

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

533.9

ФИЗИКА ХИМИЧЕСКИ АКТИВНОЙ ПЛАЗМЫ С НЕРАВНОВЕСНЫМ КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ МОЛЕКУЛ

В. Д. Русанов, А. А. Фридман, Г. В. Шолин

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	185
1. Колебательная кинетика и реакции колебательно-возбужденных молекул в неравновесной плазме	189
2. Диссоциации CO_2 в неравновесной плазме	197
а) Кинетика диссоциации CO_2 через колебательное возбуждение основного электронного состояния (199). б) Колебательная кинетика и энергетический баланс разложения CO_2 (202). в) Эксперименты по диссоциации CO_2 в неравновесной плазме умеренного и повышенного давления (207). 1) СВЧ разряды (207); 2) ВЧ разряды (209); 3) Несамостоятельный разряд, поддерживаемый сильноточным пучком релятивистских электронов (209). г) Полная диссоциация CO_2 и восстановление углерода в плазме (210).	
3. Получение водорода в неравновесных плазмохимических системах	211
а) Прямое разложение паров воды в плазме (212). 1) Разложение H_2O через колебательно-возбужденные состояния реагентов (212); 2) Вклад диссоциативного прилипания в процессе разложения H_2O (214). б) Эксперименты по прямому разложению H_2O в плазме (216). в) Получение водорода в неравновесных плазмохимических системах $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ (217). 1) Неравновесная плазмохимия смеси $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (217). 2) Неравновесная плазмохимия смеси $\text{CO} - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (218).	
4. Синтез окислов азота в неравновесной плазме	219
а) О механизмах окисления азота в плазме (220). б) Элементарная реакция синтеза NO с участием колебательно-возбужденных молекул азота (221). в) Заселение высоковозбужденных состояний молекул азота и константа скорости синтеза (223). г) Кинетика и энергетический баланс плазмохимического процесса синтеза окислов азота (224). д) Устойчивость окислов по отношению к обратным реакциям (227). е) Об экспериментах по синтезу окислов азота в плазме (228).	
Заключение	229
Цитированная литература	231

ВВЕДЕНИЕ

Среди многообразия неравновесных систем, интенсивно исследуемых в последние десятилетия, важное место занимает неравновесный электрический разряд в газах. В газовом разряде энергия электрического поля передается электронам слабоионизированной плазмы, которые в свою очередь обеспечивают надтепловое заселение возбужденных состояний атомов и молекул. Возбуждаемые электронами нейтральные частицы могут передавать свою энергию в когерентное излучение, как это имеет место в газовых лазерах, а также стимулировать селективные атомно-молекулярные превращения, как это осуществляется в неравновесных плазмохимических системах. Химически активная плазма, о которой пойдет речь

в настоящем обзоре, привлекает внимание исследователей как система, позволяющая осуществлять селективные химические реакции с крайне высокой скоростью. При этом варьирование параметров плазмы дает возможность управлять химическими процессами, направлять их по нужному каналу и оптимизировать их энергетическую эффективность. Настоящий обзор посвящен физической кинетике химически активной плазмы и в первую очередь кинетике неравновесных процессов, стимулируемых колебательным возбуждением молекул в плазме газового разряда.

До последнего времени исследования неравновесных плазмохимических процессов проводились в основном в тлеющих разрядах пониженного давления. Здесь были достигнуты заметные успехи в осуществлении полимеризации, в обработке поверхностей низкотемпературной плазмой (физическое травление), в исследовании механизмов неравновесных процессов¹. В последние годы, в первую очередь в связи с развитием физики газовых лазеров, существенно расширился круг разрядных систем, применяемых в неравновесной плазмохимии. Неравновесные химические процессы в настоящее время успешно исследуются в несамостоятельных разрядах, поддерживаемых ультрафиолетовым излучением или пучками релятивистских электронов, в ВЧ и СВЧ разрядах (табл. I), в быстропроточных тлею-

Таблица I

Предельная энергетическая эффективность (к. п. д.) плазмохимических процессов

Процесс	Равновесный режим			Неравновесный режим		
	Расчетный, %	Экспериментальный, %	Тип разряда	Расчетный, %	Экспериментальный, %	Тип разряда
$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 - 2,9 \text{ эВ}$	43	15	Электродуговой плазмотрон	80	80	СВЧ
$\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} - 1 \text{ эВ}$	11	2—3	То же	45	30	СВЧ импульсный с магнитным полем
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 - 2,6 \text{ эВ}$	—	—	—	50—70	40	СВЧ

щих разрядах повышенного давления. Специально для плазмохимических приложений был создан плазменно-пучковый разряд низкого давления, использующий коллективные процессы для нагрева электронов плазмы¹⁵⁹.

Большим разнообразием отличаются механизмы, по которым осуществляются в неравновесных условиях химические реакции. Один и тот же суммарный процесс в зависимости от степени ионизации, электронной температуры, давления и удельной энергонапряженности разряда может осуществляться принципиально различным образом, с существенно отличающейся энергетической эффективностью. Для случая тлеющего разряда подробное исследование механизмов ряда неравновесных плазмохимических процессов было проведено Д. И. Словецким с сотрудниками^{1,7}. В частности, ими были определены основные реакции, определяющие диссоциацию в тлеющем разряде азота, аммиака и углекислого газа.

Исследования в области физики газовых лазеров и лазерной химии обратили внимание на важную роль колебательного возбуждения молекул

в организации неравновесных процессов и селективных реакций. Для большинства неэлектроотрицательных молекул (N_2 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O и др.) колебательное возбуждение электронным ударом происходит не в прямом столкновительном процессе (слабозффективном из-за малости отношения масс электрона и молекулы), а, как известно, через образование промежуточного автоионизационного состояния ²²⁻²⁴. Благодаря этому скорость колебательного возбуждения таких молекул достаточно высока (табл. II), и основная доля разрядного энерговклада локализуется именно

Таблица II

Константы скорости колебательного возбуждения электронным ударом, $см^3 с$

Молекула	Электронная температура:		
	0,5 эВ	1 эВ	2 эВ
Водород	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$0,7 \cdot 10^{-9}$
Азот	$2 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-8}$
Дейтерий	—	—	10^{-9}
Углекислый газ	$3 \cdot 10^{-9}$	10^{-8}	$3 \cdot 10^{-8}$
Окись углерода	—	—	10^{-7}
Пары воды	—	—	10^{-10}
Кислород	—	—	$10^{-9} - 10^{-10}$

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 малостью скорости VT-релаксации при низкой поступательной температуре T_0 (см. ниже табл. IV). Для неравновесной плазмохимии отмеченный механизм колебательного возбуждения молекул электронным ударом характеризуется важным специфическим преимуществом — именно этот механизм может стимулировать химические превращения с наибольшей по сравнению с другими каналами плазмохимических реакций энергетической эффективностью. Это определяется следующими тремя основными причинами:

1. Для ряда молекул неэлектроотрицательных газов при температуре электронов $T_e = 1-3$ эВ основная доля разрядного энерговклада сосредоточивается именно на возбуждении колебательных степеней свободы основных электронных состояний. Для молекул CO_2 , N_2 и H_2O этот эффект наглядно проиллюстрирован ниже на рис. 5, 16, 24.

2. Именно колебательная энергия реагентов наиболее эффективна в преодолении активационных барьеров эндоэргических реакций ⁸, осуществление которых в неравновесной плазме представляет наибольший интерес. Этот эффект экспериментально подтверждается, в частности, кинетикой лазерохимических реакций ⁹, реакциями с энергетическим разветвлением ¹⁰ и исследованиями распределения по энергиям продуктов обратных экзоэргических реакций ¹¹. Отмеченный эффект наглядно иллюстрируется ниже табл. III.

3. При колебательном возбуждении молекул энергетический порог обычно совпадает с активационным барьером реакции и оказывается заметно ниже порога реакции через электронное возбуждение реагентов. Так, колебательное возбуждение водорода требует для диссоциации 4,4 эВ (энергия связи), в то же время его диссоциация электронным ударом через состояние $^3\Sigma_u^+$ требует не менее 8,8 эВ. В случае CO_2 энергия связи $O - CO$ составляет 5,5 эВ, в то время как диссоциация электронным ударом через

состояния 1B_2 и 3B_2 требует на акт ~ 8 эВ. Отмеченный эффект наглядно виден далее на рис. 8, где нижние электронные термы CO_2 ¹² изображены с учетом геометрической нелинейности возбужденных состояний.

В наиболее благоприятных условиях колебательное возбуждение реагентов в плазме позволяет сосредоточить на осуществлении химических процессов до 80% всей вложенной в разряд энергии¹³. Такая энергетическая эффективность не может быть достигнута в других каналах плазмохимических реакций. Так, при реакциях через электронно-возбужденные состояния (см. ниже рис. 3, 4) ни один из вышеперечисленных трех эффектов не реализуется, и высокий к. п. д. в результате не достигается^{14,15}. Так, в частности, при диссоциации CO_2 по этому механизму получается эффективность $\eta < 30\%$ ¹⁶. Снижение пороговой энергии электронов до энергии связи возможно при электронном возбуждении предварительно колебательно-накачанных молекул^{1,14}, однако локализация основной доли энерговклада на этом канале, особенно при диссоциации, маловероятна^{1,13,14}. Достижение высокой энергетической эффективности затруднено и для другого альтернативного механизма — диссоциативного прилипания (см. ниже рис. 4, 19)¹⁷⁻¹⁹. Здесь эффективность в первую очередь ограничивается гибелью электрона в акте прилипания*). Снижение эффективности при этом связано с высокой «энергетической ценой» рождения одного электрона в разряде (≥ 30 эВ), значительно превышающей энергозатраты, необходимые на акт диссоциации**).

Говоря о химических реакциях в газовых разрядах, нельзя не упомянуть о квазиравновесной плазмохимии — традиционном подходе, развиваемом большой группой исследователей¹⁻⁵. Созданные в последние десятилетия дуговые плазмотроны мощностью до 10 МВт и ВЧ плазмотроны несколько меньшей мощности позволили решить с применением квазиравновесной плазмы ряд важных научных и практических задач, среди которых особое значение имеют процессы получения ацетилена из метана, синтеза тугоплавких соединений, конверсии угля и переработки соединений титана¹. Однако требуемые в этих системах высокие скорости неадиабатического охлаждения продуктов (см. ниже рис. 2) и равномерность вклада энергии во все степени свободы делают квазиравновесные плазмотроны практически бесперспективными для проведения селективных химических реакций с высокой энергетической эффективностью. Преимущества энергетики неравновесных систем наглядно показаны в табл. I для ряда конкретных процессов***).

Таким образом, неравновесный плазмохимический процесс, стимулируемый колебательным возбуждением молекул электронным ударом, может обеспечивать максимальную энергетическую эффективность****). Однако реализация режимов с наибольшей энергетической эффективностью существенно зависит от параметров разряда; так, при малых энерговкладах и низких степенях ионизации реакции колебательно-возбужден-

*) Возможность восстановления электрона при разрушении осколочного отрицательного иона будет обсуждена ниже при рассмотрении разложения паров воды в плазме.

**) Аналогичные эффекты лимитируют энергетическую эффективность диссоциативной рекомбинации ион-молекулярных реакций, реакций с участием возбужденных атомов и т. п.²¹.

***). Даже при квазиравновесии прямых и обратных реакций переход к системам с $T_v > T_0$ (T_v — колебательная температура) ведет к повышению к. п. д. по сравнению с полностью равновесным вариантом — в частном случае диссоциации CO_2 такое повышение к. п. д. может достигать 1,5⁶. В целом квазиравновесие прямых и обратных реакций в неравновесной плазме обычно отсутствует⁷.

****). Заметим, что для существенно электроотрицательных и многоатомных молекул колебательное возбуждение основного электронного состояния может быть не оптимальным с точки зрения энергетической эффективности.

ных молекул практически не осуществляются, и, наоборот, при излишне высоких энерговкладах могут возникать эффекты перегрева и срыва неравновесности. Определение оптимальных по энергетике режимов требует как экспериментального, так и теоретического исследования механизмов и колебательной кинетики конкретных плазмохимических процессов. Обзор такого рода исследований проводится в настоящей работе для систем умеренного давления на примерах некоторых реакций неорганического синтеза и диссоциации в условиях неравновесной плазмы. Первая часть обзора посвящена анализу общих законов, по которым происходят плазмохимические реакции, стимулируемые колебательным возбуждением молекул. В последующих разделах работы рассматриваются конкретные плазмохимические процессы. Так, в гл. 2, 3 в качестве примеров диссоциации в плазме рассматриваются процессы разложения CO_2 и H_2O , которые, помимо своего научного значения, представляют большой практический интерес в прикладных задачах атомно-водородной энергетики. В гл. 4 обзора в качестве примера плазмохимической реакции синтеза рассматривается процесс связывания в плазме атмосферного азота. При описании конкретных плазмохимических процессов, стимулированных колебательным возбуждением молекул, основное внимание уделяется теоретическому обоснованию и экспериментальным иллюстрациям возможности организации процессов, в которых основная доля вкладываемой в плазму энергии преобразуется в химическую энергию системы.

1. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ КИНЕТИКА И РЕАКЦИИ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ

Для описания конкретных плазмохимических процессов и определения оптимальных условий их осуществления необходимо проанализировать предварительно общие вопросы кинетики реакций молекул в неравновесной плазме. Плазмохимические реакции, стимулируемые колебательным возбуждением молекул, характеризуются следующими основными стадиями трансформации энергии. Сначала энергия электрического поля преобразуется в тепловую энергию электронного газа, которая затем передается на нижние колебательные уровни основного электронного 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 настоящем обзоре основное внимание будет уделено именно эндоэргическим процессам). В связи с этим расчет кинетики рассматриваемых плазмохимических процессов, наряду с анализом сечений элементарных реакций, требует исследования функций распределения по энергиям как электронов, так и колебательно-возбужденных молекул. В общем случае такое исследование должно носить самосогласованный характер, что особенно существенно при высоких степенях ионизации ^{56,159}. Однако поскольку энергетические пороги колебательного возбуждения относительно низки, то полная информация о функции распределения электронов по энергиям $f_e(E_e)$ в ряде случаев не обязательна и может быть сведена к параметрам, описывающим лишь начальный участок $f_e(E)$.

Специфика элементарных атомно-молекулярных процессов в условиях неравновесной плазмы заключается в том, что величины поступательной и вращательной энергий значительно уступают колебательной энергии

*) Реакция считается эндо- или экзоэргической, если разность основных уровней энергии реагентов и продуктов соответственно отрицательна или положительна. Заметим, что эндо- или экзотермической считается реакция в зависимости от знака разности энергии уровней, от которых отсчитывается равновесное термическое распределение.

молекул. Это особенно существенно, поскольку именно колебательная энергия наиболее эффективна в преодолении энергетических порогов эндозергических реакций^{8,25,47}. Если для иллюстрации предположить, что колебательная энергия E только сдвигает активационный барьер реакции на величину αE ($k_R(E, T_0) \sim \exp[(\alpha E - E_a)/T_0]$), то относительная роль возбуждения молекулярных колебаний будет определяться коэффициентом α , получившим название эффективности использования колебательной

Таблица III

Эффективность использования колебательной энергии
в преодолении энергетических порогов элементарных реакций

Реакция	ΔH , эВ	E_a , эВ	α
1. $S + CO \rightarrow CS + O$	3,6	3,7	0,9—1,0
2. $O + N_2 \rightarrow NO + N$ (неадиабатический канал)	3,2	3,2	1
3. $J + HCl \rightarrow HJ + Cl$	1,4	—	1,0—1,1
4. $H + HF \rightarrow H_2 + F$	1,4	1,5	1,0—1,1
5. $OH^* + O_3 \rightarrow OH + O_2 + O$	1,1	—	0,02
6. $OH^* + O_3 \rightarrow 2O_2 + H$	0,3	—	0,02
7. $O_3^* + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow 2O_2 + O$	0,1	—	1
8. $O + H_2 \rightarrow OH + H$	0,05	0,4	0,3—0,4
9. $O + HCl \rightarrow OH + Cl$	0,02	0,2	0,6
10. $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$	0	0,3	0,33
11. $H + HCl \rightarrow HCl + H$	0	—	0,3
12. $H + HCl \rightarrow H_2 + Cl$	-0,05	0,1	0,3
13. $O_3^* + NO \rightarrow NO_2(^3B_2) + O_2$	-0,3	0,2	0,5
14. $O_3^* + NO \rightarrow NO_2(^2B_1) + O_2$	-0,9	0,2	0,5
15. $O_3^* + SO \rightarrow SO_2(^2B_1) + O_2$	-1,1	0,2	0,27
16. $O^* + N_2 \rightarrow NO^* + N$	-1,2	—	0,1
17. $N + O_2 \rightarrow NO + O$	-1,4	0,3	0,2
18. $F + HCl \rightarrow HF + Cl$	-1,4	0,05	0,45
19. $OH^* + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	-1,5	—	0,2
20. $O_3^* + NO \rightarrow NO_2(^2A_1) + O_2$	-2,1	0,1	0,85
21. $H + N_2O \rightarrow N_2 + OH$	-2,7	0,5	< 0,4

энергии и довольно широко применяемым в настоящее время при интерпретации экспериментальных результатов²⁶⁻³⁰. Из табл. III видна корреляция коэффициента α с изменением энтальпии реакции, показывающая, что ускорение эндозергических процессов обусловлено именно колебаниями молекул.

Современное состояние экспериментальных и теоретических исследований взаимодействия колебательно-возбужденных молекул с активными атомами достаточно полно отражено в обзоре Е. Е. Никитина с сотрудниками⁸. Здесь мы лишь заметим, что описание динамики элементарных актов надежно осуществляется в настоящее время только методом классических траекторий³¹. Такое описание сопряжено с трудностями определения характера поверхностей потенциальной энергии^{30,35,57} и, кроме того, не позволяет эффективно учесть возможные неадиабатические переходы^{32,33}. В ряде случаев, однако, элементарные процессы удается описать в рамках упрощенных, в том числе статистических моделей^{34,35}; один из таких вариантов будет рассмотрен ниже на примере процесса синтеза окислов азота в плазме.

Наиболее существенно на кинетику рассматриваемых плазмохимических процессов влияет характер колебательной населенности высоковозбужденных состояний, который определяется конкуренцией колебательной накачки (эВ), VV- и VT-релаксационных процессов (табл. IV), химических

реакций и излучения. Этому вопросу посвящена обширная литература ³⁶⁻⁴⁶, главным образом направленная на описание газовых лазеров. Специфика плазмохимических задач заключается при этом в детальном учете влияния химических реакций на вид колебательной функции распределения. Наиболее наглядно этот вопрос решается для случая газа

Таблица IV

Константы скорости колебательной релаксации однокомпонентных газов
($T_0 = 300$ K)

Молекула	k , см ³ /с	Молекула	k , см ³ /с	Молекула	k , см ³ /с
O ₂	$5 \cdot 10^{-18}$	HCl	$3 \cdot 10^{-14}$	H ₂ O	$10^{-11} - 10^{-12}$
Cl ₂	$3 \cdot 10^{-15}$	DCl	$5 \cdot 10^{-15}$	SO ₂	$5 \cdot 10^{-14}$
Br ₂	10^{-14}	HBr	$2 \cdot 10^{-14}$	CH ₂ Cl ₂	10^{-12}
I ₂	$3 \cdot 10^{-14}$	DBr	$5 \cdot 10^{-15}$	CH ₄	10^{-14}
N ₂	$10^{-18} - 10^{-19}$	HI	10^{-13}	CH ₃ Cl	10^{-13}
CO	10^{-19}	C ₂ H ₂	10^{-12}	CHCl ₃	$5 \cdot 10^{-13}$
H ₂	10^{-16}	N ₂ O	10^{-14}	CCl ₄	$5 \cdot 10^{-13}$
NO	10^{-13}	COS	$3 \cdot 10^{-14}$	D ₂	$4 \cdot 10^{-16}$
HF	$2 \cdot 10^{-12}$	CS ₂	$5 \cdot 10^{-14}$		
DF	$5 \cdot 10^{-13}$	CO ₂	$5 \cdot 10^{-15}$		

двухатомных молекул, поэтому остановимся на нем подробнее. Заметим, что распространение предлагаемого подхода на случай многоатомных молекул возможно лишь в приближении разделения колебательных мод ³⁷ либо, наоборот, в предположении равновесия мод с введением колебательных статистических весов ³⁴.

Аналитическое представление населенности колебательных уровней $X(E)$ при VV-релаксации с учетом ангармонизма было впервые предложено Тринором ⁴⁸, однако, в связи с расходимостью по колебательной энергии E , это распределение оказалось справедливым лишь для относительно низких колебательных квантовых чисел ($v < (1/2X_e) T_0/T_V$, X_e — постоянная ангармонизма, T_V — колебательная температура, определенная по первым уровням). Для определения населенности высоковозбужденных состояний были предприняты численные расчеты с дополнительным учетом VT-релаксации и излучения ³⁶⁻³⁹. Приближенные аналитические выражения $X(E)$, найденные в ^{42,44,49}, описывают лишь частные случаи, не представляющие существенного интереса для плазмохимических приложений; кроме того, предлагаемые подходы достаточно громоздки и не позволяют произвести учет влияния химических реакций на колебательную функцию распределения.

Аналитическое решение, учитывающее влияние эндоэргических реакций, может быть построено в рамках диффузионного приближения потоков молекул вдоль энергетического спектра колебаний ^{34,36}. Такое приближение справедливо, если за характеристическое время изменения функции распределения происходит много актов релаксационного взаимодействия, что обычно выполняется в условиях неравновесной плазмы. Уравнение неразрывности в пространстве энергии с учетом VV- и VT-релаксационных процессов и реакций может быть записано при этом в виде

$$\frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial E} (j_{VV} + j_{VT} - J_R) = 0, \quad (1.1)$$

где поток J_R определяет гибель возбужденных частиц в химических реакциях:

$$J_R(E) = J_0 - \int_0^E k_R(\varepsilon) n_0 X(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (1.2)$$

$J_0 = J_R(E=0)$ — полный поток частиц в реакцию (если n_0 — концентрация молекул, то $W = n_0 J_0$ — полная скорость процесса); $k_R(\varepsilon)$ — константа скорости элементарной реакции, которая, например, в рамках статистической теории³⁴ выражается через частоту ν_0 образования промежуточного комплекса, эффективное число S его степеней свободы и энергию активации E_a в виде

$$k_R(E) = \frac{\nu_0}{n_0} \left(\frac{E - E_a}{E} \right)^{S-1}. \quad (1.3)$$

В диффузионном уравнении (1.1) j_{VV} и j_{VT} — потоки вдоль колебательного спектра, обусловленные соответственно VV- и VT-процессами. Поток j_{VT} находится в приближении теплового резервуара в виде⁵⁰

$$j_{VT} = -D_{VT}(E) \left[\frac{\partial}{\partial E} X(E) + \tilde{\beta}_0 X(E) \right]; \quad (1.4)$$

здесь $\hbar\omega$ — колебательный квант, коэффициент диффузии $D_{VT}(E) = k_{VT}(E) n_0 (\hbar\omega)^2$; температурный параметр $\tilde{\beta}_0$ определяется соотношением $\tilde{\beta}_0 \hbar\omega = 1 - \exp(-\hbar\omega/T_0)$. Заметим, что при высокой температуре ($T_0 \gg \hbar\omega$) $\tilde{\beta}_0 = T_0^{-1} = \beta_0$, и приравнивание релаксационного потока (1.4) к нулю приводит, естественно, к больцмановскому распределению. Однако при уменьшении температуры ниже колебательного кванта $\tilde{\beta}_0 < \beta_0 = T_0^{-1}$, что определяет «неклассичность» VT-релаксации и приводит к ослаблению потока (1.4) по сравнению с чисто классическим приближением непрерывного энергетического спектра колебаний⁴⁹.

