

ИОННЫЙ СОСТАВ ПЛАЗМЫ ВЛАЖНОГО ВОЗДУХА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А. В. Филиппов^{a,}, И. Н. Дербенев^{a,b}, Н. А. Дятко^a, С. А. Куркин^{a,c},
Г. Б. Лопанцева^a, А. Ф. Паль^{a,d}, А. Н. Старостин^a*

^a ГНЦ РФ Троцкий институт инновационных и термоядерных исследований
108840, Троцк, Москва, Россия

^b School of Chemistry, University of Nottingham
University Park, Nottingham, NG7 2RD, United Kingdom

^c Московский физико-технический институт (государственный университет)
141701, Долгопрудный, Московская обл., Россия

^d Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д. В. Скобельцына,
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 15 марта 2017 г.

Предложена кинетическая модель ионно-молекулярных процессов с участием заряженных частиц плазмы во влажном воздухе, создаваемой пучком быстрых электронов. Модель включает более 600 процессов с участием электронов, 41 положительных и 14 отрицательных ионов, в том числе гидратированных ионов $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ и $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ с $n = 1, 2, \dots, 12$. Проведены расчеты энергетических цен образования электрон-ионных пар и электронного, колебательного (для молекул воды и вращательного) возбуждения молекул в азоте, кислороде, парах воды, воздухе и влажном воздухе. Предложена методика расчета энергетических цен в смесях по данным расчетов в чистых газах. Изучена эволюция состава плазмы путем численного решения системы из 56 нестационарных уравнений баланса числа заряженных частиц плазмы методом Рунге–Кутты четвертого порядка точности. Определен стационарный состав плазмы путем решения методом итераций стационарных нелинейных уравнений баланса для скоростей ионизации влажного воздуха в диапазоне от 10 до 10^{16} см⁻³/с и доли молекул воды от 10^{-3} % до 1.5 %. Установлено, что при абсолютной влажности 0.015–1.5 % в воздухе при атмосферном давлении и комнатной температуре основными являются два типа положительных ионов $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ с числом молекул воды $n = 5, 6$ и три типа отрицательных ионов $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ с $n = 5, 8, 9$.

DOI: 10.7868/S0044451017080077

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время исследования плазмохимических процессов во влажном воздухе вызваны важностью этих процессов для физики атмосферы [1] и для явлений в верхних слоях атмосферы [2], в системах очистки и кондиционирования воздуха [3], в медицинских приложениях плазмы [4, 5], а также их влиянием на климат, на нуклеацию и рост аэрозольных частиц [6] и т. д. Плазма, создаваемая пучком быстрых электронов, широко используется для удаления вредных соединений из воздуха [7]. Плазма, создаваемая во влажном воздухе под действи-

ем внешнего источника ионизации, является хорошей моделью для изучения процессов в тропосфере, где ионы производятся под действием космических лучей, продуктов распада радиоактивных элементов, содержащихся в земной коре и в атмосфере, например, Rn^{222} . Также эти исследования важны для построения механизма коррозии железа в хранилищах радиоактивных отходов [8] и образования летучих соединений рутения при возможных авариях на атомных станциях [9, 10]. Актуальность изучения ионно-молекулярных процессов во влажном воздухе вызвана также проблемой создания мобильного CO_2 -лазерного комплекса [11], в котором активной средой служит возбуждаемый пучком электронов атмосферный воздух с небольшой добавкой

* E-mail: fav@triniti.ru

двуокиси углерода, а молекулы воды служат для опустошения нижнего лазерного уровня. Несмотря на многочисленность работ по плазмохимии влажного воздуха, большинство из которых посвящены изучению процессов в верхних слоях атмосферы, сегодня наблюдается недостаток данных по процессам при атмосферном давлении. Например, в литературе отсутствуют константы скорости процессов образования и гибели положительных и отрицательных гидратированных ионных комплексов с числом молекул воды в комплексе больше шести, хотя в атмосфере наблюдались ионы с 20 и более молекулами воды [12–14].

Отметим, что гидратированные комплексы ионов играют важную роль в физике атмосферы. Например, в работе [15] выдвинута гипотеза, что шаровая молния состоит из гидратированных ионов разного знака, процесс рекомбинации которых сильно подавлен из-за кластеризации ионов. В лабораторных экспериментах [16] наблюдалось образование светящихся летающих плазмоедов, аналогичных шаровым молниям. Как показали экспериментальные исследования, плазмоед состоял из положительных и отрицательных ионов, что согласуется с гипотезой И. П. Стаханова. Тем не менее в работе [16] отмечается, что механизм формирования шаровых молний в природе остается нераскрытым.

Настоящая работа посвящена составлению кинетической модели процессов с участием заряженных частиц плазмы во влажном воздухе при его ионизации пучком быстрых электронов. Она является продолжением работы [17], в которой исследовалось экранирование заряда пылевых частиц в сухом воздухе. Экранирование во влажном воздухе требует отдельного рассмотрения. В настоящей работе скорость ионизации газа внешним источником варьировалась в диапазоне 10^1 – 10^{16} см⁻³/с, абсолютная влажность воды в воздухе менялась в диапазоне 0–1.5%, что соответствует относительной влажности 0–67% при температуре воздуха 20 °С. Изменением состава газа под действием пучка электронов пренебрегалось, т. е. рассматривались такие времена, которые были много меньше величины, равной частному от деления концентрации нейтральных молекул влажного воздуха на скорость ионизации газа.

2. ИОНИЗАЦИЯ ПУЧКОМ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

В работе [18] показано, что энергетические цены процессов возбуждения и ионизации водорода при воздействии пучка быстрых электронов слабо

меняются при изменении энергии электронов пучка от 1 кэВ до 1 МэВ. В работе [19] такой же вывод был сделан по результатам исследования ионизации азота. Поэтому в настоящей работе расчет энергетических цен был проведен методом Монте-Карло для начальной энергии электронов в пучке, равной 1 кэВ.

Сечения рассеяния электронов на молекулах N₂ (кроме сечения ионизации) взяты из работы [20], а сечения процессов ионизации (ионизации и ионизации с диссоциацией) — из [21]. Для молекулы O₂ использовался набор сечений из [22]. Кроме того, были проведены расчеты с набором, в котором вместо сечений ионизации из [22] использовались сечения ионизации из [23]. Набор сечений для молекулы H₂O взят из работы [24] (кроме сечений ионизации) или [25], сечения процессов ионизации в обоих случаях брались из работы [25].

Процедура расчета состояла в следующем. Для заданной энергии электрона разыгрывался тип соударения электрона с молекулами: упругое, возбуждение какого-либо вращательного, колебательного или электронного уровня, ионизация. Вероятности процессов задавались пропорционально величинам сечений для данной энергии, умноженным на относительную концентрацию соответствующих молекул в смеси. В качестве упругого сечения рассеяния электронов использовалось транспортное сечение. Угловое распределение электронов после упругого соударения предполагалось изотропным, а потери энергии электронов рассчитывались в зависимости от их энергии и угла рассеяния. При возбуждении вращательного, колебательного или электронного уровня энергия электрона уменьшалась на энергию, равную энергии этого уровня. При ионизации энергия электрона уменьшалась на величину потенциала ионизации, а оставшаяся энергия распределялась между первичным и вторичным электронами (вторичным считается электрон, имеющий меньшую энергию) в соответствии с дифференциальным сечением ионизации. В расчетах использовалась аппроксимация этого сечения, предложенная в работе [26]. Образовавшиеся вторичные электроны также учитывались в расчетах. Если в процессе расчета энергия электрона становилась меньше некоторой заданной энергии (в настоящих расчетах это энергия нижнего колебательного уровня в азоте или кислороде или вращательного уровня в случае паров воды, при этом вращательные уровни азота и кислорода вообще не рассматривались), то расчет для данного электрона прекращался.

Для хорошей точности данных, получаемых путем статистического усреднения, запускалось $N = 10^6$ первичных электронов и рассчитывалось количество актов возбуждения для каждого учитываемого вращательного, колебательного и электронного уровня и количество актов ионизации. Энергетическая цена k -го процесса определялась по формуле $\varepsilon_k = NE_b/N_k$, где N_k — количество соответствующих событий, E_b — начальная энергия электронов пучка.

В табл. 1–3 приведены значения числа событий (ионизации или возбуждения), образующихся под действием пучка электронов на каждые 100 эВ вложенной энергии: $G_k = 100/\varepsilon_k$, в чистых азоте, кислороде и парах воды (далее величину G_k будем называть обратной ценой k -го процесса). Скорость ионизации по каждому из каналов ℓ по заданной полной скорости ионизации определяется соотношением

$$Q_{ion,\ell} = \frac{G_\ell}{G_\Sigma} Q_{ion}, \quad G_\Sigma = \sum_\ell G_\ell, \quad (1)$$

где суммирование по ℓ ведется по всем каналам с образованием ионов.

В табл. 1–3 также приведены данные из других работ. Из сравнения данных работы [19], полученных при двух значениях начальной энергии электронов 1 кэВ и 1 МэВ и представленных в табл. 1, видно, что они достаточно близки друг к другу. Из табл. 1 видно, что данные работ [18, 19] и настоящей работы хорошо согласуются друг с другом, а наблюдаемые различия связаны с использованием различных наборов сечений. Из табл. 1 также видно, что сумма по всем процессам $\sum_k E_k G_k$ в работе [18] превышает 100 эВ (E_k — пороговая энергия k -го процесса); это говорит о том, что некоторые величины при выводе данных в этой работе указаны дважды (возможно, это диссоциация молекул N_2 и возбуждение на ридберговские уровни). Такая же картина имеет место и в кислороде (см. табл. 2). Здесь возбуждение на разлетный уровень $B^3\Sigma_u^-$ и в возбужденное состояние $O_2(^*)$ в работах [18, 27], скорее всего, соответствует каналу диссоциации $O(^3P)+O(^1D)$.

Из табл. 1–3 видно, что приведенные в работе [27] обратные цены процессов возбуждения значительно отличаются от полученных в настоящей работе и в работах [18, 19]. Отметим, что данные работы [27] широко используются в литературе не только для определения скорости ионизации газа, но и скоростей электронного возбуждения (см., например, [28, 29]).

В табл. 4 приведены обратные цены процессов колебательного и электронного возбуждения

и ионизации по различным каналам в воздухе $O_2 : N_2 = 1 : 4$, полученные в работе [18] и в настоящей работе в расчетах методом Монте-Карло (МК) (см. также [30]). Видно, что данные настоящей работы и работы [18] находятся в хорошем согласии.

Представляет интерес определение обратных цен в смеси газов по значениям G в чистых газах, что позволило бы избежать МК-расчетов при изменении состава газа. В табл. 4 приведены обратные цены, рассчитанные по формуле

$$G_k = G_k^0 \frac{z_m n_m}{\sum_m z_m n_m}, \quad (2)$$

где G_k^0 — число ионов k -сорота на 100 эВ вложенной энергии пучка в чистом однокомпонентном газе, z_m — эффе́ктивность (подгоночный параметр) и n_m — концентрация m -компонента смеси, суммирование по m ведется по всем компонентам смеси.

Из табл. 4 видно, что формула (2) дает значения G , хорошо согласующиеся с данными МК-расчетов в сухом воздухе для всех процессов электронного возбуждения с порогом выше 6 эВ (исключая процесс возбуждения на $N_2(B^3\Pi_g)$), диссоциации и ионизации. Расчеты для смесей следующего состава: $O_2 : N_2 = 2 : 3$, $3 : 2$ и $4 : 1$ показали точно такое же хорошее согласие для всех этих процессов.

Было проведено сравнение обратных цен во влажном воздухе ($O_2 : N_2 = 1 : 4$) с относительной влажностью 1.5%, полученных в расчетах методом МК и по формуле (2). Как и в сухом воздухе, для процессов с порогом выше 6 эВ наблюдалось хорошее согласие обратных цен. Для примера в табл. 5 проводится сравнение значений G для различных каналов ионизации. Видно очень хорошее согласие данных МК-расчетов и расчетов по формуле (2) с использованием данных из табл. 1–3. Сравнение результатов расчета методом МК и по формуле (2) для смеси $O_2 : N_2 : H_2O = 1 : 1 : 1$ с сечениями ионизации кислорода из работы [23] показало, что предложенные значения $z_{N_2} = 11.2$, $z_{O_2} = 8.8$ и $z_{H_2O} = 8.7$ приводят к хорошему согласию всех процессов с порогом выше 6 эВ и в этой смеси. Поэтому мы делаем вывод, что формула (2) может быть использована для расчета обратных цен процессов возбуждения, диссоциации и ионизации в смесях N_2 , O_2 и H_2O любого состава. Далее в настоящей работе значения G различных каналов ионизации определялись по формуле (2) с данными, представленными в табл. 1–3 и полученными с сечениями ионизации кислорода из работы [23], так как расчеты с сечениями ионизации из работы [22] приводят к слишком

Таблица 1. Число актов возбуждения и ионизации на 100 эВ вложенной энергии быстрых электронов в чистом азоте

