



Общероссийский математический портал

А. А. Шепеленко, Н. В. Купряев, П. А. Михеев, Концентрация синглетного дельта-кислорода и основной процесс ее снижения в послесвечении разряда постоянного тока в высокоскоростном потоке кислорода, *ТВТ*, 2012, том 50, выпуск 1, 143–150

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.90

22 марта 2025 г., 00:29:44



УДК 537.525

## КОНЦЕНТРАЦИЯ СИНГЛЕТНОГО ДЕЛЬТА-КИСЛОРОДА И ОСНОВНОЙ ПРОЦЕСС ЕЕ СНИЖЕНИЯ В ПОСЛЕСВЕЧЕНИИ РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА В ВЫСОКОСКОРОСТНОМ ПОТОКЕ КИСЛОРОДА

© 2012 г. А. А. Шепеленко, Н. В. Купряев, П. А. Михеев

Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

Поступила в редакцию 08.07.2010 г.

Концентрации молекул  $O_2(a^1\Delta)$ , образованных в разряде постоянного тока в потоке кислорода, измерены в различных сечениях канала течения газа после разряда. Показано, что уменьшение концентрации описывается действием процесса с квадратичной зависимостью скорости от концентрации молекул  $O_2(a^1\Delta)$ . Константа скорости такого процесса оценивается значением  $\sim 1 \times 10^{-31}$  см<sup>6</sup>/с. Рассматриваются возможные процессы. Главную роль, вероятно, играет трехчастичный процесс с участием в качестве второй частицы атома  $O(P)$ .

### ВВЕДЕНИЕ

Разряды, как средство получения молекул  $O_2(a^1\Delta)$  или, как часто называют, синглетного дельта-кислорода (СК), активно исследуются с начала 80-х годов [1]. Повышенный интерес вызывает задача получения СК с большими относительными концентрациями, достаточными для создания активной лазерной кислородно-йодной среды. Кислородно-йодные лазеры, в которых СК получается химическим способом, в последние десятилетия быстро развивались, они уже относятся к наиболее мощным и находят эффективное применение. При химическом способе получения СК исходные компоненты – это токсичные и химически агрессивные вещества. Привлекательным представляется создание кислородно-йодных лазеров, в которых получение СК осуществлялось бы разрядным способом, использующим более экологически безопасные вещества. Для этого необходимо найти способы увеличения концентраций СК, нарабатываемых в разрядах. Решению этой задачи посвящены многие работы.

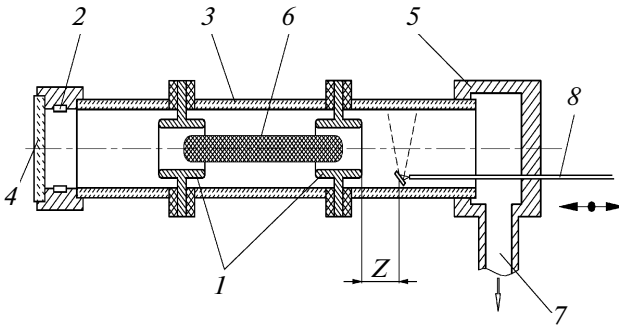
В исследованиях закономерностей получения СК в разрядах важной частью является построение теоретической модели плазмохимической кинетики, описывающей изменения компонентного состава разрядной плазмы и возбужденного газа после разряда. Моделирование становится качественно и количественно адекватным эксперименту, если оно учитывает все физические механизмы, определяющие концентрации интересующих компонентов. Модели плазмохимической кинетики в разрядах развиваются более двух десятилетий, но к настоящему времени расхождения с экспериментом по концентрациям  $N_\Delta$  молекул  $O_2(a^1\Delta)$  остаются значительными. Так, расчеты авторов давали значения  $N_\Delta$  в разряде постоянного

тока в 2–3 раза больше, чем в экспериментах [2, 3]. При этом учитывались все те из известных плазмохимических процессов, которые сколько-нибудь заметно влияют на концентрации СК в разряде. Модель, в частности, включала все процессы из работ [3–5] и ряда других, учитывала кинетику электронов через расчеты констант скоростей на основе решения уравнения Больцмана. Учитывались также результаты эксперимента по основным характеристикам плазмы – параметру  $E/N$  и температуре газа. Расхождения результатов эксперимента и моделирования говорили о том, что какие-то процессы, вызывающие гибель молекул  $O_2(a^1\Delta)$ , в реальности действуют, но в моделях отсутствуют.

Один из процессов, вызывающий высокие скорости гибели молекул  $O_2(a^1\Delta)$ , предлагался в [6]:

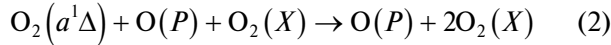


Предположив, что действует такой процесс, авторы [6] улучшили согласие расчетов и эксперимента по концентрациям озона в разряде, контролируемом электронным пучком. При этом для константы скорости процесса бралось значение  $k_1 = 1 \times 10^{-31}$  см<sup>6</sup>/с. Этот процесс рекомендован и в книге [7] как существенный для образования озона в разрядных озонаторах. В [3–5] и в других работах, моделирующих наработку СК в разрядах, процесс (1) не учитывался. Моделирование авторов настоящей работы показало, что включение этого процесса значительно улучшает согласие расчетных концентраций СК с результатами экспериментов работы [2]. Намного лучше модель, включающая процесс (1), описывает и концентрации СК, найденные в экспериментах с разрядом постоянного тока в высокоскоростном сильно закрученном потоке кислорода [8].