Выражение для релаксационного потока j_{VV} в общем случае достаточно громоздко³⁶, что связано с участием двух колебательно-возбужденных молекул в процессе VV-обмена и, следовательно, с его существенной нелинейностью. При не очень высоких значениях средней колебательной энергии:

$$T_V < \hbar\omega \left(\delta_{VV} \hbar\omega + 2X_e \frac{T_V}{T_0} \ln \frac{T_0 \hbar\omega}{2X_e T_V^2} \right)^{-1}, \quad (1.5)$$

характерных для рассматриваемых плазмохимических систем, превалирует нерезонансный VV-обмен со слабовозбужденными молекулами, и выражение для j_{VV} может быть линеаризовано⁵⁰:

$$j_{VV} = -D_{VV}(E) \left[\frac{\partial}{\partial E} X(E) + \beta_V X(E) - 2\beta_0 X_e \frac{E}{\hbar\omega} X(E) \right]; \quad (1.6)$$

здесь $\beta_V = T_V^{-1}$, коэффициент диффузии $D_{VV}(E) = k_{VV}(E) n_0 (\hbar\omega)^2$, $k_{VV} \sim E e^{-\delta_{VV} E}$ — константа скорости VV-релаксации с молекулами резервуара ($E \lesssim T_V$). В отличие от потока (1.4), дающего в стационарном случае ($j_{VT} = 0$) больцмановское распределение, VV-поток (1.6) содержит третье слагаемое, учитывающее преодоление ангармонического дефекта резонанса при VV-обмене за счет поступательной энергии. Благодаря этому в стационарных условиях при наличии одного VV-обмена ($j_{VV} = 0$) получается распределение Тринора⁴⁸:

$$X_T(E) = B \exp \left(-\beta_V E + \beta_0 X_e \frac{E^2}{\hbar\omega} \right). \quad (1.7)$$

Заметим, что при высоких значениях средней колебательной энергии, когда выполняется условие, обратное (1.5), VV-обмен приводит к образованию плато на функции распределения. В этом случае наличие резонансных членов $|(E_1 - E_2) \delta_{VV}| < 1$ в общем выражении для потока приводит к дополнительному слагаемому $\partial (X^2 E^2) / \partial E$, определяющему распределение колебательной населенности $X(E) \sim E^{-1,42,44,51,52}$ *).

В уравнении (1.1) взаимодействие колебательно-возбужденных молекул с электронным газом в явном виде не учитывается. Фактически предполагается, что электроны накачивают только нижние колебательные уровни, определяющие температуру резервуара T_V , которая задает граничное условие для логарифмической производной $X(E)$ и фигурирует далее в виде параметра $\beta_V = T_V^{-1}$. Характер функции распределения определяется при этом лишь конкуренцией VV-, VT-релаксации и реакции. Однако при высоких степенях ионизации, когда частота возбуждения молекул электронным ударом сравнивается с частотой отмеченных релаксационных процессов, взаимодействие с электронным газом приводит также к изменению самого характера заселения верхних колебательных уровней^{38,53-56}. Влияние этого эффекта, включающего ступенчатое колебательное возбуждение и удары второго рода, учитывается путем введения в уравнение неразрывности (1.1) дополнительного потока⁵⁵:

$$j_{eV} = -D_{eV}(E) \left[\frac{\partial}{\partial E} X(E) + \beta_e X(E) \right], \quad (1.8)$$

где коэффициент диффузии $D_{eV}(E) = \lambda k_{eV}^0(E) n_0 (\hbar \omega)^2$, n_e — электронная концентрация, $\beta_e = T_e^{-1}$ — температурный параметр, $k_{eV}^0(E)$ — скоростная константа одноквантового колебательного возбуждения молекул с энергией E ; параметр λ определяет вклад многоквантовых eV-процессов колебательного возбуждения. В отличие от VV- и VT-релаксации, многоквантовые eV-процессы происходят со сравнительно высокой вероятностью. Так, передача Δv квантов характеризуется малым параметром $\exp(-\alpha \Delta v)$, где, в частности, для молекул азота $\alpha = 0,5-0,7$ ^{53,58}. При этом с наибольшей вероятностью происходит передача при возбуждении $\Delta v = 2/\alpha$ квантов, а в целом вклад многоквантовых процессов сводится в основном к увеличению эффективного коэффициента диффузии; при этом параметр $\lambda \approx 2/\alpha^3$ и численно для молекул азота составляет $\lambda \approx 10$.

Сопоставление коэффициентов диффузии D_{VV} , D_{VT} и D_{eV} показывает, что влияние eV-процессов на вид функции распределения проявляется лишь при высокой степени ионизации,

$$\left(\frac{n_e}{n_0} \right)^2 > \frac{k_{VV}(E=0) k_{VT}(E=0)}{k_{eV}^2(E=0)}, \quad (1.9)$$

и приводит к слабому экспоненциальному спаду $X(E)$ с показателем, $\beta_e E$ (практически плато). При более низких концентрациях электронов, как уже отмечалось, роль eV-процессов сводится лишь к вкладу в интегральный баланс колебательной энергии.

Рассмотренные VV-, VT-, eV-потоки относились к однокомпонентному газу, в случае же смеси газов существенным оказывается VV'-обмен между различными колебательными модами системы. Этот случай рассмотрен в литературе менее подробно^{36,59-61}. Межмодовый VV'-обмен приводит к обогащению возбужденными состояниями компонент с меньшей колебательной частотой (в случае изотопической смеси это — более тяжелый изотоп). В наиболее простом случае двухкомпонентной смеси VV'-поток

*) Аналитическое решение соответствующей нестационарной задачи (1.1) в области плато приведено в⁴³.

для i -й компоненты может быть записан в виде ⁶²

$$j_{VV}^i = -D_{VV}^{ij} \left[\frac{\partial}{\partial E} X_i(E) - 2X_e^i \beta_0 \frac{E}{\hbar\omega_i} X_i(E) + \beta_{ij} X_i(E) \right]; \quad (1.10)$$

здесь $D_{VV}^{ij} = k_{VV}^{ij}(E) n_0 (\hbar\omega_i)^2$, n_j — концентрация j -й компоненты, $k_{VV}^{ij}(E)$ — константа скорости VV' -релаксации i -й компоненты на молекулах колебательного резервуара j -й компоненты; температурный параметр β_{ij} определяется соотношением

$$\beta_{ij} = \frac{\omega_j}{\omega_i T_j} - \frac{\omega_i - \omega_j}{\omega_i T_0}, \quad (1.11)$$

T_j — колебательная температура j -й компоненты. Заметим, что в квазиравновесии мод связь колебательных температур i -й и j -й компонент на основании потока (1.10) может быть выражена в виде известной формулы Тринора ⁴⁸

$$\frac{\omega_i}{T_i} - \frac{\omega_j}{T_j} = \frac{\omega_i - \omega_j}{T_0}. \quad (1.12)$$

Видно, что в неравновесных условиях ($T_{i,j} > T_0$) чем выше частота, тем ниже температура колебаний.

Полученные соотношения для потоков j_{VV} , j_{VT} , j_{eV} , $j_{VV'}$ позволяют решать вопрос о характеристиках колебательной функции распределения

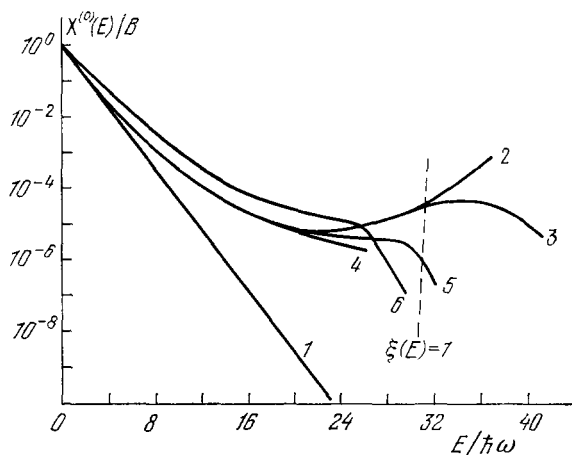


Рис. 1. Заселение колебательно-возбужденных состояний молекул азота при $T_v = 3000$ К, $T_0 = 900$ К.

1 — по Больцману; 2 — по Тринору ⁴⁸; 3 — по Брау ⁴⁹; 4 — по Брау ⁴⁹; 5 — настоящий расчет ⁵⁰; 6 — функция распределения для тяжелого изотопа ⁶².

с учетом полного набора релаксационных процессов. Рассмотрим детальнее вопрос об одновременном учете VV - и VT -релаксации. При этом в стационарных условиях уравнение (1.1) ($j_{VV} + j_{VT} = 0$) запишется в виде

$$\frac{\partial X}{\partial E} (1 + \xi) + X \left(\beta_v - 2\beta_0 X_e \frac{E}{\hbar\omega} + \tilde{\beta}_0 \xi \right) = 0, \quad (1.13)$$

где $\xi(E) = k_{VT}(E)/k_{VV}(E)$. Решение уравнения (1.13) после интегрирования может быть представлено в виде *)

$$X^{(0)}(E) = B \exp \left[-\beta_v E + \beta_0 X_e \frac{E^2}{\hbar\omega} - \frac{\tilde{\beta}_0}{A(T_0)} \ln(1 + \xi) \right], \quad (1.14)$$

*) Верхний индекс (0) обозначает, что при расчете населенности не учтено влияние реакций.

где $\xi(E) = \exp \{A(T_0)[E - E^*(T_0)]\}$; параметры $A(T_0)$ и $E^*(T_0)$ для ряда молекул приводятся в ⁵⁰. Заметим, что заселение (1.14) может быть приведено к дискретному виду, согласующемуся с результатами работ ^{37,63-65}. В качестве примера на рис. 1 показано распределение $X^{(0)}(E)$ в азоте. Приведенное там же сравнение с результатами работ ^{49,66} показывает, что допущение существенного вклада VT-релаксации лишь при $k_{VT}(E) > k_{VV}(E)$ ⁶⁶ ведет к завышению $x^{(0)}(E)$, в то же время чисто классическое приближение релаксационных потоков ($\tilde{\beta}_0 = \beta_0$) приводит к завышению вклада VT-релаксации и снижению населенности ⁴⁹.

Одновременный учет VV-, VT- и eV-процессов в рамках рассматриваемой диффузионной теории подробно проанализирован в работе ⁵⁵. Заметим лишь, что интегрирование соответствующего стационарного уравнения оказывается сложнее, чем в случае (1.13). Численный расчет этого случая на ЭВМ в широком диапазоне параметров описан в работе ⁵⁴.

Особый интерес представляет также расчет релаксационных процессов в смесях (с учетом VV'-релаксации), позволяющий описать изотопический эффект в кинетике неравновесных плазмохимических реакций ^{38,59-61}. Характерная колебательная функция распределения для изотопической смеси показана на рис. 1 ⁶². Видно, что населенность колебательных уровней тяжелой примеси на начальном участке $X(E)$ заметно выше. С другой стороны, заметим, что функция $X(E)$ для тяжелой компоненты (обычно малая примесь) определяется VV'-обменом, скорость которого из-за дефекта резонанса ниже скорости VV-обмена, определяющего населенность $X(E)$ для легкой компоненты. В связи с этим функция распределения для тяжелой компоненты раньше срывается VT-релаксацией, что наглядно видно из рис. 1.

Перейдем далее к описанию влияния химических реакций на вид колебательной функции распределения. Условие применимости рассматриваемого диффузионного приближения ограничивает как колебательную температуру, так и область колебательного спектра:

$$h\omega < T_v < \sqrt{\frac{T_0 h\omega}{X_e}}, \quad E < (\beta_0 X_e)^{-1}, \quad \xi(E) < 1. \quad (1.15)$$

Тем не менее допустимая область энергий все же достаточно широка для расчета с ее помощью скоростных констант плазмохимических процессов. Это связано в первую очередь с тем, что в отличие от диссоциации двухатомных молекул, происходящей обычно при высоких колебательных энергиях $E > E^*$ ($\xi(E) \gg 1$) и рассмотренной достаточно полно ^{34,36}, эндоэргические реакции обмена осуществляются обычно при $E < E^*$, т. е. при таких энергиях, когда $\xi(E) \ll 1$. Для учета влияния реакции на вид функции распределения на основании (1.1) от однородного уравнения (1.13) переходим к соответствующему неоднородному:

$$\frac{\partial X}{\partial E} (1 + \xi) + X \left(\beta_v - 2\beta_0 X_e \frac{E}{h\omega} + \tilde{\beta}_0 \xi \right) = - \frac{1}{D_{VV}} J_R(E). \quad (1.16)$$

Решение уравнения (1.16) методом вариации постоянных приводит к соотношению

$$X(E) = X^{(0)}(E) \left[1 - \int_0^E \frac{J_R(\varepsilon) d\varepsilon}{D_{VV} X^{(0)}(\varepsilon) (1 + \xi)} \right]. \quad (1.17)$$

Это соотношение подробно анализируется в работах ^{50,55} и позволяет через известную функцию $X^{(0)}(E)$ (см., например, (1.14)) определить самосогласованным образом как населенность $X(E)$, учитывающую влияние химического процесса, так и полную скорость самого химического про-

цесса. В частности, при достаточно быстрой диффузии вдоль колебательного спектра

$$D_{VV}(E_a) \gg k_R(E = E_a + \hbar\omega) n_0 (\hbar\omega)^2, \quad (1.18)$$

реакция слабо возмущает функцию распределения $X^0(E)$, и полная скорость химического процесса определяется тривиальным соотношением

$$W = n_0 \int_{E_a}^{\infty} k_R(\varepsilon) n_0 X^{(0)}(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (1.19)$$

Наоборот, при достаточно медленной диффузии, когда выполняется условие, обратное (1.18), в области $E \geq E_a$ происходит резкий спад колебательной населенности, пропорциональный

$$\exp \left[- \int_{E_a}^E \frac{k_R \hbar\omega d\varepsilon}{D_{VV}(1+\xi)} \right].$$

Частный пример такой функции распределения приведен ниже на рис. 7. Полная скорость плазмохимической реакции в этом случае, когда процесс лимитируется диффузией вдоль колебательного спектра, может быть записана в виде

$$W = n_0 J_0 = n_0 \left[\int_0^{E_a} \frac{d\varepsilon}{D_{VV}(\varepsilon) X^{(0)}(\varepsilon) (1+\xi)} \right]^{-1}. \quad (1.20)$$

Заметим, что непосредственное сопоставление результатов (1.19) и (1.20) приводит снова к неравенству (1.18).

Везде выше были рассмотрены квазистационарные колебательные функции распределения. В ряде случаев для описания кинетики неравновесных плазмохимических процессов важным оказывается изменение вида функции распределения со временем. Решение возникающей нестационарной задачи для ряда случаев осуществляется с применением численного счета на ЭВМ⁶⁷. Аналитические решения нестационарных задач диффузионной теории представляют значительные трудности и найдены в настоящее время лишь для отдельных конкретных случаев^{43,55}. Так, для VV-обмена с переменным коэффициентом диффузии $D_{VV}(E) = D_0 e^{-\delta_{VV}E}$ в предположении слабого влияния триноровского слагаемого имеем

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial E} D_0 e^{-\delta_{VV}E} \left(\frac{\partial X}{\partial E} + \beta_V X \right). \quad (1.21)$$

Приведенное уравнение сводится к обыкновенному дифференциальному уравнению при введении переменной $\xi = D_0 t \delta_{VV}^2 \exp(-\delta_{VV}E)$:

$$\xi^2 X''_{\xi\xi} + X'_{\xi} \left[1 - \left(2 - \frac{\beta_V}{\delta_{VV}} \right) \xi \right] - \frac{\beta_V}{\delta_{VV}} X = 0. \quad (1.22)$$

В частности, $\xi \approx 1$ описывает распространение фронта больцмановской населенности, а при $\xi \ll 1$ получается асимптотическое решение

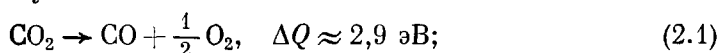
$$X(E, \xi) \sim \exp \left(- \frac{1}{\xi} - \beta_V E \right). \quad (1.23)$$

В целом из полученных соотношений (1.19), (1.20) видно, что скорость плазмохимических процессов определяется в основном характером колебательной населенности; от вида конкретного сечения элементарного акта зависимость слабее, а в некоторых случаях (1.20) она отсутствует вовсе. Существенно небольцмановский характер функции распределения влечет

за собой высокие скорости реакций, идущих через колебательно-возбужденные состояния реагентов. Высокие скорости реакций позволяют подавить энергопотери при колебательной релаксации и обратных реакциях и достичь предельно высоких значений энергетической эффективности. Этот эффект наглядно иллюстрируется сравнением энергозатрат на диссоциацию CO_2 в тлеющем разряде, где процесс осуществляется через электронно-возбужденные состояния реагентов и энергетический выход не превышает $2,5 \cdot 10^{-2}$ мол/эВ, и в неравновесных ВЧ и СВЧ разрядах повышенного давления, где реакции идут через колебательно-возбужденные состояния молекул и достигается выход 0,27 мол/эВ¹³. Используем теперь полученные общие характеристики колебательной кинетики для описания конкретных неравновесных плазмохимических процессов.

2. ДИССОЦИАЦИИ CO_2 В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ

Роль колебательного возбуждения молекул в осуществлении высокоэффективных плазмохимических реакций наглядно иллюстрируется процессом разложения углекислого газа:



здесь ΔQ — минимальная энергия, достаточная для осуществления процесса (2.1).

Разложение CO_2 исследовалось в многочисленных экспериментах, в различных разрядных системах. В термодинамически квазиравновесной плазме электродуговых плазматронов процесс (2.1) изучался, в частности, авторами работы⁷². В отмеченной системе предельная энергетическая эффективность составляла $\sim 15\%$. В работах^{72,73} был рассчитан теоретически предельный к. п. д. процесса (2.1) в квазиравновесной плазме, составляющий $\sim 43\%$ (рис. 2). Повышение к. п. д. возможно, как это уже обсуждалось выше, лишь при переходе к неравновесным системам, где основная доля разрядного энерговклада может локализоваться на выделенных каналах химического процесса. В стационарном варианте неравновесные условия наиболее просто реализуются в системах низкого давления⁷⁴. Однако относительно высокое обычно значение E/p в этих системах приводит преимущественно к диссоциации через электронное возбуждение, что снижает энергетический выход процесса (конкретные характеристики этого канала диссоциации приведены на рис. 3, 4). Так, энергетическая эффективность тлеющего разряда (в частности, с полным катодом) составляет 0,6—8%^{75,172}.

Наиболее высокая эффективность диссоциации CO_2 через возбуждение в основном электронных состояний ($\sim 30\%$) наблюдалась в экспериментах по плазменному радиолизу^{77,78}. Детальное обсуждение этого механизма диссоциации дается в работах^{1,7}. Среди систем низкого давления особое место занимает плазменно-пучковый разряд, где благодаря вероятному вкладу диссоциации через колебательное возбуждение CO_2 эффективность разложения (2.1) достигает от 20%⁷⁶ до 50%¹⁷³.

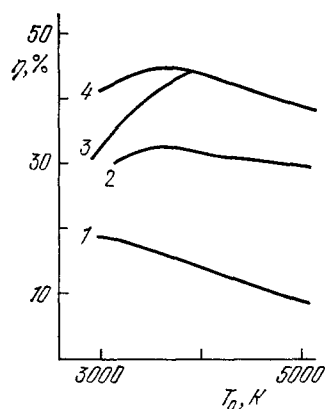


Рис. 2. Энергетическая эффективность диссоциации CO_2 в квазиравновесных условиях в зависимости от температуры и скорости закалки.

1 — 10^6 град/с; 2 — 10^7 град/с; 3 — 10^8 град/с; 4 — идеальная закалка.

Более высокие значения к. п. д. достигались в системах умеренного давления. Так, в импульсном СВЧ разряде с магнитным полем в условиях электронного циклотронного резонанса при давлении 30—100 торр наблюдалась эффективность $\sim 60\%$ ⁷⁹. Близкие значения к. п. д. были достигнуты в аналогичных условиях в неравновесном ВЧ разряде⁸⁰. Наиболее высокая энергетическая эффективность разложения CO_2 ($\sim 80\%$) была

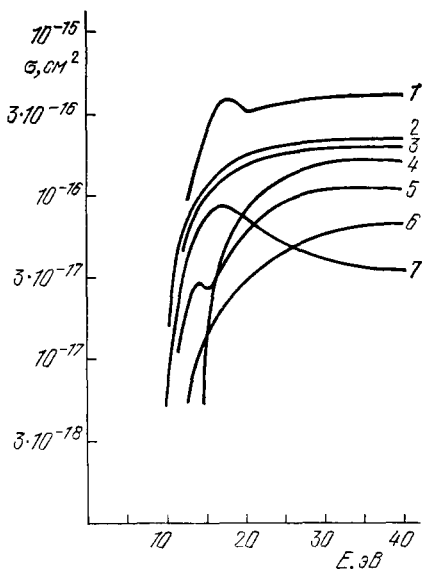


Рис. 3. Сечения диссоциации молекул через электронно-возбужденные состояния в зависимости от энергии электрона.

1 — CH_4 ; 2 — O_2 ; 3 — NO ; 4 — N_2 ; 5 — CO_2 ; 6 — CO ; 7 — H_2 .

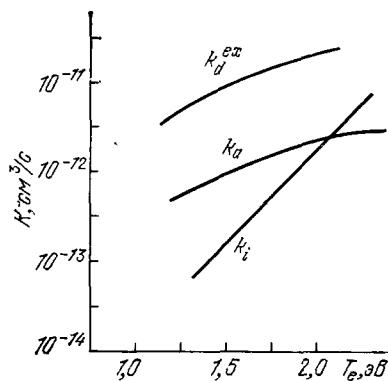
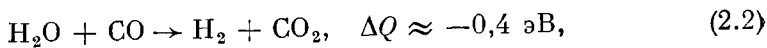


Рис. 4. Константы скорости диссоциативного прилипания (k_d), ионизации (k_i) и диссоциации через электронное возбуждение (k_d^{ex}) для молекул CO_2 .

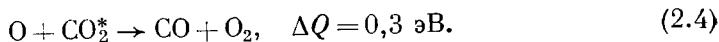
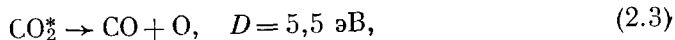
получена в неравновесном стационарном СВЧ разряде умеренного давления (50—200 Торр), где энергозатраты составили $\sim 3,7$ эВ/мол^{13,80}. Краткое описание этих экспериментов будет приведено ниже.

Заметим, что рассматриваемый процесс диссоциации CO_2 в плазме представляет большое практическое значение в металлургии⁶⁸, химической промышленности⁶⁹ и при получении новых видов топлива для транспорта⁷⁰. Кроме того, полученная окись углерода может быть использована практически без дополнительных энергозатрат в термокаталитическом процессе получения водорода⁷¹:



что особенно важно для атомно-водородной энергетики.

