

ХИМИКО-ИОНИЗАЦИОННАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ОБЪЕМНОГО РАЗРЯДА В КВАЗИСТАБИЛЬНЫХ CO_2 СРЕДАХ

М. Д. Константинов, В. В. Осипов, А. И. Сулов

Рассмотрена модель химико-ионизационной неустойчивости плазмы газового разряда, действующая при низких значениях E/r в квазистабильной CO_2 среде и учитывающая процессы ассоциативной ионизации, происходящие при взаимодействии возбужденных атомов (молекул) кислорода с углеродом. Продемонстрировано влияние состава среды и начальных условий на развитие неустойчивости.

Введение

В последнее время малогабаритные импульсно-периодические CO_2 лазеры с квазистабильной (незаменимой) активной средой атмосферного давления являются предметом активного изучения. Исследования в этой области направлены на повышение энергетических характеристик и срока службы вышеупомянутых приборов основной причиной, ограничивающей время работы таких лазеров (10^4 — 10^7 включений), является образование в их межэлектродном объеме высокопроводящего дугового канала, перемыкающего разрядный промежуток и препятствующего вводу энергии в рабочий объем газа. Появлению канала предшествует изменение состава плазмы вследствие химических реакций, протекающих в ней под действием приложенного электрического поля.

В работе [1] для разрядов низкого давления в смесях CO_2 — N_2 — He было показано, что если концентрации отрицательных ионов и электронов становятся сравнимы, то процессы прилипания, усиливающиеся с ростом электронной температуры, могут приводить к развитию ионизационной неустойчивости, проявляющейся в образовании страт.

Позднее в [2, 3] предполагалась существенная роль прилипательных процессов при образовании канала в электроразрядных лазерах атмосферного давления. Было установлено, что с ростом содержания кислорода в смеси газов увеличивается концентрация сложных отрицательных ионов в разряде, а также что присутствие CO в разряде атмосферного давления ограничивает диссоциацию CO_2 и тем самым препятствует появлению кислорода в плазме.

В экспериментах [4], выполненных в электроионизационном CO_2 лазере, путем добавок CO и O_2 к чистому углекислому газу и его смесям с азотом удалось показать, что с точки зрения развития неустойчивости CO играет аналогичную и не менее важную роль, чем O_2 . Отмечались стабильность разряда в смесях $\text{CO}_2 : \text{CO} = 1 : 1$ и $\text{CO}_2 : \text{O}_2 = 1 : 1$ и образование канала при одновременном добавлении CO и O_2 в количестве всего 0.25 %.

Для объяснения этих фактов нами был предложен механизм химико-ионизационной неустойчивости [4, 5], в котором нарастание концентрации электронов в CO_2 среде связывалось с процессом ассоциативной ионизации CO_2 в плазموхимических реакциях углерода с возбужденными атомами и молекулами кислорода (следует заметить, что возможность влияния ассоциативной ионизации на контракцию объемного разряда в азоте ранее показана в [6]).

Отметим, что в [4] не удалось объяснить наблюдаемое в экспериментах возрастание времени формирования канала в CO_2 среде при увеличении концентрации CO и O_2 .

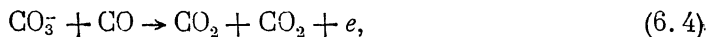
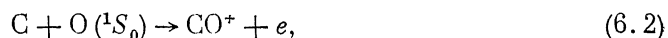
В настоящей работе рассматривается контракция несамостоятельного разряда в CO_2 среде при различных составах газовой смеси $\text{CO}_2\text{—CO—O}_2$ и для широкого диапазона начальных условий.

Описание модели

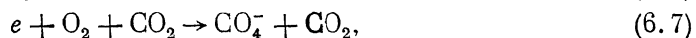
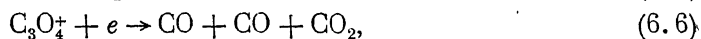
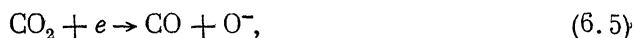
Предлагаемая модель включает в себя совокупность основных плазмохимических процессов, приводящих к развитию неустойчивости, и схему формирования высокопроводящего канала, зарождающегося вблизи неоднородности на электроде.

Следует отметить, что, согласно [4], контракция несамостоятельного импульсного объемного разряда имеет место на длительной слаботочной стадии его горения, когда изменения тока и напряжения незначительны. Это позволяет рассматривать формирование канала в условиях постоянного приложенного поля.

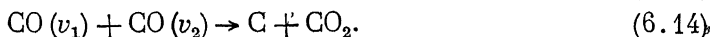
В качестве основного механизма, приводящего при малых E/p к развитию химико-ионизационной неустойчивости, предлагалась совокупность следующих реакций: основные реакции, приводящие к появлению электронов,



основные реакции, приводящие к уменьшению концентрации электродов



реакции, приводящие к появлению компонентов плазмы, способствующих развитию химико-ионизационной неустойчивости,



Отметим некоторые особенности совместного протекания приведенных процессов. В достаточно слабых полях, когда прямая ионизация (6.1) не в состоянии привести к росту концентрации электронов, но идет довольно эффективное разложение газовой смеси, ассоциативная ионизация (6.2), (6.3) обеспечивает развитие неустойчивости. Реакции (6.2), (6.3) выбраны в качестве ответственных за развитие неустойчивости, потому что они могут протекать в плазме разряда после того, как ее состав в достаточной мере изменился вследствие предшествовавших плазмохимических процессов. Компоненты, участвующие в этих реакциях, являются продуктами диссоциации CO_2 электронным ударом (6.8) и распада колебательно возбужденных молекул CO_2 .