**Рис. 1.** Схема разрядной камеры и канала течения газа после разряда: 1 – электроды, 2 – сопловые отверстия для ввода газа, 3 – кварцевая трубка, 4 – смотровое окно, 5 – корпусной узел поворота потока, 6 – область разряда, 7 – откатка, 8 – световод, перемещаемый вдоль течения газа по координате  $z$ .

Другой трехчастичный процесс



привлекался в работе [9] для объяснения концентраций молекул  $\text{O}_2(a^1\Delta)$  в разряде постоянного тока. Константа скорости оценивалась величинами  $\sim 10^{-31}$  см<sup>6</sup>/с в работе [9] и  $\sim 10^{-32}$  см<sup>6</sup>/с в работах [10] и [11] той же группы. Эти значения были получены из оценок и подбором, дающим согласие расчетных концентраций молекул  $\text{O}_2(a^1\Delta)$  и результатов эксперимента.

Процессы (1) и (2) должны действовать как в объеме разрядной плазмы, так и в разрядном послесвечении. При разряде в потоке газа они должны вызывать спад концентрации  $N_\Delta$  в газодинамическом канале после разрядной области. Процесс (1) дает квадратичную зависимость скорости гибели молекул  $\text{O}_2(a^1\Delta)$  от их концентрации  $N_\Delta$ , в силу чего скорость спада при тчении газа после разряда должна быть наибольшей на участке вблизи разряда. Процесс (2) формально дает скорость гибели, пропорциональную первой степени концентрации молекул  $N_\Delta$ , но она зависит также и от концентрации в газе атомарного кислорода  $N_{\text{O}}$ .

Предположение о действии процесса (1) можно проверить по экспериментальным зависимостям  $N_\Delta$  от координаты вдоль течения газа. Участок течения вблизи разряда при этом является наиболее показательным, на нем, в силу квадратичной зависимости от  $N_\Delta$ , скорости снижения концентраций должны быть наиболее высокими. Процесс (1) дает характерное время снижения концентрации  $\tau_\Delta = (k_1 N_x^2 Y_\Delta)^{-1}$ , например,  $\sim 5 \times 10^{-3}$  с и  $\sim 2 \times 10^{-3}$  с при относительной концентрации СК  $Y_\Delta = N_\Delta / N_x = 0.05$  и  $0.1$  соответственно, если давление кислорода 6 Тор, концентрация молекул кислорода  $N_x = 2 \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Концентрации  $\text{O}_2(a^1\Delta)$  измерялись в

послесвечении разряда в потоке газа [4]. Наименьшее время транспорта, заданное параметрами потока и расстоянием до ближайшей к разряду точки измерений, в работе [4] составляло  $1.5 \times 10^{-3}$  с при давлении 10 Тор, СК создавался ВЧ-разрядом.

В данной работе представляются результаты измерений концентрации  $\text{O}_2(a^1\Delta)$  в продуктах разряда постоянного тока в высокоскоростном потоке кислорода. Целью было получение в эксперименте зависимостей концентраций  $\text{O}_2(a^1\Delta)$  от координаты вдоль потока в потоковом послесвечении вблизи разрядной области; сопоставление этих зависимостей с расчетными для процесса (1), а также для процесса (2); определение характерного значения константы скорости.

## ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Схема устройства разрядной камеры и прилегающих к ней участков газодинамического канала показана на рис. 1. Разряд постоянного тока в потоке кислорода создавался в разрядной трубке диаметром 3 см. Охлаждаемые водой электроды из меди имели форму полых цилиндров с внутренними рабочими поверхностями диаметром 1.8 см. Межэлектродное расстояние составляло 7 или 4.5 см. Разряд создавался в потоке кислорода при давлении  $P = 6$  и 10 Тор. Давление измерялось в точке канала ниже участка регистрации. Расход варьировался, наибольший составлял 3.3 ммоль/с при  $P = 6$  Тор и 5 ммоль/с при  $P = 10$  Тор. Средняя скорость потока вдоль оси трубы при наибольшем расходе была 13 м/с, при этом время транспорта газа через область разряда составляло  $\approx 6$  мс. Полярность электродов относительно направления течения газа можно было переключать. Изучалась как неконтрагированная, так и слабо контрагированная форма разряда. Токи разряда составляли 100–600 мА, напряжение разряда, например, при давлении 6 Тор – от 600 до 800 В.

Концентрация молекул  $\text{O}_2(a^1\Delta)$  измерялась по интенсивности эмиссионного излучения на длине волны 1268 нм. Световой поток отбирался с помощью световода, световой диаметр которого составлял 0.8 мм, числовая апертура – 0.24 рад. Излучение, испускаемое под прямым углом к течению газа, направлялось на входной торец световода с помощью зеркала. Область конусообразной формы, из которой собиралось излучение, имела диаметры сечения 0.8 и 8 мм на приемном торце световода и на дальней стенке канала соответственно. Излучение из световода направлялось в монохроматор, после которого фокусировалось на приемную площадку ИК-фотодиода. Регистрировалась интегральная интенсивность излучения в полосе шириной 24 нм. Зеркальце и приемный торец световода, как единый узел, перемещались вдоль направления течения газа на 8 см, измерения

проводились в точках с шагом 1 или 0.5 см. Ближайшая к разряду точка диагностики находилась на расстоянии 1 см от кромки нижнего по потоку электрода. При максимальном расходе газа эта координата соответствовала транспортному времени от нижнего конца электрода  $\approx 0.8$  мс (без учета ускорения газа нагревом в разряде).

