

УДК 537.924

КОНСТАНТА СКОРОСТИ ДИССОЦИАЦИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР МЕТОДОВ РАСЧЕТА И ИЗВЕСТНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ)

© 2022 г. Ю. А. Лебедев^а, *, В. А. Шахатов^а^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 30.03.2021 г.

После доработки 25.07.2021 г.

Принята к публикации 28.07.2021 г.

Выполнен аналитический обзор методов расчета и известных результатов исследований энергетического спектра электронов в газовых разрядах в чистом углекислом газе CO_2 и в смесях, содержащих CO_2 . На основе детального анализа и обобщения результатов расчетов, полученных с использованием различных моделей определения энергетического спектра электронов, найдена константа скорости диссоциации CO_2 электронным ударом в газовом разряде постоянного тока атмосферного давления. Установлен диапазон значений приведенного электрического поля (от 55 до 100 Тд), в котором преобладающим механизмом разложения молекулы CO_2 являются столкновения молекул с электронами. Получено выражение для вычисления константы скорости диссоциации CO_2 электронным ударом в зависимости от приведенного электрического поля. Показано, что, несмотря на одинаковый способ формирования самосогласованного набора сечений идентичные значения подгоночных параметров могут быть получены при различных наборах сечений. Это приводит к неоднозначности рассчитанных значений констант скоростей процессов при электронном ударе.

Ключевые слова: газовый разряд, углекислый газ, функция распределения электронов по энергиям, самосогласованный набор сечений

DOI: 10.31857/S0023119322020073

В настоящее время интерес к исследованиям газовых разрядов в углекислом газе CO_2 и смесях, содержащих CO_2 , вызван разработкой и оптимизацией плазмохимических технологий для утилизации CO_2 [1]. Проблема утилизации CO_2 связана с поиском типа газового разряда при атмосферном давлении с оптимальными условиями диссоциации CO_2 [2–5].

Одним из этапов при создании и оптимизации плазмохимических технологий является разработка самосогласованных столкновительно-излучательных моделей многокомпонентной плазмы в CO_2 и смесях, содержащих CO_2 [6–9]. Хорошо известно [3, 9], что диссоциация CO_2 через возбуждение электронных состояний электронным ударом является преобладающим механизмом разложения молекулы в газовых разрядах с высоким значением приведенного электрического поля E/N (N — концентрация частиц газа, E — напряженность электрического поля). Функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) и ее основные моменты (дрейфовая скорость v_{dr} и отношение коэффициента диффузии D к подвижности μ

электронов D/μ , суммарный коэффициент ионизации α_r/N для молекулы CO_2) являются важными составляющими таких моделей. Расчет ФРЭЭ и ее основных моментов производится по набору сечений взаимодействия электронов с тяжелой компонентой плазмы. Набор сечений является модельным представлением о процессах в плазме, влияющих на ФРЭЭ. Разработке моделей для исследования электронной компоненты (ФРЭЭ и ее основных моментов) в газовых разрядах в чистом CO_2 и в смесях, содержащих CO_2 , посвящены обзоры [9–14] и оригинальные работы [6–8, 15–43]. Исследования электронной компоненты выполнены: в барьерном разряде (БР) [6]; в импульсном разряде [7, 27]; в комбинированном разряде (импульсный разряд + разряд постоянного тока) [29]; в высокочастотном разряде [33]; в плазменно-пучковом разряде [20, 31, 35]; в газовом разряде постоянного тока (РПТ) [12, 15–19, 21–24, 26–28, 30, 34, 36]; в СВЧ разряде (СВЧР) [6, 8, 25, 30, 37]. Важной стороной в этих исследованиях является формирование самосогласованного набора сечений (СНС) и объемных физико-

химических процессов, обуславливающих разложение CO_2 . Несмотря на большое количество исследований электронной компоненты, многие задачи остаются не до конца решенными. Отсутствие единой точки зрения на электронные конфигурации возбужденных состояний CO_2 и механизмы диссоциации CO_2 в газовых разрядах, а также недостаток экспериментальных данных о ФРЭЭ, о сечениях и о константах скорости процессов приводят к неоднозначным результатам исследований и снижают предсказательные способности моделей. Отдать предпочтение отдельной модели невозможно. Это создает трудности в исследованиях применения газовых разрядов для утилизации CO_2 . Один из возможных подходов для преодоления трудностей основан на детальном анализе и обобщении результатов, полученных с помощью известных моделей.

Данная работа посвящена разработке такого подхода для определения константы скорости диссоциации CO_2 электронным ударом. Работа включает аналитический обзор методов расчета и результатов исследований электронной компоненты в газовых разрядах в чистом CO_2 и в смесях, содержащих CO_2 . Из сопоставления моделей сформирован перечень объемных физико-химических процессов, играющих важную роль в разложении CO_2 .

КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Подход основывается на анализе и обобщении результатов расчетов констант скоростей диссоциации CO_2 электронным ударом, полученных с использованием известных моделей расчетов параметров электронной компоненты в газовых разрядах [41–43]. Константа скорости определяется посредством процедуры (описанной в конце параграфа “Результаты и обсуждение”) с использованием сечений из [9, 14, 28, 35, 44–46]. Компонентный состав химических соединений в газовом разряде уже в чистом CO_2 является сложным. На данном этапе исследований рассматриваются процессы и реакции только с участием CO_2 и электрона [7, 12, 15, 16, 21, 27, 28, 30, 34, 35, 38–43, 47–85]. Значения уровней энергии CO_2 взяты из [14, 61, 72, 86–89].

В подавляющем числе моделей [6–8, 12, 15–43] исследование электронной компоненты основывается на методе двухчленного разложения ФРЭЭ по сферическим гармоникам. Исключением является [39], в которой для исследований ФРЭЭ применяется метод Монте-Карло. В настоящей работе электронная компонента исследуется в приближении двухчленного разложения ФРЭЭ по сферическим гармоникам [41–43]. Данный метод справедлив при выполнении предположений, описанных в [11, 12, 28, 90, 91]. Спра-

ведливость применения двухчленного разложения ФРЭЭ по сферическим гармоникам по величине E/N обсуждается в [11, 90, 92–98].

При решении кинетического уравнения для ФРЭЭ, упругие столкновения с передачей импульса от электронов молекулам CO_2 описываются в диффузионном приближении [41–43]. Оно является справедливым при условиях, что средняя энергия поступательного движения частиц в газовом разряде в CO_2 (при температуре газа $T \leq 2000\text{--}3000$ К) много меньше, чем соответствующая энергия электронов (при температуре электронов $T_e = 1\text{--}2$ эВ) [3, 88, 90, 99, 100]. В интеграле неупругих столкновений потери энергии электронами при возбуждении внутренних степеней свободы молекулы CO_2 учитываются в терминах балансных соотношений для населенностей энергетических уровней [41–43]. Для решения уравнения для ФРЭЭ применяется численный метод, который обсуждается в [12, 28].

Набор сечений, используемый при решении уравнения для ФРЭЭ, должен описывать измеренные методом роя ее основные моменты [50]. Такой набор сечений, включающий упругие и неупругие столкновения электронов с частицами и столкновения второго рода электронов с возбужденными частицами, называется самосогласованным набором сечений. Обычно формирование СНС основано на ФРЭЭ, полученной в двухчленном приближении. При решении уравнения для ФРЭЭ в настоящей работе используются СНС из [41–43].

Методу формирования СНС присущи следующие особенности. При определении неизвестных сечений необходимо одновременно принимать во внимание совокупность упругих и неупругих сечений, учитываемых в модели расчета ФРЭЭ. Поскольку многие из сечений не всегда известны, а число измеренных моментов ФРЭЭ меньше, чем число неизвестных сечений, то задача нахождения сечений становится неопределенной. Данный метод не дает однозначного определения СНС [11]. СНС различаются в моделях расчета ФРЭЭ [41–43]. Они находятся посредством последовательных итераций. На первой итерации задается зависимость исходных сечений от энергии электронов и их пороги. Оценка исходных сечений для процессов возбуждения состояний молекул может быть выполнена по формулам из [101]. При задании зависимости сечений от энергии электронов и их порогов предпочтение отдается данным, полученным в экспериментах [13, 70, 91, 102]. ФРЭЭ рассчитывается из решения уравнения для ФРЭЭ с использованием исходных сечений. С учетом найденной ФРЭЭ и заданных исходных сечений определяются основные моменты ФРЭЭ. Результаты расчетов сравниваются с соответствующими моментами, измерен-

ными методом электронного роя [50], а также полученными микроволновым методом, методами электронной и масс-спектроскопии [13, 70, 91, 102]. На последующих итерациях сечение варьируется до наилучшего совпадения между измеренными и рассчитанными моментами ФРЭЭ (v_{dr} , D/μ и α_r/N) в широком диапазоне изменения E/N . У различных авторов [41–43] при построении СНС экспериментальные и рассчитанные значения v_{dr} и D/μ согласуются в пределах 5%, а для α_r/N расхождение рассчитанных и измеренных величин достигает 2 раз. В настоящих исследованиях экспериментальные данные (v_{dr} , D/μ и α_r/N) взяты из обзоров и оригинальных работ [103–127]. Важно подчеркнуть, что сечение диссоциации CO_2 электронным ударом не включено в СНС моделей [41–43]. В настоящей работе они являются результатом сравнительного анализа и компиляции данных, приведенных в [9, 14, 28, 35, 44–46]. Сечения диссоциации CO_2 служат исходными данными для определения константы скорости разложения CO_2 .

При определении констант скоростей диссоциации CO_2 , ФРЭЭ и ее основных моментов с использованием моделей [41–43], входными параметрами являются E/N , давление p и температура газа T . В газовых разрядах атмосферного давления T может быть высокой 2000–4000 К [3, 88, 90, 99]. Предварительные расчеты значений констант скоростей диссоциации CO_2 электронным ударом показывают, что они слабо зависят от T . Расчеты констант скоростей диссоциации CO_2 выполнены при $T = 300$ К, $p = 760$ Торр и $E/N = 30, 40, 60, 80$ и 100 Тд. В расчетах, колебательные температуры симметричной T_1 , деформационной T_2 и асимметричной T_3 моды CO_2 полагаются равными T .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Перед проведением расчетов проанализируем известные модели [6–9, 12, 15–38, 40–46], используемые при расчете ФРЭЭ и полученные сведения о параметрах электронной компоненты плазмы содержащей CO_2 . Во-первых, это позволит представить состояние исследований в этой важной области для исследования кинетики процессов в CO_2 плазме. Во-вторых, приводимые ниже результаты расчетов во многом объясняются и предопределены логикой разработки моделей [6–9, 12, 15–38, 40–46].

В [15] разработаны модели расчета ФРЭЭ и ее основных моментов в газовом разряде постоянного тока в CO_2 в диапазоне изменения $E/N = 0.8–100$ Тд при $T = 300$ К. Предполагается, что основными процессами и реакциями, формирующими ФРЭЭ в газовом разряде, являются: столк-

новения с передачей импульса от электронов молекулам CO_2 ; диссоциативное прилипание электрона к молекуле CO_2 ; колебательное возбуждение молекулы CO_2 электронным ударом, характеризующееся сечениями с порогами возбуждения 0.083, 0.29, 0.5 и 0.9 эВ; ионизация CO_2 электронным ударом; ударное возбуждение электронных состояний CO_2 с порогами возбуждения 3.85 и 7.0 эВ.

