

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ЛАЗЕРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОМ
ГОСУДАРСТВЕННОМ
УНИВЕРСИТЕТЕ

ВЫПУСК 3

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ЛАЗЕРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОМ
ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
Выпуск 3



НИИ ЛАЗЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СПбГУ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2004

УДК 532+621.373:535+535.37:548.0

ББК 32.86-5

Л17

Рецензент проф. А. А. Мак (НИИ лазерной физики)

*Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета химического факультета
С.-Петербургского государственного университета*

Л17 Лазерные исследования в Санкт-Петербургском государственном университете. Вып. 3: Сб. статей / Под редакцией проф. А. А. Петрова. — СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004. — 368 с.

Этот выпуск, как и два предыдущих, подготовлен сотрудниками НИИ лазерных исследований СПбГУ. Сборник содержит работы ученых Санкт-Петербургского государственного университета по лазерной физике и ее приложениям в разных областях науки и техники. В него вошли результаты теоретических и экспериментальных исследований лазерных сред, процессов и квантовых явлений и, кроме того, работы по лазерному материаловедению, лазерным технологиям и использованию лазерного излучения для диагностики физических характеристик и состава веществ и материалов.

Сборник предназначен для научных работников и практиков, специализирующихся в разных областях фундаментальной и прикладной науки, связанных с созданием, исследованием и применением лазеров.

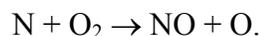
ББК 32.86-5

ДИОДНАЯ ЛАЗЕРНО-АБСОРБЦИОННАЯ ДИАГНОСТИКА ОКИСЛОВ АЗОТА NO И NO₂ В ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ВОЗДУШНОЙ ПЛАЗМЕ И ВЫЯСНЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

Хорошо известно, что в газоразрядной плазме в воздухе легко образуются окислы азота – NO, NO₂, N₂O и другие. Одновременно протекают реакции их разрушения и взаимного превращения. Все эти процессы представляют очевидный интерес с точки зрения как экологической безопасности плазменных технологий, так и применения плазмы для защиты окружающей среды от промышленных выбросов. Этот интерес стимулировал появление в последние годы большого количества работ расчетного характера, посвященных исследованию эффективности наработки или, напротив, разрушения окислов азота в воздушной плазме. Обычно при этом полагают, что расчетная модель тем точнее, чем большее число возможных процессов включено в рассматриваемую схему, благо современная вычислительная техника позволяет делать это без ограничений. Поскольку, однако, для очень многих из этих процессов отсутствуют надежные данные по эффективным сечениям (или константам скорости), ценность полученных результатов всегда может быть подвергнута сомнению. Очевидно, что в этой ситуации адекватность расчетной модели должна обязательно проверяться сравнением с данными эксперимента.

Работ, в которых экспериментальные исследования были бы положены в основу теоретической модели, весьма ограниченное количество. Для рассматриваемого в данной работе тлеющего разряда пониженного давления можно сослаться лишь на два цикла работ – работы Гордиеца и др. [1,2] и Рыбкина и др. [4 – 6]. Результаты первого цикла обобщены в работе [3]. Они получены для широкого диапазона концентраций O₂ в смеси N₂–O₂ в разрядной трубке из пирекса радиусом $R = 0.8$ см при давлении $p \approx 2$ Торр. Рыбкин и др. проводили измерения в воздухе, в трубке из молибденового стекла радиусом 1.5 см при давлении 30 – 300 Па (0.2 – 2.3 Торр). Интервал изменения тока в обоих случаях был приблизительно одинаков – порядка 10 – 100 мА. Измерялась газовая температура, напряженность электрического поля, колебательная температура молекул N₂, концентрация атомов O и молекул NO. Гордиец и др. измеряли также концентрацию электронов. Сравнение данных, полученных обеими группами при сходных условиях ([O₂]:[N₂]≈1:4, близкие значения параметра pR), обнаружило хорошее совпадение для приведенного электрического поля (E/N) и колебательной температуры молекулы N₂, различие в 20% для газовой температуры, и расхождение в ≈3 и в ~10 раз для концентраций NO и O соответственно. При этом значения, полученные в работах Гордиеца и др., оказались более высокими.

Результаты моделирования кинетики образования молекул NO, проведенные авторами этих работ, существенно различаются. Гордиец [3] приходит к выводу о том, что основным процессом образования NO являются гетерогенная рекомбинация атомов O и N и эндотермическая реакция



Из-за отсутствия данных скорости этих реакций не могли быть определены независимо. Поэтому они подбирались исходя из условия наилучшего согласия расчетных и измеренных значений [NO], причем подгоночный параметр для первого из этих процессов (вероятность гетерогенной рекомбинации) пришлось варьировать в зависимости от экспериментальных условий. Это, очевидно, существенно снижает обоснованность модели.

Рыбкин и др. [6] приходят к заключению, что основные каналы образования NO – это реакции (11) и (17) (см. Таблицу). При этом, однако, им приходится предположить значение константы скорости процесса (11) втрое большим, чем известный из эксперимента верхний предел этой величины. Понятно, что это вызывает сомнение в правильности модели.

Таким образом, до настоящего времени нет ясности в вопросе об основных каналах образования молекул NO в плазме в воздухе. Что касается NO₂, то экспериментальные данные о концентрации этих молекул в разряде или в потоке газа, выходящего из разряда, вообще отсутствуют. Соответственно не решен вопрос и об основных каналах их образования в плазме.

В данной работе методом диодной лазерной абсорбционной спектроскопии проведены измерения концентрации молекул NO и NO₂ в воздушной смеси после ее прохождения через тлеющий разряд низкого давления. Разряд был импульсно-периодический, длительность импульсов и частота их повторения варьировались в широких пределах. Первоначальной целью работы было как раз выяснить, каким образом это параметры влияют на наработку окислов азота. Однако при анализе результатов измерений оказалось, что полученная информация может быть использована и для выяснения механизмов их образования.

Работа выполнялась в Университете Пари-Сюд (Орсэй, Париж) и в СПбГУ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Исходная газовая смесь N₂ с O₂ в пропорции 4:1 содержалась в стальном баллоне, из которого она прокачивалась через разрядную трубку форвакуумным насосом. Концентрация посторонних примесей в баллоне была меньше 10⁻³%. Скорость газового потока воздуха, пересчитанная на стандартные условия, устанавливалась равной 20 см³/мин. Рабочее давление (3 Торра) устанавливалось при помощи натекателя, расположенного после трубки. Разрядная трубка была выполнена из пирекса, внутренний её диаметр был 1.6 см, расстояние между электродами составляло 50 см. Смесь, содержащая продукты плазмохимических реакций, после разрядной трубки через гофрированный металлический шланг длиной 1 м и внутренним диаметром 2.5 см поступала в многопроходную кювету. Давление внутри кюветы устанавливалось при помощи натекателя равным 1 Торр.

Цепь питания разряда состояла из высоковольтного источника напряжения, формирователя импульсов, управляемого внешним генератором, балластного сопротивления, которое варьировалось от 47 кОм до 90 кОм и измерительного сопротивления 10 Ом, сигнал с которого подавался на осциллограф для определения величины тока в импульсе. Частота следования разрядных импульсов задавалась в диапазоне 50 Гц – 1 кГц, а их длительность — от 20 мкс до 5 мс. Ток в импульсе варьировался от 10 мА до 80 мА.

Для определения концентрации исследуемых молекул использовался перестраиваемый инфракрасный диодный лазер. Он состоял из оптического и электронного модулей. Оптический модуль включал в себя дьюар, охлаждаемый жидким азотом, компоненты оптической системы и многопроходную ячейку с оптической длиной 100 м. В дьюар были смонтированы восемь излучающих диодов и четыре HST-детектора, причем два диода могли

быть использованы одновременно (например, для одновременного определения концентрации NO_2 и NO). Два из четырех детекторов применялись для определения мощности излучения диодов, остальные регистрировали поток, прошедший через кювету. Компоненты оптической системы обеспечивали прохождение лазерного излучения от диодов до многопроходной кюветы и детекторов, а также переключение с одного лазерного диода на другой.

