

Сибирское отделение Академии наук России
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ им. Г. И. Будкера

А. В. Аржанников, П. В. Петров, В. Ю. Политов

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ЭВОЛЮЦИИ ХИМИЧЕСКОГО
СОСТАВА АТМОСФЕРЫ
В УСЛОВИЯХ СВЧ-РАЗРЯДА

ИЯФ 99-87

Новосибирск
1999

**Компьютерное моделирование
эволюции химического состава атмосферы
в условиях СВЧ-разряда**

А.В. Аржанников, П.В. Петров*, В.Ю. Политов*
Институт ядерной физики, 630090 Новосибирск, Россия

Аннотация

Представлена модель СВЧ-разряда в азотно-кислородной смеси при атмосферном давлении, основу которой составляют уравнения кинетики для концентраций ионно-молекулярных компонент этой смеси совместно с уравнениями энергетического баланса. На базе этой модели создана компьютерная программа, с помощью которой в локальной постановке исследована временная эволюция концентраций окислов азота и озона в условиях СВЧ-пробоя воздуха на различных высотах над земной поверхностью. По результатам моделирования найдены значения плотности воздуха, при которых отношение нарабатываемых концентраций озона и оксидов максимально.

**Computer simulations of time behaviour of chemical composition
of the atmosphere at microwave discharge**

A. V. Arzhannikov, P. V. Petrov, V. Yu. Politov

Abstract

Local analytical model for high power microwave discharge in air at various pressures is presented. On the base of the model we put equations for kinetic behaviour of ion and molecular densities and equations for energy balance. Computer code using this model was created to describe time behaviour of density of nitrogen oxides and ozone at the microwave discharge in the Earth atmosphere for various heights. As a result of the computer simulations, the optimal height on the Earth surface for production additional ozone by 4-mm wave discharge was determined.

*ВНИИТФ, Снежинск, а.я. 245.

1. Введение

Развитие СВЧ-электроники и техники генерации мощного электромагнитного излучения СВЧ-диапазона привело к появлению большого числа идей и предложений, связанных с использованием мощного микроволнового излучения для решения ряда актуальных проблем энергетики, радиосвязи, плазмохимии и экологии. К числу подобных идей относятся: транспортировка энергии потоком мощного электромагнитного излучения по трассе космос – поверхность Земли, создание в атмосфере Земли искусственно ионизированных областей (ИИО) с целью ретрансляции волн на большие расстояния, очистка атмосферы от фреонов, разрушающих озон, генерация дополнительного количества озона для заполнения озоновых дыр и т.д. Все эти проекты, так или иначе, связаны с прохождением микроволнового излучения через нижние слои атмосферы и его взаимодействием с молекулами газов, входящих в ее состав. Прохождение мощного электромагнитного излучения может инициировать различные плазмо-химические процессы, в частности, процесс лавинообразной ионизации, приводящий к возникновению ИИО. Учитывая тот факт, что современный уровень техники не препятствует реализации такого рода экспериментов в глобальном масштабе, весьма актуальными становятся теоретический анализ основных свойств развивающихся в атмосфере СВЧ-разрядов и, что более важно, оценка возможных последствий их воздействия на состояние воздушной среды и озонового слоя.

В последнее десятилетие проблемы, связанные с воздействием на атмосферу мощного СВЧ-излучения, стали предметом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований. Довольно обширные исследования на эту тему проведены, например, в серии работ, выполненных в ИОФАН [1-5]. Однако выводы, которые следуют из отмеченных публикаций, не являются однозначными. Причины этого кроются, с одной

стороны, в неполноте экспериментальной информации, а с другой стороны, в несовершенстве физико-математических моделей, описывающих электро динамику и кинетику СВЧ-разрядов в атмосфере.

В настоящей работе нами сформулирована модель СВЧ-разряда, в которой реализуется совместное решение кинетических уравнений для компонент воздушной смеси с уравнением энергобаланса, которое определяет поведение температуры электронной и молекулярной составляющих частично ионизированной среды. Эта модель используется для изучения процесса наработки озона с целью восстановления его равновесного содержания в озоновом слое Земли, что обсуждалось ранее авторами работ [1-4]. В ходе описываемых здесь модельных расчетов мы ориентировались на известные данные по химическому составу атмосферы, согласно которым (см., например, [6]) озоновый слой простирается над поверхностью земли на высотах от 15 км до 50 км, а концентрация озона на этих высотах меняется в пределах от 10^{11} см^{-3} до 10^{13} см^{-3} , соответственно.

2. Модель СВЧ-разряда

Уравнения, описывающие модель СВЧ-разряда, можно разделить на две основные системы. В первой, на основе кинетического уравнения для функции распределения свободных электронов по энергии $f(\epsilon)$ в поле монохроматической СВЧ-волны определяются скорости ионизации, диссоциации и возбуждения молекул O_2 , N_2 , а также находится электронная температура в зависимости от напряженности электрического поля волны E_0 . Во второй, по рассчитанным скоростям реакций решаются уравнения кинетики совместно с уравнением энергобаланса частично ионизированной атмосферы.