Уровень	E_k , эВ	G_k^0				
		[18]	[19] ^a	[19] ^b	[27]	Наст. раб.
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 1)$	0.292	10.88	14.49	14.18	–	18.87
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 2)$	0.585	1.32	1.082	1.059	–	1.172
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 3)$	0.877	0.513	0.407	0.401	–	0.520
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 4)$	1.17	0.357	0.288	0.280	–	0.299
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 5)$	1.46	0.386	0.277	0.272	–	0.332
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 6)$	1.75	0.265	0.208	0.203	–	0.222
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 7)$	2.05	0.247	0.194	0.189	–	0.209
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 8)$	2.34	0.216	0.136	0.134	–	0.160
$N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0-4)$	6.17	0.658 ^c	0.462 ^c	0.436 ^c	0.02 ^c	0.053
$N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 5-9)$	7	–	–	–	–	0.136
$N_2(A^3\Sigma_u^+, v \geq 10)$	7.8	–	–	–	–	0.094
$N_2(B^3\Pi_g)$	7.35	0.524	0.410	0.409	0.02	0.479
$N_2(W^3\Delta_u)$	7.36	0.400	0.310	0.285	–	0.303
$N_2(B'^3\Sigma_u^-)$	8.16	0.104	0.083	0.077	–	0.089
$N_2(a'^1\Sigma_u^-)$	8.4	0.085	0.077	0.071	–	0.069
$N_2(a^1\Pi_g)$	8.55	0.307	0.224	0.203	0.17	0.234
$N_2(w^1\Delta_u)$	8.89	0.096	0.086	0.080	–	0.080
$N_2(C^3\Pi_u)$	11.03	0.192	0.158	0.143	0.06	0.280
$N_2(E^3\Sigma_g^+)$	11.87	–	0.003	0.003	0.02	$6.6 \cdot 10^{-3}$
$N_2(a''^1\Sigma_g^+)$	12.25	0.032	0.028	0.025	–	0.022
$N_2(\sum R)^d$	13	1.48	–	–	–	2.079
$N + N$	9.76	2.30	1.34	1.15	2.36	–
N_2^+	15.58	2.48	2.222	2.173	2.27	2.193
$N^+ + N$	24.5	0.55	0.545	0.570	0.69	0.555
$\sum_k E_k G_k$, эВ		120.5	98.87 ^e	98.88 ^d	–	98.68 ^d
Суммарная ионизация		3.030	2.767	2.743	2.96	2.748

^aЭнергия электронов пучка $E_b = 1$ кэВ. ^b $E_b = 1$ МэВ. ^cБез детализации по колебательным уровням. ^dСумма по ридберговским состояниям. ^eОстальная энергия идет на возбуждение вращательных уровней и на тепловую энергию электронов.

большому значению обратной цены ионизации (см. табл. 2).

3. ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОЦЕССЫ

В настоящей работе рассматривались плазменнохимические процессы с участием электронов,

ионов O_2^+ , O^+ , N_2^+ , N^+ , H_2O^+ , OH^+ , H^+ и H_2^+ , производимых электронами пучка, образующихся в процессах их конверсии положительных ионов O_4^+ , N_3^+ , N_4^+ , $O_2^+(N_2)$, NO^+ , NO_2^+ , $NO^+(N_2)$, $NO^+(O_2)$, H_3O^+ , $H_3O^+(OH)$, $H_3O^+(H_2O)_{n=1-12}$, $O_2^+(H_2O)$, $H_2O^+(N_2)$, $NO^+(H_2O)_{n=1-4}$, $NO_2^+(H_2O)_{n=1,2}$, H_2NO^+ , $H_2NO^+(H_2O)$, N_2H^+ и отрицательных ионов O_2^- , O_4^- , $O_2^-(H_2O)_{n=1-12}$. Согласно работе

Таблица 2. Число актов возбуждения и ионизации на 100 эВ вложенной энергии быстрых электронов в чистом кислороде

Уровень	E_k , эВ	G_k^0			
		[18]	[27]	Наст. раб. ^a	Наст. раб. ^b
$O_2(X^3\Sigma_g^-, v=1)$	0.193	12.41	–	8.772	7.752
$O_2(X^3\Sigma_g^-, v=2)$	0.383	3.89	–	2.857	2.584
$O_2(X^3\Sigma_g^-, v=3)$	0.570	0.893	–	0.712	0.643
$O_2(X^3\Sigma_g^-, v=4)$	0.754	–	–	0.356	0.322
$O_2(a^1\Delta_g)$	0.98	4.33	0.012	5.848	5.236
$O_2(b^1\Sigma_g^+)$	1.63	1.10	0.002	1.131	1.005
$O_2(A^3\Sigma_u^+)$	4.48	1.78	0.063	1.093	0.993
$O_2(B^3\Sigma_u^-)$	8.4	1.91	1.82	–	–
$O_2(^*)$	9.9	0.098	–	–	–
$O_2(\sum R)$	13.5	1.52	–	–	–
$2O(^3P)$	5.58	4.95	0.18	0.400	0.391
$O(^3P) + O(^1D)$	8.4	–	–	3.115	3.356
O_2^+	12.1 ^c (12.06 ^d)	2.11	2.07	3.175	2.427
$O^+ + O$	19.5 ^c (23.0 ^d)	0.80	1.23	0.831	1.091
$\sum_k E_k G_k$, эВ		122.7	–	98.94	99.02
Суммарная ионизация		2.91	3.30	4.006	3.518

^aСечения ионизации взяты из работы [22]. ^bСечения ионизации взяты из работы [23]. ^cПорог согласно [22]. ^dПорог согласно [23].

[31], скорость образования атомарных ионов O^- в процессе диссоциативного прилипания электронов деградиационного спектра к молекулам кислорода в кислороде в 100 раз меньше скорости ионизации. Согласно нашим МК-расчетам во влажном воздухе суммарное значение G образования отрицательных ионов при диссоциативном прилипании к молекулам воды составляло $6.5 \cdot 10^{-3}$, т.е. скорость образования отрицательных ионов из молекулы воды под действием быстрых электронов более чем в 400 раз меньше скорости ионизации газа. Следовательно, мы можем сделать вывод, что скорость образования отрицательных ионов под действием пучка во влажном воздухе пренебрежимо мала, поэтому отрицательные ионы, отличные от O_2^- и его производных, в настоящей работе не рассматриваются.

Коэффициенты электрон-ионной рекомбинации в основном взяты из работы [32] (см. табл. 1 в работе [17]). Наиболее важную роль во влажном воздухе играют гидратированные ионы $H_3O^+(H_2O)_n$,

$n = 0, 1, \dots, 12$. Коэффициенты рекомбинации гидратированных ионов с небольшим числом молекул воды были определены в [33, 34], а в работах [35–38] определялись сечения рекомбинации ионов с $n = 0, 1, \dots, 5$, которые приведены в табл. 6 (в работе [36] измерены сечения рекомбинации ионов $D_3O^+(D_2O)$, а сечения рекомбинации ионов $H_3O^+(H_2O)$ в литературе отсутствуют, поэтому мы положили их равными сечению рекомбинации ионов $D_3O^+(D_2O)$).

В табл. 7 приведены рассчитанные с этими сечениями коэффициенты электрон-ионной рекомбинации. Сечения вне диапазона энергии электронов, в котором они измерены, были продолжены по закону ε_e^{-1} , где ε_e — энергия электрона. Расчеты проведены с максвелловской функцией распределения электронов по энергии (ФРЭЭ) с температурой $T_e = 300, 7760, 12600$ К, а также с ФРЭЭ, найденной путем численного решения уравнения Больцмана программой BOLSIG+ [39] при приведенной напряженности электрического поля $E/N = 14$ Тд в азоте

Таблица 3. Число актов возбуждения и ионизации на 100 эВ вложенной энергии быстрых электронов в парах воды

Уровень	$E_k, \text{эВ}$	G_k^0	
		[27]	Наст. раб.
$\text{H}_2\text{O}(J = 0-1)$	0.0046	–	1544.9
$\text{H}_2\text{O}(J = 0-2)$	0.00869	–	46.70
$\text{H}_2\text{O}(J = 0-3)$	0.018	–	9.273
$\text{H}_2\text{O}(010)$	0.198	–	6.477
$\text{H}_2\text{O}(101) + (001)$	0.453	–	12.63
$\text{H} + \text{OH}^-$	7.854	–	0.0052
$\text{H}_2 + \text{O}^-$	8.895	–	0.0168
$\text{HO} + \text{H}^-$	6.803	–	0.163
$\text{H}(n = 3) + \text{OH} (H_\alpha)$	17.2	–	0.038
$\text{H}(n = 2) + \text{O} + \text{H} (L_\alpha)$	19.2	–	0.113
$\text{H}(n = 4) + \text{OH} (H_\beta)$	17.86	–	0.0068
$2\text{H} + \text{O}(^3S) (\text{O } 130.4 \text{ нм})$	19.1	–	0.0035
$\text{H}_2 + \text{O}(^5P) (\text{O } 777.4 \text{ нм})$	18.1	–	0.0011
$\text{H}_2 + \text{O}(^3P) (\text{O } 844.7 \text{ нм})$	18.2	–	0.0030
$2\text{H} + \text{O}(^1S)$	15	–	0.0115
$\text{H} + \text{OH}(X)$	7	–	4.245
$\text{H} + \text{OH}(A)$	9	–	0.265
H_2O^+	13.5	1.99	2.150
$\text{H}^+ + \text{OH}$	16.9	0.67	0.444
$\text{OH}^+ + \text{H}$	18.11	0.57	0.579
$\text{O}^+ + \text{OH}$	19.0	0.06	0.081
$\text{H}_2^+ + \text{O}$	20.7	0.01	0.00093
$\sum_k E_k G_k, \text{эВ}$		–	99.90
Суммарная ионизация		3.30	3.254

N_2 с добавкой 0.3% O_2 для условий эксперимента [40]. В этой смеси при $E/N = 14$ Тд средняя энергия электронов равна $\langle \varepsilon_e \rangle = 1.004$ эВ, что дает оценку температуры электронов по классической формуле $(2/3)\langle \varepsilon_e \rangle$, равную 7760 К, а характеристическая энергия равна $D/\mu_e = 1.086$ эВ, что соответствует температуре электронов $T_e = 12600$ К. Видно, что расчеты с характеристической энергией в качестве температуры электронов хорошо согласуются с расчетами с ФРЭЭ, найденной путем численного решения уравнения Больцмана. Стоит отметить, что даже при высоких скоростях ионизации газа процессы электрон-ионной рекомбинации во влажном возду-

хе играют пренебрежимо малую роль, а основными процессами гибели электронов являются процессы трехтельного прилипания, константы которых приведены в табл. 8. Но в смесях с низким содержанием кислорода электрон-ионная рекомбинация играет важную роль.

Константы скорости k_i трехтельных процессов конверсии ионов рассчитывались согласно работе [43]:

$$k_i[M] = \frac{k_{i,L}[M]k_{i,H}}{k_{i,L}[M] + k_{i,H}} F. \quad (3)$$

Здесь $[M]$ — концентрация атомов (молекул) третьего тела, $k_{i,L}$ и $k_{i,H}$ — константы скорости в преде-

Таблица 4. Число актов возбуждения и ионизации на 100 эВ вложенной энергии быстрых электронов в воздухе

Уровень	E_k , эВ	G_k^0				
		[18]	σ_{ion} из [23]		σ_{ion} из [22]	
			МК	По (2) ^a	МК	По (2) ^b
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 1)$	0.292	5.396	9.009	15.77	9.346	14.675
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 2)$	0.585	0.926	0.943	0.980	0.982	0.912
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 3)$	0.877	0.472	0.464	0.435	0.481	0.404
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 4)$	1.17	0.296	0.273	0.250	0.287	0.233
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 5)$	1.46	0.327	0.282	0.278	0.293	0.258
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 6)$	1.75	0.217	0.200	0.186	0.206	0.173
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 7)$	2.05	0.191	0.165	0.174	0.175	0.162
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 8)$	2.34	0.140	0.121	0.134	0.124	0.125
$N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0-4)$	6.17	0.388	0.026	0.044	0.029	0.041
$N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 5-9)$	7	–	0.091	0.114	0.096	0.106
$N_2(A^3\Sigma_u^+, v \geq 10)$	7.8	–	0.072	0.079	0.076	0.073
$N_2(B^3\Pi_g)$	7.35	0.402	0.321	0.401	0.328	0.373
$N_2(W^3\Delta_u)$	7.36	0.325	0.233	0.254	0.237	0.236
$N_2(B'^3\Sigma_u^-)$	8.16	0.089	0.069	0.075	0.070	0.069
$N_2(a'^1\Sigma_u^-)$	8.4	0.073	0.055	0.057	0.056	0.053
$N_2(a^1\Pi_g)$	8.55	0.262	0.196	0.196	0.194	0.182
$N_2(w^1\Delta_u)$	8.89	0.083	0.063	0.067	0.064	0.063
$N_2(C^3\Pi_u)$	11.03	0.173	0.246	0.234	0.255	0.217
$N_2(E^3\Sigma_g^+)$	11.87	–	0.0057	0.0055	0.0063	0.0051
$N_2(a''^1\Sigma_g^+)$	12.25	0.028	0.020	0.019	0.021	0.017
$N_2(\sum R)$	13	1.151	1.773	1.738	1.692	1.617
$N + N$	9.76	1.825	–	–	–	–
N_2^+	15.58	1.904	1.838	1.833	1.727	1.706
$N^+ + N$	24.5	0.417	0.456	0.464	0.429	0.432
Суммарная ионизация N_2		2.320	2.295	2.297	2.156	2.138
$O_2(X^3\Sigma_g^-, v = 1)$	0.193	6.897	4.717	1.273	4.926	1.949
$O_2(X^3\Sigma_g^-, v = 2)$	0.383	2.110	1.695	0.424	1.770	0.635
$O_2(X^3\Sigma_g^-, v = 3)$	0.570	0.415	0.314	0.106	0.330	0.158
$O_2(X^3\Sigma_g^-, v = 4)$	0.754	–	0.083	0.053	0.089	0.079
$O_2(a^1\Delta_g)$	0.98	1.072	0.774	0.860	0.800	1.300
$O_2(b^1\Sigma_g^+)$	1.63	0.259	0.170	0.165	0.177	0.251
$O_2(A^3\Sigma_u^+)$	4.48	0.588	0.557	0.163	0.582	0.243
$O_2(B^3\Sigma_u^-)$	8.4	0.358	–	–	–	–
$O_2(*)$	9.9	0.020	–	–	–	–
$O_2(\sum R)$	13.5	0.350	–	–	–	–
$2O(3P)$	5.58	0.935	0.098	0.064	0.100	0.089
$O(3P) + O(^1D)$	8.4	–	0.528	0.551	0.541	0.692
O_2^+	12.1 ^c (12.06) ^d	0.504	0.390	0.398	0.656	0.705
$O^+ + O$	19.5 ^c (23.0) ^d	0.205	0.193	0.179	0.192	0.185
Суммарная ионизация O_2		0.709	0.583	0.578	0.848	0.890
Суммарная ионизация		3.329	2.878	2.875	3.004	3.028

^a $z_{N_2} = 11.2$, $z_{O_2} = 8.8$. ^b $z_{N_2} = 28$, $z_{O_2} = 32$. ^cПорог согласно [22]. ^dПорог согласно [23].