Другой причиной, по которой были выбраны реакции ассоциативной ионизации при взаимодействии углерода с возбужденными атомами и молекулами кислорода, явилось то, что процессы окисления углерода имеют большой энергетический выход. Уровни $\text{O} (^1S_0)$ и $\text{O}_2 (A^3\Sigma_u^+)$ были выбраны из-за высокой скорости их возбуждения при столкновении с электронами.

Оценки стандарт скорости процессов (6.2), (6.3) проводилась с использованием принципа детального равновесия для реакций диссоциативной рекомбинации электрона с ионами CO^+ и CO_2^+ [7].

Следует отметить, что основной вклад в рост концентрации углерода дает реакция диспропорционирования колебательно-возбужденных молекул CO [8]. В экспериментах углерод обнаруживался в разрядной камере в виде сажи на ее стенках, а также при исследовании спектра свечения плазмы [4].

Действие механизма (6.1)–(6.14) первоначально проверялось для случая однородного распределения поля по промежутку. Было установлено, что процессы ассоциативной ионизации приводят к установлению плотности электронов $n_e \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и поддерживают ее на квазистационарном уровне в течение нескольких сотен микросекунд.

Развитие неустойчивости нами связывалось с возникновением неоднородности на катод, протеканием плазмохимических реакций в области усиленного электрического поля вблизи этой неоднородности и последующим развитием высокопроводящего канала, замыкающего межэлектродный промежуток. Предполагалось, что первоначальная неоднородность может иметь форму полушеры, сплюснутого или вытянутого эллипсоида вращения. Будем характеризовать ее параметром $a = d_k/R_k$, где d_k и R_k — длина и радиус неоднородности соответственно. Геометрия промежутка, взятая по аналогии с [9], представлена на рис. 1, где d_k — длина эллипсоидального канала, d_ϕ — длина области фронта канала (область усиленного поля), $d_{ст}$ — длина разрядного столба.

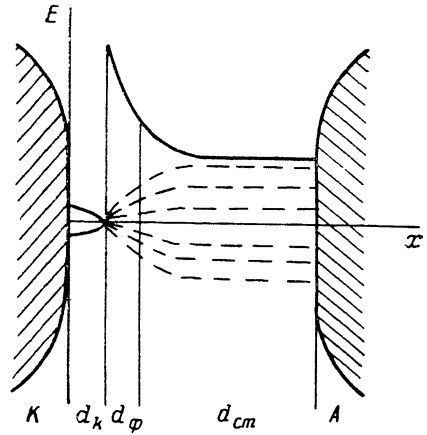


Рис. 1. Геометрия задачи и границы областей.

Ток разрядного столба под действием искаженного поля стягивается на острие канала и переносится через него. Из условия постоянства тока

$$E_k d_k S_k = E_\phi d_\phi S_\phi = E_{ст} d_{ст} S_{ст} \quad (1)$$

определяются напряженности поля канала, фронта канала и столба

$$E_\phi = \frac{U\beta}{\beta[\lambda(d_k + d_{ст}) + d_\phi] + d_{ст}(1 - \lambda)}, \quad (2)$$

$$E_k = \lambda E_\phi, \quad (3)$$

$$E_{ст} = \frac{U + E_k d_k - E_\phi d_\phi}{d_{ст}}. \quad (4)$$

Здесь d_k , d_ϕ , $d_{ст}$ — проводимости соответствующих областей; $\lambda = d_\phi/d_k$; U — напряжение, приложенное к промежутку, β — коэффициент усиления поля.

Прорастание канала происходит дискретно, его текущая длина увеличивается на размер области усиленного поля по мере того, как проводимость области фронта канала растет с увеличением концентрации электронов и сравнивается с проводимостью сильно ионизированной плазмы для данной электронной температуры. С ростом проводимости поле E_ϕ в области фронта уменьшается.

Характерный размер области усиленного поля d_ϕ выбирался так, чтобы коэффициент скорости реакции $\text{CO}_2 + e \rightarrow \text{CO} + \text{O} + e$, наиболее сильно влияющей на разложение молекул CO_2 , спадал в e раз на расстоянии d_ϕ от острия канала. В качестве коэффициента усиления поля выбирался средний по промежутку коэффициент геометрического усиления. Уменьшение электрического поля в области фронта канала вследствие влияния протекающего тока оценивалось подночным коэффициентом $\alpha = 0.7$.

Первоначальный состав плазмы, образовавшейся после действия пучка электронов на газовую смесь, выбирался согласно работе [7], посвященной

исследованию радиополиза углекислого газа. Предполагалось, что в смеси CO_2 — CO — O_2 молекулы, ионизованные быстрыми электронами, взаимодействуют с нейтральными и в результате последовательности так называемых челночных реакций образуются сложные молекулярные ионы типа C_2O_4^+ и C_3O_4^+ , имеющие высокую (порядка 10^{-6} см³/с) скорость рекомбинации с электронами. Согласно вышеупомянутой работе, через 10^{-12} с после включения пучка и вплоть до 10^{-6} с баланс зарядов в плазме таков, что основные отрицательные компоненты—

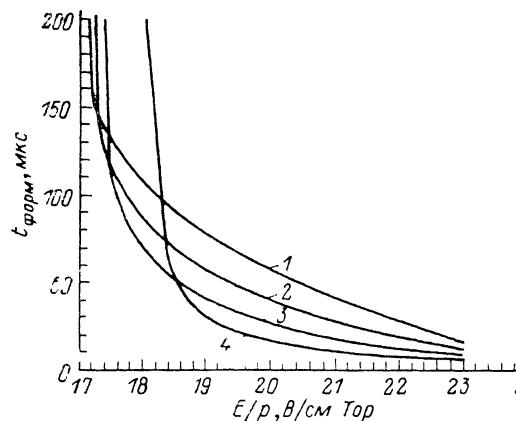


Рис. 2.