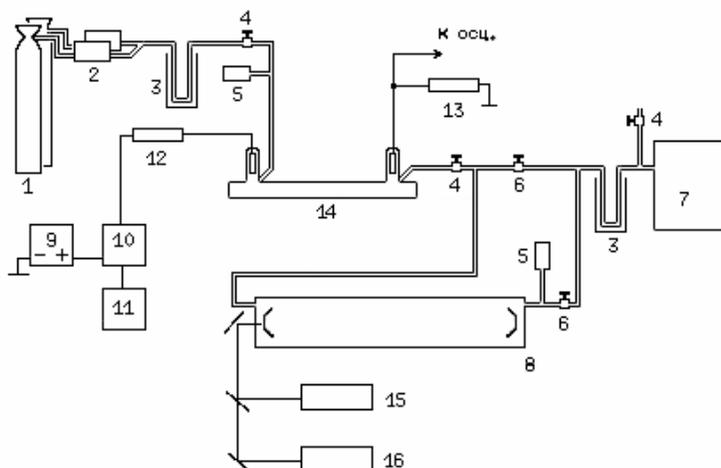


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 - баллоны с газом, 2 - массфлуометры, 3 - ловушка с жидким азотом, 4 - краны, 5 - баротроны, 6 - натекатели, 7 - форвакуумный насос, 8 - многопроходная кювета, 9 - высоковольтный выпрямитель, 10 - формирователь импульсного напряжения, 11 - задающий генератор, 12 - балластное сопротивление, 13 - измерительное сопротивление, 14 - разрядная трубка, 15 – ИК-детекторы, 16 - лазерные диоды.

Лазерные диоды работали при токах 300-500 мА и в узком диапазоне температур 99–100 К. Для контроля выполнения этих условий, а также для сбора и обработки информации, поступающей от инфракрасных детекторов, использовались два специализированных компьютера, расширенных платами сбора информации DAQ. Каждый диод обслуживался одним компьютером, что, как говорилось ранее, позволяло проводить измерения концентрации двух видов молекул одновременно. На компьютеры была установлена программа, с помощью которой происходила работа системы. В программу заносились данные о линии поглощения (силе осциллятора, энергии колебательного уровня, длине волны и др.) Эта информация выбиралась из базы данных HITRAN. В программу заносились также данные о температуре и давлении газа в кювете.

Измерительная система была прокалибрована пропусканьем через кювету чистого NO_2 или разбавленного в известной пропорции NO . Погрешность определения концентрации составляла около 5%, минимальная регистрируемая концентрация $\sim 10^{-5}\%$. Молекулы NO детектировались по линии $\lambda = 1866.6032 \text{ см}^{-1}$, NO_2 – по линии 1626.396 см^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений представлены на рис. 2, 3 для различных токов в импульсе и частоты повторения импульсов в виде зависимостей концентрации NO и NO_2 от

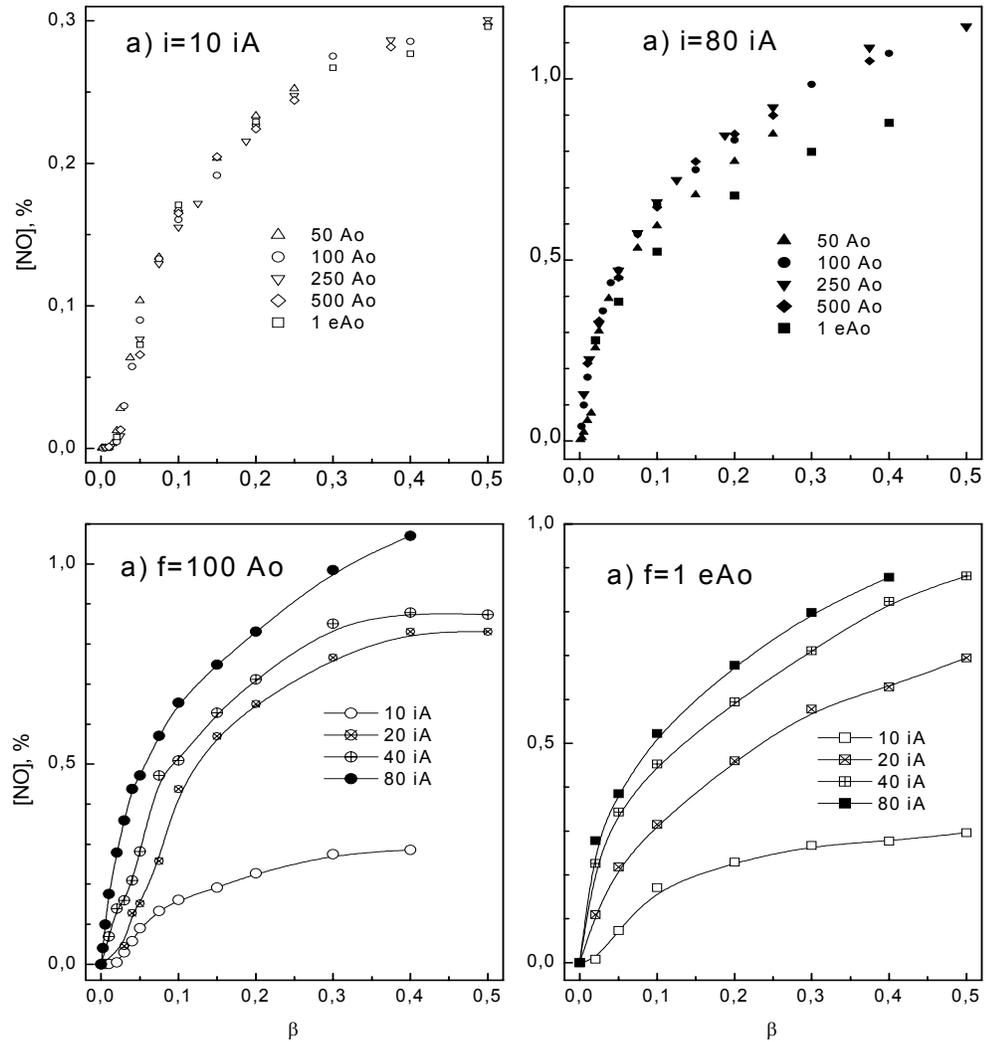


Рис.2. Концентрация NO в зависимости от коэффициента заполнения при постоянном токе в импульсе и различных частотах повторения импульсов (а, б) и при постоянной частоте повторения импульсов и различных токах (в, г)

коэффициента заполнения β ($\beta = f\tau_p$, где f – частота повторения импульсов, τ_p – их длительность). Отметим основные закономерности полученных данных. 1) При больших токах (и прочих одинаковых условиях) концентрация NO существенно превышает концентрацию NO_2 , при малых, напротив, $[\text{NO}] < [\text{NO}_2]$. 2) С ростом тока $[\text{NO}]$ монотонно растет, а $[\text{NO}_2]$, как правило, падает. 3) При постоянной частоте концентрации NO и NO_2 заметно зависят от тока, в то время как при постоянном токе зависимость от частоты слабая

(или ее нет совсем). Последнее обстоятельство наводит на мысль о том, чтобы попытаться измеренные концентрации представить как функции среднего по периоду тока \bar{i} ($\bar{i} = \beta i_p$, где i_p – ток в импульсе). Как видно из рис.4, это действительно возможно, и все значения $[\text{NO}]$ и $[\text{NO}_2]$ с разбросом порядка ошибок измерения укладываются на общие зависимости от одной только величины – \bar{i} .

