ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2021, том 55, № 6, с. 475–486

ПЛАЗМОХИМИЯ

УДК 537.924

ОДНОМЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЧ РАЗРЯДА В ГАЗОВОМ ПУЗЫРЕ В ВОДЕ

© 2021 г. Ю. А. Лебедев[a], *, А. В. Татаринов[a], И. Л. Эпштейн[a], А. Ю. Титов[a]

[a]ФГБУН "Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук", Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

*E-mail: lebedev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 15.04.2021 г.
После доработки 01.07.2021 г.
Принята к публикации 06.07.2021 г.

Настоящая работа посвящена моделированию СВЧ разряда в воде и изучению кинетических процессов в газовой смеси продуктов разложения воды. Расчеты проводились для атмосферного и пониженного давления при постоянной температуре газа. Одномерная модель основана на совместном решении уравнения баланса для нейтральных и заряженных компонент плазмы, уравнения Больцмана, уравнения для стационарного распределения СВЧ поля в объеме заполненного плазмой и уравнения Пуассона. С помощью нульмерной модели получена сокращенная кинетическая схема реакций для плазмы водяного пара, которая использовалась в одномерной модели. Проведены расчеты для заданных значений СВЧ поля. Показано, что полученные с помощью нульмерной модели режимы перехода от электроотрицательной к электроположительной плазме при значениях E/N выше 350 Тд не наблюдаются в рамках одномерной модели СВЧ разряда. В широком диапазоне значений СВЧ поля, заданных на антенне, СВЧ плазма в воды электроотрицательна. Концентрация электронов невелика по сравнению с концентрацией положительных ионов H_3O^+, $H_5O_2^+$, $H_3O^+(H_2O)_3$, квазинейтральность поддерживается отрицательным ионом OH^-, а степень диссоциация воды не превышает 20–25%.

Ключевые слова: СВЧ разряд, разряд в воде, моделирование, кинетика процессов

DOI: 10.31857/S0023119321060097

ВВЕДЕНИЕ

Разряды в жидкостях и в контакте с ними привлекают большое внимание исследователей из-за возможностей решения различных прикладных задач, таких как получение водорода, ацетилена, наночастиц углерода, наночастиц оксидов и нитридов различных металлов и др. Достоинством таких систем является их высокая химическая активность [1–8]. Большое место в таких исследованиях занимают разряды в воде, которые позволяют решить многие экологические проблемы, связанные с ее детоксикацией [9–12]. В этих задачах используются различные типы электрических разрядов, но наименее исследованы микроволновые разряды. Известно, что СВЧ разряды обладают рядом особенностей. В частности, они обеспечивают более мягкие условия для плазменных процессов и не требуют экстремально высоких электрических полей для создания плазмы, дают возможность получать плотную плазму, в ряде случаев процесс очистки воды идет более интенсивно, чем при использовании дуговой и ВЧ плазмы. Ряд сведений о таких разрядах представлен в [14–21]. В [22] проведено сравнение характеристик ВЧ и микроволнового разряда в воде, а в [23] проведено сравнение микроволнового разряда в воде и углеводородах. Нужно отметить, что микроволновые разряды всегда создаются в газовых пузырях (диаметр пузырей достигает нескольких миллиметров), которые возникают при испарении жидкости у микроволновой антенны, или создаются искусственно. Этот факт наглядно проиллюстрирован в [24] при измерении пробойной напряженности микроволнового поля. Показано, что пробивная напряженность на несколько порядков меньше пробивной напряженности жидкости и практически не отличается от пробивной напряженности в газе. Однако данных о достоинствах такого разряда недостаточно и требуются дальнейшие исследования. В настоящей работе предпринята попытка получить новую информацию о микроволновых разрядах в воде. Разряды в воде представляют интерес как для задач получения водорода и ее очистки от приме-

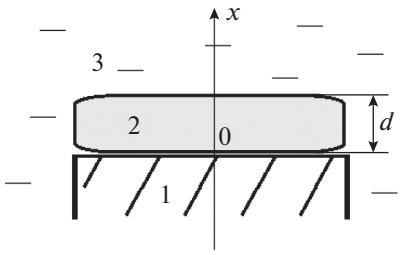

Рис. 1. Плазменное образование в воде на поверхности электрода. Схема. *1* – СВЧ электрод-антенна, *2* – плазма в водяном паре, *3* – вода.

сей, так и из-за того, что вода используется в качестве компонента плазменно-растворных систем.

Набор имеющихся экспериментальных данных о микроволновом разряде в воде весьма ограничен. Суммируя известные экспериментальные сведения о параметрах микроволновых разрядов в воде можно отметить, что, хотя и есть результаты по получению разряда при атмосферном давлении над поверхностью жидкости, многие работы проводятся при пониженном давлении 30–70 Торр (при 30°C давление насыщенных паров воды 30 Торр). Это позволяет облегчить процесс зажигания разряда. Разряд создается при микроволновых мощностях 150 Вт–1 кВт. Определенная по излучению радикала OH вращательная температура в разряде достигает 3–4 кК и слабо зависит от давления. Концентрация электронов достигает 7×10^{14} см$^{-3}$. Температура электронов порядка 5 кК. При возбуждении разряда с помощью коаксиальной линии, напряженность микроволнового поля на центральном электроде порядка 10 кВ/см при мощности 150–200 Вт.

Проводились расчеты кинетических процессов в разрядах в воде. Среди расчетных работ, связанных с плазмой в пузырях, можно отметить [25–27].

Целью настоящей работы является построение одномерной модели процессов в микроволновой плазме в паровом пузыре в воде при атмосферном и пониженном давлениях и проведение сравнения полученных в расчетах характеристик плазмы при разных давлениях, температурах газа и приведенных напряженностях электрического поля. Первая часть работы, связанная с нульмерным моделированием, носит методический характер и направлена на разработку укороченной кинетической схемы процессов, которую можно применять при одномерном и двумерном моделировании.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Из экспериментов известно, что СВЧ разряд горит на торце антенны, помещенной в воду. Вода кипит, на поверхности антенны образуются пузырьки с плазмой водяного пара, которые со временем растут в диаметре, отрываются и всплывают к поверхности.

В настоящей работе рассматриваются только процессы в газовом пузыре без учета гидродинамических свойств самого плазменного образования. Процессы, инициированные разрядом в воде, не рассматриваются. Считается, что размер плазменного образования в направлении оси антенны много меньше длины волны СВЧ волны и что плазма однородна в поперечном направлении. При таком подходе рассматривается нестационарная одномерная задача внутри слоя плазмы 2 заданной толщины d с граничными условиями на поверхности антенны 1 (рис. 1). В работе считалось, что $d = 2$ мм, что соответствует данным экспериментов.