1 — $\text{CO}_2 : \text{CO} : \text{O}_2 = 99 : 0.5 : 0.5$, 2 — $\text{CO}_2 : \text{CO} : \text{O}_2 = 95 : 2.5 : 2.5$, 3 — $\text{CO}_2 : \text{CO} : \text{O}_2 = 90 : 5 : 5$, 4 — $\text{CO}_2 : \text{CO} : \text{O}_2 = 80 : 10 : 10$.

Коэффициенты скорости реакций, в которых участвуют электроны, рассчитывались после нахождения функции распределения электронов по энергиям $f(u)$ из стационарного уравнения Больцмана [10]

$$k = V \frac{2e}{m} \int_0^{\infty} u f(u, E/N, n_e/N, T_{\text{газ}}) d(u) du, \quad (5)$$

где e , m , u — заряд, масса и энергия электрона; $d(u)$ — сечение процесса; n_e и N — концентрации электронов и нейтралов.

Самосогласованная задача плазмохимической кинетики решалась следующим образом. Задавался первоначальный состав плазмы, значение E/N , начиналось решение балансных уравнений кинетики с вычисленными константами скорости $k(E/N, n_e/N)$ и, по мере того как концентрация электронов или напряженность поля изменялась на определенную величину относительно первоначальной, производился перерасчет функции распределения. После прорастания канала на расстояние $d_{\text{ф}}$ пересчитывалась напряженность поля в укоротившемся на $d_{\text{ф}}$ газовом столбе и соответствующая ей $f(u)$.

Результаты и их обсуждение

В соответствии с развитой моделью рассчитывались зависимости времени формирования канала от параметра E/p при различных начальных составах газовой смеси CO_2 — CO — O_2 ; кривые приведены на рис. 2. В отличие от [4] представленные результаты отражают тот факт, что в области низких E/p время развития неустойчивости растет с увеличением доли CO и O_2 в составе смеси, а при высоких E/p , наоборот, уменьшается при добавлении в смесь большего количества этих газов. Это обусловлено уменьшением констант скорости процессов ударной ионизации с добавлением CO и O_2 в среду углекислого газа, а их уменьшение связано в свою очередь с изменением функции распределения электронов по энергиям из-за появления дополнительных неупругих потерь в разряде. Поскольку быстрое развитие неустойчивости начинается после того, как в плазме накопится достаточное количество элементов C ,

это электроны и ионы CO_4^- , а положительные — комплексы C_2O_4^+ .

Полный список активных компонентов плазмы был выбран следующий: e^- , O^- , O_2^- , O_3^- , CO_3^- , CO_4^- , C^+ , CO^+ , O^+ , O_2^+ , CO_2^+ , C_2O_2^+ , C_2O_3^+ , C_3O_4^+ , C_2O_4^+ , CO_4^+ , $\text{CO}(a^9\Pi)$, $\text{O}_2(A^9\Sigma_u^+)$, $\text{O}(1S_0)$, CO_2 , CO , O_2 , O , O_3 , C .

Согласно предлагаемой модели решались балансные уравнения 110 плазмохимических реакций для 26 активных компонентов плазмы в областях газового столба и фронта канала одновременно. Применялся метод Гира для жестких систем с автоматическим выбором шага и порядка метода. В ходе решения проводилась проверка квазинейтральности плазмы.

$O(^1S_0)$ и $O_2(A^9\Sigma_u^+)$, являющихся продуктами разложения смеси электронными ударами (до включения химико-ионизационной неустойчивости за разложение смеси отвечают процессы ударной ионизации и диссоциации), то при малых E/p неустойчивость разовьется быстрее в той среде, в которой соответствующие коэффициенты скорости имеют большую величину.

При высоких E/p , когда смесь разлагается быстро, канал разовьется раньше в среде, имеющей первоначально большее количество «вредных» присадок CO и O_2 , вступающих в совокупность реакций (6.1)–(6.14).

На рис. 3 приведены характерные зависимости от времени основных компонентов плазмы в области фронта канала для первоначального этапа его прорастания при $E/p=20$ В/см·Тор. Рассмотрим поведение компонентов, анализируя наиболее существенные реакции, влияющие на появление или гибель дан-

