

В.Ф. Ларин, С.А. Румянцев

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОЗОНА И ОКИСЛОВ АЗОТА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ СВЧ-РАЗРЯДЕ В ВОЗДУХЕ

Теоретически рассмотрена плазмохимическая эволюция продуктов импульсного СВЧ-разряда в атмосфере на высотах 30–60 км. Показано, что в разряде происходит интенсивная диссоциация молекул, найдены частоты образования атомов кислорода и азота. Основными продуктами химической эволюции в послеразрядной стадии являются окислы азота и озон в соотношении $\approx 10^{-2}$. Главным фактором, влияющим на это соотношение, является температура газа. При ее увеличении концентрация окислов азота растет, а озона — уменьшается.

1. Искусственная ионизация воздуха импульсных СВЧ-излучением, изучаемая до настоящего времени в лабораторных условиях, может быть осуществлена в атмосфере на высотах 30–60 км в пересекающихся пучках радиоволн [1]. Ускорение электронов в поле мощной радиоволны будет приводить как к ионизации воздуха, так и к диссоциации молекул на атомы. При этом СВЧ-разряд, создавая искусственно ионизованную область (ИИО), одновременно будет приводить к изменению состава атмосферы вследствие образования химически активных атомов азота N и кислорода O. Основными продуктами взаимодействия атомов O и N с атмосферными газами являются озон O₃ и окислы азота NO_x, которые могут как разрушать озон в каталитических реакциях [2], так и препятствовать его разрушению [3]. Генерация озона разрядом в чистом кислороде теоретически и экспериментально исследовалась в работе [4]. Одна из возможностей образования окиси азота NO рассматривалась в [1]. Лабораторные исследования разряда в воздухе, осуществленного длительной последовательностью СВЧ-импульсов, показали, что более эффективно идет образование окислов азота, и поставили вопрос об экологических последствиях подобных экспериментов в атмосфере [5]. Целью данной работы является исследование плазмохимических процессов при создании и поддержании ИИО и возможностей оптимизации параметров разряда, направленной на уменьшение выхода окислов азота.

2. Рассмотрим задачу о химической эволюции воздушной смеси в ИИО в следующей постановке. На первом этапе импульс первичного пробоя, для которого выполняются оптимальные условия ионизации (частота излучения $\omega \approx 1,7 \cdot 10^{-7} N_m$, амплитуда электрического поля $E_1 \approx 5E_k$, N_m — концентрация молекул воздуха в см⁻³, E_k — критическое поле пробоя) за малое время τ_1 создает среднюю по объему ИИО концентрацию электронов n_e около 0,1 от критической n_c для частоты ω [1]. На втором этапе ИИО подвергается воздействию поддерживающего СВЧ импульса длительностью τ_2 и амплитудой $E_2 \sim E_k$. Горячие электроны производят возбуждение, диссоциацию и ионизацию основных молекулярных составляющих воздуха N₂, O₂. На третьем этапе, после окончания поддерживающего импульса, происходит быстрое остывание и исчезновение свободных электронов [1], продолжается химическая эволюция газовой смеси с участием продуктов разряда, приводящая к образованию озона и окислов азота. Эволюция состава смеси описывается системой уравнений химической кинетики для основных состояний компонент O, N, O₃, NO, NO₂, NO₃ и возбужденных состояний O₂(¹Δ_g), N(²D), взаимодействующих с N₂, O₂ и друг с другом в 17 реакциях, наиболее существенных для образования и уничтожения O₃ и NO_x. Список реакций приведен в таблице.

Частота возбуждения, диссоциации и ионизации рассчитывалась из решения кинетического уравнения для функции распределения электронов по энергиям в высокочастотном приближении [10] с использованием сечений из [11, 12]. Зависимости частот образования атомов $\nu_{N,O}$ и энергетической цены их образования $W_{N,O}$ от величины электрического поля показаны на рис. 1. Отметим, что частота образования атомов O при диссоциации молекул электронным ударом через возбуждение континуумов Шумана–Рунге и Терцберга значительно выше частоты образования O при диссоциативном прилипании.

Энергетическая цена определяется как отношение поглощенной энергии СВЧ-поля к количеству созданных атомов. Из рис. 1 видно, что при $E < E_k$ образование атомов N существенно затруднено, что отражает разницу в энергетических порогах диссоциации N₂(≈ 10 эВ) и O₂(≈ 5 эВ).

