$ Гц, хотя при росте частоты следования в 5 раз наработка озона выросла всего в 2 раза, что говорит о снижении эффективности генерации озона с повышением частоты F .

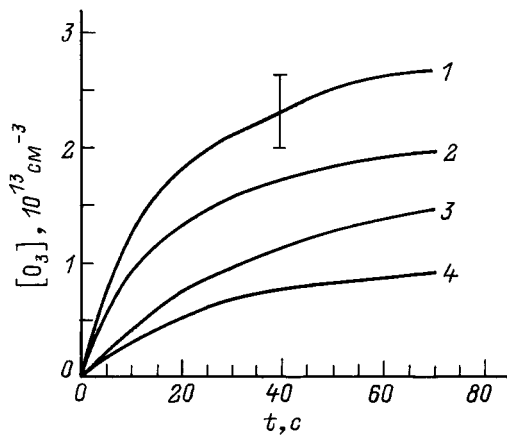


Рис. 6. Зависимость концентрации озона в разряде, поддерживаемом короткими ($\tau_2 = 6$ нс) СВЧ импульсами следующими с частотой $F = 50$ Гц при давлении воздуха 18 (1) 12 Тор (2) и с частотой $F = 10$ Гц при давлении 18 (3) и 12 Тор (4).

Для разряда, поддерживаемого импульсами с длительностью $\tau_1 = 500$ нс, в отличие от разряда, создаваемого сжатыми импульсами, наблюдалась другая динамика озона. В начальный период серии импульсов концентрация озона линейно нарастала, достигала максимума, а затем плавно спадала до низкого уровня. При различных частотах повторения импульсов для достижения максимальной концентрации озона требовалось примерно одинаковое число импульсов (рис. 7). В повторных сериях импульсов генерация озона ухудшалась, а его распад усиливался. На рис. 8 сравнивается динамика озона для одной (кривая *a*) и двух (кривая *b*) серий СВЧ импульсов. После выключения серии СВЧ импульсов озон распадался до некоторого уровня. Новое включение СВЧ импульсов увеличивало концентрацию озона до меньшего уровня, чем в первой серии, и в дальнейшем происходила его деструкция.

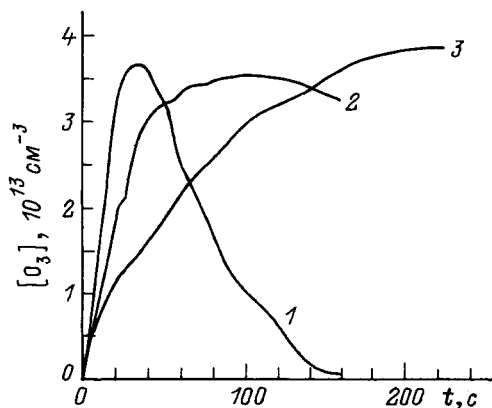
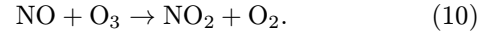
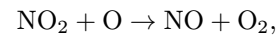


Рис. 7. Динамика озона в разряде в воздухе при различной частоте следования импульсов. F , Гц: 1 — 250, 2 — 50, 3 — 10; $p = 18$ Тор, $\tau_1 = 500$ нс.

Подобная динамика озона может быть объяснена [11] образованием и накоплением в вакуумной камере стабильных химических продуктов, разрушающих озон, концентрация которых сохраняется до новой серии импульсов. Из анализа характерного времени распада O_3 было установлено [11], что основной причиной разрушения озона является реакция



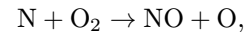
В результате этой реакции накапливается двуокись азота, которая при достаточно больших концентрациях уводит атомарный кислород из процесса образования озона в реакции [16]



$$k_3 = 6.5 \cdot 10^{-12} \exp(120/T) \text{ см}^3/\text{с}. \quad (11)$$

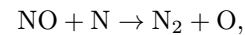
Следует отметить, в короткоимпульсном режиме ($\tau_2 = 6$ нс) с меньшей энергией в СВЧ импульсе подобное накопление окислов азота и снижение концентрации озона должны возникать на больших временах поддержания разряда, не достигавшихся в проведенных экспериментах.