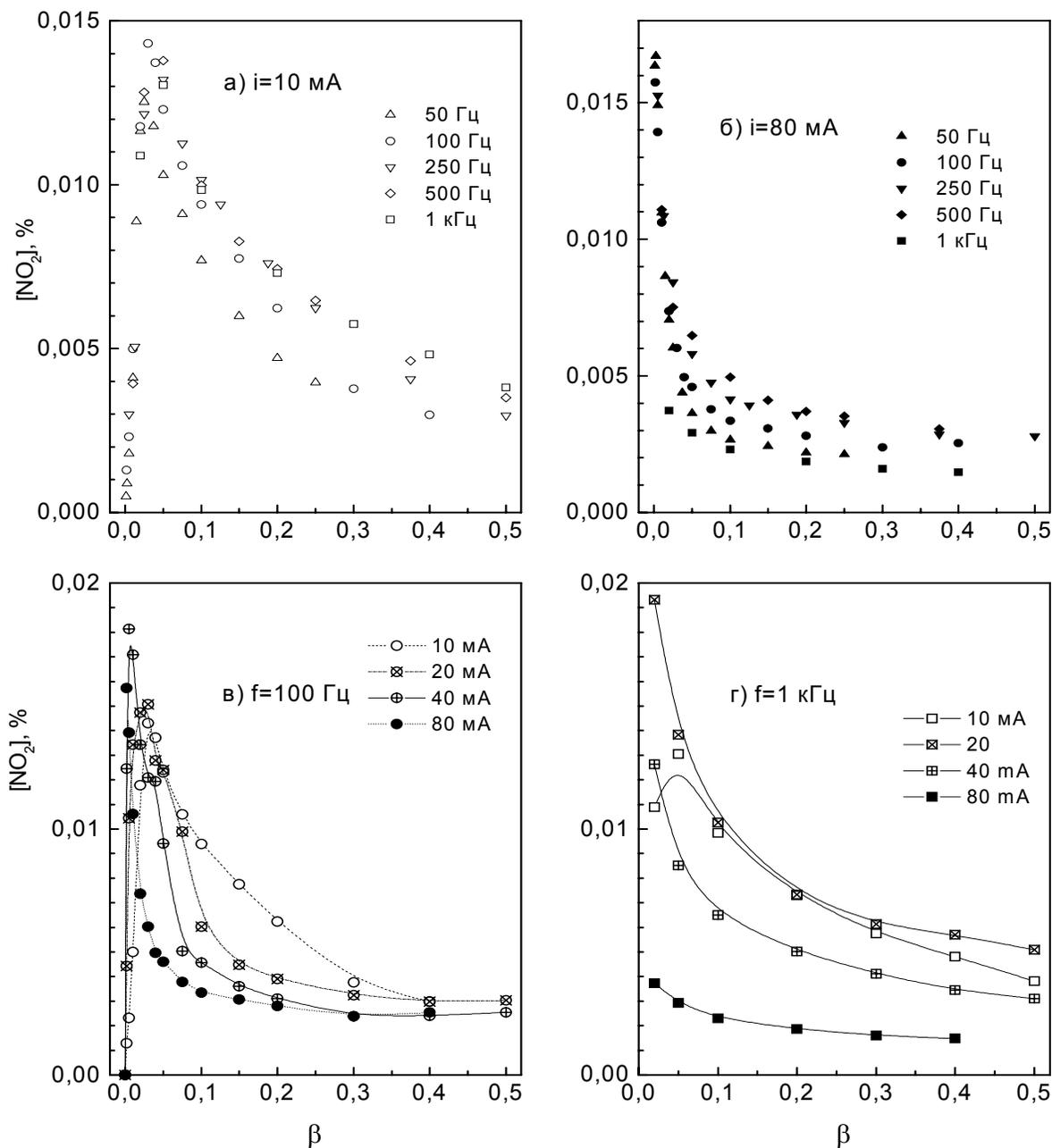


Рис.3. Концентрация NO₂ в зависимости от коэффициента заполнения при постоянном токе в импульсе и различных частотах повторения импульсов (а, б) и при постоянной частоте повторения импульсов и различных токах (в, г)

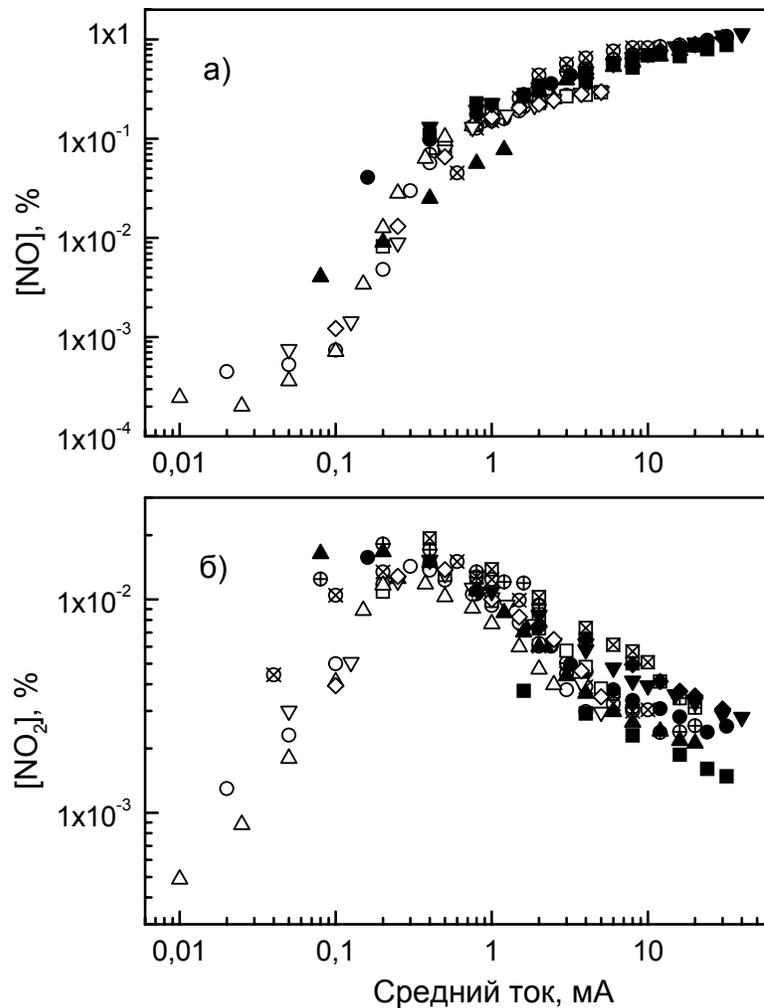


Рис.4. Концентрации NO и NO₂ как функции среднего тока
 Обозначения точек те же, что на рис.2, 3

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

1. Общий подход к моделированию. Во Введении говорилось о работах [1 – 6], выполненных в условиях, близких к условиям данной работы. Однако по сравнению с этими исследованиями анализ результатов наших экспериментов является существенно более сложной задачей, поскольку эта задача нестационарная. Согласно работе Мнацаканяна [7], время колебательной релаксации N₂(v) в наших условиях примерно составляет $\tau_v \approx 3 - 10$ мс (принимая во внимание присутствие атомов O). Характерное время охлаждения газа для газовой температуры 600 – 300 К составляет $\tau_T = 1.3 - 3$ мс. Оба этих значения сравнимы с периодом повторения разрядного импульса (1 – 20 мс). Рассмотрение нестационарной колебательной кинетики и уравнения теплопроводности находится вне рамок данной работы

(электронная кинетика может рассматриваться как квазистационарная, так как время амбиполярной диффузии в импульсе ≤ 0.1 мс). Заметим, однако, что концентрации NO и NO₂ не зависят от частоты разрядных импульсов для данных значений i и β (рис.1 – 4). В то же время колебательная (T_v) и газовая (T_g) температуры внутри импульса увеличиваются почти в два раза, когда частота изменяется от 1 кГц, при которой длительность импульса τ_p меньше, или даже много меньше, чем τ_v и τ_T , до 50 Гц, при которой ситуация меняется на обратную. Следовательно, такое большое изменение T_v и T_g и связанное с этим изменение E/N и ФРЭЭ (функции распределения электронов по энергии) не отражается на кинетике NO и NO₂.

Можно предложить следующее объяснение этого факта. Независимо от ФРЭЭ скорость ионизации молекул в столкновениях с электронами должна быть равна скорости электронных потерь в результате амбиполярной диффузии. Величина последней является довольно медленной функцией от E/N и ФРЭЭ. Следовательно, изменения T_v и T_g не могут существенно влиять на константы ионизации и отсюда, очевидно, также и на константы других неупругих столкновений с электронами.

Подтверждение этих выводов может быть найдено из данных, полученных в работах [3] и [6]. Они показывают близкую к пропорциональности зависимость интенсивности полос 2-й положительной системы N₂ от разрядного тока (т.е. от концентрации электронов n_e). Это означает приблизительное постоянство константы скорости возбуждения состояния C³Π_u, хотя T_v меняется существенно в диапазоне изменения тока.

Кроме того, моделирование кинетики NO, проведенное в данной работе (см. ниже), показывает, что константы неупругих столкновений с электронами входят в выражение для [NO] только в виде отношения, тем самым дополнительно уменьшая чувствительность [NO] к ФРЭЭ.

Основываясь на этом выводе, мы будем далее действовать следующим образом. Для самой высокой частоты $f_p = 1$ кГц и скважности приблизительно равной двум, мы имеем $\tau_v \gg 1/f_p$, и $\tau_T > 1/f_p$. Поэтому T_v и T_g являются приблизительно постоянными в течение периода и близкими к их значениям в стационарном разряде с тем же значением вкладываемой мощности (или тока). Эти значения T_v и T_g , так же как E/N в импульсе, могут быть взяты из работ [3,6] для соответствующих условий, и по ним вычислены константы скорости неупругих столкновений. Эти величины можно далее полагать одинаковыми для всех условий (f_p , i и β).

Мы использовали в нашей модели для расчетов ФРЭЭ компьютерную программу, разработанную в ТРИНИТИ [8]. Эта программа была ранее использована для широкого круга плазменных задач и показала свою высокую надежность. Ее база данных включает сечения 15 процессов столкновений электронов с молекулой N₂, 11 процессов с участием O₂, 9 процессов с NO и 12 процессов с O. Межэлектронные столкновения и удары 2^{го} рода электронов с молекулами также могли быть учтены при решении уравнения Больцмана. Оказалось, однако, что первые не оказывают влияния на ФРЭЭ, а из последних должны быть учтены только столкновения с N₂ ($v > 0$). Содержание NO в плазме не превышало ~1% и не влияло на ФРЭЭ. Содержание атомов кислорода при некоторых условиях достигало 0.8[O₂] (смотри ниже). Это соответствует степени диссоциации начального количества O₂ ≈ 30%. Тем не менее, это обстоятельство лишь слегка меняло ФРЭЭ и константы процессов, существенных для рассматриваемой модели. Например, при $E/N = 65$ Тд константа скорости ионизации O₂ менялась не более чем на 20%.