Работы [12, 16, 18, 21, 32] посвящены усовершенствованию модели [15] с привлечением исходных сечений, полученных в экспериментах из [50, 57]. Для лучшего согласования рассчитанных и измеренных значений основных моментов ФРЭЭ в модели [16] предложено сечение с порогом возбуждения 3.1 эВ. В [128] установлено, что оно характеризует резонансное ударное возбуждение колебаний CO_2 (резонансная составляющая полного сечения возбуждения). Расчеты показали [16, 21], что дальнейшее расширение кинетической схемы за счет включения процесса возбуждения колебательного уровня (00^02) молекулы CO_2 электронным ударом [129, 130], слабо влияют на результаты формирования СНС.

В [16, 21] пересмотрена схема возбужденных состояний CO_2 электронным ударом. Учитывалось возбуждение электронных состояний с порогами возбуждения 7.0 и 10.5 эВ. Предполагается, что диссоциация CO_2 происходит через образование электронных состояний [131]. Результаты определения СНС [16, 21] суммированы в [49, 132].

Самосогласованные подходы, альтернативные моделям [15, 16, 21], описывающие релаксацию ФРЭЭ в газовых разрядах, предложены в [12, 32].

Модель многокомпонентной плазмы газоразрядного CO_2 -лазера для исследований релаксации ФРЭЭ и удельных энергий, запасенных в колебательных модах молекулы CO_2 , предложена в [12]. Исследованы ФРЭЭ и ее основные моменты в различных смесях газоразрядного CO_2 -лазера ($\text{CO}_2 : \text{N}_2 : \text{He} = 3 : 3 : 4, 16 : 42 : 42$ и $1 : 7 : 12$) для значений E/N вплоть до 200 Тд при атмосферном давлении и поступательной температуре 300 К. Приведены результаты численного анализа влияния на ФРЭЭ и ее основные моменты столкновений второго рода электронов с колебательно-возбужденными молекулами CO_2 . Модель [12] учитывала электрон-электронные столкновения. Сечения упругого и неупругих столкновений электронов с молекулами CO_2 взяты из базы данных [49, 132]. Установлено, что в случае смеси ($\text{CO}_2 : \text{N}_2 : \text{He} = 16 : 42 : 42$) столкновения второго рода электронов с колебательно-возбужденными молекулами $\text{CO}_2(00^01)$ оказывают заметное влияние на ФРЭЭ и ее основные моменты при $E/N = 50$ Тд и $T_3 = 4000$ К [133] и равновесных значениях населенностей всех остальных возбуж-

денных уровней CO_2 , N_2 и He. Характерное время релаксации τ_e начального энергетического спектра электронов, вычисленного при $E/N = 50$ Тд, до значений ФРЭЭ при $E/N = 20$ Тд в смеси ($\text{CO}_2 : \text{N}_2 : \text{He} = 1 : 7 : 12$), составляло несколько пикосекунд ($\sim 10^{-12}$ с). Электрон-электронные столкновения не играют роли при определении ФРЭЭ при значении степени ионизации газовой среды меньше, чем 10^{-7} . Из результатов [12] следует, что столкновения второго рода электронов с молекулами $\text{CO}_2(00^0_1)$ должны учитываться при высоких значениях концентраций CO_2 и $T_3 \geq 4000$ К.

Результаты работ [12, 15, 16, 21, 32] послужили основой для дальнейшего усовершенствования моделей [17, 19, 22], которые использовались для исследований ФРЭЭ и ее основных моментов, мощности выходного излучения лазеров, баланса энергии электронов и констант скоростей неупругих процессов для условий газоразрядных CO_2 -лазеров в газовых смесях ($\text{CO}_2 : \text{N}_2 : \text{He}$) в диапазоне значений $E/N = 10\text{--}50$ Тд и средней энергии электронов $\langle \epsilon \rangle$ от 1 до 3 эВ. С учетом данных [49, 132] и результатов [12, 15–17, 19, 21, 22, 32, 128–131], в [41, 40] сформирован набор исходных сечений, процессов и реакций, который получил широкое распространение в исследованиях кинетики процессов и реакций в газовых разрядах, содержащих CO_2 .

В [24, 27, 28, 42, 54, 62, 78] созданы модели для исследования релаксации ФРЭЭ и расчета ее основных моментов, сформирован СНС, альтернативный соответствующему набору из [12, 15, 16, 21, 32, 41, 49, 132]. Необходимость формирования СНС обусловлена расширением диапазона E/N , состава и детализацией кинетической схемы процессов с участием электронов и CO_2 . Исследования электронной компоненты выполнены в более широком диапазоне $E/N = 0.1\text{--}300$ Тд, чем это было выполнено в [12, 15, 16, 21].

В [24] приведены результаты исследований релаксации ФРЭЭ, баланса энергии, v_{dr} , и α_{tr}/N (при добавках легкоионизируемых примесей бензола, толуола, ксилола и т.д.) в чистых газах (N_2 , CO_2) и в газовых смесях ($\text{N}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 1$ и $\text{N}_2 : \text{CO}_2 : \text{He} = 1 : 1 : 8$ и $3 : 3 : 4$) в электроионизационном CO_2 -лазере в диапазоне $E/p = 9\text{--}45$ В/(см \times Торр) при $p = 1000$ Торр и степени ионизации 10^{-5} .

Установлено, что время релаксации энергетического спектра электронов τ_e лежит в диапазоне $(0.5\text{--}4) \times 10^{-9}$ с и меньше, чем время размножения и рекомбинации электронов. Удельная энергия W , поглощенная плазмой, идет преимущественно на возбуждение электронных состояний и колебательного уровня (10^0_0) симметричной моды CO_2 . Образование электронов ограничивается диссоциативным прилипанием электрона к CO_2 и

уменьшает величину W . Добавление примесей (бензол, толуол, ксилол и т.д.) компенсирует уменьшение электронов и повышает устойчивость разряда и выходную мощность излучения лазера.

В [27] исследованы особенности релаксации ФРЭЭ и средней энергии электронов $\langle \epsilon \rangle$ в атмосферном импульсном объемном разряде ($n_e = 10^{12}\text{--}10^{13}$ см $^{-3}$, $E/N = 10\text{--}100$ Тд, длительность импульса тока $\tau_L = 10^{-6}$ с, степень ионизации $10^{-7}\text{--}10^{-6}$, $T = 300$ К) [134–137] в чистом CO_2 и в смеси газов ($\text{CO}_2 : \text{N}_2 : \text{He}$) путем решения уравнения для изотропной части ФРЭЭ.

Расчеты показывают, что время релаксации ФРЭЭ в разряде в CO_2 лежит в пределах 0.5×10^{-10} с $< \tau_e < 2 \times 10^{-10}$ с ($\tau_L \gg \tau_e$) и уменьшается с увеличением E/N . По порядку величины τ_e удовлетворительно согласуется с результатами [24] и больше, чем τ_e , рассчитанное в [12]. Особенность релаксации $\langle \epsilon \rangle$ объясняется немонотонной зависимостью частоты неупругих потерь энергии электронами от времени. Стационарные значения $\langle \epsilon \rangle$ увеличиваются с ростом E/N и совпадают с соответствующими значениями, полученными в [24].

В отличие от моделей [12, 15–17, 19, 22, 24] в модели [28, 62] учитывалось возбуждение вращательных уровней молекулы CO_2 . Расширена и детализирована кинетическая схема процессов возбуждения колебательных уровней и электронных состояний CO_2 . Значение сечения возбуждения колебательного уровня (00^0_1) ассиметричной моды CO_2 в моделях [28, 62] было уточнено методом формирования СНС с привлечением результатов измерений константы скорости возбуждения электронным ударом из [138].

В моделях [28, 62] предполагается, что зависимость от энергии электрона сечения возбуждения триплетного состояния $^3\Sigma_u^+$ молекулы CO_2 подобна соответствующей зависимости для сечения возбуждения метастабильного триплетного состояния $A^3\Sigma_u^+$ молекулы азота. В [9, 28, 62] в отличие от [16, 21] придерживаются точки зрения, что диссоциация CO_2 электронным ударом происходит через данное триплетное состояние. Значение данного сечения определено методом формирования СНС с привлечением результатов измерений коэффициентов диссоциативного прилипания электрона к CO_2 и ионизации электронным ударом CO_2 . Оно удовлетворительно описывает экспериментальные результаты исследований диссоциации CO_2 в смеси ($\text{CO}_2 : \text{CO} : \text{O}_2 : \text{O} = 0.22 : 0.51 : 0.22 : 0.05$) в РПТ [9].

Расчеты баланса энергии электронов в [28, 62] показали, что при малых значениях $E/N \sim 0.1$ Тд

доля удельной энергии, передаваемая во вращательные степени свободы CO_2 , достигает значительной величины, превышающей 0.5. При значениях $0.1 \text{ Тд} \leq E/N \leq 1 \text{ Тд}$ соизмеримая доля удельной энергии электронов передается деформационной моде колебаний CO_2 на уровень (01^10) . При более высоких значениях $E/N > 1 \text{ Тд}$ удельная энергия электронов идет на возбуждение ассиметричной моды колебаний CO_2 на уровень (00^01) и суммы остальных колебательных уровней ($\sum n^10$ для $n > 2$) молекулы CO_2 .

Таким образом, в [28, 62] подчеркивается важная роль процесса возбуждения вращательных уровней молекулы CO_2 в балансе энергии электронов при высоких значениях концентрации CO_2 и малых значениях E/N . Конкретизировано электронное состояние в механизме диссоциации CO_2 электронным ударом. Определено сечение диссоциации CO_2 . СНС из [28, 54, 62, 78] уточнен в [29] и апробирован в [30, 35].

Целью работы [29] являлось экспериментальное определение доли энергии, идущей на прямой нагрев смеси ($\text{CO}_2 : \text{N}_2 : \text{He} = X_c : 0.5 : 0.5$, $X_c = 0-0.04$) быстропроточного CO_2 -лазера ($E/N = 6-20 \text{ Тд}$, скорость потока смеси 60 м/с) непрерывного действия с накачкой смеси комбинированным разрядом при $p = 45 \text{ Торр}$ [139]. В [29] выполнен анализ возможных каналов потерь энергии электронами, приводящих к прямому нагреву газа. Удельная энергия, поглощенная плазмой, определяется следующими процессами: упругое рассеяние электронов на атомах гелия He, молекулах N_2 и CO_2 ; рассеяние электронов на N_2 и CO_2 с возбуждением вращательных уровней; возбуждение колебательных уровней деформационной (01^10) и симметричной (10^00) мод CO_2 электронным ударом; возбуждение колебательных уровней N_2 и ассиметричной моды CO_2 в столкновениях с электронами; возбуждение электронных состояний N_2 , He и CO_2 в соударениях с электронами; ионизация CO_2 электронным ударом. Установлено, что в условиях эксперимента [29] первые четыре процесса приводят к прямому нагреву газа. Относительный вклад этих процессов в прямой нагрев исследуемых смесей в разряде определен на основе решения уравнения для ФРЭЭ. При решении уравнения использовался СНС из [28, 62], за исключением сечения возбуждения колебательного уровня (01^10) . Расчеты показали систематическую недооценку величины нагрева смеси по сравнению с экспериментом в области низких значений E/N при использовании сечения возбуждения уровня (01^10) из [28, 62]. В [29] выполнено определение значения сечения возбуждения уровня (01^10) из

согласования расчетных и измеренных значений T , v_{dr} , D/μ и α_r/N .

Таким образом, полученные результаты в [15, 16, 21, 28, 40, 41, 62] свидетельствуют о том, что метод формирования СНС дает неоднозначное определение ФРЭЭ (см. результаты расчетов, приведенных далее), СНС для CO_2 из [11] и степени полноты кинетической схемы модели. СНС из [28, 54, 62, 78], уточненный в [29] и дополненный данными из [21, 47], составляет базы данных [38, 42, 70]. Отметим, что в базы данных [38, 70] дополнительно включены реакции фотоионизации молекулы CO_2 .

