

## ВЛИЯНИЕ НАГРЕВА ГАЗА НА РАСПАД ПЛАЗМЫ С ГИДРАТИРОВАННЫМИ ИОНАМИ ПОСЛЕ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО НАНОСЕКУНДНОГО РАЗРЯДА

© 2021 г. М. А. Попов<sup>a</sup>, Е. М. Анохин<sup>a</sup>, И. В. Кочетов<sup>b, c</sup>,  
А. Ю. Стариковский<sup>d</sup>, Н. Л. Александров<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup> Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

<sup>b</sup> ГНЦ РФ “Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований”, Москва, Россия

<sup>c</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

<sup>d</sup> Принстонский университет, Принстон, NJ08544, США

\*e-mail: nick\_aleksandrov@mail.ru

Поступила в редакцию 04.02.2021 г.

После доработки 15.02.2021 г.

Принята к публикации 16.02.2021 г.

Выполнено экспериментальное и теоретическое исследование распада плазмы в послесвечении высоковольтного наносекундного разряда в газообразных смесях  $\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2$  при температурах от 300 до 600 К и давлениях от 2 до 6 Торр. С помощью СВЧ-интерферометра исследована динамика изменения плотности электронов при распаде плазмы в диапазоне от  $2 \times 10^{12}$  до  $10^{11}$   $\text{см}^{-3}$ . Из обработки экспериментальных данных получены эффективные коэффициенты электрон-ионной рекомбинации. Эти коэффициенты существенно превышали коэффициенты рекомбинации для простых ионов, увеличивались со временем и с давлением при распаде плазмы и уменьшались при нагреве газа. В рамках нульмерного приближения выполнено численное моделирование кинетики распада плазмы в смесях  $\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2$  с учетом их нагрева и изменения ионного состава плазмы в послесвечении разряда. Расчеты показали, что полученные в эксперименте закономерности связаны с образованием в послесвечении разряда гидратированных ионов, рекомбинация с которыми более эффективна, чем с простыми молекулярными ионами. Из анализа результатов расчетов сделан вывод о том, что влияние нагрева газа на распад плазмы определяется, прежде всего, замедлением образования сложных гидратированных ионов и в меньшей степени – уменьшением коэффициентов рекомбинации электронов с конкретными ионами.

**Ключевые слова:** распад плазмы, гидратированные положительные ионы, высоковольтный наносекундный разряд, электрон-ионная рекомбинация

**DOI:** 10.31857/S0367292121070131

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Неравновесная разрядная плазма в парах воды и  $\text{H}_2\text{O}$ -содержащих газовых смесях может быть создана в атмосферных условиях и при развитии разрядов около поверхности воды (газовые разряды с жидкими электродами, в газовых пузырях и пене). Плазма такого типа образуется при очистке воздуха от вредных примесей, в плазменной медицине, стимулированном плазмой горении и ряде других приложений [1–6]. Поэтому в настоящее время интенсивно ведутся работы по численному моделированию кинетических свойств разрядной плазмы, включая кинетику ионов, в газовых смесях с парами воды. Расчеты такого типа выполнены для плазмы в парах воды [7–9], во влажном воздухе (см., например, [10–12]), в ды-

мовых газах (например, [13]), в смесях  $\text{He} : \text{H}_2\text{O}$  [14],  $\text{He} : \text{O}_2$  с малой добавкой влажного воздуха [15],  $\text{Ar} : \text{H}_2\text{O}$  [16, 17] и смеси  $\text{Ar}$  с влажным воздухом [18]. Во многих случаях температура газа, в котором создается плазма, оказывается существенно больше 300 К. Это происходит, например, при генерации плазмы в дымовых газах, при стимулированном плазмой воспламенении и во время развития достаточно мощных разрядов, в частности, при стримерно-лидерном переходе и развитии лидерного разряда в воздухе [19, 20].

При моделировании свойств неравновесной плазмы в качестве входных параметров используются константы скорости элементарных процессов, в том числе процессов рождения и гибели заряженных частиц. Одним из основных каналов

гибели заряженных частиц в молекулярной плазме является диссоциативная рекомбинация электронов с положительными молекулярными ионами. Если в газовой смеси содержатся пары воды, то в плазме обычно среди положительных ионов доминируют кластерные (гидратированные) ионы  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_k$  [11, 13, 14, 16–20]. Коэффициенты диссоциативной рекомбинации для таких ионов измерялись по скорости распада плазмы [21–24], а сечения рекомбинации в данном процессе определялись в экспериментах с накопительными кольцами [25–27]. Эксперименты, как правило, проводились при комнатной температуре газа. Нагрев газа может влиять на скорость гибели заряженных частиц в плазме с гидратированными ионами по нескольким каналам. С одной стороны, уменьшаются коэффициенты электрон-ионной рекомбинации из-за нагрева электронов. С другой стороны, может меняться ионный состав, поскольку константы скорости образования и распада гидратированных ионов зависят от температуры газа. Температурные зависимости этих констант скорости известны недостаточно хорошо [10], и они могут отличаться друг от друга при изменении состава газовых смесей. В частности, гидратированные ионы образуются в тройных столкновениях, константы скорости которых зависят от сорта третьего тела. Поэтому состав гидратированных ионов может быть разным для разных газовых смесей.

В данной работе экспериментально и теоретически исследуется влияние нагрева газа в смесях  $\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2$  на скорость распада плазмы после высоковольтного наносекундного разряда в условиях, когда гибель заряженных частиц определяется диссоциативной рекомбинацией электронов с гидратированными ионами. Моделирование кинетики распада в условиях эксперимента позволяет определить основные причины воздействия нагрева газа на скорость гибели заряженных частиц. Процессы, доминирующие при распаде плазмы в данной смеси, напоминают собой процессы, идущие в послесвечении разрядов во влажном воздухе. Действительно, в сухом воздухе из-за быстрой перезарядки азотных ионов на молекулах  $\text{O}_2$  обычно преобладают кислородные ионы [12, 19]. При добавлении же в воздух паров воды в результате ионно-молекулярных процессов положительные кислородные ионы превращаются в гидратированные ионы [10–12]. Поэтому результаты данной работы могут быть использованы и при исследовании свойств неравновесной разрядной плазмы в нагретом влажном воздухе.

