

Измеренный максимальный поток нейтронов с единицы площади палладиевого катода равен $\approx 10^7$ н/(см²·с).

Поступило в Редакцию

2 августа 1989 г.

В окончательной редакции

с 1 апреля 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 12

26 июня 1990 г.

02; 03; 04

© 1990

РОЛЬ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ АЗОТА В ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ АЗОТНОЙ КОМПОНЕНТЫ ВОЗДУХА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ РАЗРЯДЕ

И.А. К о с с ы й, А.Ю. К о с т и н с к и й,
А.А. М а т в е е в, В.П. С и л а к о в

До настоящего времени исследования процессов окисления атмосферного азота в низкотемпературной плазме стимулировались главным образом необходимостью решения плазмохимической задачи эффективного связывания свободного азота [1]. Однако с постановкой проблемы беспроводной передачи энергии на большие расстояния [2,3] и появлением проекта ретрансляции радиоволн искусственными ионизированными областями [4, 5] их значение заметно возрастает. В рамках проекта предусматривается длительное поддержание достаточно мощным СВЧ излучением разрядов в стратосфере, которые, как указывалось в [6], могут привести к локальной деградации озонового слоя.

Моделирование плазмохимических процессов, протекающих при электрическом разряде в газовых смесях из молекул N_2 и O_2 большинство авторов проводило на основе реакций с участием атомов N и O , которые образуются за счет диссоциации исходных молекул электронным ударом. В некоторых случаях [7] в реакциях типа $N_2 + e \rightarrow 2N + e$ учитывалось появление электронно-возбужденных атомов $N(^2D)$, эффективно окисляющихся молекулами кислорода, находящихся в состоянии $a^1\Delta_g$, на процесс формирования озонной компоненты смеси в послеразрядный период.

В данной работе исследуется роль электронно-возбужденных молекул азота при осуществлении импульсного разряда в воздушной смеси ($[N_2] : [O_2] = 4 : 1$). Реакции с участием этих частиц могут радикально сказаться на физико-химической кинетике явлений в условиях, когда приведенные электрические поля E_{eff} близки к пробойным ($E_{eff}/n \approx 10^{-15}$ В·см², где n — концентрация нейт-

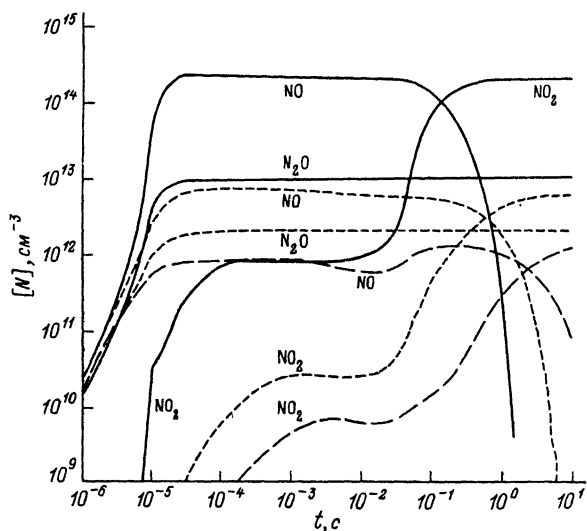
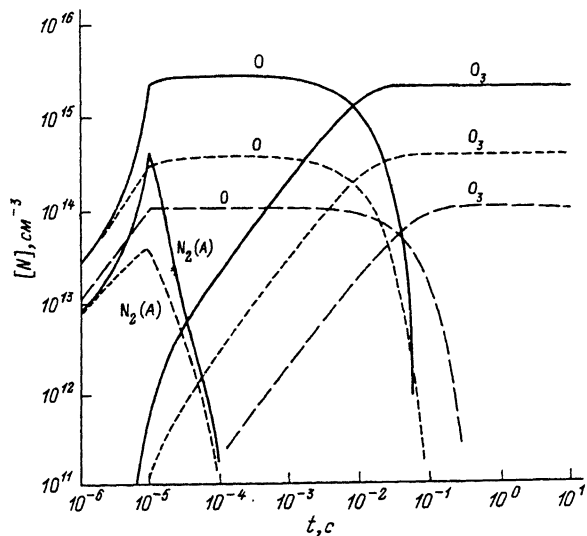


