

УДК 533.9

ОБРАЗОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ В СМЕСЯХ МЕТАНА, АЗОТА И КИСЛОРОДА ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

© 2024 г. Д. В. Терешонок^{a, *}, Н. Л. Александров^{a, b}, Н. Ю. Бабаева^a,
В. П. Коновалов^a, Г. В. Найдис^a, В. А. Панов^a, А. В. Угрюмов^c

^aОбъединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

^bМосковский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

^cАкционерное общество “ТВЭЛ” Москва, Россия

*e-mail: tereshonokd@gmail.com

Поступила в редакцию 11.07.2024 г.

После доработки 19.08.2024 г.

Принята к публикации 22.08.2024 г.

Выполнен расчетно-теоретический анализ кинетических процессов в смесях метана, азота и кислорода для условий несамостоятельных разрядов постоянного тока, поддерживаемых электронным пучком. В рамках приближенного подхода определены кинетические коэффициенты в плазме при одновременном воздействии приложенного электрического поля и электронного пучка. В нуль-мерном (пространственно однородном) приближении выполнен расчет квазистационарного состава заряженных частиц. Рассчитаны константы скорости генерации в плазме химически активных нейтральных частиц различных сортов, и вычислены энергетические эффективности (G -факторы) наработки этих частиц в зависимости от значений приведенного электрического поля и тока пучка. Предложены правила подобия для соотношения между скоростями наработки активных частиц под действием электрического поля и электронного пучка. Показано, что путем изменения приложенного поля можно влиять на состав наработанных углеводородных радикалов.

Ключевые слова: электрический разряд, плазма, функция распределения электронов, электронный пучок

DOI: 10.31857/S0367292124100117, **EDN:** FCJPLK

1. ВВЕДЕНИЕ

Перспективными для современной энергетики приложениями низкотемпературной неравновесной плазмы являются как стимулированное плазмой воспламенение и горение газообразного топлива [1–10], так и плазменный риформинг [3, 11–13]. Во всех этих случаях плазма обычно создается в газовых углеводородсодержащих смесях. Одним из основных механизмов воздействия плазмы на углеводороды здесь является наработка активных частиц, которая вызывает ускорение плазмохимических реакций, приводящих к воспламенению и горению топлива или получению необходимых продуктов в результате разложения углеводородов. При этом в задачах стимулирован-

ного плазмой воспламенения и горения, как правило, рассматриваются бедные и стехиометрические смеси, в то время как в случае риформинга основное внимание уделяется смесям с большим содержанием топлива. В первом случае температура газа обычно находится вблизи (~ 1000 К) или выше порога самовоспламенения, а в случае риформинга она может быть близка к комнатной температуре.

В настоящее время стимулированное плазмой воспламенение и горение в смесях с различными видами топлива исследовано достаточно подробно как экспериментально, так и с помощью численного моделирования [1–10]. На основе этих подходов разработаны детальные кинетические

схемы, позволяющие описывать воздействие неравновесной плазмы различного происхождения на воспламенение простых топлив (молекулярный водород и простые углеводороды). Что касается риформинга углеводородов, то экспериментальных работ в этом направлении также достаточно много. При этом используются как разные виды газовых разрядов (диэлектрический барьерный разряд, тлеющий разряд, корона, дуга, импульсные наносекундный разряд, ВЧ- и СВЧ-разряды) [3, 11–13], так и плазма, создаваемая электронным пучком [14–19]. Хотя имеются примеры достаточно детального численного моделирования риформинга углеводородов [3, 11–13], но количественное сравнение результатов расчета с экспериментом встречается редко. Это происходит отчасти из-за того, что большинство расчетов выполняется в рамках нульмерного или одномерного приближений, а эксперименты делаются в сильно неоднородных условиях. Согласие между расчетами и измерениями по продуктам риформинга и его эффективности в этом случае удастся получить обычно только при введении подгоночных параметров.

Остается не до конца понятным вопрос о том, какие активные частицы оказывают основное влияние на плазменный риформинг углеводородов в различных условиях. Ожидается, что наибольшую роль при риформинге, как и в случае стимулированных плазмой воспламенения и горения, играют химически активные атомы и радикалы. В то же время имеются в литературе утверждения о важности нарабатываемых в плазме колебательно-возбужденных молекул, присутствие которых способно ускорять химические реакции [20, 21]. Также некоторую роль могут играть и электронно-возбужденные атомы, и молекулы [13, 21]. Наконец, есть экспериментальное подтверждение того, что разложение метана в несамостоятельном разряде, поддерживаемом электронным пучком, оказывается более эффективным по сравнению с действием отдельно электрического разряда или электронного пучка [15]. Совместное влияние электронного пучка и электрического поля на эффективность разложения метана может быть связано с тем, что состав нарабатываемых в плазме химически активных частиц зависит от того, как создается плазма. В частности, в разрядах обычно основную роль в производстве нейтральных активных частиц играет возбуждение и диссоциация

молекул электронным ударом. В пучковой же плазме значительная часть вкладываемой энергии идет на ионизацию молекул с образованием положительных молекулярных ионов. В результате одним из главных каналов наработки активных частиц становится диссоциативная рекомбинация этих ионов с электронами и отрицательными ионами.

В данной работе выполнено численное исследование наработки химически активных частиц в газовых смесях метана, азота и кислорода в условиях несамостоятельного разряда при совместном действии электрического поля и электронного пучка. Основная цель этого исследования заключается в определении того, как зависит состав образуемых активных частиц от параметров задачи, включая газовые параметры, электрическое поле и параметры электронного пучка. При этом большое внимание уделяется кинетике заряженных частиц, поскольку наработка нейтральных активных частиц в рассматриваемых условиях происходит в процессах с участием электронов и ионов.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассматривается квазистационарная пространственно-однородная плазма, генерируемая при совместном воздействии на газовую смесь метана, азота и кислорода приложенного электрического поля и электронного пучка (ЭП). Расчет проводится в предположении о том, что длительность квазистационарной стадии разряда достаточно мала, так что температура газа и состав основных нейтральных компонентов газовой смеси остаются практически постоянными.

Значения концентраций заряженных и нарабатываемых нейтральных частиц рассчитываются при численном решении нестационарных уравнений баланса. Например, для заряженных частиц эти уравнения имеют вид

$$dn_i / dt = q_i + S_i - F_i. \quad (1)$$

Здесь n_i — концентрация частиц сорта i , q_i — скорость образования частиц данного сорта под действием электронного пучка, S_i и F_i — источники образования и гибели частиц при столкновениях молекул с плазменными электронами (средняя энергия которых определяется величиной приложенного поля), а также в реакциях рекомбинации заряженных частиц. Для оценки значений q_i , S_i и F_i используется

следующий приближенный подход. Независимо рассчитываются константы скоростей реакций в плазме при заданной величине приведенного электрического поля, а также в плазме, генерируемой электронным пучком в отсутствие внешнего поля. Зависимость констант реакций с участием плазменных электронов в источниках S_i и F_i от величины приведенного электрического поля в смеси данного состава определяется путем решения кинетического уравнения Больцмана с использованием программы BOLSIG+ [22]. Соответствующие значения q_i для системы уравнений (1) получены в результате решения нестационарного пространственно-однородного кинетического уравнения Больцмана в отсутствие внешних электромагнитных полей, описывающего деградацию высокоэнергичного (на уровне 1 кэВ) электронного пучка в исследуемых смесях [23, 24]. Справедливость данного подхода обусловлена тем, что для рассматриваемых смесей в исследуемом диапазоне приведенного электрического поля $E/N = 10 \div 110$ Тд (E — электрическое поле, N — плотность частиц газа) средняя энергия электронов ϵ лежит в диапазоне от 1 до 5 эВ. Таким образом, формирование энергетического спектра плазменных электронов под действием поля происходит при энергиях $\sim \epsilon$, которые находятся за пределами энергетического диапазона, где происходят основные потери ЭП в процессах ионизации, возбуждения электронных состояний молекул и их диссоциации.

Стоит отметить, что разряды с приведенными полями более высокими по сравнению с теми, которые исследуются в настоящей работе, обладают большей энергетической эффективностью наработки химически активных частиц [25–27]. Тем не менее, комбинация электронных пучков и электрических полей может быть перспективной, например, для повышения устойчивости и однородности газоразрядной плазмы.

Кинетическая схема процессов в смесях метана (CH_4), азота (N_2) и кислорода (O_2), используемая в данной работе, а также соответствующие константы скорости реакций приведены в приложении (табл. 1).

При решении кинетического уравнения Больцмана с целью нахождения q_i и констант реакций для S_i использовались абсолютно идентичные наборы сечений. Для CH_4 учтено упругое рассеяние, возбуждение двух вращательных и двух колебательных уровней, четыре канала диссо-

циации и пять каналов ионизации, а также два канала диссоциативного прилипания. Набор процессов для N_2 включает упругое рассеяние, возбуждение одного вращательного, восьми колебательных и одиннадцати электронных уровней, а также ионизацию с образованием молекулярного иона азота в пяти различных электронных состояниях и диссоциативную ионизацию. Набор для O_2 включает упругое рассеяние, возбуждение одного вращательного, трех колебательных и шести электронных уровней, а также ионизацию с образованием молекулярного иона азота в четырех различных электронных состояниях и диссоциативную ионизацию, а также диссоциативное прилипание. Сечения для метана взяты из [28, 29], а для азота и кислорода из ссылок к [23], где приведено детальное указание источника литературы по сечениям отдельно для каждого процесса.

