

УДК 661.931:576.7

В.Н.КУПРЕЕВ, канд. хим. наук,
Э.И.ВОЛМЯНСКИЙ, канд. физ.-мат наук,
Д.Н.ВОРОБЬЕВ, Т.П.КУЗНЕЦОВА,
С.Е.ОРЕХОВА, канд. хим. наук (БТИ)

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОПИСАНИЯ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ СВЧ-РАЗРЯДА

Исследования последних лет показывают [1–5], что наиболее перспективной для организации ряда плазмохимических процессов является неравновесная плазма, получаемая в СВЧ-разряде. Тем не менее имеется ограниченное

количество детальных расчетов конкретных плазмохимических реакций в нем. Среди первых и наиболее детальных — расчеты, выполненные Вурзелем с соавторами [1]. Математическая модель расчета состоит из двух частей:

1. Уравнение кинетики гомогенных химических реакций

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_j \alpha_{ij} x_j + \sum_{j,k} \beta_{ijk} x_j x_k, \quad (1)$$

где x_i — концентрация любых участвующих в реакциях частиц — электронов, ионов, возбужденных частиц различного типа; α_{ij}, β_{ijk} — коэффициенты скоростей различных процессов, которые могут иметь неаррениусовский вид и зависеть от напряженности электрического поля.

2. Уравнения электродинамики Максвелла, из которых при выполнении неравенств

$$|(\partial \epsilon / \partial i) (\partial E / \partial t)| \ll |\epsilon' (\partial^2 E / \partial t^2)|$$

$$|(\partial^2 \epsilon' / \partial t^2)| \ll |\epsilon' (\partial^2 E / \partial t^2)|$$

получается известное стационарное волновое уравнение

$$\Delta E(r) - \text{grad div} E(r) + \omega e^2 \epsilon' E(r) = 0. \quad (2)$$

В этом уравнении ϵ' — комплексная диэлектрическая проницаемость, которая для изотропной плазмы выражается следующим образом: $\epsilon' = \epsilon - i(\pi/\omega)\sigma$, ϵ — диэлектрическая проницаемость, σ — проводимость плазмы.

Величины ϵ и σ в основном определяются концентрацией электронов:

$$\epsilon = 1 - [4\pi e^2 N_e / m (\omega^2 + \nu_{\text{эф}}^2)]; \quad (3)$$

$$\sigma = e^2 N_e \nu_{\text{эф}} / m (\omega^2 + \nu_{\text{эф}}^2), \quad (4)$$

где e и m — заряд и масса электрона; $\nu_{\text{эф}}$ — эффективная частота соударений электронов с тяжелыми частицами с передачей импульса, зависящая от энергии первых и концентрации вторых.

Система дифференциальных уравнений (3) и (4) является существенно нелинейной.

Анализ структуры системы уравнений (3) и (4) показывает, что для описания кинетики химических реакций в неравновесной СВЧ-плазме необходима информация об электронно-колебательных термах реагирующих и образующихся соединений; сечениях процессов возбуждения, дезактивации, химических реакций; заселенности электронно-колебательных состояний рассматриваемых соединений; плотности электронов и их пространственно-временном распределении; напряженности электрических полей и их пространственно-временном распределении.

В настоящее время, как отмечает Вурзель, "в связи с отсутствием многих сечений указанных выше процессов и методов решения систем нелинейных дифференциальных и интегродифференциальных уравнений вряд ли возможно детальное описание кинетики химических реакций в неравновесной плазме" [2].

Как показано в работе [3], для большинства неэлектроотрицательных молекул (N_2, CO, CO_2, H_2, H_2O и др.) колебательное возбуждение электронным ударом происходит не в процессе прямого столкновения, малоэффективного

из-за незначительной величины отношения масс электрона и молекулы, а в процессе образования промежуточного автоионизационного состояния. Благодаря этому скорость колебательного возбуждения таких молекул достаточно высока. Основная доля разрядного энерговклада локализуется именно на колебательных степенях свободы, что может обеспечить селективность и как следствие — высокую энергетическую эффективность процессов. Поддержание колебательной неравновесности $T_v > T_0$ достигается при этом низким значением νT релаксации при низкой поступательной температуре T_0 . Для неравновесной плазмохимии отмеченный механизм колебательного возбуждения молекул электронным ударом характеризуется важным преимуществом — способностью стимулировать химические превращения с наибольшей по сравнению с другими каналами плазмохимических реакций энергетической эффективностью, что обусловлено следующим:

1. Для ряда незлектроотрицательных молекул газа при температуре электронов $T_e = 1-3$ эВ основная доля разрядного энерговклада сосредотачивается на возбуждении колебательной степени основных электронных состояний.