Достижение максимальной эффективности, как уже отмечалось, связано с осуществлением суммарного процесса (2.1) через колебательно-возбужденные состояния реагентов по схеме



Для определения оптимального режима диссоциации (2.3) — (2.4) необходимо проанализировать кинетику и полный энергобаланс рассматриваемого процесса в плазме.

а) Кинетика диссоциации CO_2
через колебательное возбуждение
основного электронного состояния

При $T_e = 1-2$ эВ основная доля разрядного энерговклада сосредоточивается на возбуждении антисимметричной моды колебаний CO_2 (учет добавки CO усиливает концентрацию энергии на этом типе колебаний)^{81,82} (рис. 5). Поскольку в то же время VT-релаксация с этой моды

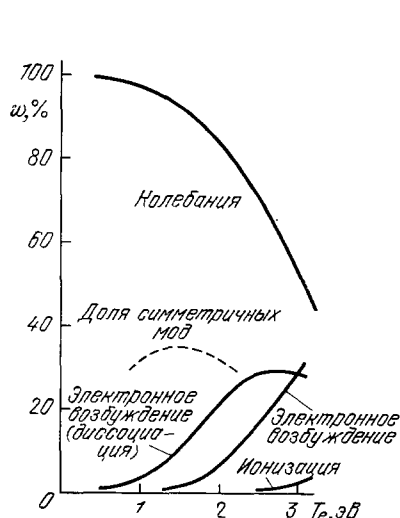


Рис. 5. Распределение энергии, теряемой электронами в CO_2 , по различным каналам возбуждения.

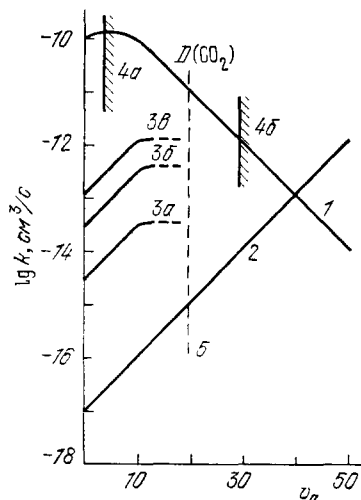


Рис. 6. Релаксация антисимметричной моды колебаний CO_2 .

1 — VV-релаксация; 2 — VT-релаксация; 3 — VV'-релаксация: $T_{VC}(K) = 10^3$ (а), $2 \cdot 10^3$ (б) и $3 \cdot 10^3$ (в); 4 — переход к равновесию мод: а) однородная на; качка всех типов колебания, б) накачка преимущественно антисимметричной моды; 5 — энергия диссоциации $\text{CO} - \text{O}$.

относительно медленна, то именно антисимметричные колебания определяют в основном диссоциацию CO_2 . Электроны плазмы возбуждают в основном нижние уровни колебаний CO_2 ; заселение состояний, которые участвуют в химическом акте разложения, преимущественно происходит в процессе VV-релаксации. Заселению состояний с энергией, достаточной для диссоциации вдоль антисимметричной моды ($D(\text{CO}_2) = 5,5$ эВ), препятствуют процессы VT- и межмодовой VV'-релаксации. Однако при $E < D(\text{CO}_2)$ вклад таких столкновительных релаксационных процессов оказывается относительно малым (рис. 6), что связано с малостью $D(\text{CO}_2)$ по отношению к энергии, необходимой для диссоциации CO_2 по адиабатическому каналу для антисимметричной моды⁸³.

Для расчета константы скорости диссоциации предварительно заметим, что частота диссоциации значительно превышает частоту заселения состояний с энергией $D(\text{CO}_2)$ в процессе VV-обмена^{37 *}):

$$P\omega_a \gg k_{VV}(D) n_0 (\delta_{VV} \hbar \omega_a)^2; \quad (2.5)$$

здесь P — вероятность неадиабатического перехода при диссоциации. В случае (2.5) скорость диссоциации лимитируется диффузией вдоль

*) Индексы «а» и «с» везде далее обозначают антисимметричные и ферми-резонансные симметричные колебательные моды.

колебательного спектра и определяется соотношением (1.20). При этом, учитывая, что колебательная температура одинакова для ферми-резонансных симметричных мод⁸⁴, и, принимая во внимание межмодовый ангармонизм⁸⁵ (постоянная $x_{eac} = 12 \text{ см}^{-1}$), населенность антисимметричной моды в пренебрежении диссоциацией можно взять в виде:

$$X_a^{(0)} \approx \frac{1}{T_{Va}} \exp \left[-\frac{E}{T_{Va}} + \frac{x_{ea} E^2}{T_0 \hbar \omega_a} + \frac{x_{eac} E T_{Vc}}{\hbar^2 \omega_a \omega_c T_0} - \frac{1}{A} \ln \left\{ 1 + \exp \left[\frac{A(E - E^*)}{\hbar \omega_a} \right] \right\} \right]; \quad (2.6)$$

здесь $x_{ea} = 5 \cdot 10^{-3}$ — постоянная ангармонизма антисимметричных колебаний; параметры A и E^* диффузионной теории могут быть оценены^{37,50} при $T_0 = 300 - 1000 \text{ К}$ как $A \approx 0,5$, $E^* \geq D(\text{CO}_2)$. Приведенная функция $X_a^{(0)}(E)$ позволяет определить как окончательный вид колебательной населенности антисимметричной моды с учетом диссоциации (результаты расчета $X_a(E)$ с помощью формулы (1.17) приведены на рис. 7), так и константу скорости разложения CO_2 , выраженную через функцию нормального распределения вероятности:

$$k_R^a(T_{Va}, T_0) \approx k_{VV}(D) \frac{(\hbar \omega_a)^2}{T_{Va}} \sqrt{\frac{x_{ea}}{4\pi T_0 \hbar \omega_a}} \left[\Phi \left(D \sqrt{\frac{x_{ea}}{T_0 \hbar \omega_a}} - \frac{1}{T_{Va}} \sqrt{\frac{T_0 \hbar \omega_a}{x_{ea}}} \right) - \Phi \left(-\frac{1}{T_{Va}} \sqrt{\frac{T_0 \hbar \omega_a}{x_{ea}}} \right) \right]. \quad (2.7)$$

Заметим, что выражение для скорости диссоциации CO_2 через возбуждение симметричной моды $k_R^c(T_{Vc}, T_0)$ качественно аналогично вышеприведенному, а количественно оказывается менее существенными при $T_{Va} > T_{Vc}$. Скорость диссоциации (2.7) зависит в данном случае от двух колебательных температур, благодаря чему выше рассмотренное приближение называют двухтемпературным^{80,87,89}.

Выше описана диссоциация CO_2 через возбуждение антисимметричных колебаний до энергии $D(\text{CO}_2)$ с последующим неадиабатическим переходом $^1\Sigma^+ \rightarrow ^3B_2$. При этом, однако, необходимо учитывать возможность бесстолкновительной внутримолекулярной VV' -релаксации, связанной с межмодовым ангармонизмом и кориолисовым взаимодействием, приводящей к перемешиванию различных типов колебаний CO_2 . Этот эффект наиболее существен, когда межмодовый ангармонизм $x_{eac} \nu_a \nu_c$ превышает дефект резонанса $\Delta \omega = 300 \text{ см}^{-1}$. В

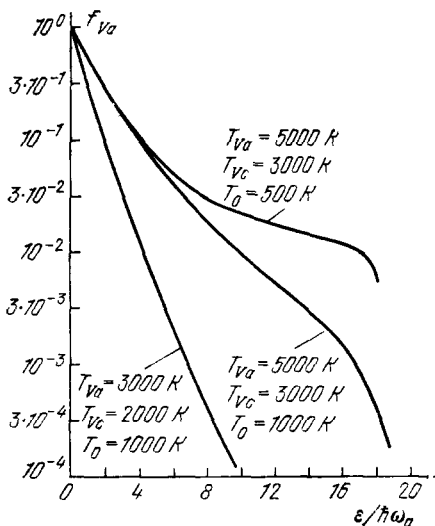


Рис. 7. Заселение антисимметричной моды колебаний CO_2 .

случае существенно селективной накачки колебаний электронным ударом, когда среднее число квантов на симметричных модах мало:

$$\bar{\nu}_c < \frac{1}{x_{eac}} \frac{\hbar \omega_a \Delta \omega}{D(\text{CO}_2)}, \quad (2.8)$$

отмеченная релаксация практически не влияет на диссоциацию двуокиси углерода через антисимметричную моду (см. рис. 6). Скорость процесса

в этом случае описывается формулой (2.7); будем называть это приближение двухтемпературным, поскольку скорость диссоциации определяется при этом двумя колебательными температурами — антисимметричной и симметричной.

Рассмотрим, далее, обратный случай, когда благодаря слабому различию в накачке мод для колебательных энергий:

$$E > \hbar \sqrt{\frac{\omega_a \omega_c \Delta \omega}{x_{\text{еас}}}} \approx 3 \hbar \omega_a, \quad (2.9)$$

разделение населенностей по типам нормальных колебаний теряет смысл. Соответствующие этому случаю значения T_e видны на рис. 5. В этом варианте, когда моды полностью «перемешаны», нельзя говорить о населенности определенных колебательных уровней, а лишь о распределении $f(E)$ молекул по колебательным энергиям. Функция $f(E)$ зависит от единой колебательной температуры, в силу чего будем называть это приближение однотемпературным⁸⁶⁻⁸⁸.

Для определения функции распределения $f(E)$ необходимо вновь воспользоваться диффузионным уравнением (1.1). Здесь, однако, в отличие от ранее рассмотренного случая единой моды, при записи релаксационных потоков существенно неоднородность плотности колебательно-возбужденных состояний вдоль оси энергии (плотность состояний $\rho(E) \sim E^{S-1}$ учитывает эффективное число S колебательных степеней свободы CO_2). Помимо этого, в однотемпературном приближении, в отличие от (1.6), VV-поток не содержит слагаемого с ангармонизмом, и диффузия носит резонансный характер: $D_{VV} = k_{VV} n_0 \hbar \omega_c E$ ($k_{VV} \approx k_0 = 10^{-10}$ см³/с). Подробное обсуждение диффузионной теории для случая равновесия колебательных мод CO_2 приводится в^{86,87}. Константа скорости диссоциации получается при этом в виде

$$k_R = \frac{k_{VV}^0}{\Gamma(s)} \frac{D^s \hbar \omega_c}{T_V^{s+1}} \exp\left(-\frac{D}{T_V}\right) \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(s+r+1)!}{(s-1)! r!} \frac{\gamma(r+1, \Delta)}{(\beta_V D)^r}; \quad (2.10)$$

здесь $\Gamma(s)$ — гамма-функция, $\gamma(r+1, \Delta)$ — неполная гамма-функция; $\Delta \ll \beta_V D$ (небольшое отклонение Δ от $\beta_V D$ связано с устранением расходимости $f(E)$ ⁸⁷ вблизи нулевой энергии). Сумма в правой части (2.10) слабо зависит от β_V и Δ и при $T_V = 1000-4000$ К, $0,5\beta_V D \ll \Delta < \beta_V D$, по данным машинного счета, изменяется в пределах 1,1–1,3.

Интересно заметить, что численные значения константы скорости диссоциации в однотемпературном (2.10) и двухтемпературном (2.7) приближениях отличаются не очень сильно. Это связано с тем, что триноровский фактор, определяющий отклонение от аррениусовской зависимости в двухтемпературном приближении, фактически компенсируется множителем $(D/T_V)^s$, учитывающим перемешивание мод в однотемпературном приближении.

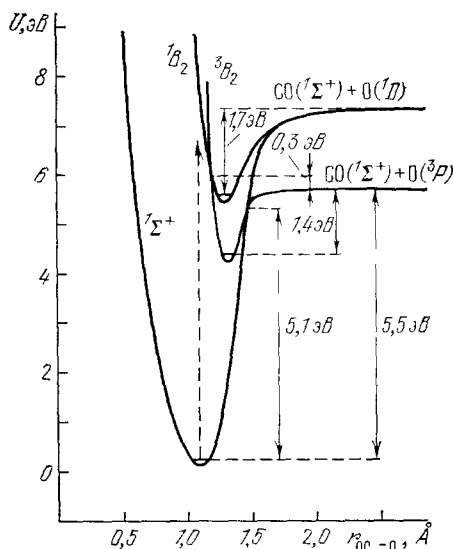


Рис. 8. Схема нижних электронных термов в молекуле CO_2 .

При выполнении условия (2.5) или аналогичного ему условия в приближении равновесия колебательных мод⁸⁷, когда скорость процесса лимитируется VV-релаксацией, зависимость константы скорости от конкретного механизма элементарного акта практически отсутствует. Так, в частности, окончательные ответы (2.7) и (2.10) относятся не только к прямому процессу (2.3), но и в равной степени к образованию промежуточного стабильного состояния 3B_2 (рис. 8), разваливающегося через диспропорционирование: $CO_2 ({}^3B_2) + CO_2 \rightarrow CO_3 + CO$ ⁹⁰.

Приведенные выше константы скорости (2.7) и (2.10) относились к реакции (2.3), лимитирующей процесс разложения. При этом полная наработка окиси углерода определяется, кроме того, вторичной реакцией (2.4), которая в силу своей эндоэргичности также стимулируется колебательным возбуждением CO_2 . К сожалению, на сегодняшний день надежная информация о кинетике этой реакции в неравновесных условиях отсутствует. Более того, противоречивы даже данные об активационном барьере процесса (2.4)⁹¹⁻⁹³. Тем не менее, как показывают оценочные расчеты, уже при $T_V \gtrsim 0,1$ эВ скорость этого вторичного процесса превалирует над главным альтернативным каналом — трехчастичной рекомбинации атомарного кислорода.

б) Колебательная кинетика и энергетический баланс разложения CO_2

Имеющиеся данные по кинетике диссоциации позволяют записать баланс эффективного числа квантов $n_{a,c} = [\exp(\hbar\omega_{a,c}/T_{va,c}) - 1]^{-1}$ на антисимметричной и симметричных модах. Соотношения энергобаланса представляют собой систему нелинейных уравнений, учитывающих колебательную накачку, релаксацию, реакции и обмен энергии между модами^{80,89}:

$$\frac{dn_a}{dt} = k_{ev}n_e\theta(E_V - k_{ev}n_e\hbar\omega_a t) - k_{ac}(T_0)n_0[n_a(1+n_c)^3 - e^{-\delta/T_0}n_c^3(1+n_a)] - k_R^a(T_{va}, T_0)n_0 \frac{D}{\hbar\omega_a}, \quad (2.11)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = \frac{2}{3}k_{ac}(T_0)n_0[n_a(1+n_c)^3 - e^{-\delta/T_0}n_c^3(1+n_a)] - k_{VT}^c n_0[n_c - n_c(T_{vc}=T_0)] - k_R^c(T_{vc}, T_0)n_0 \frac{D}{\hbar\omega_c}, \quad (2.12)$$

$$\frac{dT_0}{dt} = \gamma k_{VT}^c(T_0)n_0[n_c - n_c(T_{vc}=T_0)]\hbar\omega_c. \quad (2.13)$$

Взаимодействие между модами задано в (2.11) и (2.12) нелинейными множителями, описывающими в гармоническом приближении прямой и обратный процессы перехода одного кванта антисимметричных колебаний в три кванта симметричных валентных колебаний^{37,94}. Здесь E_V — энергия, вкладываемая в разряд в расчете на одну молекулу CO_2 , $\delta = 500$ К — дефект энергии при распаде одного антисимметричного кванта на три деформационных, $\gamma \approx 0,5$ — коэффициент, связанный с поступательной и вращательной теплоемкостью, $k_{ac}(T_0)$ и $k_{VT}^c(T_0)$ — скоростные константы соответственно обмена энергии между антисимметричной и симметричными модами и VT-релаксации деформационных колебаний, которая значительно сильнее, чем с других мод^{37,74}.

Численное решение системы нелинейных уравнений (2.11) — (2.13) позволяет проследить зависимость от времени трех основных температур системы T_{va} , T_{vc} и T_0 при различных степенях ионизации и удельных

энерговкладах E_V . Результаты численного счета для $E_V = 0,5$ эВ приведены на рис. 9. Видно, что по мере уменьшения n_e/n_0 снижается и степень термической неравновесности T_{Va}/T_0 ; кроме того, при относительно низких значениях степени ионизации проявляется эффект осцилляционной

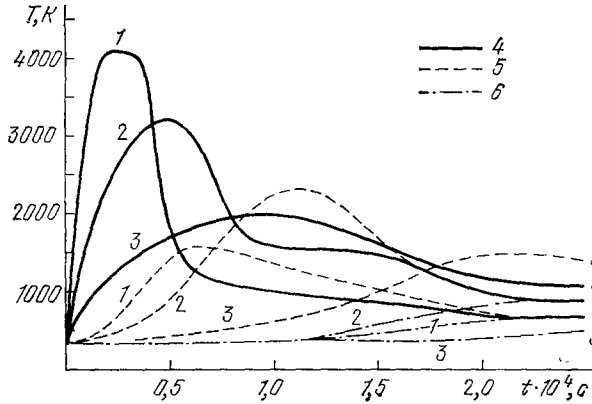


Рис. 9. Изменение во времени основных температур CO_2 при удельном энерговкладе $E_V = 0,5$ эВ/мол.

1 — $n_e/n_0 = 3 \cdot 10^{-6}$; 2 — $n_e/n_0 = 10^{-6}$; 3 — $n_e/n_0 = 3 \cdot 10^{-7}$; 4 — T_{Va} ; 5 — T_{Vc} ; 6 — T_0 .

перекачки энергии между колебательными модами⁹⁴. Зная E_V и окончательное стационарное значение температуры ($T_{Va} = T_{Vc} = T_0$), можно определить, какая доля колебательной энергии пошла на химический

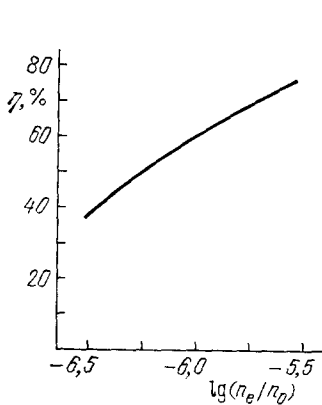


Рис. 10. Релаксационный к.п.д. диссоциации CO_2 в зависимости от степени ионизации ($E_V = 0,5$ эВ/мол).

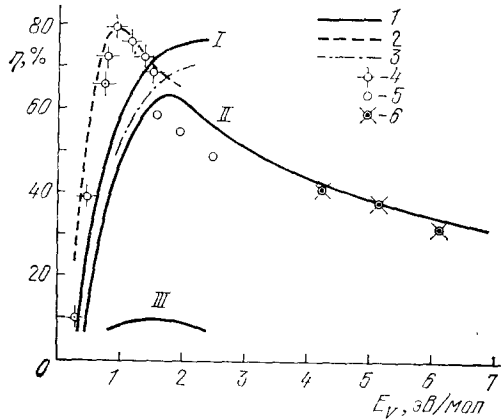


Рис. 11. Зависимость релаксационного к.п.д. диссоциации CO_2 от удельного энерговклада. 1 — однотемпературный расчет; I, II, III — режимы по степени ионизации (см. ниже); 2 — двухтемпературный расчет; 3 — численный расчет полного к.п.д. в однотемпературном приближении; 4 — эксперименты с СВЧ разрядом^{13,80}; 5 — ВЧЕ разряд^{80,95}; 6 — ВЧН разряд^{13,100}.

процесс, а какая ушла в поступательные степени свободы (соответствующий к.п.д. назовем релаксационным). Зависимость η_{VT} от степени ионизации при фиксированном энерговкладе $E_V = 0,5$ эВ приведена на рис. 10. Рассчитанная аналогичным образом зависимость η_{VT} от E_V при фиксированной степени ионизации ($\lg(n_e/n_0) = -5,5$) приведена на рис. 11.

Основные качественные особенности энергобаланса диссоциации CO_2 наглядно прослеживаются в аналитическом расчете релаксационного к. п. д., который может быть проведен в однотемпературном приближении⁸⁶⁻⁸⁸. Пользуясь выражением для скоростной константы (2.10), учитывая, что $k_{VT}(T_V, T_0)$ слабо зависит от T_V , запишем уравнение, описывающее изменение средней колебательной энергии молекулы

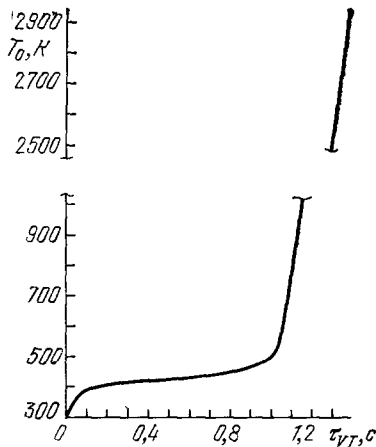
$$\varepsilon_V(T_V) = \sum_i \frac{g_i \hbar \omega_i}{\exp(\hbar \omega_i / T_V) - 1} \quad (2.14)$$

и поступательной температуры T_0 :

$$\frac{d\varepsilon_V}{dt} = k_{eV} n_e \hbar \omega_a \theta(E_V - k_{eV} n_e \hbar \omega_a t) - k_R n_0 D - k_{VT} n_0 \hbar \omega_c, \quad (2.15)$$

$$C_p \frac{d}{dt}(T_0) = k_{VT}(T_0) n_0 \hbar \omega_c; \quad (2.16)$$

здесь $k_{VT}(T_0) = k_0 \exp(-BT_0^{-1/3})$, i — номер моды колебаний, g_i — степень вырождения. Интегрирование уравнения (2.16) позволяет определить время, за которое поступательная температура молекул возрастает от начального значения T_0^H до некоторого конечного T_0^K :



$$t_{VT}(T_0^H, T_0^K) = \tau_{VT} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(3+r)!}{6r!} \frac{\gamma(r+1, \delta)}{(u_H)^r}; \quad (2.17)$$

здесь $\delta = u_H - u_K$, $u_{K,H} = B(T_0^{K,H})^{-1/3}$. Зависимость $t_{VT}(T_0^H, T_0^K)$ от T_0^K при $T_0^H = 300$ К по данным расчета⁸⁷ представлена на рис. 12 и фактически определяет изменение со временем поступательной температуры. Из соотношения (2.17) и рис. 12 можно выделить характерное время колебательной релаксации:

$$\tau_{VT} = \frac{1}{k_{VT}(T_0^H) n_0} \cdot \frac{3c_p T_0^H}{\hbar \omega_c} \frac{1}{u_H}, \quad (2.18)$$

Рис. 12. Временной ход роста поступательной температуры (однотемпературное приближение).

такое, что при $t < \tau_{VT}$ релаксация происходит относительно медленно с константой $k_{VT}(T_0^H)$ и температура растет линейно со временем, а при $t > \tau_{VT}$ происходит резкий взрывообразный рост поступательной температуры.