УРАВНЕНИЕ ДЛЯ СВЧ ПОЛЯ

В данной постановке задачи для СВЧ поля используется упрощенная формула, описывающая распределение стационарного поля вблизи антенны в плазменной среде:

$$\bar{E}_{\mathrm{MW}}(x) = E_0 / \left|\varepsilon_{p\omega}(x)\right|.$$

Здесь E_0 – амплитуда СВЧ поля, задаваемая на границе электрод-плазма, а $\varepsilon_{p\omega}$ – комплексная диэлектрическая проницаемость плазмы. В данной работе мы использовали следующую нормировку электронной плотности: $n_{\mathrm{norm}} = m\left(\omega^2+\nu^2\right)/4\pi e^2$. Тогда выражение для $\varepsilon_{p\omega}$ запишется в виде

$$\varepsilon_{p\omega} = \left(1 - \frac{n_e}{n_{\mathrm{norm}}}\right) + i\frac{\nu}{\omega}\frac{n_e}{n_{\mathrm{norm}}},$$

где первый член в скобках – высокочастотная диэлектрическая проницаемость плазмы, второй член высокочастотная проводимость плазмы, умноженная на $i\frac{4\pi}{\omega}$, а n_e – концентрация электронов.

Тогда выражение для СВЧ поля, используемое в одномерной модели, следующее:

$$\bar{E}_{\mathrm{MW}}(x) = E_0\left\{\left(1-\frac{n_e(x)}{n_{\mathrm{norm}}}\right)^2 + \left(\frac{\nu}{\omega}\frac{n_e(x)}{n_{\mathrm{norm}}}\right)^2\right\}^{1/2}. \quad (1)$$

Отметим, что при параметрах плазмы, реализуемых в наших условиях, размер скин-слоя существенно превышает d.

УРАВНЕНИЯ БАЛАНСА ДЛЯ ЧАСТИЦ ПЛАЗМЫ

Из многочисленных работ, посвященных моделированию разрядов в водяном паре, мы отметим здесь работу [28], и несколько сокращенную схему процессов [29], происходящих в воде, соответственно, в импульсном и барьерных разрядах. В работе [29] была использована кинетическая модель для диссоциации паров воды в нетермической плазме при атмосферном давлении и анализируются возможные каналы диссоциации воды, характерные времена реакций и ключевые процессы формирования H_2. При выборе процессов диссоциации молекулы воды под действием электронного удара авторы работы [29] выбрали 12 элементарных процессов из 18 процессов, представленных в работе [28]. Они исключили реакции с образованием отрицательных ионов O^-, OH^- и возбужденного атома кислорода O*(3P). Для описания процесса отлипания электронов при столкновениях иона с тяжелыми частицами учитывался только процесс ассоциативного отлипания, поскольку прямое отлипание электронов в столкновениях неэффективно при описываемых температурах тяжелых частиц.

Одной из задач работы было построение на базе модели, используемой при нуль-мерном моделировании, сокращенной схемы кинетических процессов, которая позволяла бы одно и двумерное моделирование разряда. В данной работе в качестве исходной использовалась кинетическая схема из работы [29] с добавлением электронных процессов с образованием отрицательных ионов O^-, OH^-. Полная схема содержит 176 реакций для 35 компонент. Были проведены расчеты в нульмерном приближении с использованием полной кинетической схемы для постоянного СВЧ поля (см. ниже). Известно, что в разряде в парах воды могут образовываться тяжелые положительные ионы, в том числе и кластерные ионы [29–32]. Известно, также, что концентрация таких ионов зависит от газовой температуры и с повышением последней, концентрация таких ионов уменьшается [30, 31]. В рассматриваемых в настоящей работе условиях температура газа достаточно велика, поэтому мы в рамках упрощенной модели ограничивались присутствием ионов $H_3O^+(H_2O)_n$ с n не превышающем 3. Для кластерных ионов учитывалась только электрон-ионная рекомбинация, т.к. в предварительных расчетах было установлено, что влиянием ион-ионной рекомбинации можно пренебречь.

Анализ схемы позволил уменьшить число учитываемых компонент до 19, а кинетическую схему сократить до 56 реакций (табл. 1).

Сокращенная модель включает положительно и отрицательно заряженные ионы: H_2O^+, H_3O^+, $H_5O_2^+$, $H_3O^+H_2O$, $H_3O^+(H_2O)_2$, $H_3O^+(H_2O)_3$, O_2^+, H^-, O^-, OH^-, электроны и нейтральные молекулы H_2O, H_2, O_2, OH, H, O, H_2O_2, HO_2.

Для каждой компоненты плазмы записывается балансное уравнение в следующем виде:

$$\partial n_i/\partial t - \nabla\cdot\left(D_i\nabla n_I + z\mu_i n_i\nabla\varphi\right) = R_I. \qquad (2)$$

Здесь n_i – концентрация i-ой компоненты плазмы, D_i – коэффициенты диффузии для нейтральных и заряженных компонент плазмы, μ_i – коэффициенты подвижности для электронов и ионов, φ – электрический потенциал, $z = \pm 1$ в зависимости от заряда иона, R_i – скорости реакций компонент плазмы.

Для нейтральных газовых компонент под D_i понимается коэффициент бинарной диффузии молекулы воды и нейтральной молекулы i. Он определяется с помощью параметров потенциала Леннарда-Джонса [34].

Для подвижности ионов были использованы выражения, полученные в рамках задачи о дрейфе ионов в несильных полях [35]. Движение иона определяется его поляризационным взаимодействием с нейтральной молекулой и определяется по формуле $\mu_i = e/(M'\nu_m) = e/\left(M'Nv'\sigma'_{tr}\right)$. Здесь e – заряд электрона, M' – приведенная масса налетающего иона, ν_m – частота столкновений иона с нейтральной молекулой, N – суммарное число молекул, v' – средняя скорость относительного движения иона, σ'_{tr} – транспортное сечение взаимодействия иона с молекулой. Молекула воды обладает собственным большим дипольным моментом d_0 и наведенной поляризацией можно пренебречь в случае ионов с энергиями $\varepsilon_i < 2.3$ эВ [35]. В нашем случае это условие выполняется. Транспортное сечение взаимодействия иона с молекулой с собственным дипольным моментом d_0 в отсутствии резонансной перезарядки задается формулой: $\sigma'_{tr} \sim 2\pi a_0^2\left(d_0/ea_0\right)I_H/\varepsilon'$ [35]. Здесь $a_0 = 0.53\times10^{-11}$ м – Боровский радиус атома водорода, $I_H = 13.6$ эВ – его потенциал ионизации. Для иона H_2O^+ транспортное сечение определяется резонансной перезарядкой

$$\sigma'_{tr} = \pi a_0^2\frac{I_H}{I}\ln^2\left(\frac{100\upsilon_0}{\upsilon}\sqrt{\frac{I}{I_H}}\right). \qquad (3)$$

Здесь $\upsilon_0 = 2.19\times10^8$ см/с – скорость электрона на первой Боровской орбите, υ – средняя скорость движения иона, I – потенциал ионизации иона.