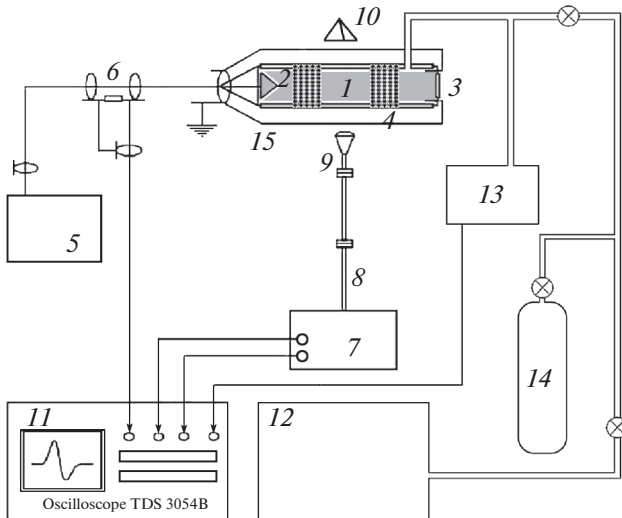
## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Настоящий эксперимент выполнен на установке, являющейся модификацией эксперимен-

тальной установки, на которой ранее исследовался распад пространственно однородной плазмы высоковольтного наносекундного разряда в различных условиях [24, 28–33]. Главное отличие этой работы от предыдущих состоит в том, что прежние исследования были выполнены при комнатной температуре газа в короткой (межэлектродное расстояние 20 см) разрядной трубке. Новое же исследование было проведено в кварцевой разрядной трубке длиной 1 м, что позволило нагревать газ в середине трубки до 600 К. При этом до начала эксперимента газовая смесь медленно напускалась до заданного давления в трубку, поддерживаемую при постоянной повышенной температуре. Наносекундный разряд зажигался в замкнутом объеме без протока газа. Нагрев газа влиял на свойства распадающейся плазмы вследствие увеличения средней энергии электронов и изменения ионного состава. Используемая в данной работе установка с нагревом газа уже была опробована при исследовании влияния нагрева топливо-кислородных смесей на скорость распада плазмы в них в импульсно-периодическом разряде [34]. В отличие от этого исследования, в данной работе изучался распад плазмы после одиночного импульса напряжения и рассматривались смеси  $\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2$ , а не топливо-содержащие смеси.

На рис. 1 приведена используемая в данной работе экспериментальная установка. Разряд зажигался в кварцевой трубке с внутренним диаметром 42 мм. Металлические электроды располагались с концов трубки. Высоковольтный электрод представлял собой конус с углом раствора  $60^\circ$ , а в качестве низковольтного электрода использовалось заземленное кольцо, которое располагалось на расстоянии 90 см от высоковольтного электрода. Эксперименты проводились в газообразных смесях  $\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2$  при температурах от 300 до 600 К и давлениях от 2 до 6 Торр. Для инициирования разряда использовался импульс напряжения с амплитудой 30 кВ (на высоковольтном электроде). Ширина импульса на полувысоте была 25 нс, а время нарастания переднего фронта — 5 нс. Удельный энерговыход разряда в газ измерялся с помощью шунта обратного тока и составлял не более 0.01 эВ на молекулу.

Средняя часть разрядной трубки нагревалась с помощью электрического нагревателя, расположенного на ее внешней поверхности на некотором (более 30 см) удалении от концов трубки, которые оставались холодными. Температура измерялась внутри трубки (без разряда) и на внешней поверхности трубки (во время и после разряда) с помощью термомпары. Температура внутри трубки также контролировалась при численном решении уравнения теплопроводности в диагностической области трубки вблизи ее середины. Неод-

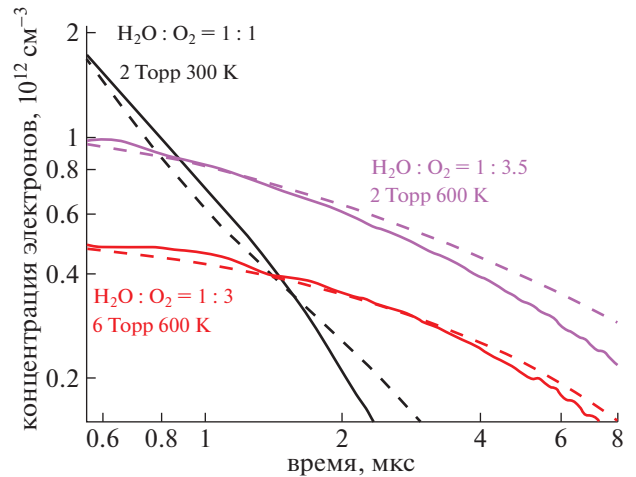


**Рис. 1.** Экспериментальная установка. 1 – кварцевая трубка, 2 – высоковольтный электрод, 3 – низковольтный электрод, 4 – нихромовая проволока, 5 – высоковольтный генератор, 6 – шунт обратного тока, 7 – СВЧ-интерферометр, 8 – волновод, 9 – рупорная антенна, 10 – уголкового отражатель, 11 – осциллограф, 12 – вакуумный насос, 13 – датчик давления, 14 – баллон с исследуемым газом или газовой смесью, 15 – металлический экран.

нородность газовой температуры в этой области не превышала 10 К.

Концентрация электронов в послесвечении разряда измерялась СВЧ-интерферометром с несущей частотой 94 ГГц, что соответствует длине волны 3 мм. Измерения проводились при распаде плазмы в диапазоне от  $2 \times 10^{12}$  до  $10^{11}$   $\text{см}^{-3}$  в поперечном направлении относительно оси разрядной трубки в точке, равноудаленной от электродов. СВЧ-излучение с помощью рупорной антенны на конце волновода направлялось в диагностируемую область плазмы. Этот пучок после прохождения объема плазмы попадал в уголкового отражатель, расположенный по другую сторону разрядной трубки и, повторно пройдя через плазму, снова попадал в волновод. В волноводе формировалась стоячая волна, представляющая собой сумму падающей и отраженной волн. Сдвиг фазы отраженной волны зависел от концентрации электронов плазмы. По этому сдвигу фазы и определялись значения концентрации электронов в зависимости от времени при распаде плазмы в послесвечении разряда [35]. Погрешность измерений концентрации электронов не превосходила 30%.