При анализе и интерпретации зависимостей использовались также результаты измерения температуры газа  $T_g$ . Значения  $T_g$  были получены для нескольких токов измерениями по разрешенным вращательным спектрам перехода  $O_2(b^1\Sigma) \rightarrow O_2(X)$ . Кроме того,  $T_g$  были измерены также с помощью термопары, в пределах погрешностей они совпадали с полученными по вращательным спектрам. Эти величины служили опорными значениями в расчетах по определению  $T_g$  в различных точках по координате и при различных рассматриваемых режимах по расходам газа и токам разряда. На участке канала, где проводились измерения, диапазон температур  $T_g$  составлял 350–700 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 2 приведены результаты измерений концентрации  $N_\Delta$  при давлении 6 Тор и ряде значений расходов при фиксированном токе разряда. Нижний по потоку электрод был включен катодом. Как видно из рис. 2, даже при максимальном расходе 3.3 ммоль/с наблюдалось снижение  $N_\Delta$ . Усредненные за время 2–3 мин значения показывают при этом расходе снижение концентрации примерно на 6% от ближайшего к разряду сечения до нижнего сечения на расстоянии 5 см, время транспорта газа между которыми  $\approx 2$  мс. Такая величина снижения  $N_\Delta$  была на уровне случайного разброса сигнала (приведен на рис. 2). Этот разброс составлял  $\pm 8\%$  и был обусловлен в основном шумами фотоприемника и, кроме того, небольшими ( $\sim 1\%$ ) изменениями тока разряда, вызываемыми, вероятно, нестабильностями расхода газа. Указанное время транспорта рассчитано с учетом изменения скорости газа из-за его нагрева в разряде. Без разряда время транспорта газа между крайними точками равно примерно 3 мс.

Как видно из рис. 2, при расходах, сниженных от наибольшего в 2.5 раза и в 7 раз, относительное снижение концентрации на этих же расстояниях составляло  $\approx 26\%$  и  $33\%$  соответственно. При наименьшем расходе 0.48 ммоль/с время транспорта между крайними точками составляло 15 мс.

Решение уравнения, описывающего изменение концентрации  $N_\Delta$  при действии процесса (1), трудно записать в форме

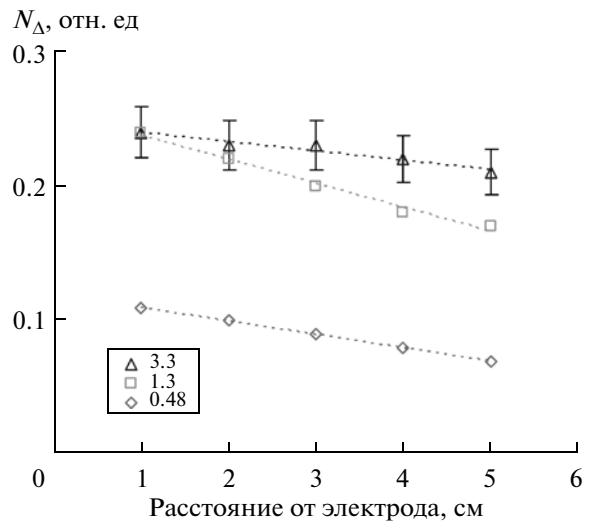


Рис. 2. Изменение концентрации молекул  $O_2(a^1\Delta)$  вдоль потока газа, вытекающего из области разряда. Разряд в кислороде при давлении 6 Тор и расходах, указанных на графике в ммоль/с. Диаметр трубки – 3 см, расстояние между электродами – 7 см. Течение газа от анода к катоду. Ток разряда – 490 мА.

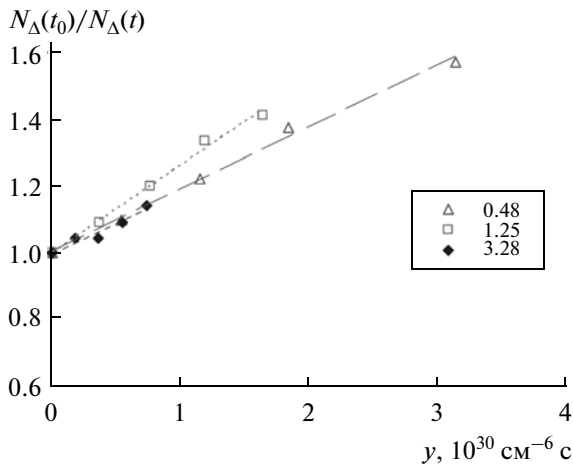
$$\frac{N_\Delta(t_0)}{N_\Delta(t)} = 1 + k_1 N_\Delta(t_0) \int_{t_0}^t N_x(t) dt, \quad (3)$$

