

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЛАЗМА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ И ЕЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДЛЯ ПРИЛОЖЕНИЙ

Ю.С. Акишев

Юрий Семенович Акишев

АО ГНЦ РФ ТРИНИТИ, ул. Пушкивых, влад. 12, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: akishev@triniti.ru

*Объектом данного обзора является низкотемпературная (или «холодная») слабоионизованная сильно неравновесная плазма, создаваемая при атмосферном давлении в газах разного состава и непосредственно в атмосферном воздухе. Холодная плазма является сравнительно новым, но весьма перспективным объектом. Сильная неравновесность слабоионизованной плазмы приводит к тому, что энергичные электроны, несмотря на их малое количество, весьма эффективно возбуждают и диссоциируют содержащиеся в окружающем газе нейтральные частицы, например, молекулы кислорода и воды. Указанное свойство холодной плазмы ценно с практической точки зрения, поскольку позволяет создавать в плазмообразующем газе достаточно интенсивное ультрафиолетовое излучение, а также высокую концентрацию физически и биохимически активных частиц (метастабильные атомы и молекулы, радикалы, озон и другие реакционные соединения) сравнительно малыми удельными энергозатратами. В настоящее время с помощью холодной плазмы при атмосферном давлении удается решать многие практические задачи, ранее казавшиеся неразрешимыми. Можно даже утверждать, что именно подходы, основанные на использовании холодной плазмы в плотных газах, определяют современный прогресс во многих областях науки, техники, биомедицине и, в частности, в области химической технологии. В статье дан обзор современных методов создания неравновесной холодной плазмы при атмосферном давлении. Рассмотрены физические и химические особенности холодной плазмы в плотных газах. Особое внимание уделено зарядовой и колебательной кинетике в неравновесной плазме, кинетике электронно-возбужденных и метастабильных состояний, которые в итоге определяют биохимическую активность низкотемпературной плазмы. Много места уделено конкретным примерам современного практического применения такой плазмы в экологии для разрушения низкоконцентрированных вредных органических и неорганических примесей в загрязненных потоках воздуха при атмосферном давлении.*

**Ключевые слова:** низкотемпературная плазма, неравновесная плазма, плазменная обработка

## NON-THERMAL PLASMA AT ATMOSPHERIC PRESSURE AND ITS OPPORTUNITIES FOR APPLICATIONS

Yu.S. Akishev

Yuri S. Akishev

SC SRC RF TRINITI, Pushkovykh st., vlad. 12, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

E-mail: akishev@triniti.ru

*The subject of this review is the low-temperature (or "cold") weakly-ionized but strongly non-equilibrium plasma created at atmospheric pressure in gaseous mixtures or directly in atmospheric air. Cold plasma is rather new, but very perspective object. The strong non-equilibrium of the weakly-ionized plasma leads to that energetic electrons despite their small quantity very effectively excite and dissociate the neutral particles which are contained in surrounding gas, for example, of a molecule of oxygen and water. The pointed above property of cold plasma is valuable from the practical point of view because it allows creating in plasma-forming gas rather intensive ultraviolet radiation and high concentration of physically and biochemically reactive species (metastable atoms and molecules, radicals, ozone, and others) with rather small specific energy consumption.*

*Now the usage of cold plasma at atmospheric pressure gives the opportunity to solve many practical problems which were earlier seeming unsolvable. It is possible even to claim that the approaches based on the use of cold plasma in dense gases define modern progress in many fields of science, biomedicine and, in particular, in the field of chemical technology. The review of modern experimental methods of creation of the cold plasma at atmospheric pressure is given. Physical and chemical features of cold plasma in dense gases have been considered. Special attention is paid to the kinetics of the charged particles in non-equilibrium plasma and the vibrationally excited molecules as well. Additionally, the kinetics of the electronic excited and metastable states is taken into account because they also influence a biochemical activity of low-temperature plasma. A lot of places is given to concrete examples of the modern practical use of such plasma in ecology for the destruction of the low-concentrated harmful organic and inorganic impurities in the exhausted airflows at atmospheric pressure.*

**Key words:** non-thermal plasma, non-equilibrium plasma, plasma treatment

**Для цитирования:**

Акишев Ю.С. Низкотемпературная плазма при атмосферном давлении и ее возможности для приложений. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 8. С. 26–60

**For citation:**

Akishev Yu.S. Non-thermal plasma at atmospheric pressure and its opportunities for applications. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 8. P. 26–60

## ВВЕДЕНИЕ

Объектом данного обзора является низкотемпературная слабоионизованная сильно неравновесная плазма, создаваемая при атмосферном давлении в газах разного состава и непосредственно в атмосферном воздухе (далее эта плазма будет называться «холодной»). Такую плазму в плотных газах можно назвать сравнительно новым, новесма перспективным объектом в физике плазмы. Каждый из терминов, обозначающих холодную плазму, имеет определенный смысл. Так, *низкотемпературность* означает, что температура тяжелой компоненты такой плазмы (ионы, нейтральные частицы), как правило, не превышает нескольких сотен градусов Цельсия, а иногда близка и к комнатной температуре. *Слабоионизованность* означает, что холодная плазма имеет низкую степень ионизации ( $\alpha = n/N \ll 1$ , где  $n$  и  $N$  – плотности заряженных и нейтральных частиц), при которой на один электрон приходится огромное число (около  $10^8$ ) нейтральных атомов или молекул газа при атмосферном давлении. *Сильная неравновесность* означает, что электроны в холодной плазме сильно перегреты (примерно в 100 раз) по отношению к ионам, а также к атомам и молекулам плазмообразующего газа. Именно сильная неравновесность холодной плазмы приводит к тому, что столь малое количество энергичных электронов производит весьма большую и полезную работу, поскольку перегреты электроны при столкновении с атомами и молекулами практически не изме-

няют их кинетическую энергию (т.е. не разогревают тяжелую компоненту), но весьма эффективно возбуждают и диссоциируют содержащиеся в окружающем газе нейтральные частицы, например, молекулы кислорода и воды. Указанное свойство холодной плазмы оказывается очень ценным с практической точки зрения, поскольку позволяет создавать в плазмообразующем газе достаточно интенсивное ультрафиолетовое излучение, а также высокую концентрацию физически и биохимически активных частиц (метастабильные атомы и молекулы, радикалы, озон и другие реакционные соединения) сравнительно малыми удельными энергозатратами.

В настоящее время с помощью холодной плазмы при атмосферном давлении удается решать многие практические задачи, ранее казавшиеся неразрешимыми. Причем, использование холодной плазмы при атмосферном давлении вместо плазмы при низком давлении позволяет избавиться от дорогостоящей вакуумной техники. С одной стороны, это существенно удешевляет плазмохимические технологии, а, с другой стороны, дает возможность осуществлять непрерывный технологический процесс вместо дискретного при низком давлении. При использовании плазмы низкого давления приходится производить загрузку обрабатываемых объектов в вакуумную камеру, откачку камеры, напуск плазмообразующего газа и плазменную обработку, после чего необходимо вновь вскрывать камеру, выгружать обработанные объ-

екты и далее все повторяют. Можно даже утверждать, что именно подходы, основанные на использовании холодной плазмы в плотных газах, определяют современный прогресс во многих областях науки, техники, биомедицины и, в частности, в области химической технологии.

По перечисленным причинам научным и прикладным исследованиям холодной плазмы уделяется большое внимание, на эту тему проводятся многочисленные конференции и опубликовано огромное число статей и монографий, перечислить которые в рамках данной статьи не представляется возможным. Укажем лишь на наиболее значимые с нашей точки зрения. Например, большая подборка информации о холодной плазме в воздухе атмосферного давления собрана в монографии "Nonequilibrium air plasmas at atmospheric pressure" [1]. С результатами, полученными с использованием холодной плазмы при решении экологических проблем (загрязнение воздуха отходящими промышленными газовыми потоками), можно ознакомиться по книгам [2, 3], а также по статьям [4-25]. Большой объем информации о возможностях холодной плазмы при обработке полимерных и текстильных материалов содержится в коллективной монографии "Plasma Technology for Hyperfunctional Surfaces" [26], а также в публикациях [27-36]. Достижения в области биомедицины, основанные на применении холодной плазмы, изложены в монографии "Plasma for Bio-Decontamination, Medicine and Food Security" [37], а также в многочисленных оригинальных статьях [38-50]. О некоторых перспективах, появляющихся при использовании холодной плазмы для активации жидкостей, описано в обзорах [51, 52] и статьях [53-63]. Кроме того, о большом значении, придаваемом холодной плазме научным сообществом, свидетельствуют такие факты, как создание в 2012 году специализированного журнала "Plasma medicine" и формирование в 2016 году консорциума европейских экспертов в области электроразрядной плазмы, контактирующей с жидкостью (the website of COST Action TD1208, <http://www.cost-plasma-liquids.eu/>).

В предложенной статье в силу ограниченности ее объема рассмотрены лишь методы создания холодной плазмы в плотных газах, дан краткий обзор физических и химических особенностей слабоионизованной неравновесной низкотемпературной плазмы в плотных газах и методы теоретического моделирования такой плазмы. Кроме того, приводятся конкретные примеры газофазных реакций активных частиц, созданных плазмой, с орга-

ническими и неорганическими вредными примесями, содержащимися в отходящих промышленных потоках воздуха, а также результаты экспериментов по эффективности разрушения вредных примесей холодной плазмой. Содержание обзора основано на информации из источников, цитируемых в списке литературы. Поскольку при цитировании приводится полное название монографии или статьи, то легко понять, к какому разделу обзора относится конкретная ссылка.

#### ТЕХНИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ В ВОЗДУХЕ

К настоящему времени учеными и практиками разработано огромное количество способов создания неравновесной плазмы в плотных газах. Подробно рассмотреть их в рамках данной статьи не представляется возможным, поэтому мы ограничимся обзором только тех технических устройств, которые имеют непосредственное отношение к созданию холодной плазмы в воздухе при атмосферном давлении. В то же время следует отметить, что во многих случаях плазменные системы, предназначенные для генерации холодной плазмы в воздухе, могут быть использованы для формирования неравновесной плазмы и в других газах при атмосферном давлении.

При описании каждого метода дается краткое пояснение физического принципа, на котором основана генерация неравновесной плазмы, формирующей химически неравновесную среду при атмосферном давлении. Практическое воплощение каждого принципа, при необходимости, иллюстрируется соответствующими рисунками и фотографиями наиболее распространенных конструкций технических устройств. По возможности, приводятся основные электротехнические характеристики каждого из рассматриваемых устройств, поясняются их достоинства и недостатки (с точки зрения технической простоты изготовления, надежности и экологической безопасности при работе) как генераторов неравновесной среды. При изложении данного раздела использована информация из монографий, обзорных и оригинальных статей [1-25, 64-69].

#### ЭЛЕКТРОННЫЕ ПУЧКИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ

Электронные пучки высоких энергий издавна используются для создания холодной плазмы как в покоящемся воздухе, так и в его потоке, содержащем различные газообразные экологически вредные соединения. Например, в настоящее время созданы электронно-лучевые пилотные установки,

способные обрабатывать потоки отходящих дымовых газов с расходом более 10000 Нм<sup>3</sup>/час. В качестве источников энергичных электронов применяются так называемые электронные пушки, создающие пучки электронов с энергией 0,3-1,2 МэВ. Столь большие энергии электронов необходимы для обеспечения требуемой длины проникновения (0,5-1,0 м) электронного пучка в обрабатываемый газ при атмосферном давлении. При энергии электронов пучка около 750 кВ и токе пучка 50 мА примерно 70% энергии электронного пучка поглощается в газе (остальная энергия поглощается стенками реактора). Облучение потока отходящего газа электронными пучками создает в нем большое количество химически активных ионов и радикалов, разрушающих вредные примеси. Поскольку энергия пучка рассеивается неравномерно в объеме, то обрабатываемый поток обычно завихряют в реакторе с целью выровнять распределение активных частиц в газе.

Отметим, что с технико-экономической точки зрения наиболее уязвимым элементом пучкового метода создания холодной плазмы являются электронные пушки, которые очень дорогостоящи. Средняя цена составляет около 1,5 долларов за 1 Вт их мощности, что особенно впечатляет при уровнях стационарной мощности более 10 МВт, необходимых для обработки больших газовых потоков от крупных ТЭЦ. Электронные пучки создаются в камерах с форвакуумным давлением и эти камеры отделяются от внешней атмосферы тонкой фольгой, через которую электронный пучок выводится в атмосферу. Поэтому существуют серьезные проблемы с ресурсом тонкой фольги, которая легко разрывается под действием крупных пылинок, которые могут содержаться в потоке обрабатываемого газа. Кроме того, весьма велики капитальные затраты на строительство электронно-пучковой установки, поскольку электронные пушки высоких энергий требуют солидного бетонного ограждения для обеспечения радиационной безопасности при их эксплуатации.

#### ГАЗОРАЗРЯДНЫЕ СПОСОБЫ СОЗДАНИЯ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ В ВОЗДУХЕ

*Стационарные разряды в резко неоднородных электрических полях*

К стационарным разрядам в резко неоднородных электрических полях относятся коронные разряды. Стационарная корона в воздухе наиболее просто создается между металлическим острием или проволокой и плоским электродом. Характер-

ное межэлектродное расстояние 10-100 мм. Напряжения, требуемые для создания коронного разряда, зависят от межэлектродного расстояния и обычно соответствуют 3-30 кВ. Характерные токи на один штырь или один сантиметр коронирующей проволоки соответствуют 100-300 мкА. Визуальная картина отрицательной и положительной стационарной короны в геометрии штырь-плоскость для различных токовых режимов качественно показана на рис. 1 [1-3].

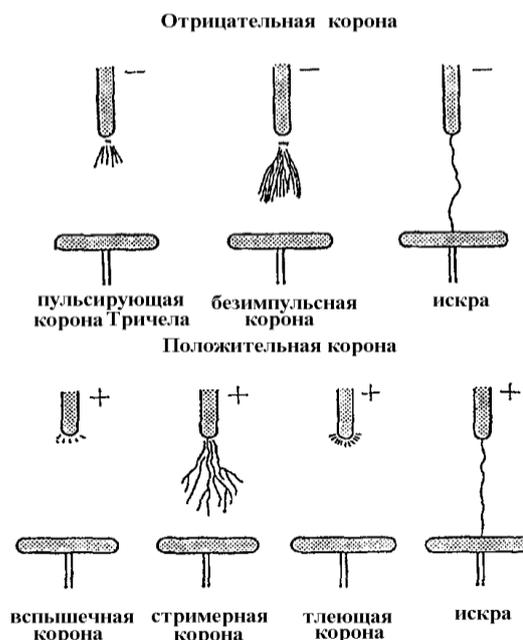


Рис. 1. Эволюция визуальной картины короны острие-плоскость в воздухе с ростом тока короны [2]

Fig. 1. The evolution of the visual picture of the corona edge-plane in the air with increasing current of the corona [2]

Стационарная отрицательная корона в покое воздухе диффузно светится только вблизи коронирующего электрода (рис. 2а), где сосредоточены большие электрические поля. Именно в этой небольшой области происходит основная генерация химически активных частиц. По этой причине эффективность отрицательной короны как генератора неравновесной плазмы довольно низкая. Как правило, отрицательная корона в покое воздухе не имеет стримерного режима (режима с нестационарными тонкими токовыми нитями, называемыми стримерами) и с ростом приложенного напряжения отрицательная корона из диффузного режима обычно сразу переходит в искру, которая также создает в воздухе активные частицы, однако, из-за малости активируемого ею объема эффективность активации обрабатываемого газа искрой получается невысокой.

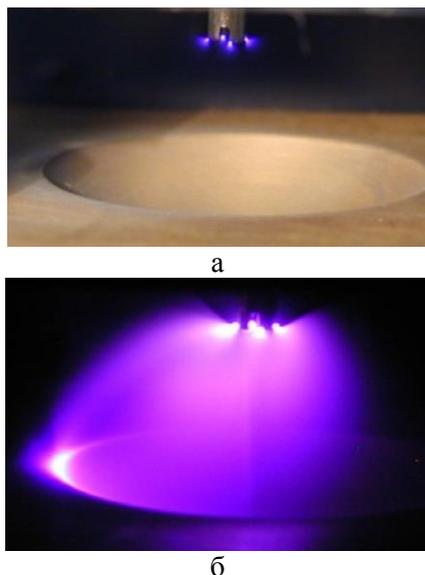


Рис. 2. а) Отрицательная корона в покоящемся атмосферном воздухе; ток короны не превышает 100 мкА. б) стационарный тлеющий разряд в потоке атмосферного воздуха; скорость потока воздуха 40 м/с; ток тлеющего разряда 1 мА; межэлектродное расстояние 17 мм

Fig. 2. а) Negative corona in resting atmospheric air; corona current does not exceed 100  $\mu$ A. б) stationary glow discharge in a stream of atmospheric air; air flow rate of 40 m / s; current 1 mA; interelectrode distance 17 mm

Переход отрицательной короны в искру удается стабилизировать за счет быстрой прокачки воздуха между электродами [22]. В этом случае с ростом тока отрицательная корона переходит не в искру, но в режим тлеющего разряда с однородно светящимся плазменным столбом по всей длине межэлектродного промежутка (рис. 2б). Свечение плазменного столба означает, что величины приведенных полей  $E/N$  в нем достаточно велики, и потому генерация активных частиц в тлеющем разряде происходит по всей длине межэлектродного промежутка, а не только вблизи коронирующего электрода. Данное обстоятельство существенно увеличивает эффективность тлеющего разряда при атмосферном давлении как генератора активной холодной плазмы. Кроме того, тлеющий разряд обладает высоким уровнем удельной мощности и, соответственно, высокой производительностью генерации радикалов в обрабатываемом потоке газа. Оказалось, что тлеющий разряд весьма устойчив к наличию пыли, органических примесей типа пропан – бутан, толуол, примесей аммиака и  $SO_2$  на уровне  $\sim 1000$  ppm, а также к наличию паров воды в обрабатываемом газе вплоть до 10% объемной концентрации. Примечательно, что с ростом влаги напряжение на разряде увеличивается, что увеличивает эффективность генерации активных частиц. Не менее важным практическим достоинством тлеющего разряда в атмосферном воздухе является

техническая простота его масштабирования и отсутствие каких-либо специальных требований к ВВ источнику питания.

Заметим, что в классическом тлеющем разряде в трубках с низким давлением газа баланс заряженных частиц в плазменном столбе контролируется амбиполярной диффузией на стенки трубки. Тлеющий разряд при атмосферном давлении принципиально отличается по механизму своего поддержания от классического тлеющего разряда тем, что баланс заряженных частиц в нем контролируется объемными процессами типа рекомбинации и прилипания.

Иная структура коронного разряда и его поведение с током наблюдаются при наложении на острие стационарного и большого по величине положительного потенциала. В этом случае возникает положительная корона, которая реализуется обычно в нестационарной стримерной форме. Стримеры возникают на острие нерегулярно во времени и хаотически распространяются от острия в разных направлениях, более-менее равномерно заполняя собой объем, ограниченный куполом, диаметр основания которого на плоском электроде примерно равен межэлектродному расстоянию. Именно стримеры производят интенсивную генерацию активных частиц, поэтому данная форма положительной короны часто используется на практике в качестве генератора химически активной среды при атмосферном давлении. Частота возникновения стримеров на острие и плотность их заполнения внутри купола являются важной характеристикой положительной короны как плазмохимического генератора и являются предметом особой заботы разработчиков указанных генераторов. Токи стационарной положительной короны не превышают нескольких сотен микроампер на острие и ограничиваются сверху переходом короны в искру.