Расчеты проводятся при энергии электронов пучка $\epsilon_0 = 1$ кэВ и плотности его тока в диапазоне от $j_{\min} = 1.3 \times 10^{-3}$ до $j_{\max} = 1.04 \times 10^{-1}$ А/см² (эти параметры того же порядка величины, что и параметры электронного пучка, использованного в экспериментах [14–16]) для смесей $\text{CH}_4:\text{N}_2:\text{O}_2 = 0.750:0.125:0.125$ (смесь 1), $\text{CH}_4:\text{N}_2:\text{O}_2 = 0.520:0.125:0.355$ (смесь 2) и $\text{CH}_4:\text{N}_2:\text{O}_2 = 0.150:0.150:0.700$ (смесь 3) при температуре газа $T = 300$ К и давлении $P = 1$ Торр, что дает величину концентрации нейтральных частиц на уровне $N = 3.2 \times 10^{16}$ см⁻³. Таким образом, исследуются как смеси с большим содержанием CH_4 и малым содержанием O_2 , так и смеси с обратными соотношениями этих компонентов. Проводятся также расчеты для давлений 0.1 и 10 Торр, показавшие выполнение условия подобия. При изменении скорости образования электронов под действием пучка пропорционально квадрату давления молярные доли заряженных частиц (электронов x_e , а также положительных x_p и отрицательных x_n ионов), определяются стационарными уравнениями баланса

$$\begin{aligned} q / N^2 + k_{ion}x_e + k_{det}x_n &= k_r^{ep}x_ex_p + k_{att}x_e \\ k_r^{np}x_nx_p + k_{det}x_n &= k_{att}x_e \\ x_n + x_e &= x_p \end{aligned} \quad , \quad (2)$$

с усредненными (по составу нейтральных или заряженных частиц) коэффициентами ионизации (k_{ion}), рекомбинации (k_r^{ep}, k_r^{np}), прилипания (k_{att}) и отлипания (k_{det}) от давления не зависят, что го-

ворит о малой роли трехчастичных процессов (реакций 4, 5, 16, 17, 41) в данных условиях. Здесь q — эффективная скорость ионизации в рассматриваемых смесях под действием ЭП.

3. ДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

Источники q_i образования частиц различных сортов под действием пучка вычисляются следующим образом $q_i = \frac{jNL(\epsilon_0)}{eU_i}$, где U_i — энергетические цены соответствующих процессов (их вычисленные значения приведены в табл. 2 приложения),

$$L(\epsilon) = -\frac{1}{N} \frac{d\epsilon}{dx} \equiv \sigma_{el}(\epsilon) \frac{2m_e}{M} \epsilon + \sum_k \sigma_k(\epsilon) \epsilon_k + \sigma_i(\epsilon) I + \int_0^{(\epsilon-I)/2} \epsilon_s \sigma_{ii}(\epsilon, \epsilon_s) d\epsilon_s + \sigma_a(\epsilon) \epsilon$$

эффективное торможение пучка для чистого газа (в расчетах для исследуемых смесей учитывались относительные концентрации исходных компонентов), ϵ_k — энергетический порог неупругих процессов (возбуждение вращательных, колебательных и электронных уровней), I — потенциал ионизации, m_e — масса электрона, M — масса тяжелой частицы, σ_{el} — сечение упругих столкновений, σ_k — сечение неупругих столкновений k -го сорта, σ_i — сечение ионизации, $\sigma_{ii}(\epsilon_p, \epsilon_s)$ — дифференциальное сечение ионизации, которое аппроксимируется аналитической формулой Брейта—Вигнера [24], ϵ_p и ϵ_s — энергии первичного и вторичного электронов, σ_a — сечение прилипания электронов к молекулам.

При этом стоит отметить, что выбор значения ϵ_0 не приводит к существенному изменению результата для энергетической цены U_i того или иного процесса под действием ЭП. Это говорит о том, что распределение энергий по разным процессам не зависит от первоначальной энергии пучка и является универсальной величиной [24].

В отличие от U , значение $L(\epsilon_0)$ зависит от ϵ_0 и определяет глубину проникновения пучка $l(\epsilon_0) \sim \frac{\epsilon_0}{|d\epsilon/dx|} \sim \frac{\epsilon_0}{NL(\epsilon_0)}$. Основным каналом потери энергии ЭП является ионизация, сечение которой в области больших энергий можно аппроксими-

ровать как $\sigma_i \sim \frac{\ln(\epsilon_0 / I)}{\epsilon_0}$, что дает зависимость l от ϵ_0 :

$$l(\epsilon_0) \sim \frac{\epsilon_0^2}{\ln(\epsilon_0 / I)}. \quad (3)$$

Соответственно для $\epsilon_0 = 1$ кэВ и рассматриваемых смесей получим $l \sim 10$ см, $L(\epsilon_0) = (25 \div 26) \times 10^{-16}$ эВ·см² (см. табл. 2 в Приложении). При увеличении ϵ_0 до 10 кэВ l вырастет на $1.5 \div 2$ порядка. Такая элементарная оценка может быть полезна при создании реактора, если необходимо, чтобы ЭП действовал на обрабатываемую смесь по всей длине. При этом зависимость источника рождения частиц под действием электронного пучка q_i при постоянном давлении зависит от энергии и плотности тока следующим образом:

$$q_i \sim jL(\epsilon_0) \sim \frac{j \ln(\epsilon_0 / I)}{\epsilon_0}.$$

4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Примеры нормированных функций распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) для смеси 1 (см. табл. 2) в исследуемом диапазоне приведенных электрических полей и для ЭП с энергией $\epsilon_0 = 1$ кэВ представлены на рис. 1 (для остальных смесей ситуация аналогичная). По мере увеличения E/N высокоэнергичная часть ФРЭЭ в случае нагрева электронов в электрическом поле растет, а ее низкоэнергичная часть снижается и становится более пологой (рис. 1а).

При ионизации газа ЭП в отсутствие внешних полей происходит рождение электронов с энергией около 15 эВ с последующим их охлаждением до температуры газа главным образом в результате неупругих столкновений — возбуждения и ионизации молекул электронным ударом.

Из расчетов следует, что скорость гибели электронов за счет прилипания (реакции 1–3) больше скорости ионизации (реакции 7–15), а значит, электрический разряд является несамостоятельным в исследуемом диапазоне E/N . Для всех смесей критическое поле, при котором скорость ионизации в нем равна скорости диссоциативного прилипания, составляет примерно 110 Тд. Отношение скоростей ионизации и прилипания оказывается наибольшим для смеси 3 (см. табл. 2) с большим содержанием O_2 и малым содержанием CH_4 . Для смеси 1 с наименьшим содержанием O_2 и наибольшим содержанием CH_4 ситуация обратная. Такая ситуация связана в основном с более эффективным диссоциативным прилипа-

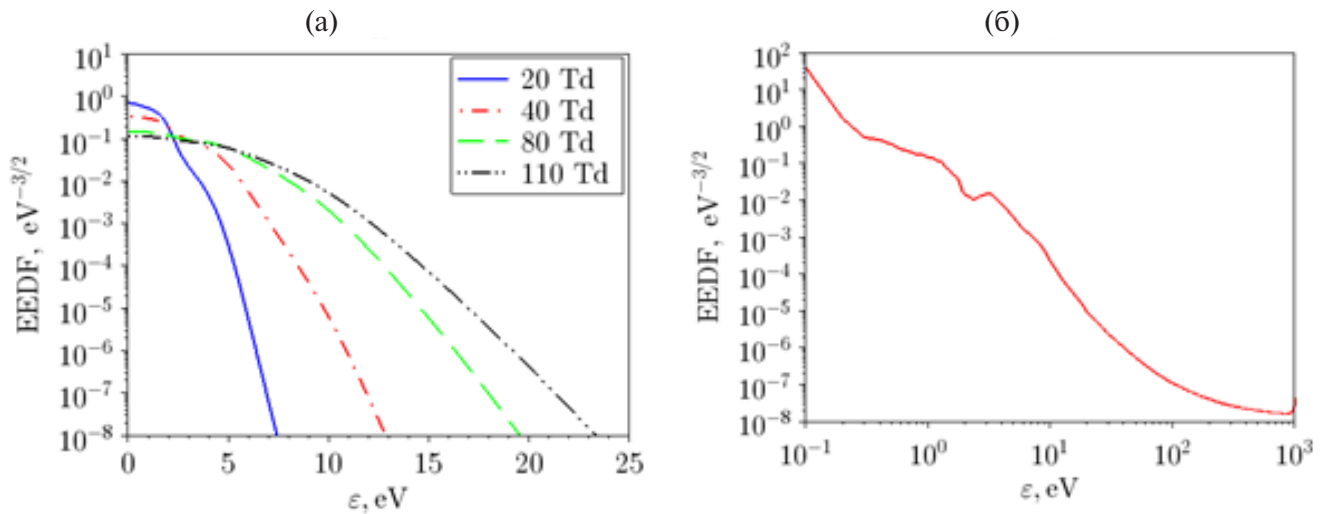


Рис. 1. Нормированные ФРЭЭ для смеси 1: а) в электрическом поле при разных E/N ($1 \text{ Тд} = 10^{-17}, \text{ см}^2$) без ЭП; б) под действием электронного пучка при $E = 0$.