где  $N_\Delta(t)$  и  $N_\Delta(t_0)$  – концентрации молекул  $O_2(a^1\Delta)$  в текущем и в произвольном начальном (здесь с координатой 1 см) сечениях,  $N_x$  – концентрация молекул  $O(X)$ ,  $t_0$  и  $t$  – время транспорта газа от конца разрядной области до начального и до текущего сечений. По выражению (3) должна быть линейной зависимость величины  $1/N_\Delta(t)$  от параметра

$$y = N_\Delta(t_0) \int_{t_0}^t N_x(t) dt,$$

который пропорционален времени транспорта газа между сечениями  $t-t_0$ , но учитывает и изменение на этом пути концентрации  $N_x$ . Представление данных на графике в виде зависимости  $1/N_\Delta(t)$  от  $y$  позволяет видеть, в какой степени характер снижения концентрации соответствует процессу с квадратичной зависимостью скорости от концентрации  $N_\Delta$ . Для данных рис. 2 зависимости величины  $N_\Delta(t_0)/N_\Delta(t)$  от параметра  $y$  показаны на рис. 3.

Величина  $y$  при этом рассчитывалась с учетом того, что концентрация  $N_x$ , скорость газа и, как следствие, время  $t-t_0$  на участке измерения заметно изменяются из-за температуры газа  $T_g$ . Температура  $T_g$ , возрастающая из-за тепловыделения в разряде, достигает наибольшего значения в сечении, ближайшем к разрядной области, и в дальнейшем при течении газа после разряда снижается благодаря передаче тепла к стенкам. Величины  $T_g$

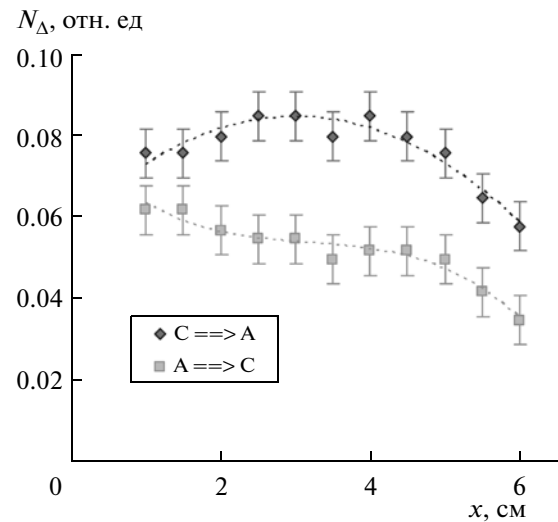


**Рис. 3.** Обратная величина концентрации молекул  $O_2(a^1\Delta)$  в зависимости от параметра  $y = N_{\Delta}(t_0) \int_{t_0}^t N_x(t) dt$  по данным рис. 2.

были измерены при наибольшем расходе, но на участке канала ниже по потоку, чем участок, представленный на рис. 3. С учетом этих значений  $T_g$  рассчитывался параметр — идущая на нагрев газа доля от мощности, вкладываемой в положительный столб разряда. И затем с помощью этого параметра определялись  $T_g$  для всех сечений при различных расходах газа и токах разряда. Мощность, вкладываемая в положительный столб, находилась путем вычитания мощности, выделяемой в приэлектродных областях, из полной мощности, вкладываемой в разряд. Сумма катодного и анодного падений напряжения принималась равной 320 В. Обусловленные принятыми допущениями погрешности получаемых значений  $T_g$  по оценкам не превышали 10–15 К.

Температура  $T_g$  в начальном сечении с координатой 1 см по результатам таких расчетов составляла, например,  $380 \pm 15$  К при наибольшем расходе. В вариантах с расходами 1.25 ммоль/с и 0.48 ммоль/с значения  $T_g$  в этом сечении составляли соответственно 430 К и 385 К. Температура  $T_g$ , как видим, сложным образом зависит от расхода газа. При уменьшении расхода увеличивается удельный энерговклад, что дает повышение  $T_g$  на выходе из разряда, но увеличивается и время течения газа в канале после разряда, за которое  $T_g$  снижается теплопередачей к стенке.

Как видно из рис. 3, полученные данные удовлетворительно соответствуют линейной зависимости  $1/N_{\Delta}(t)$  от  $y$ . Углы наклона аппроксимирующих прямых, определяющие величину константы скорости процесса (1), по результатам для различных расходов при фиксированном токе разряда различаются менее чем в полтора раза. Такие вари-



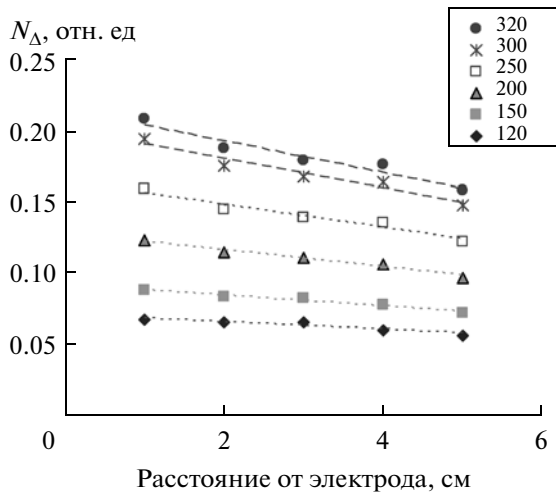
**Рис. 4.** Концентрации молекул  $O_2(a^1\Delta)$  по координате вдоль потока при двух включениях полярности разряда относительно направления течения газа. Расстояние между электродами — 4.5 см, кислород при давлении 6 Тор, расход — 3.3 ммоль/с. Ток разряда — 490 мА, напряжение — 540 В при течении от катода к аноду  $C \rightarrow A$  и 500 В — при  $A \rightarrow C$ .