Таблица 1. Сокращенная кинетическая схема плазмохимических процессов в водяном паре

№	Реакция	Константы скоростей реакций [см^3/моль сек; см^6/мол^2 сек]; T [K], T_e [эВ], если не отмечено в формуле отдельно; $f = 6.02 \times 10^{23}$	Литература
	Диссоциация под электронным ударом		
(1)	$e + H_2O \rightarrow H + OH + e$	$k(E/N)$	[28]
	Ионизация под электронным ударом		
(2)	$e + H_2O \rightarrow 2e + H_2O^+$	$k(E/N)$	[28]
	Диссоциативное прилипание		
(3)	$e + H_2O \rightarrow H^- + OH$	$k(E/N)$	[28]
(4)	$e + H_2O \rightarrow O^- + H2$	$k(E/N)$	[28]
(5)	$e + H_2O \rightarrow OH^- + H$	$k(E/N)$	[28]
	Реакции нейтральных частиц		
(6)	$OH + OH \rightarrow H_2O_2$	1.020×10^{13}	[33]
(7)	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$f\ 4.8 \times 10^{-11} \cdot e^{2.08[kJ/mole]/RT}$	[33]
(8)	$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$	$f\ 2.9 \times 10^{-12} \cdot e^{-1.33\ [kJ/mole]/RT}$	[33]
(9)	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O$	$f 5.0 \times 10^{-11} \cdot e^{-7.20\ [kJ/mole]/RT}$	[33]
(10)	$H + HO_2 \rightarrow OH + OH$	$f 2.81 \times 10^{-10} \cdot e^{-3.66\ [kJ/mole]/RT}$	[33]
(11)	$H + HO_2 \rightarrow O_2 + H_2$	$f 7.11 \times 10^{-11} \cdot e^{-5.90\ [kJ/mole]/RT}$	[33]
(12)	$H + OH \rightarrow O + H_2$	$f 6.86 \times 10^{-14} (T/298)^{2.80} e^{-16.21\ [kJ/mole]/RT}$	[33]
(13)	$H + O_2 \rightarrow HO_2$	1.084×10^{12}	[33]
(14)	$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	$f 7.89 \times 10^{-14} (T/298)^{2.60} e^{7.86\ [kJ/mole]/RT}$	[33]
(15)	$OH + O \rightarrow O_2 + H$	$f 4.55 \times 10^{-12} (T/298)^{0.40} e^{3.09\ [kJ/mole]/RT}$	[30]
(16)	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$f 2.97 \times 10^{-12} (T/298)^{1.21} e^{-19.71\ [kJ/mole]/RT}$	[33]
(17)	$O + OH \rightarrow HO_2$	$f 2.69 \times 10^{-10} e^{-0.26\ [kJ/mole]/RT}$	[33]
(18)	$O + H_2 \rightarrow OH + H$	$f 3.44 \times 10^{-13} (T/298)^{2.67} e^{-26.27\ [kJ/mole]/RT}$	[33]
(19)	$O + H_2O \rightarrow OH + OH$	$f 6.68 \times 10^{-13} (T/298)^{2.60} e^{-63.52\ [kJ/mole]/RT}$	[33]
(20)	$H_2O_2 + H \rightarrow OH + H_2O$	$f 4.0 \times 10^{-11} e^{-16.63\ [kJ/mole]/RT}$	[33]
(21)	$H_2O_2 + H \rightarrow HO_2 + H_2$	$f 8.0 \times 10^{-11} e^{-33.26\ [kJ/mole]/RT}$	[33]
(22)	$H_2O_2 + O_2 \rightarrow 2HO_2$	$f 9.0 \times 10^{-11} e^{-166\ [kJ/mole]/RT}$	[33]
(23)	$H_2O_2 + M \rightarrow 2\ OH + M$	9.000×10^{-3}	[33]
(24)	$HO_2 + H_2 \rightarrow H_2O_2 + H$	$f 5.0 \times 10^{-11} e^{-109\ [kJ/mole]/RT}$	[33]
(25)	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$f 2.2 \times 10^{-13} e^{4.99\ [kJ/mole]/RT}$	[33]
(26)	$HO_2 + M \rightarrow H + O_2 + M$	$f 2.41 \times 10^{-8} (T/298)^{-1.18} e^{-203\ [kJ/mole]/RT}$	[33]
(27)	$H_2O + H \rightarrow H_2 + OH$	$f 1.58 \times 10^{-11} (T/298)^{1.20} e^{-79.90\ [kJ/mole]/RT}$	[33]
(28)	$OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$	$f 6.89 \times 10^{-31} (T/298)^{-0.80}$	[33]
(29)	$H + O_2 + H_2O \rightarrow HO_2 + H_2O$	2.321×10^{17}	[33]
(30)	$H + OH + H_2O \rightarrow H_2O + H_2$	1.101×10^{18}	[33]

Таблица 1. Окончание

№	Реакция	Константы скоростей реакций [см^3/моль сек; см^6/мол^2 сек]; T [K], T_e [эВ], если не отмечено в формуле отдельно; $f = 6.02 \times 10^{23}$	Литература
	Перенос заряда		
(31)	$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH$	3.010×10^{14}	[28]
(32)	$H_2O^+ + H_2 \rightarrow H_3O^+ + H$	8.431×10^{14}	[28]
(33)	$H_2O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + H_2O$	9.033×10^{13}	[28]
(34)	$H^- + H_2O \rightarrow OH^- + H_2$	2.288×10^{15}	[28]
(35)	$O_2^+ + 3H_2O \rightarrow H_5O_2^+ + O_2 + OH$	1.144×10^{15} (*)	[28]
	Ион-электронное отлипание		
(36)	$H^- + e \rightarrow 2e + H$	6.020×10^{17}	[29]
(37)	$O^- + e \rightarrow 2e + O$	2.400×10^{16}	[29]
	Реакции нейтрализации		
(38)	$O^- + H_2O^+ \rightarrow O + H_2O$	6.203×10^{16}	[28]
(39)	$OH^- + H_2O^+ \rightarrow OH + H_2O$	6.323×10^{16}	[28]
(40)	$H^- + H_2O^+ \rightarrow H + H_2O$	1.855×10^{17}	[28]
	Ион-молекулярные реакции		
(41)	$H_3O^+ + 2H_2O \rightarrow H_3O^+H_2O + H_2O$	6.530×10^{20}	[29]
(42)	$H_3O^+H_2O + 2H_2O \rightarrow H_3O^+(H_2O)_2 + H_2O$	8.340×10^{20}	[29]
(43)	$H_3O^+(H_2O)_2 + 2H_2O \rightarrow H_3O^+(H_2O)_3 + H_2O$	8.710×10^{20}	[29]
	Электрон-ионная рекомбинация		
(44)	$e + H_3O^+ + H_2O \rightarrow H + 2H_2O$	9.790×10^{24}	[29]
(45)	$e + H_3O^+H_2O + H_2O \rightarrow H + 3H_2O$	9.790×10^{24}	[29]
(46)	$e + H_3O^+(H_2O)_2 + H_2O \rightarrow H + 4H_2O$	9.790×10^{24}	[29]
(47)	$e + H_3O^+(H_2O)_3 + H_2O \rightarrow H + 5H_2O$	9.790×10^{24}	[29]
(48)	$e + H_3O^+(H_2O)_2 \rightarrow H + 3H_2O$	$f 4.5 \times 10^{-6} (300/T_e[K])^{0.5}$	[29]
(49)	$e + H_5O_2^+ \rightarrow H + 2H_2O$	$f 10^6 \times 2.4 \times 10^{-12}(0.026/T_e)^{0.08}$	[28]
(50)	$e + O_2^+ \rightarrow 2O$	$f 10^6 \times 2 \times 10^{-14}(0.026/T_e)^{1/2}$	[28]
	Прилипание		
(51)	$e + O_2 \rightarrow O^- + O$	$f\ 1.07 \times 10^{-9}\ T_e^{-1.391} e^{-6.26/T_e}$	[13]
	Ассоциативное отлипание		
(52)	$H^- + O_2 \rightarrow HO_2 + e$	7.260×10^{14}	[28]
(53)	$O^- + O \rightarrow O_2 + e$	9.030×10^{13}	[28]
(54)	$OH^- + H \rightarrow H_2O + e$	$f 10^6 \times 1.0 \times 10^{-15}$	[28]
(55)	$OH^- + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2 + e$	6.023×10^{14}	[13]
(56)	$H_2 + O^- \rightarrow H_2O + e$	3.614×10^{14}	[28]

(*) – реакция записана, как брутто-реакция. Алгоритм описан в тексте статьи.