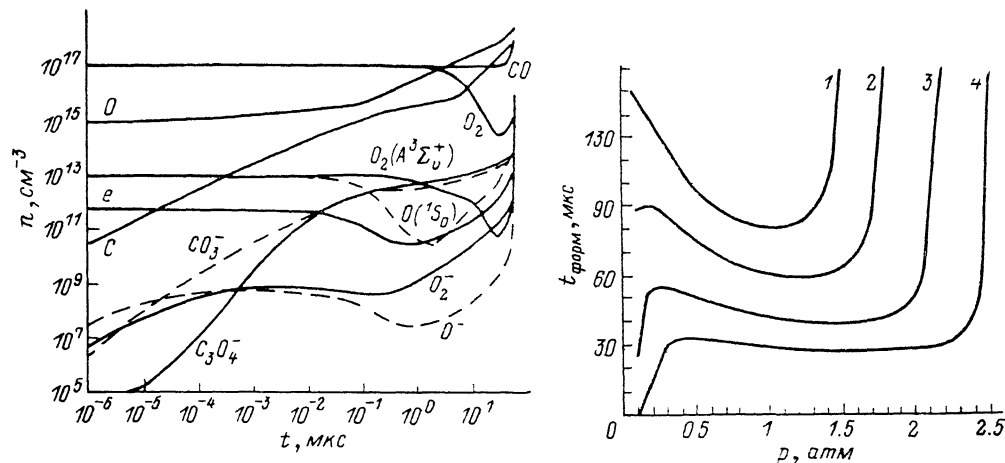


Рис. 3. Изменение концентраций основных компонент плазмы в области усиленного поля. В разрядном столбе $E/p=20$ В/см·Тор.

Рис. 4. Зависимость времени формирования канала в промежутке от давления при различных значениях параметра E/p .

$E/p, \text{В/см·Тор}$: 1 — 19, 2 — 20, 3 — 21, 4 — 22.

ной частицы плазмы в три показательных момента времени: $t_1=4.25 \cdot 10^{-2}$ мкс (спад концентрации электронов в плазме), $t_2=8.23$ мкс (начало роста концентрации электронов), $t_3=60.7$ мкс (завершение развития неустойчивости). Далее при анализе приводятся ссылки на номера реакций из полного списка реакций модели (см. таблицу).

Электроны в момент времени t_1 появляются в реакциях ионизации CO_2 и O_2 и при отлипании от CO_3^- (реакция (11)). Уменьшение концентрации электронов происходит при диссоциативном их прилипании к CO_2 (12) и трехчастичном прилипании (17). Процессы ионизации уступают прилипательным, и концентрация электронов идет на убыль. В момент t_2 при действии прямой ионизации (1) усиливают свое влияние ассоциативная (6), (7) и отлипательные процессы (10), (11). Уменьшение концентрации электронов идет в реакции (12), и значительно усиливает свое влияние диссоциативная рекомбинация с $C_3O_4^+$. Концентрация электронов растет, так как при примерно равных потоках (dN/dt) от реакций (1) и (12) существует значительный поток от (6) и (7). К моменту t_3 главным по значимости для появления электронов является процесс ассоциативной ионизации (7), а для гибели — процесс рекомбинации с ионом $C_3O_4^+$. Ион CO_3^- первоначально образуется в реакции (84), а уменьшает концентрацию в процессе (63). В последующие два момента t_2 и t_3 за появление и гибель CO_3^- отвечают реакции (64) и (63) соответственно. Ион O_2^- постоянно образуется в процессе (63), а уменьшает свою концентрацию в реакции (85). O^- появляется при диссоциативном прилипании (12) и гибнет в реакции (84). Образование положительного иона $C_3O_4^+$ постоянно идет в реакции (77), а за уменьшение его кон-