Из уравнения (2.15) при выполнении условия $k_{eV} n_e \hbar \omega_a > k_{VT}(T_0^H) \times \times n_0 \hbar \omega_c$ следует, что через время $\sim (k_{eV} n_e)^{-1}$ устанавливается стационарное значение колебательной температуры:

$$T_V^{CT} = D \ln^{-1} \left[\frac{k_{eV}^0}{k_{eV}} \frac{n_0 D \hbar \omega_c}{n_e T_V^{CT} \Gamma(S) \hbar \omega_a} \left(\frac{D}{T_V^{CT}} \right)^S \right]. \quad (2.19)$$

Полное время колебательной накачки молекул определяется выражением

$$\tau_{eV} = \frac{E_V}{k_{eV} n_e \hbar \omega_a}. \quad (2.20)$$

После прекращения накачки энергия, запасенная в колебательных степенях свободы, продолжает идти в основном на химическую реакцию в тече-

ние времени τ_p (время послесвечения), за которое происходит уменьшение T_V от $T_V = T_V^{ct}$ до $T_V = T_V^{et}$, определяемого из условия равенства потоков энергии, идущих на химическую реакцию и VT-релаксацию:

$$T_V^{\min} = D \ln^{-1} \left[\frac{k_{VV} D}{k_{VT} (T_0^*) \Gamma(s) T_V^{\min}} \left(\frac{D}{T_V^{\min}} \right)^s \right], \quad (2.21)$$

где T_0^* — поступательная температура газа при $T_V = T_V^{\min}$, т. е. к моменту окончания химической реакции. Заметим, что введенное значение критической колебательной температуры (2.21) описывает важную качественную особенность — пороговый характер зависимости релаксационного к. п. д. от удельного энерговклада. Действительно, при удельном энерговкладе $E_V < \varepsilon_V$ ($T_V = T_V^{\min}$) колебательная температура относительно мала, $T_V < T_V^{\min}$, и скорость реакции существенно уступает скорости VT-релаксации ($\eta_{VT} \rightarrow 0$). Экспоненциальная зависимость скорости диссоциации от колебательной температуры приводит к столь же резкому возрастанию к. п. д. при переходе энерговклада и, следовательно, колебательной температуры через пороговое значение.

Интегрируя уравнение (2.15) для случая $t > \tau_{eV}$, найдем время осуществления реакции после прекращения колебательной накачки, т. е. время реакции в «пассивной» фазе разряда:

$$\tau_p = \frac{1}{k_{VT} (T_0^*) n_0} \frac{c_{\text{кол}} (T_V^{\min})^2}{D \hbar \omega_c}; \quad (2.22)$$

здесь $c_{\text{кол}} (T_V^{\min})$ — колебательная теплоемкость. Сопоставляя (2.18) и (2.22), можно сделать важный вывод о том, что $\tau_p \ll \tau_{VT}$, т. е. время реакции в послесвечении всегда меньше времени колебательной релаксации.

Вычисленные характерные времена процесса: τ_{eV} (2.20) — время реакции в активной фазе разряда, τ_p (2.22) — время реакции в послесвечении и, наконец, τ_{VT} (2.18) — время колебательной релаксации — позволяют проанализировать качественные особенности зависимости релаксационного к. п. д. от степени ионизации. Выделим и последовательно рассмотрим в связи с этим три режима, отличающиеся по степени ионизации.

1) Высокая степень ионизации

$$\frac{n_e}{n_0} \gg \frac{k_{VT} (T_0^*)}{k_{eV} (T_e)} \frac{E_V D \hbar \omega_c}{c_{\text{кол}} \hbar \omega_a (T_V^{\min})^2}. \quad (2.23)$$

В этом случае масштабы времен расположены в следующем порядке:

$$\tau_{eV} \left(\frac{n_e}{n_0} \right) \ll \tau_p \ll \tau_{VT}. \quad (2.24)$$

При этом поступательная температура T_0^* к моменту окончания химической реакции ($T_V = T_V^{\min}$) составляет

$$T_0^* = T_0^H + \frac{c_{\text{кол}} (T_V^{\min})^2}{D c_p} \quad (2.25)$$

и лишь незначительно (~ 80 K) отличается от начальной температуры. Релаксационный к. п. д. в этом случае

$$\eta_{VT} = 1 - \frac{c_{\text{кол}} (T_V^{\min})^2}{E_V D} - \frac{\varepsilon_V (T_V = T_V^{\min})}{E_V} \quad (2.26)$$

оказывается максимальным и, что существенно, не зависит от n_e/n_0 — дальнейшее увеличение степени ионизации уже не снижает релаксационные потери (см. I на рис. 11).

2) Промежуточная степень ионизации

$$\frac{k_{VT}(T_0^H)}{k_{eV}(T_e)} \frac{E_V \hbar \omega_c u_H}{3c_p T_0^H \hbar \omega_a} \ll \frac{n_e}{n_0} \ll \frac{k_{VT}(T_0^*)}{k_{eV}(T_e)} \frac{E_V D \hbar \omega_c}{c_{\text{кол}} \hbar \omega_a (T_V^{m,n})^2}. \quad (2.27)$$

Масштабы времен в этом случае

$$\tau_p \ll \tau_{eV} \left(\frac{n_e}{n_0} \right) \ll \tau_{VT} \quad (2.28)$$

таковы, что по мере уменьшения степени ионизации начинает расти температура:

$$T_0^* = T_0^H + E_V \frac{k_{VT}(T_0^H) \hbar \omega_c}{k_{eV}(T_e) \hbar \omega_a} \frac{n_0}{n_e}. \quad (2.29)$$

Релаксационный к. п. д. при этом снижается вместе со степенью ионизации (см. II на рис. 11).

3) Низкая степень ионизации

$$\frac{n_e}{n_0} \ll \frac{k_{VT}(T_0^H)}{k_{eV}(T_e)} \frac{E_V \hbar \omega_c u_H}{3c_p T_0^H \hbar \omega_a}. \quad (2.30)$$

В этом случае релаксация превалирует над колебательной накачкой $\tau_{eV} (n_e/n_0) \gg \tau_{VT}$, и энергетическая эффективность резко снижается (см. III на рис. 11).

Окончательный вид зависимости $\eta_{VT}(E_V, n_e/n_0)$ для трех режимов по степени ионизации в однетемпературном приближении приведен на рис. 11. Сравнивая результаты по η_{VT} в одно- и двухтемпературном приближении, можно отметить два характерных различия. Во-первых, благодаря более высокой колебательной теплоемкости величина порога зависимости $\eta_{VT}(E_V)$ в однетемпературном приближении оказывается несколько выше, и, во-вторых, поскольку VT-релаксация с симметричной моды эффективнее, чем с антисимметричной, величина η_{VT} при фиксированной степени ионизации в приближении равновесия мод оказывается несколько ниже.

Помимо рассмотренной колебательной релаксации, на полный к. п. д. системы влияют также следующие факторы:

а) потери на возбуждение малоэффективных каналов разложения, в частности на электронное возбуждение (относительная доля этих потерь показана на рис. 5; видно, что при $T_e \approx 1$ эВ эта доля незначительна, $\sim 5-10\%$);

б) потери, связанные с релаксацией CO_2 на атомарном кислороде (скорость обмена между антисимметричной и деформационной модами $k_{ac}(T_0)$ в этом случае на полтора-два порядка выше); малость концентрации атомарного кислорода $[\text{O}]/[\text{CO}_2]$ позволяет пренебречь этим эффектом в случае $T_V < 0,8$ эВ;

в) потери, обусловленные нерезонансным характером VV-релаксации внутри мод из-за ангармонизма колебаний (этот эффект приводит в двухтемпературном приближении к потере эффективности $\sim x_{ea} D / \hbar \omega_a \ll 0,1$);

г) потери, связанные с превышением активационного барьера реакции (2.4) над ее энтальпией (это превышение составляет $0,2-1$ эВ⁹¹⁻⁹³ и не может снизить к. п. д. более чем на 10%);

д) потери, связанные с возможными обратными реакциями, — продукты разложения CO и O_2 реагируют в основном по разветвленному цепному механизму, порог которого с учетом разбавления характеризуется достаточно высокой поступательной температурой; заметим, что установление квазиравновесия прямых и обратных реакций при колебательном воз-

буждении CO и $T_e > T_0$ привело бы к уменьшению полного к. п. д. на величину $\sim 30\%$.

Для вычисления полного к. п. д. при фиксированной степени ионизации в работе ⁸⁷ был произведен численный однотемпературный расчет на ЭВМ основных элементарных реакций и баланса колебательной и поступательной энергии. В частности, были учтены процессы колебательной

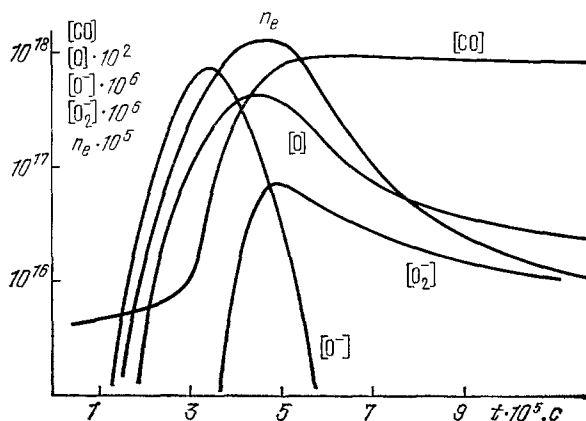


Рис. 13. Временное изменение концентрации основных заряженных и нейтральных частиц.

релаксации на атомах и обратные вторичные процессы *). В целом расчет подтвердил преобладающее влияние релаксационных процессов на суммарный к. п. д. и позволил найти временное изменение температур и концентраций основных заряженных и нейтральных частиц (рис. 13).

в) Эксперименты по диссоциации CO_2 в неравновесной плазме умеренного и повышенного давления

Выше было показано, что наиболее высокая энергетическая эффективность разложения CO_2 достигается в неравновесных условиях ($T_e \gg T_0$) при стимулировании процесса колебательным возбуждением основного электронного состояния молекул CO_2 . При этом оптимальными параметрами разряда являются: удельный энерговыход $E_v \approx 1$ эВ/мол (~ 5 Дж/см³ атом), температура электронов $T_e \approx 1$ эВ, степень ионизации $n_e/n_0 \gtrsim 10^{-6}$. Рассмотрим, далее, некоторые конкретные типы разрядов умеренного и повышенного давления, в которых осуществлялся режим, близкий к оптимальному.

1) СВЧ разряды ^{13,80,95-97}. Схема СВЧ реактора для разложения CO_2 приведена на рис. 14. СВЧ излучение мощностью до 1,7 кВт на частоте 2400 МГц поступало в прямоугольный волновод сечением 72×34 мм². Реактором служила кварцевая трубка диаметром 38 мм, пересекающая волновод перпендикулярно широкой стенке. Мощность, вкладываемая в плазму, измерялась калориметрической нагрузкой и направленной ответвителем, фиксирующим отраженную от разряда мощность.

) Обратная реакция $\text{CO}^ + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$ в силу своей экзоэргичности, по-видимому, слабо стимулируется колебательным возбуждением в плазме молекул окиси углерода.

В зависимости от условий разряда поглощаемая плазмой мощность составляла 1,2—1,4 кВт. Газ подавался в реактор через газораспределитель, который создавал тангенциальную составляющую скорости относительно оси реактора. Разряд был оторван от стенок трубки и имел форму цилиндра

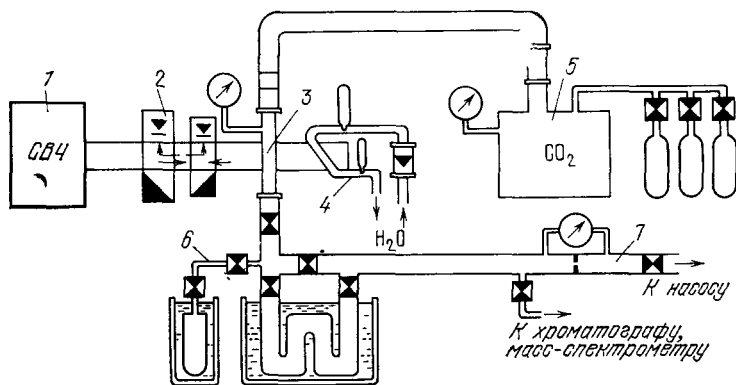


Рис. 14. Принципиальная схема стационарной плазмохимической СВЧ-установки. 1 — магнетрон; 2 — направленные ответвители; 3 — реактор; 4 — согласованная калориметрическая нагрузка; 5 — система подачи исходного газа; 6 — проботоотборник; 7 — расходная шайба.

с диаметром 20 мм и высотой 30 мм. Исследования проводились в диапазоне давлений CO_2 в реакторе 50—200 Торр и при расходах газа 0,25—0,5 л. атм/с, соответствующих удельному энерговкладу в разряд 1,4—0,7 эВ/мол CO_2 . Количественный выход продукта (CO , O_2) определялся несколькими независимыми методами — хроматографическим, манометрическим при конденсировании CO_2 , масс-спектроскопическим, с помощью

расходной шайбы и т. д. В условиях эксперимента с увеличением энерговклада конверсия возрастала от 15 до 30%, средние энергозатраты на диссоциацию составляли величину 3,8 эВ/мол CO . При уменьшении энерговклада до 0,2 эВ/мол CO_2 величина к. п. д. резко падала, указывая на пороговый характер процесса.

Полная зависимость энергетической эффективности разложения CO_2 от удельного энерговклада приведена на рис. 11, от давления — на рис. 15.

Для подтверждения факта неравновесности разряда и выяснения основных параметров плазмы проводились диагностические эксперименты. Степень населенности колебательных уровней определялась из эмиссионных колебательных спектров в ИК области (2,5—3,1 мкм). В результате выясни-

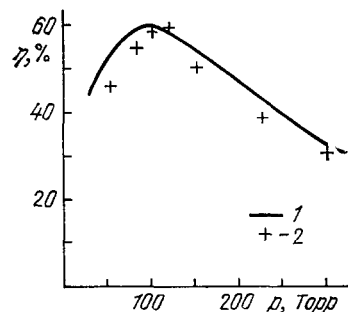


Рис. 15. Зависимость энергетической эффективности от давления при $E_v = 0,5$ эВ/мол. 1 — расчет **, 2 — эксперимент **.

лось, что температура антисимметричной колебательной моды ($T_{va} \approx 4500$ К) действительно выше, чем для симметричной ($T_{vs} \approx 1500$ К), и тем более выше поступательной температуры T_0 . Оценка электронной температуры ($T_e \approx 15000$ К) и измерение концентрации электронов ($n_e = (6-8) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$) проводились с помощью двухчастотной СВЧ интерферометрии. Поступательная температура на выходе из разрядной зоны измерялась термопарой и составляла ~ 800 К. Измерения тем-

пературы нейтральной компоненты, проведенные с помощью анализа вращательной структуры молекулярных спектров и доплеровского уширения линий атомарного кислорода⁹⁸, также подтверждают факт сильной неравновесности разряда. Одновременно была обнаружена пространственная неоднородность поля температур в разряде — центральная узкая зона разряда нагревалась до 1100 К. В целом, как видно, в описанном эксперименте действительно реализовался вышеотмеченный оптимальный режим диссоциации, благодаря чему и была достигнута столь высокая энергетическая эффективность. Это, в частности, позволило ставить задачу о масштабировании вышеприведенного эксперимента, т. е. о достижении столь же высокого к. п. д. в аналогичных условиях, но в системах со значительно более высокой мощностью и, следовательно, производительностью. Эту задачу удалось к настоящему времени решить в СВЧ разряде с помощью 70—100 кВт, где к. п. д. превысил 60%⁹⁹. Дальнейшее повышение мощности СВЧ плазмотронов требует, для поддержания необходимой степени неравновесности, скоростей газового потока через реактор, достигающих скорости звука, что требует, по-видимому, разработки и исследования неравновесных плазмохимических разрядов в газодинамических соплах.

2) В Ч р а з р я д ы^{13,80,95,100,101}. Здесь следует различать эксперименты по диссоциации CO_2 в ВЧЕ (емкостных) и ВЧН (индуктивных) разрядных системах. Поскольку при одинаковой мощности генератора электрическое поле в случае ВЧН разряда существенно меньше, а для поддержания разряда необходимы близкие значения параметра E/p , то рабочее давление в ВЧН варианте оказывается меньше, чем в ВЧЕ разряде.

В случае ВЧН разряда рабочее давление составляло 1—5 Торр^{13,100}, благодаря чему удельный энерговклад был относительно высок, 4—8 эВ/мол CO_2 , и к. п. д. процесса был $\sim 30\%$ (см. рис. 11). С другой стороны, высокий удельный энерговклад приводил к высокой степени конверсии $\sim 70\text{—}90\%$.

Более высокое давление в разряде и соответственно более низкий удельный энерговклад достигается в ВЧЕ плазмохимических системах^{80,95}. Эксперименты проводились на частотах 60, 20 и 5 МГц при мощности в разряде от 1 кВт до нескольких десятков кВт в кварцевой камере. ВЧ разряд возбуждался между цилиндрическими электродами из нержавеющей стали. Для удержания разрядной зоны на оси камеры рабочий газ подавался вдоль стенки через отверстие в электроде. Зона разряда имела диаметр 1 см и длину 8 см. В случае реактора с возбуждением разряда электрическим полем рабочее давление удавалось поднимать с сохранением неравновесности до 100 Торр и выше, снизить тепловую нагрузку на стенки камеры, существенно увеличить поток газа. Зависимость к. п. д. от величины потока рабочего газа при давлении в реакторе 30—75 Торр имеет вид кривой с насыщением в области потоков, превышающих 0,2—0,25 л. атм/с (см. рис. 11). Максимум к. п. д. (40—60%) достигается при давлении 60 Торр в потоке CO_2 0,3 л. атм/с, соответствующем удельному энерговкладу 0,7—1,0 эВ/мол. Степень конверсии равна при этом 15—20%.

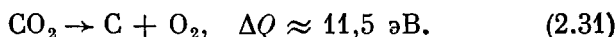
3) Н е с а м о с т о я т е л ь н ы й р а з р я д, п о д д е р ж и в а е м ы й с и л ь н о т о ч н ы м п у ч к о м р е л я т и в и с т с к и х э л е к т р о н о в^{95,102,103}. Этот тип разряда характеризуется более низкими, чем в СВЧ и ВЧ вариантах, удельными энерговкладами. В частности, это связано с тем, что давление здесь в отличие от выше рассмотренных случаев — повышенное, 1—3 атм. В этом типе разряда наиболее ярко проявляется пороговый эффект зависимости энергетической эффективности от удельного энерговклада. При удельных энерговкладах в разряд мень-

ше 0,25 эВ/мол CO_2 процесс разложения CO_2 в разряде не идет. При энерговкладах, больших порогового значения, эффективность диссоциации CO_2 растет с ростом энерговклада вплоть до максимального полученного в эксперименте значения (0,6—0,7 эВ/мол CO_2). Предельный к. п. д. достигал в экспериментах значения $\sim 14\%$ ^{95,102}.

В целом приведенные выше результаты экспериментов по диссоциации CO_2 в плазме, и в первую очередь в неравновесных СВЧ разрядах, доказывают реализуемость на практике оптимальных режимов разложения двуокиси углерода через колебательное возбуждение основного электронного состояния.

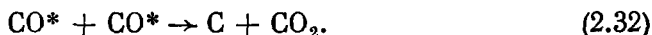
г) Полная диссоциация CO_2 и восстановление углерода в плазме

Помимо рассмотренного выше процесса разложения CO_2 до окиси углерода, важным и интересным представляется одностадийное восстановление углерода в плазме ^{79,104}:



Кроме химико-технологического применения, процесс (2.31) интересен также в качестве физико-химической модели восстановления металлов из их окислов и галогенидов ⁶⁹.

Для осуществления полной диссоциации (2.31) необходимо, помимо разложения (2.1), провести деструкцию молекул окиси углерода, что представляется достаточно сложным по причине крайне высокой (~ 11 эВ) энергии связи этой молекулы. Здесь важную роль играет процесс диспропорционирования



Активационный барьер этого процесса, хотя и достаточно высок ($E_a \approx \approx 6$ эВ), но почти вдвое ниже энергии связи молекул окиси углерода ^{105,123}. Высокий энергетический порог эффективно преодолевается за счет существенно небыльмановского характера населенности колебательно-возбужденных состояний молекул CO ^{107 *}):

$$W = n_0 \int \int_{E' + E'' \geq E_a} X^{(0)}(E') X^{(0)}(E'') k_R(E', E'') n_0 dE' dE''; \quad (2.33)$$

здесь $k_R(E', E'') n_0$ — частота элементарного акта при фиксированных энергиях E', E'' , сосредоточенных в колебаниях молекул окиси углерода. Конкретный вид $k_R(E', E'')$ может быть задан, например, в рамках статистической теории бимолекулярных реакций, аналогично ¹⁰⁷. Функция $X^{(0)}(E)$ определяется при этом в рамках диффузионной теории (1.14). В предположении $E^* < E_a < 2E^*$ интеграл (2.33) может быть взят методом перевала. Задача сводится при этом к поиску максимума показателя экспоненты в подынтегральном выражении (2.33) вдоль прямой $E' + E'' = E_a$. Этот максимум достигается в двух точках: $E = E_{\text{опт}}$ и $E = E_a - E_{\text{опт}}$ ($E_{\text{опт}} > E_a/2$), определяемых формулой

$$E_{\text{опт}} = E^* - \frac{1}{A} \ln \frac{1}{2\beta_0 X_e (2E^* - E_a)}. \quad (2.34)$$

Важно, что в большинстве рассматриваемых значений параметров $E_{\text{опт}} < E^*$ (можно также показать, что $E_{\text{опт}} > E_*$, где E_* — точка поворота

* Вклад диспропорционирования с участием электронно-возбужденной молекулы CO ($a^3\Pi$) существен, по-видимому, лишь при относительно высоких значениях электронной температуры ¹⁰⁶.

на графике логарифма колебательной заселенности ⁵⁰). Подробнее вопросы кинетики реакций с участием двух колебательно-возбужденных молекул обсуждаются в работе ⁵⁰. Здесь приведем лишь константу скорости диспропорционирования CO в зависимости от колебательной и поступательной температур:

$$k_R(T_v, T_0) = \frac{k_0}{\beta_v E_a} \exp \left[-\beta_v E_a + \beta_0 x_e \frac{E_{\text{опт}}^2 + (E_a - E_{\text{опт}})^2}{\hbar \omega} - \frac{2\beta_0 x_e (2E^* - E_a)}{A\hbar \omega} \right]. \quad (2.35)$$

В формуле (2.35) отражена важная особенность плазмохимических реакций колебательно-возбужденных молекул: несмотря на то, что $E_a > E^*(T^0)$, срыв функции распределения при $E > E^*$, связанный с VT-релаксацией, не влияет на скорость процесса, ибо основной вклад в кинетику реакции осуществляют молекулы, имеющие энергию $E \approx E_{\text{опт}} < E^*(T^0)$.