Решение уравнения Больцмана с учетом упругих и неупругих столкновений электронов с молекулами можно искать в рамках Р1-приближения [7], где оно имеет вид:

$$\frac{\partial f(\epsilon)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left(\frac{e^2 E_0^2}{3m_e} \frac{v_{em} \epsilon^{3/2}}{\omega^2 + v_{em}^2} \frac{\partial}{\partial \epsilon} (f(\epsilon) / \sqrt{\epsilon}) + \frac{2m}{M_m} \epsilon v_{em} f(\epsilon) \right) + \sum_v S_v + \sum_j S_{ej} + \sum_i S_i. \quad (1)$$

Здесь ω – частота СВЧ-волны, m_e , M_m – электронная и молекулярная массы, e – заряд электрона, ν_{em} – частота упругих столкновений электронов с молекулами, S_e , S_v , S_i – слагаемые, связанные с возбуждением электронных и колебательных уровней молекул, а также с их ионизацией, соответственно.

Значение электрического поля E_0 , строго говоря, должно определяться из решения электродинамической задачи о распространении СВЧ-волны в неоднородной плазменной среде. Однако, если не интересоваться пространственной динамикой разряда, это значение можно считать просто параметром задачи. Такой подход вполне оправдан для анализа локальной кинетики инициируемых в разряде плазмо-химических процессов.

Детализируем теперь слагаемые в (1), связанные с различными электронно-молекулярными взаимодействиями. В области небольших значений энергий электронов $\epsilon < 30$ эВ, типичных для СВЧ-разрядов, транспортное сечение упругих столкновений с доминирующими в воздухе молекулами азота практически не зависит от энергии электронов и имеет значение $\sigma_{eH_2} \approx 4 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. По этой причине, выражение для частоты упругих столкновений в единицах $[\text{с}^{-1}]$ можно записать в следующем виде:

$$\nu_{em} = 4 \cdot 10^{-8} n_m \sqrt{\epsilon}, \quad (2)$$

где энергия ϵ выражается в [эВ], а концентрация молекул n_m – в $[\text{см}^{-3}]$.

Вклады от неупругих процессов можно представить в виде:

$$\begin{aligned} S_{ej}(\epsilon) + S_v(\epsilon) &= -f(\epsilon) (\nu_{ej}(\epsilon) + \nu_v(\epsilon)) \\ &\quad + \nu_{ej}(\epsilon + \epsilon_j) f(\epsilon + \epsilon_j) + \nu_v(\epsilon + \epsilon_v) f(\epsilon + \epsilon_v), \\ S_i(\epsilon) &= -f(\epsilon) \nu_i(\epsilon) + 2 \int_{\epsilon + \epsilon_i}^{\infty} d\epsilon' f(\epsilon') \nu_i(\epsilon') / (\epsilon' - \epsilon_i), \end{aligned} \quad (3)$$

где ν_{ej} , ν_v , ν_j – частоты возбуждения электронных и колебательных уровней молекул, а также ионизации молекулярных состояний. Частоты выражаются через известные (в основном из эксперимента) сечения процессов: $\nu_{ej, v, i} = n_m \sqrt{2\epsilon / m_e} \sigma_{ej, v, i}$. Наиболее важные для формирования функции $f(\epsilon)$ сечения приводятся ниже в таблицах 1-4 (по данным [7 8]).

Табл.1. Сечения возбуждения первых трех колебательных уровней основного состояния молекулы N₂ в единицах 10⁻¹⁶см²

ε (эВ)	1	1.5	1/75	2	2.15	2.25	2.5	2.6	2.75	3	3.5
σ _{v=1}	0	0.1	0.18	1.5	0.4	1.4	0.55	1	0.5	0.35	0
σ _{v=2}	0	0	0	1.1	0.5	0.2	0.8	0.1	0.4	0.35	0
σ _{v=3}	0	0	0	0.6	0.8	0.4	0.3	0.4	0.1	0.1	0

Табл.2. Сечения возбуждения метастабильных возбужденных электронных состояний молекулы N₂ в единицах 10⁻¹⁶см²

ε(эВ)	6.2	8.4	10.5	13	14.5	17	20	25
σ(A ³ Σ _u ⁺)	0	0.35	0.52	0.37	0.3	0.18	0.15	0.1
σ(a ¹ Σ _u ⁻)	0	0	0.12	0.21	0.3	0.35	0.3	0.28
σ(C ³ Π _u)	0	0	0	0.37	0.4	0.2	0.18	0.12

Табл.3. Сечение диссоциативного прилипания электрона к молекуле O₂ в ед. 10⁻¹⁶см²