На рис. 2 приведены результаты измерения плотности электронов в послесвечении разряда, зажигаемого при различных давлениях и температурах в смесях  $\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2$ . Из полученных данных следует, что нагрев газа до 600 К приводит к суще-



**Рис. 2.** Динамика изменения плотности электронов во время распада плазмы в смесях  $\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2$ . Сплошные кривые – эксперимент, штриховые кривые – расчет.

ственному замедлению скорости распада плазмы. Как будет видно из дальнейшего анализа, в рассматриваемых условиях основным каналом гибели заряженных частиц является диссоциативная рекомбинация электронов с положительными молекулярными ионами. Скорость рекомбинации зависит от концентрации электронов и ионов. Поскольку начальная концентрация электронов зависит от газовых параметров, то о скорости распада плазмы удобнее следить по коэффициенту рекомбинации.

Если гибель электронов определяется парной электрон-ионной рекомбинацией, и коэффициент рекомбинации  $\alpha_r$  не меняется со временем, то эволюция концентрации электронов  $n_e$  во времени описывается простым соотношением

$$1/n_e(t) = 1/n_e(0) + \alpha_r t, \quad (1)$$

где  $n_e(0)$  – концентрация электронов при  $t = 0$ . Согласно (1) при  $\alpha_r = \text{const}$  обратная концентрация электронов в зависимости от времени должна представлять собой прямую линию, по наклону которой можно определять величину  $\alpha_r$ . Ее также можно найти из соотношения  $\alpha_r = (n_e \tau_{1/2})^{-1}$ , где  $\tau_{1/2}$  – время, за которое концентрация электронов уменьшается в 2 раза. Коэффициент рекомбинации может зависеть от времени при изменении со временем эффективной электронной температуры  $T_e$  или состава положительных ионов. В этом случае можно ввести эффективный коэффициент рекомбинации на основе соотношения  $\alpha_{\text{eff}} = (n_e \tau_{1/2})^{-1}$ . Этот коэффициент в общем случае меняется со временем и показывает эффективность гибели заряженных частиц при парной рекомбинации.

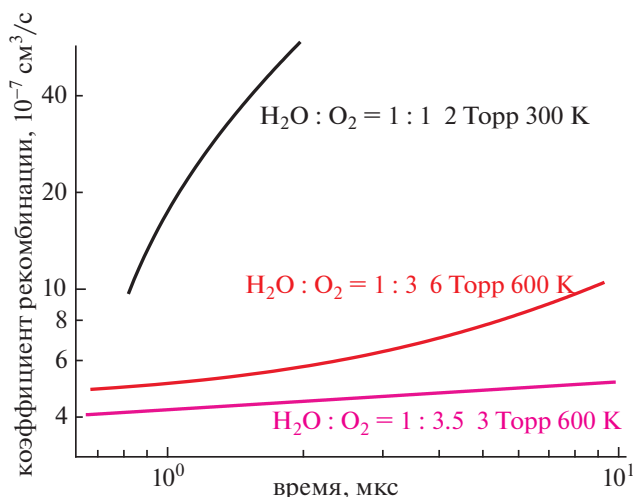


Рис. 3. Временная зависимость эффективного коэффициента рекомбинации при распаде плазмы в смесях  $\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2$ .

На рис. 3 приведены зависимости эффективного коэффициента рекомбинации  $\alpha_{\text{eff}}$  от времени, полученные по представленным на рис. 2 экспериментальным данным для концентрации электронов. Из приведенных кривых следует, что этот коэффициент значительно больше коэффициентов рекомбинации тепловых электронов с простыми молекулярными ионами (которые при температуре электронов  $T_e = 300$  К обычно гораздо меньше  $10^{-6}$   $\text{см}^3/\text{с}$ ), существенно снижается при нагреве газа в два раза до 600 К, а также увеличивается со временем и с ростом давления газа при 600 К.

### 3. ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оценки показывают, что в рассматриваемых условиях основным каналом гибели электронов является диссоциативная рекомбинация электронов с молекулярными ионами, которые могут быть простыми или кластерными. Прилипание электронов к молекулам может влиять на скорость распада плазмы только на поздних стадиях послесвечения разряда. Диффузионным уходом заряженных частиц на стенки камеры здесь можно пренебречь, так как время диффузии плазмы в рассматриваемых условиях значительно больше характерного времени распада плазмы. Наблюдаемый в эксперименте рост эффективного коэффициента рекомбинации со временем и с давлением газа мог бы быть связан с медленной релаксацией эффективной электронной температуры  $T_e$  в послесвечении разряда и с изменением состава положительных ионов (прежде всего — кластеризацией) при распаде плазмы.

Чтобы оценить эффект замедленной релаксации  $T_e$ , были проведены расчеты динамики изменения этой величины во время распада плазмы. Для этого в нульмерном приближении численно решалось уравнение баланса энергии электронов [29, 30]

$$\frac{dT_e}{dt} = -\nu_e(T_e - T) - \frac{2}{3}T_e^2 \times \left[ \sum_j \frac{d\alpha_{rj}}{dT_e} n_j + \sum_j \left( \frac{d\alpha_{3j}}{dT_e} - \alpha_{3j} \frac{I}{T_e^2} \right) n_e n_j \right] \quad (2)$$

совместно с уравнениями баланса для электронов и ионов. Здесь  $\nu_e$  — частота релаксации энергии электронов в столкновениях с молекулами,  $T$  — температура газа,  $n_e$  — концентрация электронов,  $n_j$  — концентрация положительных ионов  $j$ -го сорта,  $\alpha_{rj}$  и  $\alpha_{3j}$  — коэффициенты диссоциативной и тройной электрон-ионной рекомбинации электронов с ионами  $j$ -го сорта,  $I$  — энергия, приобретаемая свободными электронами при тройной электрон-ионной рекомбинации. Первый член в правой части (2) описывает охлаждение электронов в столкновениях с молекулами, а второй — “рекомбинационный” нагрев электронов из-за того, что этот процесс приводит к убыли электронов с низкими энергиями, тем самым повышая среднюю энергию оставшихся электронов. Используемая в расчетах кинетическая схема и константы скорости будут приведены ниже. Частоты релаксации  $\nu_e$  для  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$  брались из [24], а величина  $I$  полагалась равной 0.136 эВ [36].