Первоначально NO может образовываться в различных реакциях, среди которых наибольший вклад в наших условиях могут давать реакция с участием атомов азота [16]



$$k_5 = 4.4 \cdot 10^{-12} \exp(-3220/T) \text{ см}^3/\text{с}. \quad (12)$$

Однако из-за большой скорости обратная реакция [21]

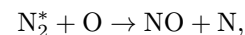


$$k_6 = 1.05 \cdot 10^{-12} \cdot T^{0.5} \text{ см}^3/\text{с} \quad (13)$$

ограничивает образование окислов азота. При низких энерговкладах, когда наработка NO определяется в основном реакцией (12), из (12), (13) можно оценить стационарную концентрацию NO при длительном воздействии

$$[NO] \approx [O_2] \cdot (k_5/k_6) \simeq (10^{17}/T^{0.5})p \exp(-3220/T). \quad (14)$$

Из (14) следует, что концентрация NO не может превышать величины $[NO] \sim 4 \cdot 10^9 p \text{ см}^{-3}$ при $T = 300$ К. С ростом энерговклада появляются другие каналы образования NO , например реакции с участием колебательно-возбужденного азота N_2^*



$$k_4 = 6.5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с} \quad (15)$$

и метастабильных молекул



приводящие к увеличению концентрации окиси азота.

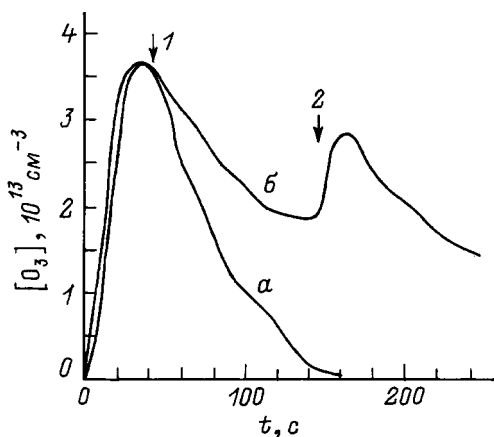


Рис. 8. Динамика озона в разряде в воздухе. *a* — непрерывная серия импульсов, *b* — серия импульсов прервана в момент времени (1) и возобновлена в момент времени (2); $p = 18$ Тор, $\tau_1 = 500$ нс, $F = 250$ Гц.

Измерение колебательной температуры азота в разряде (создаваемом длинными импульсами ($\tau_1 = 500$ нс) при давлении воздуха $p = 12$ Тор и частоте повторения импульсов $F = 250$ и 10^3 Гц) по относительной заселенности уровней $v = 0-3$ состояния $S^3\Pi_u$ дало величину $T_v \approx 0.25$ эВ. Такая колебательная температура является пороговой [16] для реакции (15), поэтому вклад этой реакции может быть весьма заметным. Отметим также, что, согласно [21,22], константа процесса (15) при $T \leq 1000$ К слабо зависит от температуры газа.

Таким образом, получение максимально возможной концентрации озона и минимального количества окислов азота в ионизованной области при комнатной температуре воздуха $T \sim 300$ К возможно только при кратковременном поддержании разряда, т. е. при небольшом числе СВЧ импульсов в серии. Время поддержания зависит от частоты повторения импульсов и энергии в импульсе. В этом случае не происходит накопления окислов азота до концентрации, ограничивающей образование озона.