Таблица 5. Число положительных ионов на 100 эВ вложенной энергии быстрых электронов e_b во влажном воздухе $O_2 : N_2 : H_2O = 19.7 : 78.8 : 1.5$ (G_k) при температуре 20°C и давлении 1 атм

k	Канал ионизации	σ_{ion} из [23]		σ_{ion} из [22]	
		МК	По (2) ^a	МК	По (2) ^b
1	$O_2 \rightarrow O_2^+ + e$	0.386	0.394	0.645	0.699
2	$O_2 \rightarrow O^+ + O + e$	0.188	0.177	0.189	0.183
3	$N_2 \rightarrow N_2^+ + e$	1.811	1.811	1.709	1.690
4	$N_2 \rightarrow N^+ + N + e$	0.453	0.458	0.421	0.428
5	$H_2O \rightarrow H_2O^+ + e$	0.025	0.026	0.024	0.020
6	$H_2O \rightarrow H^+ + OH + e$	$5.51 \cdot 10^{-3}$	$5.42 \cdot 10^{-3}$	$5.30 \cdot 10^{-3}$	$4.18 \cdot 10^{-3}$
7	$H_2O \rightarrow OH^+ + H + e$	$7.26 \cdot 10^{-3}$	$7.06 \cdot 10^{-3}$	$6.60 \cdot 10^{-3}$	$5.46 \cdot 10^{-3}$
8	$H_2O \rightarrow O^+ + H_2 + e$	$9.39 \cdot 10^{-4}$	$9.87 \cdot 10^{-4}$	$9.10 \cdot 10^{-4}$	$7.63 \cdot 10^{-4}$
9	$H_2O \rightarrow H_2^+ + O + e$	$1.03 \cdot 10^{-5}$	$1.15 \cdot 10^{-5}$	$7.21 \cdot 10^{-6}$	$8.77 \cdot 10^{-6}$
$G_\Sigma \Rightarrow$		2.878	2.879	3.008	3.033

^a $z_{N_2} = 11.2, z_{O_2} = 8.8, z_{H_2O} = 8.7.$ ^b $z_{N_2} = 28, z_{O_2} = 32, z_{H_2O} = 18.$

Таблица 6. Сечения электрон-ионной рекомбинации ионов $H_3O^+(H_2O)_n$ (ε_e [эВ] — энергия электронов)

n	$\sigma_n, \text{см}^2$	Диапазон	Источник
0	$5.41 \cdot 10^{-16} / \varepsilon_e^{1.26}$	$0.001 \leq \varepsilon_e < 0.11$	[35]
	$2.0 \cdot 10^{-16} / \varepsilon_e^{1.65}$	$0.11 \leq \varepsilon_e < 0.32$	
	$3.24 \cdot 10^{-17} / \varepsilon_e^{3.16}$	$0.32 \leq \varepsilon_e < 1.09$	
1	$10^{-14.77} / \varepsilon_e^{1.09}$	$0.001 \leq \varepsilon_e < 0.052$	[36]
	$10^{-15.43} / \varepsilon_e^{1.70}$	$0.052 \leq \varepsilon_e < 0.324$	
2	$10^{-14.68} / \varepsilon_e^{1.24}$	$0.001 \leq \varepsilon_e < 0.019$	[37]
	$10^{-14.93} / \varepsilon_e^{1.39}$	$0.019 \leq \varepsilon_e < 0.24$	
	$10^{-15.75} / \varepsilon_e^{2.71}$	$0.24 \leq \varepsilon_e < 0.80$	
3	$10^{-15.04} / \varepsilon_e^{1.18}$	$0.001 \leq \varepsilon_e < 0.009$	[38]
	$10^{-15.71} / \varepsilon_e^{1.51}$	$0.009 \leq \varepsilon_e < 0.70$	
4	$10^{-14.12} / \varepsilon_e^{1.09}$	$0.001 \leq \varepsilon_e < 0.014$	[38]
	$10^{-15.06} / \varepsilon_e^{1.59}$	$0.014 \leq \varepsilon_e < 0.55$	
5	$10^{-14.02} / \varepsilon_e^{0.96}$	$0.001 \leq \varepsilon_e < 0.006$	[38]
	$10^{-14.99} / \varepsilon_e^{1.40}$	$0.006 \leq \varepsilon_e < 0.55$	

ле низких и высоких давлений соответственно, F — фактор уширения переходной области, учитывающий влияние энергии активированного комплекса на константу скорости, что приводит к уширению интерполяционной кривой Линдемана–Хиншельвуда (Lindemann–Hinshelwood factor) (см. [44, 45]):

Таблица 7. Коэффициенты электрон-ионной рекомбинации (в $\text{см}^3/\text{с}$) ионов $H_3O^+(H_2O)_n$, рассчитанные с максвелловской функцией распределения с температурой T_e и с функцией распределения электронов по энергии при $E/N = 14$ Тд в азоте N_2 с добавкой 0.3% O_2

n	$T_e = 300 \text{ К}$	$T_e = 7760 \text{ К}$	$T_e = T_c = 12600 \text{ К}$	ФРЭЭ
0	$0.68 \cdot 10^{-6}$	$3.13 \cdot 10^{-8}$	$1.70 \cdot 10^{-8}$	$1.44 \cdot 10^{-8}$
1	$1.02 \cdot 10^{-6}$	$9.16 \cdot 10^{-8}$	$6.50 \cdot 10^{-8}$	$6.65 \cdot 10^{-8}$
2	$2.32 \cdot 10^{-6}$	$1.12 \cdot 10^{-7}$	$6.41 \cdot 10^{-8}$	$5.64 \cdot 10^{-8}$
3	$0.66 \cdot 10^{-6}$	$3.44 \cdot 10^{-8}$	$2.27 \cdot 10^{-8}$	$2.20 \cdot 10^{-8}$
4	$3.66 \cdot 10^{-6}$	$1.82 \cdot 10^{-7}$	$1.20 \cdot 10^{-7}$	$1.16 \cdot 10^{-7}$
5	$2.15 \cdot 10^{-6}$	$3.03 \cdot 10^{-7}$	$1.06 \cdot 10^{-8}$	$1.07 \cdot 10^{-7}$

$$F(x) = F_c^{1/(1+\lg^2 x)}, \tag{4}$$

где $x = (k_{i,L}[M]/k_{i,H}), F_c$ — фактор уширения в центре кривой при $x = 1$. В литературе предлагалось множество приближенных выражений для фактора уширения (см., например, [45–49] и литературу, цитированную в последних двух работах). На рис. 1 приведен ряд зависимостей фактора уширения при $F_c = 0.2$ и 0.6 . Видно, что при $F_c = 0.6$ все кривые близки друг к другу, а при $F_c = 0.2$ наблюдается заметное различие. Отметим, что величина F_c зависит от температуры и свойств реагирующих

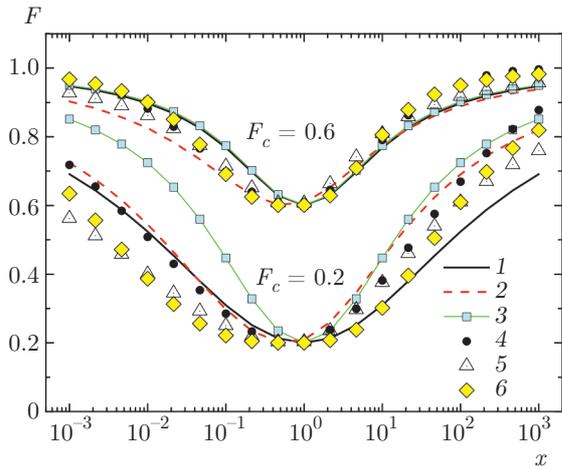


Рис. 1. Фактор уширения переходной области как функция $x = k_{i,L}[M]/k_{i,H}$: кривая 1 — $F(x) = F_c^{1/\{1+[(\lg x)/N]^2\}}$, $N = 0.75 - 1.27 \lg F_c$ (зависимость (4.4) из работы [47]); 2 — $F(x) = F_c^{1/\{1+[(\lg x+0.2)/(N+\Delta N)]^2\}}$, $N = 1.3$, $\Delta N = -0.1 \operatorname{sgn}(\lg x + 0.2)$ (зависимость (17) из работы [46]); 3 — зависимость (4) (формула (6.2) из работы [45]); 4 — $F(x) = 1 - (1 - F_c) \exp\{-[\lg(1.5x)/N]^2/N^*\}$, $N^* = \max\{2; 2[1 - 0.15 \lg(1.5x)]\}$ (зависимость (6.3) из работы [48]); 5 — $F(x) = F_c^{1/\{1+[\lg(1.4x)/(N+\Delta N)]^2\}}$, $N = 0.75 - 1.27 \lg F_c$, $\Delta N = 0.3 \lg F_c$ при $\lg(1.4x) \geq 0$ и $\Delta N = -0.7 \lg F_c$ при $\lg(1.4x) < 0$ (зависимость (6.1) из работы [48]); 6 — $F(x) = F_c^{1/\{1+[\lg(1.4x)/(N+\Delta N)]^3\}}$, $N = 0.75 - 1.27 \lg F_c$, $\Delta N = 0$ при $\lg(1.4x) \geq 0$ и $\Delta N = -0.65 \lg F_c$ при $\lg(1.4x) < 0$ (зависимость (6.2) из работы [48])

частиц, но для большинства процессов эти данные в литературе отсутствуют. Поэтому в работе [43] для всех процессов полагалось, что $F_c = 0.6$. В расчетах мы также будем использовать это значение для F_c и формулу (4).

Константа скорости конверсии ионов в пределе высоких давлений $k_{i,H}$ вычислялась согласно работе [50]:

$$k_{i,H} = k_L \begin{cases} [1 + t_3(t_1 - 1)], & x \geq 2, \\ [1 + t_3(t_2 - 1)], & x \leq 2. \end{cases} \quad (5)$$

Здесь

$$t_1 = \sqrt{1 + \frac{2\mu_D^2}{3\alpha(A_{rot} + C_{rot})}}, \quad k_L = 2\pi e \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}}$$

μ — приведенная масса реагирующих частиц; $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, $\alpha = 11.87$ — поляризуемость молекул воды, m_1 — масса молекулы H_2O , m_2 — масса исходного иона, $x = \mu_D / \sqrt{2\alpha T}$; вращательные постоянные молекул воды $A_{rot} = 27.3hc$, $B_{rot} =$

$= 14.65hc$, $C_{rot} = 9.536hc$, $\mu_D = 1.857$ Д — дипольный момент молекул воды, функции $t_2(x)$ и $t_3(y)$, $y = (t_1 - 1)/(t_2 - 1)$, определены соотношениями

$$t_2 = \begin{cases} 0.4767x + 0.62, & x \geq 2, \\ (x + 0.509)^2 / 10.526 + 0.9754, & x \leq 2; \end{cases} \quad (6)$$

$$t_3 = \begin{cases} 1 - 0.065y^{1.3} - 0.069y^{3.8}, & y \leq 1, \\ 1 - 0.134y^{-4.2}, & y \geq 1. \end{cases} \quad (7)$$

Константы скорости обратных процессов $k_{i,r}$ определяются выражением [51]

$$k_{i,r} = k_i n_{st} \exp\left(\frac{\Delta H_i}{RT} - \frac{\Delta S_i}{R}\right), \quad (8)$$

где k_i — константы скорости прямого трехтельного процесса, n_{st} — концентрация газа при стандартных условиях $P = 1$ бар и $T = 298.15$ К: $n_{st} \approx 2.5 \times 10^{19}$ см⁻³, ΔH_i — изменение энтальпии и ΔS_i — изменение энтропии в процессе, R — газовая постоянная. Константы трехтельных процессов в пределе низких давлений и термодинамические данные для трехтельных процессов с участием положительных ионов во влажном воздухе приведены в табл. 9, 10, а для отрицательных ионов — в табл. 11, 12. В табл. 13 приведены константы скорости двухчастичных процессов. Здесь нужно отметить, что в литературе имеются разногласия по процессам с участием ионов NO_2^+ [61, 64, 65]. В настоящей работе мы включили процессы 21, 22 в табл. 9 и 37 в табл. 13 из работы [55] (см. также [66, 67]). Отметим, что наличие примеси паров воды на уровне 10 ppm позволяют легко объяснить бесстолкновительную гибель ионов NO_2^+ в работе [64].