Коэффициенты диффузии ионов связаны с подвижностью соотношением Эйнштейна: $D_i/\mu_i = kT/e$.

УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАНА ДЛЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПЛАЗМЫ

Для определения функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) используется уравнение Больцмана, записанное в двучленном приближении разложения ФРЭЭ по сферическим гармоникам [27]. Константы скорости реакций электронных процессов (1)–(5) в табл. 1 рассчитываются с помощью набора соответствующих сечений реакций и ФРЭЭ и являются функциями значений приведенного поля E/N. Коэффициенты диффузии и подвижности для электронов также вычисляются из ФРЭЭ для полученных значений E/N. В данной работе ФРЭЭ была рассчитана с помощью программы BOLSIG+ [36] и набору сечений столкновений электронов с молекулами воды, взятыми из [28, 37].

УРАВНЕНИЕ ПУАССОНА

При решении системы балансных уравнений для определения электрического потенциала φ, возникающего вследствие разделения зарядов, на каждом шаге по времени решается уравнение Пуассона

$$-\nabla \cdot \nabla\varphi = \frac{e}{\varepsilon_0}\left(\sum_p n_p - \sum_n n_n - n_e\right), \qquad (4)$$

где первые два члена в правой части уравнения соответствуют суммам концентраций положительно и отрицательно заряженных ионов, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума.

ГРАНИЧНЫЕ И НАЧАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ

Температура газа считалась варьируемым параметром и не зависела от состава плазмы. В одномерной модели она принималась равной 500 и 2000 K. Расчеты проводились при пониженном (30 Тор) и атмосферном давлениях.

Значения концентрации водяного пара на границах $x = 0$ и $x = d$ соответствовали заданным температуре и давлению. Граничные значения для концентраций остальных компонент плазмы и потенциала φ полагались равными нулю. Граничные значения СВЧ поля равны соответственно $E(0) = E_0$. Расчеты проводились для нескольких заданных значений амплитуды СВЧ поля E_0 в диапазоне 0.5–10 кВ/см, частота СВЧ поля 2.45 ГГц.

Начальное распределение концентрации водяного пара постоянно по оси x и соответствовало значению на границах разряда.

Начальные значения концентраций заряженных частиц не известны. В расчетах мы взяли постоянные однородные начальные распределения электронов и ионов H_2O^+ равные 10^{-6} моль/м^3, что соответствует примерно концентрации 10^{11} см$^{-3}$ при атмосферном давлении. В предварительных расчетах нульмерной модели мы варьировали начальные концентрации в интервале от 10^{10} до 10^{13} см$^{-3}$. Значение начальной концентрации заряженных частиц и выбор сорта положительного иона оказывало влияние на решение на временах, не превышающих 10^{-7}–10^{-5} с. Так как в этой работе нас интересовало в основном стационарное решение, то начальные значения электронов и выбранного положительного иона не важны.

Начальные распределения для концентраций остальных нейтральных и заряженных компонент плазмы полагались равными нулю.

Система уравнений (1)–(3) с заданными граничными и начальными условиями решалась при помощи пакета Comsol 3.5a [35] до получения стационарных решений.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ В РАМКАХ НУЛЬМЕРНОЙ МОДЕЛИ

На первом шаге были проведены расчеты в нульмерном приближении с использованием полной кинетической схемы для СВЧ поля, задаваемого внутри плазмы с целью разработки укороченной схемы процессов. Для реактора использовалась модель реактора идеального перемешивания [38]. Рассматривались давления 1 атмосфера и 30 Торр и газовые температуры 500 и 2000 K. Значения E/N менялась от 150 до 500 Тд. Полученные расчеты показали, что при увеличении E/N происходит переход от электроотрицательного режима, в котором отрицательный заряд плазмы определяется ионами, к электроположительному в котором концентрация электронов больше концентрации отрицательных ионов. Величина переходного значения E/N зависит как от давления, так и от газовой температуры, она меняется от 200 до 450 Тд. Как показали наши дальнейшие одномерные расчеты режим разряда для всех рассмотренных нами условий является электроотрицательным. Величина E/N внутри плазмы 200–350 Тд.

Проведенный нами анализ показал, что на временах меньших 10^{-8} с, диссоциация воды происходит под действием электронного удара

$$e + H_2O \rightarrow H + OH + e.$$

В последующем на больших временах наряду с этой реакцией при больших температурах основной становится реакция

$$H_2O + H \rightarrow H_2 + OH.$$

При малых температурах реакция

$$e + H_2O \rightarrow H + OH + e$$

уже не влияет, а имеют значение реакции

$$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH,$$

$$H_3O^+ + 2H_2O \rightarrow H_3O^+H_2O + H_2O.$$

Для реакций образования воды самые существенные реакции – это реакции электрон-ионной рекомбинации

$$e + H_3O^+ + H_2O \rightarrow H + 2H_2O,$$

$$e + H_3O^+H_2O + H_2O \rightarrow H + 3H_2O$$

и на больших временах реакция

$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H.$$

Скорость реакции $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$ растет с ростом температуры. Это приводит к увеличению степени конверсии воды с уменьшением температуры. Уменьшение давления приводит к увеличению степени разложения воды т.к. реакции

$$OH + OH \rightarrow H_2O + O,$$

$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$$

являются реакциями второго порядка и их скорость падает с давлением (суммарной концентрацией частиц).

Анализ показал, что основной реакцией образования электронов является реакция ионизации

$$e + H_2O \rightarrow 2e + H_2O^+.$$

Другой важной реакцией является реакция отлипания

$$OH^- + H \rightarrow H_2O + e.$$

Реакция отлипания

$$OH^- + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2 + e$$

становится существенной только при пониженном давлении и небольшой температуре. Гибель электронов происходит в реакциях прилипания

$$e + H_2O \rightarrow H^- + OH,$$

$$e + H_2O \rightarrow O^- + H_2.$$

Ионы OH^- являются основными отрицательными ионами. Они образуются в реакции

$$H^- + H_2O \rightarrow OH^- + H_2,$$

а гибнут в реакциях отлипания

$$OH^- + H \rightarrow H_2O + e,$$

$$OH^- + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2 + e.$$

Основной положительный ион в рассмотренных условиях ион $H_3O^+(H_2O)_3$. При давлении в 1 атм и температуре $T = 500$ K концентрация иона $H_5O_2^+$ становится сравнимой с концентрацией иона $H_3O^+(H_2O)_3$. $H_5O_2^+$ получается в результате цепочки реакций:

$$O_2^+ \xrightarrow{H_2O} H_2O_3^+ \xrightarrow{H_2O} H_4O_2^+ \xrightarrow{H_2O} H_5O_2^+. \quad (5)$$

Анализ показал, что первый шаг в этой цепочке является самым медленным. Поэтому для уменьшения числа переменных в одномерных расчетах мы записали образование иона через реакцию

$$O_2^+ + 3H_2O \rightarrow H_5O_2^+ + OH + O_2$$

с константой второго порядка, соответствующей первому шагу цепочки (5). Возможность такого упрощения была проверена расчетным путем и замена цепочки реакций суммарной реакцией не привела к изменению результатов расчетов.