Небольшие поправки в экспоненте (2.35) приводят к повышению скоростной константы на несколько порядков и позволяют объяснить имеющиеся экспериментальные результаты по диспропорционированию окиси углерода ^{79,106,108,109}. Вообще процесс диспропорционирования осуществляется в плазме CO достаточно интенсивно; значительно более сложной задачей является экспериментальное восстановление углерода в плазме непосредственно из CO₂. Здесь процесс осложняется влиянием интенсивной обратной реакции CO₂* + C → 2CO ¹²³, подавление которой возможно лишь при точном выборе параметров разряда, таких, когда обеспечивается гетерогенная стабилизация углерода на стенках разрядной камеры *). Этот вопрос подробно обсуждается в работе ⁶⁸. Экспериментально в системах умеренного давления отмеченные параметры были реализованы в СВЧ разряде с магнитным полем, работающем в условиях электронного циклотронного резонанса, где и было реализовано полное разложение CO₂ (2.31) и восстановление углерода ⁷⁹.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА В НЕРАВНОВЕСНЫХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Наиболее естественным способом получения водорода является прямое разложение водяного пара. Однако ряд физических ограничений, и, в первую очередь, высокая скорость колебательной релаксации молекул H₂O, затрудняет реализацию этого способа. По этой причине ниже будут рассмотрены дополнительно некоторые альтернативные методы получения водорода, в частности, включающие предварительную стадию диссоциации CO₂ в плазме.

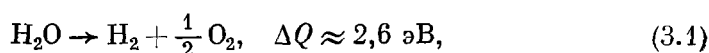
Высокая энергонапряженность неравновесных плазмохимических систем и высокая скорость газовых потоков через разряд определяют большую удельную производительность и, следовательно, низкую металлоемкость и оптимальные весогабаритные характеристики плазмохимических реакторов. С этой точки зрения в рамках атомно-водородной энергетики плазмохимические методы получения водорода особенно интересны. По энергетической эффективности эти методы близки к другим электрическим (термоэлектрохимическим, электролитическим), а по удельной производительности превосходят последние на несколько порядков ^{110,139}.

*) Гетерогенная стабилизация может быть обеспечена также при кластеризации в объеме, что сопряжено, однако, с дополнительными сложностями распространения и поддержания разряда ¹²⁸⁻¹³¹.

Несмотря на особую важность плазмохимических методов получения водорода в решении ряда прикладных задач, экспериментальные исследования этого вопроса сравнительно малочисленны. До последнего времени эти исследования были главным образом связаны с разложением углеводородов в тлеющем разряде и характеризовались чрезвычайно низкой энергетической эффективностью¹. Более высокая эффективность была достигнута в последние годы в экспериментах по прямому разложению H_2O в тлеющем и СВЧ разрядах, что будет подробнее рассмотрено ниже.

а) Прямое разложение паров воды в плазме

Процесс прямого разложения водяного пара и получения водорода в плазме:



может обеспечиваться различными механизмами. Однако наиболее высокий к. п. д. разложения следует ожидать в таких системах, где температура электронов недостаточна для интенсивного возбуждения электронным состоянием и основная доля вкладываемой в разряд энергии сосредоточивается на возбуждении колебательных степеней свободы, а также,

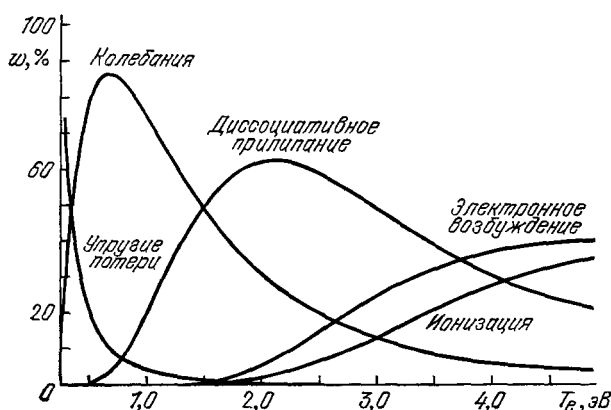


Рис. 16. Распределение энергии, теряемой электронами в H_2O , по различным каналам возбуждения.

в отличие от CO_2 , на диссоциативном прилипании электронов к молекулам H_2O . Зависимость доли энергии, локализуемой в различных каналах электрон-молекулярного взаимодействия, рассчитанная приближенно в предположении максвелловской функции распределения электронов по энергиям, приведена на рис. 16¹¹¹. Видно, что при $T_e \leq 1,5$ эВ разложение (3.1) должно определяться в основном колебательным возбуждением, а при более высокой температуре существенным оказывается диссоциативное прилипание.

1) Разложение H_2O через колебательно-возбужденные состояния реагентов. Механизм образования водорода определяется в этом случае следующими последовательными стадиями:

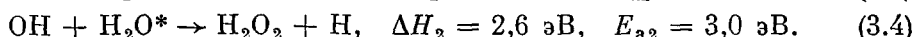
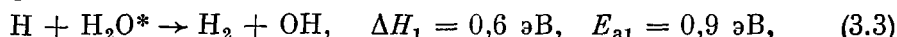
1) Возбуждение нижних колебательных уровней H_2O (в отличие от CO_2 здесь трудно указать преимущественно накачиваемую моду¹¹⁹).

2) Заселение высоковозбужденных состояний в процессе VV-релаксации; здесь важно, что скорость межмодового обмена $\nu_1(A_1) \rightleftharpoons 2\nu_2(A_1)$ и обмена ферми-резонансных колебаний $\nu_3(B_1) \rightleftharpoons \nu_2(A_1)$ близка к скорости внутримодовой VV-релаксации¹¹², благодаря чему температура различных типов колебаний может быть принята единой (наиболее интенсивная VT-релаксация осуществляется с моды $\nu_2(A_1)$).

3) Химические реакции, определяющие суммарный процесс (3.1), осуществляются по неразветвленному цепному механизму, инициируемому диссоциацией $H_2O \rightarrow H + OH$, константа скорости которой в рамках однотемпературного приближения (2.10) может быть оценена как

$$k_R \approx k_{VV}^0 \left(\frac{D}{T_V} \right)^S \exp \left(-\frac{D}{T_V} \right), \quad (3.2)$$

где $D(H_2O)$ — активационный барьер диссоциации. Обрыв цепи происходит в трехчастичной рекомбинации $H + OH$ с константой $k_a = 3 \cdot 10^{-31}$ см³/с. Колебательное возбуждение молекул воды стимулирует реакции продолжения цепи:



Скорость процесса (3.1) определяется при этом длиной цепи ($\nu \approx 10^2$ при $T_V = 0,5$ эВ, $[H_2O] = 3 \cdot 10^{18}$ см⁻³^{113,114}) и составляет

$$V_R = k_0 [H_2O]^2 \sqrt{\frac{k_0}{k_a [H_2O]}} \exp \left(-\frac{D + E_{a1} + E_{a2}}{2T_V} \right). \quad (3.5)$$

Рассмотрим далее энергетическую эффективность описанного процесса разложения воды и получения водорода. Полный к. п. д. процесса η определяется потерями энергии в разряде η_{ex} на непроизводительные каналы возбуждения, эффективностью $\eta_{хим}$, связанной с потерями в прямых экзоэргических и обратных реакциях, и, наконец, эффективностью η_{VT} реакции по отношению к колебательной релаксации.

1.1) Разрядный к. п. д. η_{ex} существенно зависит от T_e и фактически определяется по графику на рис. 16.

1.2) Химический к. п. д. цепного процесса зависит от длины цепи:

$$\eta_{хим} \approx \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{(1/\nu)(D - E_{a2}) + E_{a1} + E_{a2}}. \quad (3.6)$$

Численно при $\nu = 10^2$ $\eta_{хим} = 85\%$, в то время как при отсутствии цепного процесса $\eta_{хим} (\nu = 1) \approx 50\%$.

Снижение химического к. п. д. может быть связано также с влиянием обратных реакций с участием свободных радикалов. Так, благодаря достаточно высокому порогу реакции (3.4) концентрация OH может оказаться относительно высокой¹¹⁵:

$$\left\{ \frac{[OH]}{[H_2O]} \right\}^2 = \frac{k_0}{k_a [H_2O]} \exp \left(\frac{E_{a2} - E_{a1} - D}{T_V} \right). \quad (3.7)$$

Влияние бирадикальной реакции $OH + OH \rightarrow H_2O + O$ описано в¹¹⁵; она ограничивает колебательную температуру. Наиболее важным требованием для поддержания достигнутого $\eta_{хим}$ является подавление обратной реакции $OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$ ($E_{(-)} \approx 0,5$ эВ/мол), ограничивающей выход продукта и температуру системы:

$$\frac{[H_2]}{[H_2O]} \ll \exp \left(\frac{E_{(-)}T_V - E_{a2}T_0}{T_V T_0} \right). \quad (3.8)$$

Это требование оказывается более жестким, чем взрывоопасность смеси $H_2 - O_2 - H_2O$, которая при повышенном давлении ингибируется пара-

ми воды. Допустимая область температур приведена на рис. 17. Осуществление обратных реакций приводит к существенному снижению $\eta_{\text{хим}}$; оценка этого эффекта приводится в работе ⁶.

1.3) Потери энергии в колебательной VT-релаксации происходят как в активной, так и в пассивной ($n_e = 0$) зоне разряда. Этот канал потерь может оказаться наиболее заметным в силу аномально высокого значения $k_{VT} \approx 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ ¹¹⁶. Колебательная релаксация в активной зоне разряда малоэффективна при выполнении достаточно жесткого критерия

$$\frac{n_e}{[\text{H}_2\text{O}]} > \frac{k_{VT}}{k_{eV}}. \quad (3.9)$$

Выполнение условия (3.9) позволяет поднять колебательную температуру выше критического значения:

$$T_V^{\min} = \frac{D + E_{a1} + E_{a2}}{2 \ln \left(\frac{k_0}{k_{VT}} \frac{E_a + E_{a2}}{\hbar \omega} \right) \sqrt{\frac{k_0}{k_a [\text{H}_2\text{O}]}}}, \quad (3.10)$$

при котором скорость реакции сравнивается со скоростью релаксации. Зависимость η_{VT} от удельного энерговклада E_V с учетом потерь в активной и пассивной зоне разряда, а также ограничения интегрального разогрева

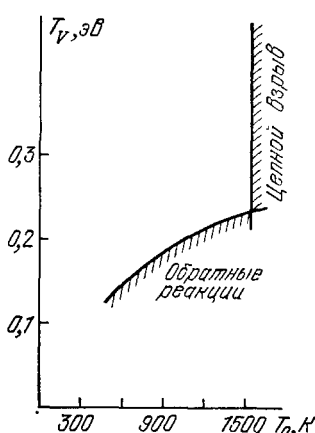


Рис. 17. Ограничение температуры при прямом разложении паров воды через колебательное возбуждение молекул в плазме.

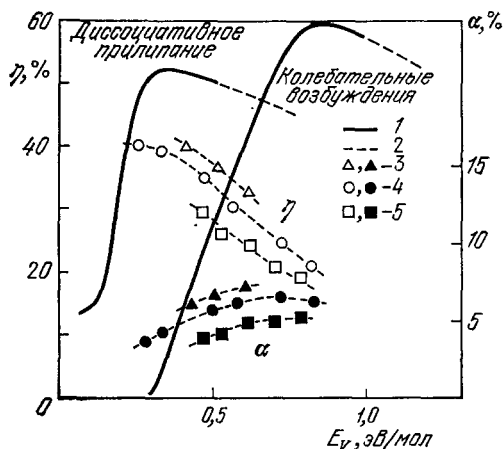


Рис. 18. Энергетическая эффективность и степень конверсии паров воды в плазме. 1 — расчет, 2 — эксперимент при давлении p (Торр) = 35 (3), 40 (4) и 60 (5).

смеси при выполнении условия (3.9) приведены в ^{114,115}. В рассматриваемом случае, точно так же, как и при диссоциации CO_2 , зависимость η_{VT} (E_V) имеет ярко выраженный пороговый характер (порог, естественно, определяется критическим значением колебательной температуры T_V^{\min}).

Оценки составляющих к. п. д. позволяют проследить зависимость полной энергетической эффективности ($\eta = \eta_{\text{ex}} \eta_{\text{хим}} \eta_{VT}$) от удельного энерговклада в случае механизма диссоциации через колебательное возбуждение (рис. 18) ^{114,115}. Качественный вид этой зависимости, как видно из рисунка, аналогичен соответствующей кривой для CO_2 (см. рис. 11).

2) Вклад диссоциативного прилипания в процессе разложения H_2O . При $T_e \geq 1,5 \text{ эВ}$ (см. рис. 16) значительная доля энергии может быть сосредоточена на диссоциативном прилипа-

нии электронов к молекулам воды. Достижение высокой энергетической эффективности в этом канале плазмохимических реакций (рис. 19) ограничивается гибелью электрона в элементарном химическом акте. Здесь существенно, что переход от электрона к отрицательному иону резко

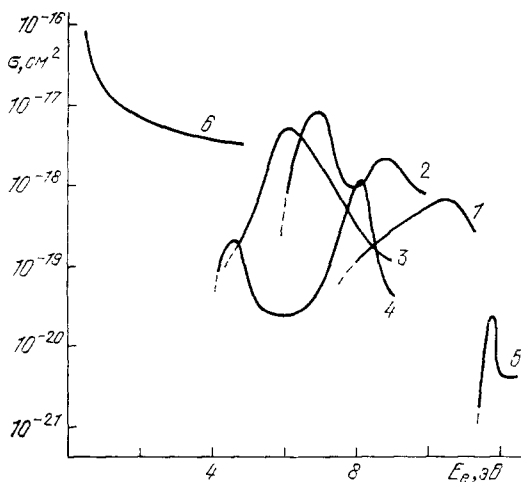


Рис. 19. Сечения диссоциативного прилипания электронов к различным молекулам.
1 — CO, 2 — H₂O, 3 — O₂, 4 — CO₂, 5 — H₂.

ускоряет рекомбинацию и фактически приводит к потере энергии (≥ 30 эВ), ранее затраченной на образование электрон-ионной пары^{19,155}. Диссоциативное прилипание

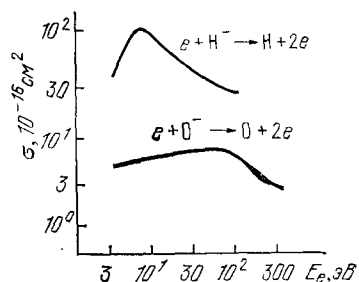
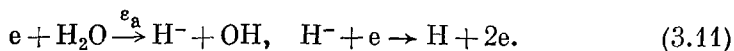


Рис. 20. Разрушение отрицательных ионов электронным ударом.

становится энергетически эффективным лишь тогда, когда один образованный в плазме электрон имеет возможность многократно участвовать в реакции. Такой процесс возможен при наличии эффективного канала разрушения отрицательных осколочных ионов (и освобождения электрона) со скоростью, превышающей скорость их гибели в быстром процессе ион-ионной рекомбинации. Помимо ассоциативного отлипания^{17,18}, эффективным в ряде случаев оказывается разрушение отрицательных ионов электронным ударом (рис. 20)^{117,118}. Так, в частности, при разложении H₂O многократное использование одного электрона в диссоциативном прилипании возможно в цепном процессе^{20,120}



Например, при воздействии сильноточного пучка релятивистских электронов (РЭП) кратность μ диссоциативного прилипания (длина цепи (3.11)) определяется методом деградиационного каскада¹²¹:

$$\mu \approx \int_0^I \epsilon Z(\epsilon) d\epsilon \cdot \left(\epsilon_a \int_0^I Z(\epsilon) d\epsilon \right)^{-1}, \quad (3.12)$$

где I — энергия ионизации, $Z(\epsilon)$ — спектр деградации РЭП в молекулярном газе ($Z(\epsilon) d\epsilon$ пропорционально среднему числу электронов, имевших в процессе торможения энергию ϵ). Для $\epsilon \leq I$ деградиационный спектр может быть приближенно представлен в виде¹²²

$$Z(\epsilon) \approx 2 \left(1 + \frac{\epsilon}{I} \right)^{-4} \ln \left(2 + \frac{\epsilon}{I} \right) + \left(1 + \frac{\epsilon}{I} \right)^{-2}. \quad (3.13)$$

После подстановки (3.13) в (3.12) получается кратность $\mu \approx 1$, фактически ограничиваемая энергией подпороговых электронов. Увеличение μ возмож-

но в электрических разрядах, где предельная кратность использования одного электрона ограничена обрывом цепи (3.11) в процессах ион-ионной рекомбинации ($\text{H}^- + \text{H}_2\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$; $k_{\text{r}}^{\text{ii}} \approx 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$) и ион-молекулярной реакции ($\text{H}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$; $k_{\text{i0}} \approx 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$)^{20,120}:

$$\mu \approx \frac{k_{\text{d}} + k_{\text{r}}^{\text{ii}} + k_{\text{i0}} ([\text{H}_2\text{O}]/n_{\text{e}})}{k_{\text{r}}^{\text{ii}} + k_{\text{i0}} ([\text{H}_2\text{O}]/n_{\text{e}})}; \quad (3.14)$$

здесь $k_{\text{d}} \approx 10^{-6} \text{ см}^3/\text{с}$ — константа скорости разрушения H^- электронным ударом. Для достижения $\mu \gg 1$ в этом случае необходима достаточно высокая степень ионизации:

$$\frac{n_{\text{e}}}{[\text{H}_2\text{O}]} > \frac{k_{\text{i0}}}{k_{\text{d}}}. \quad (3.15)$$

При выполнении условия (3.15) расчет к. п. д. процесса приведен в^{20,120,111}, и его результаты вынесены на рис. 18. Здесь заметим лишь, что порог зависимости η (E_{v}) в данном случае значительно ниже, чем в случае, рассмотренном в предыдущем пункте¹¹¹.

Таким образом, показано, что разложение паров воды и получение водорода в плазме может осуществляться с к. п. д. 50—70%. Однако для достижения столь высокой эффективности необходимо удовлетворить достаточно жесткие требования к разряду. Основным ограничением как при разложении H_2O через колебательно-возбужденные состояния реагентов, так и через диссоциативное прилипание является требование достаточно высокой степени ионизации. Условия (3.9) и (3.15) по разным физическим причинам приводят к одному и тому же ограничению электронной концентрации $n_{\text{e}}/[\text{H}_2\text{O}] > 3 \cdot 10^{-4}$, что при $T_{\text{e}} = 1\text{—}3 \text{ эВ}$ представляется достаточно сложным для экспериментальной реализации в системах умеренного давления.

б) Эксперименты по прямому разложению H_2O в плазме

Отмеченные жесткие ограничения параметров разряда в парах H_2O затрудняют экспериментальную реализацию вышерассмотренных высокоэффективных режимов разложения. Так, в частности, в тлеющем разряде предельный к. п. д. составил $\sim 12\%$ ¹²⁵. Достижение необходимой степени ионизации при $T_{\text{e}} = 1\text{—}3 \text{ эВ}$ требует в варианте умеренного и повышенного давления, по-видимому, применения несамостоятельных объемных разрядов, поддерживаемых высокоточными релятивистскими электронными пучками¹⁰², либо плазменного радиолиза осколками ядерного деления¹²⁴. К настоящему времени наиболее высокая энергетическая эффективность плазмохимического разложения воды ($\sim 40\%$) достигнута в неравновесном СВЧ разряде, схема которого аналогична описанной в п. в) гл. 2 (см. рис. 14). Остановимся на этом эксперименте подробнее¹¹¹. Поток паров воды, поступающих из испарителя в реактор, изменялся в пределах от 0,35 до 1,6 л. атм/с. Верхняя граница величины этого потока лимитировалась производительностью испарителя, а нижняя — срывом разряда на стенку реактора. С целью уменьшения температуры продуктов реакции, на выходе из реактора был установлен водяной теплообменник. Разряд стабильно горел в диапазоне давлений от 35 до 60 Торр. Вкладываемая в разряд СВЧ мощность измерялась калориметрически с помощью водяной нагрузки и составляла 1,2—1,7 кВт.

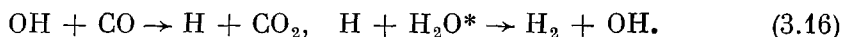
Анализ продуктов проводился масс-спектрометрически и хроматографически. Продукты представляли собой водород и кислород в стехиометри-

ческом соотношении. Одновременные измерения мощности, поглощаемой плазмой, потока газовой смеси $\text{H}_2 - \text{O}_2$ и потока H_2O через реактор позволили определить плазмохимический к. п. д. диссоциации и степень конверсии водяного пара в системе. Основная зависимость η (E_V), полученная в эксперименте для различных давлений, приведена на рис. 18. Сопоставление с результатами расчета показывает, что получение водорода в данном случае скорее всего обеспечивалось диссоциативным прилипанием. В пользу этого вывода, помимо положения порога зависимости η (E_V), говорит также и факт увеличения энергетической эффективности по мере уменьшения давления в реакторе при неизменном энергокладе (уменьшение давления ведет к росту E/p и T_e , что в конечном итоге приводит к увеличению доли энергии, расходуемой на диссоциативное прилипание; см. рис. 16). Тот факт, что достигнутый в описанном эксперименте предельный к. п. д. ($\sim 40\%$) все же ниже теоретически максимального, можно объяснить тем, что степень ионизации в системе, по-видимому, была недостаточна высока для подавления ион-молекулярной реакции $\text{H}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$ (см. (3.15)). Некоторое повышение электронной температуры в системе (путем повышения E/p) позволило бы, по-видимому, повысить к. п. д. описанного эксперимента как за счет роста степени ионизации, так и благодаря увеличению доли энергии, локализуемой на диссоциативном прилипании электронов плазмы к молекулам H_2O .

в) Получение водорода в неравновесных плазмохимических системах $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$

Прямое разложение паров H_2O в неравновесной плазме сталкивается с ограничениями, связанными со степенью ионизации (3.9), (3.15) и с действием радикала OH . Оба эти ограничения существенно смягчаются при добавлении в систему CO_2 и продукта его разложения CO . Действительно, наличие в системе окиси углерода приводит к снижению концентрации свободных радикалов OH за счет практически беспороговой реакции $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$; с другой стороны, CO и CO_2 обладают на два порядка большим сечением колебательного возбуждения электронным ударом, чем H_2O , что позволяет существенно снизить требования к степени ионизации. По сути дела, CO_2 может выполнять роль физического катализатора для процесса получения H_2 из H_2O в плазме и, не расходуясь, снимать трудности, возникающие при разложении чистого водяного пара.

1) Неравновесная плазмохимия смеси $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Образование водорода в смеси $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ может идти по следующему механизму. Разложение CO_2 до CO (2.1) следует кинетике, описанной в гл. 2. Основная доля атомарного кислорода вступает в реакцию с молекулами CO_2 (см. (2.4), активационный барьер E_x), однако часть из них реагирует с парами воды ($\text{O} + \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$, $E_y \approx 1^* \text{эВ/мол}$), инициируя цепной процесс восстановления молекулярного водорода:



Длина отмеченной неразветвленной цепи в рамках однотемпературного приближения находится в виде ¹¹⁵

$$\nu = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]} \cdot \exp\left(\frac{E_y - E_x}{T_V}\right). \quad (3.17)$$

Ясно, что при $\nu \gg 1$ происходит интенсивное образование водорода. Однако колебательное возбуждение смеси $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ может вести к образованию ряда побочных продуктов. Область параметров, при которых проис-

ходит образование именно водорода, ограничивается в первую очередь реакциями $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$, $\text{H} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{CO}$ и $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$. Зависимость допустимого состава смеси от колебательной температуры приведена на рис. 21.