Для гидратированных ионов $H_3O^+(H_2O)_n$, $n = 6-12$ и $O_2^-(H_2O)_n$, $n = 6-12$ в литературе отсутствуют константы скорости их образования в процессе трехтельной конверсии (см. табл. 10 и 11). Приведенные в табл. 10 и 12 константы скорости этих процессов получены путем аппроксимации констант для $n \leq 5$.

Подвижности ионов брались из литературных данных, а в случае отсутствия вычислялись либо по закону Бланка:

$$\mu_i = \frac{\mu_{N_2} \mu_{O_2} (n_{N_2} + n_{O_2})}{\mu_{N_2} n_{N_2} + \mu_{O_2} n_{O_2}}, \quad (9)$$

либо по формуле Ланжевена через поляризуемости атомов и молекул нейтрального газа:

$$\mu_i = \frac{36}{\sqrt{\alpha M_{ig}}} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}. \quad (10)$$

Таблица 8. Константы скорости трехтельного прилипания электронов к молекулам кислорода ($t_e = 300/T_e$, $t_g = 300/T$)

№	Процесс	Константа скорости, см ⁶ /с	Источник
1	$e + O_2 + O_2 \rightarrow O_2^- + O_2$	$1.4 \cdot 10^{-29} t_e e^{-2t_g} e^{7(t_g-t_e)/3}$	[41]
2	$e + O_2 + N_2 \rightarrow O_2^- + N_2$	$1.07 \cdot 10^{-31} t_e^2 e^{-70/T} e^{5(t_g-t_e)}$	[41]
3	$e + O_2 + H_2O \rightarrow O_2^- + H_2O$	$1.4 \cdot 10^{-29}$	[42]

Таблица 9. Константы скорости трехтельных процессов в пределе низких давлений во влажном воздухе с участием положительных ионов ($\theta_g = T/300$, $t_g = 1/\theta_g$, T [K] — температура газа)

№	Процесс	Константа скорости, см ⁶ /с	Источник
1	$N_2^+ + N_2 + M \leftrightarrow N_4^+ + M$	$6.2 \cdot 10^{-29} t_g^{1.7}$	[43]
2	$O_2^+ + O_2 + M \leftrightarrow O_4^+ + M$	$4.0 \cdot 10^{-30} t_g^{2.9}$	[43]
3	$O_2^+ + N_2 + M \leftrightarrow O_2^+(N_2) + M$	$8.0 \cdot 10^{-31} t_g$	[43]
4	$NO^+ + N_2 + M \leftrightarrow NO^+(N_2) + M$	$2.4 \cdot 10^{-31} t_g$	[43]
5	$NO^+ + O_2 + M \leftrightarrow NO^+(O_2) + M$	$3.0 \cdot 10^{-31} t_g$	[43]
6	$N^+ + N_2 + M \leftrightarrow N_3^+ + M$	$4.0 \cdot 10^{-29} t_g$	[43]
7	$O^+ + N_2 + M \rightarrow NO^+ + N + M$	$6.0 \cdot 10^{-29} t_g^2$	[41]
8	$O_2^+ + H_2O + M \leftrightarrow O_2^+(H_2O) + M$	$2.6 \cdot 10^{-28} t_g^4$	[43]
9	$H_2O^+ + N_2 + M \leftrightarrow H_2O^+(N_2) + M$	$9.0 \cdot 10^{-30} t_g$	[43]
10	$H_3O^+ + H_2O + M \leftrightarrow H_3O^+(H_2O) + M$	$3.2 \cdot 10^{-27} t_g^4$	[43]
11	$H_3O^+(H_2O) + H_2O + M \leftrightarrow H_3O^+(H_2O)_2 + M$	$7.4 \cdot 10^{-27} t_g^{7.5}$	[43]
12	$H_3O^+(H_2O)_2 + H_2O + M \leftrightarrow H_3O^+(H_2O)_3 + M$	$2.5 \cdot 10^{-27} t_g^{8.1}$	[43]
13	$H_3O^+(H_2O)_3 + H_2O + M \leftrightarrow H_3O^+(H_2O)_4 + M$	$3.3 \cdot 10^{-28} t_g^{14}$	[43]
14	$H_3O^+(H_2O)_4 + H_2O + M \leftrightarrow H_3O^+(H_2O)_5 + M$	$4.0 \cdot 10^{-29} t_g^{15.3}$	[43]
15	$H_3O^+(H_2O)_5 + H_2O + M \leftrightarrow H_3O^+(H_2O)_6 + M$	$4.5 \cdot 10^{-30} t_g^{16}$	[43]
16	$H_3O^+(H_2O)_{n-1} + H_2O + M \leftrightarrow H_3O^+(H_2O)_n + M$	$1.5 \cdot 10^{-24-0.915n} t_g^{16}$	Наст. раб. ^а
17	$NO^+ + H_2O + M \leftrightarrow NO^+(H_2O) + M$	$2.0 \cdot 10^{-28} t_g^4$	[43]
18	$NO^+(H_2O) + H_2O + M \leftrightarrow NO^+(H_2O)_2 + M$	$1.13 \cdot 10^{-29} e^{-10.56(\theta_g-1)}$	Наст. раб. ^б
19	$NO^+(H_2O)_2 + H_2O + M \leftrightarrow NO^+(H_2O)_3 + M$	$4.84 \cdot 10^{-28} e^{-14.94(\theta_g-1)}$	Наст. раб. ^б
20	$NO^+(H_2O)_3 + H_2O + M \leftrightarrow NO^+(H_2O)_4 + M$	$1.11 \cdot 10^{-28} e^{-17.13(\theta_g-1)}$	Наст. раб. ^б
21	$NO_2^+ + H_2O + M \leftrightarrow NO_2^+(H_2O) + M$	$k_f = 5 \cdot 10^{-28}$ $k_r = 5.0 \cdot 10^{-15}$	[55] [55]
22	$NO_2^+(H_2O) + H_2O + M \leftrightarrow NO_2^+(H_2O)_2 + M$	$2 \cdot 10^{-27}$	[55]

^аФормула получена путем аппроксимации констант скорости для $n = 3-6$ при $T = 300$ К с температурной зависимостью для $n = 6$. ^бПо данным работ [52-54].

Влиянием паров воды, чья относительная концентрация в расчетах не превышала 1.5%, на подвижности пренебрегалось. В формулах (9) и (10) μ_{N_2} — подвижность ионов в чистом N_2 и μ_{O_2} — в чистом O_2 , n_{N_2} — концентрация молекул N_2 и n_{O_2} — мо-

лекул O_2 в смеси азота и кислорода, M_{ig} — приведенная масса иона с массой m_i и нейтральных частиц газа с массой m_g в атомных единицах массы: $M_{ig} = m_i m_g / (m_i + m_g)$, α — поляризуемость в атомных единицах. Из (10) получаем связь подвиж-

Таблица 10. Термодинамические данные трехтельных процессов во влажном воздухе с участием положительных ионов (ΔH_i в кДж/моль, ΔS_i в Дж/(моль·К); в скобках указаны предложенные в настоящей работе значения)

Процесс	$-\Delta H_i$	$-\Delta S_i$	Источник
$N_2^+ + N_2 + M \leftrightarrow N_4^+ + M$	98.7	81.6	[43]
$O_2^+ + O_2 + M \leftrightarrow O_4^+ + M$	39.7	82.8	[43]
$O_2^+ + N_2 + M \leftrightarrow O_2^+(N_2) + M$	22.6	72.8 (52.86)	[43]
$NO^+ + N_2 + M \leftrightarrow NO^+(N_2) + M$	21.3	79.1	[43]
$NO^+ + O_2 + M \leftrightarrow NO^+(O_2) + M$	14.2	68.2	[43]
$N^+ + N_2 + M \leftrightarrow N_3^+ + M$	303.8	113.0	[43]
$O_2^+ + H_2O + M \leftrightarrow O_2^+(H_2O) + M$	66.9	74.9	[43]
$H_2O^+ + N_2 + M \leftrightarrow H_2O^+(N_2) + M$	22.2	75.3	[43]
$H_3O^+ + H_2O + M \leftrightarrow H_3O^+(H_2O) + M$	134.4	110.5	[2, 56]
$H_3O^+(H_2O) + H_2O + M \leftrightarrow H_3O^+(H_2O)_2 + M$	87.5	100.9 (116.0)	[57]
$H_3O^+(H_2O)_2 + H_2O + M \leftrightarrow H_3O^+(H_2O)_3 + M$	75.36 (73.17)	116.81	[57]
$H_3O^+(H_2O)_3 + H_2O + M \leftrightarrow H_3O^+(H_2O)_4 + M$	53.59 (63.39)	99.65	[57]
$H_3O^+(H_2O)_4 + H_2O + M \leftrightarrow H_3O^+(H_2O)_5 + M$	51.08	112.62	[57]
$H_3O^+(H_2O)_5 + H_2O + M \leftrightarrow H_3O^+(H_2O)_6 + M$	44.38	105.09	[57]
$H_3O^+(H_2O)_6 + H_2O + M \leftrightarrow H_3O^+(H_2O)_7 + M$	41.87	108.02	[57]
$H_3O^+(H_2O)_7 + H_2O + M \leftrightarrow H_3O^+(H_2O)_8 + M$	42.71	119.74	[57]
$H_3O^+(H_2O)_8 + H_2O + M \leftrightarrow H_3O^+(H_2O)_9 + M$	42.71	128.53	[57]
$H_3O^+(H_2O)_9 + H_2O + M \leftrightarrow H_3O^+(H_2O)_{10} + M$	38.94	112.71	[58]
$H_3O^+(H_2O)_{10} + H_2O + M \leftrightarrow H_3O^+(H_2O)_{11} + M$	41.16	140.76	[58]
$H_3O^+(H_2O)_{11} + H_2O + M \leftrightarrow H_3O^+(H_2O)_{12} + M$	43.12	158.76	[58]
$NO^+ + H_2O + M \leftrightarrow NO^+(H_2O) + M$	77.4	96.2	[43]
$NO^+(H_2O) + H_2O + M \leftrightarrow NO^+(H_2O)_2 + M$	65.0	85.0	[52]
$NO^+(H_2O)_2 + H_2O + M \leftrightarrow NO^+(H_2O)_3 + M$	64.0	120.0	[52]
$NO^+(H_2O)_3 + H_2O + M \leftrightarrow NO^+(H_2O)_4 + M$	45.0	80.0	[52]

ностей ионов 1 и 2 в одном и том же газе:

$$\mu_2 \sqrt{M_{2g}} = \mu_1 \sqrt{M_{1g}}. \tag{11}$$

В табл. 14 приведены используемые в настоящей работе подвижности электронов и ионов в воздухе при атмосферном давлении.

Коэффициенты ион-ионной рекомбинации в пределе высоких давлений рассчитывались согласно теории Ланжевена через подвижности пар рекомбинирующих ионов:

$$\beta_{12,H} = 4\pi e (\mu_1 + \mu_2), \tag{12}$$

а в пределе низких давлений задавалась следующая константа трехтельной рекомбинации [41] (отметим, что подвижности обратно пропорциональны давлению):

$$\beta_{12,L} = 2 \cdot 10^{-25} (T/300)^{5/2} \text{ см}^6/\text{с}. \tag{13}$$

Коэффициент рекомбинации при заданном давлении рассчитывался, как для трехтельных процессов с фактором «уширения», равным единице:

$$\beta_{12} = \frac{\beta_{12,H} \beta_{12,L} N}{\beta_{12,H} + \beta_{12,L} N} + \beta_0. \tag{14}$$

Здесь величина

$$\beta_0 = 0.95 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$$

при низких давлениях порядка 1 Торр приводит к значению $\beta_{12} = 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$, которое используется во многих работах (см., например, [41, 71–73]).

В табл. 15 приведены коэффициенты ион-ионной рекомбинации гидратированных ионов

Таблица 11. Процессы с участием отрицательных ионов ($\theta_g = T/300$, $t_g = 1/\theta_g$; k_f — константа скорости прямого процесса, k_r — обратного)

№	Процесс	Константа скорости, см ³ /с или см ⁶ /с	Источник
1	$O_2^- + N_2 \rightarrow O_2 + N_2 + e$	$1.9 \cdot 10^{-12} \theta_g e^{-4990/T}$	[41]
2	$O_2^- + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + e$	$2.7 \cdot 10^{-10} \theta_g e^{-5590/T}$	[41]
3	$O_2^- + O_2 + M \rightarrow O_4^- + M$, $M = N_2, O_2$	$3.5 \cdot 10^{-31} t_g$	[41]
4	$O_4^- + M \rightarrow O_2^- + O_2 + M$, $M = N_2, O_2$	$10^{-10} e^{-1044/T}$	[41]
5	$O_4^- + O_2 \rightarrow O_2^- + 2O_2$	$1.6 \cdot 10^{-14}$	[59]
6	$O_4^- + H_2O \rightarrow O_2^-(H_2O) + O_2$	$1.5 \cdot 10^{-9}$	[59]
7	$O_2^- + H_2O + O_2 \rightarrow O_2^-(H_2O) + O_2$	$1.6 \cdot 10^{-28}$	[59]
8	$O_2^-(H_2O) + H_2O + O_2 \leftrightarrow O_2^-(H_2O)_2 + O_2$	$k_{f,1} = 5.4 \cdot 10^{-28} \text{ см}^6/\text{с}$ $k_{r,1} = 1.1 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$	[59]
9	$O_2^-(H_2O)_2 + H_2O + O_2 \leftrightarrow O_2^-(H_2O)_3 + O_2$	$k_{f,2} = 2.1 \cdot 10^{-28} \text{ см}^6/\text{с}$ $k_{r,2} = 3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$	[42, 59]
10	$O_2^-(H_2O)_3 + H_2O + O_2 \leftrightarrow O_2^-(H_2O)_4 + O_2$	$k_{f,3} = 1.0 \cdot 10^{-28} \text{ см}^6/\text{с}$ $k_{r,3} = 1.2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$	[42]
11	$O_2^-(H_2O)_4 + H_2O + O_2 \leftrightarrow O_2^-(H_2O)_5 + O_2$	$k_{f,4} = 5.0 \cdot 10^{-29} \text{ см}^6/\text{с}$ $k_{r,4} = 4.5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$	[42]

$H_3O^+(H_2O)_{n=1,6}$ и $O_2^-(H_2O)_{k=1-6}$. При дальнейшем росте числа молекул H_2O в комплексных ионах коэффициенты рекомбинации практически не меняются. Из табл. 15 видно, что коэффициенты рекомбинации при атмосферном давлении близки к $3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{с}$, что хорошо согласуется с выводами работы [29] (см. также [74]).