нием электронов к O_2 по сравнению с прилипанием к CH_4 .

На рис. 2 приведен пример динамики изменения концентрации заряженных частиц в смеси 1 для $E/N = 70 \text{ Тд}$ и плотности тока ЭП j_{max} . В этом случае максимальное значение концентрации электронов n_e достигает величины $(10^{12} \div 10^{13}) \text{ см}^{-3}$, что дает степень ионизации на уровне $\sim 10^{-4}$. Основными положительными молекулярными ионами являются ионы O_2^+ , CH_5^+ и C_2H_5^+ , что обусловлено не только ионизацией электронным пучком, но и перезарядкой ионов на молекулах кислорода, а также быстрыми ионно-молекулярными процессами (реакции 45 и 47 в табл. 1). Концентрация отрицательных ионов оказывается зна-

чительно ниже концентраций электронов и основных положительных ионов. Характерное время выхода концентраций заряженных частиц на стационарный режим $\tau_{st} \sim 10 \text{ мкс}$. Для остальных смесей получены близкие значения n_e и τ_{st} .

Отметим, что характерное время установления решения нестационарного уравнения Больцмана для ЭП при исследуемых давлениях лежит в диапазоне $\tau_{EB} \sim 0.1 \div 10 \text{ мкс}$ [24], которое, в соответствии с рис. 2, меньше времени τ_{st} . При этом время установления энергетического спектра электронов τ_e под действием электрического поля лежит в диапазоне $10^{-2} \div 10^{-1} \text{ мкс}$ [30]. Таким образом, выполнение условия $\tau_e, \tau_{EB} \ll \tau_{st}$ дает возможность одновременного рассмотрения

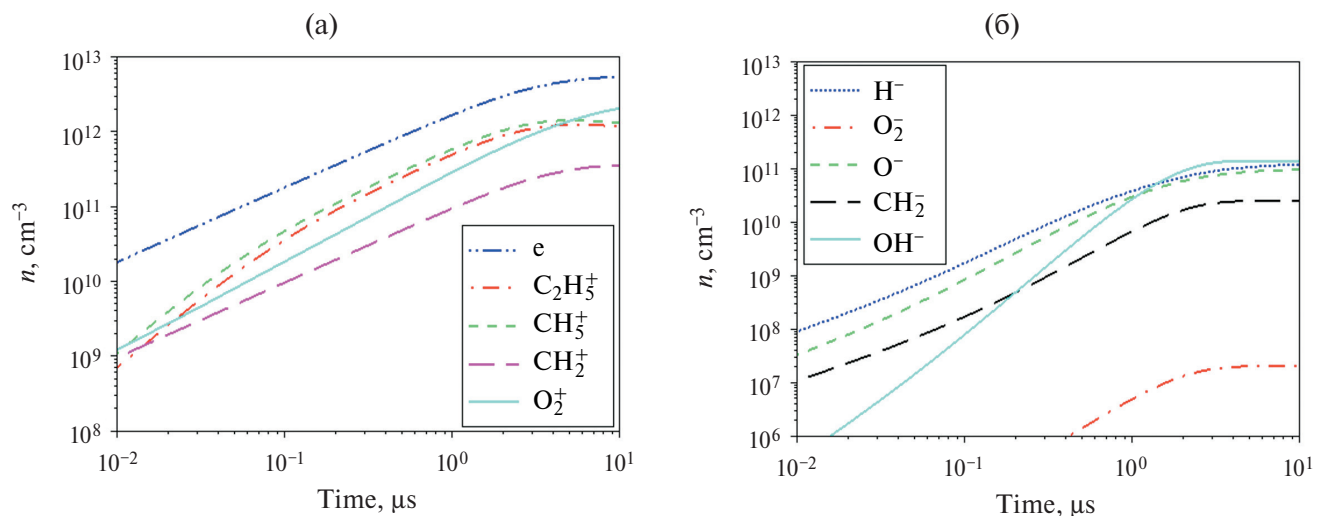


Рис. 2. Динамика изменения концентраций заряженных частиц в смеси 1 для $E/N = 70 \text{ Тд}$ и плотности тока ЭП j_{max} .

влияния ЭП и электрического поля на электронные характеристики путем разбиения задачи на две подзадачи: вычисление q и последующее решение нестационарной системы уравнений (1) с использованием уже готовых значений q и констант скорости реакций с участием электронов как функции E/N .

Длина энергетической релаксации плазменных электронов оценивается как $\lambda \sim \frac{\varepsilon}{eE} \sim (0.1 \div 0.2)$ см. применимость пространственно-однородного рассмотрения в уравнении (1) на оси ЭП справедливо, если выполняются следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \lambda &\ll R, \delta \\ \lambda &\ll l(\varepsilon_0), \end{aligned} \quad (4)$$

где R — радиус ЭП, δ — масштаб пространственной неоднородности электрического поля

($\delta \sim \frac{E}{|dE/dx|}$) или неоднородности плотности газа ($\delta \sim \frac{N}{|dN/dx|}$).

Значение установившейся концентрации электронов в зависимости от приведенного электрического поля для исследуемых смесей и плотности тока ЭП $j_{\min}$ представлено на рис. 3. В рамках предложенной модели источники ионизации, создаваемые ЭП и электрическим полем, действуют независимо. Поэтому, можно было ожидать, что по мере роста E/N квазистационарная концентрация электронов будет монотонно увеличиваться. Но результаты расчетов показали, что это не так. Немонотонное поведение

n_e связано с тем, что, по мере роста E/N , увеличивается доля высокоэнергичных электронов, способных преодолеть энергетический барьер в реакциях диссоциативного прилипания. Соответственно, растут константы скорости прилипания к метану и кислороду (реакции 1–3). Данная особенность характерна и для других соотношений метана, азота и кислорода в исследуемых смесях. Рост скорости диссоциативного прилипания электронов к молекулам с увеличением E/N и приводит к немонотонной зависимости установившейся концентрации n_e от E/N . Диссоциативное прилипание под действием электрического поля для трех рассматриваемых смесей происходит в основном на молекулах кислорода из-за относительно небольшого порога реакции (4.4 эВ) по сравнению с метаном (6.0 эВ). Только для смеси 1 при $E/N > 50$ Тд прилипание осуществляется главным образом на метане ввиду его большого количества и увеличения средней энергии электронов при больших значениях E/N .

В квазистационарных условиях становится важным отрыв электронов от отрицательных кислородных ионов при их столкновениях с электронно-возбужденными молекулами $O_2(a^1\Delta_g)$ [31]. На рассматриваемой в данной работе стадии развития разряда оценка сверху отношения скоростей отлипания электронов от отрицательных ионов O^- и O_2^- при столкновении с молекулами $O_2(a^1\Delta_g)$ к скорости ион-ионной рекомбинации есть $k_d k_{ex} n_{O_2} \tau_{st} / k_r \sim 5 \times 10^{-2}$, где $k_d = (2 \div 3) \times 10^{-10}$ см³/с, $k_{ex} < 10^{-9}$ см³/с — константы реакций $O_2(a^1\Delta_g) + O_2^-(O^-) \rightarrow O_2 + O_2(O) + e$ и $O_2 + e \rightarrow O_2(a^1\Delta_g) + e$, соответственно, взятые из [31] или рассчитанные с помощью BOLSIG+; $n_{O_2} = 4 \times 10^{15}$ см⁻³ (для смеси 1), $k_r = 2 \times 10^{-7}$ см³/с (табл. 1). Поэтому влиянием молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ на разрушение отрицательных ионов кислорода в рассматриваемых условиях можно пренебречь.

На рис. 4 приведено отношение эффективных скоростей диссоциативной рекомбинации q_r и прилипания q_{att} для двух предельных случаев, когда это отношение минимально (смесь 3, $j_{\min}$) и максимально (смесь 1, $j_{\max}$). Соответственно, все остальные случаи будут лежать между этими двумя кривыми. Из расчетов следует, что для рассматриваемых параметров (состав смеси и плотность тока ЭП), значение E/N , при котором $q_r = q_{att}$, лежит в диапазоне $EN \sim 20 \div 50$ Тд.