На рис. 4 приведена динамика изменения эффективной температуры электронов со временем при распаде плазмы в послесвечении разряда в рассматриваемых условиях. При этом начальная температура электронов полагалась равной 10 эВ. Эта величина известна плохо, но время релаксации температуры электронов от нее зависит слабо, поскольку частоты релаксации при больших энергиях электронов, когда они теряют энергию в основном в результате возбуждения электронных уровней молекул, велики. Основное же время релаксации определяется потерей энергии уже достаточно охлажденных электронов, когда они могут возбудить только колебательные и вращательные состояния молекул. Как следует из рис. 4, релаксация  $T_e$  заканчивается за 0.1 мкс, что заметно меньше характерных времен распада плазмы в изучаемых условиях (см. рис. 2). Это в значительной степени связано с тем, что эффективность колебательного и вращательного возбуждения молекул  $\text{H}_2\text{O}$  электронным ударом аномально высока из-за их большого постоянного дипольного момента. Таким образом, можно сделать вывод о том, что распад плазмы в эксперименте происходит при  $T_e = T$ .

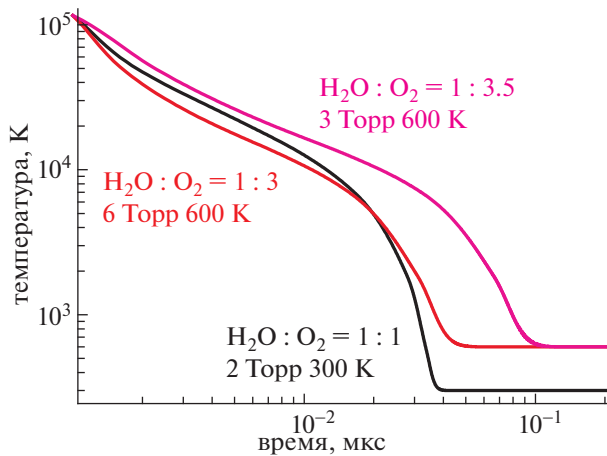


Рис. 4. Динамика релаксации эффективной температуры электронов в смесях  $\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2$ .

Наблюдаемый рост эффективного коэффициента рекомбинации со временем и с давлением газа может быть вызван образованием кластерных ионов, для которых скорость диссоциативной рекомбинации значительно больше, чем скорость рекомбинации для простых молекулярных ионов [37–39].

Чтобы анализировать ионный состав плазмы в послесвечении разряда, необходимо знать, какие ионы образуются во время разряда, и как происходит их преобразование в послесвечении разряда. Для определения ионного состава во время разряда были проведены расчеты парциальных коэффициентов ионизации электронным ударом в изучаемых газовых смесях в зависимости от приведенного электрического поля  $E/N$  ( $N$  — концентрация нейтральных частиц). Энергетическое распределение электронов определялось из численного решения уравнения Больцмана в двухчленном приближении с использованием численного кода EEDF [40]. В качестве входных данных при расчете использовался самосогласованный набор электронных сечений рассеяния на молекулах  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ . Ссылки на источники данных по этим сечениям приведены в [41].

На рис. 5 представлены вычисленные парциальные коэффициенты ионизации в смесях  $\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 = 1 : 1$  и  $\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 = 1 : 3$  в зависимости от приведенного электрического поля  $E/N$ . Ссылки на использованные парциальные сечения ионизации молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$  электронным ударом представлены в [24]. Значения  $E/N$  в эксперименте лежат в диапазоне 500–700 Тд. Как следует из рисунка, коэффициенты ионизации с образованием ионов  $\text{O}_2^+$  и  $\text{H}_2\text{O}^+$  близки друг другу и примерно на порядок величины больше коэффициентов ионизации с образованием других ионов.

Поэтому в данной работе в качестве исходного ионного состава перед началом распада плазмы полагался состав, в котором доли ионов  $\text{O}_2^+$  и  $\text{H}_2\text{O}^+$  соотносились между собой как частоты ионизации соответствующих молекул электронным ударом. Образованием же других положительных ионов во время разряда пренебрегалось. Полная концентрация положительных ионов к началу распада плазмы полагалась равной начальной концентрации электронов, которая бралась из измерений.

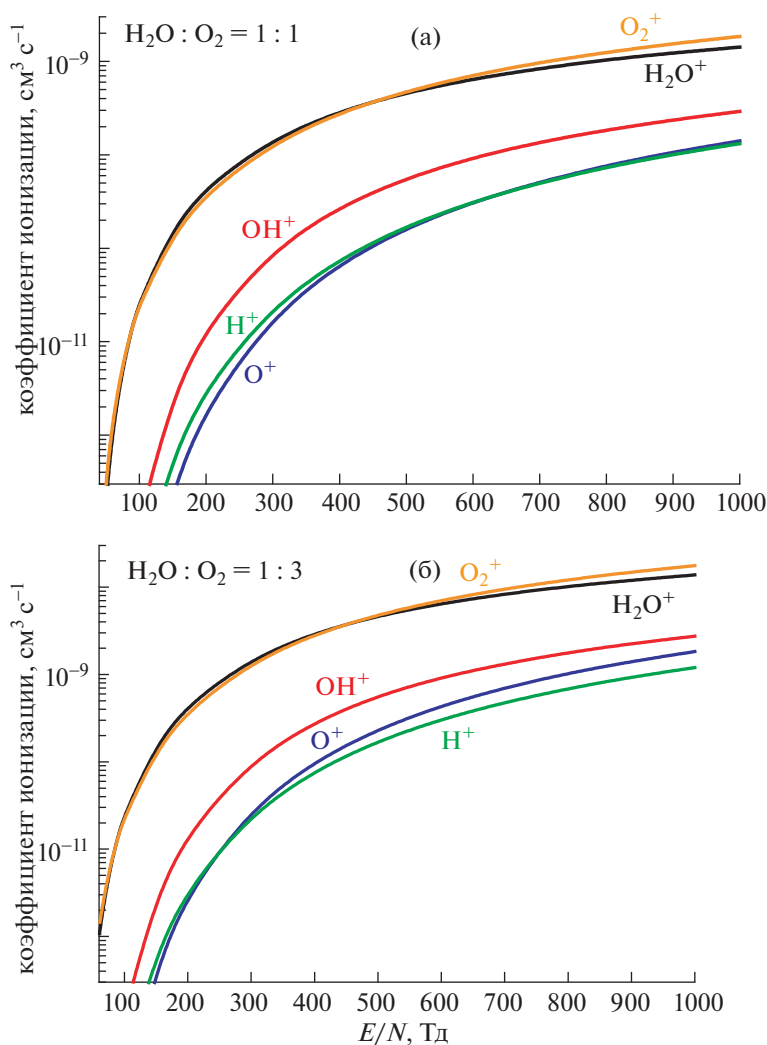
Кинетическая схема, описывающая преобразование ионов в послесвечении разряда, была в основном взята из [34] и приведена в таблице 1. Эта схема включает в себя парные ионно-молекулярные процессы, трехчастичное образование кластерных ионов, электрон-ионную рекомбинацию, рекомбинацию положительных и отрицательных ионов, прилипание электронов к молекулам и отлипание электронов от отрицательных ионов. Процессами, обратными образованию кластерных ионов, пренебрегалось, поскольку в рассматриваемых условиях их скорость была на несколько порядков величины меньше скорости электрон-ионной рекомбинации.