4. ТЕСТИРОВАНИЕ МОДЕЛИ

С целью тестирования модели были проведены расчеты системы нестационарных уравнений баланса числа электронов и 55 ионов для условий экспериментов [75]. В этой работе были измерены временные зависимости концентраций электронов и ионов при ионизации газовой смеси $H_2O : O_2 : N_2 = 0.174 : 2.92 : 96.9$ при давлении 420 Па и температуре 380 К импульсом пучка электронов длительностью 1.3 мс. Измерения проводились с момента начала импульса и до 5 мс. Результаты расчетов, проведенных с использованием набора констант скоростей из работы [43], представлены на рис. 2. (Отметим, что в работе [43] при вычислении $A = n_{st}^{-1} \exp(\Delta S/R)$ и $B = -\Delta H/R$ величины ΔS и ΔHT из табл. II в этой работе увеличены примерно на $(3/2)RT$ по абсолютной величине с $T = 300 \text{ К}$.

Это при комнатной температуре не приводит к изменению константы скорости обратной реакции, но при отличных от комнатной температурах может приводить к заметному отличию.) Сравнение данных, представленных на рис. 2, с результатами эксперимента [75] (рис. 1 в работе [76]) показывает, что

- относительная концентрация ионов O_2^+ в эксперименте уменьшается ниже 1% к 2 мс, в расчете — только к 5 мс;
- относительная концентрация ионов N_2^+ в эксперименте уменьшается медленнее, чем в расчете (к 2 мс до 1%);
- относительная концентрация ионов H_3O^+ в эксперименте имеет вид, как в расчете;
- относительная концентрация ионов NO^+ в эксперименте до 2 мс имеет немонотонный вид, потом близка к расчету;
- относительная концентрация ионов $NO^+(H_2O)$ в эксперименте к 5 мс составляет 5%, в расчете — 0;
- относительная концентрация ионов $H_3O^+(H_2O)$ в эксперименте к 5 мс составляет 12%, в расчете — 6%;
- относительная концентрация ионов $H_3O^+(H_2O)_2$ в эксперименте к 5 мс составляет 70%, в расчете — 88%;

Таблица 12. Термодинамические данные для ион-молекулярных процессов $O_2^-(H_2O)_{n-1} + H_2O \leftarrow O_2^-(H_2O)_n + H_2O$ при $T = 298.15$ К, $p = 1$ бар из [51] для $n = 1-3$ и из [60] для $n = 4-12$, а также константы скорости в пределе низких давлений, использованные в настоящей работе ($k_{n,L} = k_{2,L}/(n-1)^{3/2}$ при $n \geq 6$). В скобках приведены скорректированные значения изменения энтропии для получения приведенных в табл. 11 констант скорости обратных процессов при давлении 1 Торр

n	$-\Delta S_{n-1,n}^0$, Дж/(моль·К)	$-\Delta H_{n-1,n}^0$, кДж/моль	$k_{n,L}$, см ⁶ /с
1	84.15	77.04	$1.60 \cdot 10^{-28}$
2	105.09 (123.88)	72.01	$5.4 \cdot 10^{-28}$
3	118.07 (134.09)	64.48	$2.1 \cdot 10^{-28}$
4	129.8 (136.17)	59.8	$1.0 \cdot 10^{-28}$
5	131.8 (149.58)	58.8	$5.0 \cdot 10^{-29}$
6	169.5	53.1	$4.83 \cdot 10^{-29}$
7	124.7	43.5	$3.67 \cdot 10^{-29}$
8	146.6	67.9	$2.92 \cdot 10^{-29}$
9	149.8	54.4	$2.39 \cdot 10^{-29}$
10	138.0	46.8	$2.00 \cdot 10^{-29}$
11	140.6	47.25	$1.71 \cdot 10^{-29}$
12	115.0	47.7	$1.48 \cdot 10^{-29}$

— относительная концентрация ионов $H_3O^+(H_2O)_3$ в эксперименте к 5 мс составляет 4%, в расчете — 6%.

В работе [75] тоже были проведены расчеты эволюции относительных концентраций электронов и ионов в условиях их эксперимента. При этом длительность импульса пучка электронов полагалась равной нулю, а в качестве начальных значений задавались концентрации электронов и ионов, образующихся под действием пучка без учета их конверсии в течение импульса. Для получения согласия с экспериментом авторы [75] просто опустили процесс конверсии ионов $NO^+(H_2O)$ в $NO^+(H_2O)_2$. В настоящей работе мы изменили ряд констант скоростей прямых и обратных процессов, которые позволили получить хорошее согласие с экспериментом [75], что хорошо видно из рис. 3.

В условиях эксперимента [75] процессы электрон-ионной рекомбинации не успевали проявиться. Поэтому с целью их тестирования были проведены расчеты эволюции концентраций электронов и

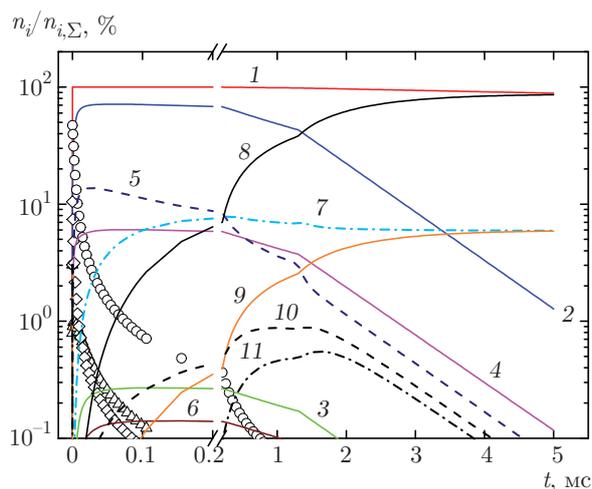


Рис. 2. Эволюция концентраций электронов и ионов в условиях эксперимента [75] ($P = 420$ Па, $T = 380$ К, $T_e = T$, $H_2O:O_2:N_2 = 0.174 : 2.92 : 96.9$, длительность импульса пучка $\tau_b = 1/3$ мс), рассчитанных с использованием набора констант процессов из работы [43]. Кривая 1 — концентрация электронов, 2 — ионов O_2^+ , 3 — O_4^+ , 4 — NO^+ , 5 — H_3O^+ , 6 — $H_3O^+(OH)$, 7 — $H_3O^+(H_2O)$, 8 — $H_3O^+(H_2O)_2$, 9 — $H_3O^+(H_2O)_3$, 10 — $NO^+(H_2O)$, 11 — $NO^+(H_2O)_2$, символы Δ — O^+ , \circ — N_2^+ , \diamond — N^+

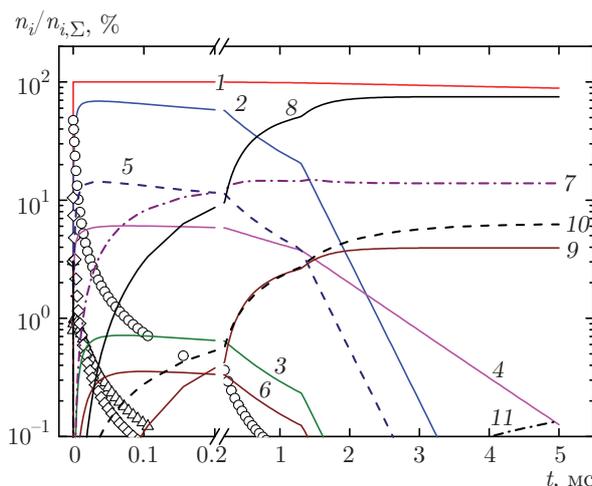


Рис. 3. Эволюция концентраций электронов и ионов в условиях эксперимента [75], рассчитанных с использованием набора констант процессов из настоящей работы. Обозначение кривых, как на рис. 2

ионов в условиях эксперимента [40], где они играют важную роль. В этой работе исследовался несамостоятельный разряд в азоте с небольшими добавками кислорода (до 0.3%) при неконтролируемом содержании паров воды до 700 ppm. Было установлено, что плотность тока разряда практически не зависит от концентрации O_2 .

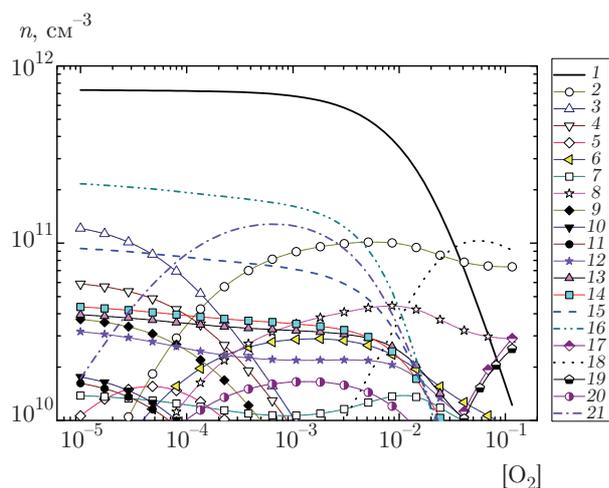


Рис. 4. Установившиеся концентрации электронов и ионов в условиях эксперимента [40] ($P = 1$ атм, $T = 300$ К, $E/N = 1.4 \cdot 10^{-16}$ В/см²) в зависимости от доли кислорода в смеси $O_2:N_2$ при $[H_2O]=10$ ppm. Кривая 1 — концентрация электронов, 2 — ионов O_4^+ , 3 — N_3^+ , 4 — N_4^+ , 5 — $O_2^+(N_2)$, 6 — NO_2^+ , 7 — $H_3O^+(OH)$, 8 — $O_2^+(H_2O)$, 9 — $H_2O^+(N_2)$, 10 — H_2NO^+ , 11 — $H_2NO^+(H_2O)$, 12 — H_3O^+ , 13 — $H_3O^+(H_2O)$, 14 — $H_3O^+(H_2O)_2$, 15 — $H_3O^+(H_2O)_3$, 16 — $H_3O^+(H_2O)_4$, 17 — O_4^- , 18 — O_2^- , 19 — $O_2^-(H_2O)$, 20 — $NO_2^+(H_2O)$, 21 — $NO_2^+(H_2O)_2$

При изменении доли кислорода в азоте происходит изменение ионного состава, что может привести к изменению установившейся концентрации электронов и, следовательно, к изменению плотности тока несамостоятельного разряда. Именно поиск данного эффекта был целью работы [40]. На рис. 4 приведены временные зависимости концентрации электронов и ионов в условиях эксперимента [40] при малом содержании паров воды, при скорости ионизации $8 \cdot 10^{16}$ см⁻³/с и приложенном к разрядному промежутку напряжении, равном 4 кВ. С учетом катодного падения потенциала для приведенной напряженности электрического поля имеем $E/N \approx 14$ Тд.

Из рис. 4 видно, что при малой доле молекул кислорода основными ионами являются ионы N_3^+ , N_4^+ и гидратированные комплексы $H_3O^+(H_2O)_{1-4}$. По мере роста содержания кислорода концентрации ионов N_3^+ и N_4^+ уменьшаются и концентрации ионов O_4^+ , $NO_2^+(H_2O)_2$ увеличиваются. При достижении относительной концентрацией молекул кислорода значения, равного 0.01, происходит резкое уменьшение концентрации электронов и рост концентрации отрицательных ионов O_2^- .

При увеличении содержания паров воды до 100 ppm (см. рис. 5) происходит заметное уменьше-

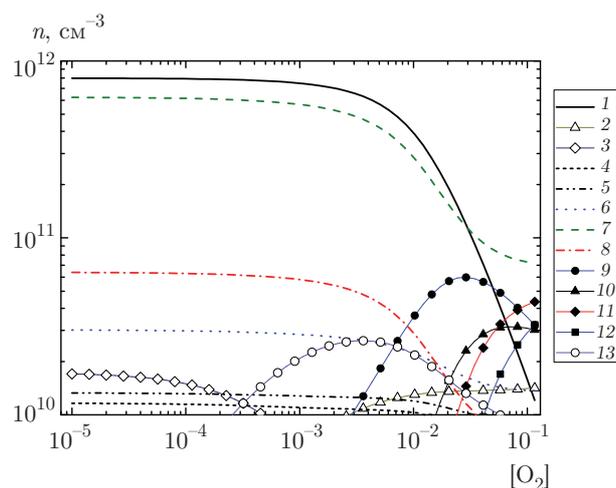


Рис. 5. Установившиеся концентрации электронов и ионов в условиях эксперимента [40] в зависимости от относительной доли кислорода в смеси $O_2:N_2$ при $[H_2O]=100$ ppm. Кривая 1 — концентрация электронов, 2 — ионов O_4^+ , 3 — N_3^+ , 4 — $H_3O^+(H_2O)$, 5 — $H_3O^+(H_2O)_2$, 6 — $H_3O^+(H_2O)_3$, 7 — $H_3O^+(H_2O)_4$, 8 — $H_3O^+(H_2O)_5$, 9 — O_2^- , 10 — $O_2^-(H_2O)$, 11 — $O_2^-(H_2O)_2$, 12 — $O_2^-(H_2O)_3$, 13 — $NO_2^+(H_2O)_2$

ние разнообразия типов ионов. Из рис. 5 видно, как по мере роста доли молекул кислорода происходит смена типа основных отрицательных ионов с O_2^- до $O_2^-(H_2O)_2$ при $[O_2] = 0.1$. При увеличении содержания воды до 1000 ppm, как видно из рис. 6, в плазме несамостоятельного разряда основными ионами обоих знаков становятся гидратированные комплексные ионы, а разнообразие типов ионов еще больше уменьшается.