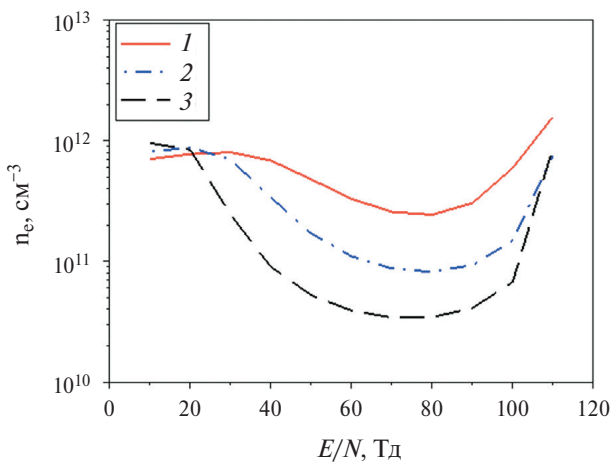


Рис. 3. Концентрации электронов после выхода на стационарный режим в исследуемых смесях при плотности тока ЭП $j_{\min}$.

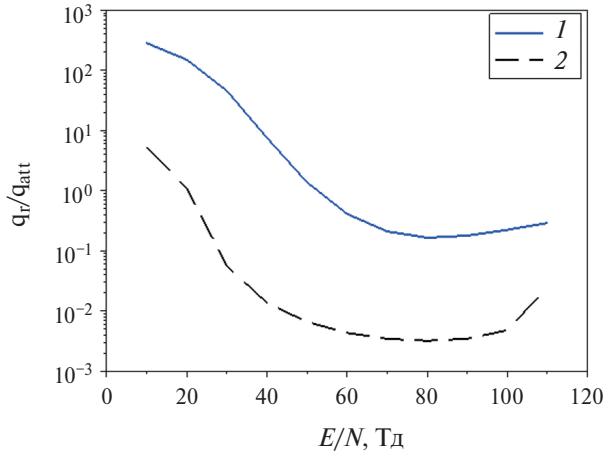


Рис. 4. Отношение скоростей убыли электронов за счет диссоциативной рекомбинации и диссоциативного прилипания: 1 — смесь 1, $j_{\max}$; 2 — смесь 3, $j_{\min}$.

Отношение скоростей образования различных атомов и радикалов под действием электрического поля q_{EF} и электронного пучка q_{EB} зависит от того, каким процессом определяется гибель электронов в плазме. В связи с этим можно выделить два предельных случая. Первый относится к убыли электронов, контролируемой диссоциативным прилипанием (соответствует электрическим полям правее значения, при котором $q_r = q_{att}$, на рис. 4), второй — диссоциативной рекомбинацией (левая часть графика на рис. 4 относительно этого значения E/N).

Для первого предельного случая, когда концентрация электронов определяется диссоциативным прилипанием, имеем $q_e = k_{att} n_e N$, где k_{att} — эффективный коэффициент прилипания. Для конкретного соотношения исходных компонент смеси получаем

$$\begin{aligned} \frac{q_{EF}}{q_{EB}} &= \frac{k(E/N) n_e N}{jNL(\epsilon_0) / eU} = \\ &= \frac{k(E/N)}{jNL(\epsilon_0) / eU} \frac{q_e}{k_{att}(E/N)} = \\ &= \frac{k(E/N)}{jNL(\epsilon_0) / eU} \frac{jNL(\epsilon_0) / eU_e}{k_{att}(E/N)} \sim f(E/N), \end{aligned} \quad (5)$$

откуда следует, что отношение q_{EF}/q_{EB} оказывается подобным. Оно не зависит как от параметров пучка j и ϵ_0 , так и от давления p , а определяется только приведенным электрическим полем E/N . Квазистационарная концентрация плазменных электронов зависит от j и ϵ_0

как $n_e \sim \frac{j \ln(\epsilon_0 / I)}{\epsilon_0}$ и не зависит от давления, пока выполняется условие подобия (доминирование диссоциативного прилипания при гибели электронов).

В соответствии с (1) для второго случая (преобладание диссоциативной электрон-ионной рекомбинации) в стационарном режиме можно записать $q_e = k_r n_e^2$, где k_r — эффективный коэффициент рекомбинации. Тогда для заданной смеси имеем

$$\begin{aligned} \frac{q_{EF}}{q_{EB}} &= \frac{k(E/N) n_e N}{jNL(\epsilon_0) / eU} = \\ &= \frac{k(E/N)}{jL / eU} \sqrt{\frac{q_e}{k_r(E/N)}} = \\ &= \frac{k(E/N)}{jL(\epsilon_0) / eU} \sqrt{\frac{jNL(\epsilon_0) / eU_e}{k_r(E/N)}} \sim \\ &\sim f(E/N) \left(\frac{p}{jL(\epsilon_0)} \right)^{1/2} \sim \\ &\sim f(E/N) \left(\frac{p\epsilon_0}{j \ln(\epsilon_0 / I)} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь отношение скоростей наработки активных частиц под действием электрического поля и электронного пучка зависит как от E/N , так и от параметров электронного пучка (плотность тока j и начальная энергия ϵ_0) и давления газа p . При этом квазистационарная концентрация плазменных электронов зависит от j , ϵ_0 и давления p как $n_e \sim \left(\frac{j p \ln(\epsilon_0 / I)}{\epsilon_0} \right)^{1/2}$ до тех пор, пока можно пренебречь трехчастичными столкновениями.

В рассматриваемом диапазоне j и E/N для смеси 3 существует область, где диссоциативное прилипание является основным каналом гибели электронов (рис. 4), и справедлив закон подобия (5). На примере образования атомарного кислорода на рис. 5а приведено отношение $\Psi = q_{EF}(j)/q_{EB}(j)$ как функция E/N для двух предельных значений плотности тока $j_{\min}$ и $j_{\max}$, отличающихся друг от друга на два порядка величины. Несмотря на это значительное отличие в токах ЭП в диапазоне E/N от 30 и до 100 Тд значения $q_{EF}(j)/q_{EB}(j)$ ложатся на одну кривую, то есть выполняется соотношение подобия (5). Выше 100 Тд в образование электронов дает заметный вклад ионизация в электрическом поле, и поэтому соотношение (5) нарушается.

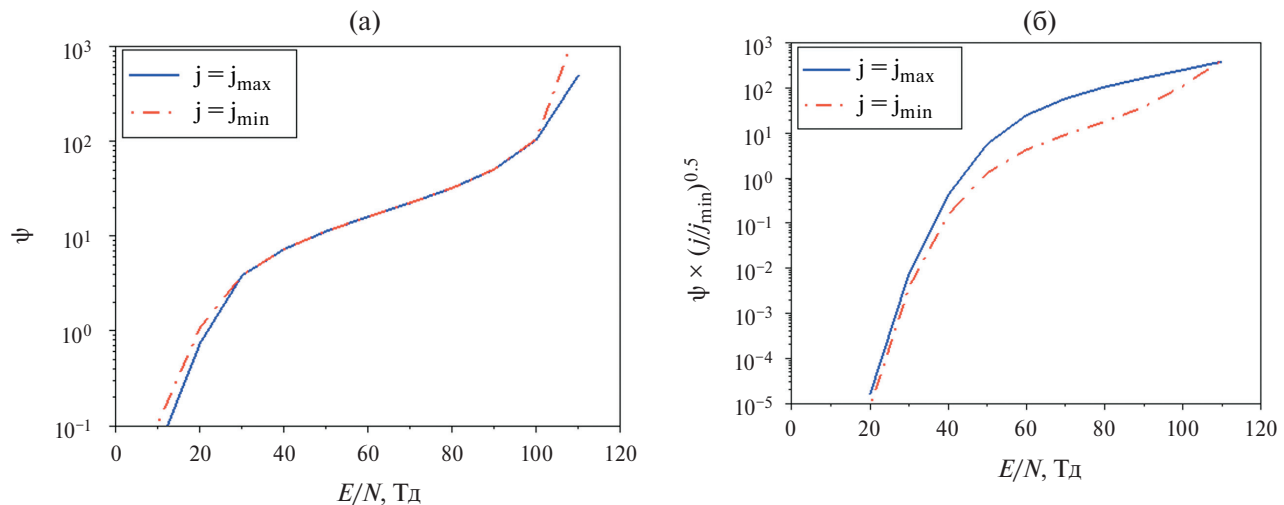


Рис. 5. Отношение скоростей под действием электрического поля и электронного пучка для: а) образования атомарного кислорода в смеси 1; б) развала молекулы метана в смеси 3.

В то же время для смеси 1 отношение скоростей гибели электронов в рекомбинации и прилипании не падает ниже 0.1 (рис. 4), а значит, для данного состава и рассматриваемых значений плотности тока ЭП j не существует области E/N , где было бы справедливо соотношение подобия (5). Но при этом можно выделить диапазон малых E/N , где преобладает гибель электронов при диссоциативной рекомбинации, и выполняется условие $q_{EF}/q_{EB} \sim j^{-1/2}$ в соответствии с (6). На примере развала молекул метана на рис. 5b показано, что значения $q_{EF}(j)/q_{EB}(j) \times (j/j_{\min})^{0.5}$ для двух предельных значений $j_{\min}$ и $j_{\max}$ и ниже определенной величины E/N (для данной смеси

это ~ 40 Тд) кривые достаточно близки друг к другу.