ε(эВ)	4	5	6	6.5	7	8	9	10
σ(e+O ₂)	0	0.001	0.006	0.012	0.01	0.006	0.003	0

Табл.4. Сечения диссоциации молекул N₂, O₂ электронным ударом в ед. 10⁻¹⁶см²

ε(эВ)	5.5	8	9.7	10.5	15	20	26	35
σ _{дисс} (N ₂)	0	0	0	0.1	0.3	0.8	1.2	1.4
σ _{дисс} (O ₂)	0	0.3	0.5	0.8	1.2	1.5	1.7	1.9

Для сечений ионизации молекул азота и кислорода в областях выше пороговых значений можно использовать интерполяционные формулы:

$$\sigma_i(N_2)=0.085 \cdot 10^{-16}(\epsilon - 15.6)\text{см}^2, \quad \sigma_i(O_2)=0.068 \cdot 10^{-16}(\epsilon - 12.2)\text{см}^2,$$

которые справедливы вплоть до энергий ~50 эВ.

При известной функции распределения $f(\epsilon)$ скорости кинетических процессов с участием свободных электронов определяются путем усреднения соответствующих сечений по этой функции распределения:

$$\int d\epsilon \sqrt{2\epsilon/m} \sigma(\epsilon) f(\epsilon).$$

Применительно к воздушной смеси в разработанной нами модели кинетики на сегодняшний день учитывается целый набор нейтральных и однократно заряженных компонент атмосферы. Этот набор включает компоненты, состоящие из:

атомов кислорода (используются общепринятые обозначения атомных и молекулярных термов):

$O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ – электронно-возбужденные метастабильные состояния,

$O_{2\nu}(X^3\Sigma_g^-)$, $\nu = 0, 1, 2, 3$ – возбужденные колебательные уровни основного молекулярного состояния,

$O(^3P)$, $O(^1S)$, $O(^1D)$ – основное и первые возбужденные уровни атомарного кислорода,

O_3 – озон,

O^+ , O_2^+ , O_3^+ , O_4^+ – положительные ионы,

O^- , O_2^- , O_3^- , O_4^- – отрицательные ионы.

атомов азота (аналогичные по смыслу кислородным компонентам):

$N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(C^3\Pi_u)$, $N_2(a^1\Sigma_u^-)$,

$N_{2\nu}(X^3\Sigma_g^+)$, ($\nu = 0, 1, 2, 3$),

$N(^4S)$, $N(^2P)$, $N(^2D)$,

N_4 , N^+ , N_2^+ , N_4^+ .

а также совокупности обоих атомов:

NO , N_2O , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , NO^+ , N_2O^+ , NO_2^+ , NO^- , N_2O^- , NO_2^- , NO_3^- .

Предполагается, что указанные компоненты могут участвовать в реакциях следующих типов:

- ионизация электронным ударом (рекомбинация);
- возбуждение электронных и колебательных состояний атомов и молекул (девозбуждение);
- ассоциативная ионизация (диссоциативная рекомбинация);

- прилипание электрона к нейтралам (ионизация отрицательных ионов);
- ионно-молекулярные реакции; рекомбинация положительных и отрицательных ионов; химические реакции между нейтральными компонентами.

В общем виде систему кинетических уравнений для смеси, состоящей из K компонент, можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = -n_k \sum_j W_j(k) + \sum_j B_j(k), \quad k = 1 \dots K. \quad (4)$$

Здесь n_k - концентрация k -ой компоненты, \sum_j - суммы по прямым и обратным реакциям, в которых участвует данный k -ый компонент плазмы. Слагаемые в этих суммах определяются из следующих выражений:

$$W_j(k) = w_j \prod_{q=1}^{Q_j(k)} n_q, \quad B_j(k) = b_j \prod_{q=1}^{P_j(k)} n_q. \quad (5)$$

(direct) (inverse)

Если в j -ой реакции участвуют свободные электроны, то одно из значений n_q в этом выражении равно n_e , где $n_e = \sum_{q^1} n_{q^1}^+ - \sum_{q^2} n_{q^2}^-$ - концентрация свободных электронов, которая определяется как разность суммарных концентраций положительных и отрицательных ионов.

В выражениях (5) буквами w_j , b_j обозначены константы прямой и обратной реакций, в которых возрастает или уменьшается концентрация k -ой компоненты. В данной модели они выражаются как функции либо электронной T_e , либо молекулярной T_m температур с помощью 4-х параметрической формулы:

$$w_j, b_j = R_0 \cdot T^\alpha e^{-\varepsilon/T^\beta}, \quad (6)$$

где $T=T_e$, либо $T=T_m$.