Номер реак-ции	Реакция	k	Ссылка
Ионизация			
1	$CO_2 + e \rightarrow CO_2^+ + e + e$		
2	$CO + e \rightarrow CO^+ + e + e$		
3	$O + e \rightarrow O^+ + e + e$		
4	$O_2 + e \rightarrow O_2^+ + e + e$		
5	$C + e \rightarrow C^+ + e + e$		
Ассоциативная ионизация			
6	$C + O_2(A^9\Sigma^+) \rightarrow CO_2^+ + e$	$1.0 \cdot 10^{-11}$	
7	$C + O(^1S_0) \rightarrow CO^+ + e$	$1.0 \cdot 10^{-11}$	
Двухчастичное отщипание			
8	$O^- + CO \rightarrow CO_2 + e$	$7.0 \cdot 10^{-10}$	[3]
9	$O^- + O \rightarrow O_2 + e$	$2.0 \cdot 10^{-10}$	[3]
10	$O_2^- + O \rightarrow O_3 + e$	$3.0 \cdot 10^{-10}$	[3]
11	$CO_2^- + CO \rightarrow CO_2 + CO_2 + e$	$5.0 \cdot 10^{-13}$	[3]
Диссоциативное прилипание			
12	$CO_2 + e \rightarrow CO + O^-$		
13	$CO + e \rightarrow C + O^-$		
14	$O_2 + e \rightarrow O + O^-$		
Трехчастичное прилипание			
15	$e + O_2 + M \rightarrow O_2^- + M$	$3.0 \cdot 10^{-30}$	[3]
16	$e + O + M \rightarrow O^- + M$	$3.0 \cdot 10^{-31}$	[3]
17	$e + O_2 + CO_2 \rightarrow CO_4^- + CO_2$	$3.3 \cdot 10^{-30}$	[7]
Диссоциативная рекомбинация			
18	$C_2O_4^+ + e \rightarrow CO + CO + CO_2$	$2.0 \cdot 10^{-6}$	[7]
19	$CO^+ + e \rightarrow C + O$	$6.4 \cdot 10^{-7}$	[7]
20	$CO_2^+ + e \rightarrow CO + O$	$2.0 \cdot 10^{-7}$	[7]
21	$O_2^+ + e \rightarrow O + O$	$2.1 \cdot 10^{-7}$	[7]
22	$CO_3^+ + e \rightarrow CO + O_2$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	[7]
23	$CO_3^+ + e \rightarrow CO_2 + O$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	[7]
24	$CO_4^+ + e \rightarrow CO_2 + O + O$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	[7]
25	$C_2O_7^+ + e \rightarrow CO + CO$	$5.0 \cdot 10^{-7}$	[7]
26	$C_2O_4^+ + e \rightarrow CO + O + CO_2$	$2.0 \cdot 10^{-6}$	[7]
27	$C_2O_3^+ + e \rightarrow CO + O + CO$	$2.0 \cdot 10^{-6}$	[7]
28	$O_3^+ + e \rightarrow O(^1S_0) + O$	$6.0 \cdot 10^{-9}$	[11]
29	$CO_2^+ + e \rightarrow O(^1S_0) + CO(a^3\Pi)$	$4.0 \cdot 10^{-8}$	[11]
Электрон-ионная рекомбинация			
30	$O^+ + e \rightarrow O + h\nu$	$3.5 \cdot 10^{-12}$	[12]
31	$O_2^+ + e \rightarrow O_2 + h\nu$	$1.0 \cdot 10^{-12}$	[12]
32	$O_3^+ + e + M \rightarrow O_2 + M$	$1.0 \cdot 10^{-26}$	[12]
Амбиполярная диффузия			
33	$e \rightarrow$ уход из зоны		[13]
Ион-ионная рекомбинация двухчастичная			
34	$C_2O_4^+ + CO_2^- \rightarrow CO + CO + CO_2$	$3.0 \cdot 10^{-7}$	[7]
35	$CO^+ + CO_2^- \rightarrow CO + O_2 + CO_2$	$3.0 \cdot 10^{-7}$	[7]
36	$CO_2^+ + CO_2^- \rightarrow CO_2 + CO_2 + O_2$	$3.0 \cdot 10^{-7}$	[7]
37	$O_2^+ + CO_4^- \rightarrow O_2 + CO_2 + O_2$	$3.0 \cdot 10^{-7}$	[7]
38	$CO_3^+ + CO_2^- \rightarrow CO_2 + O + O_2$	$3.0 \cdot 10^{-7}$	[7]
39	$C_2O_4^+ + CO_2^- \rightarrow CO_2 + CO_2 + O_2$	$3.0 \cdot 10^{-7}$	[7]
40	$C_2O_3^+ + CO_2^- \rightarrow CO + CO + O_2$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	[7]
41	$C_2O_3^+ + CO_2^- \rightarrow CO + CO_2 + O_2$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	[7]
42	$CO_2^+ + CO_4^- \rightarrow CO_2 + O_2 + O_2$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	[7]
43	$O_2^- + O_2^+ \rightarrow O_2 + O_2$	$2.0 \cdot 10^{-7}$	[12]
44	$O_3^- + CO_2^+ \rightarrow O_3 + CO_2$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	[12]
Ион-ионная рекомбинация трехчастичная			
45	$O^- + O^+ + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$2.0 \cdot 10^{-25}$	[12]
46	$O_2^- + O^+ + M \rightarrow O_3 + M$	$2.0 \cdot 10^{-25}$	[12]
47	$O^- + O_2^+ + M \rightarrow O_3 + M$	$2.0 \cdot 10^{-25}$	[12]
Ион-молекулярные двухчастичная			
48	$C^+ + CO_2 \rightarrow CO^+ + CO$	$1.6 \cdot 10^{-9}$	[7]
49	$CO_2^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + CO_2$	$1.0 \cdot 10^{-10}$	[7]
50	$CO^+ + CO_2 \rightarrow CO_2^+ + CO$	$1.4 \cdot 10^{-9}$	[7]
51	$CO^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + CO$	$2.0 \cdot 10^{-10}$	[7]
52	$C_2O_7^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + CO_2 + CO_2$	$1.5 \cdot 10^{-10}$	[7]
53	$CO_3^+ + CO \rightarrow CO_2^+ + CO_2$	$1.5 \cdot 10^{-9}$	[7]
54	$CO_3^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + CO + O_2$	$2.0 \cdot 10^{-10}$	[7]
55	$O^+ + CO_2 \rightarrow O_2^+ + CO$	$3.0 \cdot 10^{-10}$	[7]
56	$C^+ + O_2 \rightarrow CO + O^+$	$1.6 \cdot 10^{-10}$	[7]