ации могут быть вызваны погрешностями измерений, обусловленных в основном шумами фотодетектора. Но не исключено и изменение самой константы скорости, вызываемое действием некоторых факторов, в частности влиянием на нее температуры.

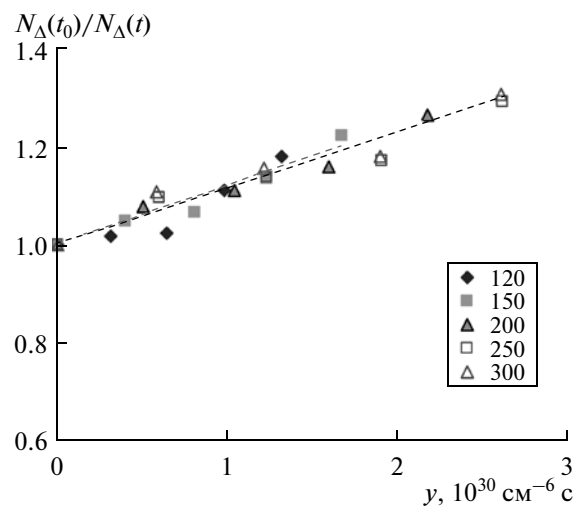
Другая серия измерений, результаты которых показаны на рис. 4, была проведена при измененном на 4.5 см межэлектродном расстоянии и обоих возможных вариантах включения полярности разряда.

При включении нижнего электрода катодом результаты показали аналогичные рис. 2 зависимости. Измерения проводились, в отличие от показанных на рис. 2, с шагом по координате 0.5 см. При этом, как можно видеть на рис. 4, на ближайшем к разряду участке от 1 см до 3 см проявлялась несколько меньшая скорость снижения концентрации СК, чем при больших координатах. Это объясняется частично тем, что по мере движения газа снижается его температура, как следствие, падает скорость течения и увеличивается время течения между точками с равными интервалами по координате. Углы наклона зависимостей, подобных показанным на рис. 3, имели те же значения в пределах погрешностей экспериментальных данных и расчетных величин  $T_g$ .

Измерения при противоположном включении полярности электродов, т.е. при течении газа от катода к аноду, показали (см. рис. 4) небольшое, на 10%, возрастание концентрации СК на участке от 1 см до 3 см. Это возрастание означает, что на начальном участке действует и некоторый механизм



**Рис. 5.** Концентрации молекул  $O_2(a^1\Delta)$  в зависимости от координаты вдоль потока газа при различных токах разряда (указаны в мА у точек). Давление — 6 Тор, расход — 0.77 ммоль/с, расстояние между электродами — 7 см. Поток от катода к аноду.



**Рис. 6.** Обратные величины концентрации молекул  $O_2(a^1\Delta)$  в зависимости от  $y$  (см. рис. 3) для условий рис. 5.

рождения молекул СК. Такое возрастание концентрации СК на ближайшем к разряду участке наблюдалось и в работе [12], где его механизм объяснялся действием процессов с участием колебательно возбужденных молекул озона. Объяснение механизма такого рождения не является задачей этой работы. Тем не менее отметим, что наработка молекул СК идет и в процессе взаимодействия атомов  $O$  с молекулами  $O_2(b^1\Sigma)$ . По расчетам авторов, при некоторых параметрах разряда для объяснения наблюдаемого возрастания  $N_\Delta$  этого процесса достаточно и не требуется привлечение предлагаемого в [12] механизма.

Результаты измерений концентрации  $N_\Delta$  по координате вдоль потока при различных токах разряда показаны на рис. 5. Указанные на нем значения  $N_\Delta$  найдены по линейным функциям, аппроксимирующим зависимости концентраций СК в фиксированном сечении от тока. Аппроксимации находились методом наименьших квадратов при числе точек более десяти для каждой такой зависимости. Поэтому каждая точка на графике рис. 6 показывает значение, усредняющее случайные отклонения  $\sim 10$  измерений. Все показанные на рис. 5 точки отвечали форме разряда до перехода в форму слабого контрагирования. Такой переход разряда и особенности формы разряда после него были описаны в [8].

На рис. 6 эти же данные, что и на рис. 5, представлены по выражению (3) в виде зависимости величин  $N_\Delta(t_0)/N_\Delta(t)$  от параметра  $y$ . При имеющейся точности экспериментальных данных здесь разброс величин угла наклона зависимости, как видим, небольшой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты эксперимента не исключают действия процесса (1), но они недостаточны для подтверждения его действия. Концентрации СК по мере удаления от разряда (рис. 2) уменьшаются так, что на рассмотренном участке скорости снижения изменяются не сильно. Тем не менее по характеру изменения вдоль течения они могут быть отнесены, как видно из рис. 3, к процессу гибели с квадратичной по  $N_\Delta$  зависимостью скорости.