Энергетическая цена образования молекул озона

Для сравнения эффективности образования озона в различных условиях были проведены измерения энергии, затраченной на образование одной молекулы озона. Методика измерения энергоцены была следующей: в эксперименте измерялась концентрация озона O_3 , образованного через 10–20 с после начала серии импульсов, когда в ионизованной области концентрация O_3 нарастала линейно и было мало влияние накапливающихся окислов азота. Так как озон образуется в основном в области разряда и его распределение неоднородно в пространстве (при давлении $p = 20$ Тор

время диффузии озона до стенок камеры ~ 3 с), то измерения проводились спустя некоторое время после выключения серии СВЧ импульсов, когда озон равномерно заполнял весь объем вакуумной камеры V_k . Энергоцена определялась исходя из полной энергии в СВЧ импульсе $W = P\tau_u$ по формуле

$$\delta = \frac{P\tau_u F \Delta t}{[O_3] \cdot V_k}, \tag{17}$$

где Δt — время наработки озона, $[O_3]$ — концентрация озона.

Результаты измерений энергоцены образования озона в различных условиях в воздухе и кислороде представлены на рис. 9. Минимальная энергоцена $\delta = 4$ эВ на молекулу была получена в разряде, создаваемом сжатым импульсом в кислороде при давлении $p = 20$ Тор и частоте следования импульсов $F = 10$ Гц. В разряде, создаваемом более длинными СВЧ импульсами ($\tau_1 = 500$ нс) при тех же условиях, энергоцена была существенно выше $\delta = 23$ эВ на молекулу. Энергоцена возрастала с ростом частоты следования импульсов как для коротких, так и для длинных наносекундных СВЧ импульсов. В длинном импульсе с ростом частоты F энергоцена растет быстрее, чем в сжатом, что, по-видимому, объясняется нагревом газа, приводящим к уменьшению скорости образования озона в реакции (6). Кроме того, при высокой частоте следования импульсов атомы O не успевают конвертировать в озон за время между импульсами, в результате в разряде поддерживается достаточно высокая концентрация атомов O, что может приводить к разрушению накопленного озона в реакции (7). Эта же причина наряду с понижением величины эффективного электрического поля E_e приводит к тому, что эффективность образования озона быстро падает с понижением давления. Так, при частоте следования импульсов $F = 50$ Гц

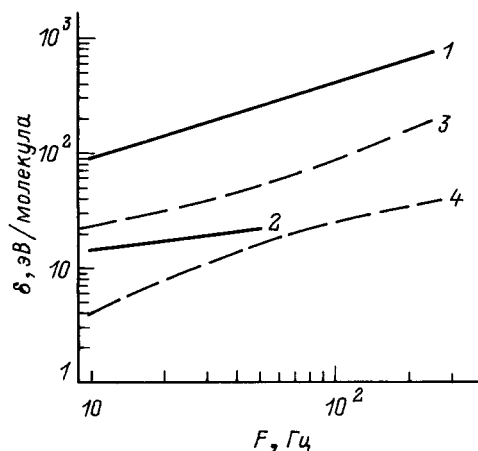


Рис. 9. Энергетическая цена образования одной молекулы озона в зависимости от частоты повторения СВЧ импульсов при давлении газа $p = 20$ Тор. 1, 2 — воздух; 3, 4 — кислород; τ_1 , нс: 1, 3 — 500; 2, 4 — 6.

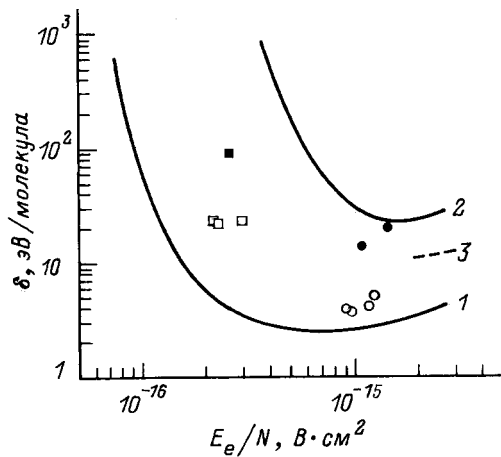


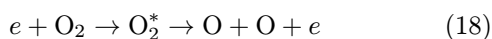
Рис. 10. Зависимость затрат энергии на образование одной молекулы озона от приведенного электрического поля в плазме. Расчет: 1 — кислород; 2, 3 — воздух; эксперимент: \circ , \square — кислород; \bullet , \blacksquare — воздух; τ_2 , η : \circ , \bullet — 6, \square , \blacksquare — 500.