На рис. 7 и 8 приведены графики эволюции концентрации основных ионов в несамостоятельном разряде в условиях эксперимента [40] при содержании паров воды, равном 10 ppm и 500 ppm. Снова видно большое разнообразие типов ионов при малом содержании воды и заметно меньшее число основных ионов при более высоком. Из рис. 7 и 8 видно, что концентрации электронов и ионов выходят на стационарный уровень примерно к 10 мкс.

Расчеты с помощью программы BOLSIG+ [39] с сечениями из [68] для смеси $O_2 : N_2 = 0.3 : 99.7$ при $E/N = 14$ Тд дали следующие значения скорости дрейфа электронов: $v_{e,dr} = 2.3 \cdot 10^6$ см/с, и константы скорости диссоциативного прилипания: $k_{d,a} = 1.4 \cdot 10^{-33}$ см³/с, т. е. диссоциативным прилипанием в условиях эксперимента [40] можно пренебречь. В эксперименте была измерена плотность тока разряда на 100 мкс горения разряда: $j_d = 0.3$ А/см², и

Таблица 13. Константы скорости (см³/с) двухтельных ион-молекулярных процессов с участием положительных ионов во влажном воздухе

№	Процесс	Константа скорости	Источник
1	$N^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + N$	$2.8 \cdot 10^{-10}$	[41]
2	$\rightarrow NO^+ + O$	$2.5 \cdot 10^{-10}$	[41]
3	$\rightarrow O^+ + NO$	$2.8 \cdot 10^{-11}$	[41]
4	$O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N$	$3 \cdot 10^{-12} e^{-0.00311 T}$	[41]
5	$O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O$	$3.3 \cdot 10^{-11} e^{-0.00169 T}$	[41]
6	$N_2^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + N_2$	$6 \cdot 10^{-11} t_g^{0.5}$	[41]
7	$O_2^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + NO$	10^{-17}	[41]
8	$N_3^+ + O_2 \rightarrow NO^+ + O + N_2$	$5.8 \cdot 10^{-11} t_g \delta_{NO^+}^a$	[61]
9	$\rightarrow NO_2^+ + N_2$	$5.8 \cdot 10^{-11} t_g (1 - \delta_{NO^+})$	[61]
10	$N_4^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2N_2$	$2.5 \cdot 10^{-10}$	[41]
11	$O_4^+ + N_2 \rightarrow O_2^+ N_2 + O_2$	$4.61 \cdot 10^{-12} t_g^{-2.5} e^{-2650/T}$	[41]
12	$O_2^+ N_2 + O_2 \rightarrow O_4^+ + N_2$	$6.4 \cdot 10^{-10}$	[43]
13	$N_2^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + N_2$	$1.8 \cdot 10^{-9}$	[43]
14	$\rightarrow N_2H^+ + OH$	$5.3 \cdot 10^{-10}$	[43]
15	$N^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + N$	$2.9 \cdot 10^{-9} t_g^{0.52}$	[43]
16	$O^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + O$	$2.6 \cdot 10^{-9}$	[43]
17	$H_2O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + H_2O$	$4.1 \cdot 10^{-10}$	[43]
18	$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH$	$1.7 \cdot 10^{-9}$	[43]
19	$OH^+ + N_2 \rightarrow N_2H^+ + O$	$2.9 \cdot 10^{-10}$	[43]
20	$OH^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + OH$	$5.9 \cdot 10^{-10}$	[43]
21	$OH^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + O$	$2.8 \cdot 10^{-9}$	[43]
22	$N_4^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + 2N_2$	$2.4 \cdot 10^{-9}$	[43]
23	$N_3^+ + H_2O \rightarrow H_2NO^+ + N_2$	k_{23}^b	[62]
24	$O_4^+ + H_2O \rightarrow O_2^+ (H_2O) + O_2$	$1.7 \cdot 10^{-9}$	[43]
25	$O_2^+ (N_2) + H_2O \rightarrow O_2^+ (H_2O) + N_2$	$2.2 \cdot 10^{-9}$	[43]
26	$H_2O^+ (N_2) + H_2O \rightarrow H_3O^+ + N_2 + OH$	$2.6 \cdot 10^{-9} (1 - 0.6t_g^7)$	[43]
27	$\rightarrow H_3O^+ (OH) + N_2$	$2.6 \cdot 10^{-9} 0.6t_g^7$	[43]
28	$O_2^+ (H_2O) + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH + O_2$	$1.3 \cdot 10^{-9}$	[43]
29	$N_2H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + N_2$	$2.6 \cdot 10^{-9}$	[43]
30	$NO^+ (N_2) + H_2O \rightarrow NO^+ (H_2O) + N_2$	$2.2 \cdot 10^{-9}$	[43]
31	$NO^+ (O_2) + H_2O \rightarrow NO^+ (H_2O) + O_2$	$2.2 \cdot 10^{-9}$	[43]
32	$H_2NO^+ + H_2O \rightarrow \text{продукты}^c$	$2.3 \cdot 10^{-9}$	[43]
33	$H_2NO^+ (H_2O) + H_2O \rightarrow H_3O^+ + \text{продукты}$	$2.3 \cdot 10^{-9}$	[43]
34	$NO^+ (H_2O)_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ (H_2O)_2 + HNO_2$	$7.5 \cdot 10^{-11}$	[43]
35	$H^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + H$	$6.9 \cdot 10^{-9} t_g^{1/2}$	[63]
36	$H_2^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + H_2$	$3.9 \cdot 10^{-9} t_g^{1/2}$	[63]
37	$NO_2^+ (H_2O)_2 + H_2O \rightarrow HO_3^+ (H_2O) + HNO_3$	10^{-10}	[55]

^aДоля процесса с образованием ионов NO⁺, измеренная в [61] в диапазоне T = 180–540 K, хорошо аппроксимируется зависимостью $\delta_{NO^+} = 0.099e^{1.33T/300}$ для T = 64–520 K и $\delta_{NO^+} = 1$ при T > 520 K. ^bКонстанта скорости этого процесса определялась по формуле

$$k_{23} = \frac{2.8 \cdot 10^{-9} (0.4 + 0.6\sqrt{t_g})}{1 + 0.81 (T/300)^{4.6} / (T/2600 + P_{[bar]})},$$

предложенной в работе [62]. ^cВ работе [43] отмечается, что ион H₃O⁺ в продуктах реакции отсутствует, поэтому в настоящей работе полагается, что реакция приводит к производству ионов H₂NO⁺(H₂O).

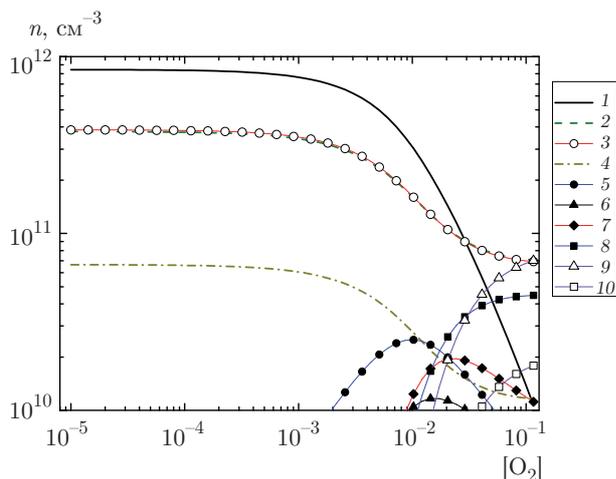


Рис. 6. Установившиеся концентрации электронов и ионов в условиях эксперимента [40] в зависимости от доли кислорода в смеси $O_2:N_2$ при $[H_2O]=1000$ ppm. Кривая 1 — концентрация электронов, 2 — ионов $H_3O^+(H_2O)_4$, 3 — $H_3O^+(H_2O)_5$, 4 — $H_3O^+(H_2O)_6$, 5 — O_2^- , 6 — $O_2^-(H_2O)$, 7 — $O_2^-(H_2O)_2$, 8 — $O_2^-(H_2O)_3$, 9 — $O_2^-(H_2O)_4$, 10 — $O_2^-(H_2O)_5$

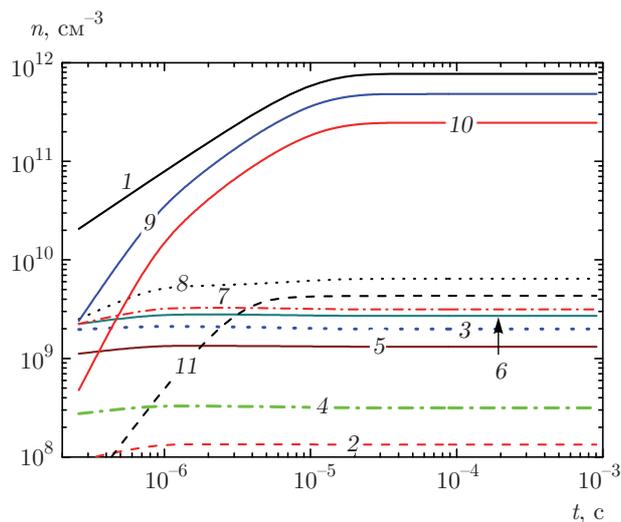


Рис. 8. Эволюция концентрации электронов и ионов в условиях эксперимента [40] в смеси $O_2:N_2 = 0.001 : 0.999$ при $[H_2O]=500$ ppm. Кривая 1 — концентрация электронов, 2 — ионов NO_2^+ , 3 — $H_3O^+(OH)$, 4 — $O_2^+(H_2O)$, 5 — H_3O^+ , 6 — $H_3O^+(H_2O)$, 7 — $H_3O^+(H_2O)_2$, 8 — $H_3O^+(H_2O)_3$, 9 — $H_3O^+(H_2O)_4$, 10 — $H_3O^+(H_2O)_5$, 11 — O_2^-

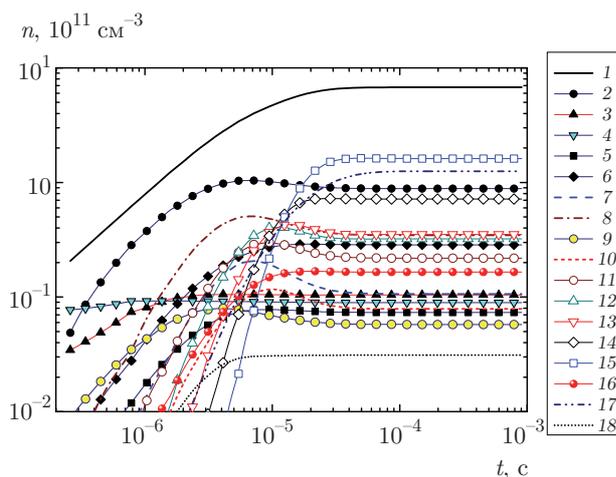


Рис. 7. Эволюция концентрации электронов и ионов в условиях эксперимента [40] в смеси $O_2:N_2 = 0.001 : 0.999$ при $[H_2O]=10$ ppm. Кривая 1 — концентрация электронов, 2 — ионов O_4^+ , 3 — N_3^+ , 4 — N_4^+ , 5 — NO^+ , 6 — NO_2^+ , 7 — $H_3O^+(OH)$, 8 — $O_2^+(H_2O)$, 9 — $H_2O^+(N_2)$, 10 — $NO^+(H_2O)$, 11 — H_3O^+ , 12 — $H_3O^+(H_2O)$, 13 — $H_3O^+(H_2O)_2$, 14 — $H_3O^+(H_2O)_3$, 15 — $H_3O^+(H_2O)_4$, 16 — $NO_2^+(H_2O)$, 17 — $NO_2^+(H_2O)_2$, 18 — O_2^-

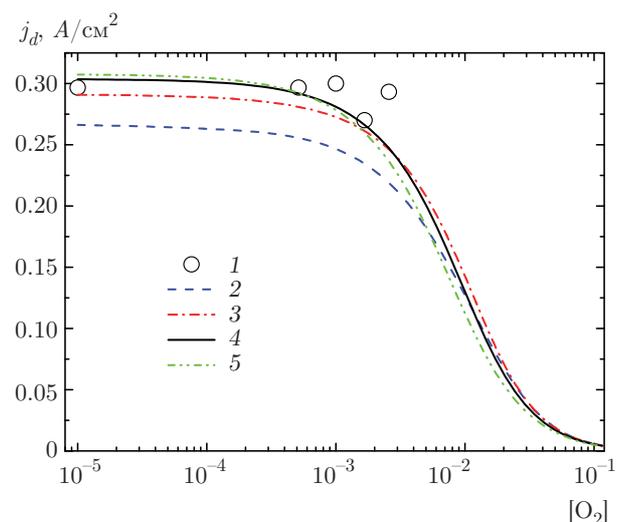


Рис. 9. Плотность тока разряда в условиях эксперимента [40]: $P = 1$ атм, $T = 300$ К, $E/N = 1.4 \cdot 10^{-16}$ В/см². Кривая 1 — эксперимент [40], 2 — расчет при $[H_2O]=10$ ppm, 3 — 100 ppm, 4 — 500 ppm, 5 — 1000 ppm

она слабо зависела от содержания кислорода в азоте в диапазоне от 0 до 0.3%. На рис. 9 приведены зависимости плотности тока разряда, определенные в эксперименте [40] и найденные в расчете при содержании паров воды 10, 100, 500 и 1000 ppm. Вид-

но, что увеличение содержания паров воды от 10 до 100 ppm приводит к увеличению плотности тока разряда примерно на 20%, а при дальнейшем увеличении содержания до 1000 ppm плотность тока практически не меняется. Из рис. 9 также видно хорошее согласие результатов расчета с данными экспери-

Таблица 14. Коэффициенты ион-ионной рекомбинации во влажном воздухе ионов $H_3O^+(H_2O)_n$ и $O_2^-(H_2O)_k$ (в $10^{-6} \text{ см}^3/\text{с}$)

$k \setminus n$	0	1	2	3	4	5	6
0	2.80	2.72	2.69	2.70	2.66	2.65	2.64
1	2.84	2.76	2.74	2.74	2.71	2.70	2.69
2	2.82	2.74	2.72	2.72	2.69	2.68	2.67
3	2.81	2.73	2.70	2.71	2.67	2.66	2.66
4	2.80	2.72	2.69	2.70	2.66	2.65	2.65
5	2.80	2.71	2.68	2.69	2.65	2.64	2.64
6	2.79	2.71	2.68	2.69	2.65	2.64	2.63

мента [40]. Отметим, что согласие результатов эксперимента и расчета достигнуто без какого-либо дополнительного изменения констант скоростей ионно-молекулярных процессов.