Отметим, что здесь все измерения сделаны по интегральным по радиусу интенсивностям. Это не должно вносить значительных искажений, так как концентрации  $N_\Delta$  по радиусу обычно практически постоянны. Последнее обусловлено очень малыми потерями этих частиц на стенках, типичные значения вероятности тушения на стенках из кварца составляют  $\gamma_\Delta \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ .

Углы наклона графиков зависимостей  $1/N_\Delta$  от параметра  $y$  (рис. 3), определяющие константу скорости процесса (1), при различных расходах различаются менее чем в 1.5 раза. Взаиморасположение точек на графиках рис. 3 и рис. 6 не зависит от множителя  $m$ , который связывает измеренные в относительных единицах концентрации  $N_\Delta$  с их абсолютными значениями. Но для определения величины  $k_1$  по этим данным значение  $m$  необходимо. Определяющая значение  $m$  абсолютная калибровка концентраций  $N_\Delta$  была выполнена в наших предшествующих экспериментах [8], когда измерения проводились на участке канала ниже по потоку, чем участок, рассматриваемый здесь. Абсолютные значения  $N_\Delta$  по проведенным здесь измерениям можно получить экстраполяцией, используя полученную зависимость  $N_\Delta$  от  $x$ . Определенное таким методом значение калибровочного

множителя составляло  $m = 9 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}/\text{отн.ед}$  при его погрешности, по оценкам,  $\pm 30\%$ . Данные рис. 3 дают при этом значении  $m$  величину  $k_1$  от  $1.8 \times 10^{-31}$  до  $2.6 \times 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$ . Отметим, что другие известные процессы гибели молекул  $\text{O}_2(a^1\Delta)$  имеют, как показывают расчеты, суммарные скорости снижения концентраций СК не более 20% от найденных здесь. Если же определить значение  $k_1$ , принимая основой для определения  $m$  расчетную величину  $N_\Delta$ , причем по модели без учета процесса (1), то значение  $k_1$  получается в  $\sim 2$  раза меньшим, чем предполагаемое в [6] и в [7].

Результаты измерений при различных токах, показанные на рис. 5 и 6, при использовании множителя  $m$ , определенного экстраполяцией экспериментальных значений, дают величину  $k_1 = 1.1 \times 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$ . Это — средняя величина от пяти значений, полученных для различных токов, при этом полный разброс составляет  $\pm 0.07 \times 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$ . Отметим, что абсолютная величина  $k_1$  определена с указанной выше вероятной неточностью, обусловленной погрешностью множителя абсолютной калибровки  $m$ .

Расхождение с величинами, полученными по данным для фиксированного тока 490 мА (рис. 3), как видим, достигает двухкратного. Причина этого, очевидно, заключается в различии форм разряда. При всех токах, приведенных на рис. 5, разряд горит в однородной форме, тогда как при токе 490 мА (рис. 3) — в слабо контрагированной форме.

Результаты измерений можно сопоставить с данными работы [4], полученными при близких параметрах, но для ВЧ-разряда. Наиболее надежными, не зависящими от абсолютных калибровок концентраций  $N_\Delta$ , являются величины эффективной частоты потерь  $\nu_{ef}$ :

$$\frac{1}{N_\Delta} \frac{\partial N_\Delta}{\partial t} = -k_n N_n = -\nu_{ef},$$

где  $k_n$  — эффективная константа скорости процесса 2-го порядка, в котором вторым участником является неизвестная частица  $n$  с концентрацией  $N_n$ . По расчетам для 6 Тор и расхода 3.3 ммоль/с получаем  $\nu_{ef} \approx 75 \text{ с}^{-1}$ . Аналогично по данным из работы [4] для ВЧ-разряда при 10 Тор находим  $\nu_{ef} \approx 60 \text{ с}^{-1}$ . Как видим, значения оказываются близкими, тогда как здесь измерения проведены при меньшем в 1.5 раза давлении и при меньших временах транспорта газа от выхода из разрядной области до участка диагностики.

Как уже отмечалось, процесс (1) был предложен в [6] и принимался в [7]. Но, исходя из значений энтальпий, этот процесс не проходит по энергетическому балансу начальных и конечных продуктов. Энтальпия  $\text{O}_2$  при температуре 298 К составляет 0.09 эВ на молекулу, энтальпия электронно-возбужденной молекулы  $\text{O}_2(a^1\Delta)$  больше на 0.98 эВ,

энтальпия  $\text{O}_3$  — 1.607 эВ на молекулу [13]. Следовательно, для образования двух молекул  $\text{O}_3$  в процессе (1) недостаток энергии составляет 0.98 эВ. Тот же итог получаем, если рассмотрим процесс по стадиям. Первая стадия представляет процесс диссоциации одной молекулы  $\text{O}_2$  на два атома кислорода в основном состоянии  $\text{O}(P)$  с затратой энергии 5.16 эВ. На второй стадии образуются две молекулы  $\text{O}_3$  с высвобождаемой избыточной энергией 1.11 эВ на каждую молекулу.