Для расчетов были выбраны следующие условия: T_g (среднее по радиусу) = 500 К, T_v = 4000 К, E/N = 65 Тд. Этот набор параметров соответствовал $i \approx 20 - 30$ мА [3,6]. Мы проверили самосогласованность этих значений путем вычисления скорости ионизации Γ_i и амбиполярной диффузии Γ_{ad} . Оказалось, что для $T_v = 4000$ К, $T_g = 500$ К и $[\text{NO}] = 1\%$, $\Gamma_i = \Gamma_{ad}$ как раз при $E/N = 65$ Тд. Доминирующими каналами являются ионизация молекул O_2 и NO (при максимальной плотности NO) электронным ударом. Ионизация N_2 играет малую роль для всех условий. Ионизация атомов O происходит на порядок медленнее, чем O_2 , даже для высокой концентрации O , порядка 0.5 $[\text{O}_2]$. (Расчеты работы [3] дают при сходных условиях ионизацию O более эффективную, чем O_2 , что кажется странным, так как порог ионизации для O выше, а эффективное сечение меньше [9], чем для O_2 , и при этом $[\text{O}] < [\text{O}_2]$). Концентрация электронов, согласно рассматриваемой модели, пропорциональна разрядному току и среднее по радиусу значение $n_e = 0.4 \cdot 10^9 i \text{ см}^{-3}$ (ток i в мА). Это значение очень близко к экспериментальным данным работы [3].

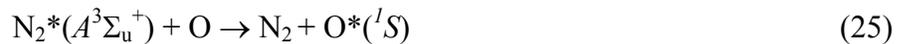
Константы скоростей процессов, существенных для моделирования NO и NO_2 , представлены в Таблице. Наиболее полная база данных о процессах в воздушной плазме составлена Косым и др. [10]. Как Гордиец и др. [3], так и Рыбкин и др. [6] используют этот источник. Имеются также более поздние данные, приведенные в обзорах [11 – 13]. Некоторые из величин, указанных в Таблице, требуют пояснения.. Возбуждение состояния $A^3\Sigma_u^+$ молекулы N_2 происходит не только из основного состояния, но также через промежуточное заселение более высокого состояния $B^3\Pi_g$, главным образом в процессе (12). В свою очередь, состояние $B^3\Pi_g$ заселяется радиационными переходами из состояний $C^3\Pi_u$ и $B'\Sigma_u^+$ и в результате столкновительных переходов из состояния $W^3\Delta_u$. Поэтому для вычисления константы скорости $B^3\Pi_g$ k_2 необходимо брать сумму констант прямого возбуждения B , B' , W и C состояний, а для вычисления константы скорости возбуждения состояния $A^3\Sigma_u^+$ использовать формулу

$$k_1 = k_1^{dir} + \frac{k_{12}[\text{N}_2]}{k_{12}[\text{N}_2] + k_{13}[\text{O}_2]} k_2,$$

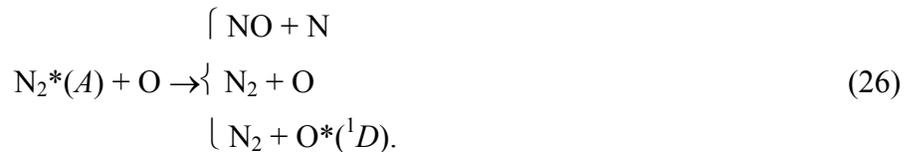
где k_1^{dir} – константа скорости прямого возбуждения состояния $A^3\Sigma_u^+$.

Согласно [10], в процессе (4) один из двух атомов N образуется в возбужденном состоянии 2D (см. Обсуждение).

Для столкновения $\text{N}_2^*(A^3\Sigma_u^+) + \text{O}$ известны полная константа скорости тушения $A^3\Sigma_u^+$ (k_{10}) и парциальная константа скорости канала



Разница ($k_{10} - k_{25}$) может быть приписана оставшимся четырем каналам, а именно процессу (11) и реакциям



Косый и др. [10] относят всю эту разницу на счет процесса (11). Авторы [3] и [6] следуют этой рекомендации. Херрон [13], однако, указывает на то, что существование канала (11) не

Таблица 1. Константы скорости процессов, существенных для кинетики NO и NO₂

№	Процесс	Константа скорости, см ³ /с	Ссылка	Примечание
1	$N_2 + e \rightarrow N_2^*(A^3\Sigma_u^+) + e$	$5 \cdot 10^{-11}$	[8]	Непосредственно и через состояния <i>B, W, B', C</i>
2	$N_2 + e \rightarrow N_2^*(B^3\Pi_g) + e$	$7.7 \cdot 10^{-11}$	[8]	Непосредственно и через состояния <i>W, B', C</i>
3	$N_2 + e \rightarrow N_2^*(a' ^1\Sigma_u^-) + e$	$4.4 \cdot 10^{-12}$	[8]	
4	$N_2 + e \rightarrow N^*(^2D) + N + e$	$8.1 \cdot 10^{-13}$	[2, 8]	См. текст
5	$O_2 + e \rightarrow O + O + e$	$4.3 \cdot 10^{-11}$	[8]	
6	$O_2 + e \rightarrow O + O^*(^1D) + e$	$2 \cdot 10^{-10}$	[2]	
7	$NO + e \rightarrow N + O + e$	$3 \cdot 10^{-11}$	[2, 17]	
8	$N_2^*(A^3\Sigma_u^+) + O_2 \rightarrow \text{продукты}$	$2.5 \cdot 10^{-12} \cdot (T/300)^{0.55}$	[13]	Тушение состояния $A^3\Sigma_u^+$
9	$N_2^*(A^3\Sigma_u^+) + O_2 \rightarrow N_2 + O + O$	$0.65 \cdot k_8$	[13]	
10	$N_2^*(A^3\Sigma_u^+) + O \rightarrow \text{продукты}$	$2.8 \cdot 10^{-11}$	[13]	Тушение состояния $A^3\Sigma_u^+$
11	$N_2^*(A^3\Sigma_u^+) + O \rightarrow NO + N^*(^2D)$	$0.7 \cdot 10^{-11}$	[10]	Верхний предел (см. текст)
12	$N_2^*(B^3\Pi_g) + N_2 \rightarrow N_2^*(A^3\Sigma_u^+) + N_2$	$5 \cdot 10^{-11}$	[10]	
13	$N_2^*(B^3\Pi_g) + O_2 \rightarrow N_2 + O + O$	$3 \cdot 10^{-10}$	[10]	Верхний пред. (тушение $A^3\Sigma_u^+$)
14	$N_2^*(a' ^1\Sigma_u^-) + O_2 \rightarrow N_2 + O + O$	$2.8 \cdot 10^{-11}$	[10]	Верхний пред. (тушение $a' \Sigma_u^-$)
15	$N_2^*(a' ^1\Sigma_u^-) + NO \rightarrow N_2 + N + O$	$3.6 \cdot 10^{-10}$	[10]	Верхний пред. (тушение $a' \Sigma_u^-$)
16	$N + NO \rightarrow N_2 + O$	$3.1 \cdot 10^{-11}$	[11]	
17	$N^*(^2D) + O_2 \rightarrow NO + O$	$9.7 \cdot 10^{-12} e^{-185/T}$	[13]	
18	$O^*(^1D) + N_2 \rightarrow O + N_2$	$1.8 \cdot 10^{-11} e^{107/T}$	[10]	
19	$O^*(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2^*$	$3.2 \cdot 10^{-11} e^{67/T}$	[10]	Тушение состояния 1D
20	$O^*(^1D) + NO \rightarrow N + O_2$	$1.7 \cdot 10^{-10}$	[10]	
21	$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	$9.3 \cdot 10^{-12}$	[12]	
22	$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$	$1.8 \cdot 10^{-12} \cdot e^{-1370/T}$	[12]	
23	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$6 \cdot 10^{-34} \cdot (T/300)^{2.8}$	[12]	$M = N_2, O_2$; в единицах см ⁶ /с
24	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$8 \cdot 10^{-12} \cdot e^{-2060/T}$	[12]	

доказано. Это верно, но верно также и то, что до сих пор не было предпринято попытки обнаружить NO в реакциях $N_2^*(A)+O$. В любом случае разница констант ($k_{10} - k_{25}$) может быть рассмотрена как верхний предел для константы скорости процесса (11). Этот вопрос также будет рассмотрен в Обсуждении.

Для процессов (13 – 15) известны константы скоростей тушения возбужденных состояний. Косый и др. [10] считают, что доминирующим каналом реакций является диссоциация молекул и приводят ряд доводов в пользу этого.