Из численного решения уравнений баланса электронов и ионов совместно с уравнением (2) определялась эволюция концентрации заряженных частиц в процессе распада плазмы. Результаты расчета для концентрации электронов на рис. 2 сравниваются с экспериментальными данными. Как следует из этого сравнения, расчет с хорошей точностью воспроизводит все полученные в эксперименте закономерности.

Для выяснения механизмов наблюдаемого влияния нагрева газа на скорость распада плазмы был выполнен анализ ионного состава плазмы в послесвечении разряда и частот гибели электронов по различным каналам. На рис. 6 представлены результаты расчета эволюции во времени концентраций различных ионов при распаде плазмы после разряда в смеси  $\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 = 1 : 1$  при 2 Торр и 300 К, а также в смеси  $\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 = 1 : 3$  при 6 Торр и 600 К. Там же для сравнения приведена концентрация электронов. Наибольшее влияние на ионный состав оказывает изменение температуры.

Образующиеся в разряде ионы  $\text{O}_2^+$  и  $\text{H}_2\text{O}^+$  за время его действия (25 нс) не успевают вступить в какие-либо реакции. Это происходит уже в послесвечении разряда. Как следует из рис. 6а, при 300 К концентрация электронов снижается от начальной до  $10^{11} \text{ см}^{-3}$  (предельно малая измеряемая в эксперименте величина  $n_e$ ) во временном диапазоне  $0.1 < t < 3.4$  мкс. При этом господствующими являются ионы  $\text{O}_2^+$ , а ионы  $\text{H}_2\text{O}^+$  в ионно-молекулярных процессах превращаются в гидрати-





**Рис. 5.** Парциальные коэффициенты ионизации в смесях  $\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 = 1 : 1$  (а) и  $\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 = 1 : 3$  (б) в зависимости от приведенного электрического поля.

рованные ионы  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_k$ , причем со временем эти ионы усложняются:  $k$  увеличивается от 0 до 3. Это приводит к увеличению коэффициента диссоциативной рекомбинации электронов с такими ионами (реакции (R21) в таблице 1). При нагреве газа до 600 К согласно данным на рис. 6б концентрация электронов начинает меняться и падает до  $10^{11} \text{ см}^{-3}$  во временном диапазоне  $0.6 < t < 10$  мкс.

Здесь также основным ионом остается  $\text{O}_2^+$ , а ионы  $\text{H}_2\text{O}^+$  превращаются только в ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ , концентрация которых достаточно мала. Кроме того, на временах  $t > 2$  мкс становится значительной концентрация ионов  $\text{O}_2^-$ , что указывает на важность прилипания электронов к молекулам  $\text{O}_2$ .

На рис. 7 приведены результаты расчета динамики изменения частот гибели электронов по

разным каналам рекомбинации и прилипания для тех же условий, что и на рис. 6. Хотя основным ионом везде во время распада является ион  $\text{O}_2^+$ , но при 300 К он дает основной вклад в гибель электронов только при  $t < 0.4$  мкс. На этих временах происходит тройная электрон-ионная рекомбинация, а концентрация электронов уменьшается в 2 раза. На более поздних временах основным каналом гибели заряженных частиц становится диссоциативная рекомбинация электронов с гидратированными ионами  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_k$ , для которых коэффициенты рекомбинации гораздо больше аналогичной величины для иона  $\text{O}_2^+$ . Размер гидратированных ионов и скорость рекомбинации с ними увеличиваются со временем. Из-за этого и резко растет во времени эффективный коэффициент рекомбинации (см. рис. 3). При на-

**Таблица 1.** Кинетическая схема и константы скорости элементарных процессов в плазме в газовых смесях  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{O}_2$  ( $T$  и  $T_e$  в К,  $M$  – любая молекула)