Анализ показал, что основными реакциями образования водорода являются реакция

$$H^- + H_2O \rightarrow OH^- + H_2,$$

приводящая также к образованию иона OH^-, а также реакции

$$H + HO_2 \rightarrow O_2 + H_2,$$

$$H + H_2O \rightarrow OH + H_2.$$

Основная реакция, приводящая к гибели молекулы водорода, это реакция

$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H.$$

Кроме того, влияют ионные реакции

$$H_2O^+ + H_2 \rightarrow H_3O^+ + H,$$

$$H_2 + O^- \rightarrow H_2O + e.$$

Основные процессы образования OH это диссоциация молекул воды под электронным ударом и процессы между нейтральными молекулами

$$H + H_2O \rightarrow OH + H_2,$$

$$H + HO_2 \rightarrow OH + OH.$$

Основной канал гибели OH при 2000 K – реакция

$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H,$$

а при 500 K реакции

$$OH + OH \rightarrow H_2O_2,$$

$$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2.$$

Как уже отмечалось, для расчетов в рамках одномерной модели кинетическая схема была упро-

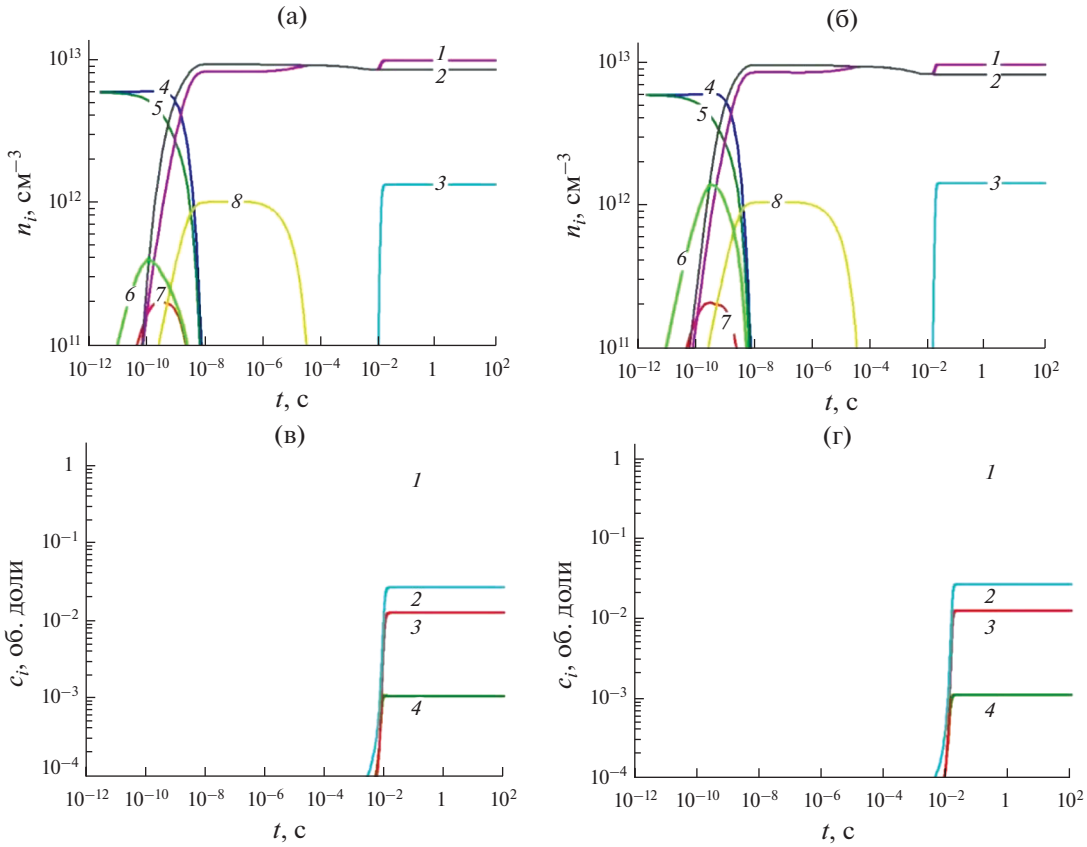

Рис. 2. Результаты расчета по полной (а), (в) и укороченной схемах (б), (г) для p = 760 Торр, T = 2000 K, E/N = 200 Тд.

щена (табл. 1). На рис. 2 приведены примеры некоторые результаты при расчете по полной и укороченной схеме. Видно, что результаты расчетов по полной и упрощенной схемам основных параметров удовлетворительно согласуются и упрощенную схему можно использовать в расчетах по одномерной модели.

РАСЧЕТЫ ПО ОДНОМЕРНОЙ МОДЕЛИ. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Для расчета поля по формуле (1) в одномерных расчетах необходимо задать значение E_0. Предварительно были проведены 2D расчеты электродинамики в пустой разрядной камере, используемой нами ранее [39]. Величина поля на торце электрода составляет примерно 10–30 кВ/см в зависимости от падающей мощности. Этот диапазон мы использовали в 1D расчете для величины E_0 при давлении равном 1 атм и газовой температуре 2000 K. Для случая p = 30 Торр и T = = 500 K задавались такие значения E_0, которые дают такие же значения величины E_0/N на торце электрода, что и при p = 1 атм и T = 2000 K.

Ниже мы приводим полученные в расчете стационарные распределения разных переменных. На рис. 3 показаны аксиальные распределения СВЧ-поля для разных значений E_0, посчитанные по формуле (1). При p = 30 Торр наблюдается резонанс поля вблизи границы разряда. Важно отметить, что внутри разряда величина поля очень слабо зависит от поля на торце антенны.

На рис. 4 показаны рассчитанные аксиальные распределения величины E/N для разных значений величины поля на электроде E_0. Для давления 30 Торр E/N внутри разряда имеет значение порядка 200 Тд. Для 1 атмосферы E/N внутри разряда меняется примерно от 300 до 400 Тд. Эти значения соответствуют электроотрицательному режиму разряда, т.е. электронов всегда много меньше, чем отрицательных ионов.