Набор параметров $(R_0, \alpha, \beta, \varepsilon)_j$ для каждой плазмохимической реакции хранится в специализированной базе данных, с помощью которой производится формирование конкретной системы уравнений (4) для той или иной задачи (в конкретном случае, когда $\beta_j = 1$, ε_j представляет собой энергию активации). В газовых средах имеет смысл учитывать реакции только первого и второго порядков по концентрациям реагирующих компонент. Соответственно, $Q_j(k) = 1, 2$, $P_j(k) = 2, 3$.

Чтобы правильно передать динамику ионизации, диссоциации и возбуждения, систему уравнений (4) - (6) необходимо решать совместно с уравнениями, описывающими поведения температур T_e , T_m во времени. При этом уравнение для электронной температуры T_e , которая получается в результате усреднения по функции распределения $f(\epsilon)$, должно учитывать вклады от всех неупругих процессов.

$$\frac{\partial \left(\frac{3}{2} n_e T_e + \sum_{k,j} n_k \epsilon_j \right)}{\partial t} = n_e \frac{e^2 E_0^2}{2(\omega^2 + \bar{v}_{em}^2) m_e} \bar{v}_{em} - \frac{3m_e}{M_m} n_e \bar{v}_{em} (T_e - T_m), \quad (7)$$

$$\frac{3}{2} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{3m_e}{M_m} n_e \bar{v}_{em} (T_e - T_m) + \sum_v n_v \sum_{u < v} \nu_{uv} \epsilon_{uv}. \quad (8)$$

Сумма в правой части уравнения для T_m означает нагрев молекул в процессах VV и VT – релаксации, когда происходит тушение возбужденных колебательных состояний O_2 и N_2 ; ν_{uv} – частота событий процесса тушения, ϵ_{uv} – энергия, выделяющаяся в акте тушения.

3. Результаты компьютерного моделирования

3.1. Моделирование поведения электронной функции распределения

На первом этапе моделирования исследовалось поведение функции распределения свободных электронов, генерируемых при ионизации составляющих воздух газов в процессе СВЧ-нагрева рассматриваемой области. Путем варьирования напряженности поля ЭМ-волны E_0 , вначале находилась ее величина, при которой начинается экспоненциальное нарастание во времени для решения уравнения (1). Эту величину мы определяем как поле ВЧ-пробоя. Естественным критерием возникновения электронной лавины в данном случае является превышение средней частоты ионизации молекул воздуха ν_i над частотой диссоциативного прилипания электронов к молекулам O_2 ν_{at} (диффузионные потери электронов, важные в лабораторных экспериментах, пренебрежимо малы в случае свободно локализованных разрядов в атмосфере).

Зависимости порогового значения электрического поля волны, необходимого для пробоя воздуха, от полной концентрации молекул n_m , полученные в ходе компьютерного моделирования, приведены на рис.1 для

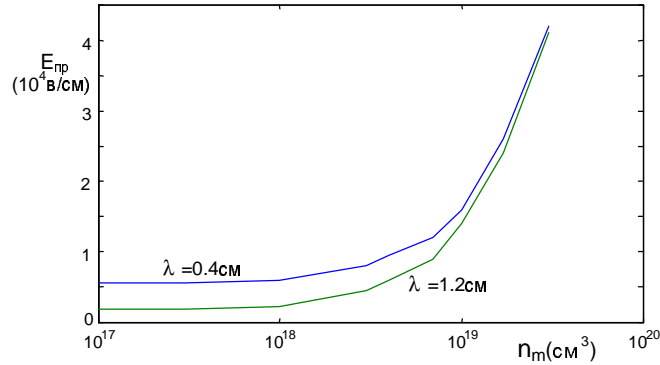


Рис. 1 Зависимость пороговой напряженности электрического поля для СВЧ-пробоя в воздухе от его плотности для двух значений длины волны электромагнитного излучения.

двух значений длин волн $\lambda = 0.4$ см и $\lambda = 1.2$ см. Они хорошо согласуются с интерполяционной формулой, приведенной в монографии [5]:

$$E_{np} \cong 10^{-15} n_m \sqrt{1 + \omega^2 / \bar{v}_{em}^2}. \quad (9)$$

Здесь \bar{v}_{em} – это значение v_{em} , которое вычислено по средней энергии свободных электронов, совпадающей с их температурой T_e . Из формулы (9), в частности, следует, что при характерном для СВЧ-разряда в атмосфере соотношении $\bar{v}_{em} \ll \omega$, пороговое поле волны обратно пропорциональным образом зависит от длины волны излучения: $E_{np} \sim 1/\lambda$.