В [30] на основе решения уравнения для изотропной части энергетического спектра электронов проведено сравнение ФРЭЭ для условий РПТ и СВЧР (на круговой частоте возбуждения $\omega = 1.5 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}$) в CO_2 при $p = 1-2 \text{ Торр}$ и удельной энергии $W = (0.5-10) \times 10^{-12} \text{ Вт/эл}$, поглощенной плазмой. Изучено влияние на ФРЭЭ электрон-электронных столкновений и ударов второго рода электронами с колебательно-возбужденными молекулами CO_2 . Результаты расчетов ФРЭЭ сопоставляются с экспериментальными данными [25], в которой приведены едва ли не единственные результаты зондовых измерений ФРЭЭ в СВЧР в чистом CO_2 при $p = 1-2 \text{ Торр}$ и $\omega = 1.5 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}$. При решении уравнения для ФРЭЭ в квазистационарном приближении, $\omega^2 \gg (1/\tau_e)^2$, учитывался без изменений состав процессов с СНС из [28]. Показано, что в РПТ и СВЧР основным каналом потерь энергии электронов (90%) является колебательное возбуждение молекулы CO_2 . При $E/N > 1 \text{ Тд}$ эффективно возбуждается уровень (00^01) , что согласуется с результатами [28]. Распределение энергозатрат на возбуждение различных мод (за исключением суммарного потока энергии на возбуждение состояний $\sum_{n>2} n^10$) и их зависимость от W в СВЧР и РПТ одинаковы. Для $\text{CO}_2(\sum_{n>2} n^10)$ энергозатраты в СВЧР в 2 раза меньше, чем в РПТ. Энергозатраты на возбуждение электронных состояний CO_2 в СВЧР более чем на порядок величины превышают соответствующие энергозатраты в РПТ. Как и в РПТ, в СВЧР электрон-электронные соударения слабо влияют на ФРЭЭ. Их максимизирующее действие проявляется при степенях ионизации, больших 10^{-3} . Полученный результат находится в согласии с результатом [12]. Влияние на ФРЭЭ, при малых значениях E , оказывают удары второго рода электронами с возбужденными молекулами CO_2 . На ФРЭЭ влияют столкновения электронов с молекулами CO_2 на уровнях (00^01) и $(\sum_{n>2} n^10)$. Остальные колебательно-возбужденные молекулы можно не учитывать. При увеличении E и невысоких значениях населенностей ко-

лебательных уровней ассиметричной моды CO_2 (при $T_3 \leq 1500$ К) роль ударов второго рода уменьшается. Данный результат согласуется с результатами [12, 22].

В [34] выполнено исследование ФРЭЭ для условий газоразрядного CO_2 -лазера в смеси ($\text{He} : \text{N}_2 : \text{CO}_2 : \text{CO} = 72 : 18 : 2.5 : 7.5$) при $E/N = 5-20$ Тд и $T = 500$ К. Основное внимание уделялось изучению влияния на ФРЭЭ и константу скорости диссоциации молекулы CO_2 столкновений второго рода (сверхупругих столкновений) электронов с возбужденными молекулами и атомами. В модели рассматриваются сверхупругие столкновения электронов с молекулами CO_2 , возбужденными на уровни (01^10 , 10^00 и 00^01), и с молекулами азота N_2 и атомами гелия He , возбужденными в электронные состояния $A^3\Sigma_u^+$ и 3S соответственно. Предполагается, что диссоциация CO_2 случается через возбужденные состояния молекулы CO_2 с порогами возбуждения 7.0 эВ. Эта точка зрения принята в [83]. В этой работе была измерена скорость диссоциации CO_2 в электроразрядном CO_2 -лазере. Результаты измерений согласуются с экспериментальными данными [44] и расчетами [84].

В модели [34] сечения, необходимые для решения уравнения для ФРЭЭ, взяты из [140]. Подчеркнем, что в отличие от самосогласованной модели расчета ФРЭЭ и концентраций на колебательных уровнях CO_2 [12], относительные концентрации молекул и атомов в возбужденных состояниях, как и в [22, 30], задавались в виде параметров при решении уравнения для ФРЭЭ. Относительные концентрации на уровнях (01^10) и (10^00) рассчитывались при соответствующих температурах T_2 и T_1 , равных 500 К. Для ассиметричной моды колебаний молекулы CO_2 температура T_3 была выше и полагалась равной 1500 К. Отметим, что величина T_3 , принятая в модели [34], заметно меньше, чем $T_3 = 4000$ К в модели [12]. В расчетах относительные концентрации $[\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)]/[\text{N}_2]$ и $[\text{He}(^3S)]/[\text{He}]$ изменялись смеси вплоть до 10^{-4} . Расчеты показывают, что константа скорости диссоциации CO_2 слабо изменяется в результате сверхупругих столкновений электронов с колебательно-возбужденными молекулами CO_2 при $T_3 = 1500$ К. Сверхупругие столкновения электронов с $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ и $\text{He}(^3S)$ заметно увеличивают скорость диссоциации CO_2 при $E/N = 5-15$ Тд. Эффект сверхупругих столкновений с возбужденными молекулами и атомами уменьшается с увеличением E/N , что согласуется с выводами из [22, 30].

Таким образом, результаты [12, 22, 30, 34] свидетельствуют о необходимости самосогласованного определения ФРЭЭ и ее основных моментов, константы скорости диссоциации CO_2 электрон-

ным ударом и концентраций молекул на колебательных уровнях и в электронно-возбужденных состояниях CO_2 , N_2 и He в газовых разрядах (при невысоких значениях E/N) и послесвечении в смесях ($\text{He} : \text{N}_2 : \text{CO}_2 : \text{CO}$). С увеличением E/N ($= 5-20$ Тд) и невысоких значениях концентраций и населенностей колебательных уровней ассиметричной моды молекулы CO_2 (при $T_3 \leq 1500$ К) роль столкновений второго рода электронов с молекулами в формировании ФРЭЭ уменьшается. Их роль становится заметной при увеличении концентраций CO_2 и колебательной температуры ($T_3 \geq 4000$ К) [12, 28, 133].

В [20, 31, 35] исследован деградиционный спектр электронов, возникающий при воздействии на CO_2 ионизирующего источника в виде потоков частиц или квантов электромагнитного излучения [141–143]. В [20] создана модель для расчета деградиционного спектра электронов в плазменно-пучковом разряде. В [31] исследовано диссоциативное прилипание электрона к молекуле CO_2 для случая моноэнергетичного источника первичных электронов с энергией, меньшей 10 эВ. В [35] исследован плазменно-пучковый разряд для моноэнергетичного источника первичных электронов с энергией 1 кэВ и мощностью в расчете на одну молекулу $1 \text{ эВ} \times \text{с}^{-1}$.

В [35] расширен состав плазмохимических реакций, соответствующих ионизации и диссоциативной ионизации CO_2 электронным ударом. Детализированы продукты реакций и их квантовые уровни. СНС, использованный в [35], близок к использовавшемуся в расчетах [144, 145], и отличается от использованных в расчетах [21, 31]. Модель [35] включает процессы и реакции с сечениями из [20, 28, 51, 53, 58, 59, 62, 66–68, 146]. Сечения ридберговских состояний экстраполированы в область энергии электронов до 40 эВ по методу [147]. Рассчитанная энергетическая цена образования электрон-ионной пары (энергетическая цена ионизации) удовлетворительно совпадает с измеренной в [148]. В [20, 35] отмечается, что использование сечений из [16, 47], приводит к завышенным значениям энергетической цены ионизации.

В [35] детализированы электронные состояния CO_2 в механизме диссоциации молекулы CO_2 . Предполагается, что диссоциация молекулы CO_2 на нейтральные продукты в соударениях с электронами происходит через возбуждение всех четырех электронных уровней $^3\Sigma_u^+$, $^1\Delta_u$, 1\P_g и $^1\Sigma_u^+$ молекулы CO_2 . Основанием для предположения является то, что рассчитанная суммарная скорость возбуждения электронных состояний в данной работе соизмерима со скоростью ионизации молекулы CO_2 . Подобное соотношение скоростей возбуждения электронных состояний, диссоци-

ации и ионизации установлено для N_2 и O_2 в результате исследований [148].

Таким образом, в [35] конкретизированы электронные состояния CO_2 в механизме диссоциации молекулы в столкновениях с электронами. Они отличаются от тех, что рассматриваются в моделях [16, 21, 28, 34].

Работа [36] посвящена построению самосогласованной модели быстропроточного газоразрядного CO_2 -лазера в газовой смеси ($He : CO_2 : N_2 = 28 : 1 : 11$) в диапазоне $E/N = 20-40$ Тд. Особое внимание уделяется разработке численного метода расчета ФРЭЭ, позволяющего в самосогласованной постановке в приближении сплошной среды решать систему уравнений [150] для ФРЭЭ, электродинамики, процессов переноса излучения, концентраций населенностей энергетических уровней частиц и химических соединений плазмообразующего газа, теплопроводности и т.д. В [36] исследован вклад столкновительных процессов и реакций с участием электронов и частиц в формировании ФРЭЭ. В модели учитываются процессы (с участием электрона и молекулы CO_2) с соответствующим набором сечений из [21]. Отметим, что возбуждение электронным ударом асимметричной моды колебаний CO_2 описывается в ступенчатом приближении. Значения населенностей колебательных уровней молекул определялись по формуле Больцмана. Для симметричной и деформационной мод CO_2 населенности уровней определяются при температурах $T_1 = 293$ К и $T_2 = 350$ К, соответственно. Температура асимметричной моды T_3 молекулы CO_2 и колебательная температура N_2 принимали значения 293, 2000 и 3000 К. В модели [36] учитывается возбуждение вращательных уровней CO_2 с сечением из [32, 151]. Предполагается, что вращательная температура равняется температуре газа ($T = 300$ К). Для решения уравнения для ФРЭЭ разработана конечно-разностная схема, аналогичная для решения уравнений движения жидкости [150]. ФРЭЭ, рассчитанные с помощью моделей, разработанных в [36] и [32], удовлетворительно согласуются. Установлено, что сверхупругие столкновения электронов с колебательно-возбужденными молекулами CO_2 и N_2 играют важную роль в формировании ФРЭЭ. Влияние сверхупругих столкновений электронов с возбужденными молекулами CO_2 на ФРЭЭ особенно выражено в области значений $E/N = 20$ Тд. Этот результат согласуется с результатами [12, 22, 30, 34].