Подчеркнем, что в таблице приведены только те процессы, которые *a priori* могут играть существенную роль в образовании или разрушении молекул NO и NO₂. Кроме того, включены также процессы, которые определяют концентрацию частиц, участвующих в кинетике NO и NO₂.

2. Кинетика NO. В таблице приведены два процесса образования NO, а и именно (11) и (17) [оставим пока в стороне процесс (21)]. Рыбкин и др. [6] рассматривают оба этих процесса, как доминирующие. Гордиец [3] не считает их существенными, и вместо этого рассматривает реакции



где O_s – это атом O, адсорбированный на поверхности стенки.

Экспериментальные данные о константе скорости процесса (27) отсутствуют. В любом случае его скорость очень сильно зависит от колебательного распределения молекул N_2 . Константа скорости процесса (28) резко растет с ростом газовой температуры ($k_{28} = 1.1 \cdot 10^{-14} T_g e^{-3150/T_g} \text{ см}^3/\text{с}$ [10]). Из рассуждений, приведенных выше, следует, что T_v и T_g сильно зависят от частоты импульсов f_p . Следовательно, значительная роль любой из реакций (27, 28) должна приводить к зависимости [NO] от f_p , чего не наблюдалось в эксперименте.

Низкая эффективность процесса (28) может быть объяснена малой концентрацией атомов N (см. далее). Что касается реакции (27), то здесь причина состоит в том, что вторым продуктом реакции является атом N, который исчезает в быстрой реакции (16) одновременно с молекулой NO. Процесс (16) при $i \geq 10$ мА является доминирующим каналом потерь атомов N, так что результирующее время их жизни составляет ≈ 50 мкс. Стеночная рекомбинация их соответствует времени жизни ≈ 700 мкс даже для вероятности рекомбинации $\gamma_N=1$. Согласно [3], $\gamma_N \sim 10^{-2} \div 10^{-3}$, что дает время жизни 3 – 20 мс. В [6] приводится еще большее значение – 400 мс. Следовательно, реакция (16) подавляет скорость процесса (27) в 100 или более раз. Это может быть главной причиной малой роли этого процесса. Для малых токов плотность NO низкая и подавляющий фактор не так велик, но и заселенность уровня $N_2(v > 13)$ падает с током, что также уменьшает скорость процесса (27).

Большая скорость реакции (16) приводит к довольно низкой концентрации атомов N. Предполагая процессы (4) и (20) главными источниками атомов N, получаем для наших условий $[N] \approx 10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

Кроме оценки Гордиеца и др. [3], упомянутой выше, данных о величине γ_N (29) нет. При использовании этой оценки мы получили скорость процесса (29) Γ_{29} меньшую, чем полная скорость потерь NO L_{NO} (смотри ниже) в $10^2 - 10^3$ раз. Даже если $\gamma_N = 1$, $\Gamma_{29} \sim 0.1 L_{NO}$.

Атомы $N^*(^2D)$, участвующие в реакции (17), создаются в реакциях (4) и (11). Реакция (17) является единственным каналом их потерь. Следовательно, атомы N и $N^*(^2D)$, полученные в реакции (4), в сумме не производят NO, тогда как каждая реакция (11) дает две молекулы NO: одну – непосредственно, а другую – благодаря процессу (17). Следовательно, полная скорость образования NO

$$\Gamma_{NO} = 2\Gamma_{11} = 2k_{11}[N_2^*(A)][O] \quad (30)$$

Молекулы NO разрушаются в процессах (7), (15) и (20). Атомы N, образовавшиеся в этих процессах, затем дополнительно разрушают молекулы NO в реакции (16). Следовательно, полная скорость потерь NO

$$L_{NO} = 2(\Gamma_7 + \Gamma_{15} + \Gamma_{20}) = 2\{k_7n_e + k_{15}[N_2^*(a')] + k_{20}[O^*(^1D)]\}[NO] \quad (31)$$

Из-за быстрого тушения состояний $N_2(a'^1\Sigma_u^+)$ и $O(^1D)$ в процессах (14) и (18, 19) время жизни их составляет ≈ 3 мкс и ≈ 1 мкс; оба значения много меньше, чем f_p^{-1} , а также много меньше, чем τ_p , за исключением нескольких случаев самых коротких импульсов. Время жизни атомов O определяется стеночной рекомбинацией и, наоборот, оказывается больше (во многих случаях много больше), чем f_p^{-1} и τ_p (см. ниже). Следовательно, почти для всех условий молекулы NO образуются и разрушаются только в разрядном импульсе и их концентрация не меняется в течение периода. Таким образом, нет необходимости решать дифференциальное уравнение для $[NO]$ и можно использовать уравнение баланса

$$\Gamma_{NO} = L_{NO},$$

взятое для фазы разряда. Из равенств (30 – 32) получаем, учитывая, что $[NO] \ll [N_2], [O_2]$

$$[NO] = \frac{\frac{k_1 k_{11} [N_2][O]}{k_8 [O_2] + k_{10} [O]}}{k_7 + \frac{k_3 k_{15} [N_2]}{k_{14} [O_2]} + \frac{k_6 k_{20} [O_2]}{k_{18} [N_2] + k_{19} [O_2]}}. \quad (33)$$

В нашей простой модели все константы скоростей электронно-молекулярных столкновений предполагаются независимыми от условий. В таком случае уравнение (33) может быть переписано в следующем виде

$$\frac{[NO]}{N} = \frac{c_1}{c_2 + \frac{[O_2]}{[O]}}, \quad (34)$$

где N – полная концентрация молекул без учета диссоциации O_2 , то есть $N = 1.25[N_2]$, а c_1 и c_2 – параметры, слабо зависящие от газовой температуры и отношения $[O]/[O_2]$. В пределе малых токов, когда $T_g = 300$ К и $[O]/[O_2] \approx 0$, $c_1 = 0.22$, $c_2 = 11$. Для противоположного случая можно принять $T_g = 800$ К [3, 6], $[O]/[O_2] \approx 0.8$ (см. ниже). Тогда $c_1 = 0.13$, $c_2 = 6.9$. При этих расчетах полагалось, что газовая температура постоянна по сечению. При более строгом рассмотрении должно быть учтено радиальное падение T_g , но зависимость c_1 и c_2 от T_g достаточно слабая и поэтому нет необходимости ее учитывать. Более того, если набор значений c_i для малых токов использовать для больших, то ошибка в определении $[NO]/N$ составит менее 30% и, таким образом, этот набор может рассматриваться как универсальный.

Атомы O образуются в процессах (5, 6, 9, 13, 14). Скорости всех этих процессов пропорциональны n_e и $[O_2]$, так что полная скорость появления атомов O

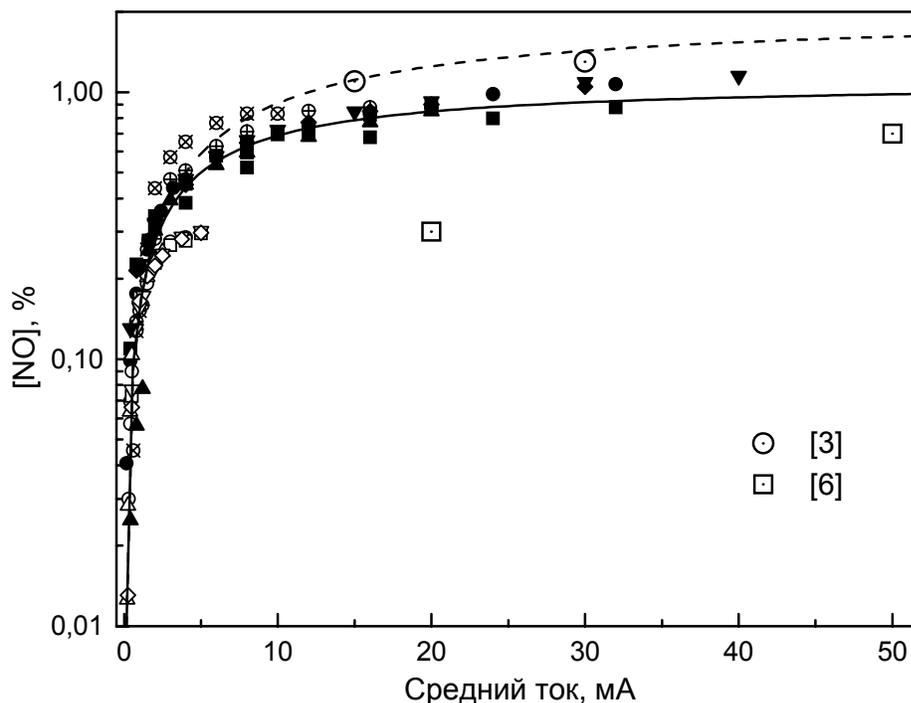
$$\Gamma_O = k_{Oe} n_e [O_2]. \quad (35)$$

Согласно данным Таблицы, получаем значение $k_O = 1.1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$.