Полный к. п. д. процесса получения водорода в рассматриваемой смеси определяется в основном релаксационными потерями и потерями в побочных химических реакциях. Релаксационные потери ограничивают степень ионизации; минимально допустимая степень ионизации в смеси

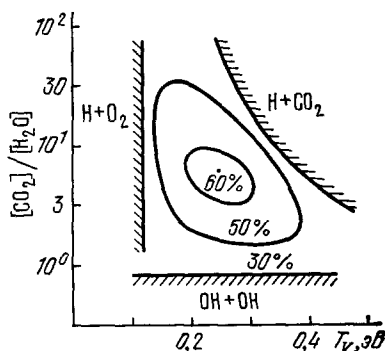


Рис. 21. Ограничение состава смеси и энергетическая эффективность получения водорода в плазмохимической системе $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$.

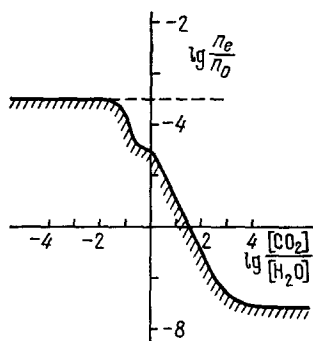


Рис. 22. Ограничение степени ионизации в плазмохимической системе $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$.

$\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ показана на рис. 22. Потери в обратных реакциях ограничивают область параметров аналогично тому, как это показано на рис. 17. Результаты расчета полного к. п. д. приведены на рис. 21¹⁵. Видно, что в оптимальном режиме к. п. д. может достигать $\sim 60\%$ (энергозатраты ~ 5 эВ/мол H_2).

2) Неравновесная плазмохимия смеси $\text{CO—O}_2\text{—H}_2\text{O}$. Хотя выше рассмотренный процесс в смеси $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ и позволяет преодолеть основные трудности прямого разложения H_2O , однако он вносит свой, характерный для смесей, недостаток — узкую область допустимых значений параметров (см. рис. 21). Решение этого вопроса связано с разделением единого процесса получения водорода на две стадии. На первой стадии осуществляется разложение CO_2 (2.1) (неразложенная двуокись легко выделяется из смеси), а на второй стадии в систему добавляются пары воды, и получение водорода происходит в смеси $\text{CO—O}_2\text{—H}_2\text{O}$ (по двуокиси углерода цикл из двух стадий оказывается замкнутым, и она не расходуется в процессе в целом *). Описывая реакции в смеси $\text{CO—O}_2\text{—H}_2\text{O}$, можно выделить три качественно различающихся режима. Первый режим соответствует разветвленному цепному взрыву¹²⁶, второй — медленному окислению CO при гетерогенно-каталитическом воздействии H_2O ¹²⁷ и, наконец, третий — специфичный для неравновесной плазмы режим, где может эффективно осуществляться получение водорода. Кинетика и энергетика этого плазмохимического режима рассмотрена

*) Более естественной второй стадией цикла является реакция сдвига (2.2), преобразующая CO в H_2 термokatалитически. Однако осуществление реакции (2.2) требует предварительного разделения смеси CO—O_2 со скоростью, адекватной первой плазмохимической стадии (2.1), что представляет собой самостоятельную сложную задачу¹¹⁰.

в ¹¹⁵. Зависимость энергозатрат получения водорода в этом случае приведена на рис. 23. Оптимальные энергозатраты составляют ~ 1 эВ/мол, относительный выход водорода $\sim 5\%$. Таким образом, рассмотренный процесс представляет собой интересный пример плазмохимической реакции, в которой затраты электроэнергии оказываются меньшими, чем затраты «химической» энергии. Действительно, на образование одной молекулы H_2 здесь расходуется ~ 1 эВ, в то время как энтальпия его образования в три раза выше. Таким образом, роль плазмы сводится при этом не к вкладу энергии, а лишь к направлению реакции по нужному каналу.

Таким образом, показано, что описанные плазмохимические системы позволяют получать водород из воды с близкими значениями энергетической эффективности 60–70% (4–5 эВ/мол). При этом прямое разложение паров воды является физически наиболее простым, однако накладывает очень жесткие ограничения на степень ионизации плазмы. Введение добавок (в частности CO_2) позволяет значительно смягчить требования к электронной концентрации, однако, с другой стороны, сужает область допустимого состава смеси.

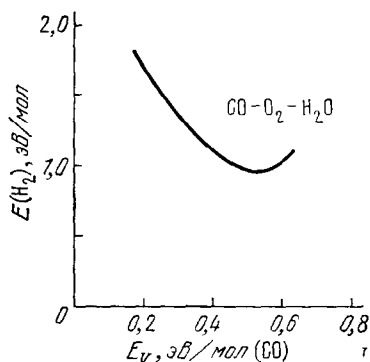


Рис. 23. Энергозатраты получения водорода в плазме в смеси $CO-O_2-H_2O$.

4. СИНТЕЗ ОКИСЛОВ АЗОТА В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ

Окисление атмосферного азота в плазме является одним из самых популярных плазмохимических процессов. Этот процесс представляет особый интерес, поскольку молекулы азота достаточно интенсивно возбуждаются колебательно при электронном ударе и характеризуются рекордно низкой скоростью колебательной релаксации (см. табл. II, IV). Кроме того, синтез в плазме окислов азота представляется важным примером организации эндоэргической цепной реакции, стимулируемой колебательным возбуждением основного электронного состояния молекул в плазме.

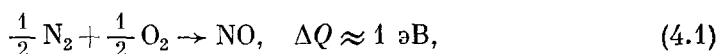
Первые исследования по плазмохимическому окислению азота были проведены в электрической дуге Кавендишем и Пристли в конце XVIII века. В промышленном масштабе этот процесс был впервые реализован Биркеландом и Эйде в 1900 г. Характерный энергетический выход составлял при этом ~ 25 эВ/мол NO (к. п. д. $\sim 4\%$). По современным представлениям ^{145, 146}, наилучшим показателем для термодинамически квазиравновесных систем является энергетическая эффективность $\sim 11\%$ (энергозатраты ~ 9 эВ/мол NO), которая может быть, в принципе, достигнута при давлении 20–30 атм и температуре 3000–3500 К. Видно, что энергетическая эффективность даже в оптимуме низка. Кроме того, для фиксации образовавшихся окислов необходимы большие скорости охлаждения (заковки) $\sim 10^7 - 10^8$ град/с ¹⁴⁷, реализация которых встречает практические трудности, благодаря чему в реальных системах пока не удается достигнуть выхода NO в равновесной плазме, превышающего 4–5% при энергозатратах, меньших 20 эВ/мол.

Экспериментальные исследования синтеза NO в неравновесной плазме проводились, начиная с 30-х годов, в тлеющем разряде ^{148–151}. К. п. д. синтеза оставался в этих системах низким. Относительно более высокие значения эффективности были получены в несамостоятельных разрядах

атмосферного давления, поддерживаемых сильноточными пучками релятивистских электронов^{102, 152}. В этих экспериментах был наблюден пороговый характер зависимости энергетического выхода от удельного энерговклада с положением порога $\sim 0,1-0,2$ эВ/мол (примечательно, что на более низких удельных энерговкладах в аналогичных экспериментах¹⁵³ выход окислов практически отсутствовал). Предельная энергетическая эффективность, достигнутая в таких системах, составляет в настоящее время $\sim 14\%$ (энергозатраты 7 эВ/мол NO¹⁰²). Аналогичные результаты были получены в импульсном СВЧ разряде с длительностью импульса $5-10 \cdot 10^{-8}$ с, частотой повторения 10^3 Гц и мощностью в импульсе 0,5—1,5 МВт. Энергозатраты составляли при этом до 6 эВ/мол, что соответствует к. п. д. $\sim 16\%$ ¹. Наиболее высокие значения энергетической эффективности и степени конверсии были достигнуты в экспериментах, выполненных соответственно в СВЧ разряде с магнитным полем^{79, 142} и плазменно-пучковых¹⁵⁴ разрядах. Более подробно об этих экспериментах будет говориться в п. е) этой главы.

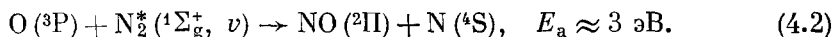
а) О механизмах окисления азота в плазме

Синтез окислов азота

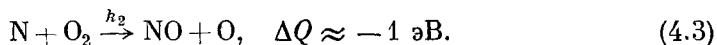


определяется в плазме набором элементарных процессов, из которых лимитирующими являются такие, в которых происходит разрыв прочной связи (~ 10 эВ) молекулы N_2 :

1) Реакция с участием колебательно-возбужденных молекул в основном электронном состоянии *):



Этой реакции предшествует возбуждение нижних колебательных уровней N_2 и заселение высоковозбужденных состояний в процессе VV-релаксации. Цепной механизм синтеза замыкается при этом экзоэргической реакцией:



2) Реакции через электронное возбуждение инициируются диссоциацией азота через состояния $\text{N}_2(a^1\pi_g, B^3\pi_g, b^1\pi_u)$ с константой скорости $k_d \approx 10^{-11}$ см³/с ($T_e = 1$ эВ). Непосредственный синтез NO происходит при этом, в частности, в экзоэргическом процессе (4.3).

3) Диссоциативная рекомбинация ($e + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{N} + \text{N}$; $k_r^{\text{ei}} \approx 10^{-8}$ см³/с при $T_e = 1$ эВ) приводит к образованию окислов азота также посредством дальнейшего продолжения (4.3).

4) Ион-молекулярные реакции, например $\text{O}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}^+ + \text{N}$ ($k_{i0} = 10^{-11} - 10^{-12}$ см³/с); здесь также возможна доработка окиси азота (4.3).

Энергетические затраты синтеза в приведенных механизмах существенно различны. Как и в случае диссоциации двуокиси углерода, энергетически наиболее эффективный канал (4.2) — (4.3) связан с колебательным возбуждением азота, где сосредоточивается основная доля энерговклада

*) Реакция $\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2(^1\Sigma_g^+, v) \rightarrow \text{NO}(^2\Pi) + \text{N}(^2\text{D})$ не играет существенной роли в неравновесной плазме умеренного и повышенного давления, благодаря высоким скоростям гашения $\text{O}(^1\text{D})$ на молекулах азота^{33, 133}.

в разряд (рис. 24). При $T_e = 1$ эВ этот механизм оказывается значительно быстрее альтернативных каналов, что обеспечивается выполнением неравенств

$$k_d \ll k_{ev} \frac{\hbar\omega}{\Delta Q}, \quad \frac{n_p}{n_0} \ll \frac{k_{ev}\hbar\omega}{k_r^i \Delta Q}, \quad \frac{[O^+]}{n_e} \ll \frac{k_{ev}\hbar\omega}{k_{10}\Delta Q}. \quad (4.4)$$

Проанализируем далее элементарную реакцию (4.2) и кинетику синтеза окислов азота в плазме, стимулируемого колебательным возбуждением молекул.

б) Элементарная реакция синтеза NO с участием колебательно-возбужденных молекул азота

В отличие от диссоциации CO_2 , где скорость процесса лимитируется диффузией вдоль колебательного спектра, синтез окислов азота лимитируется элементарным процессом (4.2), что определяет особый интерес к его анализу (см. п. в)).

Реакция (4.2) может осуществляться как прямым (адиабатическим — $aMbNc$ на рис. 25), так и неадиабатическим путем $aMb'Nc$. Вероятность

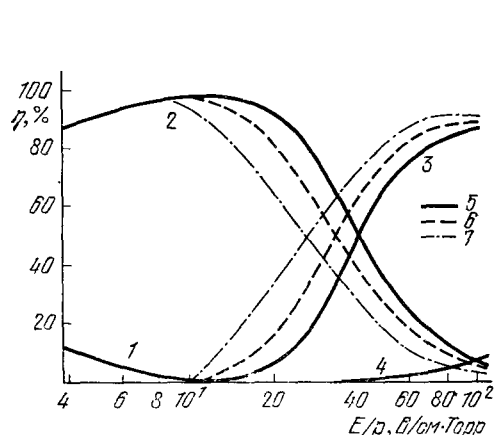


Рис. 24. Распределение энергии, теряемой электронами в азоте, по различным каналам возбуждения.

1 — упругие потери; 2 — колебательное возбуждение; 3 — электронное возбуждение; 4 — ионизация; 5 — $T_V \rightarrow 0$; 6 — $\exp(-\hbar\omega/T_V) = 0,2$; 7 — $\exp(-\hbar\omega/T_V) = 0,5$.

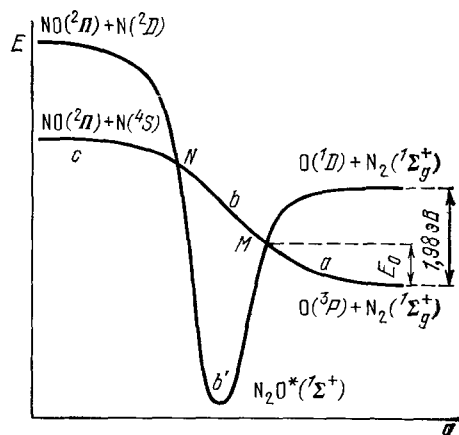


Рис. 25. Возможные пути реакции синтеза NO.

адиабатического канала может быть получена из принципа детального равновесия ⁸:

$$W_a(v) = \int_0^\infty \int F_v(\varepsilon_T, \varepsilon'_T) \delta(\varepsilon'_T + E_a - \hbar\omega v - \varepsilon_T) \theta(\varepsilon'_T) \times \\ \times \frac{e^{-\varepsilon_T/T_0} \sqrt{\varepsilon_T}}{\Gamma(3/2) T_0^{3/2}} d\varepsilon_T d\varepsilon'_T; \quad (4.5)$$

здесь $\varepsilon_T, \varepsilon'_T$ — относительная энергия поступательного движения до и после реакции, Γ и θ — функции Эйлера и Хевисайда, $F_v(\varepsilon_T, \varepsilon'_T)$ — функция распределения продуктов обратной реакции $N + NO \rightarrow N_2(v) + O$ по

поступательной энергии. Если для оценки использовать $F_v(\epsilon_T, \epsilon'_T)$ в виде априорной функции теоретико-информационного приближения¹³²

$$F_v(\epsilon_T, \epsilon'_T) = \frac{2\hbar\omega\epsilon_T}{(E_a + \epsilon'_T)^2} \theta(E_a + \epsilon'_T - \epsilon_T), \quad (4.6)$$

то после интегрирования (4.5) получится

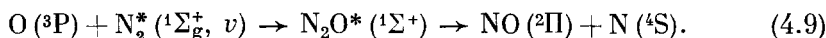
$$W_a(v) \approx \frac{1}{v^2} \exp\left[\left(\frac{E_a - \hbar\omega v}{T_0}\right) \theta(E_a - \hbar\omega v)\right]. \quad (4.7)$$

Заметим, что для адиабатического канала обратной реакции не вполне характерен статистический разброс (4.6), и $F_v(\epsilon_T, \epsilon'_T)$ может быть более детерминированной, в частности аппроксимироваться δ -функцией. В этом случае после интегрирования (4.5) вероятность адиабатического канала получается в виде

$$W_a(v) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega v}{T_0} \frac{\xi}{1-\xi}\right) \theta\left(\frac{\hbar\omega v}{1-\xi} - E_a\right); \quad (4.8)$$

здесь $\xi \approx 0,3$ — доля энергии обратной экзоэргической реакции, переходящая в поступательные и вращательные степени свободы. Выражения (4.7) и (4.8) определяют фактически верхнюю и нижнюю границы вероятности адиабатического канала синтеза; численно для $\hbar\omega v \gtrsim E_a$ и $T_0 \approx 10^3$ К вероятность оказывается достаточно малой $\sim 10^{-3} - 10^{-5}$. Важно, что вероятность адиабатического канала (в особенности (4.8)) существенно увеличивается с ростом T_0 . Этот эффект подтверждается численным расчетом адиабатического канала (4.2), выполненного в^{30, 134} методом классических траекторий.

Неадиабатический канал синтеза (4.2) осуществляется через образование промежуточного колебательно-возбужденного комплекса:



Первая стадия процесса (рекомбинация) характеризуется вероятностью^{32, 135}

$$W_1(v) = \frac{\pi V_{nn'}^2}{\hbar \Delta F} \sqrt{\frac{\mu}{T_0}} (\gamma^2 v)^{E_a/\delta} \frac{1 - \exp\{-\frac{E_0}{T_0} [1 - (T_0/\delta) \ln(1/\gamma^2 v)]\}}{1 - (T_0/\delta) \ln(1/\gamma^2 v)}, \quad (4.10)$$

где $V_{nn'} = 100$ см⁻¹ — матричный элемент взаимодействия вибронных термов $^1\Sigma^+$ и $^3\Pi$ линейного комплекса N_2O , ΔF — разность наклонов термов $^1\Sigma^+$ и $^3\Pi$ в точке их квазипересечения¹⁴⁰, γ — изменение равновесного расстояния N — N при переходе по отношению к амплитуде нулевых колебаний N_2 , μ — приведенная масса реагентов, $E_0 = 0,8$ эВ — потенциальный барьер на пути aMb' (рис. 25), параметр $\delta = 0,15$ эВ³². Вероятность (4.10) определяется интегралом перекрытия $S_{v, v-\Delta v}$ колебательных волновых функций $\text{N}_2(v \rightarrow v - \Delta v)$ при неадиабатическом переходе¹³⁶:

$$S_{v, v-\Delta v} = e^{-\gamma^2} \frac{(v-\Delta v)!}{v!} (\gamma \sqrt{2})^{\Delta v} L_{v-\Delta v}^{\Delta v}(2\gamma^2), \quad (4.11)$$

где $L_m^n(x)$ — обобщенный полином Лагерра. Подробно вопрос о выводе вероятности (4.11) исследуется в^{32, 135} при анализе неадиабатических переходов на сетке вибронных термов.

Вторая стадия (4.9) — развал промежуточного комплекса — описывается в рамках статистической теории^{35, 137, 138}. Применимость такого подхода возможна благодаря малости характерного времени обмена энергии между модами по сравнению с временем жизни комплекса (этому способствует неадиабатический характер развала) и малости частоты VT-релаксации N_2O^* по сравнению с частотой реакции (4.9)¹³⁸. В рамках полу-

классического приближения Маркуса — Райса с учетом поправок на ангармонизм, вероятность развала в зависимости от колебательной $\hbar\omega\nu$, поступательной ε_T и вращательной ε_r энергии имеет вид

$$W_2 = A_\omega \left[1 + \frac{2E_a X_e}{\hbar\omega(S-1)} \right] \left(\frac{\hbar\omega\nu - \varepsilon_T g_T + \varepsilon_r g_r - E_a}{\hbar\omega\nu + \varepsilon_T g_T + \varepsilon_r g_r - E_0} \right)^{S-1}; \quad (4.12)$$

здесь $A_\omega \sim 1$ — частотный фактор³⁴, $S = 3$ — число эффективных степеней свободы N_2O^* , $g_T g_r < 1$ — параметры, с помощью которых учитывается сохранение полного углового момента. Как показано в⁵⁷, $g_T, r = 1 - (r_{1,2}/r^*)^2$, где $r_{1,2}$ — соответственно максимальный прицельный параметр образования комплекса и размер активной молекулы, r^* — характерный размер активированной молекулы (поскольку образование комплекса происходит неадиабатически и переход локализован в узком диапазоне расстояний $N_2 - O$, то $g_r \approx g_T = g_0$). На рис. 26 показана зависимость $\sigma(u)$ (u — скорость, соответствующая ε_T) при фиксированной полной энергии, иллюстрирующая преимущественное влияние колебательной энергии на скорость реакции (4.9). Полученная зависимость аналогична результату, найденному методом классических траекторий для синтеза NO через $O(^1D) + N_2(^1\Sigma_g^+, v)$, что свидетельствует в пользу применимости статистической теории для описания элементарных реакций синтеза¹⁴¹. Окончательно вероятность неадиабатического канала при относительно низких температурах $T_0 \lesssim 10^3$ K записывается в виде

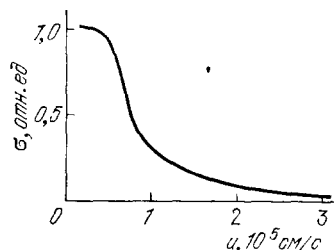


Рис. 26. Качественная зависимость $\sigma(u)$.

$$W_H(v) \approx \frac{\pi V_{nn'}^2}{\hbar \Delta F} \sqrt{\frac{\mu}{T_0}} (\gamma^2 v)^{E_0/\delta} \exp\left(-\frac{x_e E_0^2}{\delta^2}\right) \left(\frac{\hbar\omega\nu - E_a}{\hbar\omega\nu - E_0} \right)^{S-1}. \quad (4.13)$$

Для вероятности неадиабатического канала синтеза характерна слабая зависимость от T_0 и численное значение $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$. Сопоставление (4.7), (4.8) и (4.13) показывает, что при $T_0 \gtrsim 10^3$ K основным каналом синтеза является прямая адиабатическая реакция и, наоборот, в условиях термодинамически неравновесной плазмы, когда $T_0 < 10^3$ K, преобладающим может оказаться неадиабатический механизм. Заметим, что численный расчет методом классических траекторий^{30, 73, 134} дал значение переходной температуры $T_0 \approx 2 \cdot 10^3$ K.

Таким образом, в условиях неравновесной плазмы при $T_0 \lesssim 1000$ K может преимущественно осуществляться механизм (4.9) элементарного процесса синтеза, принципиально отличающийся от такового в равновесных условиях.

в) Заселение высоковозбужденных состояний молекул азота и константа скорости синтеза

Для определения константы скорости процесса (4.9) при $T_V > T_0$ необходимо усреднить приведенное выше выражение для вероятности элементарного процесса (4.13) по колебательной функции распределения. Колебательная заселенность молекул азота может быть записана при этом в диффузионном приближении (1.14) (см. рис. 1). Параметры диффузионной теории $A(T_0)$ и $E^*(T_0)$, учитывающие влияние VT-релаксации, могут быть для азота выражены в виде $A(T_0) = a/\hbar\omega \sqrt{T_0}$, $E^* = \hbar\omega [(1/4x_e) - b \sqrt{T_0}]$, где $a = 11$ град^{1/2}, $b = 0,38$ град^{-1/2}. Здесь важно, что, в отли-

чие от рассмотренного ранее случая диссоциации CO_2 , колебательная населенность молекул азота слабо возмущается влиянием химической реакции синтеза. Условие пренебрежения искажением колебательной функции распределения определяется как малостью концентрации атомарного кислорода, так и малостью вероятности элементарного процесса по отношению к VV-обмену:

$$\left(\frac{T_V}{E_a}\right)^{S-1} \frac{[\text{O}]}{n_0} \ll \frac{k_{VV}(E_a)}{k_0}. \quad (4.14)$$

Подробно вопрос о вычислении скоростной константы обсуждается в ¹³⁵. Здесь приведем лишь окончательный результат для случая $2x_e E_a T_V / T_0 \hbar \omega < 1$:

$$k_R = \left[k_0 \cdot \frac{4\pi V_{nn'}}{\hbar \Delta F} \sqrt{\frac{\mu}{T_0}} \left(\gamma^2 \frac{E_a}{\hbar \omega} \right)^{E_0/\delta} e^{x_e E_0^2/\delta^2} \left(\frac{T_V}{E_a} \right)^{S-1} \right] \times \\ \times \exp \left(-\frac{E_a}{T_V} + \frac{x_e E_a^2}{T_0 \hbar \omega} \right). \quad (4.15)$$

Видно, что в отличие от диссоциации CO_2 константа скорости синтеза существенно зависит от характеристик элементарного акта. Заметим, что приведенное соотношение не учитывает вклада поступательных и вращательных степеней свободы в скорость реакции синтеза. Учет подобного эффекта приводит к дополнительному множителю $1 + (g_0 T_0 / T_V)^{S-1}$, мало отличающемуся от единицы при $T_V > T_0$. Соотношение (4.15) для константы скорости синтеза записано в квазиаррениусовской форме с показателем экспоненты, соответствующим триноровскому распределению. Для дальнейших численных оценок укажем, что взятый в квадратные скобки предэкспоненциальный фактор при $T_V = 3 \cdot 10^3 \text{ K}$ и $T_0 \leq 10^3 \text{ K}$ составляет $A_0 \approx 10^{-12} - 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$.