В [37] разработана самосогласованная модель СВЧР, используемого в CO_2 -лазере ($He : N_2 : CO_2 = 75 : 15 : 10$ и $He : N_2 : CO_2 : CO : O_2 = 75 : 15 : 6 : 4 : 2$ при $p = 22.5$ Торр и на частоте возбуждения 2.45 ГГц) [152], для исследования влияния изменения состава смеси плазмообразующего газа на

E/N . Особое внимание в исследовании акцентируется на влиянии диссоциации CO_2 на изотропную часть ФРЭЭ, ее основные моменты и баланс энергии электронов. СВЧР поддерживается при давлении от 3.7 до 75 Торр в газовой смеси ($He : CO_2 : N_2 = 75 : 15 : 10$). Удельная мощность СВЧ излучения, поглощенная плазмой, изменяется вплоть до $W = 100$ Вт/см³. При решении уравнения для ФРЭЭ для описания столкновений электронов с CO_2 используются сечения из [49, 132], дополненные данными из [153, 154]. Для интерполяции сечений применялся численный метод [155]. При определении ФРЭЭ пренебрегаются столкновениями второго рода электронов с колебательно-возбужденными молекулами CO_2 и N_2 . Температуры, соответствующие различным колебательным модам CO_2 и колебаниям молекулы N_2 в СВЧР не превышают 1500 К при значениях $E/N \geq 30$ Тд [156]. Относительные концентрации продуктов (СО и О) диссоциации CO_2 в изначальной смеси, как и в работах [12, 22, 30, 34], задавались в виде исходных параметров при решении уравнения для ФРЭЭ. Степень диссоциации α_{CO_2} , измеренная методом масс-спектрометрии, изменялась в диапазоне от 20 до 70% для исследуемых условий. Она задавалась как исходный параметр в расчетах ФРЭЭ. Установлено, что с увеличением α_{CO_2} и с уменьшением скорости прокачки газа доля низкоэнергетических электронов ФРЭЭ (до 2 эВ), ответственных за возбуждение колебательных уровней CO_2 , значительно уменьшается. Доля высокоэнергетических электронов ФРЭЭ (от 2 до 12 эВ) увеличивается. Наблюдаемый эффект в расчетах сопровождается увеличением $\langle \epsilon \rangle$ от 1.49 до 2.16 эВ и уменьшением n_e от 1.27×10^{11} см⁻³ до 3.9×10^{10} см⁻³. Это согласуется с результатами исследования ФРЭЭ в СВЧР в чистом CO_2 [25]. Результаты самосогласованных расчетов ФРЭЭ и концентраций компонент газа [37] свидетельствуют об обогащении высокоэнергетической части ФРЭЭ вследствие увеличения E/N .

В [7] разработана модель определения ФРЭЭ и ее основных моментов, которая является составляющей самосогласованной уровневой столкновительно-излучательной моделей импульсного тлеющего разряда постоянного тока и послесвечения. Разряд создавался в разрядной трубке длиной 23 см и радиусом 1 см при следующих параметрах: $E/N = 40-80$ Тд; температура электронов 1-2 эВ; поступательная температура 680 К; давление 3-5 Торр; длительность разряда $\tau_L = 5$ мс; сила тока 50 мА. Сформирован СНС, отличающийся от соответствующего набора сечений из [15, 16, 21, 28, 29, 38, 40-42, 62]. Основанием для формирования СНС служило расширение диапазонов $E/N (= 0.01-1000$ Тд) и энергий электронов (вплоть до 1000 эВ), в пределах которых решено

уравнение для ФРЭЭ. В отличие от работ [15, 16, 21, 28, 29, 38, 40–42, 62], в [7] обращается внимание на то, что при формировании СНС необходимо учитывать столкновения второго рода электронов с колебательно-возбужденными молекулами на уровне (01^10) деформационной моды CO_2 . Населенность на уровне (01^10) принимает значение, при котором сверхупругие столкновения электронов с молекулами CO_2 , возбужденными на уровень (01^10) , влияют на результаты расчета ФРЭЭ при $E/N \leq 1$ Тд. Это послужило основанием для экстраполяции исходного сечения столкновения с передачей импульса от электронов молекулам CO_2 из [16, 21] в область энергии электронов $\epsilon \leq 0.1$ эВ. Детализация колебательных уровней CO_2 адаптирована для интерпретации результатов спектроскопических исследований методом Фурье-спектроскопии кинетики колебательного возбуждения молекул CO_2 в импульсном тлеющем разряде постоянного тока и послесвечении [157]. При формировании СНС особое внимание уделялось оценке сечения диссоциации CO_2 электронным ударом, детализации процессов возбуждения колебательных уровней и электронных состояний CO_2 . СНС определен с использованием исходных сечений из [1, 7, 14, 21, 64, 65]. Сечение сверхупругих столкновений электронов с молекулами CO_2 на уровне (01^10) определяется посредством соотношения Клейна–Росселанда [90]. Полученный таким образом СНС составляет базу данных [43].

Предполагается, что диссоциация CO_2 происходит через возбуждение электронных состояний молекулы CO_2 с порогами возбуждения 7.0 эВ и 10.5 эВ. Основанием для подобного предположения служат результаты теоретических [9, 14, 16, 21, 34, 158] и экспериментальных [44–46, 158] исследований диссоциации CO_2 электронным ударом в газовых разрядах.

В [158] выполнены измерения константы скорости диссоциации CO_2 и ее расчеты с использованием сечения возбуждения группы электронных состояний с порогом 7.0 эВ. Авторы [158] пришли к выводу, что данная реакция диссоциативного возбуждения, характеризующееся сечением возбуждения группы электронных состояний с порогом 7.0 эВ не может представлять собой единственный канал диссоциации CO_2 .

В [44] сечение диссоциации электронным ударом восстанавливалось из измеренной константы скорости диссоциации CO_2 с использованием максвелловского распределения для электронов. Полученное сечение реакции диссоциативного возбуждения имело порог 6.1 эВ.

В [45] сечение диссоциации CO_2 было измерено методом электронной спектроскопии. Обнаружено, что разложение CO_2 происходит с более

высоким порогом реакции (12.0 ± 0.8 эВ), чем описано в [44]. Допускается, что измеренный порог диссоциации CO_2 соответствует двум реакциям, в которых образуются O и CO в возбужденных состояниях ^1S и a^3P соответственно. Процентное содержание продуктов диссоциации CO_2 атомов кислорода и молекул оксида углерода в возбужденных состояниях ^1S и a^3P , соответственно, составляет 73 и 27%.

В [14] рекомендуется использовать сечение диссоциации CO_2 , измеренное в [46] методом электронной спектроскопии. Установлено, что одним из продуктов диссоциации молекулы CO_2 является O в возбужденном состоянии ^1S . В данной работе предполагается наличие дополнительных реакций, приводящих к образованию O(^1S).

В [9] предложена модель диссоциации CO_2 в газовых разрядах, который отличается от тех, что доложены в [28, 35, 40, 44–46]. В модели учитываются следующие реакции диссоциации с соответствующими сечениями: реакция с образованием CO(a^3P); реакция с образованием CO в излучающих электронных состояниях с порогами возбуждения 7–9 эВ; реакция с образованием CO в электронных состояниях с порогами возбуждения 7–9 эВ, для которых запрещены электрические дипольные переходы в нижние электронные состояния. Согласно модели [9], 40% от полного сечения диссоциации CO_2 электронным ударом соответствует сечению реакции, в результате которой образуются CO(a^3P). Оставшееся 60% от полного сечения ударной диссоциации CO_2 соответствует сечению диссоциативного возбуждения CO_2 электронным ударом с образованием CO в излучающих триплетных состояниях с порогами возбуждения в диапазоне 7–9 эВ, расположенных по энергетической шкале выше, чем состояние a^3P . Из этих состояний возможно каскадное заселение состояния a^3P в результате электрических дипольных переходов. Сечения возбуждения этих реакций определяются по спектрам поглощения молекулы CO. Вклад реакций в образование CO в состояниях с порогами возбуждения 7–9 эВ, для которых запрещены электрические дипольные оптические переходы, оказывается очень мал. Они игнорируются при определении полного сечения диссоциации.

Таким образом, в [7] сформированы СНС и кинетическая схема процессов, отличные от описанных в [15, 16, 21, 28, 35, 40, 41, 62]. Показано, что для повышения точности определения СНС при $E/N \sim 0.1$ Тд необходимо учитывать, как кинетику вращательного возбуждения CO_2 электронным ударом [28, 42, 54, 62, 78], так и кинетику столкновений второго рода электронов с возбужденными CO_2 на уровне (01^10) . Детализированы

электронные состояния CO_2 в механизме диссоциации молекулы CO_2 электронным ударом.

В [6] разработаны нульмерные столкновительно-излучательные модели многокомпонентной плазмы для исследований степени и энергоэффективности диссоциации CO_2 в барьерном разряде и импульсном СВЧР.

Барьерный разряд создается в протоке CO_2 между двумя коаксиальными электродами на частоте $f = 35$ кГц. Время одиночного микро разряда составляет $\tau_R = 30$ нс. Величина τ_R определяет время, в течение которого энергия электромагнитного поля, передается электронам плазмы. В течение эффективного периода T_{eff} микро разряды заполняют объем, который составляет 5% от полного объема, занимаемого БР. Эффективный период импульса T_{eff} , определяемый соотношением $T_{eff} = (0.05 \times 2f)^{-1}$, равняется 2.9×10^{-4} с. Концентрация электронов n_e составляет 5×10^{13} см $^{-3}$. Время пребывания газа в разрядном объеме τ_L лежит в пределах от 0.52 с до 5.15 с. Удельная мощность W , поглощаемая плазмой, есть 10.6 Вт \times см $^{-3}$ при $T = 300$ К.

Импульсный СВЧР создается в разрядной трубке (радиусом 1 см) при $p = 20$ Торр и $T = 300$ К. Трубка пересекает (на длине 10 см) через отверстие прямоугольный волновод, посредством которого в импульсном режиме подводится СВЧ излучение. СВЧР поддерживается в протоке CO_2 с объемным расходом газа 7×10^{19} см $^{-3} \times$ с $^{-1}$. Время τ_L совпадает с длительностью существования СВЧР и равняется 9.13 мс. Предполагается, что W является постоянной величиной в СВЧР и изменяется в диапазоне от 10 до 100 Вт \times см $^{-3}$.

В модели [6] особое внимание уделяется описанию колебательной кинетики и реакций с участием возбужденных CO_2 на колебательных уровнях вплоть до предела диссоциации CO_2 (до 5.5 эВ). ФРЭЭ определяется в зависимости от E/N с использованием процессов, реакций и сечений столкновений электронов с CO_2 из [21, 71]. Отметим, что в отличие от самосогласованных моделей [7, 12, 36], в модели [6], как и в модели [36], рассматриваются многоквантовые переходы $00^0 v_3 \rightarrow 00^0 w_3$ между колебательными уровнями ($00^0 v_3$) и ($00^0 w_3$) асимметричной моды CO_2 .

Установлено, что в БР диссоциация молекулы CO_2 обусловлена прямым электронным ударом за счет высоких значений E/N . В СВЧР в скорость диссоциации CO_2 наряду с реакцией распада молекулы посредством электронного удара соизмеримый (или больший) вклад могут давать реакции с участием CO_2 и колебательно-возбужденных молекул $\text{CO}_2(00^0 v_3)$. Они составляют суть (вторично-

го) механизма разложения CO_2 отличного от диссоциации электронным ударом в атмосферном РПТ. Исследование вторичных механизмов диссоциации CO_2 в СВЧР выполнено в [8].

Проиллюстрируем сказанное выше результатами расчетов. Константа скорости диссоциации CO_2 электронным ударом K_{Dm} определяется согласно следующей процедуре. Массивы констант скоростей K_D диссоциации CO_2 электронным ударом, ФРЭЭ и ее основные моменты рассчитываются в зависимости от E/N посредством моделей [41–43] и набора сечений из [9, 14, 28, 35, 44–46]. Проводится сравнительный анализ экспериментальных и рассчитанных констант скоростей K_D с целью определения диапазона E/N , в пределах которого наблюдается наименьший разброс K_D . В пределах установленного диапазона E/N проводится селекция K_D , для которых наблюдается наименьший разброс. Для определения зависимости константы скорости K_{Dm} от E/N используется метод подгонки – подбор линейной комбинации заданных функций методом наименьших квадратов для выбранных K_D . При подборе линейной комбинации заданных функций учитывается вид функциональной зависимости от E/N рассчитанных K_D .