5. ИОННЫЙ СОСТАВ ПЛАЗМЫ ВО ВЛАЖНОМ ВОЗДУХЕ

Изучим влияние содержания паров воды в воздухе на ионный состав плазмы, создаваемой пучком быстрых электронов. На рис. 10 приведены графики эволюции концентрации электронов и основных ионов в воздухе при содержании 1.5% воды при скорости ионизации $10^{16} \text{ см}^{-3}/\text{с}$, атмосферном давлении и температуре газа 300 К. Полагаем, что плазма находится в области с нулевой напряженностью электрического поля, поэтому температуру электронов в молекулярном газе можно считать равной газовой. Эволюция состава плазмы исследовалась путем численного решения системы из 56 нестационарных уравнений баланса числа заряженных частиц плазмы методом Рунге–Кутты четвертого порядка точности. Из рис. 10 видно, что концентрация электронов более чем на два порядка меньше концентрации основных ионов и на времена, приведенных на рис. 10, практически не изменяется (характерное время установления концентрации электронов определяется обратной частотой прилипания, равной 13 нс для условий рис. 10). Из рис. 10 видно, что концентрация основных ионов устанавливается к 10 мкс, а основными ионами являются ионы $H_3O^+(H_2O)_6$, $O_2^-(H_2O)_5$, $H_3O^+(H_2O)_7$ и $O_2^-(H_2O)_8$. Концентрации остальных ионов меньше на порядок и более.

На рис. 11 и 12 представлены зависимости установившихся концентраций отрицательных и положительных гидратированных ионов, приведенные к суммарной концентрации положительных ионов (которая с большой точностью равна концентрации отрицательных ионов в исследованном в на-

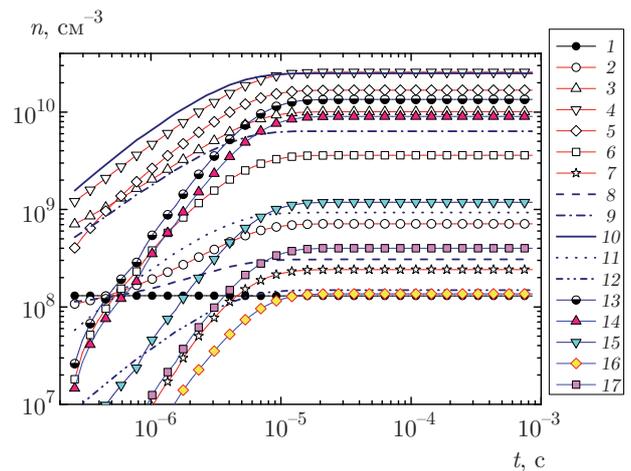


Рис. 10. Эволюция концентраций электронов и ионов во влажном воздухе ($O_2:N_2 = 20 : 80$) при относительной влажности $\delta_{H_2O} = 1.5\%$, $P = 1 \text{ атм}$, $T = 300 \text{ К}$, $T_e = T$, $Q_{ion} = 10^{16} \text{ см}^{-3}/\text{с}$. Кривая 1 — концентрация электронов, 2 — ионов $H_3O^+(H_2O)_4$, 3 — $H_3O^+(H_2O)_5$, 4 — $H_3O^+(H_2O)_6$, 5 — $H_3O^+(H_2O)_7$, 6 — $H_3O^+(H_2O)_8$, 7 — $H_3O^+(H_2O)_9$, 8 — $O_2^-(H_2O)_3$, 9 — $O_2^-(H_2O)_4$, 10 — $O_2^-(H_2O)_5$, 11 — $O_2^-(H_2O)_6$, 12 — $O_2^-(H_2O)_7$, 13 — $O_2^-(H_2O)_8$, 14 — $O_2^-(H_2O)_9$, 15 — $O_2^-(H_2O)_{10}$, 16 — $O_2^-(H_2O)_{11}$, 17 — $O_2^-(H_2O)_{12}$

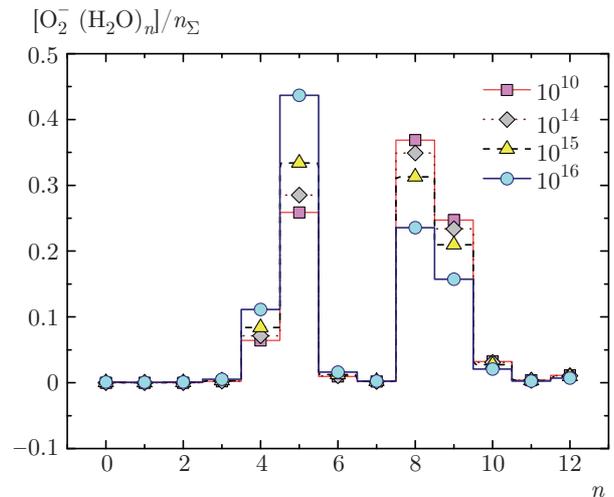


Рис. 11. Приведенные к суммарной концентрации всех отрицательных ионов n_{Σ} концентрации ионов $O_2^-(H_2O)_n$ как функции числа молекул воды n в ионном комплексе при $[H_2O] = 1.5\%$ для скоростей ионизации $Q_{ion} = 10^{10}, 10^{14}, 10^{15}, 10^{16} \text{ см}^{-3}/\text{с}$

жительных гидратированных ионов, приведенные к суммарной концентрации положительных ионов (которая с большой точностью равна концентрации отрицательных ионов в исследованном в на-

Таблица 15. Подвижности электронов и ионов в сухом воздухе при температуре $T = 300$ К и давлении 1 атм

№	Ион	μ , см ² /В·с	Источник
1	e	$1.7 \cdot 10^4$ ($E/N = 10^{-4}$ Тд)	[68]
2	O ₂ ⁺	2.51	[43]
3	O ⁺	2.94	[43]
4	N ₂ ⁺	1.87	[43]
5	N ⁺	2.97	[43]
6	O ₄ ⁺	2.28	[43]
7	N ₃ ⁺	2.26	[43]
8	N ₄ ⁺	2.33	[43]
9	O ₂ ⁺ (N ₂)	2.30	По μ_8 из (11)
10	NO ⁺	2.65	[43]
11	NO ₂ ⁺	2.22	По μ_7 из (11)
12	NO ⁺ (N ₂)	2.32	По μ_8 из (11)
13	NO ⁺ (O ₂)	2.29	– ” –
14	H ₂ O ⁺	2.69	[43]
15	OH ⁺	2.91	По μ_3 из (11)
16	H ⁺	9.6	– ” –
17	H ₂ ⁺	6.90	– ” –
18	H ₃ O ⁺ (OH)	2.44	[69]
19	O ₂ ⁺ (H ₂ O)	2.50	[69]
20	H ₂ O ⁺ (N ₂)	2.46	[43]
21	H ₂ (NO ⁺)	2.61	По μ_{10} из (11)
22	H ₂ NO ⁺ (H ₂ O)	2.38	По μ_{10} из (11)
23	N ₂ H ⁺	2.68	[43]
24	H ₃ O ⁺	2.83	Из (9) и [69, 70]
25	H ₃ O ⁺ (H ₂ O)	2.36	Из (9) и [69, 70]
26	H ₃ O ⁺ (H ₂ O) ₂	2.22	Из (9) и [69, 70]
27–36	H ₃ O ⁺ (H ₂ O) _{$n=3,12$}	$0.809\mu_{26}\sqrt{1 + \frac{29}{19 + 18n}}$	(11)
37–40	NO ⁺ (H ₂ O) _{$n=1,4$}	$0.713\mu_{10}\sqrt{1 + \frac{29}{30 + 18n}}$	(11)
41, 42	NO ₂ ⁺ (H ₂ O) _{$n=1,2$}	$0.783\mu_{13}\sqrt{1 + \frac{29}{46 + 18n}}$	(11)
43	O ₂ ⁻	2.16	[70]
44	O ₄ ⁻	2.14	[69, 70]
43	O ₂ ⁻ (H ₂ O)	2.42	[69]
45–56	O ₂ ⁻ (H ₂ O) _{$n=2,12$}	$0.796\mu_{43}\sqrt{1 + \frac{29}{32 + 18n}}$	(11)

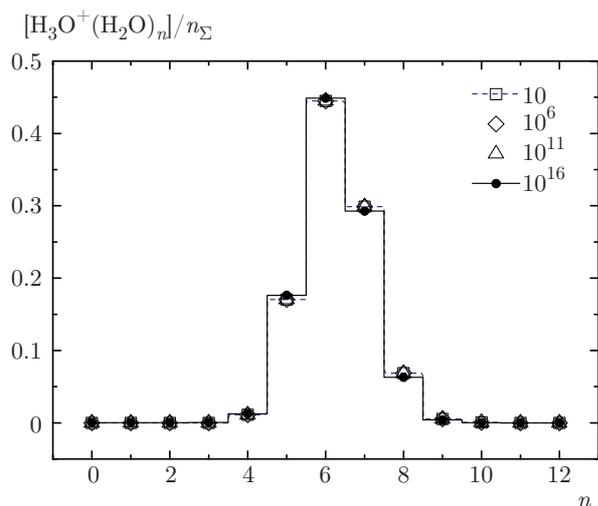


Рис. 12. Приведенные к суммарной концентрации всех положительных ионов n_{Σ} концентрации ионов $H_3O^+(H_2O)_n$ как функции числа молекул воды n в ионном комплексе при $[H_2O] = 1.5\%$ для скоростей ионизации $Q_{ion} = 10, 10^6, 10^{11}, 10^{16} \text{ см}^{-3}/\text{с}$

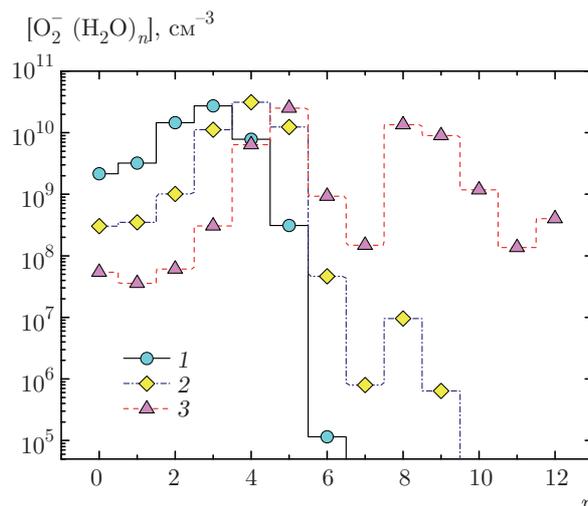


Рис. 13. Концентрации отрицательных ионов $O_2^-(H_2O)_n$ как функции числа молекул воды n в ионном комплексе при $Q_{ion} = 10^{16} \text{ см}^{-3}/\text{с}$ для $[H_2O] = 1.5\%$ (кривая 1), 0.15% (2), 0.015% (3)

стоящем разделе диапазоне параметров плазмы, где концентрация электронов пренебрежимо мала). Для определения стационарного состава плазмы методом итераций решались стационарные уравнения баланса. В качестве начального решения использовались концентрации положительных и отрицательных ионов, найденные методом прогонки для гидратированных ионов $H_3O^+(H_2O)_n$ ($n = 0, 1, \dots, 12$) и $O_2^-(H_2O)_n$ ($n = 0, 1, \dots, 12$). Из рис. 11 видно, что концентрация отрицательных ионов имеет два пика при $n = 5$ и $n = 8$, причем относительные концентрации слабо зависят от скорости ионизации газа. А приведенные концентрации положительных гидратированных ионов имеют только один пик и практически не зависят от скорости ионизации газа. Из рис. 11 и 12 видно, что известных в литературе данных для $n \leq 6$ для положительных и $n \leq 5$ для отрицательных гидратированных ионов недостаточно для описания ионного состава плазмы во влажном воздухе. Отметим, что предложенные в настоящей работе константы и термодинамические характеристики процессов для больших $n \geq 6$ требуют экспериментальной проверки.