с длительностью $\tau_1 = 500$ нс в разряде в кислороде энергоцена составляла 240 и 1200 эВ на молекулу при давлениях $p = 6$ и 3 Тор соответственно.

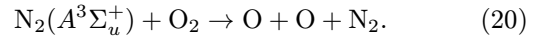
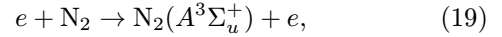
Энергоцена образования озона в воздухе для частот следования импульсов $F = 10\text{--}250$ Гц примерно в четыре раза выше, чем в чистом кислороде, что соответствует меньшей концентрации молекул кислорода.

В эксперименте было также оценено влияние прокачки газа на энергоцену образования озона в воздухе. Для этого в разрядной камере создавался поток газа со скоростью $v \simeq 2$ м/с. Установлено, что при частоте следования импульсов $F = 50$ Гц в диапазоне давлений газа $p = 10\text{--}20$ Тор прокачка уменьшает энергоцену в 1.5 раз в сжатом и несжатом импульсах как в кислороде, так и в воздухе. Газовый поток не дает накапливаться продуктам плазмохимических реакций в ионизованной области, в результате концентрация озона растет, а энергоцена его образования снижается. Заметим, что в эксперименте при низких частотах повторения импульсов $F = 10$ Гц и давлениях газа меньше $p = 10$ Тор время диффузионного ухода частиц из разрядной области было порядка периода между импульсами. Таким образом, диффузия способствовала снижению энергетической цены образования озона.

В разрядах наносекундной длительности значительная доля поглощенной в плазме СВЧ энергии тратится на диссоциацию молекул O_2 и N_2 наряду с затратами на ионизацию и возбуждение электронных уровней молекул. Образование атомов кислорода O , конвертирующих затем в озон, происходит в основном в процессах диссоциации молекул O_2 электронным ударом



и при столкновении O_2 с метастабильными молекулами N_2



Константы скорости процессов (18) и (19) определяются функцией распределения электронов по энергиям и зависят от напряженности электрического поля в плазме. Значения константы скорости диссоциации кислорода в процесс (18) k_d достаточно хорошо известны для постоянного электрического поля [4,22]. Воспользовавшись этими данными, оценим энергетические затраты на образование одной молекулы озона в СВЧ разряде. Считаем, что весь атомарный кислород, образовавшийся в процессе диссоциации (18), вступает в реакцию синтеза озона (6). Оценку проведем на основании уравнения, описывающего наработку атомов кислорода в течение импульса,

$$\frac{d[O]}{dt} = 2k_d[O_2] \cdot N_e. \quad (21)$$

Из формулы (21) плотность озона, произведенная за один СВЧ импульс, может быть оценена как

$$[O_3] = [O] = 2k_d(E_e/N)[O_2] \cdot N_e\tau_u. \quad (22)$$

Затраты энергии на образование одной молекулы озона получаем из отношения поглощенной в плазме СВЧ энергии к плотности озона [8].

$$\delta = \frac{\sigma E^2 \tau_u}{2k_d[O_2]N_e\tau_u} = \alpha(e^2/m)(\nu/N)^{-1} \frac{(E_e/N)^2}{k_d}, \quad (23)$$

где $\sigma = l^2 N_e \nu / m(\nu^2 + \omega^2)$ — удельная проводимость плазмы, $\alpha = 1/2$ и $5/2$ для кислорода и воздуха соответственно.