Номер реакции	Реакции	k	Ссылка
57	$C^+ + O_2 \rightarrow CO^+ + O$	$1.1 \cdot 10^{-9}$	[7]
58	$C_2O_4^+ + CO \rightarrow C_3O_3^+ + CO_2$	$2.2 \cdot 10^{-10}$	[7]
59	$C_2O_3^+ + CO \rightarrow C_3O_2^+ + CO_2$	$2.0 \cdot 10^{-10}$	[7]
60	$C_2O_2^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + CO + CO$	$1.0 \cdot 10^{-12}$	[7]
61	$C_2O_2^+ + CO \rightarrow CO^+ + CO + CO$	$2.1 \cdot 10^{-12}$	[7]
62	$O_5^- + O \rightarrow O_2 + O^-$	$1.0 \cdot 10^{-11}$	[2]
63	$CO_3^- + O \rightarrow O_2 + CO_2$	$8.0 \cdot 10^{-11}$	[2]
64	$CO_4^- + O \rightarrow CO_3^- + O_2$	$2.0 \cdot 10^{-10}$	[2]
65	$CO_4^- + O_3 \rightarrow O_3^- + CO_2 + O_2$	$1.0 \cdot 10^{-10}$	[2]
66	$O^- + O_3 \rightarrow O_3 + O$	$5.3 \cdot 10^{-10}$	[12]
67	$O_5^- + O_3 \rightarrow O_3^- + O_2$	$3.5 \cdot 10^{-10}$	[12]
68	$O_3^- + O \rightarrow O_2 + O_2$	$1.0 \cdot 10^{-10}$	[12]
69	$O_3^- + CO_2 \rightarrow CO_3^- + O_2$	$4.0 \cdot 10^{-10}$	[12]
Ион-молекулярные двухчастичная			
70	$CO^+ + CO + CO_2 \rightarrow C_3O_3^+ + CO_2$	$1.5 \cdot 10^{-28}$	[7]
71	$CO^+ + CO_2 + CO_2 \rightarrow C_2O_3^+ + CO_2$	$1.5 \cdot 10^{-28}$	[7]
72	$CO^+ + O_2 + CO_2 \rightarrow CO_3^+ + CO_2$	$1.5 \cdot 10^{-28}$	[7]
73	$CO_2^+ + CO_2 + CO_2 \rightarrow C_3O_3^+ + CO_2$	$2.2 \cdot 10^{-28}$	[7]
74	$CO_2^+ + CO + CO_2 \rightarrow C_3O_3^+ + CO_2$	$3.0 \cdot 10^{-28}$	[7]
75	$O_3^+ + CO_2 + CO_2 \rightarrow CO_4^+ + CO_2$	$2.8 \cdot 10^{-28}$	[7]
76	$C_3O_4^+ + O_2 + CO_2 \rightarrow O_2^+ + 3CO_2$	$4.5 \cdot 10^{-29}$	[7]
77	$C_3O_3^+ + CO_2 + CO_2 \rightarrow C_3O_4^+ + CO_2$	$1.4 \cdot 10^{-31}$	[7]
78	$C_2O_4^+ + CO + CO_2 \rightarrow C_3O_3^+ + CO_2 + CO_2$	$3.0 \cdot 10^{-28}$	[7]
79	$C_2O_3^+ + CO + CO_2 \rightarrow C_2O_2^+ + CO_2 + CO_2$	$3.0 \cdot 10^{-28}$	[7]
80	$C_2O_2^+ + O_2 + CO_2 \rightarrow O_2^+ + 2CO + CO_2$	$3.0 \cdot 10^{-30}$	[7]
81	$CO_3^+ + CO + CO_2 \rightarrow CO_2^+ + CO_2 + CO_2$	$3.0 \cdot 10^{-29}$	[7]
82	$CO_4^+ + CO + CO_2 \rightarrow CO_3^+ + CO_2 + CO_2$	$3.0 \cdot 10^{-29}$	[7]
83	$O^+ + O + M \rightarrow O_2^+ + M$	$1.0 \cdot 10^{-29}$	[12]
84	$O^- + CO_2 + CO_2 \rightarrow CO_3^- + CO_2$	$9.0 \cdot 10^{-29}$	[2]
85	$O_5^- + CO_2 + CO_2 \rightarrow CO_4^- + CO_2$	$1.0 \cdot 10^{-29}$	[2]
86	$O^- + CO_2 + O_2 \rightarrow CO_3^- + O_2$	$3.1 \cdot 10^{-28}$	[2]
Нейтральная диссоциация			
87	$CO_2 + e \rightarrow CO + O + e$		
88	$CO + e \rightarrow C + O + e$		
89	$O_2 + e \rightarrow O + O + e$		
Реакции нейтралов			
90	$CO_2 \rightarrow CO + O$		[14]
91	$CO + CO \rightarrow C + CO_2$		[8]
92	$C + O_2 \rightarrow CO + O$	$3.3 \cdot 10^{-11}$	[18]
93	$O + O + O \rightarrow O_2 + O$	$3.0 \cdot 10^{-33}$	[12]
Возбуждение			
94	$O_2 + e \rightarrow O_2(A^3\Sigma_u^+) + e$		
95	$O + e \rightarrow O(^1S_0) + e$		
96	$CO + e \rightarrow CO(a^3\pi) + e$		
97	$O_2 + e \rightarrow O(^1S_0) + O + e$	$3.0 \cdot 10^{-11}$	[11]
98	$CO + e \rightarrow O(^1S_0) + C + e$	$2.0 \cdot 10^{-13}$	[11]
99	$CO_2 + e \rightarrow O(^1S_0) + CO + e$	$5.0 \cdot 10^{-14}$	[11]
Девозбуждение			
100	$CO(a^3\pi) + CO_2 \rightarrow CO + CO + O$	$1.7 \cdot 10^{-11}$	[15]
101	$CO(a^3\pi) + CO \rightarrow C + CO_2$	$7.6 \cdot 10^{-11}$	[15]
102	$O_2(A^3\Sigma_u^+) + CO_2 \rightarrow O_2 + CO_2$	$3.0 \cdot 10^{-14}$	[16]
103	$O_2(A^3\Sigma_u^+) + e \rightarrow O_2 + e$		
104	$O(^1S_0) + CO_2 \rightarrow CO_2 + O$	$3.0 \cdot 10^{-13}$	[11]
105	$O(^1S_0) + O_2 \rightarrow O + O_2$	$1.9 \cdot 10^{-13}$	[11]
106	$O(^1S_0) + O \rightarrow O + O$	$2.7 \cdot 10^{-12}$	[11]
107	$O(^1S_0) + CO \rightarrow O + CO$	$2.0 \cdot 10^{-12}$	[11]
108	$O(^1S_0) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$8.0 \cdot 10^{-10}$	[11]
109	$O(^1S_0) + e \rightarrow O + e$		
110	$O(^1S_0) \rightarrow O + h\nu$	$1.7 \cdot 10^0$	[11]