Так же как и авторы [3], мы получили из оценок, что доминирующим каналом уничтожения атомов O должна быть стеночная рекомбинация. Ее вероятность γ_O была найдено в [15] для разряда в кислороде в трубке из пирекса: $\gamma_O = 2 \cdot 10^{-3}$. В [16] было показано, что для разряда в воздухе это значение заметно ниже. Тогда время жизни атомов O $\tau_O \geq 30 \text{ мс}$, так что $\tau_O > f_p^{-1}$ и $\tau_O \gg \tau_p$. Таким образом, величина [O] может считаться постоянной по всему периоду и

$$[O] = k_O \bar{n}_e [O_2] \cdot \frac{2r}{\gamma_O w_O}, \quad (36)$$

где r – радиус разрядной трубки, w_O – тепловая скорость атома кислорода O, \bar{n}_e – среднее по времени значение n_e , $\bar{n}_e = \beta n_e$. Как следует из (34 – 36), единственным неопределенным параметром при расчете [NO] по формуле (34) является γ_O . Его значение было найдено путем подгонки, исходя из наилучшего совпадения вычисленных значений [NO] с измеренными (рис.5). Найденное значение $\gamma_O = 10^{-3}$ совместимо с результатами [9, 16]. Рис.8 показывает, что полученное путем подгонки значение γ_O дает удовлетворительное согласие рассчитанной (штриховая кривая) и измеренной (точки) величин [NO]. Их согласие может быть улучшено



подбором константы скорости для процесса (11). Значение $k_{11} = 0.7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$, использован-

Рис.5. Сравнение измеренных (точки) и рассчитанных (кривые) концентраций NO.

Обозначение точек то же, что на рис.1, 2

ное при моделировании, является на самом деле ее верхним пределом. Использование взамен этого значения $k_{11} = 0.4 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ (и одновременное изменение γ_0 до $0.5 \cdot 10^{-3}$) дает сплошную кривую рис.5, которая хорошо согласуется с измеренными значениями для большей части экспериментальных условий. Систематические отклонения наблюдаются при очень низких средних токах ($\leq 0.3 \text{ мА}$). Как будет показано позже, учет реакций превращения NO в NO_2

уменьшает эти расхождения. Параметры нижней кривой на рис.5 определяются значениями k_0 , γ_0 и коэффициентом $0.4 \cdot 10^9$, связывающий \bar{n}_e и \bar{i} , и для этой кривой получается

$$\frac{[\text{NO}]}{N} = \frac{0.012}{1 + \frac{6}{i}}. \quad (37)$$

Рис.6 показывает результат решения «обратной задачи», а именно, вычисления отношения $[\text{O}]/[\text{O}_2]$ из измеренных значений $[\text{NO}]$, используя уравнение (34). Этот результат сравнивается с кривой, полученной из уравнения (36), и также с экспериментальными данными из [3] и [6]. Наблюдается хорошее согласие с данными из [3] и заметно худшее с результатами из [6]. Последнее можно объяснить различием в материале стенки (в [6] она была из молибденового стекла) и, как результат, в величине γ_0 (значение γ_0 , найденное в [6], равно $1 \cdot 10^{-2}$).

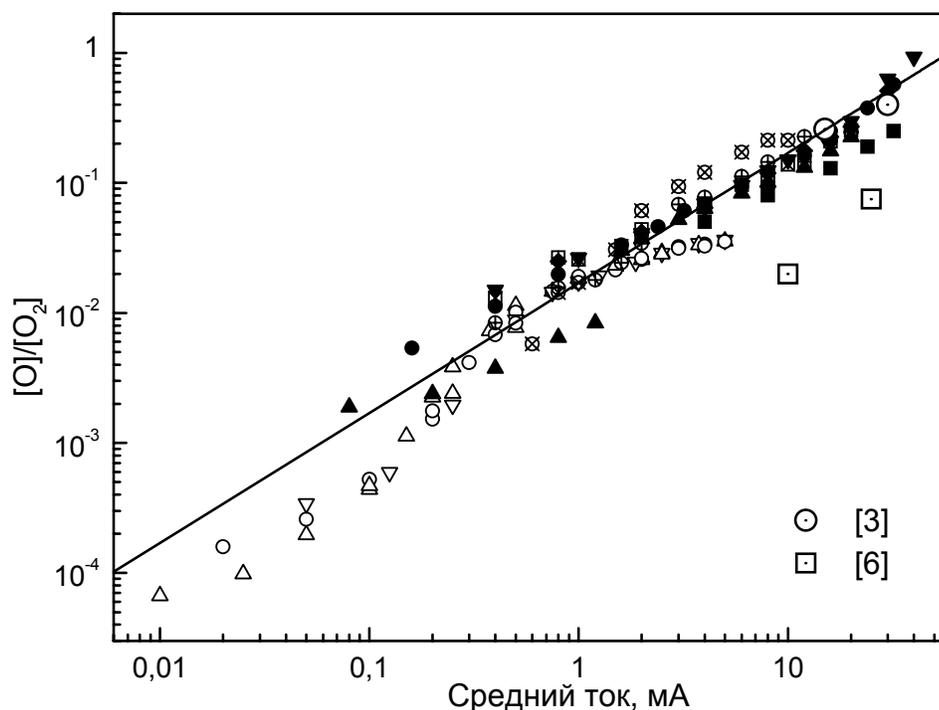


Рис.6. Отношение концентраций атомарного и молекулярного кислорода.

Точки – расчет по уравнению (34), прямая – по уравнению (36). Обозначения точек те же, что на рис. 1, 2

2. **Кинетика NO₂.** Измеренная концентрация NO₂ менялась от $\sim 10^{-2}$ [NO] до приблизительно равной [NO]. При попытке объяснения наличия такого количества NO₂ возникает проблема, связанная с большой эффективностью реакции (21). Ее скорость Γ_{21} , рассчитанная с использованием экспериментальных значений [NO₂] и расчетных [O] (рис.9), для больших токов практически столь же велика, как полная скорость потерь NO L_{NO} , а для малых токов $\Gamma_{21} \sim (10 \div 30) L_{NO}$. Таким образом, присутствие такого количества NO₂ в плазме находится в противоречии с моделью образования NO, предложенной выше. Кроме того, невозможно найти процессы, которые могли бы генерировать NO₂ с такой большой скоростью, как Γ_{21} . Существует только один способ избежать это противоречие – предположить, что зарегистрированные молекулы NO₂ в области, где отсутствуют атомы O, а именно в газовом потоке за разрядом, а не в самом разряде. В этом случае единственными активными частицами, которые могут производить NO₂, являются молекулы озона, участвующие в реакции (22). Несмотря на сравнительно низкую константу скорости ($k_{22} = 2 \cdot 10^{-14}$ см³/с для $T_g = 300$ К), время пребывания газа в объеме камеры детектирования и соединительном шланге (≈ 70 с) достаточно большое, чтобы преобразовать большую часть O₃ в NO₂ даже при самой низкой концентрации NO.

Молекулы озона образуются в реакции (23) и разрушаются в (24), а также в столкновениях с электронами и возбужденными молекулами и атомами. Имеет смысл рассмотреть отдельно две области: разрядный объем и область непосредственно за разрядом, где существуют атомы O, вынесенные потоком из разрядной зоны. Благодаря гетерогенной рекомбинации их плотность падает экспоненциально с характерной длиной ~ 4 см. В этой области процесс (23) является основным в кинетике O₃, в то время как реакция (24) становится заметной только при очень большой плотности атомов O. Из оценок следует, что $\approx 1\%$ атомов O превращается в молекулу O₃, производя [O₃] $\sim 10^{10}$ см⁻³ при $\bar{i} \sim 10^{-2}$ мА, $\sim 10^{12}$ см⁻³ при ~ 1 мА и $\geq 10^{13}$ см⁻³ при $\bar{i} \geq 10$ мА.

Кинетика озона в самом разряде значительно сложнее, поскольку необходимо рассматривать столкновения молекул O₃ с электронами и возбужденными атомами и молекулами и, кроме того, константы k_{23} и k_{24} сильно зависят от газовой температуры, которая меняется в широких пределах. Грубая оценка [O₃] может быть получена для минимальных значений среднего тока \bar{i} , при одновременно малых значениях i и β . Тогда кинетика O₃ снова может быть упрощена до реакций (23, 24) с температурой $T_g = 300$ К для большей части разрядного цикла. Такие оценки показывают, что [O₃] $\sim 10^{12}$ см⁻³ при $\bar{i} \sim 10^{-2}$ мА и $\sim 10^{13}$ см⁻³ при $i \sim 0.1 - 1$ мА. При дальнейшем росте тока плотность O₃ должна резко падать из-за возрастания T_g и появления добавочных каналов разрушения O₃.