На рис. 1–3 приведены результаты расчетов констант скоростей диссоциации CO_2 электронным ударом K_D при атмосферном давлении в зависимости от E/N в диапазоне от 30 Тд до 100 Тд при $T = 300$ К. Здесь же для сравнения приведены результаты измерений K_D в РПТ из [44]. Значения K_D определены с учетом различий состава процессов, учитываемых в моделях [41–43], с соответствующими СНС и сечений s_D диссоциации CO_2 , взятых из [9, 28, 35, 40, 44–46]. Рисунки 4 и 5 иллюстрируют сопоставление ФРЭЭ, вычисленных с использованием моделей [41–43] при различных значениях E/N ($= 40$ и 100 Тд), и зависимостей сечений s_D диссоциации CO_2 от энергии электрона ϵ , соответственно. На рис. 6–8 дано сравнение между измеренными [103–127] и рассчитанными, с помощью моделей [41–43], значениями v_{dr} , D/μ и α_r/N от E/N . Результаты свидетельствуют об удовлетворительном согласии. На рис. 9 приведены результаты определения зависимости от E/N константы скорости K_{Dm} разложения CO_2 .

Рисунки 1–3 показывают, что значения рассчитанных констант скоростей K_D диссоциации CO_2 электронным ударом имеют нелинейную зависимость от E/N . Они монотонно увеличиваются с ростом E/N и отличаются от измеренных в [44]. Расхождение между расчетом и экспериментом особенно выражено для моделей [42, 43]. В рамках отдельно взятой модели, наблюдаемое расхождение между рассчитанными и экспериментальными данными объясняется различием сечений s_D диссоциации CO_2 (рис. 5).

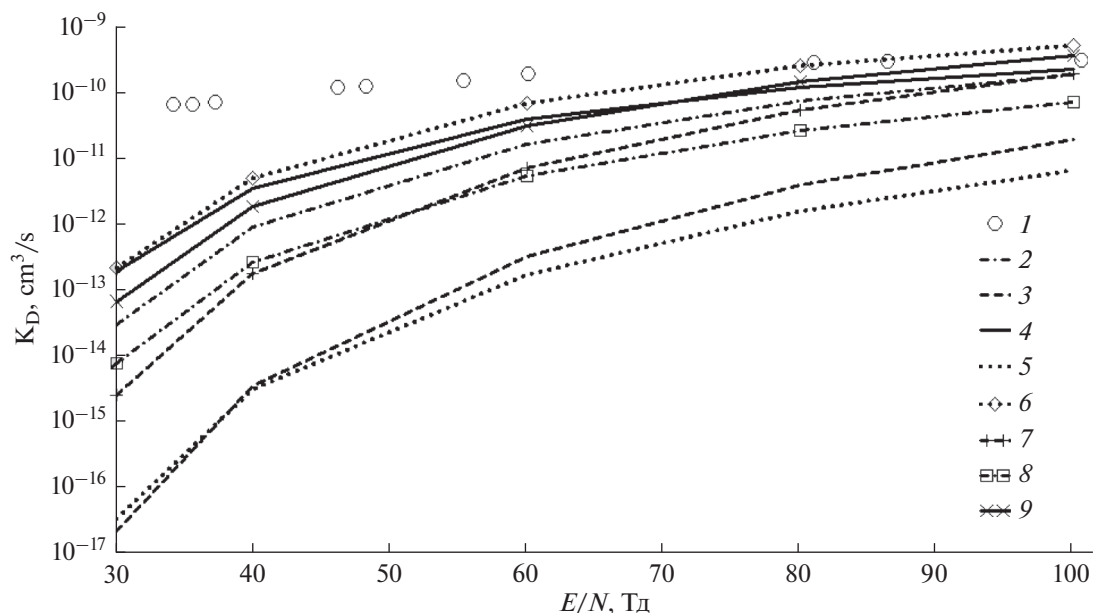


Рис. 1. Константа скорости K_D диссоциации CO_2 в зависимости от E/N . Символы (1) обозначают результаты измерений K_D в РПТ из [44]. Кривые (2–9), обозначают K_D , определенные с использованием модели расчета ФРЭЭ из [42] и посредством сечений диссоциации CO_2 : 2 – [9]; 3 – [45]; 4 – [44]; 5 – [46, 14]; 6 – [40] с порогом 7.0 эВ; 7 – [40] с порогом 10.5 эВ; 8 – [28]; 9 – [35].

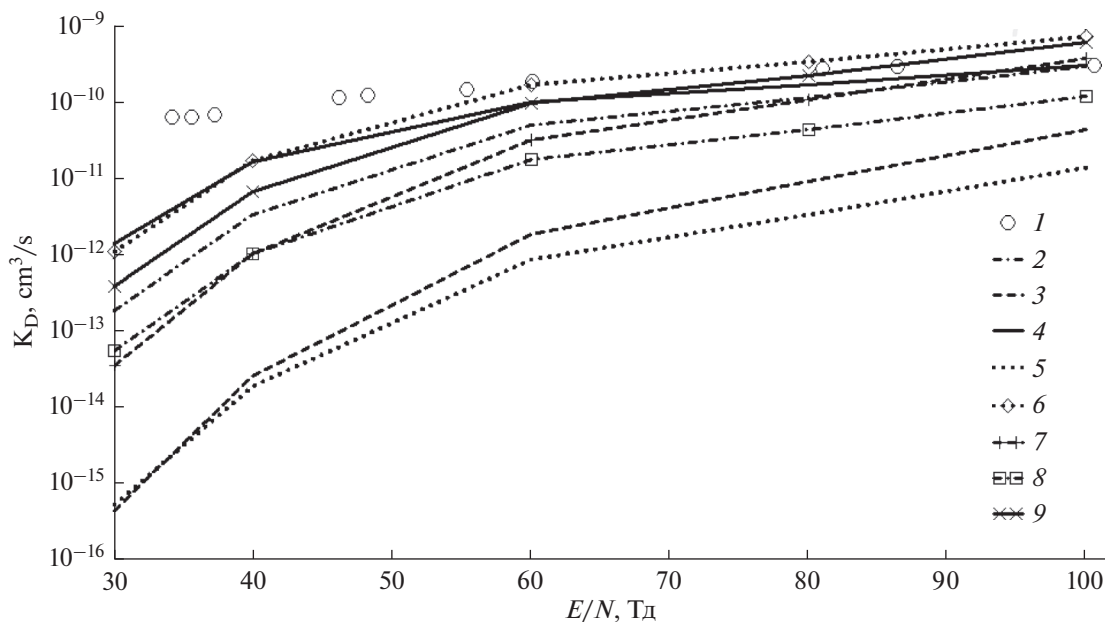


Рис. 2. Константа скорости K_D диссоциации CO_2 в зависимости от E/N . Кривые (2–9) обозначают K_D , определенные с использованием модели расчета ФРЭЭ из [43] и посредством сечений диссоциации CO_2 из [9, 14, 28, 35, 40, 44–46]. Обозначения такие же, как на рис. 1.

Значения K_D , рассчитанные в рамках модели [42], лежат в диапазонах $0.2 \times (10^{-16} - 10^{-12}) \text{ см}^3 \times \text{с}^{-1}$ при $E/N = 30 \text{ Тд}$ и $0.2 \times 10^{-10} - 0.5 \times 10^{-9} \text{ см}^3 \times \text{с}^{-1}$ при $E/N = 100 \text{ Тд}$ (рис. 1). Наименьший разброс экспериментальных и теоретических данных по-

лучается в узком диапазоне значений $E/N = 80 - 100 \text{ Тд}$ при использовании сечений s_D из [35, 40, 44]. Эти данные отобраны для определения зависимости от E/N константы скорости K_{Dm} разложения CO_2 .

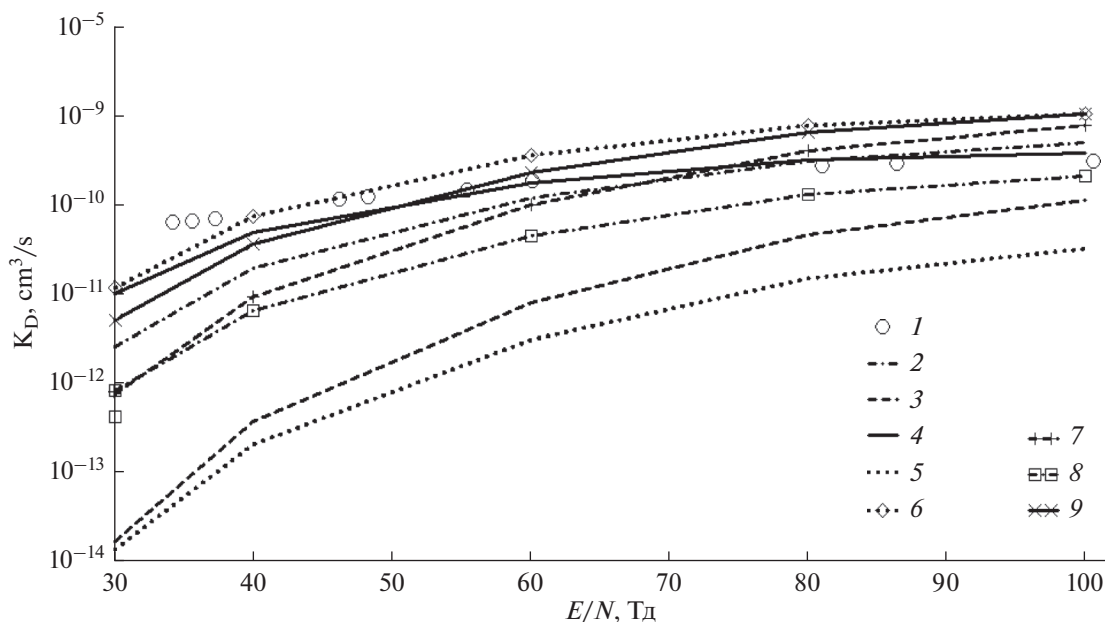


Рис. 3. Константа скорости K_D диссоциации CO_2 в зависимости от E/N . Кривые (2–9) обозначают K_D , определенные с использованием модели расчета ФРЭЭ из [41] и посредством сечений диссоциации CO_2 из [9, 14, 28, 35, 40, 44–46]. Обозначения такие же, как на рис. 1.

Константы скоростей K_D , полученные в рамках модели [43], принимают более высокие значения 0.4×10^{-15} – $0.14 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \times \text{с}^{-1}$ и 0.4×10^{-10} – $0.7 \times 10^{-9} \text{ см}^3 \times \text{с}^{-1}$, чем рассчитанные посредством модели [42], при соответствующих значениях $E/N = 30 \text{ Тд}$ и $E/N = 100 \text{ Тд}$ (рис. 2). Данные K_D группируются с наименьшим разбросом в более широком диапазоне $E/N = 55$ – 100 Тд , чем в случае модели [42]. Данный результат справедлив для набора сечений s_D из [9, 35, 40, 44]. Он содержит сечения, которые извлекаются при использовании модели [42]. Эти данные выбраны для определения зависимости K_{Dm} от E/N в диапазоне от 55 до 100 Тд.

Самые большие значения K_D , при сравнении их с результатами расчетов по моделям [42, 43], получаются при использовании модели [41]: при $E/N = 30 \text{ Тд}$ рассчитанные значения K_D лежат в диапазоне 0.1×10^{-13} – $0.16 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \times \text{с}^{-1}$; при $E/N = 100 \text{ Тд}$ значения K_D составляют 0.4×10^{-10} – $0.1 \times 10^{-8} \text{ см}^3 \times \text{с}^{-1}$. Рисунок 3 иллюстрирует, что в диапазоне E/N от 55 до 100 Тд наименьшее расхождение имеет место между измеренными и рассчитанными значениями K_D для сечений s_D из [44]. В рамках модели [41], удовлетворительное согласие между теорией и экспериментом получается в том же диапазоне значений $E/N = 55$ – 100 Тд и для сечения s_D из [44], которое содержится в данных, полученных посредством моделей [42, 43]. Найденные таким образом, данные для K_D использо-

ваны для построения зависимости K_{Dm} от E/N в диапазоне от 55 до 100 Тд.