При достаточной длительности воздействия электроны передают нейтралам энергию, сравнимую с внутренней энергией последних. С одной стороны, это может привести к изменению функции распределения электронов по энергиям, с другой — существенно влияет на скорости химических реакций как из-за участия в них возбужденных молекул, так и из-за увеличения поступательной температуры T при гашении возбужденных уровней. Температурные зависимости коэффициентов k_i таковы, что с увеличением T скорости основных реакций, способствующих образованию O₃, падают, а образованию NO_x — растут. К подобному же результату приводит и увеличение колебательной температуры молекул [1]. Таким образом, чтобы минимизировать выход окислов азота, длительность под-

держивающего импульса должна быть меньше времени нагрева молекул τ_n . Определим τ_n как время передачи электронами молекулам количества энергии, равного 10% кинетической энергии последних:

$$\tau_n = \frac{N_m \varepsilon_m}{\delta_e \nu_e n_e \varepsilon_e}, \quad (1)$$

где $\varepsilon_{e,m}$ — средняя кинетическая энергия электронов и молекул, ν_e , δ_e — частота соударений электронов и средняя доля энергии, отдаваемой при одном соударении. Для $E = E_k$ и $T = 220^\circ\text{K}$ согласно (1) $\tau_n \approx 10^{29} / N_m^2$.

Список использованных реакций и коэффициентов скорости (в ед. $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ для бимолекулярных реакций и $\text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$ для тримолекулярных)

Реакция	k_i	Литературные источники
R1 $\text{O} + \text{O}_2 + M \rightarrow \text{O}_3 + M$	$1,1(-34) \exp(510/T)$	[6]
R2 $\text{O} + \text{O} + M \rightarrow \text{O}_2 + M$	$4,7(-33) (300/T)^2$	[7]
R3 $\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$	$1,9(-11) \exp(-2300/T)$	[4]
R4 $\text{O}_3 + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{O} + 2\text{O}_2$	$5,2(-11) \exp(-2840/T)$	[4]
R5 $\text{O}_2 + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow 2\text{O}_2$	$2,2(-18) (T/300)^{0,5}$	[4]
R6 $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$5,5(-12) \exp(-3220/T)$	[6]
R7 $\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$8,2(-11) \exp(-410/T)$	[6]
R8 $\text{O}_3 + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$5(-12) \exp(-650/T)$	[6]
R9 $\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$3,2(-11) \exp(-300/T)$	[2]
R10 $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$2,1(-12) \exp(-1450/T)$	[6]
R11 $\text{O}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$1,2(-13) \exp(-2450/T)$	[6]
R12 $\text{N}(^2D) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$6(-12)$	[8]
R13 $\text{N}(^2D) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N} + \text{O}_2$	$6(-12)$	[8]
R14 $\text{N}(^2D) + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$1(-10)$	[9]
R15 $\text{O} + \text{NO} + M \rightarrow \text{NO}_2 + M$	$4(-33) \exp(940/T)$	[2]
R16 $\text{N} + \text{N} + M \rightarrow \text{N}_2 + M$	$8,3(-34) \exp(500/T)$	[2]
R17 $\text{N} + \text{O} + M \rightarrow \text{NO} + M$	$9,1(-33) (300/T)^{1,5}$	[7]
	$(-i) = 10^{-i}$	

Длительность расчетов в послеразрядной стадии ограничивалась 200 с, что является достаточным временем для того, чтобы прореагировали непосредственные продукты разряда. Однако это время достаточно мало, чтобы пренебречь влиянием фотолиза солнечным ультрафиолетом, взаимодействием с такими малыми составляющими атмосферы, как OH, CH₄, Cl и другими.

3. Интегрирование системы уравнений химической кинетики, описывающей рассмотренные ранее процессы, выполнялось при различных значениях параметров ω , E_2 , τ_2 , T . Относительную эффективность образования окислов азота и озона будем характеризовать величиной $\delta = [\text{NO}_x]/[\text{O}_3]$, где $[\text{NO}_x]$ — сумма концентраций NO, NO₂, NO₃. В средней атмосфере $\delta = 10^{-2} \div 10^{-3}$ [1]. На рис. 2 приведен пример зависимости от времени концентраций различных составляющих на высоте 40 км, рассчитанной при $E_2 = E_k$, $\tau_1 + \tau_2 = \tau_n = 30$ мкс, $T = 240$ К. Видно, что образующийся при диссоциации O₂ атомарный кислород полностью преобразуется в O₃ (кривые 5 и 1). Атомарный азот частично преобразуется в NO, которая полностью переходит в NO₂ (кривые 6, 2, 3 соответственно). По завершении послеразрядной стадии $\delta = 1,5 \cdot 10^{-2}$.