Следовательно, при всех условиях выходящий поток содержит озон при концентрации $10^{12} - 10^{13}$ см⁻³, образовавшийся или в зоне разряда (при $\bar{i} \leq 1$ мА), или в послеразрядном «хвосте» кислородных атомов (при большом токе). Этого количества озона достаточно, чтобы создать наблюдаемую концентрацию NO₂ в реакции (22), принимая во внимание, что, если [O₃] < [NO], то каждая молекула O₃ производит одну молекулу NO₂ (реакция O₃ + NO₂ → O₂ + NO₃ очень медленная [10]). Оказывается, что при $\bar{i} \geq 10$ мА количество озона даже чересчур велико, так как рассчитанное значение [O₃] превышает измеренную концентрацию NO₂. Этот результат может быть следствием высокой газовой температуры в «хвосте» кислородных атомов, связанной с теплопроводностью газа и стекла, а также с наличием газового потока. Как следует из оценок, в этой области $T_g = 400 - 450$ К, и этого вполне достаточно для снижения расчетного значения [O₃] до измеренной величины

[NO₂]. Столкновения с колебательно-возбужденными молекулами N₂, содержащимися в потоке, тоже могут разрушать O₃.

В заключение необходимо сделать два замечания.

1. Несмотря на то, что, согласно этой модели, молекулы O₃, являющиеся источником NO₂, при малом токе образуются в разряде, а не в послеразрядной зоне, зарегистрированные молекулы NO₂ образуются как раз в последней. Молекулы NO₂, созданные в разряде, разрушаются в очень быстрой реакции (21), ограничивающей [NO₂] на уровне $\sim 10^{10}$ см³.

2. Каждая зарегистрированная молекула NO₂ соответствует одной уничтоженной молекуле NO. Следовательно, для получения истинного значения [NO] в разряде необходимо добавить [NO₂] к измеренной величине [NO]. Эта коррекция незначительна для $\bar{i} \gg 0.1$ мА, но существенна для $\bar{i} \leq 0.1$ мА. Ее введение приводит к удовлетворительному согласию результатов расчета и измерений и для малых токов (рис.7). Эта поправка была учтена и при расчете [O]/[O₂] (рис.6).

3. Обсуждение основных предположений. Как показано выше, концентрация молекул NO, образовавшихся в разряде в воздухе, может быть адекватно описана при помо-

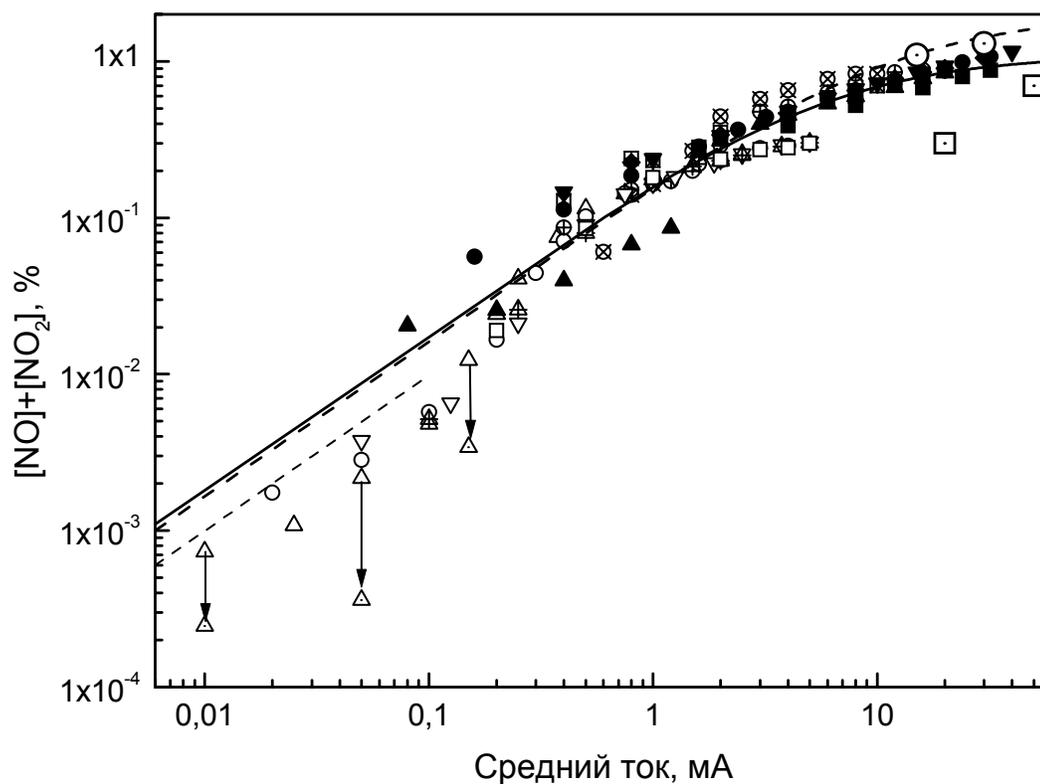


Рис.7. Сравнение суммы измеренных концентраций NO и NO₂ и рассчитанной концентрации NO. Обозначение точек то же, что на рис. 1, 2. Стрелками показано смещение точек при исключении [NO₂] из суммы ([NO]+[NO₂]). Нижняя штриховая кривая – расчет с учетом выноса молекул потоком

щи простой модели, которая включает реакцию (11) [сопровождаяемую реакцией (17)], как главный источник NO, и процессы (7,15,20) [сопровождаяемые процессом (16)], как главные механизмы потерь NO. Эта модель позволяет также восстановить концентрацию атомов O из измерений величины [NO]. Хотя справедливость модели была подтверждена сравнением с результатами измерений в импульсном разряде, она может быть использована также и для стационарного разряда. Эта модель совпадает с предложенной Рыбкиным и др. [6], хотя в их работе использовалась чересчур большое значение константы скорости реакции (11). Она также сходна с моделью, разработанной Косым и др. [10] для плазмы атмосферного давления. Обсудим теперь предположения, которые были сделаны при построении модели.

1. Было сделано предположение, что константы всех электронно-молекулярных столкновений, определяющих кинетику NO, не зависят от времени в разрядном импульсе и от условий эксперимента (тока, частоты, длительности импульса). Это предположение необходимо было сделать, чтобы объяснить, почему концентрация NO не зависит от f_p . Физические основания справедливости этого предположения были рассмотрены выше. Теперь рассмотрим уравнение (33). Константами скоростей процессов, зависящих от ФРЭЭ, являются k_1 , k_7 , k_3 и k_6 . Величина [NO]/N зависит от отношений k_1 к трем остальным константам. Энергетический порог для соответствующих процессов составляет 6 – 8, 6.5, 8 и 7 эВ, то есть находится в пределах $\approx 6 - 8$ эВ. Поэтому эти отношения зависят очень слабо от условий. Например, изменение E/N от 65 до 95 Тд дает изменение этих отношений меньше чем 12%, тогда как константы скорости возрастают при этом в 4 – 5 раз.

2. Единственным источником NO в рассматриваемой модели служит процесс (11) [реакция (17) является фактически второй стадией (11)]. В [10] предполагалось, что $k_{11} = k_{10} - k_{25} = 7 \cdot 10^{-12}$ см³. Как уже упоминалось, это значение k_{11} является верхним пределом, подразумевающим, что вероятность каналов (26) пренебрежимо мала. Точнее говоря, верхний предел k_{11} должен быть найден с учетом экспериментальных погрешностей k_{10} и k_{25} . В этом случае максимальное значение k_{11} составляет $1.1 \cdot 10^{-11}$ см³/с. Значение, которое наилучшим образом описывает наши экспериментальные данные, равно $4 \cdot 10^{-12}$ см³. Таким образом, требование, чтобы реакции (26) были пренебрежимы, является чересчур сильным, и значение k_{26} вплоть до $\approx 1 \cdot 10^{-11}$ см³/с не противоречит модели.