На рис. 6 приведен пример динамики наработки нейтральных активных частиц в результате плазмохимических реакций с участием заряженных частиц в смеси 1. При этом не учитывались дальнейшие реакции между нейтральными компонентами, поскольку основная цель данной работы состояла в моделировании производства первичных активных частиц. Тем не менее, концентрации всех нарабатываемых компонентов оказались существенно меньше исходных концентраций нейтральных частиц, что оправдывает предположение о неизменном составе основных

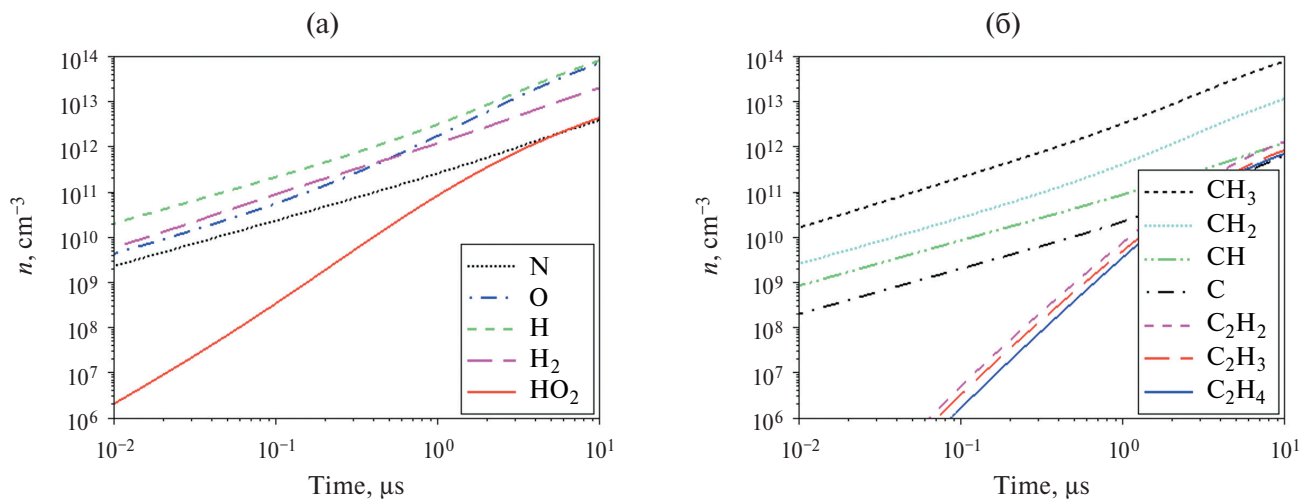


Рис. 6. Динамика изменения концентрации наработанных нейтральных активных частиц в смеси 1 для $E/N = 70$ Тд и плотности тока ЭП $j_{\max}$.

нейтральных составляющих смеси на исследуемых временах.

5. G-ФАКТОРЫ

Одним из важных параметров, характеризующих наработку различных компонентов, является G -фактор, который в стационарном и пространственно-однородном случае определяется как:

$$G = \frac{q + k_{ij}n_i n_j}{W_{tot}} \times 100e \quad (7)$$

$$W_{tot} = W_{EB} + W_J = \frac{jNL}{e} + en_e \mu_e E^2$$

и дает количество частиц данного сорта, образованных при вложенной в газ энергии 100 эВ, где k_{ij} — константа реакции между компонентами с концентрациями n_i и n_j в соответствии с уравнением (1).

На рис. 7 показана полная вкладываемая удельная мощность от ЭП и от разряда для рассматриваемых газовых смесей и плотностей тока ЭП. Наблюдается локальный минимум в зависимости удельного энерговклада от E/N , обусловленный уменьшением концентрации электронов в результате их диссоциативного прилипания к молеку-

лам. При этом для исследуемых параметров основной вклад в удельную мощность дает джоулев нагрев.

При рассматриваемых значениях E/N большая доля энергии электронов ($\eta = 0.2 \div 0.5$) идет в колебательные уровни азота, и может быть важным влияние колебательного возбуждения молекул N_2 на ФРЭЭ и константы реакций с участием электронов. Для примера возьмем рис. 2, который соответствует смеси 1 при $E/N = 70$ Тд ($\eta = 0.21$) и плотности тока ЭП j_{max} . В этих условиях колебательная энергия $E_v \sim \frac{\eta E \tau_{st}}{n_{N_2}} \sim 2$ эВ, где $j \times E \sim 400$ Вт/см³ (см. рис. 7), концентрация молекул азота $n_{N_2} \sim 4 \times 10^{15}$ см⁻³. Из соотношения

$$E_v = \frac{E_{N_2}}{\exp\left(\frac{E_{N_2}}{T_v}\right) - 1},$$

где $E_{N_2} = 0.29$ эВ, получим колебательную температуру молекул N_2 , равную $T_v = 2.2$ эВ. Отношение констант реакций с учетом $k(T_v)$ и без учета колебательного возбуждения азота k можно оценить по методике, предложенной в [32] для произвольных азотосодержащих газовых смесей. Согласно этому подходу $k(T_v) / k = 10^B = 1.09$, где

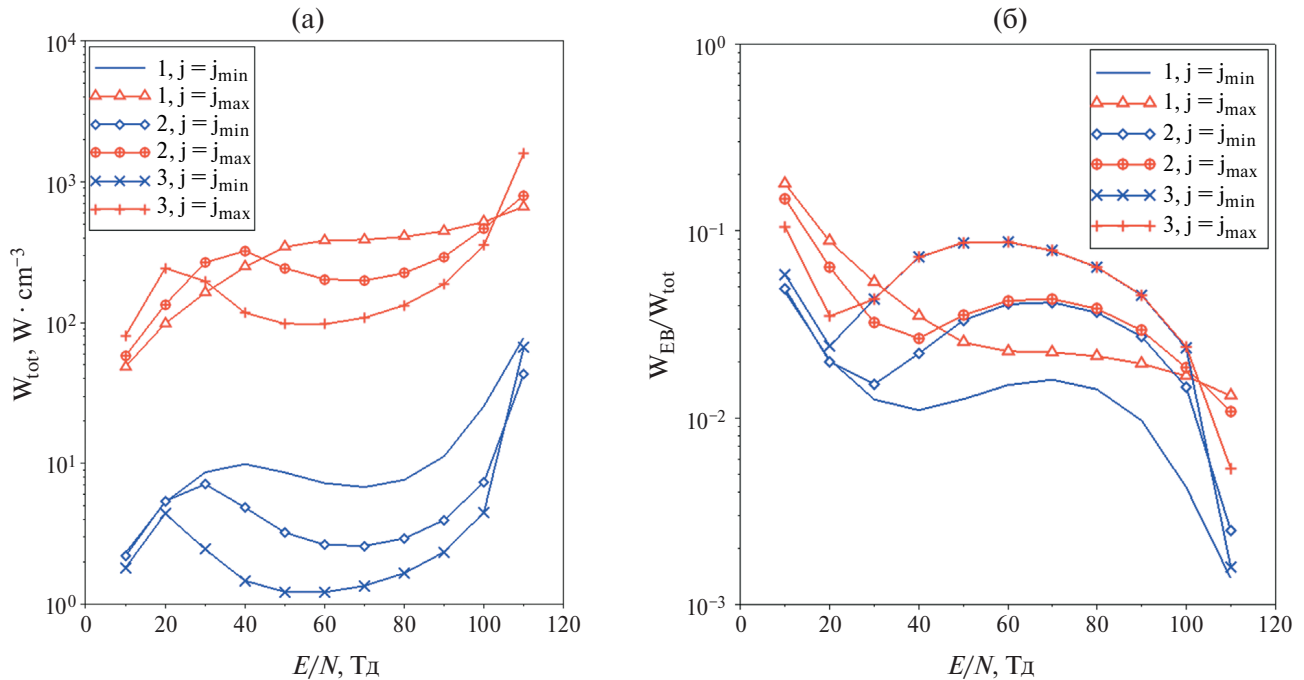


Рис. 7. а) Суммарная вкладываемая удельная мощность от ЭП и электрического поля и б) отношения энерговклада от пучка к суммарному энерговкладу для рассматриваемых газовых смесей и плотностей тока ЭП в зависимости от E/N .

$B = Cz / (E / N \times 0.1)^2$, E/N в Тд, $z = \exp(-E_{N_2} / T_v)$ и $C = 2$. Таким образом, константы диссоциации молекул электронным ударом и других электронных процессов изменятся не более, чем на 10%.

На рис. 8 приведены G -факторы образования атомов кислорода и развала молекулы метана в рассматриваемых газовых смесях в зависимости от параметра E/N . Здесь наблюдается локальный минимум G -факторов в области слабых электрических полей. Данное обстоятельство обусловлено тем, что при малых E/N образование радикалов происходит за счет ЭП. В этом случае, в соответствии с (7), $G \sim \frac{q}{W_{tot}}$, что ведет к уменьшению G -фактора, так как $q = \text{const}$, а W_{tot} растет с увеличением E/N , пока n_e меняется незначительно. Дальнейший рост E/N приводит к тому, что n_e падает (рис. 3), и вместе с концентрацией электронов уменьшается W_{tot} (рис. 7), что ведет к увеличению G -фактора. Еще больший рост E/N способствует возрастающей роли плазменных электронов, и для некоторых радикалов (О, Н, Н₂, СН₃, СН₂) данная роль превосходит действие ЭП. В результате G -фактор не зависит от концентрации электронов $G \sim \frac{k}{\mu_e N (E / N)^2}$, где k — кон-

станта скорости соответствующего процесса, отвечающего за образование нужного радикала. Как правило, k имеет экспоненциальный характер зависимости от E/N , что, в свою очередь, ведет к дальнейшему увеличению G -фактора в области сильных электрических полей (рис. 8).