#### *Импульсная положительная корона*

Существенно более высокие токи (почти в миллион раз) удается получить в импульсном режиме стримерной положительной короны [2, 4, 5]. Как правило, импульсная положительная корона (ИПК) реализуется в коаксиальной (проволока или стержень внутри металлической трубы длиной до 2 м и диаметром 20-30 см) и плоской (набор проволок между параллельными пластинами) геометрии электродов (рис. 3). Высокое напряжение подается на внутренние электроды, а корпус трубы (или пластины) заземляется. Поскольку используемые на практике электродные системы ИПК характеризуются большими размерами межэлектродного промежутка, то для создания короны в таких промежутках требуются импульсы напряжения с очень большой амплитудой. Обычно в импульсной короне используют высоковольтные импульсы

напряжения с амплитудой 50-150 кВ, длительностью переднего фронта не более 0,1 мкс, общей длительностью импульса не более 0,3 мкс и не очень высокой частотой повторения импульсов 100-1000 Гц. При этом амплитуда тока может достигать 200 А с линейной плотностью тока воль проволоки около 10 и более А/см. Темп вклада электрической энергии в газовый промежуток в течение импульса соответствует примерно 4 Дж/мкс. Поскольку длительность импульсов мала по сравнению с периодом их повторения, а объем плазмы в стримерных шнурах мал по сравнению с общим объемом газа в межэлектродном промежутке, то характерная плотность джоулевой мощности импульсной короны, усредненная по времени и пространству, весьма мала и составляет не более 1 Вт/см<sup>3</sup>. Указанное обстоятельство обуславливает необходимость использования медленной прокачки обрабатываемого газа через зону разряда (около 5 см/с; при этом время нахождения газа в зоне ИПК составляет примерно 100 с), что приводит к сильному увеличению габаритных и весовых параметров ИПК-плазмохимической установки, предназначенной для обработки газовых потоков с большими расходами.

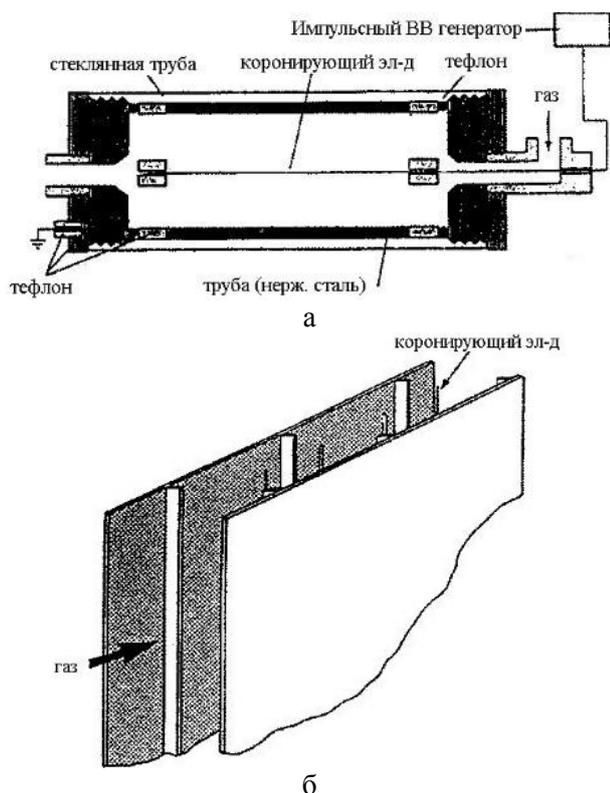


Рис. 3. Коаксиальная (а) (проволока внутри цилиндра) и плоская (б) (набор проволок между параллельными пластинами) конструкции плазмохимических реакторов на основе импульсной положительной короны [2]

Fig. 3. Coaxial (a) (wire inside cylinder) and flat (b) (set of wires between parallel plates) plasma-chemical reactor designs based on pulsed positive crown [2]

Как отмечалось выше, ИПК относится к стримерному типу газового разряда. При наложении высоковольтного импульса вблизи коронирующего электрода создается сильное перенапряжение, и в этой области возникает большое число стримеров, которые начинают множиться и распространяться к противоположному электроду (рис. 4а). Импульсный режим короны является сильноточным, что позволяет увеличить плотность стримеров на единицу длины разряда и тем самым увеличить количество активных частиц, создаваемых в обрабатываемом газе. Иногда внутренний коронирующий электрод делают с большим числом специальных насечек на его поверхности, создающих многоострийную структуру электрода (рис. 4б). Последнее обстоятельство также способствует увеличению линейной плотности стримеров, создаваемых в ИПК-реакторе.

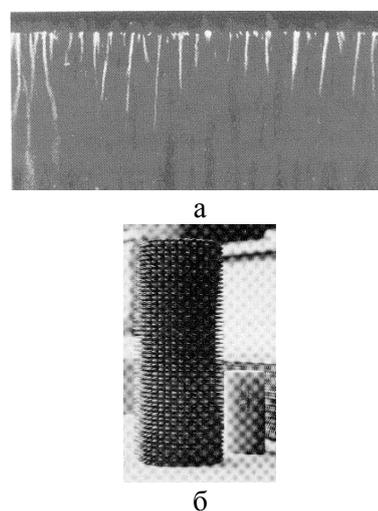


Рис. 4. а) Фотография стримеров в импульсной положительной короне в воздухе между проволокой диаметром 1,4 мм (сверху) и металлической пластиной (внизу). Межэлектродное расстояние 20 мм, амплитуда и длительность импульса 60 кВ и 200 нс. Характерное число стримеров на 1 см близко к 10. б) Фотография осевого электрода для ИПК, имеющего 8000 игл на метр его длины [2]

Fig. 4. a) Photograph of streamers in a pulsed positive crown in the air between a wire with a diameter of 1.4 mm (top) and a metal plate (bottom). The interelectrode distance is 20 mm, the amplitude and duration of the pulse is 60 kV and 200 ns. The characteristic number of streamers per 1 cm close to 10. б) Photograph of an axial electrode for a IPK having 8000 needles per meter of its length [2]

Для уяснения возможностей ИПК-реактора важно представлять, как происходит заполнение межэлектродного промежутка трубки стримерами. В качестве примера на рис. 5 показана динамика заполнения коаксиального промежутка стримерами в азоте при атмосферном давлении. После наложения импульса напряжения пространство вокруг

внутреннего электрода с течением времени все более плотно заполняется квазинейтральной плазмой, что приводит к вытеснению области сильных электрических полей все далее от коронирующего электрода и инициированию вдали от него все большего числа новых стримеров. В итоге за время действия импульса заметная часть межэлектродного промежутка успевает быть пронизанной токовыми шнурами стримеров. В то же время, с удлинением стримера растет напряжение вдоль его тела, и при определенных условиях напряжение в оставшейся части межэлектродного промежутка станет ниже критического, необходимого для распространения стримера, что может привести к остановке стримера еще до его прихода на стенку трубы.

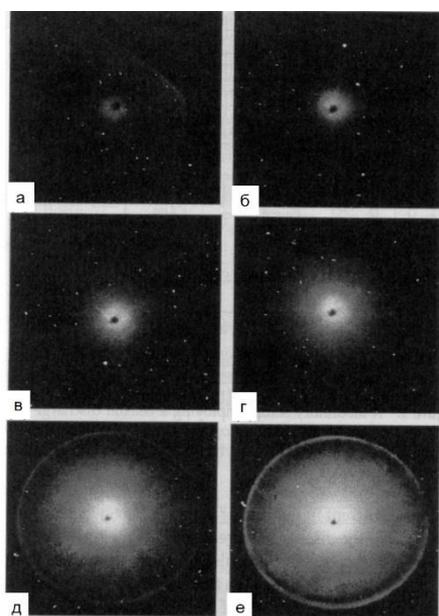


Рис. 5. Динамика заполнения коаксиального промежутка стримерами в азоте (вид с торца трубы). Внутренний электрод – проволока диаметром 2 мм. Внутренний диаметр трубы 76 мм. Длина реактора 500 мм. Амплитуда импульса 50 кВ, ширина импульса 100 нс. Фотографии получены при экспозиции пленки разным количеством импульсов: а – 1, б – 3, в – 5, г – 7, д – 10, е – 30 [2]

Fig. 5. Dynamics of coaxial gap filling with streamers in nitrogen (view from pipe end). The inner electrode is a wire with a diameter of 2 mm. Internal diameter of a pipe is 76 mm. The length of the reactor is 500 mm. The pulse amplitude is 50 kV, the pulse width is 100 ns. Photographs were obtained when a film was exposed to different numbers of pulses: a – 1, б – 3, в – 5, г – 7, д – 10, е – 30 [2]

Кроме того, важно отметить, что в аксиальной геометрии возбуждение газовой среды импульсной короной принципиально неоднородно, поскольку плотность стримеров спадает от оси разряда к его периферии примерно, как  $1/r$ . По этой причине эффективный объем газа, возбуждаемый

импульсной короной, составляет всего лишь 60-70% от его полного объема в трубе. Серьезной электротехнической проблемой является также согласование импульсного генератора с газоразрядной нагрузкой, т.е. с ИПК. Дело в том, что с электротехнической точки зрения ИПК является нелинейной емкостью и нелинейным сопротивлением, величины которых к тому же меняются в течение импульса. В такой ситуации практически невозможно поддерживать условие согласования генератора импульсов с нагрузкой, в результате чего в разряд удается вложить не более 60-80% от энергии импульса.