На рис. 5 и 6 показаны стационарные концентрации электронов и основного отрицательного иона OH^-. Их концентрации при атмосфере примерно на порядок больше, чем при давлении 30 Торр. Это связано с тем, что полученные значения E/N в объеме реактора при атмосферном давлении больше чем для 30 Торр при одинаковых значениях E/N на электроде. Аксиальное распределение концентрации иона OH^- гораздо более плоское при атмосферном давлении, чем при 30 Торр из-за меньшего влияния диффузии. Ос-

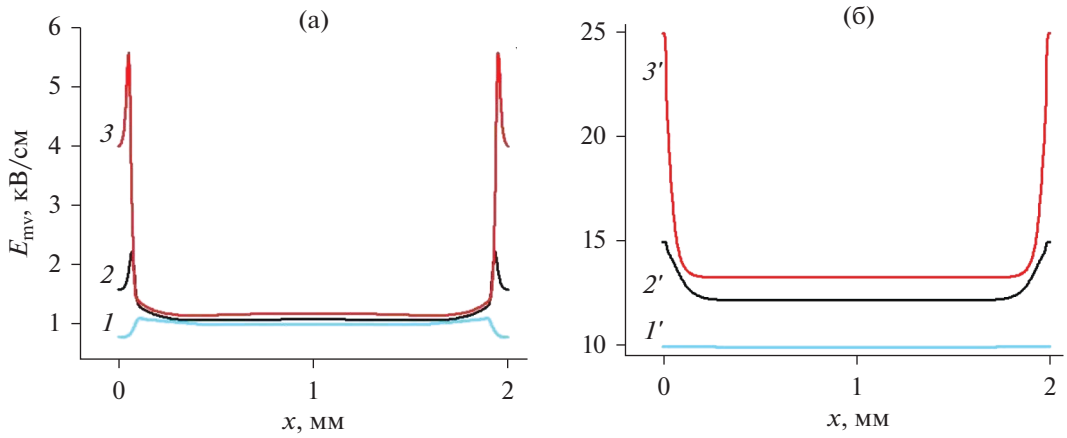

Рис. 3. Стационарные аксиальные распределения СВЧ поля. (а) p = 30 Торг, T = 500 K; *1* – E_0 = 0.8 кВ/см; *2* – E_0 = = 1.6 кВ/см; *3* – E_0 = 4.0 кВ/см; (б) p = 760 Торр, T = 2000 K; *1′* – E_0 = 10 кВ/см; *2′* – E_0 = 15 кВ/см; *3′* – E_0 = 25 кВ/см.

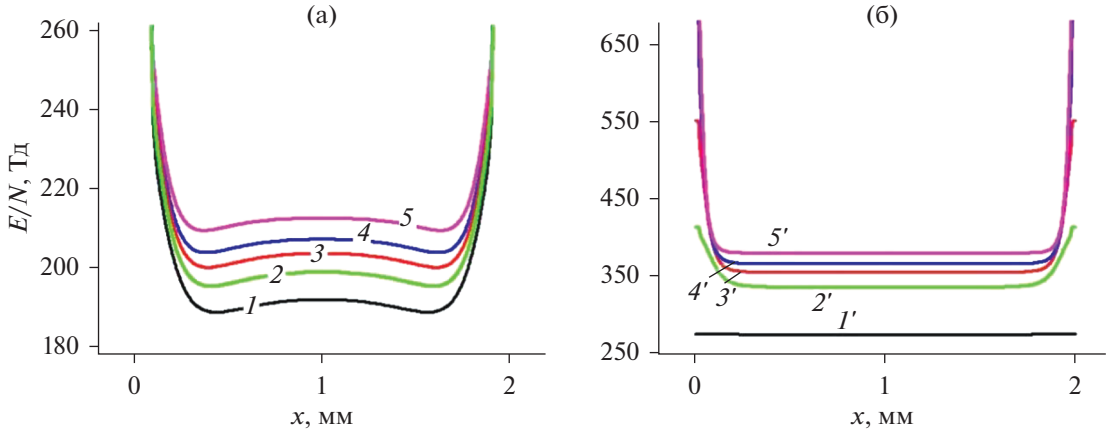

Рис. 4. Стационарные аксиальные распределения параметра E/N. (а) p = 30 Торр, T = 500 K *1* – E_0 = 1.6 кВ/см; *2* – E_0 = = 2.4 кВ/см; *3* – E_0 = 3.2 кВ/см; *4* – E_0 = 4.0 кВ/см; *5* – E_0 = 5.6 кВ/см; (б) p = 760 Торр, T = 2000 K; *1′* – E_0 = 10 kV/cm; *2′* – E_0 = 15 кВ/см; *3′* – E_0 = 20 кВ/см; *4′* – E_0 = 25 кВ/см; *5′* – E_0 = 35 кВ/см. Отметим, что граничные значения E/N соответствующие кривым *1* и *1′*, *2* и *2′*, *3* и *3′*, *4* и *4′*, *5* и *5′* одинаковы для случаев (а) и (б). Однако масштабы, выбранные здесь для удобства рассмотрения профилей E/N внутри плазмы, не позволяют это увидеть.

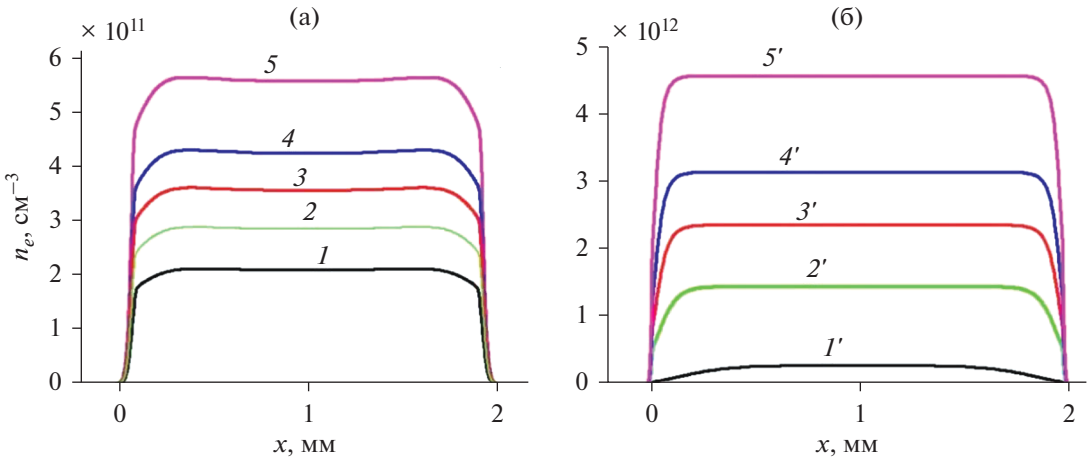

Рис. 5. Стационарные аксиальные распределения концентрации электронов. (а) p = 30 Торр, T = 500 K; (б) p = 760 Торр, T = 2000 K. Кривые *1–5* и *1′–5′* соответствуют тем же граничным значениям E_0/N, что и на рис. 4.