Из (23) легко определить оптимальные условия, когда при заданной энергии СВЧ импульса число возникающих в ионизованной области атомов O максимально. Величина $(E_e/N)^2/k_d$ имеет минимум при значении приведенного эффективного электрического поля E_e/N , определяемого выражением

$$E_e/N = \frac{2k_d}{dk_d/d(E_e/N)}. \quad (24)$$

В условиях оптимума (24) на диссоциацию молекул кислорода идет доля энергии СВЧ импульса, максимальная из возможных. Заметим, что эти условия аналогичны оптимальным условиям максимальных затрат энергии на ионизацию в наносекундном СВЧ разряде [1]. На рис. 10 представлен рассчитанный по формуле (23) график зависимости δ от приведенного электрического поля E_e/N в кислороде (кривая 1). На рисунке приведены также экспериментальные результаты, полученные в кислороде для двух различных длительностей СВЧ импульса. Величина эффективного поля E_e определялась по напряженности

электрического поля в разрядной области до начала пробоя, а частота столкновений электронов принималась равной $\nu = 3.7 \cdot 10^9 p$ (c^{-1}) [23].

Как видно из графика, в условиях оптимума величина поля меньше или порядка порогового, необходимого для СВЧ пробоя кислорода. Этот график, на наш взгляд, объясняет, почему низкая энергоцена $\delta \sim 3$ эВ на молекулу достигалась в эксперименте [24], в котором микросекундный СВЧ разряд создавался в объемном резонаторе. При пробое газа из-за рассогласования резонатора с падающим СВЧ излучением в нем напряженность поля быстро снижалась и поддержание СВЧ разряда осуществлялось существенно меньшим полем, по-видимому, близким к оптимальному (24). Например, воспользовавшись значениями констант скорости диссоциации кислорода, представленными в работах [4,2], по формуле (24) находим величину оптимального приведенного поля, равную $(E_e/N)_{opt} = (5-7) \cdot 10^{-16} \text{ В} \cdot \text{см}^2$.

В воздухе, как уже отмечалось, возможны два канала образования атомов О: путем прямой диссоциации молекул O_2 и не прямой канал за счет реакций (19) и (20). Учитывая только прямую диссоциацию, так же как и для кислорода, можно рассчитать зависимость энергозатрат на образование O_3 от приведенного электрического поля. На рис. 10 (кривая 2) приведена зависимость $\delta(E_e/N)$, рассчитанная по формуле (23) для СВЧ разряда в воздухе. При расчете использовались константы скорости прямой диссоциации O_2 в воздухе из работы [26].

$$k_d = 10^{-(A+B/(E_e/N))}, \quad (25)$$

где A и B — числовые коэффициенты [26].

Учитывалось, что диссоциация молекул кислорода в реакции (18) происходит с трех электронных уровней, при вычислении δ бралась суммарная константа k_d . На рисунке представлены также экспериментальные данные. Как и в кислороде, эффективное поле E_e определялось по напряженности электрического поля в разрядной области до начала пробоя, а частота столкновений электронов в воздухе принималась равной $\nu = 5.3 \cdot 10^9 p$ (c^{-1}) [23].

Как видим из рисунка, экспериментальные величины δ меньше рассчитанных. Это свидетельствует о том, что канал диссоциации молекул O_2 связанный с возбуждением электронных уровней молекул N_2 , играет существенную роль в плазме наносекундного СВЧ разряда в воздухе. Известно, например, что в озонаторах, работающих на основе барьерного разряда, от 50 до 90 % диссоциации O_2 в воздухе осуществляется за счет непрямого канала [27]. Расчеты константы скорости диссоциации молекул O_2 электронным ударом с учетом процессов (19), (20), выполненные в [28] для СВЧ разряда в воздухе, также свидетельствуют о том, что не прямой канал является основным каналом диссоциации O_2 . С учетом данных

работы [28], на рис. 10 (кривая 3) приведены результаты расчета энергозатрат на образование озона с учетом вклада электронно-возбужденных состояний молекул азота.