Существуют достаточно жесткие ограничения на параметры высоковольтного импульса, возбуждающего сильноточную стримерную корону. Длительность импульса не должна быть чрезмерной, иначе нарастающий со временем джоулев разогрев искровых каналов приведет к их переходу в сильноточный дуговой режим, опасный для целостности электродной системы. Искровые каналы инициируются стримерами и формируются, как правило, спустя некоторое время после замыкания стримерами межэлектродного промежутка. Повышение эффективности импульсной короны связано с укорочением длительности переднего фронта высоковольтного импульса, обеспечивающим очень высокую скорость нарастания тока ( $dI/dt > 10^{10}$  A/c), и увеличением частоты его повторения. Однако, создание соответствующих высоковольтных и сильноточных импульсно-периодических источников питания на большие уровни средней мощности (более 100 кВт) представляет собой дорогостоящую и очень сложную электротехническую задачу, что сдерживает широкое внедрение ИПК-реакторов в практику. Критическим элементом мощных ИПК-реакторов является также токовый коммутатор, который должен обладать необходимым ресурсом при коммутировании очень больших импульсных токов. Кроме того, очень высокий уровень импульсной мощности указанных источников приводит к излучению сильных радиопомех, экранировка которых требует немалых дополнительных затрат.

#### *Барьерный разряд*

Весьма популярны источники холодной плазмы, основанные на использовании так называемого барьерного разряда при атмосферном давлении [2, 64, 67-69]. Барьерный разряд (БР) имеет давнюю историю своего развития, начиная с его изобретения Сименсом в 1857 году. Этот вид разряда реализуется между двумя близко расположен-

ными электродами с характерным размером воздушного промежутка между ними, равном 1-2 мм. Принципиально важно, что хотя бы один из электродов был покрыт тонким диэлектриком толщиной 1-2 мм, являющимся барьером для постоянного тока. Фактически БР представляет собой стримерный разряд переменного тока, в котором ток проводимости в межэлектродном промежутке обеспечивается током смещения через диэлектрический барьер. Общая электротехническая схема БР при различных размещениях диэлектрического барьера в межэлектродном промежутке представлена на рис. 6. Схемы (а) и (б) соответствуют размещению барьера на одном из металлических электродов и в середине промежутка, соответственно. Один из вариантов цилиндрической геометрии БР показан на рис. 6б.

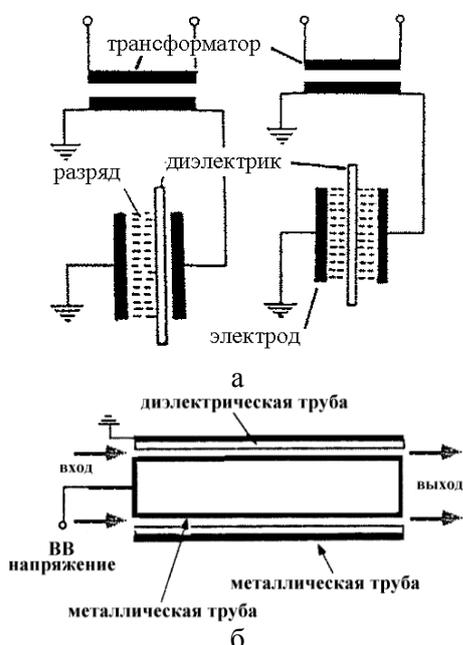
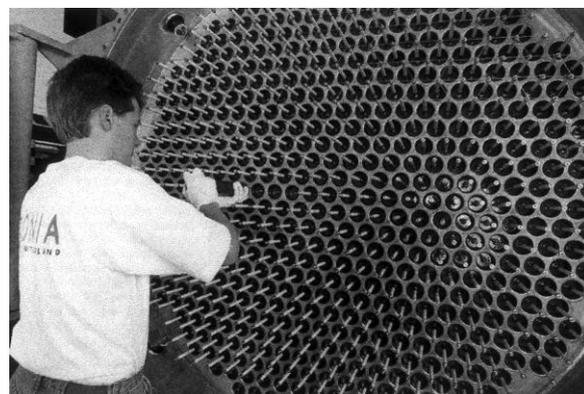


Рис. 6. а) Электротехнические схемы барьерного разряда при различных размещениях барьера в межэлектродном промежутке. б) Типичная схема барьерного разряда в цилиндрической геометрии

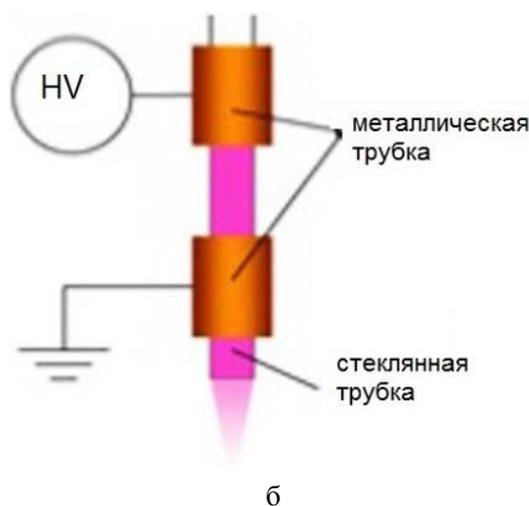
Fig. 6. а) Electrical circuits of the barrier discharge at different locations of the barrier in the interelectrode gap. б) Typical barrier discharge design in cylindrical geometry

Пожалуй, наибольшее распространение в науке и практике получила цилиндрическая геометрия барьерного разряда. Диапазон использования БР в цилиндрической геометрии простирается от крупномасштабных промышленных установок по генерации озона (рис. 7а) до миниатюрных устройств размером не больше обычного карандаша, которые формируют тонкие струи холодной

плазмы (рис. 7б). Источники последнего типа широко используются для модификации поверхности термически нестойких материалов, активации жидкостей и в биомедицине. Большое число соответствующих статей приведено в списке цитируемой литературы.



а



б

Рис. 7. а) Фото крупномасштабной промышленной установки на основе барьерного разряда по генерации озона 60 кг/ч [64].

б) Схема миниатюрного устройства на основе барьерного разряда, генерирующего холодную плазменную струю с характерным диаметром 1 мм [67]

Fig. 7. а) Photos of a large-scale industrial installation based on a barrier discharge for ozone generation of 60 kg / h [64]. б) Diagram of a miniature device based on a barrier discharge generating a cold plasma jet with a characteristic diameter of 1 mm [67]

Для создания неравновесной плазмы внутри электродной системы к электродам барьерного разряда прикладывается синусоидальное или импульсно-периодическое напряжение с частотой от 50 до  $10^5$  Гц с амплитудой, как правило, до 10 кВ. В случае синусоидального напряжения в каждом полупериоде на стадии роста напряжения на осциллограмме тока наблюдается последовательность из нескольких (до 10-15 и более) резких всплесков

большой амплитуды с длительностью в несколько наносекунд, каждый из которых соответствует стримерному пробое воздушного промежутка. Исследования в плоской геометрии электродов показали, что стримерный пробой происходит в виде множества локальных микрозарядов, которые достаточно плотно и равномерно (с характерным периодом порядка межэлектродного расстояния) распределены по всему электроду (рис. 8б).

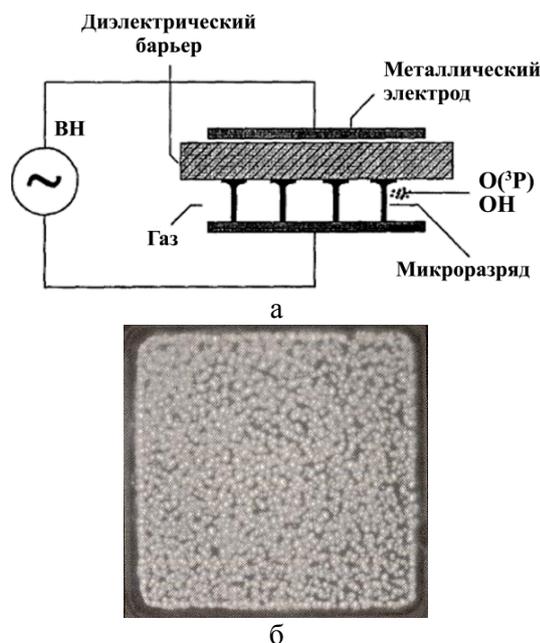


Рис. 8. а) Схематический рисунок барьерного разряда с указанием микрозарядов. б) Фотография микрозарядов барьерного разряда в воздухе. Снимок сделан сквозь прозрачный электрод размером 6х6 см<sup>2</sup>. Экспозиция 20 мс [64]  
Fig. 8. а) Schematic drawing of the barrier discharge with indication of microdischarges. б) Photo of microdischarges of the barrier discharge in the air. The picture was taken through a transparent electrode of size 6х6 cm<sup>2</sup>. Exposure is 20 ms [64]

Каждый микрозаряд представляет собой тонкий токовый шнур (стример) с радиусом около 100 мкм, распространяющийся от одного электрода к другому. Характерная скорость распространения стримера составляет  $10^8$  см/с. Головка стримера фокусирует вокруг себя сильное электрическое поле с приведенной напряженностью  $E/P = 100 - 300$  В/смТор. Химически активные частицы (такие как  $O(^3P)$ ,  $OH$  и др.) создаются как в теле стримера, так и (в основном) в окрестности головки стримера при его распространении в промежутке. Наличие диэлектрика ограничивает длительность и ток каждого микрозаряда на уровне примерно 30 нс и 0,3 А, соответственно, что не позволяет стримеру сильно перегреться и перейти в дугу. Поэтому после перекрытия межэлектродного проме-

жутка каждый стример быстро распадается, и новый стример возникает в следующем полупериоде примерно в этом же месте.