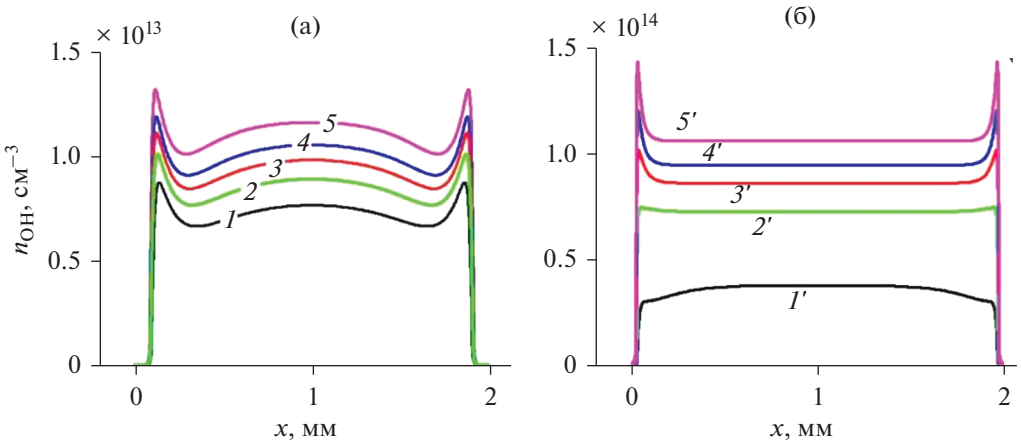

Рис. 6. Стационарные аксиальные распределения концентрации основного отрицательного иона OH^-. (а) $p = 30$ Торр, $T = 500$ K; (б) $p = 760$ Торр, $T = 2000$ K. Кривые *1–5* и *1′–5′* соответствуют тем же граничным значениям E_0/N, что и на рис. 4.

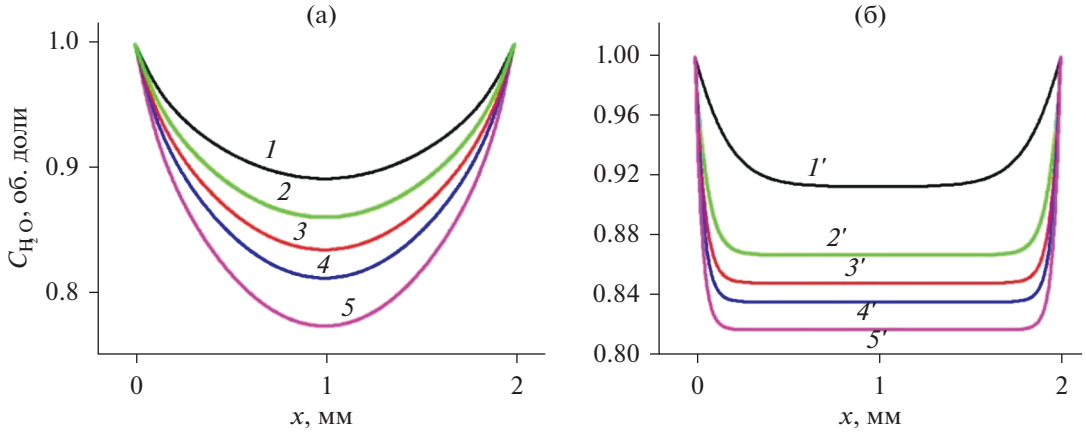

Рис. 7. Стационарные концентрации объемной доли водяного пара.

новным положительным ионом при всех режимах является ион $H_3O^+(H_2O)_3$.

На рис. 7 показаны рассчитанные стационарные концентрации водяного пара. Разница в профилях H_2O для двух давлений обусловлена влиянием диффузии, хотя средняя по объему реактора объемная доля H_2O примерно одинакова и меняется примерно от 0.93 до 0.83 в зависимости от величины E_0. Это различие связано с большой диссоциацией водяного пара вблизи электрода. Важно отметить, что средняя по объему степень диссоциации в СВЧ разряде не превышает 20%, что связано с уменьшением величины приведенного СВЧ поля в объеме плазмы из-за его самосогласованной связи с концентрацией электронов (уравнение (1)).

На рис. 8 и 9 показаны стационарные профили продуктов разложения водяного пара. На рис. 10 показаны эти концентрации осредненные по объему реактора. Видно, что при атмосфере в водород идет больше молекул, чем при 30 Торр, а в пероксид водорода меньше. Концентрация радикала OH превосходит концентрацию атома H при всех рассмотренных условиях.

ВЫВОДЫ

В одномерном приближении проведено моделирование СВЧ разряда (2.45 ГГц) в парах воды в геометрии, моделирующей паровой пузырь у антенны СВЧ разряда в воде при давлениях 30 Торр и атмосферном давлении при использовании температуры газа в качестве параметра. Расчеты проводились по укороченной схеме кинетических процессов, полученной в результате анализа известных моделей. Основные результаты могут быть сформулированы следующим образом.

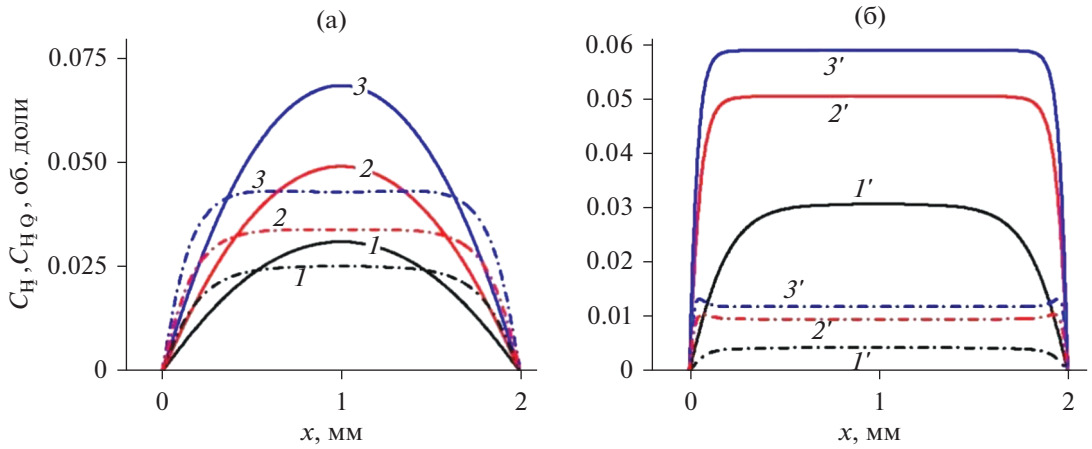

Рис. 8. Стационарные концентрации молекулы водорода (сплошные линии) и пероксида водорода (пунктирные линии).

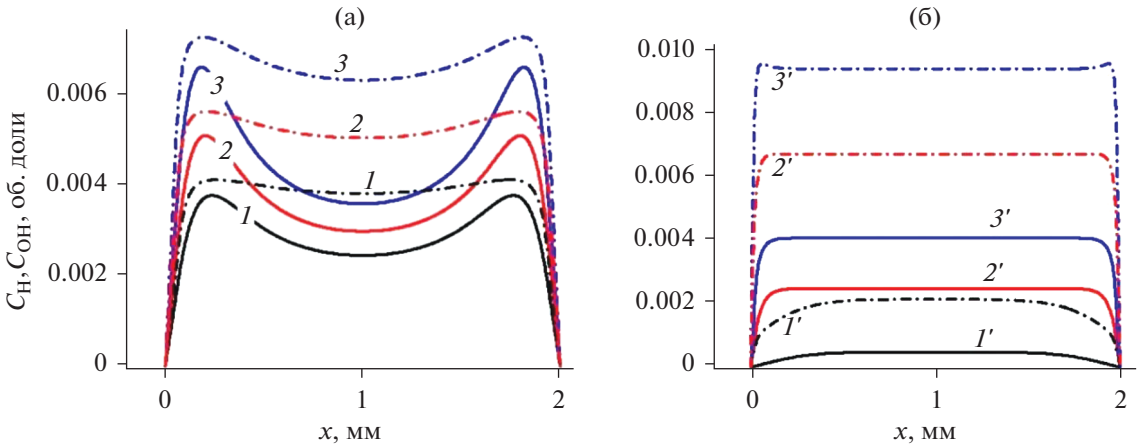

Рис. 9. Стационарные концентрации атома водорода (сплошные линии) и гидроксильного радикала (пунктирные линии).