Зависимость значений K_D от используемой модели [41–43] объясняется различием ФРЭЭ. Рисунок 4 показывает, что ФРЭЭ, рассчитанные при одинаковых значениях E/N посредством различных СНС и составов процессов и реакций из [41–43], отличаются. Максимальное значение ФРЭЭ в области высоких значений ϵ получено с использованием модели [41]. Наименьшее расхождение ФРЭЭ имеет место при использовании моделей [42, 43]. Разница в ФРЭЭ становится особенно выраженной с уменьшением E/N в области высоких значений энергий электронов, $\epsilon \geq 4 \text{ эВ}$. В данной области энергий электронов пороги процессов ударного возбуждения электронных состояний и реакций ударной диссоциации и ионизации молекулы CO_2 (рис. 5).

Рисунок 9 иллюстрирует разброс значений K_D (символы) в зависимости от ФРЭЭ, измеренных в [44] и рассчитанных с использованием моделей [41–43]. Кривая на рис. 9 обозначает результаты определения зависимости K_{Dm} от E/N . Она построена в результате подбора линейной комбинации функций $(E/N)^{-2}$ и $(E/N)^{0.5}$ методом наименьших квадратов для выбранных значений K_D . Отметим, что зависимость K_{Dm} от E/N в диапазоне от 55 до 100 Тд подобна рассчитанным (рис. 1–3) с использованием моделей [41–43]:

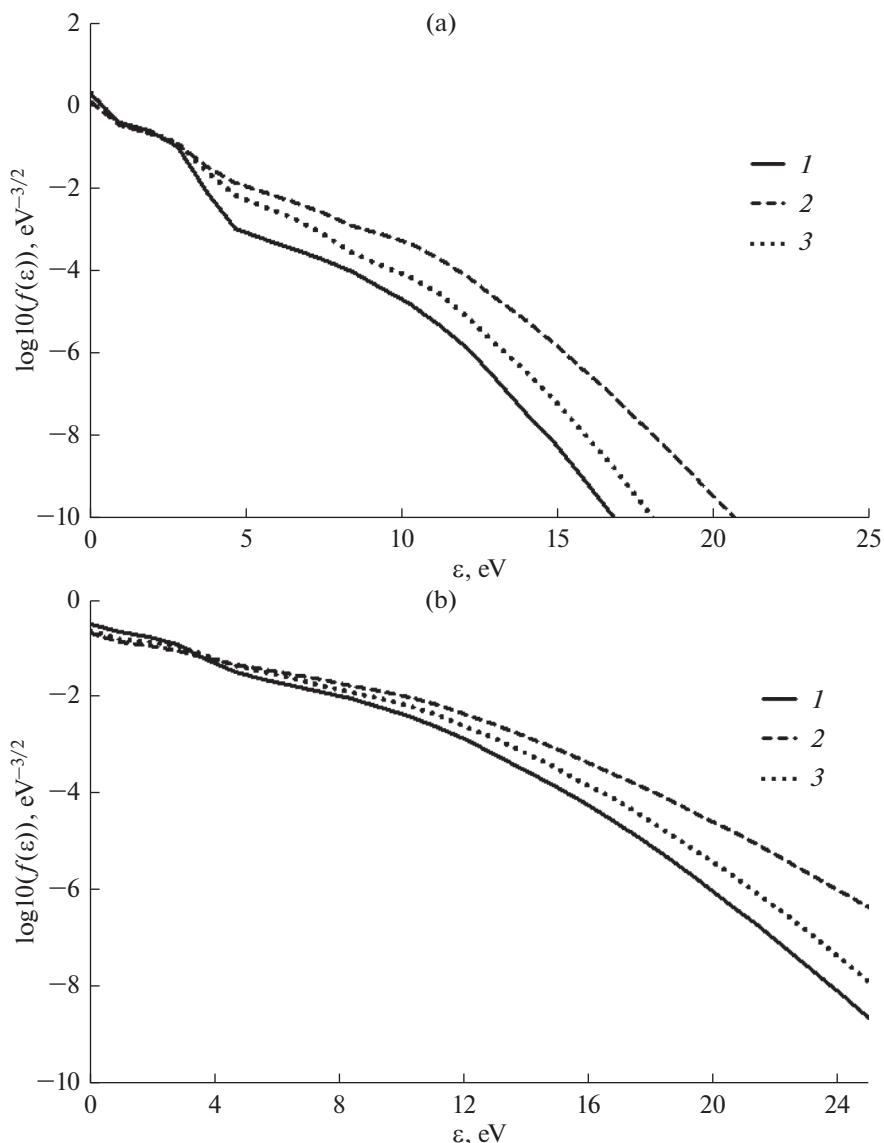


Рис. 4. (а) ФРЭЭ, рассчитанные при $E/N = 40$ Тд посредством моделей: 1 – [42]; 2 – [41]; 3 – [43]. (б) ФРЭЭ, рассчитанные при $E/N = 100$ Тд. Обозначения такие же, как на рис. 4а.

$$K_{Dm} = 4.5 \times 10^{-11} \times \\ \times [(E/N)^{0.5} - 1.75 \times 10^4 \times (E/N)^{-2}].$$

В полученном выражении K_{Dm} и E/N имеют размерности $\text{см}^3/\text{с}$ и Тд соответственно.

Таким образом, из сопоставления измеренных в [44] и рассчитанных посредством моделей [41–43] значений K_D следует ожидать, что для стационарных условий газового разряда в диапазоне $E/N = 55–100$ Тд преобладающим механизмом разложения CO_2 является диссоциация молекулы CO_2 электронным ударом через возбуждение ее электронных состояний [3, 9]. Полученное K_{Dm} можно рекомендовать для использования в исследованиях

разложения CO_2 в газовом разряде при атмосферном давлении в диапазоне $E/N = 55–100$ Тд.

Из расчетов и сравнения значений K_D (рис. 1–3 и 9), ФРЭЭ (рис. 4) и ее основных моментов (v_{dr} , D/μ и α_r/N , рис. 6–8), полученных в рамках моделей [41–43], следует, что метод формирования СНС приводит к неоднозначному определению самосогласованного набора сечений, состава и количества процессов и реакций. Важно подчеркнуть, что различие K_D (рис. 1–3 и 9) обусловлено не только неопределенностью s_D , но и связано с неоднозначностью предсказания ФРЭЭ посредством моделей [41–43].

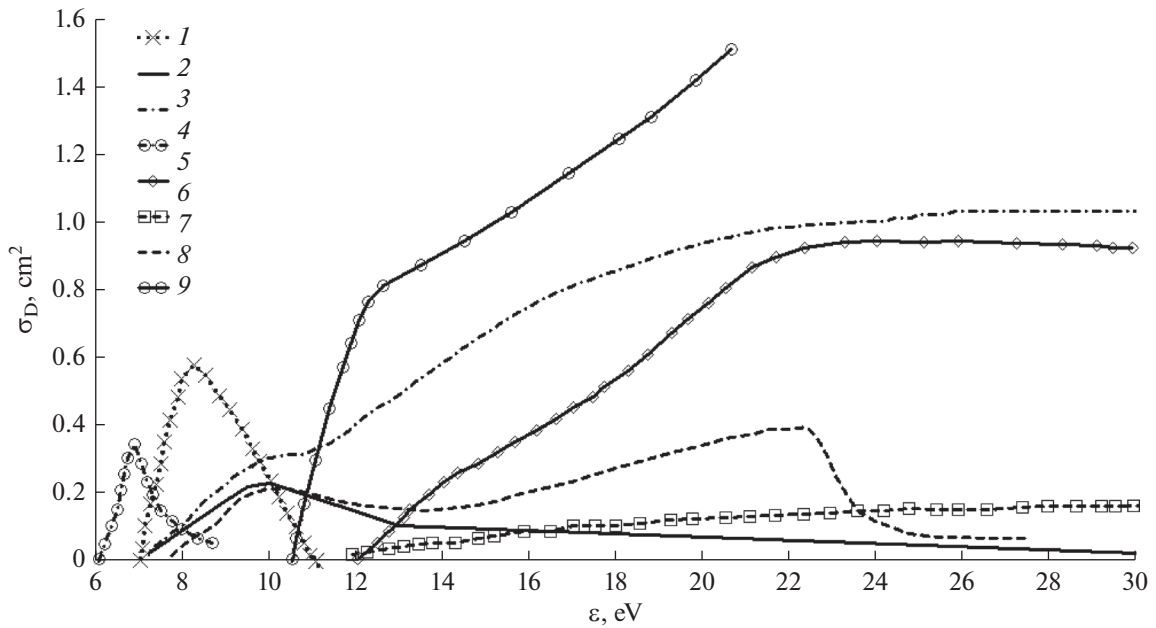


Рис. 5. Сечения диссоциации CO_2 электронным ударом σ_D в зависимости от энергии электрона ϵ : 1 – [40] с порогом 7.0 эВ; 2 – [28]; 3 – [35]; 4 – [44]; 5 – [45]; 6 – [14, 46]; 7 – [9]; 8 – [40] с порогом 10.5 эВ.

ВЫВОДЫ

Проведен анализ литературных данных по самосогласованным наборам сечений, используемых при определении изотропной части ФРЭЭ в газовых разрядах в CO_2 из решения уравнения Больцмана в приближении двухчленного разложения функции распределения электронов по

сферическим гармоникам при значениях приведенного электрического поля $E/N \leq 100$ Тд. Для формирования набора сечений используется метод подгонки рассчитанных и измеренных значений моментов (дрейфовая скорость, характеристическая энергия электронов и коэффициент ионизации) функции распределения электронов

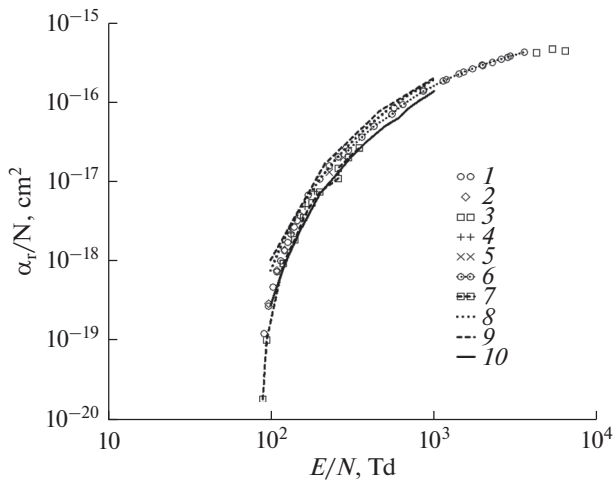


Рис. 6. Суммарный коэффициент ионизации α_T/N для CO_2 в зависимости от E/N . Данные (1–7) обозначают результаты измерений α_T/N из [122] и оригинальных работ: 1 – [109]; 2 – [127]; 3 – [104]; 4 – [110]; 5 – [115, 116]; 6 – [103]; 7 – [126]. Кривые (8, 9 и 10) являются результатами расчетов α_T/N по моделям [42, 41 и 43] соответственно.