При частоте переменного напряжения 50 Гц характерный уровень усредненной по времени и пространству удельной джоулевой мощности, выделяемой в межэлектродном промежутке барьерного разряда, составляет 1-3 Вт/см<sup>3</sup>. Средняя плотность мощности барьерного разряда, приведенная к 1 см<sup>2</sup> поверхности электродов, невелика и соответствует 0,1-1 Вт/см<sup>2</sup>. Мала также и типичные скорости прокачки обрабатываемого газа через щель барьерного разряда:  $V = 0,1-1,0$  м/с. Повышение частоты переменного напряжения и диэлектрической проницаемости материала барьера позволяет увеличить мощность и производительность барьерного разряда, однако реализация указанных рецептов на больших уровнях мощности (> 10 кВт) оказывается весьма сложной технической задачей, в которой проблема теплоотвода из зоны высокоэнергетического разряда занимает отнюдь не последнее место.

Существенным недостатком БР является его чувствительность к содержанию влаги в обрабатываемом потоке воздуха. При наличии воды часть окислов азота (созданных в разряде или имеющих в загрязненном потоке обрабатываемого газа) превращается в азотную кислоту, которая может конденсироваться и постепенно скапливаться в виде отдельных лужиц на поверхности диэлектрического барьера. Поскольку эти лужицы являются хорошими проводниками тока, то они могут фокусировать на себя токи отдельных стримеров в один сильноточный канал, близкий по свойствам дуговому, который способен термически разрушить локально диэлектрический барьер. Отмеченный эффект отрицательно сказывается на ресурсе плазмохимической установки на основе БР.

Подводя итог данному разделу, отметим, что поиск оптимальных режимов генерации холодной плазмы каждым из перечисленных выше типов разряда на практике является непростой задачей. Зачастую такой поиск делается вслепую времязатратным методом проб и ошибок. Большим подспорьем в этом случае являются численные расчеты, позволяющие эксперименту ускорить нахождение оптимальных режимов. В следующем разделе приводятся основные сведения, которые используются при моделировании и численных расчетах неравновесной холодной плазмы. При изложении данного раздела использована информация из монографий, обзорных и оригинальных статей [2, 3, 70-100].

## ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КИНЕТИКИ ЗАРЯЖЕННЫХ И НЕЙТРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ

Как известно, межэлектронные (e-e) соударения в плазме ведут к максвеллизации функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), при которой ФРЭЭ описывается одним параметром, называемым температурой электронов. В холодной плазме столкновения между электронами происходят намного реже по сравнению с их столкновениями с атомами и молекулами окружающего газа. По этой причине ФРЭЭ в этой плазме не максвелловская (т.е. отличается от равновесной), и электронам нельзя приписать какую-то определенную температуру, а можно говорить лишь об их средней энергии  $\langle T_e \rangle = \frac{2}{3} \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} f(\varepsilon) d\varepsilon$ , определяемой ФРЭЭ. Поскольку возбуждение (а также диссоциация и ионизация) нейтральных частиц в холодной плазме создается, главным образом, столкновениями с ними неравновесных электронов, то распределение возбужденных частиц по их энергетическим уровням в такой плазме также не соответствует равновесному больцмановскому распределению, характеризуемому единой для всех уровней температурой.

На основании выше сказанного ясно, что для корректного моделирования газоразрядных и плазмохимических процессов в холодной плазме необходимо находить ФРЭЭ для каждого конкретного случая с учетом состава газовой смеси, степени ионизации, возбуждения среды по колебательным и электронным уровням. С другой стороны, уравнения, описывающие поведение концентраций различных частиц, плотностей населенностей различных колебательных и электронных уровней, концентрацию электронов и ионов, содержат константы скоростей процессов, вычисленные путем усреднения сечений этих процессов с использованием ФРЭЭ, полученной из решения кинетического уравнения Больцмана. Таким образом, полное или самосогласованное моделирование неравновесной плазмы возможно лишь при совместном решении уравнений поуровневой кинетики для населенностей различных возбужденных и заряженных частиц с кинетическим уравнением Больцмана для ФРЭЭ.

Ниже приводятся основные положения из кинетики электронов и ионов в неравновесной плазме, поддерживаемой газовым разрядом или электронным пучком [72-76].

## КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОНОВ И ИОНОВ В ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЕ

Кинетическое описание частиц в плазме необходимо, если функция распределения свободных частиц по скоростям (или импульсам) отличается от равновесной, т.е. максвелловской. Основные причины неравновесности по поступательным степеням свободы частиц в плазме – действие сильных электрического и магнитного полей (для заряженных частиц), быстрое изменение во времени или пространстве параметров плазмы, внешние воздействия в объеме плазмы или на ее границе.

Кинетическое описание используется при определении коэффициентов переноса частиц в плазме и констант скорости упругих и неупругих процессов. Эти характеристики определяют стационарные условия поддержания плазмы и ее устойчивость. Скорости столкновительных процессов важны для нахождения эффективности плазмохимических реакторов и других плазменных устройств.

Кинетическое уравнение Больцмана для функции распределения частиц по скоростям  $f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t)$ , имеющее смысл уравнения баланса числа частиц в точке фазового пространства, записывается в виде

$$\frac{\partial(nf)}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla(nf) + \frac{ze}{m} \left\{ \mathbf{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \right\} \nabla_v(nf) = S(nf) \quad (1)$$

где  $e$  – абсолютная величина заряда электрона,  $Z$  и  $m$  – кратность заряда и масса рассматриваемых частиц,  $n$  – плотность этих частиц,  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{H}$  – напряженности электрического и магнитного полей,  $\nabla_v$  – оператор градиента в пространстве скоростей,  $S$  – интеграл столкновений, описывающий изменение числа частиц в данной точке фазового пространства в результате парных столкновений с частицами другого сорта. Функция распределения нормирована условием

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t) d\mathbf{v} = 1$$

Уравнение (1) применимо, если потенциальная энергия взаимодействия между частицами много меньше их кинетической энергии (условие идеальности плазмы) и если плазма невырождена (плазма вырождена, если расстояние между частицами сравнимо с длиной волны де-Бройля и уже необходимо учитывать квантовые эффекты взаимодействия между частицами).

В условиях, когда отклонение функции распределения (ФР) от равновесной мало, решение уравнения (1) может быть найдено методом после-

довательных приближений. Здесь ФР представляют в виде ряда по степеням параметров, определяющих ее отклонение от равновесия (сил, действующих на частицы, градиентов плотности, температуры и других характеристик). Первый член такого ряда есть равновесная ФР, второй член пропорционален линейной комбинации параметров, третий – квадратичной комбинации и т.д. Подстановка этого разложения в уравнение (1) и использование теории возмущений позволяет определить ФР в разных порядках теории возмущения. Если отклонение ФР от равновесной велико, то описанный выше метод неприменим, и необходимо решать уравнение (1). При рассмотрении конкретных газов решение уравнения (1), как правило, осуществляется численными методами.

Сильнонеравновесные ФР для заряженных частиц в низкотемпературной плазме, создаваемой электрическими полями, реализуются при выполнении следующих условий:

1) плазма находится в достаточно сильном электрическом поле  $E$ , способном перегреть заряженные частицы по отношению к нейтральным частицам:

$$|z|eE\lambda_u > T, \quad (2)$$

где  $\lambda_u$  – длина релаксации энергии заряженных частиц,  $T$  – газовая температура.

2) степень ионизации плазмы невелика, и кулоновские электрон-электронные столкновения, приводящие к максвеллизации ФР, не важны:

$$v_u \gg v_c, \quad (3)$$

где  $v_u$  и  $v_c$  – частота релаксации энергии заряженных частиц при столкновении с нейтральными и частота кулоновских столкновений, соответственно.

Значение  $\lambda_u$  для электронов в слабоионизованной плазме существенно больше, чем для ионов, поскольку электронам труднее передать свою энергию в столкновениях с тяжелыми частицами. По указанной причине неравновесность ФР для электронов появляется в существенно меньших электрических полях, чем для ионов.

Среднюю энергию заряженных частиц в электрическом поле определяет параметр  $E/N$ , называемый приведенной напряженностью электрического поля. Условие (2) справедливо при  $E/N > 10^{-20} - 10^{-19}$  В см<sup>2</sup> для электронов, и при  $E/N > 10^{-16} - 10^{-15}$  В см<sup>2</sup> – для ионов. Условие (3) имеет место, если степень ионизации плазмы  $\alpha \ll 10^{-4} - 10^{-3}$  для молекулярных газов и  $\alpha \ll 10^{-6} - 10^{-5}$  для атомарных.

ФР электронов и ионов в низкотемпературной плазме определяется столкновениями заряжен-

ных частиц с атомами и молекулами и между собой. Однако, при выполнении условия (3) кулоновскими столкновениями в холодной плазме можно пренебречь, и учитывать только столкновения заряженных частиц с нейтральными частицами. Столкновения бывают упругими и неупругими. В упругих столкновениях происходит только обмен кинетической энергией частиц, а их внутренние состояния остаются без изменений. В неупругих столкновениях происходит перераспределение энергии между поступательными и внутренними степенями свободы. Если внутренняя энергия частиц увеличивается без изменения вида самих частиц, то говорят о неупругих столкновениях первого рода. Если же она уменьшается, то такие столкновения называются неупругими столкновениями второго рода (или сверхупругими столкновениями). Особый класс представляют собой столкновения, в которых меняется вид и/или число сталкивающихся частиц.