Учитывая зависимости $W(E)$, показанные на рис. 1, можно было бы ожидать, что при $E_2 < E_k$ δ будет уменьшаться. Однако расчеты, проведенные для $E_2 < E_k$, а также при вариации других параметров, не дали существенного уменьшения δ . Более того, при значительном увеличении температуры (до $T \sim 500$ К) атомарный кислород конвертируется в озон лишь частично, а эффективность преобразования атомарного азота в окислы резко возрастает. При этом $\delta \gg 1$ и возможно полное уничтожение озона в соответствии с предварительными результатами, полученными в [13].

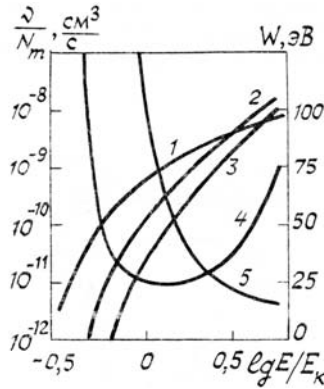


Рис. 1. Зависимость частот образования ν (кривая 1—0, 2— $N(^4S)$, 3— $N(^2D)$) и энергетической цены W атома кислорода (кривая 4) и азота (5) от напряженности поля E

На рис. 3 показана высотная зависимость концентраций NO_x и O_3 , нормированных на N_m , рассчитанная для оптимальных значений параметров ионизирующего импульса и $E_2 = E_K$, $\tau_1 + \tau_2 = \tau_H$.

Из рисунка видно, что относительные концентрации незначительно меняются в интервале высот 30—60 км. Для сравнения там же показаны эти величины в естественных условиях по данным, приведенным в [1].

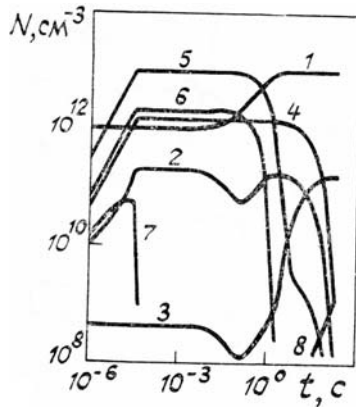


Рис. 2. Эволюция концентраций составляющих газовой смеси: кривая 1 — O_3 ; 2 — NO ; 3 — NO_2 ; 4 — $O_2(^4\Delta_\gamma)$; 5 — O ; 6 — $N(^4S)$; 7 — $N(^2D)$; 8 — NO_x

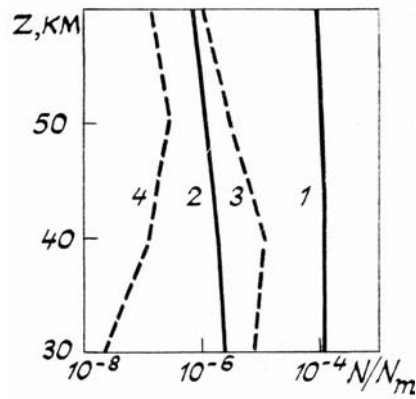


Рис. 3. Высотная зависимость относительных концентраций озона и окислов азота, образованных в разряде (кривые 1 и 2 соответственно) и существующих в естественных условиях (кривая 3 — O_3 , 4 — NO_x)

Для качественного анализа системы уравнений химической кинетики используемые реакции можно разбить на несколько основных групп.

Во-первых, это быстрые реакции с участием возбужденных атомов азота $R12-R14$. Они работают уже на стадии поддержания разряда и могут существенно влиять на $[NO]$. В группе реакций чистого кислорода $R1-R5$ основными являются $R1, R3$, действие которых описывается системой уравнений, рассмотренных в Приложении. При сравнительно низких значениях температуры, существующих в естественной атмосфере, выполняется соотношение (П4) и происходит полная конверсия атомарного кислорода в озон. При повышении температуры резко возрастает скорость $R3$ и происходит уничтожение озона атомарным кислородом. В результате содержание озона устанавливается на некотором невысоком уровне и затем, при наличии окислов азота, озон может быть полностью уничтожен.

В процессе конверсии атомарного азота в окислы основными являются реакции $R6-R8$, действие которых также описывается системой (П1) (при условии постоянства концентрации озона). Поскольку выполняются условия (П3), устанавливается асимптотическое значение концентрации

$$[NO] = \frac{k_6}{k_7} [O_2] + \frac{k_8}{k_7} [O_3]. \quad (2)$$

Из соотношения (2) видно, что $\delta \approx k_8/k_7 \approx 2 \cdot 10^{-2}$ при $T = 220^\circ K$. С увеличением температуры отношения k_6/k_7 , k_8/k_7 , а вместе с ними и δ быстро увеличиваются. Некоторое уменьшение δ возможно за счет более медленной конверсии атомарного кислорода в озон по сравнению с конверсией атомарного азота. Это различие усиливается с увеличением высоты, поскольку реакция $R1$ трехтельная и ее

характерное время обратно пропорционально квадрату концентрации нейтралов. Однако, как видно из рис. 3, выигрыш здесь не слишком существен.