Слабым “оправданием” гипотезы о действии процесса (1) может служить предположение, что это не накладывает жесткого запрета вследствие неточного знания колебательных состояний, участвующих в процессе частиц. Так, в случае участия в нем колебательно-возбужденных молекул с высокими уровнями возбуждения недостаток энергии мог бы покрываться за счет колебательной энергии. Сумма энергий исходных частиц достаточна также и в случае, если третья участвующая в процессе молекула находится не в основном состоянии  $\text{O}_2(X)$ , а в электронно-возбужденном состоянии. В частности, если она находится, так же как и первые две, в состоянии  $\text{O}_2(a^1\Delta)$  или в состоянии  $\text{O}_2(b^1\Sigma)$ , которые имеют более высокую энергию возбуждения. Но это тогда, по сути, другие процессы. В кинетике они могут обеспечить скорость намного меньше, вследствие того что концентрации молекул  $\text{O}_2(a^1\Delta)$  и  $\text{O}_2(b^1\Sigma)$  на порядки ниже, чем концентрации  $N_x$ .

Слабость предположения о существовании процесса (1) с указанной высокой константой скорости  $k_1$  показывает и другой аргумент. Если бы такой процесс существовал, то в химических генераторах большая часть нарабатываемого СК быстро превращалась бы в озон. Однако, как известно, такие генераторы успешно работают с концентрациями СК на выходе порядка  $10^{16}$ – $10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

По мнению авторов, гибель молекул  $\text{O}_2(a^1\Delta)$  с наблюдаемыми высокими скоростями, вероятно, определяется процессом (2). Существование такого процесса не вызывает сомнения. Он привлекался в работе [9] для объяснения низких концентраций  $N_\Delta$  в разрядном объеме и быстрого тушения, наблюдаемого в раннем послесвечении. Для константы скорости принималось значение  $k_2 = 5 \times 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$ . В работах той же группы позднее сообщалось, что лучшее согласование с экспериментом расчетных концентраций  $N_\Delta$  дают значения константы скорости  $k_2 = 1 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$  [10] и  $2 \times 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$  [11]. Недавно значение константы скорости  $k_2 = 1.1 \times 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$  при температуре газа 295 К было определено в экспериментах [14], где измерялись времена дезактивации молекул  $\text{O}_2(a^1\Delta)$  в присутствии атомов О и молекул  $\text{O}_2(X)$ .

Включение процесса (2) в модель плазмохимической кинетики влияет на концентрации молекул

$O_2(a^1\Delta)$  и качественно, и количественно подобно тому, как влияет процесс (1). То, что функциональная зависимость от  $N_\Delta$  скорости тушения молекул  $O_2(a^1\Delta)$  при действии процесса (2) близка к квадратичной, нетрудно объяснить. Определяемая процессом (2) скорость тушения частиц  $O_2(a^1\Delta)$  дается выражением

$$\frac{\partial N_\Delta}{\partial t} = -k_2 N_x N_O N_\Delta, \quad (4)$$

где  $N_O$  – концентрация атомов О. Примем во внимание вывод, который следует из анализа результатов экспериментов: концентрации  $N_O$  в разряде обычно близки по величине концентрациям  $N_\Delta$ . В продуктах разряда изменения  $N_\Delta$  и  $N_O$  происходят с качественно близкими зависимостями от координаты вдоль течения газа и от таких параметров разряда, как ток, давление, скорость газа. Если принимать, что приближенно выполняется условие  $N_O \approx C_{O/\Delta} N_\Delta$ , то по выражению (4) скорость гибели квадратично зависит от  $N_\Delta$ . Таким образом, согласие полученных здесь результатов измерений с квадратичной зависимостью скорости от  $N_\Delta$  вполне отвечает действию процесса (2). Этим процессом (2), вероятно, и объясняются наблюдаемые скорости снижения концентрации молекул  $O_2(a^1\Delta)$  по координате вдоль течения газа в канале.

Можно получить и оценку значения константы скорости  $k_2$  по представленным здесь результатам измерений. Необходимые для этого значения  $N_O$  оценим, приняв соотношение концентраций  $N_O$  и  $N_\Delta$  в разряде таким, как дают результаты экспериментов. По измерениям в работе [2] величина отношения  $C_{O/\Delta} = N_O/N_\Delta$  в разряде постоянного тока изменялась мало – от 0.6 до 1.4 – при изменении давлений в 3 раза и токов в 8 раз. Расчетное моделирование показывает, что в типичных условиях разрядов коэффициент  $C_{O/\Delta}$  изменяется мало при варьировании тока, давления, скорости и других параметров. Если принять приближение  $C_{O/\Delta} \approx 1$ , то для значения константы скорости получаем оценку  $k_2 = C_{O/\Delta} k_1 \approx 1 \times 10^{-31}$  см<sup>6</sup>/с. Как видим, это значение  $k_2$  практически совпадает с измеренным в [14].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально найдены концентрации молекул  $O_2(a^1\Delta)$ , образующихся в разряде постоянного тока в потоке кислорода, в зависимости от координаты вдоль газодинамического канала на участке после разряда. Давление кислорода составляло 6 Тор при изменении расходов от 3.3 до 0.48 ммоль/с, и время транспорта на участке диагностики изменялось при этом от  $\approx 0.5$  мс до 15 мс.