Вид функции распределения электронов по энергиям $f(\epsilon)$ приведен на рис.2 для двух значений длины волны: $\lambda=0.4$ см и $\lambda=1.2$ см при значениях напряженности поля ЭМ-волны близких к пробойному для характерной плотности газа $n_m=10^{18}$ см⁻³. Там же, приведены максвелловские функции распределения электронов, которые построены по расчетным значениям температуры T_e . Из рисунка видно, что функции распределения $f(\epsilon)$, полученные в ходе компьютерного моделирования, неплохо совпадают с их максвелловским представлением. Это позволяет выразить скорость процессов ионизации, диссоциации и возбуждения в виде функции температуры электронов, а не поля волны E_0 . Следует отметить, что в моделях разрядов часто используются зависимости скоростей процессов, инициируемых электронным ударом, от специально вводимого параметра E_0/n_m , зависящего от поля волны. Этот параметр характеризует среднюю энергию,

приобретаемую свободным электроном в газе между двумя последовательными столкновениями, и такой способ описания носит феноменологический характер. В нашем же случае для определения скоростей элементарных процессов можно использовать расчетные формулы (6), что делает данную теоретическую модель более самосогласованной и более удобной для использования

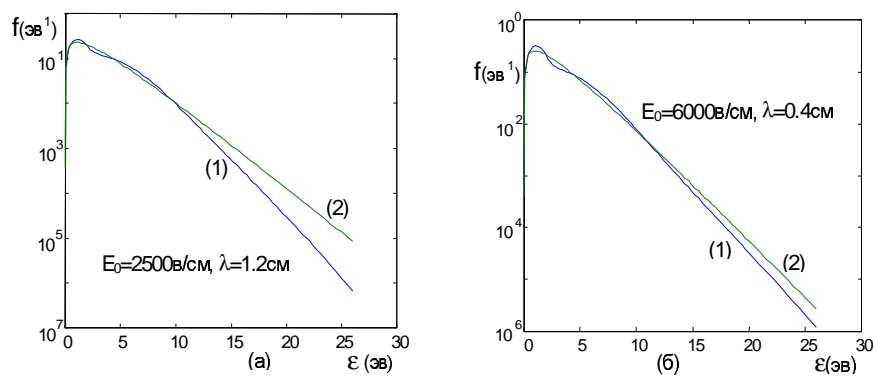


Рис. 2. Сравнение нормированных функций распределения свободных электронов, полученных моделированием (1), с максвелловскими распределениями (2) при значениях электронной температуры $T_e=2.1$ эВ (а) и $T_e=1.9$ эВ (б), которые соответствуют компьютерным расчетам. Расчеты проведены для двух значений $\lambda=1.2$ см (а), $\lambda=0.4$ см (б) при плотности атмосферы $n_m=10^{18}$ см³. Величина электрического поля волны выбиралась близкой к пробойному полю при указанной плотности.

Некоторое понижение значений расчетной функции распределения по сравнению с максвелловской в области энергий $\epsilon > 15$ эВ может быть учтено с помощью коррекции интерполяционных коэффициентов R_{ij} в (6). Фактически, эту коррекцию надо делать только для скорости ионизации азота, и эта коррекция состоит в том, что параметр R_{ij} должен быть уменьшен в 2-3 раза по сравнению со значением полученным из максвелловского распределения.

О корректности расчетов функции распределения электронов $f(\epsilon)$ можно судить из сопоставления результатов, проведенного в таблице 5. Здесь сопоставлены скорости ионизации воздуха, рассчитанные нами при нескольких значениях электрического поля, которое отнормировано на фактор $n_m(1+(\omega/\bar{v}_{em})^2)^{0.5}$, с данными для этого параметра, взятыми из работы [2].

Видно, что в пределе больших плотностей воздуха, когда $\bar{v}_{em} \geq \omega$, имеется хорошее согласие значений частоты ионизации v_i , полученных в наших расчетах, с данными работы [2]. Вместе с тем, учет зависимости частоты столкновений \bar{v}_{em} от ϵ по формуле (2) в противоположном предельном случае, когда $\bar{v}_{em} \ll \omega$, приводит к резкому возрастанию v_i при тех же значениях нормированного поля. Это и демонстрируют результаты численного моделирования, представленные в последней строке таблицы 5.

Табл. 5. Чувствительность средней скорости ионизации молекул воздуха к соотношению частот ω и v_{em} с учетом зависимости последней от энергии электронно-молекулярных столкновений.