• Учет связи СВЧ поля с концентрацией электронов приводит к уменьшению напряженности СВЧ поля в объеме плазмы (параметр E/N составляет 200–300 Тд) по сравнению с напряженностью поля на антенне. Это приводит к тому, что переход плазмы в режим с преобладанием концентрации электронов над концентрацией отрицательных ионов (электроположительная плазма), наблюдаемый без учета влияния плазмы на поле при больших E/N, не происходит.

• Средняя по объему степень диссоциации в СВЧ разряде не превышает 20%, что связано с уменьшением величины приведенного СВЧ поля в объеме плазмы из-за его самосогласованной связи с концентрацией электронов

• Расчеты показывают, что основным положительным ионом является ион $H_3O^+(H_2O)_3$, а основной отрицательный ион – ион OH^-.

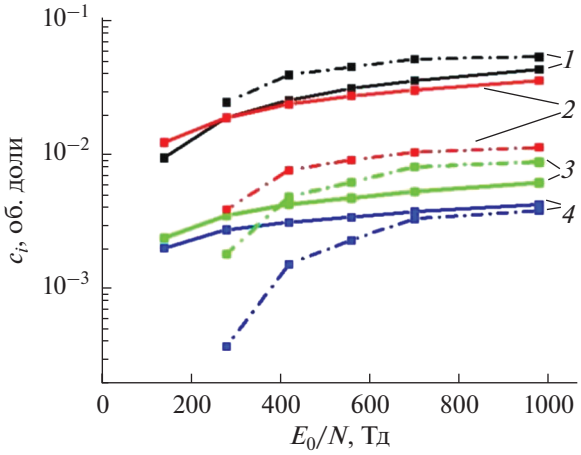

Рис. 10. Зависимость осредненных по объему реактора концентраций продуктов разложения водяного пара для p = 30 Торр, T = 500 K (сплошные кривые) и p = 1 атм., T = 2000 K (пунктирные кривые).

• Во всех исследованных режимах концентрация электронов всегда много меньше, чем ионов OH^-.

• При p = 30 Торр наблюдается резонансное увеличение СВЧ поля вблизи границы разряда.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственной программы ИНХС РАН при частичной поддержке гранта РФФИ № 21-52-53012.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bruggeman P.J., Leys C.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 053001.
2. *Samukawa S., Hori M., Rauf S. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2012. V. 45. P. 253001.
3. *Bruggeman P.J., Kushner M.J., Locke B.R. et al.* // Plasma Sources Sci. and Technol. 2016. V. 25. P. 053002.
4. *Horikoshi S., Serpone N.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 47196.
5. *Adamovich I., Baalrud S.D., Bogaerts A. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V 50. P. 323001.
6. *Lebedev Yu.A.* // Plasma Phys. Rep. 2017. V. 43. P. 676.
7. *Vanraes P.A., Bogaerts A.* // Appl. Phys. Rev .2018. V. 5. P. 031103.
8. *Lebedev Yu.A.* // High Temp. 2018. V. 56. P. 811.
9. *Malik M.A., Ghaffar A., Malik S.A.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2001. V. 10. P. 82.
10. *Rybkin V.V., Shutov D.A.* // Plasma Phys. Reports. 2017. V. 43. P. 1089
11. *Foster J.* // Phys. Plasmas. 2017. V. 24. P. 055501.
12. *Rezaei F., Vanraes P., Nikiforov A. et al.* // Materials. 2019. V. 12. P. 2751.
13. *Aoki H., Kitano K., Hamaguchi S.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2008. V. 17. P. 025006.
14. *Hattori Y., Mukasa S., Nomura S. et al.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 063305.
15. *Hattori Y., Mukasa S., Toyota H. et al.* // Surface & Coatings Technology. 2012. V. 206. P. 2140.
16. *Horikoshi S., Sawada S., S. Sato S. et al.* // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2019. V. 39. P. 51.
17. *Ishijima T., Hotta H., Sugai H. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 121501.
18. *Ishijima T., Sugiura H., Saito1 R. et al.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2010. V. 19. P. 015010.
19. *Maehara T., Honda S., Inokuchi C. et al.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2011. V. 20. P. 034016.
20. *Sato S., Mori K., Ariyada O et al.* // Surface & Coatings Technology. 2011. V. 206. P. 955–958.
21. *Xiao-Tong Zhao, Xiao-Mei Zhu, Zhi-Yu Yan et al.* // IEEE Trans Plasma Sci. 2016. V. 44. № 8.
22. *Nomura S., Toyota H., Mukasa S et al.* // Applied Physics Express. 2008. V. 1. P. 046002.
23. *Helena Oi Lun LI, Jun KANG, Kuniko URASHIMA et al.* // J. Inst. Electrostat. Jpn. 2013. V. 37. P. 22.
24. *Hattori Y., Mukasa S., Toyota H. et al.* // Current Applied Physics. 2013. V. 13. P. 1050e1054.
25. *Wei Tian, Kunhide Tachibana, Mark J Kushner* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014 V. 47. P. 055202.
26. *Takeuchi N., Ishii Y., Yasuoka K.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2012. V. 21. P. 015006 .
27. *Tong L.* Simulation of the Plasma Generated in a Gas Bubble. Excerpt from the Proceedings of the 2013 COMSOL Conference in Boston. https://www.comsol.ru/paper/simulation-of-the-plasma-generated-in-a-gas-bubble-15649
28. *Avtaeva S., General A., Kel'man V.* // J. Phys. D: Applied Physics 2010. V. 43. P. 315201.
29. *Rehman F., Lozano-Parada J.H., Zimmerman W.B.* // Int. J. Hydr. Energy. 2012. V. 37. P. 17678.
30. *Sieck L.W., Heron J.T., Green D.S.* // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2000. V. 20. P. 235.
31. *Van Gaens W., Bogaerts A.* // J. Phys. D. Appl. Phys. 2013. V. 46.
32. *Смирнов Б.М.* Комплексные ионы. М.: Наука, 1983. 150 с.
33. https://www.kinetics.nist.gov
34. *Hirschfelder J.O., Curtiss Ch.F., Bird R.B.* Molecular theory of gases and liquids. Wiley. N.Y., 1954.
35. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 591 с.
36. *Hagelaar G., Pitchford L.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2005. V. 14. P. 722.
37. *Itikawa Y., Mason N.* // J. Phys. and Chem. Ref. Data. 2005. V. 34. № 1. P. 1.
38. *COMSOL Multiphysics*. https://comsol.com/chemical-reactionengineering
39. *Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V., Epstein I.L., Averin K.A.* // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2016. V. 36. P. 535.