Сравнение результатов качественного анализа и численного моделирования показывает, что остальные реакции, приведенные в таблице, вносят количественные поправки в содержание NO_x и O_3 , не влияя принципиально на соотношение их концентрации при рассматриваемых здесь условиях.

Эффективность диссоциации O_2 и образования O может быть существенно повышена при столкновительной дезактивации возбужденного молекулярного азота [14, 15]. Поскольку время дезактивации на рассматриваемых высотах составляет величину $10^{-6} \div 10^{-4}$ с, то учет действия возбужденных молекул N_2 сведется к увеличению ν_0 . Имеющиеся экспериментальные данные о возможных каналах дезактивации возбужденных состояний N_2 недостаточны для точного рассмотрения их вклада в плазмохимические процессы. Если положить, что дезактивация каждой молекулы азота в состояниях $A_3 \sum_u^+$, $B^3\Pi_g$ приводит к образованию двух атомов кислорода, то при $E_2 = E_k$ частота ν_0 повышается в 2–2,5 раза. Основные результаты химической эволюции смеси при этом сохраняются: происходит почти полная конверсия атомарного кислорода в озон и образование азотных окислов с относительным содержанием $\delta \sim 10^{-2}$.

4. Полученные результаты показывают, что основным фактором, определяющим образование NO_x и O_3 при пробое атмосферы СВЧ-излучением, является температура газа. Чтобы минимизировать образование окислов азота в процессе создания и поддержания ИИО, необходимо выдерживать режим воздействия, при котором газ не успевает нагреваться полем. Оценки показывают, что при режиме поддержания ИИО последовательностью СВЧ-импульсов, рассмотренном в [1], суммарное время воздействия излучения за период выноса газа ветром из объема ИИО меньше, чем время нагрева τ_n , для $z \geq 40$ км. Были проведены расчеты, моделирующие режим поддержания ИИО последовательностью импульсов при одновременном сносе газа ветром. При реалистичных значениях характерных параметров и распределенном во времени воздействии получаются практически те же результаты, что и при воздействии одним длинным импульсом с последующей химической релаксацией. Детальное исследование плазмохимических процессов в зависимости от частоты повторения поддерживающих импульсов, их длительности, скорости ветрового сноса целесообразно при конкретизации параметров воздействующей установки.

Аналогичные расчеты химического состава ИИО могут быть выполнены и для других способов ее создания. В частности, в работе [16] рассмотрена возможность искусственной ионизации атмосферы на высотах 60–70 км импульсами КВ-диапазона, излучаемыми одной наземной установкой. Характерными особенностями процесса в этом случае являются установление концентрации электронов, значительно меньшей критической, и длительность воздействия для поддержания ИИО, много меньшая времени нагрева. В подобном режиме создания ИИО концентрация образованных озона и окислов азота оказывается ниже их содержания в естественных условиях.

Результаты, полученные выше, могут быть использованы в качестве начальных условий при рассмотрении долговременной химической эволюции продуктов разряда в атмосфере. При этом следует использовать более полную систему реакций и учитывать процессы переноса.

5. В заключение приведем основные выводы.

При температурах, существующих в атмосфере на высотах 30–60 км, атомарный кислород, являющийся продуктом СВЧ-разряда, полностью конвертируется в озон. Одновременно образуются окислы азота с концентрацией $[\text{NO}_x] \approx 10^{-2}$ $[\text{O}_3]$. Концентрация озона, достигаемая при времени воздействия возмущающего излучения, равном времени нагрева газа, составляет величину $[\text{O}_3] \approx 10^{-4} N_m$.

Увеличение температуры газа при поглощении возмущающего излучения уменьшает эффективность образования озона и способствует увеличению концентрации азотных окислов. При повышении температуры до $T \sim 500$ К возможно полное уничтожение озона.

Результаты данной работы могут быть применены при оценке экологических последствий создания ИИО в атмосфере интенсивным радиоизлучением.