3. Было сделано предположение, что атомы азота, появившиеся в процессе (4), не влияют на концентрацию NO. Это предположение базируется на трех допущениях, а именно: (а) все атомы $N^*(^2D)$ исчезают в реакции (17); (б) все атомы N в основном состоянии удаляются в реакции (16); (в) в процессе (4) один из атомов азота образуется в основном, а другой в возбужденном состоянии 2D . Предположение (а) безусловно выполняется для наших условий. Предположение (б), по-видимому, не выполняется для слабых токов, когда плотность NO настолько низкая, что становится заметной гетерогенная рекомбинация атомов N. При вероятности этого процесса $\gamma_N \sim 10^{-3} - 10^{-2}$ [3] это происходит при $\bar{i} \leq 1$ мА. Нарушение предположения (б) ведет к образованию избытка NO по сравнению с нашей моделью. Предположение (в) взято из работы [4], где оно обосновывалось результатами экспериментов (см. [11] из работы [10]). Оно подтверждается также и более новыми экспериментальными данными [14]. Тем не менее, оно, очевидно, не должно выполняться для диапазона энергии от порога диссоциации $N_2 \rightarrow N + N$ до порога процесса (4). Оценки показывают, что в рассматриваемых условиях электроны с такими энергиями могут производить при диссоциации N_2 до 40% атомов азота. Это означает, что отношение атомов N в основном состоянии и атомов $N^*(^2D)$, образовавшееся при диссоциации N_2 , может

достигать 1.4:0.6 вместо 1:1. Кроме того, атомы N дополнительно появляются при исчезновении NO в реакции (16), что становится заметным при $\bar{i} \leq 0.5$ mA. Таким образом, нарушения как предположения (δ), так и (ϵ) влияют на [NO] при $\bar{i} \leq 0.5 - 1$ mA, но в противоположных направлениях, и могут частично компенсировать друг друга. Это, возможно, является причиной применимости модели вплоть до столь малых токов, как $\sim 10^{-2}$ mA. Заметим, что диссоциация в чистом азоте при сходных условиях происходит по ступенчатому механизму с участием колебательно возбужденных N₂, а не при столкновениях электронов с молекулами [17]. Но в смеси N₂-O₂ заселенность высоких колебательных уровней мала [19], и прямой механизм является доминирующим.

4. При малых токах могут оказаться заметными потери NO из-за выноса молекул потоком. Оценка скорости этих потерь $-(\tau_r/2)^{-1}$, где τ_r – время пребывания газа в разряде. Из рис.7 можно увидеть, что включение этих потерь в кинетику NO при $i = 10$ mA (пунктир) улучшает согласие вычисленных и измеренных данных. С ростом тока роль этого фактора уменьшается.

УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gordiets B., A. Ricard. Production of N, O and NO in N₂-O₂ flowing discharges // Plasma Sourc.Sci.Technol. 1993. V. 2. P. 158-164.
2. Nahorny J., Ferreira C.M., Gordiets B. et al. Experimental and theoretical investigation of N₂-O₂ DC flowing glow discharge // J.Phys.D: J.Appl.Phys. 1995. V. 28. P. 738-747.
3. Gordiets B., Ferreira C.M., Guerra V. et al. Kinetic model of a low-pressure N₂-O₂ flowing glow discharge // IEEE Trans. Plasma Sci. 1995. V. 23. C.750-766.
4. Рыбкин В.В., Тумов В.А., Кувалдин Е.В., Смирнов С.А. Концентрация атомарного кислорода в положительном столбе тлеющего разряда в воздухе // Хим. высоких энергий. 1997. Т. 31. Вып. 2. С. 149-152.
5. Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Холодков И.В. Моделирование процессов образования и гибели нейтральных частиц в плазме воздуха. Колебательная кинетика основных состояний молекул // Теплофиз. выс. темп. 2002. Т.40. Вып.2. С.189-193.
6. Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Холодков И.В., Тумов В.А.. Моделирование процессов образования и гибели нейтральных частиц в плазме воздуха. Кинетика нейтральных компонентов // Теплофиз. выс. темп. 2002. Т. 40. Вып.3. С.357-364
7. Мнацаканян А.Х., Найдис Г.В. Баланс колебательной энергии в разрядах в воздухе // Теплофиз. выс. темп. 1985. Т. 23. Вып. 4. С.640-648.
8. Dyatko N.A., Kochetov I.V., Napartovich A.P. Electron energy distribution function in decaying nitrogen plasma // J.Phys.D: Appl.Phys. 1993. V. 26. P.418-423..
9. Majeed T., Strickland D.J. New survey of electron impact cross sections for photoelectron and Auroral electron energy loss calculations // J.Phys.Chem.Ref.Data. 1997. V. 26. P. 335-349.
10. Kossyi I.A., Kostinsky A.Yu., Matveev A.A., Silakov V.P.. Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen – oxygen mixtures //Plasma Sourc.Sci.Technol. 1992. V.1. P. 207-220.
11. Atkinson R. Boulch D.L., Cox R.A. et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement. 111 // J.Phys.Chem.Ref.Data, 1989. V. 18. P. 881-1002.
12. Atkinson R. Boulch D.L., Cox R.A. et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement V1 // J.Phys.Chem.Ref.Data, 1997. V. 26(6). P. 1329 – 1499.
13. Herron J.T. Evaluated chemical kinetics data for reactions of N(²D), N(²P), and N₂(A³Σ⁺_u) in the gas phase // J.Phys.Chem.Ref.Data, 1999.V. 28. P.1453-1483.
14. Cosby P.S. Electron - impact dissociation of nitrogen // J.Chem.Phys. 1993. V. 98 (12). P. 9544-9553.
15. Magne L., Coitout H., Cernogora G., Gousset G. Atomic oxygen recombination at the wall in a time afterglow // J.Phys.III France. 1993. V. 3. P. 1871-1889.
16. De Souza A.R., Mahlmann C.M., Muzart J.L., Speller C.V. Influence of nitrogen on the oxygen dissociation in DC discharge // J.Phys.D: J.Appl.Phys. 1993. V. 26. P. 2164-2167.
17. Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М. Наука.1980. 310 с.
18. Piper L.G. The excitation of O(¹S) in the reaction between N₂(A³Σ) and O(¹S) // J.Chem.Phys. 1982.V. 77(5). P.2373.-2777.
19. Guerra V., Loureiro J. Non-equilibrium coupled kinetics in stationary N₂- O₂ discharges // J.Phys.D: J.Appl.Phys.

УДК 541.124

А.В.Мещанов, А.Руссо, Ю.Рёпке, Ю.З.Ионих, Н.В.Чернышева. **Диодная лазерно-абсорбционная диагностика окислов азота NO и NO₂ в газоразрядной плазме и выяснение механизмов их образования.**

Проведены измерения концентрации NO и NO₂, образующихся в плазме тлеющего импульсно-периодического разряда низкого давления в воздухе при различных разрядных токах, длительностях импульсов и частотах их повторения. Обнаружено, что концентрация окислов азота определяется средним током разряда и слабо зависит от других параметров. Построена расчетная модель плазмохимических процессов в разряде, удовлетворительно описывающая полученные результаты. Согласно этой модели, основным механизмом образования NO является реакция, происходящая при взаимодействии метастабильной молекулы N₂(A³Σ_u⁺) с атомарым кислородом. Молекулы NO₂ получают при взаимодействии NO с озоном, образовавшимся в разряде или в послеразрядной зоне газового потока.

МЕЩАНОВ АЛЕКСАНДР ВИКТОРОВИЧ. Аспирант физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета. Окончил физический факультет СПбГУ в 2000 г. Область научных интересов — элементарные процессы в низкотемпературной плазме, оптические и зондовые методы диагностики плазмы, газовый разряд. Автор 12 печатных работ.

Тел.812-428-4470. E-mail: meschanov_m@mail.ru

РУССО АНТУАН (Rousseau Antoine). Доктор, профессор Политехнического Университета (l'École Polytechnique), Париж. Область научных интересов – физика газового разряда и ее приложения.

E-mail: antoine.rousseau@lptp.politechnique.fr

РЁПКЕ ЮРГЕН (Roepcke Jurgen). Доктор, зав.лабораторией Института низкотемпературной плазмы (Institut für Niedertemperatur-Plasmaphysik e.V. Greifswald), Грайфсвальд, Германия. Область научных интересов – физика газового разряда и ее приложения.

E-mail: roepcke@inp-greifswald.de

ИОНИХ ЮРИЙ ЗИНОВЬЕВИЧ. Профессор физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета. Окончил физический факультет Ленинградского гос. университета в 1964 г. Доктор физико-математических наук по специальностям «оптика» и «физика и химия плазмы» (1993 г.), профессор (1995 г.) Область научных интересов — элементарные процессы в низкотемпературной плазме, газовые лазеры, оптические методы диагностики плазмы, плазмохимия, газовый разряд. Автор 130 печатных работ. Член Научного Совета РАН по проблеме "Физика низкотемпературной плазмы".

Тел.812-428-4470. E-mail: ionikh@paloma.spbu.ru

ЧЕРНЫШЕВА НАИРА ВАСИЛЬЕВНА. Старший научный сотрудник НИИ физики Санкт-Петербургского государственного университета. Окончила физический факультет Ленинградского государственного университета. Кандидат физико-математических наук (1974 г.) Старший научный сотрудник (1981 г.) Область научных интересов – элементарные процессы в низкотемпературной плазме, оптические методы диагностики плазмы. Автор 75 печатных работ.

Тел. 812-428-4470. E-mail: ionikh@paloma.spbu.ru