№	Процесс	Константа скорости, $\text{см}^3/\text{с}$ , $\text{см}^6/\text{с}$ (*)	Ссылки
Парные ионно-молекулярные процессы			
R1	$\text{O}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O}) + \text{O}_2$	$1.7 \times 10^{-9}$	[42]
R2	$\text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}_2 + \text{OH}$	$3 \times 10^{-10}$	[42]
R3	$\text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{OH}) + \text{O}_2$	$1.9 \times 10^{-9}$	[42]
R4	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}$	$2.1 \times 10^{-9}(300/T)^{0.5}$	[43]
R5	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	$4.1 \times 10^{-10}$	[10]
R6	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O}) + \text{OH}$	$3 \times 10^{-9}$	[42]
Трехчастичное образование кластерных ионов			
R7	$\text{O}_2^+ + \text{O}_2 + M \rightarrow \text{O}_4^+ + M$	$4 \times 10^{-30}(300/T)^{2.9}$ (*)	[10]
R8	$\text{O}_2^+ + \text{H}_2\text{O} + M \rightarrow \text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O}) + M$	$2.6 \times 10^{-28}(300/T)^4$ (*)	[10]
R9	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} + M \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O}) + M$	$4.5 \times 10^{-27}(300/T)^3$ (*)	[44]
R10	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O} + M \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2 + M$	$7.4 \times 10^{-27}(300/T)^{7.5}$ (*)	[10]
R11	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{H}_2\text{O} + M \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3 + M$	$2.5 \times 10^{-27}(300/T)^{8.1}$ (*)	[10]
R12	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{H}_2\text{O} + M \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_4 + M$	$3.3 \times 10^{-28}(300/T)^{14}$ (*)	[10]
R13	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_4 + \text{H}_2\text{O} + M \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_5 + M$	$4.0 \times 10^{-29}(300/T)^{15.3}$ (*)	[10]
R14	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_5 + \text{H}_2\text{O} + M \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_6 + M$	$4.5 \times 10^{-30}(300/T)^{16}$ (*)	[10]
Электрон-ионная рекомбинация			
R15	$e + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O} + \text{O}$	$1.81 \times 10^{-7}(300/T_e)^{0.63}$	[45]
R16	$e + \text{O}_4^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	$4.2 \times 10^{-6}(300/T_e)^{0.5}$	[38]
R17	$e + \text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3 \times 10^{-7}(300/T_e)^{0.5}$	[7]
R18	$e + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{neutrals}$	$8.0 \times 10^{-7}(300/T_e)^{0.8}$	[38]
R19	$e + \text{H}_2\text{O}^+ \rightarrow \text{neutrals}$	$4.3 \times 10^{-7}(300/T_e)^{0.7}$	[38]
R20	$e + \text{H}_3\text{O}^+(\text{OH}) \rightarrow \text{neutrals}$	$2 \times 10^{-6}(300/T_e)^{0.5}$	[7]
R21	$e + \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_k \rightarrow \text{H} + (k+1)\text{H}_2\text{O}$	$(0.5 + 2k) \times 10^{-6}(300/T_e)^{0.5}$ ( $k = 1-6$ )	[23]
R22	$e + \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_k + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + (k+2)\text{H}_2\text{O}$	$2.7 \times 10^{-23}(300/T_e)^2$ (*)	[46]
R23	$2e + M^+ \rightarrow e + M$	$1.0 \times 10^{-19}(300/T_e)^{4.5}$ (*)	[47]
R24	$2e + \text{O}_2^+ \rightarrow e + \text{O}_2$	$1.0 \times 10^{-18}(300/T_e)^2$ (*)	[31]
Ион-ионная рекомбинация			
R25	$\text{O}_2^- + M^+ \rightarrow \text{O}_2 + M$	$2 \times 10^{-7}(300/T)^{0.5}$	[47]
R26	$\text{O}_2^- + M^+ + M \rightarrow \text{O}_2 + 2M$	$2 \times 10^{-25}(300/T)^{2.5}$ (*)	[47]
Прилипание и отлипание электронов			
R27	$e + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}_2$	$1.4 \times 10^{-29}(300/T)\exp(-600/T)$ (*)	[47]
R28	$e + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$1.0 \times 10^{-28}(300/T)\exp(-600/T)$ (*)	[47, 48]
R29	$\text{O}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2 + e$	$2.7 \times 10^{-10}(T/300)^{0.5}\exp(-5590/T)$	[47]

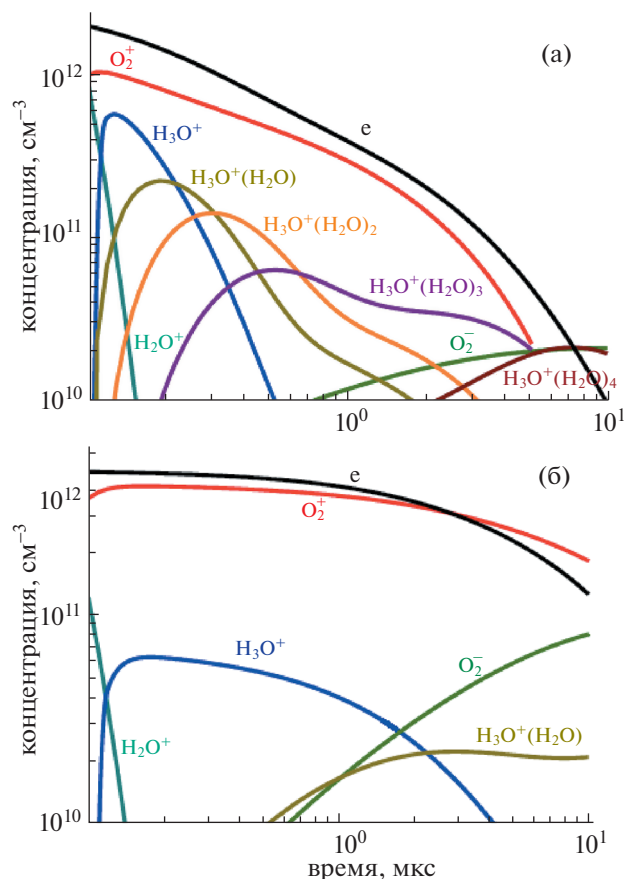


Рис. 6. Изменение со временем плотности ионов и электронов в послесвечении разряда в смесях  $\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 = 1 : 1$  при 2 Торр и 300 К (а) и  $\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 = 1 : 3$  при 6 Торр и 600 К (б).

греве газа до 600 К тройная рекомбинация из-за сильной температурной зависимости ее коэффициента оказывается неэффективной. Частота тройной рекомбинации ионов  $\text{O}_2^+$  становится сравнимой с частотами диссоциативной рекомбинации этих ионов и частотой тройного прилипания электронов к  $\text{O}_2$ . При этом на временах  $t < 0.6$  мкс практически нет распада плазмы, и концентрация электронов почти не меняется. Распад начинается при  $t > 0.6$  мкс, когда образуется достаточно много ионов  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ . Скорость распада контролируется диссоциативной рекомбинацией с этими ионами, а также тройным прилипанием к  $\text{O}_2$  и, в меньшей степени, диссоциативной рекомбинацией с  $\text{O}_2^+$ .