Столкновения электронов с атомами и молекулами значительно многообразнее, чем столкновения ионов. Здесь кроме упругих столкновений присутствует большое число неупругих столкновений с различными порогами возбуждения. В атомарных газах это прежде всего процессы возбуждения и ионизации атомов электронным ударом. В молекулярных газах к ним добавляются процессы возбуждения электронным ударом вращательных и колебательных состояний молекул. Хотя сечения упругих процессов обычно значительно больше сечений неупругих, однако эффективность передачи энергии электронов при упругих столкновениях с атомами и молекулами мала из-за большой разницы в массах сталкивающихся частиц. Поэтому неупругие процессы играют определяющую роль при формировании ФР электронов в слабоионизованной плазме, и численное решение уравнения Больцмана должно быть основано на учете достаточно подробной схемы процессов рассеяния электронов на атомах и молекулах. Заметим, что экспериментальных данных по сечениям рассеяния электронов на возбужденных атомах и молекулах крайне мало. Для их нахождения используются результаты расчетов. Исключение составляют процессы тушения возбужденных частиц электронным ударом (неупругие процессы второго рода), сечения которых обычно восстанавливаются по сечениям обратных процессов (прямое возбуждение) на основе принципа детального баланса.

При рассеянии ионов на атомах и молекулах основную роль играют упругие столкновения. Если ион образован из нейтральной частицы среды

при вырывании внешнего электрона или при прилипании к ней добавочного электрона, то не менее важным для формирования ФР ионов становится процесс резонансной перезарядки. В этом процессе ион пролетает на большом расстоянии от атома, в результате чего происходит обмен внешним электроном (иона или атома) между сталкивающимися частицами. Неупругих процессов столкновения ионов с атомами и молекулами (при энергиях, типичных для низкотемпературной плазмы) мало, и данные по их сечениям ненадежны. Поэтому и численное определение ФР для ионов дает надежные результаты только в области параметров, где неупругие процессы слабо влияют на формирование ФР.

#### ФРЭЭ В СЛАБОИОНИЗОВАННОЙ ПЛАЗМЕ В СИЛЬНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Кинетическое уравнение для ФР является интегро-дифференциальным уравнением. Для электронов в слабоионизованной плазме кинетическое описание допускает существенное упрощение при учете того, что при каждом столкновении электрона с тяжелой частицей (атом, молекула, ион) его энергия (и модуль скорости) меняется незначительно из-за существенной разности в массах частиц, а направление вектора скорости  $\mathbf{v}$  меняется сильно. Вследствие этого ФР электронов в пространстве скоростей близка к сферически симметричной, то есть слабо зависит от направления скорости. Это позволяет искать решение кинетического уравнения в виде разложения по полиномам Лежандра

$$f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t) = \sum_{k=0}^{\infty} f_k(v, r, t) P_k(\cos\theta), \quad (4)$$

где  $\theta$  – угол между векторами  $\mathbf{v}$  и  $\mathbf{E}$ . Обычно ограничиваются двучленным приближением

$$f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t) = f_0(v, \mathbf{r}, t) + f_1(v, \mathbf{r}, t) \cos\theta = f_0(v, \mathbf{r}, t) + f_1(v, \mathbf{r}, t) \mathbf{v}/v \quad (5)$$

Остальные члены в большинстве практически интересных случаев малы и, к тому же, благодаря ортогональности полиномов Лежандра, они не входят в окончательные выражения для интегральных характеристик электронов.

Первый член в (5), называемый сферически симметричной частью ФР, определяет среднюю энергию электронов и скорости электронных процессов. Второй член – асимметричная часть ФР – определяет перенос электронов, вызванный электрическим полем и градиентами параметров плазмы. В условиях преобладания дрейфа электронов в их переносе, двучленное приближение означает, что дрейфовая скорость электронов намного меньше хаотической скорости электронов. В этом случае  $f_0 \gg |f_1|$ .

Физически условие справедливости двучленного приближения состоит в том, что частота релаксации энергии электронов должна быть значительно меньше частоты релаксации их импульса. Указанное условие должно выполняться для всего интервала энергии электронов, который представляет интерес в конкретной задаче. Если есть только упругие столкновения, то это условие сводится к малости (по сравнению с единицей) отношения масс электрона и тяжелой частицы.

Уравнения для  $f_0$  и  $f_1$ , получающиеся при интегрировании уравнения (1) по угловым переменным, имеют вид

$$\frac{\partial(nf_0)}{\partial t} + \frac{v}{3} \operatorname{div}(nf_1) - \frac{en}{3mv^2} \frac{\partial}{\partial v} (v^2 \mathbf{E} f_1) = S_0 \quad (6)$$

$$\frac{\partial(nf_1)}{\partial t} + v \nabla(nf_0) - \frac{en}{m} \mathbf{E} \frac{\partial f_0}{\partial v} - \frac{en}{mc} [\mathbf{H} \times \mathbf{f}_1] = S_1, \quad (7)$$

где  $S_0$  и  $S_1$  – усредненный по углам (с весовыми функциями, равными 1 и  $\cos\theta$ ) интеграл столкновений. При этом  $S_1 = -nv_m f_1$ , где  $v_m = Nv\sigma_m$  – транспортная частота столкновений электронов с другими частицами, а вид  $S_0$  зависит от конкретных процессов, определяющих вид ФРЭЭ.

При численном решении кинетического уравнения обычно переходят от ФР электронов по скоростям к ФР электронов по энергиям  $\varepsilon = mv^2/2$ , нормированной условием

$$\int_0^{\infty} f(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = 1. \quad (8)$$

Наиболее простая ситуация соответствует плазме в однородном стационарном электрическом поле. В этом случае система (6)-(7) сводится к линейному обыкновенному дифференциальному уравнению второго порядка относительно  $f_0$ :

$$I_E + I_Y + I_{ny} = 0. \quad (9)$$

Члены  $I_E$  и  $I_Y$ , описывающие в уравнении (9) нагрев электронов в поле и передачу их энергии нейтральным частицам в упругих столкновениях, имеют вид

$$I_E = \frac{e^2 E^2}{3N^2} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left( \frac{\varepsilon}{\sigma_m} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right), \quad (10)$$

$$I_Y = \frac{2m}{M} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (\varepsilon^2 \sigma_m f_0) + \frac{2mkT}{M} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (\varepsilon^2 \sigma_m \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}), \quad (11)$$

где  $M$  – масса нейтральной частицы,  $k$  – постоянная Больцмана и  $T$  – газовая температура.

Если неупругие процессы включают только процессы возбуждения (удары первого рода), то член, описывающий неупругие процессы, сводится к виду

$$I_{ny} = \sum_i [(\varepsilon + \varepsilon_i) f_0(\varepsilon + \varepsilon_i) \sigma_i(\varepsilon + \varepsilon_i) - \varepsilon f_0(\varepsilon) \sigma_i(\varepsilon)], \quad (12)$$

где  $\sigma_i$  и  $\varepsilon_i$  – сечение и энергия  $i$ -го неупругого процесса. В данном случае ФРЭЭ определяется для конкретного газа (или газовой смеси) приведенным электрическим полем  $E/N$  и (если средняя энергия электронов не сильно превышает среднюю энергию нейтральных частиц) температурой  $T$ .

При описании плазмы, содержащей возбужденные частицы, в уравнении (9) необходимо учитывать члены, описывающие неупругие электронные столкновения второго рода. Эти члены имеют вид

$$I_{ny} = \sum_i [( \varepsilon - \varepsilon_i ) f_0( \varepsilon - \varepsilon_i ) \sigma_i( \varepsilon - \varepsilon_i ) - \mathcal{E}'_0( \varepsilon ) \sigma_i( \varepsilon )]. \quad (13)$$

Заметим, что имеются условия, при которых использование двучленного приближения может быть сомнительным. Такие условия возникают, когда частота релаксации энергии электронов не слишком мала по сравнению с частотой релаксации импульса. Например, в молекулярных газах из-за резонансных эффектов частота колебательного возбуждения молекул электронным ударом резко возрастает и может стать сравнимой с транспортной частотой. Другим примером являются газы, для которых в транспортных сечениях электронного рассеяния при определенных энергиях имеется существенный провал (эффект Рамзауэра), что приводит к существенному замедлению релаксации электронного импульса, и ее время может стать сравнимым с временем релаксации энергии электронов. Сомнительно также использование двучленного приближения при расчете ФРЭЭ в плазме с очень сильными электрическими полями, когда анизотропия ФР электронов по скоростям становится весьма существенной. Кроме того, в таких полях наиболее быстрые электроны переходят в режим убегания, в котором длина их свободного пробега увеличивается с энергией, приобретаемой ими от поля. В этом случае ФР электронов (по крайней мере, в ее "хвостовой" части) становится нелокальной, и энергия электронов определяется уже не локальным электрическим полем с координатой  $x$ , но разностью потенциалов, которую прошли без столкновений убегающие электроны перед тем, как прийти в область с координатой  $x$ . Для проверки корректности результатов, полученных двучленным приближением в указанных выше условиях, необходимо их сравнивать с расчетами методом Монте-Карло, выполненными для этих же условий.

В качестве конкретного примера на рис. 9 приведены рассчитанные ФРЭЭ для стационарных условий в азоте при разных значениях приведенного электрического поля  $E/N$ . Энергетический

спектр электронов  $n(\varepsilon)$  представлен в виде функции  $\psi(\varepsilon) = \varepsilon^{-1/2}n(\varepsilon)/n_e$  (в случае максвелловского распределения функция  $\psi(\varepsilon)$  переходит в бoльцмановскую экспоненту). Как видно, при умеренных электрических полях электроны сосредоточены в основном в области малых энергий, не превышающих пороги резонансного возбуждения колебательных степеней свободы.