$E_0/n_m \cdot (1+(\omega/v_{em})^2)^{0.5}$ (10^{-15} В·см ²)	0.8	1.0	1.5	2.0
v_i/n_m (см ³ /с) из [2]	$2.1 \cdot 10^{-13}$	$1.4 \cdot 10^{-12}$	$1.9 \cdot 10^{-11}$	$7.3 \cdot 10^{-11}$
v_i/n_m (см ³ /с) из решения (1) ($n_m=10^{19}$ см ⁻³ , $\lambda=0.4$ см)	$2.8 \cdot 10^{-13}$	$1.6 \cdot 10^{-12}$	$2.1 \cdot 10^{-11}$	$9 \cdot 10^{-11}$
v_i/n_m (см ³ /с) из решения (1) ($n_m=10^{18}$ см ⁻³ , $\lambda=0.4$ см)	$4.4 \cdot 10^{-12}$	$2.1 \cdot 10^{-11}$	$2.3 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-10}$

Решение кинетического уравнения позволило нам вычислить скорости процессов, наиболее важных для динамики нагрева свободных электронов и кинетики компонент воздушной смеси, и затем найти интерполяционные выражения для зависимости этих скоростей от температуры электронов (здесь скорости процессов выражены в ед. [см³/с]):

- $w_{v=1}=1.8 \cdot 10^{-9}$, $w_{v=2}=10^{-9}$, $w_{v=3}=10^{-9}$ – скорости возбуждения первых трех колебательных уровней основного состояния молекулы N₂.
- $w(N_2(A^3\Sigma_u^+))=2.2 \cdot 10^{-8} e^{-6.2/T_e}$, $w(N_2(a^1\Sigma_u^-))=5.5 \cdot 10^{-9} e^{-8.4/T_e}$ – скорости возбуждения метастабильных электронных состояний молекулы N₂.
- $w_{diss}(N_2)=2 \cdot 10^{-9} T_e^{3/2} e^{-9.5/T_e}$, $w_{diss}(O_2)=2 \cdot 10^{-8} \sqrt{T_e} e^{-5.5/T_e}$ – скорости диссоциации молекул N₂, O₂;
- $w_i(N_2)=5 \cdot 10^{-9} \sqrt{T_e} e^{-15.6/T_e}$, $w_i(O_2)=6 \cdot 10^{-9} \sqrt{T_e} e^{-12.2/T_e}$ – скорости ионизации молекул N₂, O₂;
- $w_{at}(O_2)=8 \cdot 10^{-11} e^{-3/T_e}$ – скорость диссоциативного прилипания электронов.

Скорости большинства остальных более чем 100 реакций, учитываемых в данной модели, брались из работы [1].

3.2. Моделирование кинетики процессов в плазме и энергобаланс

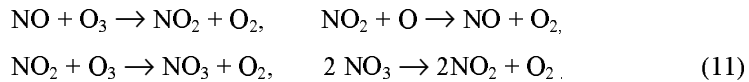
Второй этап моделирования посвящен решению собственно уравнений кинетики (6-8) совместно с уравнением энергобаланса плазмы. Принято считать, что развитие электронной лавины в газе идет до тех пор, пока поглощение СВЧ-волны в пределах ионизированной области мало. По мере приближения концентрации свободных электронов в локальной области к критическому значению, которое соответствует «отсечке» волны, коэффициент ее поглощения резко возрастает, стремясь к бесконечности по закону [9]:

$$k_{abs} = \frac{4\pi e^2}{m_e c \omega^2} \frac{n_e \bar{v}_{em}}{\sqrt{1 - n_e / n_{cr}}} \quad (10)$$

Соответственно, поле волны может эффективно воздействовать на кинетику плазмо-химических реакций в какой-либо точке только в течение этого времени. Условие $n_e < n_{cr}$ фактически определяет возможную длительность поступления энергии в область разряда от СВЧ-импульса большой мощности. С другой стороны, в работе [5] на основании электродинамических расчетов высокочастотного разряда сделан вывод о том, что при учете конкретной геометрии развития разряда электронная плотность, как правило, оказывается ниже критического значения n_{cr} . По-видимому, более реальны предельные значения n_e порядка $(10^{-3} \div 10^{-1}) \cdot n_{cr}$.

В наших расчетах длительность СВЧ-нагрева ограничивалась моментом времени, когда электронная плотность n_e достигала значения $0.1 \cdot n_{cr}$. На более поздних временах считалось, что плазма свободно релаксирует. В свою очередь, полное время компьютерного моделирования выбиралось таким, чтобы к моменту завершения расчетов успеваала осуществиться рекомбинация положительных и отрицательных ионов плазмы, а интересующие нас концентрации озона $[O_3]$ и оксидов азота $[NO_x]$ (в основном это NO_2) достигли своего стационарного значения. В качестве конкретного значения времени, в течении которого продолжался компьютерный расчет, в нашем случае было выбрано $t_0 = 10$ с.

Сразу же следует сказать, что дальнейшая эволюция O_3 и NO_x происходит на существенно большем временном интервале и определяется реакциями:



Эта далекая стадия медленной взаимной релаксации оксидов и озона в данной работе нами не рассматривается. Моделирование кинетики этих

реакций, проведенное авторами работы [3], показывает, что, к сожалению, молекулы NO_x очень эффективно уничтожают молекулы O_3 на этой далекой стадии в соотношении примерно 1 к 1000.