Таким образом, в воздухе также существуют оптимальные условия диссоциации кислорода, однако в отличие от разряда в кислороде их определение является более сложной задачей. Заметим, что приведенные выше оценки относились к определению оптимальных условий для образования атомов кислорода. Для разряда, создаваемого одиночными наносекундными СВЧ импульсами (или малой серией СВЧ импульсов), они относятся к озону, так как не успевают накопиться разрушающие озон частицы и существенного нагрева газа не происходит. При этом энергоцена образования озона определяется электродинамикой разряда и зависит от того, как будут быстро достигнуты и долго поддерживаться в разрядной плазме оптимальные условия диссоциации молекул кислорода. В проведенном нами эксперименте форма сжатого импульса падающего СВЧ излучения способствовала достижению таких условий. Используемый сжатый импульс по мощности имел форму с крутым передним фронтом длительностью $\tau_f \simeq 0.5$ нс, обеспечивающим быстрое нарастание поля в области разряда и быстрый пробой газа, плато длительностью 1 нс и с квазилинейным спадом, обеспечивающим генерацию атомов кислорода в эффективной области параметра E_e/N .

Заключение

В работе приводятся результаты исследования динамики образования озона в свободно локализованном наносекундном СВЧ разряде, создаваемом при различных давлениях кислорода и воздуха, длительностях и частотах повторения СВЧ импульсов. Экспериментально показаны условия преимущественной генерации озона в воздухе. Показано, что при высокой частоте следования СВЧ импульсов нагрев газа и накопление окислов азота в разряде в воздухе снижают эффективность образования озона, а при длительном воздействии приводят к разрушению озона, образованного на начальной стадии.

Определена энергетическая цена образования озона в кислороде и воздухе. Энергоцена возрастала с ростом частоты повторения импульсов и для коротких наносекундных СВЧ импульсов $\tau_2 = 6$ нс была ниже, чем для импульсов с длительностью $\tau_1 = 500$ нс. Наименьшая энергоцена образования одной молекулы озона в проведенных экспериментах составляла 16 эВ на молекулу для разряда в воздухе и 4 эВ на молекулу в кислороде. Обнаружено, что прокачка газа через область разряда приводит к выносу продуктов плазмохимических реакций из области разряда, что способствует увеличению эффективности образова-

ния озона, т. е. снижению энергозатрат. Показано существование оптимальных условий для образования озона в зависимости от приведенного электрического поля в плазме.

Полученные результаты позволяют определить оптимальные режимы СВЧ излучения для использования наносекундного СВЧ разряда в атмосфере для восполнения озона в локальных озоновых дырах, например, путем создания разряда в области пересечения двух волновых пучков, формируемых мощными наземными СВЧ комплексами. Оптимальным представляется режим воздействия короткой серией наносекундных СВЧ импульсов с профилированной формой. Начальная часть импульса имеет высокую мощность для быстрого пробоя газа, а вторая часть — пониженную мощность, обеспечивающую оптимальные напряженности поля в плазме для диссоциации молекул кислорода. После завершения серии импульсов осуществляется перемещение разряда в пространстве сканированием СВЧ пучков.

Заметим, что приведенные выводы основываются на результатах лабораторных экспериментов, проведенных при комнатной температуре воздуха. При создании разряда в атмосфере на высотах $H = 15\text{--}30$ км, где температура воздуха существенно ниже $T = 215\text{--}235$ К, благодаря резкой температурной зависимости ускоряется реакция конверсии атомарного кислорода в озон и сильно снижается эффективность образования окислов азота, тем самым существенно будут расширены режимы поддержания СВЧ разряда с преимущественной генерацией озона.

Данная работа выполнена при поддержке Международного научного фонда, Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства России по гранту № R8X300.