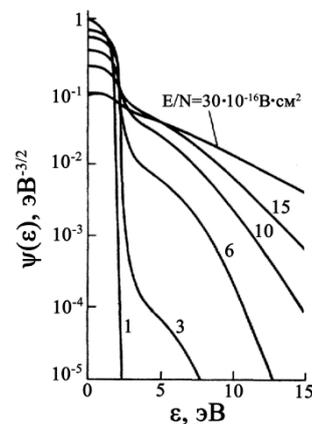


Рис. 9. Стационарная функция распределения электронов в азоте  $\psi(\varepsilon)=\varepsilon^{-1/2}n(\varepsilon)/n_e$  при разных значениях приведенного электрического поля  $E/N$  [70]

Fig. 9. Stationary electron distribution function in nitrogen  $\psi(\varepsilon)=\varepsilon^{-1/2}n(\varepsilon)/n_e$  for different values of the reduced electric field  $E/N$  [70]

В результате решения уравнения Больцмана можно определить константы процессов  $K_i$  с участием электронов плазмы. Эти константы вычисляются усреднением соответствующих сечений  $\sigma_i(\varepsilon)$  по найденной ФР электронов по энергиям

$$K_i = (2e/m)^{1/2} \int_0^\infty \sigma_i(\varepsilon) \mathcal{E}'_0(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (14)$$

При вычислении ФРЭЭ используются сечения различных процессов, полученные экспериментом или расчетом. И в том, и в другом случае эти сечения получены с некоторой неопределенностью, зависящей от точности эксперимента или степени обоснованности предположений, заложенных в расчет этих сечений. Получаемый разброс сечений приводит к тому, что ФРЭЭ у разных авторов могут отличаться при одинаковых полях, составе и давлении плазмообразующего газа, что, в свою очередь, приводит к разбросу величин вычисленных констант процессов  $K_i$  с участием электронов плазмы. Чтобы стандартизовать условия расчетов ФРЭЭ и получаемые в результате расчетов значения констант необходимых процессов, группой известных ученых создан сайт [67] с солвером уравнения Больцмана и большим банком сечений элементарных процессов, на котором в режиме

свободного доступа можно, задав условия расчета, определить ФРЭЭ и константы процессов. Наличие стандартизованного подхода к определению ФРЭЭ позволяет более корректно сравнивать данные разных экспериментов и плазмохимических расчетов.

#### ФРЭЭ В НЕСТАЦИОНАРНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

При изменении электрического поля во времени нестационарной становится и ФРЭЭ. В этом случае в рамках двучленного приближения она определяется уравнениями (6) и (7), в которых учтены члены, содержащие временные производные от ФР. Задача существенно упрощается, если характерная частота изменения поля, определяемая как  $\omega \sim \frac{1}{E} \frac{\partial E}{\partial t}$ , заметно отличается от частоты релаксации энергии электронов в ту или другую сторону:  $\omega \ll \nu_u$  или  $\omega \gg \nu_u$ . В первом случае ФР успевает изменяться вместе с полем и в любой момент соответствует стационарной ФР с текущим значением поля  $E$ . Во втором случае ФР, наоборот, не успевает следовать за изменением поля, оставаясь постоянной во времени (на самом деле, слабо промодулированной с частотой, равной удвоенной частоте поля).

Если поле меняется по гармоническому закону  $E = E_0 \cos(\omega t)$ , то искомая ФР удовлетворяет уравнению (9), где в полевом члене  $I_E$  надо заменить  $E$  на  $E_0/\sqrt{2}$ . При этом ФР в конкретной слабоионизированной плазме определяется двумя параметрами:  $E_0/N$  и  $\omega/N$ , причем, если  $\nu_u \ll \omega \ll \nu_m$ , то ФР определяется только параметром  $E_0/N$ ; если  $\nu_m \ll \omega$ , то единственным параметром становится отношение  $E_0/\omega$ .

Таким образом, в рассмотренных случаях задача о нахождении ФРЭЭ в нестационарном электрическом поле сводится к задаче о ФР в стационарном поле. Этого не происходит при  $\omega \sim \nu_u$ , когда необходимо решать нестационарное уравнение (6) совместно с уравнением (7), в котором в рамках двучленного приближения можно пренебречь членом с временной производной. В этом случае задача сводится к численному решению уравнения в частных производных второго порядка (типа одномерного уравнения теплопроводности).

В ситуации, когда параметр  $\nu_u/\omega$  мал, но им пренебречь нельзя, задача о численном определении ФР электронов в нестационарном электрическом поле существенно упрощается, если исполь-

зовать теорию возмущений. В этом случае для получения ответа в первом порядке теории возмущений необходимо численно решать систему двух обыкновенных дифференциальных уравнений, одно из которых – стационарное однородное уравнение (9) (уравнение нулевого порядка малости), а второе – неоднородное уравнение (уравнение первого порядка малости).

#### ФРЭЭ В НЕОДНОРОДНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

В неоднородном электрическом поле ФР электронов дополнительно зависит от положения рассматриваемой точки в пространстве. Для ее вычисления в рамках двучленного приближения необходимо численно решать уравнения (6) и (7) с учетом членов, описывающих неоднородность среды. В практически интересном случае она сводится к уравнению в частных производных второго порядка. Это уравнение обычно решается с учетом каких-либо упрощающих предположений. Например, его можно решить по теории возмущений в предположении о том, что  $\lambda_u \ll L$ , где  $L \sim \left(\frac{1}{E} \frac{\partial E}{\partial x}\right)^{-1}$  – характерная длина неоднородности поля. Тогда, как и в случае слабо изменяющегося во времени поля, задача сводится к системе двух обыкновенных уравнений, одно из которых – однородное уравнение (9), дающее ФРЭЭ в нулевом порядке, а второе – неоднородное уравнение, описывающее поправки к ФРЭЭ в первом порядке по теории возмущений.

Аналогичным образом можно рассмотреть влияние неоднородности других параметров среды на ФР электронов. Например, этот подход используется для определения ФР при наличии пространственной неоднородности плотности электронов и объяснения явления сильной анизотропии диффузии электронов в условиях, когда анизотропия ФР электронов мала (двучленное приближение).

#### КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОНОВ В ПУЧКОВОЙ ПЛАЗМЕ

Неравновесная ФРЭЭ образуется также при действии на газ или слабоионизованную плазму источника ионизации в виде рентгеновского излучения, продуктов ядерных реакций, пучков нейтральных или заряженных частиц. В первичных актах взаимодействия происходит передача энергии электронам, которые в дальнейших столкновениях теряют свою энергию. Поэтому действие любого ионизатора можно рассматривать как воздействие пучка высокоэнергичных электронов, который мо-

жет быть как моноэнергичным, так и имеющим заданное распределение по энергиям.

Нас интересует пучковая плазма в плотном газе, в которой основной механизм торможения быстрых заряженных частиц связан с их парными соударениями с частицами газа. Такая плазма отличается от пучковой плазмы при низких давлениях, где существенную роль в торможении пучка играет плазменно-пучковое взаимодействие, связанное с сильной раскачкой лэнгмюровских колебаний плазмы. Критерий отсутствия плазменно-пучковой неустойчивости приближенно можно представить в виде

$$v_{\text{упр}} > \omega_0 (n_b/n_e)^{1/3},$$

где  $v_{\text{упр}} = N k_{\text{упр}}$  – частота упругих соударений плазменных электронов с тяжелыми частицами,  $N$  – плотность таких частиц,  $k_{\text{упр}} \sim 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$  – константа скорости упругих соударений,  $e$  – заряд электрона,  $m$  – его масса,  $\omega_0 = (4\pi e^2 n_e/m)^{1/2} \cong 6 \cdot 10^4 (n_e)^{1/2} \text{ с}^{-1}$  – лэнгмюровская частота для электронов,  $n_e$  и  $n_b$  – плотность электронов в плазме и пучке. Критерий можно переписать в виде:

$$N/(n_b^2 n_e)^{1/6} > 10^{12} \text{ см}^{-3/2}$$

Типичные значения плотности электронов в пучке и в пучковой плазме находятся в диапазоне  $n_b \sim 10^5\text{-}10^{11} \text{ см}^{-3}$  (это соответствует диапазону изменения плотности тока в пучке  $j_b \sim 10^2\text{-}10^3 \text{ А/см}^2$ ),  $n_e \sim 10^{12}\text{-}10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Таким образом, плотность газа  $N$ , отделяющая пучковую плазму высокого давления от низкого давления, находится в диапазоне  $N \sim 10^{16}\text{-}10^{18} \text{ см}^{-3}$ , и определяется значениями плотности электронов в пучке и плазме.

Основной механизм потерь энергии быстрых электронов в плотном газе связан с ионизацией частиц газа. При этом, как показывают результаты многочисленных экспериментов и расчетов, доля энергии пучка, расходуемая на электронное возбуждение частиц газа, составляет в балансе энергии около  $1/Z$  энергии, идущей на ионизацию тяжелых частиц. При ионизации молекулы высокоэнергетичным электроном важными оказываются два обстоятельства: во-первых, образующийся вторичный электрон, как правило, обладает небольшой энергией – порядка энергии электронного возбуждения молекулы; во-вторых, энергия образующегося вторичного электрона практически не зависит от энергии первичного. Вследствие этого процесс передачи энергии от источника электронов в газ можно качественно представить следующим образом: высокоэнергетичные первичные электроны производят, главным образом, ионизацию и рождают вторичные электроны с невысокой энер-

гией, которые в основном расходуют ее на возбуждение молекулы и менее способны к ионизации. Образно говоря, высокоэнергетичный электрон «имеет очень много детей, но мало внуков».