Результатами измерений показано, что снижение  $N_\Delta$  отвечает квадратичной зависимости скоро-

сти потерь от  $N_\Delta$ . Снижение качественно согласуется, в частности, с действием предложенного в работе [6] и рекомендуемого в книге [7] трехчастичного процесса гибели  $O_2(a^1\Delta) + O_2(a^1\Delta) + O_2 \rightarrow 2O_3$ . Значения константы скорости такого процесса  $k_1$  от  $1.8 \times 10^{-31}$  до  $2.6 \times 10^{-31}$  см<sup>6</sup>/с найдены из зависимостей концентраций СК в канале течения газа, полученных при варьировании расходов газа в 7 раз при фиксированном токе разряда 490 мА. Такой ток превышает величину, при которой разряд переходит в слабо контрагированную форму. По серии измерений для ряда токов, которые изменялись в  $\sim 3$  раза и отвечали форме разряда до перехода, найдено значение константы скорости процесса  $k_1 = 1.13 \times 10^{-31}$  см<sup>6</sup>/с.

Однако процесс (1) не отвечает балансу энергии начальных и конечных продуктов. Процесс такого типа мог бы, возможно, происходить, но лишь в случае участия в нем молекул в некоторых, предположительно колебательно-возбужденных, состояниях.

Наблюдаемое быстрое снижение концентраций СК при течении возбужденного газа после разряда, вероятно, вызывается действием трехчастичного процесса (2). Действием такого процесса можно объяснить и наблюдаемую квадратичную от  $N_\Delta$  зависимость скорости снижения концентраций СК. К такой зависимости приводит учет того, что в продуктах разряда близки по величине концентрации молекул  $O_2(a^1\Delta)$  и атомов кислорода  $O(P)$ . Отмечается, что изменения  $N_\Delta$  и  $N_O$  происходят с качественно близкими зависимостями от координаты вдоль течения газа и от таких параметров разряда, как ток, давление, скорость газа. В приближении, когда величина отношения концентраций  $C_{O/\Delta} = N_O/N_\Delta$  постоянна, процесс (2) дает тот же вид зависимости концентрации  $N_\Delta$  от времени течения газа после разряда, как и процесс (1). В таком приближении и при  $C_{O/\Delta} \approx 1$  получаем оценочное значение константы скорости  $k_2 = C_{O/\Delta} k_1 \approx 1 \times 10^{-31}$  см<sup>6</sup>/с.

Авторы благодарят А.Л. Петрова за полезные обсуждения, А.И. Воронова и Е.В. Фомина за помощь в эксперименте и в моделировании.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Велюхов Е.П., Клоповский К.С., Ковалёв А.С. и др. Возбуждение метастабильных состояний молекул кислорода в газовом разряде // ДАН СССР. 1983. Т. 273. № 3. С. 600.
2. Gousset G., Panafieu P., Touzeau M. et al. Experimental Study of a DC Oxygen Glow Discharge by VUV Absorption Spectroscopy // Plasma Chem. Plasma Proc. 1987. V. 7. № 4. P. 409.
3. Gousset G., Touzeau M., Vielle M., Ferreira C.M. Kinetic Model of a DC Oxygen Glow Discharge // Plasma Chem. Plasma Proc. 1991. V. 9. № 2. P. 189.



4. Клоповский К.С., Ковалев А.С., Лопачев Д.В. и др. О роли колебательно-возбужденного озона в образовании синглетного кислорода в кислородно-азотной плазме // Физика плазмы. 1992. Т. 18. Вып. 12. С. 1606.
5. Рыбкин В.В., Бессараб А.Б., Максимов А.И. Анализ источников нагрева газа в положительном столбе тлеющего разряда в кислороде // ТВТ. 1996. Т. 34. № 2. С. 181.
6. Bonnet J., Fournier G., Pigache D., Lecuiller M. Kinetics of Species Produced by an Electron-beam Controlled Discharge in Oxygen at Atmospheric Pressure // J. Physique – Letteres. 1980. V. 41. P. 477.
7. Лукин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: МГУ, 1998. С. 471.
8. Шепеленко А.А., Михеев П.А., Воронов А.И., Купряев Н.В. Синглетный дельта кислород в стационарном разряде в вихревом потоке кислорода. В кн.: Материалы по физике низкотемпературной плазмы. ФНТП-2001. Ч. 1. Петрозаводск, 2001. С. 216.
9. Иванов В.В., Клоповский К.С., Лопачев Д.В. et al. Самосогласованная численная модель разряда постоянного тока в кислороде. Препринт № 2000-16/620. М.: НИИЯФ МГУ, 2000.
10. Vasiljeva A.N., Klopovskiy K.S., Kovalev A.S. et al. On the Possibility of  $O_2(a^1\Delta_g)$  Production by a Non-Self-Sustained Discharge for Oxygen-Iodine Laser Pumping // J. Phys. D: Appl. Phys. 2004. V. 37. P. 2455.
11. Braginsky O.V., Kovalev A.S., Lopaev D.V. et al. Discharge Singlet Oxygen Generator for Oxygen-Iodine Laser: I. Experiments with rf Discharges at 13.56 and 81 MHz // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39. P. 5183.
12. Клоповский К.С., Ковалев А.С., Лопачев Д.В. и др. Новый механизм образования синглетного кислорода в процессах с участием электронно- и колебательно-возбужденных молекул озона // Физика плазмы. 1995. Т. 104. Вып. 4. С. 1080.
13. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1. Кн. 1, 2. М.: Наука, 1978.
14. Azyazov V.N., Kabir H.M., Heaven M.C. Observation of Fast  $O_2(a^1\Delta)$  Quenching in  $O/O_2/O_3$  System // Proc. SPIE. 2007. V. 6454. P. 64540K.