Отметим, что приведенные значения G -фактора для наработки атомов кислорода включают образование атомов как в основном состоянии О(³P), так и в возбужденном — О(¹D). Химическая активность атомов О(¹D) значительно выше, чем у невозбужденных атомов О. Это, в частности, может сказаться на быстром разрушении молекул СН₄ при взаимодействии с О(¹D) с образованием других активных частиц (СН₃, ОН, СН₃О и Н) [33]. Оценки с использованием данных о сечениях диссоциации кислорода [34] и каналах диссоциативной рекомбинации электронов с ионами О₂⁺ [35] показывают, что в рассматриваемых условиях доля атомов О(¹D) составляет $40 \pm 10\%$ полного количества наработанных атомов О.

Оценки показывают, что на рассматриваемой стадии установления квазистационарных концентраций заряженных частиц влияние атомов О(¹D) на состав основных компонентов плазмы незначительно. Так, для условий, приведенных на рис. 6, получим, принимая константу реакции О(¹D) с СН₄ равной 2×10^{-10} см³/с [33], получим характерное время установления концентрации О(¹D) около 2×10^{-7} с. Этому времени отвечает концентрация атомов кислорода порядка 10^{11} см⁻³ (см. рис. 6). За время $\tau_{st} = 10$ мкс значение концентрации СН₄ уменьшится на величину 5×10^{12} см⁻³, много меньшую исходной концентрации.

При развале молекул метана в процессах прилипания, диссоциации и ионизации (с последующими электрон-ионной и ион-ионной рекомбинациями) образуются нейтральные компоненты

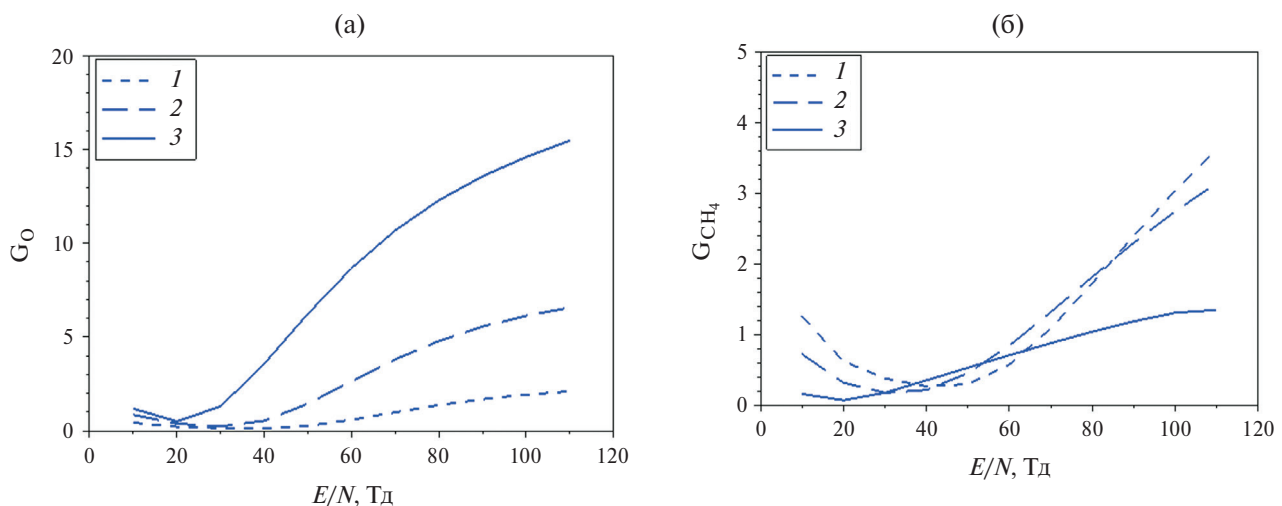


Рис. 8. G -факторы а) образования атомарного кислорода и б) развала молекул метана для исследуемых газовых смесей в зависимости от E/N и плотности тока ЭП $j_{\max}$.

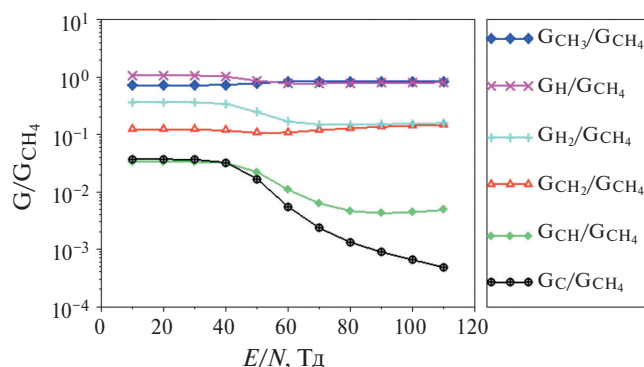


Рис. 9. Относительные G -факторы образования углеводородных радикалов при развале метана.

CH_3 , CH_2 , CH , C , H , H_2 . Поэтому целесообразно проанализировать кроме абсолютных значений G -факторов еще и их относительные значения в зависимости от поля, а именно отношение G -факторов образования углеводородных радикалов к G -фактору развала метана (рис. 9).

Высокопороговые реакции в основном идут под действием пучка, а энерговклад определяется Джоулевым энерговыделением. Поэтому относительные G -факторы для атомов C и радикала CH уменьшаются с ростом поля. Производство CH_3 и CH_2 идет под действием как плазменных электронов, так и ЭП. В результате относительные G -факторы для CH_3 и CH_2 растут. Таким образом, при увеличении E/N меняется состав нарабатываемых нейтралов — падает эффективность образования H , H_2 , CH и C , но растет эффективность получения CH_3 и CH_2 .

При изменении давления p значения G -факторов при заданной величине E/N остаются неизменными, если величина плотности тока пучка j меняется пропорционально p^2 . При таком изменении параметров удельные мощности также меняются пропорционально p^2 .

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена кинетическая схема взаимодействия электронов и ионов, как между собой, так и с молекулами в смесях метана, азота и кислорода. В смесях различного состава в пространственно-однородном стационарном случае вы-

числены ФРЭЭ как в электрическом поле в диапазоне значений $E/N = 10 \div 110$ Тд, так и под действием электронного пучка с начальной энергией 1 кэВ. Расчеты соответствуют температуре газа $T_g = 300$ К и давлению $p = 1$ Торр. На основе найденных ФРЭЭ рассчитаны константы скорости реакций с участием плазменных электронов, а также скорости ионизации и образования радикалов под действием электронного пучка.

При малых E/N убыль электронов определяется диссоциативной рекомбинацией. По мере роста E/N электроны также убывают за счет диссоциативного прилипания к молекулам, что, в свою очередь, ведет к немонотонной зависимости квазистационарного значения концентрации электронов от E/N . Кроме того, данное обстоятельство приводит к появлению локального минимума в зависимости суммарного G -фактора наработки радикалов от E/N .

Описаны два предельных случая для отношения скоростей наработки радикалов плазменными электронами и электронным пучком. Показано, что если гибель электронов определяется прилипанием, то данное отношение не зависит как от параметров пучка (плотности тока и энергии электронов), так и от давления газа, а определяется только значением E/N .

Из расчетов следует, что изменение приложенного поля в несамостоятельном разряде, поддерживаемом электронным пучком, позволяет оказывать влияние на состав наработанных углеводородных радикалов. Этот результат может быть использован при дальнейшем анализе, на основе решения задачи химической кинетики, влияния состава первичных активных частиц на состав конечных продуктов, с целью оптимизации процесса плазменной конверсии метана.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-30062) и АО «ТВЭЛ» (неядерный отдел отраслевых исследований и разработок) как индустриального партнера.