Таким образом, при 300 К основной распад плазмы происходит при диссоциативной рекомбинации электронов со сложными гидратированными ионами, которые образуются в послесвечении разряда. Нагрев газа до 600 К препятствует образованию этих ионов из-за аномально резкой

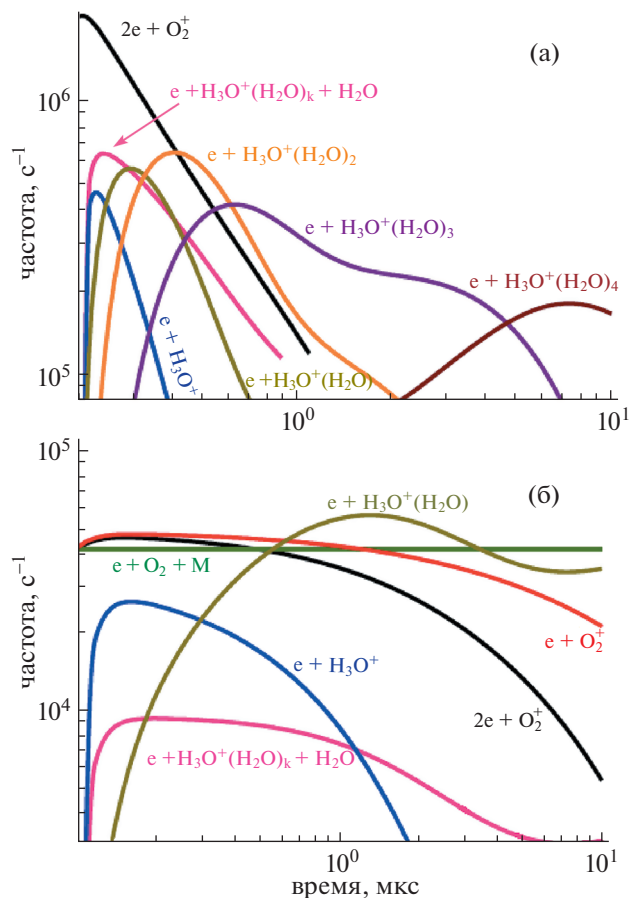


Рис. 7. Изменение со временем частот гибели электронов по различным каналам в послесвечении разряда в смесях  $\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 = 1 : 1$  при 2 Торр и 300 К (а) и  $\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 = 1 : 3$  при 6 Торр и 600 К (б).

отрицательной зависимости констант скорости их образования от температуры газа (см. реакции (R9)–(R14) в таблице 1). В результате плазма в нагретом газе содержит только относительно простые положительные ионы, коэффициенты рекомбинации для которых значительно меньше коэффициентов рекомбинации для сложных гидратированных ионов. Следует заметить, что коэффициенты рекомбинации уменьшаются при нагреве газа и из-за того, что растет  $T_e$ . Но зависимость этих коэффициентов от  $T_e$  слабая, и вклад этого эффекта в общее уменьшение скорости распада плазмы с нагревом газа составляет не более нескольких десятков процентов.

В данной работе исследовалось влияние нагрева газа на распад плазмы с гидратированными ионами при давлениях 2–6 Торр. Представляет интерес и вопрос о том, каким будет эффект при высоких давлениях, вплоть до 1 атм. Рассмотренный выше эффект связан прежде всего с резкой температурной зависимостью констант скорости



образования гидратированных ионов в тройных процессах. Скорость этого процесса пропорциональна квадрату концентрации нейтральных частиц при низких давлениях (случай, рассмотренный в данной работе) и становится пропорциональной концентрации этих частиц при высоких давлениях [10, 12]. В пределе высоких давлений зависимость константы образования гидратированных ионов от температуры газа становится гораздо слабее [10, 12]. Но и в этом случае достаточный нагрев газа может приводить к сильному уменьшению концентрации гидратированных ионов из-за их развала при столкновении с нейтральными частицами. Процессы этого типа были не важны в рассматриваемых условиях, но они могут стать важными на других временных интервалах и при других концентрациях заряженных частиц. Энергии диссоциации гидратированных и других кластерных ионов обычно гораздо меньше энергии диссоциации простых молекулярных ионов [49]. Оценки показывают, что диссоциация ионов  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_k$  может стать важной при увеличении температуры газа на 500–1000 К. Поэтому нагрев газа способен приводить к существенному замедлению распада плазмы с гидратированными ионами и при больших давлениях.

#### 4. ВЫВОДЫ

С помощью СВЧ-интерферометрии было выполнено экспериментальное исследование динамики изменения плотности электронов в послесвечении высоковольтного наносекундного разряда в смесях  $\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2$  для температур газа от 300 до 600 К и давлений 2–6 Торр. Измерения показали, что эффективные коэффициенты электрон-ионной рекомбинации в этих смесях растут со временем при распаде плазмы, увеличиваются с ростом давления газа и существенно уменьшаются при нагреве газа до 600 К.

На основе численного моделирования релаксации эффективной температуры электронов в послесвечении разряда сделан вывод о том, что в рассматриваемых условиях электроны успевают термализоваться до своей гибели. Поэтому рекомбинация электронов с ионами происходит при  $T_e$ , приблизительно равной температуре газа. Численное моделирование распада плазмы с учетом ионно-молекулярных процессов в послесвечении разряда показало, что при этом происходит образование гидратированных положительных ионов, диссоциативная рекомбинация с которыми и определяет в значительной мере распад плазмы. Эти ионы становятся более сложными со временем, что и объясняет временной рост эффективного коэффициента рекомбинации. Константы скорости образования гидратированных ионов имеют сильную отрицательную зависи-

мость от температуры газа. При его нагреве до 600 К резко замедляется образование этих ионов, в результате чего уменьшается скорость электрон-ионной рекомбинации и вызванного ею распада плазмы. Именно этот эффект и является основной причиной наблюдаемых в эксперименте зависимостей. Также некоторый вклад в замедление распада плазмы с ростом температуры газа дают отрицательные температурные зависимости коэффициентов диссоциативной и тройной рекомбинации электронов с положительными ионами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90012.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fridman A.* Plasma chemistry. Cambridge: Cambridge University Press, 2008.
2. *Starikovskiy A., Aleksandrov N.* // Progr. Energy Comb. Sci. 2013. V. 39. P. 61.
3. *Starikovskaia S.M.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47. 353001.
4. *Ju Y., Sun W.* // Progr. Energy Comb. Sci. 2015. V. 48. P. 21.
5. *Kong M.G., Kroesen G., Morfill G., Nosenko T., Shimizu T., van Dijk J., Zimmermann J.L.* // New J. Phys. 2009. V. 11. 115012.
6. *Bruggeman P.J., Ribežl E., Maslani A., Degroote J., Malesevic A., Rego R., Vierendeels J., Leys C.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2016. V. 25. 053002.
7. *Avtaeva S.V., General A.A., Kel'man V.A.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. 315201.
8. *Ponomarev A.A., Aleksandrov N.L.* // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 927. 012044.
9. *Пономарев А.А., Александров Н.Л.* // Физика плазмы. 2018. Т. 44. С. 839.
10. *Sieck L.W., Herron J.T., Green D.S.* // Plasma Chem. Plasma Proc. 2000. V. 20. P. 235.
11. *Soloshenko I.A., Tsiolko V.V., Pogulay S.S., Kalyuzhnaya A.G., Bazhenov V.Yu., Shchedrin A.I.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2009. V. 18. 045019.
12. *Филиппов А.В., Дербенев И.Н., Дятко Н.А., Куркин С.А., Лопанцева Г.Б., Паль А.Ф., Старостин А.Н.* // ЖЭТФ. 2017. Т. 152. С. 293.
13. *Gallimberti I.* // Pure Appl. Chem. 1988. V. 60. P. 663.
14. *Liu D.X., Bruggeman P., Iza F., Rong M.Z., Kong M.G.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2010. V. 19. 025018.
15. *Murakami T., Niemi K., Gans T., O'Connell D., Graham W.G.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2013. V. 22. 015003.
16. *Tavant A., Lieberman M.A.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. 465201.
17. *Liu D., Sun B., Iza F., Xu D., Wang X., Rong M., Kong M.G.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2017. V. 26. 045009.
18. *Van Gaens W., Bogaerts A.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46. 275201.