г) Кинетика и энергетический баланс плазмохимического процесса синтеза окислов азота

Уравнение баланса колебательной энергии может быть в данном случае представлено в виде

$$\frac{d\varepsilon_V}{dt} = k_{eV} n_e \hbar \omega \theta (E_V - k_{eV} n_e \hbar \omega t) - k_R [\text{O}] E_a - \\ - (k_{VT} n_0 + k'_{VT} [\text{O}]) (\varepsilon_V - \varepsilon_{V0}); \quad (4.16)$$

здесь ε_V — средняя колебательная энергия молекулы азота, связанная с температурой соотношением Планка (условия применимости этого соотношения в условиях небульцмановской населенности уровней приводятся в ¹³⁵), $\varepsilon_{V0} = \varepsilon_V (T_V = T_0)$, константы скорости k_{VT} и k'_{VT} описывают релаксацию молекул азота соответственно на N_2 и 0. Заметим, что поскольку VT-релаксация $\text{N}_2 - \text{N}_2$ существенно медленнее, чем $\text{CO}_2 - \text{CO}_2$ (см. табл. III), то в данном случае в отличие от случая, рассмотренного в гл. 2 обзора, эффект колебательной релаксации на атомарном кислороде оказывается значительным. Действительно, несмотря на малую концентрацию атомов О, связанная с ними релаксация носит неадиабатический характер и по скорости сравнима с релаксацией на азоте ³³. Таким образом, скорости как реакции, так и релаксации зависят от концентрации атомов кислорода, которые образуются при диссоциативном прилипании ($k_a \approx 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$) и прямой диссоциации электронным ударом, а гибнут в основном в тримолекулярной реакции озонирования ($k_3 = 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$) ^{138*}.

*) При высоком выходе окислов существенный вклад вносят также процессы доокисления NO

Стационарная концентрация кислорода составляет при этом

$$[O]_0 = \frac{n_e}{n_0} \frac{k_a}{k_s} \quad (4.17)$$

и численно для $n_e/n_0 = 10^{-5}$ равна $[O]_0 = 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Из (4.15) и (4.16) видно, что потерями в VT-релаксацию можно пренебречь по отношению к энерговкладу в реакцию, если колебательная температура превышает критическое значение

$$T_V^{\min} = E_a \ln^{-1} \frac{A_0 \exp(x_e E_a^2 / T_0 \hbar \omega) [O] E_a}{(k_{VT} n_0 + k'_{VT} [O]) \hbar \omega}. \quad (4.18)$$

Приведенное значение критической температуры, точно так же как и диссоциации CO_2 и H_2O , определяет порог зависимости энергетической эффективности от удельного энерговклада. Вообще, наличие критической температуры T_V^{\min} , точно так же как и пороговый характер функции $\eta(E_V)$, является характерной особенностью всех плазмохимических процессов, стимулируемых колебательным возбуждением. Стационарное значение колебательной температуры определяется при этом выражением

$$T_V^{\text{ст}} = E_a \ln^{-1} \frac{A_0 \exp(x_e E_a^2 / T_0 \hbar \omega) [O] E_a}{k_{eV} n_e \hbar \omega}. \quad (4.19)$$

Условие пренебрежения VT-релаксацией в активной фазе разряда ($T_V^{\text{ст}} > T_V^{\min}$) записывается как

$$\frac{n_e}{n_0} \gg \frac{k_{VT}}{k_{eV}} + \frac{k'_{VT}}{k_{eV}} \frac{[O]}{n_0}. \quad (4.20)$$

При выполнении этого условия мощность, вкладываемая в колебания N_2 , расходуется в основном на реакцию, и скорость процесса в активной фазе составляет

$$W \approx k_{eV} n_e n_0 \frac{\hbar \omega}{\Delta Q}. \quad (4.21)$$

Численно при $n_e = 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $n_0 = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ получается $W \approx 3 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3}/\text{с}$, что значительно превышает скорость наработки NO в альтернативных механизмах (см. гл. 1). В пассивной фазе разряда синтез окислов будет продолжаться за счет наличия наработанных ранее возбужденных молекул $\text{N}_2^*(^1\Sigma_g^+, v)$ до тех пор, пока колебательная температура не снизится от $T_V^{\text{ст}}$ до T_V^{\min} . Уравнение баланса энергии для пассивной фазы разряда получается из (4.16) путем задания закона, по которому снижается концентрация атомарного кислорода: $[O] = [O]_0 \exp(-k_3 n_0 [O_2] t)$. Это уравнение интегрируется аналитически для температур выше критической и времен, недостаточных для существенного озонирования¹³⁸, приводя к следующей зависимости:

$$T_V(t) = T_V^{\text{ст}} \left\{ 1 + \frac{T_V^{\text{ст}}}{E_a} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{E_a}{T_V^{\text{ст}}} + \frac{x_e E_a^2}{T_0 \hbar \omega} \right) A_0 [O]_0 \left(\frac{E_a}{\hbar \omega} \right)^2 t \right] \right\}^{-1}. \quad (4.22)$$

Отсюда находится время реакции в пассивной фазе:

$$\tau_p \approx \frac{1}{k_{VT} n_0} \frac{\hbar \omega}{E_a}. \quad (4.23)$$

Видно, что τ_p меньше времени VT-релаксации. Это означает, что реакция может эффективно осуществляться в пассивной фазе с сохранением необходимой степени неравновесности. Принимая во внимание аналогичный результат для CO_2 (п. 6) гл. 2), можно заключить, что условие $\tau_p \ll \tau_{VT}$

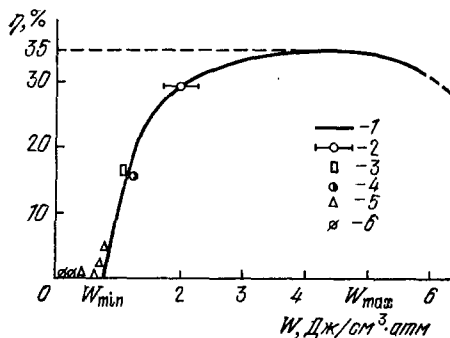


Рис. 27. Энергетическая эффективность синтеза в зависимости от удельного энерговклада.

1 — расчет ¹³⁸; эксперименты с СВЧ разрядом: 2 — ^{79, 142}, 3 — ¹; эксперименты с несамостоятельными разрядами: 4 — ¹⁰², 5 — ¹⁰², 6 — ¹⁰².

нии T_V до T_V^{\min} практически вся оставшаяся энергия колебаний расходуется на нагрев газа через колебательную релаксацию. Действительно, из уравнения энергобаланса для пассивной фазы разряда расходуемая на колебательную релаксацию энергия составляет

$$E_{VT} = \int_{T_V^{\text{ст}}}^{T_0} \frac{(\hbar\omega)^2 d(1/T_V)}{(e^{\hbar\omega/T_V} - 1)^2} \left[1 + \exp E_a \left(\frac{1}{T_V^{\min}} - \frac{1}{T_V} \right) \right]^{-1} \quad (4.24)$$

и с точностью до членов второго порядка малости $\hbar\omega/E_a$ равна $E_V = \epsilon_V (T_V = T_V^{\min})$. На основании этого для релаксационного к. п. д. получается оценка

$$\eta_{VT} \approx \frac{E_V - \epsilon_V (T_V = T_V^{\min})}{E_V}, \quad (4.25)$$

содержащая, естественно, порог ($E_V \approx 0,5-0,8$ Дж/см³ атм), определяемый критической колебательной температурой.

Химический к. п. д. чувствителен к конкретному механизму процесса. Энергия, выделяющаяся в продукты экзоэргической реакции (4.3), по-видимому, не может использоваться в полезных каналах реакции и расходуется на разогрев газа *). Даже при значительной длине цепи (4.2) — (4.3) химический к. п. д. ограничивается значением $\eta_{\text{хим}} \approx 50\%$.

Зависимость полного к. п. д. от удельного энерговклада ¹³⁸ приведена на рис. 27 в сравнении с экспериментальными результатами, полученными в различных типах неравновесных разрядов. Видно, что основная особенность графика — пороговая зависимость $\eta (E_V)$ — качественно и количественно подтверждается экспериментально.

) Возможная реакция $\text{NO}^ + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$, использующая возбужденную молекулу NO^* — продукт (4.3), приводит к разветвлению цепи синтеза и возрастанию $[\text{O}]$, однако практически не сказывается на энергетических характеристиках процесса, что наблюдалось экспериментально в СВЧ разряде с магнитным полем ^{79, 142}.

является важной общей качественной особенностью неравновесных плазмо-химических процессов, стимулируемых колебательным возбуждением.

Рассмотрим далее вопрос о к. п. д. процесса синтеза, который удобно, как и в случае диссоциации H_2O , разделить на три множителя: $\eta = \eta_{\text{ex}} \eta_{VT} \eta_{\text{хим}}$; здесь η_{ex} — часть к. п. д., обусловленная потерями энергии в разряде на непроизводительные каналы возбуждения и ионизацию (как видно из рис. 23, при $T_e = 1$ эВ получается $\eta_{\text{ex}} \approx 0,8-0,9$), η_{VT} описывает потери на VT-релаксацию, $\eta_{\text{хим}}$ — химический к. п. д., связанный с потерями в экзоэргических реакциях. При выполнении условия (4.20) η_{VT} определяется в основном тем, что в пассивной фазе при снижении

д) Устойчивость окислов
по отношению к обратным реакциям

Потери продукта в обратных реакциях удобно разделить на два класса. Во-первых, это гибель NO под действием свободных атомов и радикалов, происходящая по мере протекания плазмохимического процесса, и, во-вторых, это разрушение уже «готового» продукта за счет разогрева на выходе из системы. К первому типу обратных реакций относится процесс

$N + NO \xrightarrow{k_N} N_2 + O$, определяемый атомарным азотом. В квазистационарном приближении концентрация атомов азота меняется в пассивной фазе разряда по закону

$$[N](t) = [O]_0 \frac{k_R(T_V, T_0)}{k_2} \exp(-k_3 n_0 [O_2] t), \quad (4.26)$$

где изменение T_V со временем определяется формулой (4.22). Записав для рассматриваемой обратной реакции уравнение

$$\frac{d[NO]}{dt} = -k_N [NO] [N](t) \quad (4.27)$$

и интегрируя его, находим искомое время $\tau_{\text{хим}}$ разрушения NO¹³⁵:

$$\frac{\tau_p}{\tau_{\text{хим}}} = \frac{n_e k_e V}{n_0 k_V T} \exp \left[-\frac{k_2}{k_N} \left(\frac{E_a}{\hbar \omega} \right)^2 \right]. \quad (4.28)$$

Гибель окиси азота в рассматриваемом типе обратных реакций незначительна, когда $\tau_p / \tau_{\text{хим}} \ll 1$, что при рассматриваемых значениях параметров выполняется, когда температура кислорода превышает 10^3 К (о различных каналах возбуждения кислорода см.¹³⁸).

Второй тип обратных реакций — реакции окиси азота на выходе из системы (в первую очередь $NO + NO \rightarrow N_2 + O_2$) — характеризуется сравнительно высоким активационным барьером и становятся существенными лишь при $T_0 > 1500$ К¹³⁸. При таком перегреве устанавливается статистическое квазиравновесие реакций $N_2 + O_2 \rightleftharpoons NO + NO$, константа которого k_q может быть выражена через стандартную термодинамическую константу k_p и значения вблизи активационного барьера равновесной $X_e(E_a)$ и неравновесной $X(E_a)$ колебательной населенности:

$$k_q(T_V, T_0) = k_p(T_0) \frac{X(E_a)}{X_e(E_a)}. \quad (4.29)$$

Видно, что при поддержании неравновесности подсистем ($T_V > T_0$ и $X(E_a) \gg X_e(E_a)$) наличие детального равновесия прямых и обратных реакций на ряде колебательных уровней еще не приводит к существенному снижению энергетической эффективности $k_q \gg k_p$. Однако по мере колебательной релаксации температуры сравниваются, в результате чего константа k_q стремится к своему равновесному значению, определяя существенные потери в энергетической эффективности. Заметим, что существенным здесь является также своеобразный релаксационный процесс обмена колебательными квантами через продукты реакции. Этот процесс, как и VT-релаксация, ведущий к установлению больцмановского распределения и срыву неравновесности, описывается в рамках статистической механики^{143, 144}.

Условие отсутствия перегрева выше предельного ($T_0 \leq 1500$ К) дает максимально допустимое значение удельного энерговклада ~ 5 Дж/см³ атм. Таким образом, оптимальный режим процесса для систем умеренного и повышенного давлений соответствует энерговкладу 2—3 Дж/см³ атм (к. п. д. $\sim 35\%$) и дает относительный выход окислов 10—15%.

е) О б экспериментах по синтезу
окислов азота в плазме

Как было показано выше, предельное значение энергетической эффективности синтеза окислов азота в неравновесных разрядах ($\sim 35\%$) невелико по сравнению, например, с процессами диссоциации CO_2 и H_2O . Это связано в первую очередь с необратимыми потерями энергии в экзотергических стадиях (4.3) цепи синтеза. Однако, как видно из приведенного в начале настоящего раздела краткого обзора экспериментального материала, достижение даже такой относительно невысокой эффективности сталкивается с затруднениями.

К настоящему моменту наиболее высокая энергетическая эффективность синтеза окислов азота ($\sim 30\%$, энергозатраты ~ 3 эВ/мол) была достигнута в неравновесном СВЧ разряде с магнитным полем, работающем

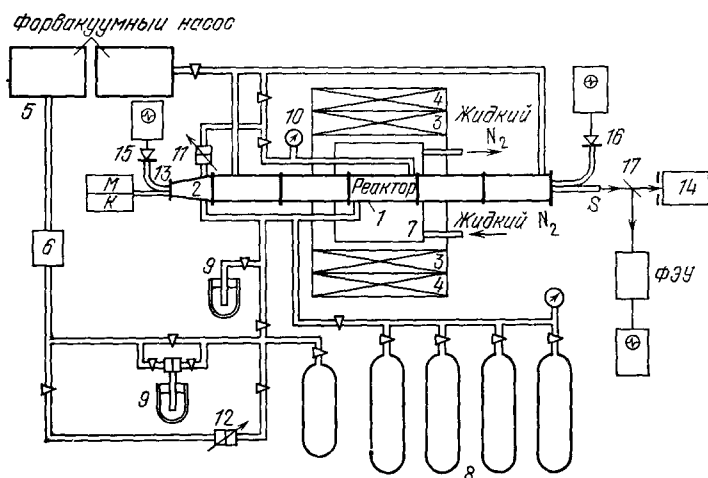


Рис. 28. Схема СВЧ установки с магнитным полем.

1 — реактор; 2 — преобразователь типа волны; 3, 4 — соленоиды; 5 — вакуумный насос; 6 — азотная ловушка; 7 — холодильник; 8 — газовые баллоны; 9 — контрольные объемы; 10 — вакуумметр; 11, 12 — дифференциальные манометры; 13 — направленный ответвитель; 14 — спектрограф; 15, 16 — СВЧ детекторы; 17 — полупрозрачное зеркало; М — магнетрон; К — клистрон; S — диагностическое окно.

в условиях электронного циклотронного резонанса (ЭЦР). Остановимся на этой экспериментальной системе, схема которой приведена на рис. 28, несколько подробнее^{79, 142}. Установка работала как в импульсном режиме (источником излучения был магнетрон), так и в стационарном (тогда источником был клистрон) в диапазоне давлений 10—100 Торр ($[\text{N}_2] : [\text{O}_2] = 1 : 1$).

Магнетронный генератор ($\lambda = 8$ мм) имел мощность ~ 30 кВт, длительность импульса 0,3 мкс, частоту повторения до 10^3 Гц; клистрон ($\lambda = 8$ мм) имел мощность ~ 30 Вт. Подвод мощности от СВЧ генератора к реактору осуществлялся стандартным волноводом прямоугольного сечения ($7,2 \times 3,4$ мм²). Для ликвидации возможного перегрева системы стенки реактора охлаждались жидким азотом. На установке реализовался следующий диапазон разрядных параметров: $n_e = 10^{12} - 10^{14}$ см⁻³, $T_0 = 600 - 1300$ К, $T_e = 1 - 2$ эВ.

В условиях ЭЦР плазмой поглощалось более 90% подводимой мощности, в то время как без магнитного поля доля поглощаемой мощности составляла 3—5%. Заметим, что роль ЭЦР не только сводится к оптимиза-

ции поглощения СВЧ энергии, но позволяет также управлять средней энергией электронов и, следовательно, степенью ионизации. Детальный химический анализ продуктов, в частности масс-спектральный, показал, что в импульсном режиме в оптимальных условиях достигается рекордно высокая энергетическая эффективность синтеза ($\sim 30\%$), близкая к теоретически предельной.

Привлекает внимание эксперимент по синтезу окислов азота в плазменно-пучковом разряде, где при удельном энергокладе 2 эВ/мол и сравнительно небольшой энергетической эффективности ($\sim 10\%$) был достигнут высокий относительный выход продукта $\sim 20\%$ ^{154, 173}. Остается, однако, неясным вопрос об устойчивости синтезированных окислов в этой системе, где поступательная температура достигает нескольких тысяч градусов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный выше анализ кинетики плазмохимических процессов показывает, что с точки зрения энергетической эффективности наиболее перспективными являются процессы, которые протекают селективно через колебательно-возбужденные состояния молекул при значительном отрыве колебательной температуры от поступательной. Как следует из приведенных теоретических расчетов и краткого обзора экспериментальных результатов, такие процессы наиболее просто реализуются в интенсивно колебательно-возбуждающихся и относительно медленно релаксирующих газах — N_2 , CO , CO_2 . По имеющимся к настоящему времени данным, наиболее эффективно стимулируются колебательным возбуждением процессы диссоциации CO_2 и синтеза окислов азота.

Энергетическая эффективность плазмохимических реакций, стимулируемых возбуждением молекулярных колебаний, в свою очередь существенно зависит от разрядных условий. Наибольший к. п. д. достигается в узком диапазоне параметров плазмы — температура электронов должна поддерживаться ~ 1 эВ и значительно превышать поступательную ($T_0 \leq 10^3$ K), степень ионизации должна быть не ниже $10^{-7} - 10^{-6}$ (в частном случае разложения воды это требование на несколько порядков жестче), и, наконец, удельный энергоклад должен составлять 1 эВ/мол (~ 5 Дж/см³ атм).

Практическая реализация газовых разрядов с параметрами, обеспечивающими наилучшие энергетические показатели, представляет собой самостоятельную и весьма сложную задачу, не являющуюся предметом настоящего обзора. Тем не менее в связи с актуальностью этого вопроса сделаем ряд замечаний о пригодности конкретных типов разряда для реализации вышеприведенных оптимальных условий плазмохимических процессов.

Требования к разрядным системам в неравновесной плазмохимии имеют много общего с теми требованиями, которые возникают при создании мощных молекулярных газовых лазеров. Интересно, что такая параллель правомочна, несмотря на то, что удельный энергоклад в плазмохимических схемах в оптимуме почти на порядок выше, чем в лазерных системах. Так же как и в случае молекулярных лазеров, для организации рассмотренных процессов малоперспективны электрические дуги и ВЧ, СВЧ квазиравновесные разряды обычно высокого ($> 10^3$ Торр) давления, поскольку в них не удастся достичь необходимого отрыва колебательной температуры от поступательной¹⁻⁴. Малоперспективны в плазмохимии обычно и системы низкого (≤ 1 Торр) давления, где, несмотря на сравни-

тельную простоту поддержания неравновесности ($T_e \gg T_0$), энергетическая эффективность все же мала. Для случая традиционных тлеющих разрядов низкого давления с постоянным полем это связано в основном с тем, что параметр E/p (при $pR \ll 10$ Торр·см), определяющий температуру электронов и удельный энерговклад E_V , оказывается выше оптимальных значений^{156, 157}. В результате этого, с одной стороны, из-за высоких E/p значительная доля мощности локализуется на малопродуктивных каналах возбуждения электронных термов, и, с другой стороны, уже сосредоточенная в молекулярных колебаниях энергия при «излишне больших» энерговкладах ($E_V \gg 1$ эВ) легко релаксирует, резко снижая эффективность процесса. Аналогичные эффекты снижают к. п. д. в ВЧН разрядах низкого давления, о которых шла речь в п. в) гл. 2. Заметим, что в современных тлеющих разрядах, горящих в быстром потоке газа, давление выше (10—50 Торр¹⁵⁸) и основные параметры оказываются ближе к оптимальным. Переход к оптимальным параметрам в системах низкого давления, в принципе, возможен в плазменно-пучковом разряде, интенсивно разрабатываемом в последние годы¹⁵⁹. В этом разряде благодаря пучковой неустойчивости энергия электронного пучка трансформируется в плазменные колебания, поле которых греет электроны до нужной энергии. К сожалению, для реализации необходимых оптимальных разрядных условий в этих системах требуется крайне высокий уровень лэнгмюровских шумов $\xi = E^2/4\pi n_e T_e \gg (k_{ev}/k_{en}) \hbar\omega/T_e \sim 0,1$ (где k_{en} — скоростная константа упругого рассеяния электронов на молекулах), тогда как до сих пор в экспериментах по пучково-плазменному взаимодействию при давлениях $\leq 10^{-3}$ Торр зарегистрированы лэнгмюровские шумы с уровнем не выше $\xi = 10^{-2} - 10^{-3}$ ^{160, 171}. В целом системы низкого давления характеризуются сравнительно малой удельной производительностью и большими энергозатратами на обеспечение газового транспорта, что существенно снижает интерес к ним с технологической точки зрения.

При создании мощных газовых лазеров наиболее перспективными показали себя несамостоятельные разряды атмосферного давления, поддерживаемые релятивистскими электронными пучками (РЭП) или УФ излучением^{161, 164, 167, 168}. В них осуществляется нужная степень ионизации и температура электронов, сохраняется необходимая неравновесность $T_e, T_V \gg T_0$. Важным положительным свойством этих разрядов является их пространственная однородность. Однако достигнутые на сегодняшний день удельные энерговклады здесь еще недостаточно велики для приближения к оптимальному плазмохимическому режиму. Тем не менее в ряде экспериментов, выполненных в ФИАН¹⁵², ИАЭ¹⁰² и ГИАП¹⁰³, удельный энерговклад превысил критическое пороговое значение и наблюдалась эффективная реакция, стимулируемая колебательным возбуждением. Основным препятствием на пути повышения энерговклада в таких системах являются неустойчивости, интенсивно изучаемые в настоящее время^{162, 163}. Выше шла речь об импульсных либо работающих в частотном режиме несамостоятельных разрядах атмосферного давления; что же касается аналогичных стационарных разрядов^{169, 170}, то их применение в настоящее время ограничивается низкой плотностью тока РЭП и, следовательно, сравнительно малой степенью ионизации. Заметим, что дальнейшее совершенствование стационарных разрядов атмосферного давления может сделать их в будущем наиболее интересными плазмохимическими системами как с физической, так и с технологической точки зрения. Это утверждение относится не только к несамостоятельным разрядам, поддерживаемым РЭП, но и к другим неравновесным пространственно однородным разрядам, возбуждаемым при атмосферном давлении с использованием звукового и сверхзвукового газового потока¹⁶⁵.