Таблица 1. Схема плазмохимических реакций и их константы скорости

№ п/п	Реакция	Константа скорости, см ³ /с, см ⁶ /с, T _g и T _e в К	Источник
Прилипание			
1	$e + CH_4 \rightarrow CH_3 + H^-$	$f(E/N)$	[28]
2	$e + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_2^-$	$f(E/N)$	[28]
3	$e + O_2 \rightarrow O + O^-$	$f(E/N)$	[23] см. текст
4	$e + O_2 + O_2 \rightarrow O_2 + O_2^-$	$1.4 \times 10^{-29} \times 300/T_e \times \exp(-600/T_g) \times \exp(700 \times (T_e - T_g)/T_g)$	[35]
5	$e + O_2 + CH_4 \rightarrow CH_4 + O_2^-$	$k_4 \times 0.14$	[36]
Отлипание			
6	$O_2 + H^- \rightarrow e + HO_2$	1.2×10^{-9}	[36]
Ионизация			
7	$e + O_2 \rightarrow e + e + O_2^+$	$f(E/N)$	[23] см. текст
8	$e + N_2 \rightarrow e + e + N_2^+$	$f(E/N)$	[23] см. текст
9	$e + O_2 \rightarrow e + e + O + O^+$	$f(E/N)$	[23] см. текст
10	$e + N_2 \rightarrow e + e + N + N^+$	$f(E/N)$	[23] см. текст
11	$e + CH_4 \rightarrow e + e + CH_4^+$	$f(E/N)$	[28]
12	$e + CH_4 \rightarrow e + e + H + CH_3^+$	$f(E/N)$	[28]
13	$e + CH_4 \rightarrow e + e + H_2 + CH_2^+$	$f(E/N)$	[28]
14	$e + CH_4 \rightarrow e + e + H + H_2 + CH^+$	$f(E/N)$	[28]
15	$e + CH_4 \rightarrow e + e + CH_3 + H^+$	$f(E/N)$	[28]
Рекомбинация (электрон-ионная)			
16	$A^+ + e + e \rightarrow A + e$ $A^+ = N_2^+, O_2^+, N^+, O^+, CH_3^+, CH_4^+, CH_2^+, CH^+, H^+, CH_5^+, C_2H_5^+$	$1.0 \times 10^{-19} \times (300/T_e)^{4.5}$	[35]
17	$A^+ + e + M \rightarrow A + M$ $M = N_2, O_2, CH_4$ $A^+ = N_2^+, O_2^+, N^+, O^+, CH_3^+, CH_4^+, CH_2^+, CH^+, H^+, CH_5^+, C_2H_5^+$	$6.0 \times 10^{-27} \times (300/T_e)^{1.5}$	[35]
18	$N_2^+ + e \rightarrow N + N$	$2.8 \times 10^{-7} \times (300/T_e)^{0.5}$	[35]
19	$O_2^+ + e \rightarrow O + O$	$1.95 \times 10^{-7} \times (300/T_e)^{0.7}$	[37]
20	$CH_4^+ + e \rightarrow CH_3 + H$	$3.5 \times 10^{-7} \times (300/T_e)^{0.5}$	[37]
21	$CH_3^+ + e \rightarrow CH_2 + H$	$3.5 \times 10^{-7} \times (300/T_e)^{0.5} \times 0.4$	[37]
22	$CH_3^+ + e \rightarrow CH + H_2$	$3.5 \times 10^{-7} \times (300/T_e)^{0.5} \times 0.14$	[37]
23	$CH_3^+ + e \rightarrow CH + H + H$	$3.5 \times 10^{-7} \times (300/T_e)^{0.5} \times 0.16$	[37]

Таблица 1. Продолжение

№ п/п	Реакция	Константа скорости, см ³ /с, см ⁶ /с, T _g и T _e в К	Источник
24	$\text{CH}_3^+ + e \rightarrow \text{C} + \text{H}_2 + \text{H}$	$3.5 \times 10^{-7} \times (300/T_e)^{0.5} \times 0.3$	[37]
25	$\text{CH}_2^+ + e \rightarrow \text{CH} + \text{H}$	$2.5 \times 10^{-7} \times (300/T_e)^{0.5} \times 0.25$	[37]
26	$\text{CH}_2^+ + e \rightarrow \text{C} + \text{H}_2$	$2.5 \times 10^{-7} \times (300/T_e)^{0.5} \times 0.12$	[37]
27	$\text{CH}_2^+ + e \rightarrow \text{C} + \text{H} + \text{H}$	$2.5 \times 10^{-7} \times (300/T_e)^{0.5} \times 0.63$	[37]
28	$\text{CH}^+ + e \rightarrow \text{C} + \text{H}$	$1.5 \times 10^{-7} \times (300/T_e)^{0.42}$	[37]
29	$\text{CH}_5^+ + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$7.0 \times 10^{-7} \times (300/T_e)^{0.5} \times 0.05$	[37]
30	$\text{CH}_5^+ + e \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$	$7.0 \times 10^{-7} \times (300/T_e)^{0.5} \times 0.05$	[37]
31	$\text{CH}_5^+ + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + \text{H}$	$7.0 \times 10^{-7} \times (300/T_e)^{0.5} \times 0.7$	[37]
32	$\text{CH}_5^+ + e \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2 + \text{H}$	$7.0 \times 10^{-7} \times (300/T_e)^{0.5} \times 0.18$	[37]
33	$\text{CH}_5^+ + e \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2 + \text{H}_2$	$7.0 \times 10^{-7} \times (300/T_e)^{0.5} \times 0.02$	[37]
34	$\text{C}_2\text{H}_5^+ + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	$6.0 \times 10^{-7} \times (300/T_e)^{0.5} \times 0.12$	[37]
35	$\text{C}_2\text{H}_5^+ + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} + \text{H}$	$6.0 \times 10^{-7} \times (300/T_e)^{0.5} \times 0.28$	[37]
36	$\text{C}_2\text{H}_5^+ + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{H} + \text{H}$	$6.0 \times 10^{-7} \times (300/T_e)^{0.5} \times 0.13$	[37]
37	$\text{C}_2\text{H}_5^+ + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{H}$	$6.0 \times 10^{-7} \times (300/T_e)^{0.5} \times 0.30$	[37]
38	$\text{C}_2\text{H}_5^+ + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2$	$6.0 \times 10^{-7} \times (300/T_e)^{0.5} \times 0.17$	[37]
<i>Рекомбинация (ион-ионная)</i>			
39	$\text{A}^- + \text{B}^+ \rightarrow \text{A} + \text{B}$ $\text{A}^- = \text{O}_2^-, \text{O}^-, \text{H}^-, \text{CH}_2^-, \text{OH}^-$ $\text{B}^+ = \text{N}_2^+, \text{O}_2^+, \text{N}^+, \text{O}^+, \text{CH}_4^+,$ $\text{CH}_3^+, \text{CH}_2^+, \text{CH}^+, \text{H}^+, \text{CH}_5^+,$ C_2H_5^+	$2.0 \times 10^{-7} \times (300/T_g)^{0.5}$	[35] см. текст
40	$\text{A}^- + (\text{BC})^+ \rightarrow \text{A} + \text{B} + \text{C}$ $\text{A}^- = \text{O}_2^-, \text{O}^-, \text{H}^-, \text{CH}_2^-, \text{OH}^-$ $(\text{BC})^+ = \text{N}_2^+, \text{O}_2^+, \text{CH}_4^+, \text{CH}_3^+,$ $\text{CH}_2^+, \text{CH}^+, \text{CH}_5^+, \text{C}_2\text{H}_5^+$	1.0×10^{-7}	[35] см. текст
41	$\text{A}^- + \text{B}^+ + \text{M} \rightarrow \text{A} + \text{B} + \text{M}$ $\text{M} = \text{N}_2, \text{O}_2, \text{CH}_4$ $\text{A}^- = \text{O}_2^-, \text{O}^-, \text{H}^-, \text{CH}_2^-, \text{OH}^-$ $\text{B}^+ = \text{N}_2^+, \text{O}_2^+, \text{N}^+, \text{O}^+, \text{CH}_4^+,$ $\text{CH}_3^+, \text{CH}_2^+, \text{CH}^+, \text{H}^+, \text{CH}_5^+,$ C_2H_5^+	$2.0 \times 10^{-25} \times (300/T_g)^{2.5}$	[35] см. текст
<i>Перезарядка</i>			
42	$\text{N}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2^+$	$6.0 \times 10^{-11} \times (300/T_g)^{0.5}$	[35]
43	$\text{N}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{N} + \text{O}_2^+$	2.8×10^{-10}	[35]
44	$\text{O}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2^+$	$3.3 \times 10^{-11} \exp(-0.00169 \times T_g)$	[35]
45	$\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2$	1.2×10^{-9}	[38]
46	$\text{CH}_4^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{O}_2^+$	1.0×10^{-9}	см. текст
47	$\text{CH}_4^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_5^+ + \text{CH}_3$	1.5×10^{-9}	[38]
48	$\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{H} + \text{O}_2^+$	1.0×10^{-9}	см. текст
49	$\text{CH}_4 + \text{O}^- \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}^-$	1.0×10^{-10}	см. текст

Таблица 1. Окончание

№ п/п	Реакция	Константа скорости, см ³ /с, см ⁶ /с, T _g и T _e в К	Источник
Диссоциация (без образования заряженных частиц)			
50	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + e$	$f(E/N)$	[29]
51	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2 + e$	$f(E/N)$	[29]
52	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH} + \text{H} + \text{H}_2 + e$	$f(E/N)$	[29]
53	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2 + e$	$f(E/N)$	[29]
54	$\text{O}_2 + e \rightarrow 2\text{O} + e$	$f(E/N)$	[39]
55	$\text{N}_2 + e \rightarrow 2\text{N} + e$	$f(E/N)$	[39]

Для реакций 4–5 известно, что константы скорости этих процессов для тепловых электронов соотносятся как 1:7. Соответствующее отношение было взято и для электронов, нагретых электрическим полем.