Примеры поведения во времени температуры и плотности электронов (T_e и n_e) в ходе СВЧ-разряда и после его окончания приведены на рис.3 для $n_m=3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и нескольких значений E_0 . Начальные значения $[\text{O}_3]$ и $[\text{NO}]$ полагались примерно равными их естественным равновесным значениям в озоновом слое на высоте 15 км, т.е. 10^{11} см^{-3} и 10^9 см^{-3} , соответственно. Начальные значения температур полагались равными одному значению $T_{e0}=T_{m0}=0.026 \text{ эВ}$ (300 °K). Нагрев газа за счет процессов VV , VT -релаксации в представляемых расчетах не учитывался.

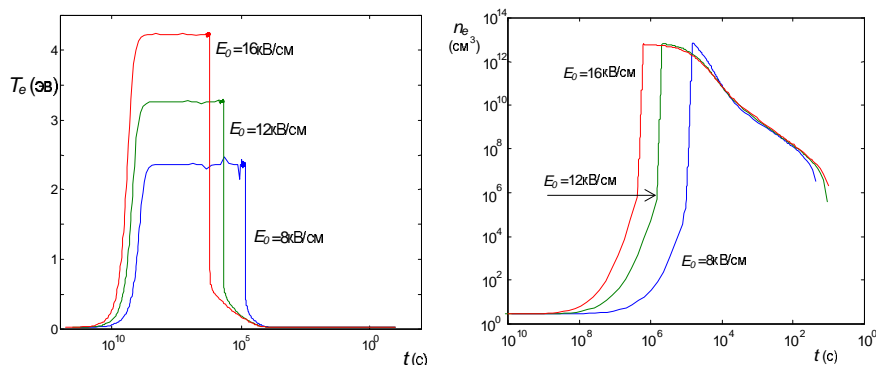


Рис. 3. Зависимости температуры свободных электронов и их концентрации от времени, рассчитанные для условий импульсного СВЧ-разряда в воздухе при различных амплитудах электромагнитного поля с длиной волны $\lambda = 0.4 \text{ см}$. Исходная концентрация молекул в рассматриваемой области – $n_m = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Следует отметить, что устанавливающиеся в каждый момент времени в течение СВЧ-разряда значения T_e , которые в нашей модели находятся из уравнения баланса (7), с высокой точностью совпадают с соответствующими величинами T_e , рассчитанными на основе кинетического уравнения (1). Это является еще одним дополнительным доводом в пользу корректности представляемой модели.

Распределения концентраций озона, основных оксидов и свободных радикалов для кислорода и азота, а также метастабильного состояния молекулярного азота $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$, которое наиболее сильно влияет на

кинетику плазмо-химических превращений, приведены на рис.4 и рис.5. Данные результаты расчетов относятся к нижней и верхней границам озонового слоя, для которых характерна концентрация молекул воздуха $n_m = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $n_m = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, соответственно.

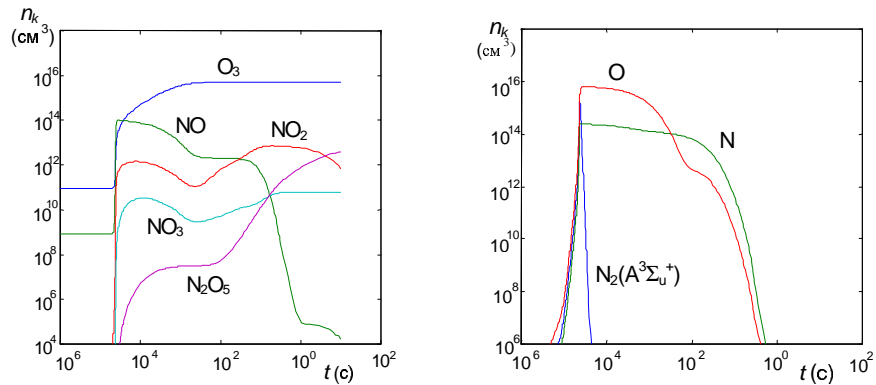


Рис.4 Поведение во времени концентрации озона, основных окислов азота, а также свободных радикалов O и N, рассчитанное для разряда в воздухе при $n_m = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (длина волны $\lambda = 0.4 \text{ см}$, амплитуда поля $E_0 = 8 \text{ кВ/см}$).