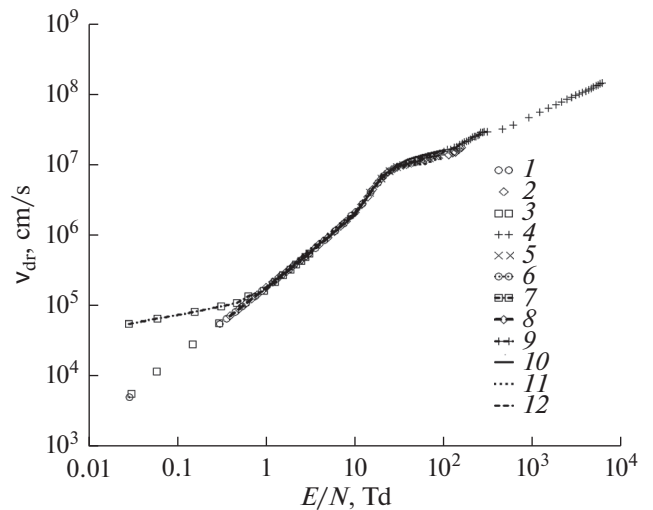


Рис. 7. Дрейфовая скорость v_{dr} электронов в зависимости от E/N . Данные (1–9) обозначают результаты измерений v_{dr} , приведенные в базах данных [122–125] и оригинальных работ: 1 – [117]; 2 – [108]; 3 – [113]; 4 – [115, 116]; 5 – [120]; 6 – [119]; 7 – [107]; 8 – [121]; 9 – [118]. Кривые (10, 11 и 12) являются результатами расчетов v_{dr} по моделям [42, 41 и 43], соответственно.

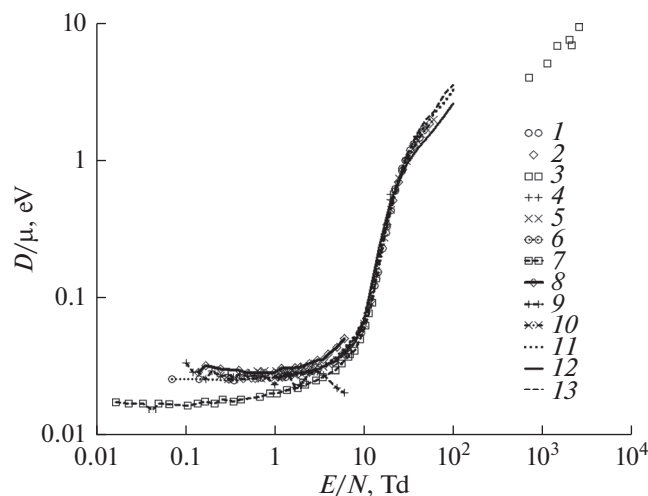


Рис. 8. Отношение коэффициента поперечной диффузии D к подвижности μ электронов D/μ в зависимости от E/N . Данные (1–10) обозначают результаты измерений D/μ , приведенные в базах данных [122, 124] и оригинальных работах: 1 – [106]; 2 – [112]; 3 – [115, 116]; 4 – [105]; 5, 6, 7 – [111]; 8, 9 – [119]; 10 – [114]. Кривые (11, 12 и 13) являются результатами расчетов D/μ по моделям [42, 41 и 43] соответственно.

по энергиям. Показано, что, несмотря на одинаковый способ формирования самосогласованного набора сечений одинаковые значения подгонных параметров могут быть получены при различных наборах сечений. Это приводит к неоднозначности рассчитанных значений констант скоростей процессов при электронном ударе.

Из анализа литературы следует, что основными неупругими процессами и реакциями, которые влияют на энергетический спектр электронов в газовых разрядах в углекислом газе, являются: при $E/N \sim 0.1$ Тд – вращательное возбуждение молекулы CO_2 электронным ударом и столкновения первого и второго рода электронов с молекулами CO_2 в основном (00^0_0) и возбужденном (01^1_0) состояниях; в диапазоне E/N от 0.1 Тд до 1 Тд – ударное возбуждение колебаний молекулы CO_2 на уровне (01^1_0); при $E/N > 1$ Тд – возбуждение колебаний молекулы CO_2 на уровнях (00^0_1) и (Σn^1_0 для $n > 2$), электронных состояний и ионизации молекулы CO_2 .

Установлен диапазон значений $E/N = 55$ –100 Тд, в котором преобладающим механизмом разложения CO_2 является диссоциация молекулы CO_2 через возбуждение электронных состояний электронным ударом. Для этого диапазона получено выражение для расчета константы скорости диссоциации CO_2 в зависимости от E/N . При уменьшении приведенного электрического поля ($E/N < 55$ Тд), в разложение молекулы CO_2 пря-

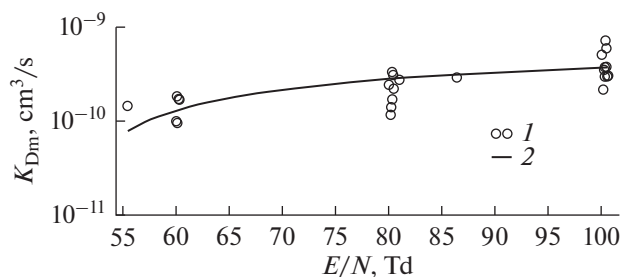


Рис. 9. Результаты определения зависимости константы скорости K_{Dm} разложения CO_2 от E/N : 1 – значения констант скоростей K_D диссоциации CO_2 , измеренных в [44] и рассчитанных с использованием моделей [41–43]; 2 – результат подбора линейной комбинации функций $(E/N)^{-2}$ и $(E/N)^{0.5}$ методом наименьших квадратов для значений K_D .

мым электронным ударом, соизмеримый вклад могут давать вторичные реакции, например, с участием молекул CO_2 и колебательно-возбужденных молекул $\text{CO}_2(00^0v_3)$.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда № 17-73-30046 “Глубокая переработка углеводородного сырья: фундаментальные исследования как основа перспективных технологий”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fridman A.* Plasma chemistry. Cambridge: Cambridge University Press, 2008.
2. *Шехтер А.Б.* Химические реакции в электрическом разряде. Л., М.: ОНТИ – Главная редакция общетехнической литературы, 1935.
3. *Словецкий Д.И.* Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980.
4. *Русанов Д., Фридман А.Л., Шолин Г.В.* // Успехи физических наук. Т. 134. Вып. 2. С. 185.
5. *Русанов В.Д., Фридман А.А.* Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984.
6. *Kozak T., Bogaerts A.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2014. V. 23. P. 045004
7. *Grofulovic M., Luis L.A., Guerra V.* // J. Physics D: Applied Physics. 2016. V. 49. P. 395207.
8. *Pietanza L.D., Colonna C., Capitelli M.* // Phys. Plasmas. 2020. V. 27. P. 023513.
9. *Polak L., Slovetsky D.* // Int. J. Radiat. Phys. Chem. 1976. V. 8. P. 257.
10. *Rabalais J.W., McDonald J.M., Scherr V., McGlynn S.P.* // Chem. Rev. 1971. V. 71. P. 73.
11. *Александров Н.Л., Сон Э.Е.* // Химия плазмы: Сб. ст. Вып. 5. / Под. общ. ред. Смирнова Б.М. М.: Атомиздат. 1978. С. 35.
12. *Смит К., Томсон Р.* Численное моделирование газовых лазеров. М.: Мир, 1981.

13. Плазма в лазерах. Под ред. Бекефи Дж. М.: Энергоатомиздат. 1982.
14. *Itikawa Y.* // J. Phys. Chem. Ref. 2002. V. 31. P. 749.
15. *Hake R.D., Phelps A.V.* Westinghouse Res. Lab., Sci. Paper 66-1E2-GASES-P1, 1966.
16. *Hake R.D., Phelps A.V.* // Phys. Rev. 1967. V. 158. № 1. P. 70.
17. *Nighan W.L., Bennet J.I.* // Appl. Phys. Lett. 1969. V. 14. № 8. P. 240.
18. *Phelps A.V.* // Bull. Am. Phys. Soc. 1970. V. 15. P. 423.
19. *Nighan W.L.* // Phys. Rev. A. 1970. V. 2. № 5. P. 1989.
20. *Sawada T., Strickland D., Green A.E.S.* // J. Geophys. Res. 1972. V. 77. P. 4812.
21. *Lowke J.J., Phelps A.V., Irwin B.W.* // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. P. 4664.
22. *Judd O.P.* // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. № 10. P. 4572.
23. *Allis W.P., Haus H.A.* // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. P. 781.
24. *Лобанов А.Н., Сучков А.Ф.* // Квантовая электроника. 1974. Т. 1. № 7. С. 1527.
25. *Иванов Ю.А., Лебедев Ю.А., Полак Л.С.* // Физика плазмы. 1976. Т. 2. Вып. 5. С. 871.
26. *Cherrington B.E.* Gaseous Electronics and Gas Lasers. Oxford: Pergamon, 1979.
27. *Пивовар В.А., Сидорова Т.Д.* // Журн. технической физики. 1979. Т. 49. Вып. 7. С. 1425.
28. *Кочетов И.В., Певгов В.Г., Полак Л.С., Словецкий Д.И.* В кн. Плазмохимические процессы. Под ред. Полака Л.С. М.: Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева АН ССР. 1979. С. 4.
29. *Кочетов И.В., Наумов В.Г., Певгов В.Г., Шашков В.М.* // Квантовая электроника. 1979. Т. 6. № 7. С. 1446.
30. *Карулина Е.В., Лебедев Ю.А.* // Физика плазмы. 1988. Т. 14. Вып. 10. С. 871.
31. *Pagnamenta A., Kimura M., Inokuti M., Kowari K.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 6220.
32. *Morgan W.L., Penetrante B.M.* // Computer Physics Communication. 1990. V. 58. P. 127.
33. *Ledig T., Schröder B.* // J. Physics D: Applied Physics. 1990. V. 23. P. 1624.
34. *Colonna G., Capitelli M., DeBenedictis S. et al.* // Contrib. Plasma Phys. 1991. V. 31. № 6. P. 575.
35. *Коновалов В.П.* // Физика плазмы. 1992. Т. 18. Вып. 11. С. 1461.
36. *Makhlouf M., Sazhin S., Leys C. et al.* // Infrared Phys. 1993. V. 34. № 5. P. 525.
37. *Grudszus S., Marz M.* // J. Physics D: Applied Physics. 1993. V. 26. № 11. P. 1980.
38. *Гордеев О.А., Хмара Д.В.* // Математическое моделирование. 2009. Т. 13. № 9. С. 3.
39. Biagi database, www.lxcat.net, retrieved on June 7, 2020.
40. Phelps database, www.lxcat.net, retrieved on June 17, 2020.
41. SIGLO database, www.lxcat.net, retrieved on July 7, 2020.
42. TRINITY database, www.lxcat.net, retrieved on June 13, 2020.
43. IST-Lisbon database, www.lxcat.net, retrieved on June 19, 2020.
44. *Corvin K.K., Corrigan S.J.B.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. P. 2570.
45. *Cosby P.C., Helm H.* Tech. Rep. WL-TR-93-2004. Wright Laboratory Report. OH 45433-7650, 1992.
46. *Le Clair L.R., McConkey J.W.* // J. Phys. B 1994. V. 27. P. 4039.
47. *Yousfi E.M., Azzi N., Segur P. et al.* Informal Report. Toulouse: Centre de Physique Atomique, 1987. P. 1.
48. *Kieffer L.J.* Joint Institute for Laboratory Astrophysics Information Centre, Rep. 13, September 1973.
49. *Kieffer L.J.* NSRDS-NBS 73. Colorado: University of Colorado Boulder, 1973.
50. *Хаксли Л., Кромптон Р.* Диффузия и дрейф электронов в газах. М.: Мир, 1977.
51. *Itikawa Y.* // Atom. Data. 1974. V. 14. P. 1
52. *Ramsauer C.* // Ann. Phys. 1927. V. 83. P. 1129.
53. *Morrison M.A., Lane N.F.* // Phys. Rev. 1977. A V. 16. P. 975.
54. *Karlov N.V. et al.* Preprint FIAN № 91. 1976.
55. <http://www.kinema.com/download.htm> (W. L. Morgan's compilation)
56. *Orient O.J., Srivastava S.K.* // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 96. № 6. P. 681.
57. *Spence D., Schulz G.J.* // Phys. Rev. 1969. V. 188. P. 280.
58. *Rapp D., Briglia D.D.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 1480.
59. *Меццу Г.* Отрицательные ионы. М.: Мир, 1979.
60. *Shultz G.J.* // Phys. Rev. 1962. V. 128. P. 178.
61. *Blauer J.A., Nickerson G.R.* Report Ultrasonics, Inc. 1973.
62. *Певгов В.Г.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук М.: МФТИ, 1977.
63. *Bruche E.* // Ann. Phys. 1927. V. 83. P. 1065.
64. *Celiberto R., Laporta V., Laricchiuta A. et al.* // Open Plasma Phys. J. 2014. V. 7. P. 33.
65. *Celiberto R., Armenise I., Cacciatore M. et al.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2016. V. 26. P. 033004.
66. *Rapp D., Englander-Golden P.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 5. P. 1464.
67. *Rapp D., Englander-Golden P., Briglia D.D.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 4081.
68. *Crowe A., McConkey J.W.* // J. Phys. B 1974. V. 7. P. 349.
69. *Gallagher J. W. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. № 1. P. 9.
70. *Авакян С.В., Ильин Р.Н., Лавров В.М., Огурцов Г.Н.* Сечения процессов ионизации и возбуждения УФ излучения при столкновениях электронов ионов и фотонов с атомами и молекулами атмосферных газов. Справочник. С.-Пб.: ГОИ, 2000.
71. *Beuthe T.G., Chang J.S.* // Japan. J. Appl. Phys. 1997. V. 36. P. 4997.
72. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х т. / Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Т. II. Кн. 1. М.: Наука, 1979.
73. *Winter N.W., Bender Ch.F., Goddard W.A.* // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 20. P. 489.