19. *Базелян Э.М., Райзер Ю.П.* Искровой разряд. Долгопродный: Изд-во МФТИ, 1997.
20. *Базелян Э.М., Райзер Ю.П.* Физика молнии и молниезащиты. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001.
21. *Leu M.T., Biondi M.A., Johnsen R.* // *Phys. Rev. A.* 1973. V. 7. P. 292.
22. *Huang C.-M., Whitaker M., Biondi M.A., Johnsen R.* // *Phys. Rev. A.* 1978. V. 18. P. 64.
23. *Johnsen R.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5390.
24. *Popov M.A., Kochetov I.V., Starikovskiy A.Yu., Aleksandrov N.L.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. V. 51. 264003.
25. *Nagard M.B., Pettersson J.B.C., Derkatch A.M., Al-Khalili A., Neau A., Rosen S., Larsson M., Semaniak J., Danared H., Kallberg A., Osterdahl F., af Ugglas M.* // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 117. P. 5264.
26. *Ojekull J., Andersson P.U., Nagard M.B., Pettersson J.B.C., Markovic N., Derkatch A.M., Neau A., Al Khalili A., Rosen S., Larsson M., Semaniak J., Danared H., Kallberg A., Osterdahl F., af Ugglas M.* // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 127. P. 194301.
27. *Ojekull J., Andersson P.U., Pettersson J.B.C., Markovic N., Thomas R.D., Al Khalili A., Ehlerding A., Osterdahl F., af Ugglas M., Larsson M., Danared H., Kallberg A.* // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 128. P. 044311.
28. *Aleksandrov N.L., Kindysheva S.V., Kirpichnikov A.A., Kosarev I.N., Starikovskaia S.V., Starikovskii A.Yu.* // *Plasma decay in N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O excited by high-voltage nanosecond discharge, J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V. 40. P. 4493.
29. *Александров Н.Л., Анохин Е.М., Киндышева С.В., Кирпичников А.А., Косарев И.Н., Худнова М.М., Стариковская С.М., Стариковский А.Ю.* // *Физика плазмы.* 2012. Т. 38. С. 200.
30. *Aleksandrov N.L., Anokhin E.M., Kindysheva S.V., Kirpichnikov A.A., Kosarev I.N., Nudnova M.M., Starikovskaia S.M., Starikovskii A.Y.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2012. V. 45. 255202.
31. *Анохин Е.М., Попов М.А., Кочетов И.В., Александров Н.Л., Стариковский А.Ю.* // *Физика плазмы.* 2016. Т. 42. С. 65.
32. *Anokhin E.M., Popov M.A., Kochetov I.V., Starikovskiy A.Yu., Aleksandrov N.L.* // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2016. V. 25. 044006.
33. *Анохин Е.М., Попов М.А., Кочетов И.В., Стариковский А.Ю., Александров Н.Л.* // *Физика плазмы.* 2017. Т. 43. С. 1029.
34. *Popov M.A., Anokhin E.M., Starikovskiy A.Yu., Aleksandrov N.L.* // *Combust. Flame.* 2020. V. 219. P. 393.
35. *Heald M.A., Wharton C.B.* *Plasma diagnostics with microwaves*, New York: Wiley, 1965.
36. *Kotrik T., Dohnal P., Roucka S., Jusko P., Plasil R., Glosik J., Johnsen R.* // *Phys. Rev. A.* 2011. V. 83. P. 032720
37. *Mitchell J.B.A.* // *Phys. Rep.* 1990. V. 186. P. 215.
38. *Florescu-Mitchell A.I. and Mitchell J.B.A.* // *Phys. Rep.* 2006. V. 430. P. 277.
39. *Larsson M., Orel A.E.* *Dissociative recombination of molecular ions.* Cambridge: Cambridge University Press, 2008.
40. *Dyatko N.A., Kochetov I.V., Napartovich A.P., Sukharev A.G.* *EEDF: the software package for calculations of the electron energy distribution function in gas mixtures.* <http://www.lxcat.laplace.univ-tlse.fr/software/EEDF/>
41. *Kochetov I.V., Aleksandrov N.L.* // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2018. V. 27. 115004.
42. *Fehsenfeld F.C., Moseman M., Ferguson E.E.* // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 55. P. 2115.
43. *McElroy D., Walsh C., Markwick A.J., Cordiner M.A., Smith K., Millar T.J.* // *Astron. Astrophys.* 2013. V. 550. P. A36. (<http://udfa.ajmarkwick.net>).
44. *Meot-Ner M., Field F.H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 998.
45. *Cunningham A.J., Hobson R.M.* // *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 1972. V. 5. P. 2320.
46. *Sennhauser E.S., Armstrong D.A., Warman J.M.* // *Radiat. Phys. Chem.* 1980. V. 15. P. 479.
47. *Kossyi I.A., Kostinsky A.Y., Matveyev A.A., Silakov V.P.* // *Plasma Sources Sci. Technol.* 1992. V. 1. P. 207.
48. *Мак-Ивен М., Филлипс Л.* *Химия атмосферы.* М.: Мир, 1978.
49. *Смирнов Б.М.* *Комплексные ионы.* М.: Наука, 1983.