На рис. 13 и 14 показаны изменения концентрации гидратированных ионов при скорости ионизации $10^{16} \text{ см}^{-3}/\text{с}$ при изменении содержания паров воды в воздухе. Видно, как при уменьшении доли паров воды пики сдвигаются в область малых комплексов и исчезает второй пик в распределении ионов $O_2^-(H_2O)_n$ по числу молекул воды в ионном

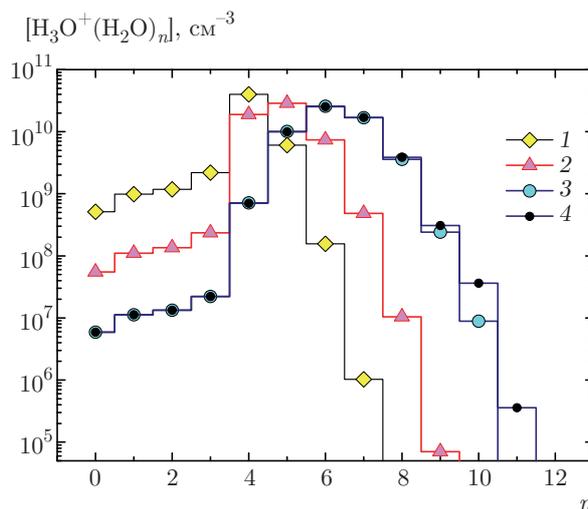


Рис. 14. Концентрации положительных ионов $H_3O^+(H_2O)_n$ как функции числа молекул воды n в ионном комплексе при $Q_{ion} = 10^{16} \text{ см}^{-3}/\text{с}$ для $[H_2O] = 1.5\%$ (кривая 1), 0.15% (2), 0.015% (3) и 1.5% с $k_{9.16} = k_{9.15}$ (4)

комплексе. Расчеты также показывают, что даже при 0.015% воды в воздухе основными являются гидратированные ионы $O_2^-(H_2O)_n$ и $H_3O^+(H_2O)_n$.

На рис. 14 также приведено распределение положительных гидратированных ионов по числу молекул воды в комплексе, полученное в расчетах с константой скорости в пределе низких давлений процессов 16 в табл. 9, равной константе скорости процесса

15 в этой же таблице, как предлагалось в работе [76]. Видно, что это приводит только к незначительному изменению концентрации ионов с $n > 9$. Это связано с тем, что при атмосферном давлении константа скорости конверсии гидратированных ионов в большей степени определяется константой в пределе высоких давлений.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе составлена кинетическая модель процессов с участием заряженных частиц плазмы во влажном воздухе при его ионизации пучком быстрых электронов. Модель включала более 600 процессов с участием электронов, 41 положительных и 14 отрицательных ионов. Константы скоростей процессов перезарядки и конверсии ионов, коэффициенты электрон-ионной рекомбинации, а также термодинамические параметры обратных реакций трехтельных процессов взяты из литературных данных и скорректированы для получения согласия с экспериментальными данными. Расширено число гидратированных ионов на основе H_3O^+ и O_2^- до комплексов, содержащих до 12 молекул воды. Коэффициенты ион-ионной рекомбинации при высоких давлениях рассчитывались согласно теории Ланжевена через подвижности пар рекомбинирующих ионов, при низких давлениях учитывалась трехтельная рекомбинация, а суммарный коэффициент рекомбинации рассчитывался как для трехтельных процессов с фактором «уширения», равным единице. Подвижности ионов брались из литературных данных, а в случае их отсутствия пересчитывались с помощью закона Бланка для подвижности в смеси газов и формулы Ланжевена через поляризуемости атомов и молекул нейтрального газа.

Показано, что основными ионами во влажном воздухе являются положительные и отрицательные гидратированные ионы. Например, при содержании 1.5% воды в воздухе это ионы $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_6$, $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_5$, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_7$ и $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_8$. Даже при уменьшении содержания воды до 0.015% основными ионами остаются гидратированные ионы. Созданная в настоящей работе кинетическая модель ионно-молекулярных процессов может быть использована для изучения экранирования во влажном воздухе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-12-10424).

ЛИТЕРАТУРА

1. N. S. Shuman, D. E. Hunton, and A. A. Viggiano, *Chem. Rev.* **115**, 4542 (2015).
2. A. V. Pavlov, *Surv. Geophys.* **35**, 259 (2014).
3. K. Nagato, Y. Matsui, T. Miyata, and T. Yamauchi, *Int. J. Mass Spectrometry* **248**, 142 (2006).
4. P. Bruggeman, F. Iza, D. Lauwers, and Y. A. Gonzalez, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 012003 (2010).
5. W. Van Gaens and A. Bogaerts, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 275201 (2013).
6. K. Nagato, C. S. Kim, M. Adachi, and K. Okuyama, *Aerosol Sci.* **36**, 1036 (2005).
7. A. G. Chmielewski and B. Han, *Top. Curr. Chem. (Z)* **374**:68 (2016).
8. S. Lapuerta, N. Béreard, N. Moncoffre, N. Millard-Pinard, H. Jaffrézic, D. Crusset, and D. Féron, *J. Nucl. Mat.* **375**, 80 (2008).
9. C. Mun, L. Cantrel, and C. Madic, *Nucl. Technol.* **156**, 332 (2006).
10. C. Mun, L. Cantrel, and C. Madic, *Nucl. Technol.* **164**, 245 (2008).
11. V. G. Vostrikov, V. D. Gavriluk, A. G. Krasnyukov et al., *Chemical and Petroleum Engineering* **37**, 308 (2001).
12. A. W. Castleman and K. H. Bowen, *J. Phys. Chem.* **100**, 12911 (1996).
13. H.-C. Chang, C.-C. Wu, and J.-L. Kuo, *Int. Rev. Phys. Chem.* **24**, 553 (2005).
14. K. Hansen, P. U. Andersson, and E. Uggerud, *J. Chem. Phys.* **131**, 124303 (2009).
15. И. П. Стаханов, *О физической природе шаровой молнии*, Энергоатомиздат, Москва (1985).
16. А. И. Егоров, С. И. Степанов, Г. Д. Шабанов, *УФН* **174**, 107 (2004).
17. И. Н. Дербенев, А. В. Филиппов, *ЖЭТФ* **148**, 391 (2015) [I. N. Derbenev and A. V. Filippov, *JETP* **121**, 340 (2015)].
18. В. П. Коновалов, Э. Е. Сон, *Химия плазмы № 14*, 194 (1987) [V. P. Konovalov and E. E. Son, *Chemistry of Plasma № 14*, 194 (1987) (in Russian)].
19. S. P. Slinker, A. W. Ali, and R. D. Taylor, *J. Appl. Phys.* **67**, 679 (1990).

20. A. V. Phelps and L. C. Pitchford, Report № 26, University of Colorado, Boulder, CO (1985).
21. Y. Itikawa, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35**, 31 (2006).
22. A. A. Ionin, I. V. Kochetov, A. P. Napartovich, and N. N. Yuryshv, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, R25 (2007).
23. Y. Itikawa, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **38**(1), 1 (2009).
24. M. Hayashi, in *Swarm Studies and Inelastic Electron-Molecule Collisions*, ed. by L. C. Pitchford, B. V. McKoy, A. Chutjian, and S. Trajmar, Springer-Verlag, New York (1987).
25. Y. Itikawa and N. Mason, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **34**, 1 (2005).
26. C. B. Opal, W. K. Peterson, and E. C. Beaty, *J. Chem. Phys.* **55**, 4100 (1971).
27. C. Willis and A. W. Boyd, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **8**, 71 (1976).
28. H. Mätzing, *Adv. Chem. Phys.* **80**, 315 (1991).
29. K. L. Schmitt, D. M. Murray, and T. S. Dibble, *Plasma Chem. Plasma Process.* **29**, 347 (2009).
30. R. F. Fernsler, S. P. Slinker, and S. G. Lambrakos, *J. Appl. Phys.* **104**, 063312 (2008).
31. В. П. Коновалов, *ЖТФ* **63**(3), 23 (1993).
32. A. I. Florescu-Mitchel and J. B. A. Mitchel, *Phys. Rep.* **430**, 277 (2006).
33. R. Johnsen, *J. Chem. Phys.* **98**, 5390 (1993).
34. R. A. Heppner, F. L. Walls, W. T. Armstrong, and G. H. Dunn, *Phys. Rev. A* **13**, 1000 (1976).
35. A. Neau, A. Al Khalili, S. Rosén et al., *J. Chem. Phys.* **113**, 1762 (2000).
36. M. B. Någård, J. B. C. Pettersson, A. M. Derkatch et al., *J. Chem. Phys.* **117**, 5264 (2002).
37. J. Öjekull, P. U. Andersson, M. B. Någård et al., *J. Chem. Phys.* **127**, 194301 (2007).
38. J. Öjekull, P. U. Andersson, J. B. C. Pettersson et al., *J. Chem. Phys.* **128**, 044311 (2008).
39. G. J. M. Hagelaar and L. C. Pitchford, *Plasma Sources Sci. Technol.* **14**, 722 (2005).
40. К. Б. Баиадзе, В. М. Вецко, Г. Б. Лопанцева и др., *Физика плазмы* **11**, 352 (1985).
41. I. A. Kossii, A. Yu. Kostinsky, A. A. Matveyev, and V. P. Silakov, *Plasma Source Sci. Technol.* **1**, 207 (1992).
42. M. L. Huertas, J. Fontan, and J. Gonzalez, *Atmos. Environ.* **12**, 2351 (1978).
43. L. W. Sieck, J. T. Herron, and D. S. Green, *Plasma Chem. Plasma Process.* **20**, 235 (2000).
44. J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**, 161 (1983).
45. R. G. Gilbert, K. Luther, and J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**, 169 (1983).
46. J. Troe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1560 (2005).
47. S. Hamon, T. Speck, J. B. A. Mitchell, B. Rowe, and J. Troe, *J. Chem. Phys.* **123**, 054303 (2005).
48. J. Troe and V. G. Ushakov, *J. Chem. Phys.* **135**, 054304 (2011).
49. J. Troe and V. G. Ushakov, *Z. Phys. Chem.* **228**, 1 (2014).
50. A. I. Maergoiz, E. E. Nikitin, and J. Troe, *Int. J. Mass Spectrom.* **280**, 42 (2009).
51. R. G. Keese and A. W. Castlemann, Jr., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **15**, 1011 (1986).
52. N. Eyet, N. S. Shuman, A. A. Viggiano et al., *J. Phys. Chem. A* **115**, 7582 (2011).
53. B. K. Chatterjee and R. Johnsen, *J. Chem. Phys.* **93**, 5681-4 (1990).
54. F. C. Fehsenfeld, M. Mosesman, and E. E. Ferguson, *J. Chem. Phys.* **55**, 2115 (1971).
55. F. C. Fehsenfeld, C. J. Howard, and A. L. Schmeltekopf, *J. Chem. Phys.* **63**, 2835 (1975).
56. M. Meot-Ner (Mautner), *Chem. Rev.* **105**, 213 (2005).
57. K. D. Froyd and E. R. Lovejoy, *J. Phys. Chem. A* **107**, 9800 (2003).
58. Z. Shi, J. V. Ford, S. Wei, and A. W. Castleman Jr., *J. Chem. Phys.* **99**, 8009 (1993).
59. J. D. Payzant and P. Kebarle, *J. Chem. Phys.* **56**, 3482 (1972).
60. N. Bork, T. Kurtén, M. B. Enghoff et al., *Atmos. Chem. Phys.* **11**, 7133 (2011).
61. K. Hiraoka, *J. Chem. Phys.* **91**, 6071 (1989).
62. S. Matsuoka and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **89**, 5663-9 (1988).
63. D. McElroy, C. Walsh, A. J. Markwick et al., *Astron. Astrophys.* **550**, A36 (2013).

64. S. Matsuoka, H. Nakamura, and T. Tamura, *J. Chem. Phys.* **79**, 825 (1983).
65. S. Popovic, A. J. Midey, S. Williams et al., *J. Chem. Phys.* **121**, 9481 (2004).
66. L. S. Sunderlin and R. R. Squires, *Chem. Phys. Lett.* **212**, 307 (1993).
67. Y. Cao, J.-H. Choi, B.-M. Haas, and M. Okumura, *J. Phys. Chem.* **98**, 12176 (1994).
68. S. Pancheshnyi, S. Biagi, M. C. Bordage et al., *J. Chem. Phys.* **398**, 148 (2012).
69. Б. М. Смирнов, *Комплексные ионы*, Наука, Москва (1983) [B. M. Smirnov, *Complex Ions*, Nauka, Moscow (1983)].
70. E. W. McDaniel and E. A. Mason, *The Mobility and Diffusion of Ions in Gases*, J. Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto (1973).
71. Y. Sakiyama, D. B. Graves, H.-W. Chang, T. Shimizu, and G. E. Morfill, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 425201 (2012).
72. W. V. Gaens and A. Bogaerts, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 275201 (2013).
73. D. X. Liu, P. Bruggeman, F. Iza, M. Z. Rong, and M. G. Kong, *Plasma Sources Sci. Technol.* **19**, 025018 (2010).
74. A. Franchin, S. Ehrhart, J. Leppä et al., *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **15**, 3667 (2015).
75. L. W. Sieck, T. J. Buckley, J. T. Herron, and D. S. Green, *Plasma Chem. Plasma Proces.* **21**, 441 (2001).
76. A. Tavant and M. A. Lieberman, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, 465201 (2016).