74. Rabalais J.W., McDonald J.M., Scherr V. et al. // Chem. Rev. 1971. V. 71. P. 73.
75. Benedict W.S. In: Planet. Atmos.: Symp. 1969. / Ed. C. Sagan Dordrecht, Neth.: D. Reidel Publ. Co., 1971. P. 43.
76. Dixon R.N. // Discuss. Faraday Soc. 1963. V. 35. P. 105.
77. Dixon R.N. // Proc. Roy. Soc. London. 1963. A V. 275. P. 431.
78. Naumov V.G. et al. // Kvant. Electr. 1979. V. 6. P. 1446.
79. Nakatsuji H. // Chem. Phys. 1983. V. 75. P. 425.
80. Chan W.F., Cooper G., Brion C.E. // Chem. Phys. 1993. V. 178. P. 401.
81. Lee C.-H., Winstead C., McKoy V. // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 5056.
82. Pietanza L.D., Colonna G., D'Ammando G. et al. // Phys. Plasmas. 2016. V. 23. P. 013515.
83. Wiegand W.J., Fowler M.C., Benda J.A. // Appl. Phys. Lett. 1970. V. 16. P. 237.
84. Nighan W. // Appl. Phys. Lett. 1969. V. 15. P. 355.
85. Green M.A., Teubner P.J.O., Campbell L. et al. // J. Phys. B 2002. V. 35. P. 567.
86. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969.
87. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Эдиториал УРСС, 2001.
88. Очкин В.Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М.: Физматлит, 2006.
89. Suzuki I. // J. Mol. Spectrosc. 1968. V. 25. P. 479.
90. Райзер Ю.П. Основы современной физики газоразрядных процессов. М.: Наука, 1980.
91. Шкаровский И., Джонстон Т., Бачинский М. Кинетика частиц плазмы. М.: Атомиздат, 1969.
92. Кудрявцев А.А., Смирнов А.С., Цендин Л.Д. Физика глеющего разряда: Учеб. Пособие. СПб.: Лань, 2010.
93. Hosoya T., Sakai Y., Tagashira H. Papers of Tech. Grp. Electrical Discharges (IEE, Japan). 1974, ED-74-36.
94. Akimoto H., Taniguchi, Sakai I, Tagashira H. Papers of Tech. Grp. Electrical Discharges (IEE, Japan). 1976, ED-76-44.
95. Taniguchi T., Tagashira H., Sakai Y. // J. Physics D: Applied Physics. 1977. V. 10. P. 2301.
96. Braglia G.L. // Contrib. Plasma Phys. 1985. V. 25. № 6. P. 567.
97. Волкова Е.А., Иванов В.В., Мелкумова Е.Ю. и др. // Физика плазмы. 1992. Т. 18. Вып. 7. С. 911.
98. White R.D., Robson R.E., Schmidt B. et al. // J. Physics D: Applied Physics. 2003. V. 36. P. 3125.
99. Smirnov B.M. Plasma Processes and Plasma Kinetics. Weinheim: Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
100. Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 1982.
101. Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Т. 1: Динамика физико-химических процессов в газе и плазме. Второе издание / Под ред. Г.Г. Черного и С.А. Лосева. М.: Научно-издательский центр механики. 2007.
102. Справочник констант элементарных процессов с участием атомов, ионов, электронов, фотонов. / Под ред. Жиглинского А.Г. СПб.: Изд. СПбУ, 1994.
103. Townsend J.S. // Phil. Mag. 1902. V. 3. P. 557.
104. Hurst H.E. // Phil. Mag. 1906. V. 11. P. 535.
105. Skinker M.F. // Phil. Mag. 1922. V. 44. P. 994.
106. Bailey V.A., Rudd J.B. // Phil. Mag. 1932. V. 14. P. 1033.
107. Bortner T.E., Hurst G.S., Stone W.G. // Rev. Sci. Inst. 1957. V. 28. P. 103.
108. Frommhold L. // Z. Physik. 1960. V. 160. P. 554.
109. Bhalla M.S., Craggs J.D. // Proc. Phys. Soc. London. 1960. V. 76. P. 369.
110. Schlumbohm H. // Z. Physik. 1962. V. 166. P. 192.
111. Warren R.W., Parker J.H. // Phys. Rev. 1962. V. 128. P. 2661.
112. Rees J.A. // Austr. J. Phys. 1962. V. 17. P. 462.
113. Pack J.L., Voshall R.E., Phelps A.V. // Phys. Rev. 1962. V. 127. P. 2084.
114. Rees J.A. // Austral. Journ. Phys. 1964. V. 17. P. 462.
115. Schlumbohm H. // Z. Physik. 1965. V. 18. P. 317.
116. Schlumbohm H. // Z. Physik. 1965. V. 184. P. 492.
117. Elford M.T. // Austr. J. Phys. 1966. V. 19. P. 629.
118. Nakamura Y. // Aust. J. Phys. 1995. V. 48. P. 357.
119. Kalkenings R. Diplomarbeit. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg. 1996.
120. Haefliger P., Franck C.M. // Review of Scientific Instruments. 2018. V. 89. P. 023114.
121. Elford M.T., Haddad G.N. // Aust. J. Phys. 1980. V. 33. P. 517.
122. Dutton database, www.lxcat.net, retrieved on June 26, 2020.
123. ETHZ database, www.lxcat.net, retrieved on July 1, 2020.
124. Heidelberg database, www.lxcat.net, retrieved on July 1, 2020.
125. LAPLACE database, www.lxcat.net, retrieved on July 1, 2020.
126. UNAM database, www.lxcat.net, retrieved on July 1, 2020.
127. Conti V.J., Williams A.W. // (In) Contributed papers of the Eight International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Vienna, 27 August–2 September 1967 (Springer, Vienna, 1967), P. 23
128. Spence D., Mauer J.L., Shulz G.J. // Chem. Phys. 1972. V. 57. P. 5516.
129. Boness M.J.W., Shulz G.J. // Phys. Rev. Letts. 1968. V. 21. P. 1031.
130. Andrick A., Danner D., Ehrhardt H. // Phys. Letts. 1969. A V. 29. P. 346.
131. Wiegand W.J., Fowler M.C., Benda J.A. // Appl. Phys. Letts. 1970. V. 16. P. 237.
132. Shimamura I. // Phys. Rev. 1990. A V. 42. P. 1318.
133. Davies A.R., Smith K., Thomson B.M. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 2037.
134. Wood O.R. // Proc. IEEE. 1974. V. 62. P. 355.
135. Басов Н.Г., Беленое Э.М., Данилычев В.А. и др. // ЖЭТФ. 1973. Т. 64. С. 108.

136. Бугаев С.П., Бычков Ю.И., Ковальчук Б.М. и др. // КЭ. 1977. Т. 4. С. 897.
137. Галактионов И.И., Горелов В.Ю., Подмошенский И.В. // Квантовая электроника. 1976. Т. 3. С. 2570.
138. Bulos B.R., Phelps A.V. // Phys. Rev. 1976. A V. 14. № 2. P. 615.
139. Наумов В.Г., Шапков В.М. // Квантовая электроника. 1977. Т. 4. С. 2427.
140. Capitelli M., Gorse C., Berardini M. et al. // Lett. Nuovo Cimento. 1981. V. 31. P. 231.
141. Inokuti M. // Radial. Res. 1975. V. 64. P. 6.
142. Никеров В.А., Шолин Г.В. Кинетика деградационных процессов. М.: Энергоатомиздат, 1985.
143. Коновалов В.П., Сон Э.Е. // Химия плазмы. Вып. 14. / Под ред. Смирнова Б.М. М.: Энергоатомиздат, 1987 С. 194.
144. Александров И.Л., Кончаков А.М. // Теплофизика высоких температур. 1983. Т. 21. С. 1.
145. Исламов Р.Ш., Конев Ю.В., Липатов П. и др. Препринт № 50. М.: ФИЛИ, 1982.
146. Opal C.B., Beatty E.C., Peterson W.K. // Atom. Data. 1972. V. 4. P. 209.
147. Green A.E.S., Stolarski R.S. // J. Atmos. Terr. Phys. 1972. V. 34. P. 1703.
148. Willis C., Boyd A.W. // Int. J. Radiat. Phys. Chem. 1976. V. 8. P. 71.
149. Bells W.S., Horst W.L., Zipf E.C. // J. Geophys. Res. 1972. V. 77. P. 61.
150. Choudhury D., Abrosi M.M., Sheikholeslami M.Z. Presented at Heat Transfer Conference, Houston, Tx, July (1988).
151. Frost L.S., Phelps A. // Phys. Rev. 1962. V. 127. P. 1621.
152. Haas W., Kishimoto T. // Proc. SPIE. 1990. V. 1276. P. 49.
153. Land J.E. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. P. 5716.
154. Ehrhardt H., Langhans L., Linder F. et al. // Phys. Rev. 1968. V. 173. P. 222.
155. Akima H.J. // Assoc. Comput. Mach. 1970. V. 17. P. 589.
156. Kishimoto T., Wenzel N., Grosse-Wilde H. et al. // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. P. 1872.
157. Grofulovic M., Silva T., Klarenaar B.L.M. et al. // Plasma Sources Science and Technology. 2018. V. 27. P. 115009.
158. Capezzuto P., Cramarossa F., D'Agostino R. et al. // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. P. 882.