В литературе не удалось найти информации о продуктах реакций 11–15. Поэтому для них было принято предположение о том, что образование осколков должно соответствовать минимальной диссоциации.

Для ион-ионной рекомбинации с участием углеводородных ионов были взяты константы скорости по аналогии с соответствующими процессами для ионов азота и кислорода [35]. В соответствии с литературными данными, константы скорости ионно-молекулярных реакций с участием ионов CH_3^+ и CH_4^+ при взаимодействии с молекулами метана [38] оказались достаточно большими (на уровне $\sim 10^{-9}$ см³/с). Для оценок такого же порядка величины были взяты константы и для перезарядки ионов CH_4^+ и H^+ на O_2 (реакции 46, 48).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Starikovskaia S.M. // J. Phys.D: Appl. Phys. 2006. V. 39. P. 265.
doi: 10.1088/0022-3727/39/16/r01.
2. Popov N.A. // High Temp. 2007. V. 45. P. 261.
doi: 10.1134/S0018151X07020174.
3. Fridman A. Plasma Chemistry. Cambridge: Cambridge University Press, 2008.
4. Adamovich I.V., Choi I., Jiang N., Kim J.-H., Keshav S., Lempert W.R., Mintusov E., Nishihara M., Samimy M., Uddi M. // Plasma Sources Sci. Technol. 2009. V. 18. P. 034018.
doi: 10.1088/0963-0252/18/3/034018.
5. Starikovskiy A., Aleksandrov N. // Progr. Energy Comb. Sci. 2013. V.39. P. 61.
doi: 10.1016/j.pecs.2012.05.003.
6. Starikovskaia S.M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47. 353001.
doi: 10.1088/0022-3727/47/35/353001.
7. Ju Y., Sun W. // Progr. Energy Comb. Sci. 2015. V. 48. P. 21.
doi: 10.1016/j.pecs.2014.12.002.
8. Adamovich I.V., Lempert W.R. // Plasma Phys. Contr. Fusion. 2015. V. 57. P. 014001.
doi: 10.1088/0741-3335/57/1/014001.
9. Tropina A.A., Shneider M.N., Miles R.B. // Combust. Sci. Technol. 2016. V. 188. P. 831.
doi: 10.1080/00102202.2015.1125347.
10. Yang S., Nagaraja S., Sun W., Yang V. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. 433001.
doi: 10.1088/1361-6463/aa87ee.
11. Snoeckx R., Rabinovich A., Dobrynin D., Bogaerts A., Fridman A. // Plasma Proc. Polim. 2017. V. 14. 1600115.
doi 10.1002/ppap.201600115.
12. Панов В.А., Абрамов А.Г., Угрюмов А.В. // УПФ. 2022. № 10. С. 534.
doi: 10.51368/2307-4469-2022-10-6-534-576.
13. Lee D.H., Kang H., Kim Y., Song H., Lee H., Choi J., Kim K.-T., Song Y.-H. // Fuel Process. Technol. 2023. V. 247. P. 107761.
doi: 10.1016/j.fuproc.2023.107761.
14. Шарафутдинов Р.Г., Константинов В.О., Федосеев В.И., Шукин В.Г. // Прикладная физика. 2017. № 2. С. 13.
15. Sharafutdinov R.G.; Konstantinov V.O.; Fedoseev V.I.; Shchukin V.G. // High Energy Chem. 2018. V. 52. P. 330.
doi: 10.1134/S001814391804015X.
16. Sharafutdinov R.G., Konstantinov V.O., Fedoseev V.I., Shchukin V.G., Gorodetskii S.A. // Pet. Chem. 2019. V. 59 (Suppl. 1). S45.
doi: 10.1134/S0965544119130127.

17. *Kuznetsov D.L., Uvarin V.V., Filatov I.E.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2021. V. 54. P. 435203.
doi: 10.1088/1361-6463/ac17b2.
18. *Ponomarev A.V.* // Chem. Eng. J. Adv. 2023. V. 15. P. 100513.
doi: 10.1016/j.cej.2023.100513.
19. *Пушкарев А.И., Сазонов Р.В.* // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 3. С. 202.
20. *Sun J., Chen Q., Guo Y., Zhou Z., Song Y.* // J. Energy Chem. 2020. V. 46. P. 133.
doi: 10.1016/j.jechem.2019.11.002.
21. *Sun J., Chen Q., Yang X., Koel B.E.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2020. V. 53. 064001.
doi: 10.1088/1361-6463/ab57dc.
22. *Hagelaar G.J.M., Pitchford L.C.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2005. V. 14. P. 722.
doi: 10.1088/0963-0252/14/4/011.
23. *Коновалов В.П.* // ЖТФ. 1993. Т. 63. № 3. С. 23.
24. *Коновалов В.П.* // Физика плазмы. 2023. Т. 49. С. 296.
doi: 10.31857/S0367292122601175.
25. *Shcherbanev S.A., Popov N.A., Starikovskaia S.M.* // Combust. Flame. 2017. V. 176. P. 272–284.
doi: 10.1016/j.combustflame.2016.07.035.
26. *Adamovich I.V., Li T., Lempert W.R.* // Philos. Trans. R. Soc. Lond. A: Math., Phys. Eng. Sci. 2015. V. 373. P. 20140336.
doi: 10.1098/rsta.2014.0336.
27. *Kim W., Mungal M.G., Cappelli M.A.* // Combust. Flame. 2010. V. 157. P. 374–383.
doi: 10.1016/j.combustflame.2009.06.016.
28. *Song M.Y., Yoon J.S., Cho H., Itikawa Y., Grzegorz P., Karwasz G.P., Kokoouline V., Nakamura Y., Tennyson J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2015. V. 44. P. 023101.
doi: 10.1063/1.4918630.
29. *Gadoun A., Benyoucef D.* // IEEE Trans. Plasma Sci. 2019. V. 47. P. 1505.
doi: 10.1109/TPS.2018.2885610.
30. *Winkler R., Loffhagen D., Sigeneger F.* // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 192. P. 50.
doi: 10.1016/S0169-4332(02)00020-X.
31. *Ionin A.A., Kochetov I.V., Napartovich A.P., Yuryshchev N.N.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. P. 25.
doi: 10.1088/0022-3727/40/2/r01
32. *Александров Н.Л., Кочетов И.В.* // ТВТ. 1987. Т. 25. С. 1062.
33. *Popov N.A.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2016. V. 25. P. 043002.
doi: 10.1088/0963-0252/25/4/043002.
34. *Alves L.L., Coche P., Ridenti M.A., Guerra V.* // Eur. Phys. J. D. 2016. V. 70. P. 124.
doi: 10.1140/epjd/e2016-70102-1.
35. *Kossyi I.A., Kostinsky A.Yu., Matveyev A.A., Silakov V.P.* // Plasma Sources Sci. Technol. 1992. V. 1. P. 207.
doi: 10.1088/0963-0252/1/3/011.
36. *Мак-Ивен М., Филлипс Л.* Химия атмосферы. М.: Мир, 1978.
37. *Florescu-Mitchell A.I., Mitchell J.B.A.* // Phys. Rep. 2006. V. 430. P. 277.
doi: 10.1016/j.physrep.2006.04.002.
38. *Millar T.J., Farquhar P.R.A., Willacy K.* // Astron. Astrophys. Suppl. Ser. 1997. V. 121. P. 139.
doi: 10.1051/aas:1997118.
39. *Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.Б.* Теоретическая и прикладная плазменная химия. М.: Наука, 1975.

FORMATION OF ACTIVE PARTICLES IN METHANE, NITROGEN, AND OXYGEN MIXTURES UNDER SIMULTANEOUS ACTION OF AN ELECTRIC FIELD AND AN ELECTRON BEAM

**D. V. Tereshonok^{a,*}, N. L. Aleksandrov^{a,b}, N. Yu. Babaeva^a, V. P. Kononov^a,
G. V. Naidis^a, V. A. Panov^a, and A. V. Ugryumov^c**

^aJoint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences, Moscow, 125412 Russia

^bMoscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow oblast, 141701 Russia

^cTVEL Joint Stock Company, Moscow, 115409 Russia

*e-mail: tereshonokd@gmail.com

The paper presents a computational and theoretical analysis of kinetic processes in methane, nitrogen, and oxygen mixtures for non-self-sustaining direct current discharges supported by an electron beam. Within

an approximate approach, the kinetic coefficients in plasma under the simultaneous action of an applied electric field and an electron beam are determined. In a zero-dimensional (spatially homogeneous) approximation, the quasi-stationary composition of charged particles is calculated. The rate constants for generation of chemically active neutral particles of various types in plasma are calculated along with the energy efficiencies (G-factors) of the production of these particles depending on the magnitudes of the reduced electric field and the beam current. Similarity rules are proposed for the relation between the rates of production of active particles under the action of an electric field and an electron beam. It is shown that, by varying the applied field, it is possible to influence the composition of the produced hydrocarbon radicals.

Keywords: electric discharge, plasma, electron distribution function, electron beam