Приложение. Изменение концентраций $x(t)$, $y(t)$ реагирующих компонентов (O , O_3 в реакциях R1, R3; N , NO в реакциях R6–R8) описывается системой

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= -(a + by)x \\ \frac{dy}{dt} &= (a - by)x \end{aligned} \quad (\text{П1})$$

$$x|_{t=0} = x_0; \quad y|_{t=0} = y_0; \quad a, b > 0; \quad x, y \geq 0.$$

Учитывая положительность коэффициентов a , b и функций x , y , можно видеть из уравнений (П1), что искомые функции x , y являются монотонными и в пределе $t \rightarrow \infty$ $x \rightarrow 0$, а y стремится к асимптотическому значению y_∞ .

Деля уравнения системы (П1) друг на друга и интегрируя получившееся уравнение, найдем траекторию движения системы на плоскости (x, y) :

$$y - y_0 + \frac{2a}{b} \ln \frac{a - by}{a - by_0} = x - x_0. \quad (\text{П2})$$

Значение y_∞ находится из (П2) при $x = 0$. Если выполняется соотношение

$$x_0 \gg y_0, a/b, \quad (\text{П3})$$

то из (П2) получаем при $t \rightarrow \infty$ $y_\infty \approx a/b$. При условии

$$y_0 < x_0 \ll a/b \quad (\text{П4})$$

компонента x полностью конвертируется в y и $y_\infty \approx x_0$.

1. Борисов Н. Д., Гуревич А. В., Милих Г. М. Искусственная ионизированная область в атмосфере. М.: ИЗМИРАН. 1986. 184 с.
2. Мак Ивен М., Филлипс Л. Химия атмосферы. М. Мир. 1978. 375 с.
3. Solomon S., Garcia R. R., Rowland F. S., Wuebbles D. J. // Nature. 1986. V. 321. № 6072. P. 757.
4. Захаров А. И., Клоповский К. С., Осипов А. П. и др. // Физика плазмы. 1988. Т. 14. № 3. С. 327–333.
5. Аскарьян Г. А., Батанов Г. М., Косый И. А., Костинский А. Ю. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 3. С. 566–570.
6. Johnston H. S., Podolske J. // Reviews Geophys. Space Sci. 1978. V. 16. № 4. P. 494.
7. Nicolet M. // Reviews Geophys. Space Sci. 1975. V. 13. № 5. P. 595.
8. Torr M. R., Torr D. G. // Reviews Geophys. Space Sci. 1982. V. 20. № 1. P. 116.
9. Задорожный А. М. // Исследование нижней ионосферы. Новосибирск: ИГ СО АН СССР, 1982. С. 67–87.
10. Ларин В. Ф. Численное моделирование функции распределения электронов и кинетических коэффициентов слабоионизированной молекулярной плазмы, находящейся в переменном электрическом поле. Апатиты, 1986. 23 с. (Препринт/ПИ КНЦ АН СССР, № 86-08-52).
11. Иванов Г. А., Коныхина А. И., Иванов В. Е. Эффективные сечения рассеяния электронов атмосферными газами. 1. Молекулярный кислород. Апатиты, 1984. 42 с. (Препринт/ПИ КНЦ АН СССР, № 83-10-29).
12. Кириллов А. С., Коныхина А. И., Иванов Г. А., Иванов В. Е. Эффективные сечения рассеяния электронов атмосферными газами. 2. Молекулярный азот. Апатиты, 1984. 63 с. (Препринт/ПИ КНЦ АН СССР, № 84-05-33).
13. Ларин В. Ф., Румянцев С. А. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 6. С. 87–90.
14. Васильева А. Н., Гришина И. А., Клоповский К. С. и др. // Физика плазмы. 1989. Т. 15. № 2. С. 190–195.
15. Fraser M. E., Piper L. G. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 3. P. 1107–1111.
16. Арыков А. А., Ларин В. Ф. // Геомагнетизм и аэрномия. 1986. Т. 26. № 3. С. 506–508.

Полярный геофизический институт
Кольского научного центра АН СССР

Поступила в редакцию
25 мая 1989 г.

V. F. Larin, S. A. Romyantsev. Numerical Simulations on the Formation of Ozone and Nitrogen Oxides at the Pulsed UHF Discharge in Air.

The numerical model of plasmachemical evolution of a gaseous mixture generated by a pulsed UHF discharge in the atmosphere is developed for the height range from 30 to 60 km. It is shown that there occurs an intense dissociation of molecules and frequencies of the oxygen and nitrogen atom formation are found. Nitrogen oxides and ozone in the concentration ratio of 10^{-2} are the products of chemical evolution at the post-discharge stage. Atmospheric temperature is the main factor affecting the, concentration ratio. The temperature increase causes the growth of this ratio.