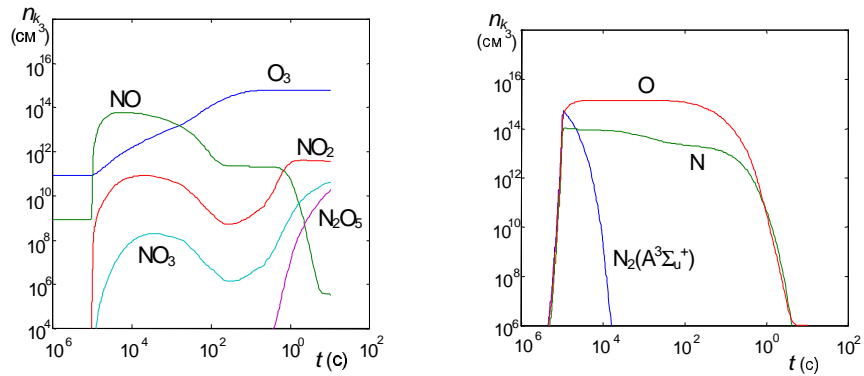


Рис. 5. Поведение во времени концентрации озона, основных окислов азота, а также свободных радикалов O и N, рассчитанное для разряда в воздухе при $n_m = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (длина волны $\lambda = 0.4 \text{ см}$, амплитуда поля $E_0 = 8 \text{ кВ/см}$).

Были также найдены значения максимальных концентраций $[O_3]$ и $[NO_x]$, которые реализуются после окончания разряда к моменту исчезновения

свободных радикалов при различной концентрации воздуха (см. табл.6). Эти данные показывают наличие оптимума по плотности n_m в районе значений $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, при котором отношение $[\text{O}_3] / [\text{NO}_x]$ имеет максимум. Это означает, что восстановление озона с помощью СВЧ-разрядов наиболее рационально осуществлять на высотах 25–35 км.

Табл. 6. Нарбатываемые в СВЧ-разряде максимальные концентрации озона и окислов азота к моменту исчезновения свободных радикалов и заряженных частиц в зависимости от концентрации молекул воздуха

$n_m \text{ (см}^{-3}\text{)}$	$3 \cdot 10^{16}$	10^{17}	$3 \cdot 10^{17}$	10^{18}	$3 \cdot 10^{18}$
$[\text{O}_3]_{\text{max}} \text{ (см}^{-3}\text{)}$	10^{13}	$2 \cdot 10^{14}$	$7 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{15}$
$[\text{NO}_x]_{\text{max}} \text{ (см}^{-3}\text{)}$	10^{14}	$2 \cdot 10^{13}$	$4 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{12}$	$7 \cdot 10^{12}$

4. Заключение

Создана физико-математическая модель для самосогласованного расчета кинетики ионизации, возбуждения, химических превращений и нагрева компонент азотно-кислородной смеси в условиях СВЧ-разряда. Модель корректно описывает указанные процессы в широком диапазоне параметров такой газовой среды.

Для одноимпульсного режима воздействия на атмосферу исследовано влияние амплитуды и длительности импульсов электромагнитного излучения с длиной волны $\lambda = 0,4 \text{ см}$ на параметры создаваемой в воздухе ионизированной области. Показано, что в широком диапазоне различных параметров концентрация нарабатываемого озона от 10 до 1000 раз превосходит концентрацию нарабатываемых оксидов азота (NO_x), которые могут интенсивно разрушать озон. Прогнозируется, что наиболее подходящими для наработки озона являются высоты 25–35 км над земной поверхностью.

Неизбежность наработки в СВЧ-разряде оксидов азота, разрушающих озон, требует дополнительных, и прежде всего экспериментальных, работ по поиску режимов создания ионизированных областей, при которых возникающее количество NO_x не превышает их естественной концентрации. Только в этом случае можно устранить сомнения в возможности применения таких разрядов для «залечивания» озоновых дыр в атмосфере.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ в рамках проекта №531.

Литература

1. *Косый И.А., Костинский А.Ю. и др.* Плазмо-химические процессы в неравновесной азотно-кислородной смеси. Труды ИОФАН, т.47, стр.37-57, 1994.
2. *Косый И.А., Костинский А.Ю. и др.* Экологический анализ проектов возбуждения микроволновых разрядов в стратосфере. Труды ИОФАН, т.47, стр.3-8, 1994.
3. *Аскарьян Г.А., Батанов Г.М. и др.* Микроволновые разряды в стратосфере и их влияние на озоновый слой. Труды ИОФАН, т.47, стр.9-22, 1994.
4. *Аскарьян Г.А., Батанов Г.М. и др.* Свободнолокализованный микроволновой разряд как способ очистки атмосферы от разрушающих озоновый слой примесей. Труды ИОФАН, т.47, стр.23-35, 1994.
5. *Борисов Н.Д., Гуревич А.В., Милих Г.М.* Искусственная ионизированная область в атмосфере. М.: ИЗМИРАН, 1986.
6. *Shiff H.I.* Atmospheric processes involved in the stratospheric ozone problem // Applied Atomic collision physics. N.Y. Acad.Press, v.1, p.294-346, 1987.
7. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1987.
8. *Schultz G.J.* Excitation of N₂, CO and H₂ by electron impact // Phys.Rev. v.135, N4A, p.988, 1964.
9. Гинзбург В.Л. Распространение электромагнитных волн в плазме. М.: ФИЗ-МАТГИЗ, 1960.