Рис. 1,2. Изменение во времени концентрации химически активных частиц, нарабатываемых в импульсном газовом разряде, и продуктов химических реакций. Сплошные линии – расчет по полной схеме с учетом роста концентрации электронов n_e в течение действия электрического импульса. Штриховые линии – расчет по схеме, использованной в работе [7]. Пунктирные линии – расчет по полной схеме в предположении, что $n_e = n_{e0} = \text{const.}$

ралов) [8]. Как известно [1], в таких случаях на возбуждение электронных степеней свободы азота идет около 50 % вкладываемой в разряд энергии.

Для анализа использовалась расчетная схема, в которую были включены уравнения баланса концентраций компонент плазмы: $N_2(X^i\Sigma_u^+)$, $N_2(A^3\Sigma_u^-)$, $N_2(B^3\Pi_g)$, $N_2(a^1\Sigma_u^-)$, $N_2(C^3\Pi_u)$, $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^-)$, $N(^4S)$, $N(^2D)$, $N(^2P)O$, O_3 , NO , NO_2 , N_2O , e , O^- , O_2^- , O_3^- , O_4^- , N^+ , N_2^+ , N_4^+ , O^+ , O_2^+ , O_4^+ , NO^+ , NO_2^+ , N_2O^+ , $NO^+ \cdot N_2$, $NO^+ \cdot O_2$, $O_2^+ \cdot N_2$.

При этом динамика состава воздушной смеси в разряде и в послеразрядный период определялась 244 реакциями, обусловленными парными и тройными столкновениями указанных частиц. Вычисления проводились для условий, когда возбуждением колебательных степеней свободы молекул газа можно пренебречь. Константы скоростей заселения электронных уровней, диссоциации и ионизации частиц N_2 и O_2 электронным ударом брались из [9]. Помимо ионизации электронным ударом учитывается и механизм ассоциативной ионизации.

На рис. 1 и 2 приведены зависимости концентраций частиц $N_2(A)$, O , O_3 , NO , NO_2 и N_2O от времени, которые представляют результат численного решения уравнений баланса в случае, когда $\frac{E_{eff}}{n} = 10^{-15}$ В·см², $\tau = 10$ мкс (τ — длительность электрического импульса), $n = 3 \cdot 10^{17}$ см⁻³ и $T = 220$ К. Сплошные и пунктирные линии соответствуют расчетам, выполненным в рамках описанной кинетической схемы. В первом случае происходит размножение электронов при начальной концентрации $n_{e0} = 10^{11}$ см⁻³. Во втором случае динамика концентраций компонент смеси определялась при условии постоянства величины n_e во время действия электрического импульса ($n_e = n_{e0}$, $0 \leq t \leq \tau$). Штриховые линии представляют результаты счета по кинетической схеме работы [7], не включающей химические реакции с участием электронно-возбужденных молекул азота и не учитывающей размножение электронов ($n_e = n_{e0}$, $0 \leq t \leq \tau$).

Рис. 1 показывает, что в разряде должно образовываться атомов кислорода гораздо больше, чем принято считать на основании литературных данных [4, 5, 7]. Такое отличие определяется включением в рассмотрение быстро протекающих реакций диссоциации молекул кислорода:



где Y — символ электронно-возбужденных состояний молекул азота (данные о скоростях процессов (1) см. в [10, 11]). Естественно, при большей концентрации атомов O большее их число конвертируется в озон. Отметим, что описанный здесь механизм дополнительной наработки озона объясняет эффект увеличения его в барьерном разряде [12] при добавлении азота к кислороду.

Накачка электронных уровней молекул N_2 сопровождается также существенным (на порядок) повышением содержания в смеси окислов азота (рис. 2). Происходит это в связи с появлением эффективного канала окисления азота [13]:



Кроме того, начинаются процессы



которые, согласно [14], являются основным источником образования окисла N_2O .

Параметр $\delta = ([NO] + [NO_2])/[O_3]$ при $n_e = n_{e0}$ и удельном энергокладе 0,054 Дж/см³·атм) достигает значения $1,6 \cdot 10^{-2}$.