Список литературы

- [1] Гуревич А.В. // УФН. 1980. Т. 132. № 4. С. 685–689.
- [2] Аскаръян Г.А., Батанов Г.М., Косский И.А. и др. // Физика плазмы. 1991. Т. 17. № 1. С. 85–96.
- [3] Milikh G.M. // J. Geophys. Res. 1990. Vol. 95D. N 10. P. 16451–16456.
- [4] Eliasson B., Hirth M., Kogelshatz U. // J. Phys. D. 1987. Vol. 20. P. 1421–1437.
- [5] Аскаръян Г.А., Батанов Г.М., Бархударов А.Э. и др. // Физика плазмы. 1992. Т. 18. № 9. С. 1198–1210.
- [6] Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Ivanov O.A. et al. // Phys. Lett. A. 1993. Vol. 179. N. 2. P. 122–126.
- [7] Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Ivanov O.A. et al. // J. Geophys. Res. 1994. Vol. 99D. N. 10. P. 2105.
- [8] Быков Ю.В. // Химия высоких энергий. 1984. Т. 18. № 4. С. 347–353.
- [9] Степанов А.Н., Яценков В.В. // Физика плазмы. 1991. Т. 17. № 9. С. 1159–1161.
- [10] Батанов Г.М., Быков Д.Ф., Грицинин С.И. и др. // Физика и химия газовых разрядов в пучках СВЧ волн. Тр. ИОФАН. Т. 47. М.: Наука, 1994. С. 117–131.
- [11] Ахмеджанов Р.А., Вихарев А.Л., Горбачев А.М. и др. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 9. С. 26–31.
- [12] Диденко А.Н., Юшков Ю.Г. Мощные СВЧ импульсы наносекундной длительности. М.: Энергоатомиздат, 1984. 110 с.
- [13] Августинович В.А., Новиков С.А., Разин С.В. и др. // Радиофизика. 1985. Т. 28. № 10. С. 1347–1348.
- [14] Вихарев А.Л., Гильденбург В.Б., Иванов О.А. и др. // Физика плазмы. 1986. Т. 12. № 12. С. 1503–1507.
- [15] Baulch D.L., Cox R.A., Crutzen P.J. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. Vol. 11. N 2. P. 327–497.
- [16] Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. Vol. 18 N 2. P. 881–1097.
- [17] Животов В.К., Русанов В.Д., Фридман А.А. // Диагностика химически активной плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1985. 216 с.
- [18] Freizinger B., Kogelshatz U., Schafer J.H. et al. // Appl. Phys. B. 1989. Vol. 49. P. 121–129.
- [19] Антонов Е.Е., Попович В.И. // Химическая физика. 1991. Т. 10. № 8. С. 1091–1095.
- [20] Брасье Г., Соломон С. Аэрономия средней атмосферы. Л.: Гидрометеоиздат, 1987. 412 с.
- [21] Кривоносова О.Э., Лосев С.А., Наливайко В.П. и др. // Химия плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1987. Вып. 14. С. 3–31.
- [22] Животов В.К., Русанов В.Д., Фридман А.А. // Химия плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1984. Вып. 11. С. 200–241.
- [23] Мак-Доналд А. Сверхвысокочастотный пробой в газах. М.: Мир, 1969. 210 с.
- [24] Lulina N.A., Sergeichev K.F., Sychov I.A. // Proc. 21 Intern. Conf. on Phenomena in Ionized Gases. Bochum (Germany), 1993. P. 83–84.
- [25] Eliasson B., Kogelshatz U. // Brown Boveri Research Report KLR 86-11. С. 1986.
- [26] Александров Н.Л., Вышкайло Ф.И., Исламов Р.Ш. и др. // ТВТ. 1981. Т. 19. № 3. С. 485–490.
- [27] Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. М., 1989. 176 с.
- [28] Александров Н.Л., Кончаков А.М. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 6. С. 4–7.