2. Колебательная энергия реагентов наиболее эффективна в отношении преодоления активационных барьеров эндоэргических реакций [4], осуществление которых в неравновесной плазме представляет значительный интерес. Указанный эффект экспериментально подтвержден кинетикой лазерно-химических реакций, реакциями с энергетическим разветвлением и исследованием продуктов распределения обратных экзоэргических реакций.

3. При колебательном возбуждении молекул энергетический порог обычно совпадает с активационным барьером реакции и оказывается заметно ниже порога реакции при электронном возбуждении реагентов. Так, колебательное возбуждение водорода требует для диссоциации 4,4 эВ (энергия связи), а при диссоциации электронным ударом необходимо не менее 8,8 эВ. В случае CO_2 энергия связи $\text{O}-\text{CO}$ составляет 5,5 эВ, в то время как диссоциация электронным ударом требует на акт около 8 эВ.

Перечисленные факторы позволяют в наиболее благоприятных условиях сосредоточить на осуществлении химических процессов до 80 % всей вложенной в разряд энергии [4].

Теоретический анализ плазмохимических реакций, идущих через колебательное возбуждение молекул, показывает, что этот процесс характеризуется следующими основными стадиями трансформации энергии. Сначала энергия электрического поля преобразуется в тепловую энергию электронного газа, затем передающуюся на нижние колебательные уровни основного состояния молекул. Далее, в процессе колебательно-колебательного ($V - V$) обмена квантами происходит заселение высоковозбужденных состояний молекул, которые собственно стимулируют химические превращения в эндоэргических реакциях.

В связи с этим расчеты кинетики рассматриваемых плазмохимических процессов, наряду с анализом сечений элементарных реакций, требуют исследования функций распределения по энергиям как электронов, так и колебательно-возбужденных молекул. В общем случае подобное исследование должно носить самосогласованный характер. Однако поскольку энергетические пороги колебательного возбуждения относительно низки, то полная информация о функции распределения электронов по энергиям $f_e(E)$ в ряде случаев

необязательна и может быть сведена к параметрам, описывающим лишь начальный участок $f_e(E)$.

Наиболее существенно на кинетику плазмохимических реакций неэлектроротрицательных молекул влияет характер колебательной населенности высоковозбужденных состояний, который определяется конкуренцией колебательной накачки (eV), VV и VT релаксационных процессов, химических реакций и излучения. Специфика плазмохимических задач заключается при этом в детальном учете влияния химических реакций на вид колебательной функции распределения. Наиболее реально этот вопрос решается для случая газа двуатомных молекул.

Приведенное в работе [3] сопоставление теоретических и экспериментальных данных по учету колебательного возбуждения молекул на процесс плазмохимического разложения CO_2 и H_2O , а также на синтез окислов азота в неравновесной плазме указывает на определяющую роль колебательного возбуждения в перечисленных процессах. Вместе с тем в обзоре [3] отмечается, что энергетическая эффективность плазмохимических реакций, стимулируемых возбуждением молекулярных колебаний, в значительной степени зависит от разрядных условий. Наибольший КПД достигается в узком диапазоне параметров плазмы — температура электронов должна поддерживаться приблизительно на уровне 1 эВ и значительно превышать поступательную; степень ионизации — не ниже 10^{-7} — 10^{-4} . Причем в случае разложения воды это требование на несколько порядков жестче. Удельный энерговклад должен составлять 1 эВ/моль.

Таким образом, подводя итог краткого обзора теоретических аспектов описания неравновесных плазмохимических реакций в СВЧ-разряде, необходимо отметить, что существующие методы, несмотря на их недостаточную разработанность и сложность, позволяют получить ряд результатов, необходимых для практической реализации плазмохимических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кинетика неравновесных химических реакций в импульсном СВЧ-разряде/Ф.Б.Бурзель, Г.В.Лысов, Л.С.Полак и др. — Химия высоких энергий, 1971, № 5, с. 105.
2. Бурзель Ф.Б. Теоретическая и прикладная плазмохимия. — М., 1975. — 230 с.
3. Русанов В.Д., Фридман А.А., Шолин Г.В. Физика химически активной плазмы с неравновесным колебательным возбуждением молекул. — Успехи физических наук, 1981, 134, вып. 2, с. 185—235.
4. Химия плазмы/Ю.М.Гершензон, Е.Е.Никитин, В.Б.Розенштейн, С.Я.Уманский. — М., 1978. — 318 с.
5. Неравновесный плазмохимический процесс разложения CO_2 в ВЧ- и СВЧ-разрядах/В.А.Легасов, В.К.Животов, В.Д. Русанов и др. — Доклады АН СССР, 1978, 238, с. 66.