Важным принципиальным отличием плазмохимических систем от лазерных является не столь жесткое требование к пространственной однородности неравновесного разряда по всему объему. По этой причине интересными для плазмохимии оказываются неравновесные ВЧ и СВЧ разряды умеренного давления (см. п. в) гл. 2). Несмотря на отсутствие пространственной однородности,¹ именно в этих системах в настоящее время удалось наилучшим образом приблизиться к оптимальным значениям n_e/n_0 , T_e и E_V , организовать реакции, стимулируемые колебательным возбуждением, и достичь наиболее высоких значений энергетической эффективности эндоэргических процессов, описанных в обзоре. Преодолевая трудности масштабирования отмеченных неравновесных разрядов¹⁶⁶, их мощность, при сохранении высокого к. п. д. химических процессов (до 80%), доведена на сегодняшний день до 100 кВт⁹⁹, что делает их уже сейчас технологически перспективными.

Наряду с проведенным кратким сравнительным анализом различных разрядных схем следует заметить, что на сегодняшний день все же нельзя выделить конкретный тип разряда, в котором оптимальные условия протекания плазмохимических реакций, описанные в обзоре, реализуются наиболее просто. Тот факт, что на данный момент наилучшие показатели по энергетической эффективности достигнуты в СВЧ разрядах умеренного давления, еще не является доказательством их исключительности, в особенности если речь идет о мощностях, превышающих 100 кВт. Возможно даже, что для каждого конкретного плазмохимического процесса придется создавать индивидуальные газоразрядные системы с оптимальными именно для этого процесса характеристиками. Тем не менее уже сейчас можно с уверенностью сказать, что организация в неравновесной плазме химических процессов, стимулируемых колебательным возбуждением реагентов электронами плазмы, позволяет при энергетической эффективности до 80% достигать производительности до 10 м³/ч газа — продукта с 1 см³ активного объема плазмы. Такие характеристики эндоэргических процессов (в первую очередь получения водорода и окиси углерода) особенно по удельной производительности намного превышают показатели альтернативных методов и позволяют уже сегодня решать с помощью неравновесной плазмохимии ряд важных задач атомно-водородной энергетики и металлургии.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Полак Л. С., Овсянников А. А., Словецкий Д. И., Вурзель Ф. Б. Теоретическая и прикладная плазмохимия. — М.: Наука, 1975.
2. Очерки физики и химии низкотемпературной плазмы/Под ред. Л. С. Полака. — М.: Наука, 1971.
3. Рыкалин Н. Н. — Вестн. АН СССР, 1973, № 7, с. 3.
4. Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов/Под ред. Б. Е. Патона. — М.: Наука, 1973.
5. Туманов Ю. Н. — В кн. Химия плазмы. Вып. 2 /Под ред. Б. М. Смирнова. — М.: Атомиздат, 1975.
6. Елецкий А. В. и др. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. «Атомно-водородная энергетика» (далее — как ВАНТ), 1979. Вып. 1 (5).
7. Словецкий Д. И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. — М.: Наука, 1980.
8. Гершензон Ю. М., Никитин Е. Е., Розенштейн В. Б., Уманский С. Я. — В кн. Химия плазмы. Вып. 5/Под ред. Б. М. Смирнова. — М.: Атомиздат, 1978.
9. Басов Н. Г. и др. — Письма ЖЭТФ, 1974, т. 19, с. 336.
10. Семенов Н. Н., Шилов А. Е. — Кинет. и катализ, 1965, т. 6, с. 3.

11. Polanyi J. C.—Accounts Chem. Res., 1972, v. 5, p. 161.
12. Lin M. C., Bauer S. H.—J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 3377.
13. Легасов В. А., Животов В. К., Русанов В. Д., Фридман А. А. и др.—ДАН СССР, 1978, т. 238, с. 66.
14. Словецкий Д. И.—В кн. Химия плазмы. Вып. 1/Под ред. Б. М. Смирнова.—М.: Атомиздат, 1974.
15. Иванов О. П.—Тр. МФТИ. Сер. «Общая и молек. физика», 1978, № 10, с. 171.
16. Willis C.—J. Appl. Phys., 1978, v. 50, p. 68.
17. Смирнов Б. М. Отрицательные ионы.—М.: Атомиздат, 1978.
18. Месси Г. Отрицательные ионы.—М.: Мир, 1979.
19. Мак-Даниель И. Процессы столкновений в ионизованных газах.—М.: Мир, 1967.
20. Бочин В. П., Легасов В. А., Русанов В. Д., Фридман А. А., Шолин Г. В.—В кн. Атомно-водородная энергетика и технология. Вып. 1.—М.: Атомиздат, 1978.
21. Смирнов Б. М. Ионы и возбужденные атомы в плазме.—М.: Атомиздат, 1974.
22. Felps A. V.—Rev. Mod. Phys., 1968, v. 40, p. 399.
23. Henry R. J. W., Chang E. S.—Phys. Rev. Ser. A, 1972, v. 5, p. 276.
24. Schulz G. J.—Ibid., 1964, v. 135, p. 988.
25. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций.—М.: Химия, 1975.
26. Гершензон Ю. М., Егоров В. И., Розенштейн В. Б.—Хим. выс. энергий, 1977, т. 11, с. 291.
27. Birley J. H., Lyman J. L.—J. Photochem., 1975, v. 4, p. 269.
28. Birley J. H.—Chem. Phys. Lett., 1975, v. 31, p. 220.
29. Гершензон Б. М., Чекин С. К.—Кинет. и катализ, 1977, т. 18, с. 1374.
30. Левицкий А. А., Полак Л. С.—Хим. выс. энергий, 1980, т. 14, с. 3.
31. Банкер Д.—В кн. Вычислительные методы в физике атомных и молекулярных столкновений.—М.: Мир, 1974.
32. Мачерет С. О., Русанов В. Д., Фридман А. А., Шолин Г. В.—Письма ЖТФ, 1978, т. 4, с. 346.
33. Андреев Е. А., Никитин Е. Е.—В кн. Химия плазмы. Вып. 3/Под ред. Б. М. Смирнова.—М.: Атомиздат, 1976.
34. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах.—М.: Химия, 1970.
35. Никитин Е. Е., Уманский С. Я.—В кн. Химия плазмы. Вып. 1/Под ред. Б. М. Смирнова.—М.: Атомиздат, 1974.
36. Никитин Е. Е., Осипов А. И. Колебательная релаксация в газах.—М.: ВИНТИ, 1977.
37. Горднец Б. Ф., Осипов А. И., Ступоченко Е. В., Шелепин Л. А.—УФН, 1972, т. 108, с. 655.
38. Кузьмин В. А., Полак Л. С., Сергеев П. А., Словецкий Д. И.—Хим. выс. энергий, 1974, т. 8, с. 129.
39. Соболев Н. Н. и др.—Препринты ФИАН СССР № 33, 67.—Москва, 1972.
40. Кузнецов Н. М.—ДАН СССР, 1977, т. 237, с. 1118.
41. Лпкальтер А. А. Автореферат кандидатской диссертации.—М., 1977.
42. Горднец Б. Ф., Мамедов Ш. С.—ПМТФ, 1974, № 3, с. 13.
43. Жданок С. А., Напартович А. П., Старостин А. Н.—ЖЭТФ, 1979, т. 76, с. 130.
44. Железняк М. Б., Найдис Г. В.—ПМТФ, 1976, № 1, с. 4.
45. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах.—М.: Наука, 1965.
46. Лосев С. А. Газодинамические лазеры.—М.: Наука, 1977.
47. Панфилов В. Н., Петров А. К.—В кн. Химия плазмы. Вып. 6/Под ред. Б. М. Смирнова.—М.: Атомиздат, 1979.
48. Treanor C. E. et al.—J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 1798.
49. Brau C. A.—Physica, 1972, v. 58, p. 533.
50. Русанов В. Д., Фридман А. А., Шолин Г. В.—ЖТФ, 1979, т. 49, с. 554.
51. Caledonia G. E., Center R. E.—J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 552.
52. Hsu C. T., McMillen L. D.—Ibid., 1972, v. 56, p. 5327.
53. Полак Л. С., Сергеев П. А., Словецкий Д. И.—Хим. выс. энергий, 1973, т. 7, с. 387.
54. Сергеев П. А., Словецкий Д. И.—В кн. III Всесоюзный симпозиум по плазхимии.—М.: Наука, 1979.—Т. 1, с. 132.
55. Мачерет С. О., Русанов В. Д., Фридман А. А., Шолин Г. В.—Ibid.—С. 101.

56. Иванов А. А., Крашенинников С. И., Старых В. В.— Ibid.— С. 67.
57. Полищук А. Я., Русанов В. Д., Фридман А. А., Шпиль-
райн Э. Э. и др.— Теор. и эксп. хим. 1980, т. 16, с. 232.
58. Александров Н. Л., Кончаков А. М., Сон Э. Е.— Физика
плазмы, 1978, т. 4, с. 1182.
59. Ликальтер А. А.— ТВТ, 1979, т. 17, с. 960.
60. Мамедов Ш. С.— Тр. ФИАН СССР, 1979, т. 107, с. 3.
61. Шебеко Ю. Н.— Хим. выс. энергий, 1979, т. 13, с. 364.
62. Мачерет С. О., Русанов В. Д., Фридман А. А., Шолин Г. В.—
ДАН СССР, 1980 т. 255, с. 98.
63. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А.— ЖЭТФ, 1971,
т. 60, с. 102.
64. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А.— ЖЭТФ, 1970,
т. 59, с. 615.
65. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А.— ЖЭТФ, 1971,
т. 61, с. 562.
66. Brau K. N. C.— J. Phys. Ser. B, 1968, v. 1, p. 705.
67. Шебеко Ю. Н.— Автореферат кандидатской диссертации.— М., 1978.
68. Александров А. П.— Цит. в ²⁰ сб.
69. Легасов В. А., Русанов В. Д., Фридман А. А.— В кн. Химия
плазмы. Вып. 5/Под ред. Б. М. Смирнова.— М.: Атомиздат, 1978.
70. Proceedings of the 2nd World Conference on Hydrogen Energy.— Zurich, 1978.
71. Белоусов И. Г., Легасов В. А., Русанов В. Д.— ВАНТ, 1977,
вып. 2 (3), с. 158.
72. Полак Л. С., Словецкий Д. И. и др. Исследование диссоциации
двуокиси углерода в электрических разрядах. Дуговой разряд. М.: ИНХС
АН СССР, 1977.
73. Левицкий А. А. Автореферат кандидатской диссертации.— М., 1978.
74. Елецкий А. В., Палкина Л. А., Смирнов Б. М. Явления пере-
носа в слабоионизированной плазме.— М.: Атомиздат, 1975.
75. Бутылкин Ю. П., Полак Л. С., Словецкий Д. И.— Хим. выс.
энергий, 1978, т. 12, с. 526.
76. Иванов А. А., Никифоров В. А.— В кн. Хим. плазмы. Вып. 5/Под
ред. Б. М. Смирнова.— М.: Атомиздат, 1978.
77. Легасов В. А., Вакар А. К., Русанов В. Д., Фридман А. А.
и др.— ДАН СССР, 1978, т. 243, с. 323.
78. Вакар А. К., Русанов В. Д., Фридман А. А. и др.— В кн. III
Всесоюзный симпозиум по сильноточной импульсной электронике. Дополнения.—
Томск, 1978.— С. 31.
79. Азизов Р. И. и др.— В кн. III Международный симпозиум по плазмохимии.—
Лимож, Франция, 1977.— С. 5.1.
80. Легасов В. А., Патрушев Б. И., Русанов В. Д., Фрид-
ман А. А. и др.— ВАНТ, 1981, вып. 1 (8).
81. Nighan W. L.— Phys. Rev. Ser. A, 1970, v. 5, p. 1989.
82. Кочетов И. В., Певгов В. Г., Полак Л. С., Словецкий Д. И.—
В кн. Плазмохимические процессы.— М.: Наука, 1979.
83. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул.
— М.: Мир, 1969.
84. Ликальтер А. А.— ПМТФ, 1975, № 3, с. 8.
85. Ликальтер А. А.— ПМТФ, 1976, № 4, с. 3.
86. Потанин Б. В., Русанов В. Д., Фридман А. А., Шолин Г. В.
— Цит. в ⁵⁴ сб.— С. 121.
87. Потанин Б. В., Русанов В. Д., Фридман А. А., Шо-
лин Г. В.— Хим. выс. энергий, 1980, т. 14, с. 547.
88. Русанов В. Д., Фридман А. А.— Письма ЖТФ, 1978, т. 4, с. 28.
89. Русанов В. Д., Фридман А. А., Шолин Г. В.— ЖТФ, 1979, т. 49,
с. 2169.
90. Мак-Ивен М., Филлипс Л.— Хим. атмосферы.— М.: Мир, 1978,
91. Baber S. C., Dean A. M.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 307.
92. Авраменко Л. И., Колесников Р. В.— Изв. АН СССР. Сер. хим.,
1967, с. 996.
93. Sulzmann K. J. P. et al.— J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 3969.
94. Новобранцев И. В., Старостин А. Н.— ПМТФ, 1974, № 2, с. 164.
95. Животов В. К., Крашенинников Е. Г., Русанов В. Д., Фрид-
ман А. А. и др.— III Всемирная конференция по водородной энергетике.—
Токио, 1980.— С. 84.
96. Животов В. К., Крашенинников Е. Г., Русанов В. Д., Фрид-
ман А. А. и др.— ЖТФ, 1981, т. 51, с. 2051.

97. Животов В. К., Крашенинников Е. Г.— Цит. в ⁵⁴ сб.— С. 56.
98. Тарасов Ю. В.— Тр. МФТИ. Сер. «Общая и молек. физика», 1978, № 10, с. 154.
99. Азизов Р. И., Русанов В. Д., Фридман А. А. и др.— ВАНТ, 1981, вып. 1 (8).
100. Патрушев Б. И. и др.— Цит. в ⁷⁹ сб.— С. 2.18.
101. Колесниченко Ю. Ф., Матюхин В. Д. и др.— Цит. в ⁵⁴ сб.— С. 84.
102. Вакар А. К. и др.— Цит. в ⁷⁹ сб.— С. 1.10.
103. Герасимов Г. А., Гусев Е. В. и др.— Цит. в ⁵⁴ сб.— С. 179.
104. Легасов В. А., Русанов В. Д., Фридман А. А., Шолин Г. В.— Цит. в ⁷⁹ сб.— С. 5.18.
105. Kummeler R. et al.— J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 2451.
106. Волченков В. И., Егоров Н. П. и др.— ЖТФ, 1976, т. 46, с. 2541.
107. Русанов В. Д., Фридман А. А., Шолин Г. В.— ДАН СССР, 1977, т. 237, с. 1338.
108. Патрушев Б. И., Рыкунов Г. В. и др.— ВАНТ, 1981, вып. 1 (8).
109. Максимов А. И., Полак Л. С., Сергиенко А. Ф., Словецкий Д. П.— Хим. выс. энергий, 1979, т. 13, с. 165, 186.
110. Легасов В. А., Ежов В. К., Потапкин Б. В., Русанов В. Д., Фридман А. А. и др.— ДАН СССР, 1980, т. 241, с. 46.
111. Животов В. К., Малков С. Ю., Русанов В. Д., Фридман А. А. и др.— ВАНТ, 1981, вып. 1 (8).
112. Бирюков А. С., Гордиец Б. Ф., Шелепин Л. А.— ЖЭТФ, 1968, т. 55, с. 1456.
113. Бочин В. П., Легасов В. А., Русанов В. Д., Фридман А. А., Шолин Г. В.— ВАНТ, 1977, вып. 2 (3), с. 93.
114. Бочин В. П., Легасов В. А., Русанов В. Д., Фридман А. А., Шолин Г. В.— Цит. в ²⁰ сб.— 1979.— Вып. 2.
115. Бочин В. П., Легасов В. А., Русанов В. Д., Фридман А. А.— В кн. II Всемирная конференция по водородной энергетике.— Цюрих, 1978.— Т. 3, с. 1183.
116. Progr. Reaction Kinetics, 1965, v. 5.
117. Смирнов Б. М., Чибисов М. И.— ЖЭТФ, 1965, т. 49, с. 841.
118. Tisone G. C., Branscombe L. M.— Phys. Rev., 1968, v. 170, p. 169.
119. Massey H. S. W. Electronic and Ionic Phenomena. Vol. II.— Oxford, 1969.
120. Бочин В. П., Легасов В. А., Русанов В. Д., Фридман А. А., Шолин Г. В.— ВАНТ, 1977, вып. 1 (2), с. 55.
121. Алхазов Г. Д.— ЖТФ, 1971, т. 41, с. 2513.
122. Никеров В. А., Шолин Г. В.— Физ. плазмы, 1978, т. 4, с. 1256.
123. Уокер П., Русинко Ф., Остин Л.— В кн. Реакция углерода с газами. М.: ИЛ, 1963.
124. Белоусов И. Г., Красноштанов В. Ф., Русанов В. Д., Фридман А. А., Шолин Г. В.— ВАНТ, 1979, вып. 1 (5), с. 43.
125. Бугаев В. А., Кухта А. В.— В кн. V Всесоюзная конференция по физике и технике низкотемпературной плазмы.— Киев, 1979, — Т. 1, с. 114.
126. Бенсон С.— Основы химической кинетики.— М.: Мир, 1964.
127. Льюис, Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах.— М.: Мир, 1964.
128. Карачевцев Г. В., Фридман А. А.— ЖТФ, 1976, т. 46, с. 2355.
129. Карачевцев Г. В., Фридман А. А.— Изв. вузов. Сер. Физика, 1979, № 4, с. 23.
130. Карачевцев Г. В., Фридман А. А.— В кн. IV Всесоюзная конференция по физике и технике низкотемп. плазмы.— Киев, 1975.— Т. 2, с. 26.
131. Русанов В. Д., Фридман А. А.— ЖФХ, 1978, т. 52, с. 92.
132. Ben-Shaul A. et al.— J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 1324.
133. Jong R. A. et al.— Ibid., 1968, v. 49, p. 4758.
134. Левицкий А. А.— В кн. Новые аспекты нефтехимического синтеза.— М.: ИХХС АН СССР, 1978.— С. 102.
135. Мачерет С. О., Русанов В. Д., Фридман А. А., Шолин Г. В.— ЖТФ, 1980, т. 50, с. 705.
136. Франк-Каменецкий М. Д., Лукашин А. В.— УФН, 1975, т. 116, с. 193.
137. Русанов В. Д., Фридман А. А.— ДАН СССР, 1976, т. 231, с. 1109.
138. Русанов В. Д., Фридман А. А., Шолин Г. В.— В кн. Химия плазмы. Вып. 5/Под ред. Б. М. Смирнова.— М.: Атомиздат, 1978.
139. O'Brien J. M.— In: Proc. of the 1st World Conference of Hydrogen Energy.— 1974.— P. 371.
140. Fischer E. R., Bauer E.— J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 1966.
141. Басов Н. Г. и др.— Препринт ФИАН СССР № 6.— Москва, 1978.

142. Азизов Р. И., Животов В. К., Русанов В. Д., Фридман А. А. — Хим. выс. энергий, 1980, т. 14, с. 366.
143. Verbeeck S. — J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 952.
144. Коваль В. В., Петрищев В. А. — Препринт ГИАП. — Москва, 1979.
145. Ганз С. Н., Мельник А. П., Пархоменко В. Д. Плазма в химической технологии. — Киев: Техника, 1969.
146. Полак Л. С., Шипачев В. С. — В кн. Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме/Под ред. Л. С. Полака. — М.: Наука, 1965.
147. Гуляев Г. В., Козлов Г. И., Полак Л. С. и др. — Ibid.
148. Шехтер А. Б. Химические реакции в электрическом разряде. — М.; Л.: ОНТИ, 1935.
149. Еремин Е. Н., Васильев С. С., Кобозев Н. И. — ЖФХ, 1936, т. 8, с. 814.
150. Еремин Е. Н., Мальцев А. Н. — ЖФХ, 1956, т. 30, с. 1615.
151. Крыхтина Л. М., Мальцев А. Н., Еремин Е. Н. — ЖФХ, 1966, т. 40, с. 2784.
152. Пантелеев В. И. Автореферат кандидатской диссертации. — М., 1978.
153. Фоминский Л. П. — ЖТФ, 1978, т. 48, с. 436.
154. Иванов А. А., Крашенинников С. И., Никифоров В. А. и др. — Цит. в ⁵⁴ сб. — С. 190.
155. Platzman R. L. — In: Proc. of the 2nd Intern. Congress of Radiation Research Ltd., 1962. — P. 128.
156. Райзер Ю. П. Лазерная искра и распространение разрядов. — М.: Наука, 1974.
157. Райзер Ю. П. Основы современной физики газоразрядных процессов. — М.: Наука, 1980.
158. Демариа А. И. — ТИИЭР, 1973, т. 61, с. 54.
159. Иванов А. А., Соболева Т. К. Неравновесная плазмохимия. — М.: Атомиздат, 1978.
160. Закатов Л. П., Плахов А. Г., Шапкин В. В., Шолин Г. В. — ДАН СССР, 1971, т. 198, с. 1306.
161. Карачевцев Г. В., Фридман А. А. — ЖТФ, 1974, т. 44, с. 2388.
162. Бачадзе К. В., Жданок С. А., Напартович А. П., Старостин А. Н. — ДАН СССР, 1979, т. 249, с. 832.
163. Напартович А. П., Старостин А. Н. — В кн. Химия плазмы. Вып. 6/Под ред. Б. М. Смирнова. — М.: Атомиздат, 1979.
164. Карачевцев Г. В., Фридман А. А. — ТВТ, 1977, т. 15, с. 922.
165. Чеботаев В. П. — ДАН СССР, 1972, т. 206, с. 334.
166. Потапкин Б. В., Фридман А. А. — В кн. V Всесоюзная конференция по физике и технике низкотемпературной плазмы. — Киев, 1979. — Т. 2, с. 472.
167. Judd O. P. — Appl. Phys. Lett., 1973, v. 22, p. 95.
168. Бычков Ю. И., Курбатов Ю. А., Месяц Г. А. — В кн. Газовые лазеры. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1977.
169. Велихов Е. П., Голубев С. А., Рахимов А. Т. и др. — ЖЭТФ, 1973, т. 65, с. 543.
170. Велихов Е. П., Голубев С. А., Рахимов А. Т. и др. — Физ. плазмы, 1975, т. 1, с. 847.
171. Zavojsky E. K. et al. — In: Plasma Physics and Controlled Nuclear Fusion Research. Vol. II. — Vienna, 1971.
172. Метель А. Ф., Настюха А. И. — Хим. выс. энергий, 1977, т. 11, с. 366.
173. Никифоров В. А. Автореферат кандидатской диссертации. — М., 1980.