Примечание. Размерности коэффициентов скорости одно-, двух- и трехчастичных реакций 1/с, см³/с, см²/с соответственно. Коэффициенты скорости, не указанные в таблице, вычисляются самосогласованно в процессе решения балансных уравнений плазмо-химической кинетики. Через M обозначены компоненты, не принимающие участия в реакции, но необходимые для сохранения энергии и импульса

центрации в моменты t_1 , t_2 и t_3 отвечает соответственно процессы (18), (34) и снова (18).

Состояние $O(^1S_0)$ появляется в (97), (95) и (95), а исчезает в (104), (104) и (7) в соответствующие моменты времени. $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ появляется при прямом возбуждении O_2 (94), а тушение происходит в реакции (102).

Рост концентрации углерода С идет при диспропорционировании колебательно-возбужденных молекул CO (91), конкурирующим является процесс (92). За появление O_2 в момент t_1 отвечает реакция тушения (102), в момент t_2 — реакция (64) и в момент t_3 — (93). К уменьшению концентрации кислорода ведет реакция (92). Атомарный кислород O образуется при распаде колебательно-возбужденных молекул CO_2 (90), а гибнет в реакциях (63), (63) и (99) в соответствующие моменты времени. Компонент CO все время наиболее активно появляется в реакциях (90) и (87) и уходит из среды в результате диспропорционирования (91).

Были проведены расчеты времени формирования канала $t_{\text{форм}}$ от давления при постоянных значениях

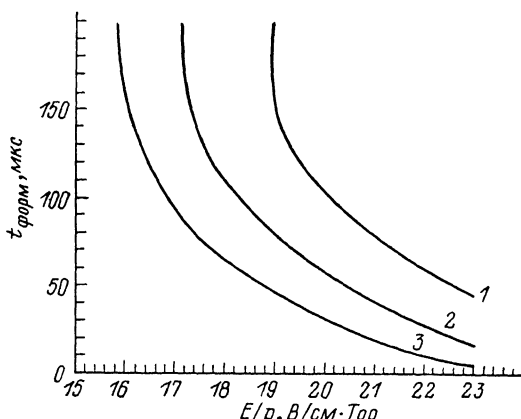


Рис. 5. Зависимость времени формирования канала в промежутке от E/p при различных значениях параметра $a = d_{\text{к}}/R_{\text{к}}$, характеризующего первоначальную форму неоднородности ($d_{\text{к}}$ и $R_{\text{к}}$ — длина и радиус сечения неоднородности соответственно).

1 — 0.9, 2 — 1.0, 3 — 1.1.

ниях параметра E/p в смеси $CO_2 : CO : O_2 = 99 : 0.5 : 0.5$ для полусферической неоднородности радиусом $1.5 \cdot 10^{-2}$ см. Изменение давления смеси моделировалось пропорциональным изменением концентраций всех компонент по отношению к их составу при $p = 760$ Торр. При этом предполагалось, что количество возбужденных элементов, создаваемых электронным пучком, пропорционально давлению газовой смеси. Соответствующие различным E/p зависимости $t_{\text{форм}}$ от давления приведены на рис. 4.

При $E/p = 19$ В/см·Торр и давлениях $p = 0.1 - 1.0$ атм малы первоначальные концентрации электронов и ионизуемых элементов CO_2 , CO, O_2 , Это значит, что вклад соответствующих слагаемых в сумму $dn_e/dt = k_{\text{ион}} \cdot [CO_2] \cdot [e] + \dots$ будет незначителен, но при повышении давления и постоянстве значений $k_{\text{ион}}$ этот вклад возрастет за счет увеличения концентраций электронов и нейтральных компонентов, по этой причине время формирования канала $t_{\text{форм}}$ будет уменьшаться. Основной процесс, приводящий к гибели электронов, а именно рекомбинация с ионами $C_3O_4^+$, неэффективен из-за невысокой скорости наработки $C_3O_4^+$ при малых давлениях. С ростом давления увеличивается наработка $C_3O_4^+$, который образуется при превращении простых ионов в сложные в цепи последовательных трехчастичных реакций [7]. Рекомбинация этих компонент с электронами, успешно конкурируя с процессами ассоциативной и прямой ионизации, приводит к подавлению неустойчивости при давлении примерно 1.5 атм.

Для $E/p = 22$ наблюдается иной ход зависимости $t_{\text{форм}}$ от p . При малых давлениях $p = 0.1$ атм невысока скорость наработки $C_3O_4^+$ и рекомбинация не в состоянии конкурировать с ударной ионизацией CO_2 , значительной при таких значениях E/p . При росте давления от 0.1 до 0.3 атм процесс $C_3O_4^+ + e \rightarrow 2CO + CO_2$ все активнее препятствует росту концентрации электронов и время формирования канала растет.