При размножении электронов энергоклад увеличивается до

$$0,48 \frac{\text{Дж}}{\text{см}^3 \cdot \text{атм}}, \text{ а конечное значение параметра достигает } 0,1.$$

Энергетическая цена образования молекулы оксида составляет

$$\sim 170 \frac{\text{эВ}}{\text{моп}}.$$

Дальнейшее наращивание энергоклада даже без учета нагрева газа в итоге приводит к ситуации, когда весь образующийся при импульсном разряде озон расходуется на доокисление компонента смеси NO до NO_2 . Если реакции с участием электронно-возбужденных молекул азота не рассматривать, то величина δ практически не зависит от удельного энергоклада.

Таким образом, основной вывод из проведенного исследования заключается в том, что корректное описание процессов окисления азота и образования озона в разряде при $\frac{E_{\text{eff}}}{n} \approx 10^{-15} \text{ В} \cdot \text{см}^2 \text{ с}$

необходимостью требует учета электронной кинетики частиц N_2 . Расчеты химической кинетики, выполненные по полной схеме, целиком подтверждают высказанные в [6, 8] сомнения по поводу экологической целесообразности реализации проекта дальней радиосвязи, основанного на формировании в стратосфере искусственных ионизованных объектов [5]. Очевидно, что отсутствие в кинетической схеме работы [7] важных реакций (1-3) ставит вопрос о правомерности выполненных там оценок влияния искусственных плазменных зеркал на стратосферный озон.

Авторы глубоко благодарны Г.А. Аскарьяну и Г.М. Батанову за интерес к работе и плодотворные обсуждения.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Р у с а н о в В.Д., Ф р и д м а н А.А. Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984. 415 с.
 [2] СВЧ-энергетика / Под ред. Э.К. Окресса. М.: Мир, 1971. Т. 1. 463 с.

- [3] Аскарьян Г.А., Батанов Г.М., Коссы И.А. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 8. С. 18-23.
- [4] Гуревич А.В. // УФН. Т. 132. С. 685-689.
- [5] Борисов Н.Д., Гуревич А.В., Милих Г.М. Искусственная ионизированная область в атмосфере. М.: ИЗМИРАН, 1985. 184 с.
- [6] Аскарьян Г.А., Батанов Г.М., Коссы И.А., Костинский А.Ю. // ДАН СССР. 1988. Т. 302. № 3. С. 566-570.
- [7] Ларин В.Ф., Румянцев С.А. // Письма в ЖТФ. 1989. Т.15. В. 6. С. 87-90.
- [8] Asgaryan G.A., Batanov G.M., Kossyi I.A. Chemical and optical changes in the air during microwave discharges. Nonlinear World. Proc. of the IV Int. Workshop on Nonlinear and Turbulent Processes in Physics. Kiev, Naukova Dumka. 1989. V. 2. P. 65-68.
- [9] Александров Н.Л., Высокляйпо Ф.И., Исламов Р.Ш. и др. // ТВТ. 1981. Т. 19. В. 3. С. 485-489.
- [10] Iannuzzi M.P., Jeffries J.B., Kaufman F. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 87. N 6. P. 570-574.
- [11] Спонецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980. 312 с.
- [12] Гибалов В.И., Самойлович В.Г. // ЖФХ. 1986. Т. 60. В. 8. С. 1841-1853.
- [13] Кочетов И.В., Мишин Е.В., Телегин В.А. // ДАН СССР. 1986. Т. 291. № 6. С. 1351-1354.
- [14] Eliasson B., Kogelhatz U. // J. de chimie physique. 1986. V. 83. N 4. P. 279-282

Институт общей физики АН СССР,
Москва

Поступило в Редакцию
2 марта 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 12

26 июня 1990 г.

05.2

© 1990

КОРРЕЛЯЦИЯ МУИДЖИ ДЛЯ РЕАКТИВНО НАПЫЛЕННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ХРОМА

А.К. Бутыленко, В.А. Зражевский,
А.Я. Вовк

Корреляция Муиджи (КМ) [1] устанавливает взаимосвязь величины удельного электросопротивления ρ разупорядоченных сплавов переходных металлов со знаком и величиной их температурного коэффициента сопротивления (ТКС). При $\rho < \rho_K$ ($\rho_K -$