Если дальше увеличивать давление, то процессы прямой ионизации и диссоциации, разлагающие газовую смесь до момента усиления ассоциативной ионизации, снова начинают преобладать над рекомбинационными и время развития неустойчивости уменьшается. Следует отметить меньшую крутизну спада

зависимости $t_{\text{форм}}$ от давления для $E/p=22$ В/см·Тор по сравнению с аналогичным участком графика при $E/p=19$ В/см·Тор. Это отражает тот факт, что при высоких E/p основную роль играют процессы прямой ионизации, малочувствительные к изменению давления, а при низких E/p существенна роль химических процессов, протекание которых сильно зависит от состава плазмы.

И наконец, следует обратить внимание на подавление химико-ионизационной неустойчивости при $p > 2$ атм, вызываемое рекомбинацией активно образующихся при высоком давлении ионов C_3O_4^+ .

Отметим, что время формирования канала в промежутке сильно зависит от формы первоначальной неоднородности на электроде, характеризуемой параметром $a=d_k/R_k$. Поскольку распределение неоднородностей по размерам d_k может влиять на разброс $t_{\text{форм}}$ при фиксированном значении E/p , то ход зависимости $t_{\text{форм}}$ от E/p при различных значениях параметра a нуждается в рассмотрении. На рис. 5 представлены эти зависимости. Радиус канала выбирался размером $R_k=1.5 \cdot 10^{-2}$ см [9], неоднородность при значениях параметра $a=0.9, 1.1, 1.0$ имела форму сплюснутого, вытянутого эллипсоида вращения и форму полусферы соответственно. Видно, что наиболее сильный разброс времени формирования канала возникает в области низких E/p . Следует отметить также сдвиг порога развития неустойчивости $(E/p)_{\text{пор}}$ в область более высоких значений E/p при уменьшении параметра a .

Заключение

В настоящей работе рассмотрена модель химико-ионизационной неустойчивости плазмы газового разряда, действующая при низких значениях E/p в квазистабильной газовой CO_2 среде. Модель позволяет непротиворечиво объяснить известные экспериментальные факты по контракции разряда в CO_2 средах с изменяющимся в процессе работы химическим составом.

Расчитаны зависимости времени развития неустойчивости от E/p при различных составах газовой смеси $\text{CO}_2-\text{CO}-\text{O}_2$ и показано, что в области малых E/p увеличение процентного содержания CO и O_2 ведет к стабилизации разряда.

Приводятся временное изменение концентраций основных компонентов плазмы, принимающих участие в работе механизма химико-ионизационной неустойчивости, и наиболее важные реакции, влияющие на увеличение и уменьшение этих концентраций.

Расчитаны зависимости времени формирования канала в межэлектродном промежутке от давления при постоянных значениях параметра E/p . Отмечено влияние процесса диссоциативной рекомбинации положительных комплексных ионов на подавление неустойчивости при повышении давления и существование верхней по давлению границы области существования неустойчивости при конкретном E/p .

Рассмотрено влияние формы и размера первоначальной неоднородности, вблизи которой зарождается высокопроводящий канал, перемыкающий межэлектродный промежуток, на время формирования канала.

Список литературы

- [1] Nighan W. L., Wiegand W. J. // Phys. Rev. 1974. Vol. 10. N 3. P. 922—945.
- [2] Shields H., Smith A. L. S., Norris B. // J. Phys. D. 1976. Vol. 9. P. 1587—1603.
- [3] Pace P. W., Lacombe M. // IEEE. J. Quant. Electron. 1978. Vol. QE-14. N 4. P. 263—274.
- [4] Месяц Г. А., Орловский В. М., Осипов В. В. и др. // ДАН СССР. 1988. Т. 303. № 4. С. 850—852.
- [5] Chemical Ionisation Instability of a Space Discharge in CO_2 Media / Ed. G. A. Mesyats, V. V. Osipov, M. D. Konstantinov et al. Proc. of CLEO-88. Anaheim (California), 1988. 424 p.
- [6] Жданок С. А., Напартович А. П., Старостин А. Н. // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. Вып. 3. С. 155—158.
- [7] Kimmner R., Leffert C., Im K. et al. // J. Phys. Chem. 1977. Vol. 81. N 25. P. 2451—2463.
- [8] Русанов В. Д., Фридман А. А. Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984. 416 с.

- [9] *Козырев А. В., Королев Ю. Д.* // ЖТФ. 1981. Т. 51. Вып. 10. С. 2210—2213.
- [10] *Johnson T. H., Palumbo L. J., Hunter A. M.* // IEEE J. Quant. Electron. 1979. Vol. QE-15. N 5. P. 289—301.
- [11] *Полак Л. С.* Неравновесная химическая кинетика и ее применение. М.: Наука, 1979. С. 188—226.
- [12] *Смит К., Томсон Р.* Численное моделирование газовых лазеров. М.: Мир, 1981. С. 269—277.
- [13] *Райзер Ю. П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. М. 104—105.
- [14] *Словецкий Д. И.* Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980. С. 191.
- [15] *Трубачев Э. А.* // Тр. ФИАН. 1977. Т. 102. С. 29, 23.
- [16] *Смирнов Б. М.* Ионы и возбужденные атомы в плазме. М.: Атомиздат, 1974. 456 с.

Институт электрофизики
УрО АН СССР
Свердловск

Поступило в Редакцию
10 июля 1989 г.

В окончательной редакции
5 мая 1990 г.