Из сказанного следует, что энергетическая цена  $\Delta E$  образования электрон-ионной пары складывается из потенциала ионизации и средней энергии образующегося вторичного электрона. Для большинства газов величина  $\Delta E$  с хорошей точностью близка к двум потенциалам ионизации  $\epsilon_i$  облучаемых частиц:  $\Delta E \cong 2\epsilon_i$ .

Для расчета эффективности торможения быстрых электронов в плотном газе можно использовать классическую формулу Бора, которая в интересующем нас случае нерелятивистского пучка имеет вид:

$$\frac{d\epsilon}{dx} = -\frac{2\pi N Z e^4}{\epsilon} \Lambda, \quad (15)$$

где  $\epsilon$  – энергия электрона,  $N$  – плотность газа,  $Z$  – число электронов в молекуле,  $\Lambda$  – кулоновский логарифм.

Данное выражение не учитывает искажение прямолинейной траектории быстрого электрона в результате его многократных соударений с тяжелыми частицами, однако сравнение вычисленной на основании формулы Бора длины пробега быстрого электрона в плотном газе с экспериментом показывает, что погрешность вычислений не превышает 50%.

Число актов ионизации  $Q$ , производимых электронным пучком за единицу времени в единице объема:

$$Q = -\frac{d\epsilon}{dx} \cdot \frac{j_b}{\Delta E Z e} = \frac{2\pi N Z e^4}{\epsilon \Delta E} \cdot \frac{j_b}{e} \cdot \Lambda. \quad (16)$$

Качественная картина энергетического распределения электронов при торможении пучка в плотном газе приведена на рис. 10. Удобно выделить следующие три характерные области энергий электронов:

- Область от начальной энергии первичного электрона до энергии порядка потенциала ионизации ( $\epsilon_i, \epsilon$ ), в которой потери энергии электроном при торможении происходят за счет ионизации и возбуждения электронных состояний молекул.

- Область энергий ниже потенциала ионизации до минимального порога электронных и колебательных возбуждений ( $\epsilon_k, \epsilon_i$ ), в которой энергия электрона уменьшается в основном за счет возбуждения электронных и колебательных состояний молекул, но необходимо также учитывать потери энергии электронов в упругих столкновениях с молекулами и при возбуждении их вращательных уровней.

- Область энергий ниже порогов электронных и колебательных возбуждений ( $0, \epsilon_k$ ), в которой обычно сосредоточена основная часть свободных плазменных электронов и эффективно протекают процессы их гибели в реакциях рекомбинации с ионами и прилипания к молекулам. Плазменные электроны, сосредоточенные в области низких энергий, обычно называют тепловыми.

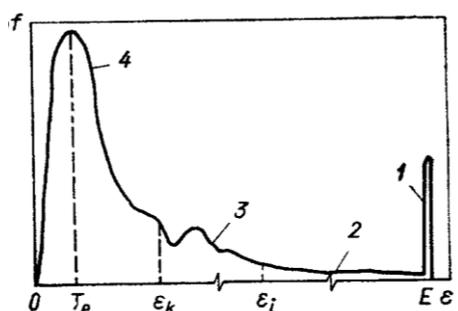


Рис. 10. Качественный вид деградационного спектра электронов в газе. 1 – первичные электроны пучка с энергией  $E$ ; 2 – электроны каскада; 3 – электроны в области порогов неупругого возбуждения; 4 – тепловые электроны [2]

Fig. 10. Qualitative view of the degradation spectrum of electrons in a gas. 1 — primary electrons of the beam with energy  $E$ ; 2 - cascade electrons; 3 - electrons in the region of inelastic excitation thresholds; 4 - thermal electrons [2]

Для нахождения ФРЭЭ при торможении пучка быстрых электронов численно решается уравнение (1), в котором имеется в правой части член, описывающий появление первичных электронов. Кроме того, ионизационный член в интеграле столкновений записывается через двойное дифференциальное сечение ионизации с учетом энергии, приобретаемой вторичным электроном. Вычисления чаще производят не для ФРЭЭ, а для так называемого деградационного спектра, который однозначно связан с ФРЭЭ, и в ряде случаев является более пологой функцией от энергии электронов.

Расчет ФРЭЭ в первой области энергий можно существенно упростить, используя малость порога неупругих процессов по сравнению с текущей энергией. Часто здесь используют аналитические подходы, поскольку спектр электронов в других областях слабо зависит от вида ФРЭЭ в высокоэнергичной области. Расчет во второй области существенно упрощается из-за отсутствия процессов ионизации, а в третьей можно приближенно учитывать потерю энергии электронов в упругих столкновениях и при возбуждении вращательных состояний молекул, поскольку доля теряемой энергии в таких столкновениях мала.

## КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ЧАСТИЦ

Несколько слов о кинетике электронно-возбужденных состояний в плазме. Общие принципы кинетики атомарной плазмы инертных газов более просты и изложены в литературе. Для молекулярной плазмы дело обстоит гораздо хуже. Дело в том, что электронные спектры молекул сильно не регулярны. Не всегда известны константы и каналы тушения электронных уровней в процессах столкновительной релаксации. В ряде случаев важную роль играют процессы обмена энергией между колебательными и электронными уровнями.

Наличие электронно возбужденных состояний приводит к открытию новых каналов в образовании и гибели частиц. Например, сечение диссоциативного прилипания к электронно возбужденной молекуле  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  примерно на порядок выше, чем к невозбужденной. Наличие электронно возбужденных состояний  $O_2(a^1\Delta_g)$  и  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  приводит к сильному отлипанию электронов от  $O$  и  $O_2^-$ . Большую роль в балансе электронов может играть Пенниговская и ассоциативная ионизация возбужденных частиц. Более детальную информацию по кинетике электронно-возбужденных состояний частиц в холодной плазме можно получить в специальной литературе, приведенной в списке литературы.

## КИНЕТИКА КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ

Влияние неравновесного возбуждения вращательных уровней молекул на кинетику низкотемпературной плазмы – экзотическая ситуация. В качестве редкого примера можно отметить влияние неравновесного вращательного возбуждения молекул  $H_2$  на скорость диссоциативного прилипания.

Колебательные степени свободы более энергоемкие и способны долго сохранять накопленную энергию. Кроме того, в условиях, типичных для применения молекулярной холодной плазмы, значительная доля вложенной в плазму энергии идет как раз на возбуждение колебаний. Для примера на рис. 11 приведено распределение энергии в воздухе, передаваемое электронами в различные каналы в зависимости от приведенного электрического поля. При этом влияние колебательного возбуждения молекул на характеристики разряда, создающего холодную плазму, может происходить по двум каналам: первый – вследствие ударов второго рода, когда электроны получают энергию от колебательно возбужденных молекул,

за счет чего увеличивается доля высокоэнергетич- ных электронов и, следовательно, возрастают ско- рости процессов с высоким энергетическим поро- гом, второй – вследствие открытия новых каналов рождения или гибели частиц. По указанным при- чинам адекватному описанию колебательной кинети- ки в холодной плазме уделяется большое внима- ние [78-87].

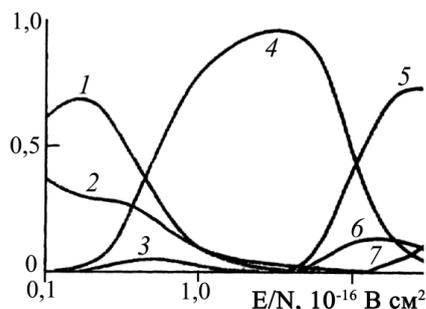


Рис. 11. Зависимость доли энергии в воздухе, передаваемой электронами в колебания  $O_2$  (1), вращения  $O_2$  и  $N_2$  (2), упру- гие потери (3), колебания  $N_2$  (4), электронное возбуждение  $N_2$ (5) и  $O_2$ (6), ионизацию  $O_2$  и  $N_2$  (7) [70]

Fig. 11. Dependence of the fraction of energy in air transmitted by electrons to  $O_2$ (1) vibrations,  $O_2$  and  $N_2$  rotations (2), elastic losses (3),  $N_2$  vibrations (4),  $N_2$  (5) and  $O_2$  electron excitation (6),  $O_2$  and  $N_2$  ionization (7) [70]

При невысоких степенях возбуждения (или, что то же самое, невысоких колебательных температурах) для описания колебательной кинети- ки используется метод колебательных темпера- тур, который оправдан только в приближении гар- монического осциллятора. В этом случае распреде- ление по нижним колебательным уровням счита- ется Больцмановским с температурой  $T_V$ . Если мо- лекула многоатомная или имеется смесь двухатом- ных молекул, то в определенных условиях можно ввести несколько колебательных температур. Ре- лаксация колебательной энергии происходит та- ким образом, что вид распределения сохраняется, а меняется лишь энергия, запасенная в колебатель- ных уровнях молекул. При этом считается, что время релаксации колебательной энергии в посту- пательную велико по сравнению со временем уста- новления колебательной функции распределения. В этом случае среднюю энергию колебаний удобно выразить через  $n_V$  – число колебательных квантов, приходящихся на одну молекулу. Между  $n_V$  и  $T_V$  су- ществует простое соотношение

$$n_V = \left[ \exp\left(\frac{E_1}{T_V}\right) - 1 \right]^{-1}, \quad (17)$$

где  $E_1$  – энергия колебательного кванта.

В отличие от вращательной, колебательная неравновесность легко реализуется в холодной

плазме. При высоких уровнях возбуждения суще- ственно сказывается ангармонизм молекул, функ- ция распределения по колебательным уровням ста- новится невольцмановской и требуется ее подроб- ное описание. В этом случае используются уравне- ния поуровневой кинетики, которые описывают баланс колебательно-возбужденных частиц в ре- зультате обмена колебательной энергии ( $VV$ -об- мен), потери квантов в результате перехода коле- бательной энергии в тепло ( $VT$ -релаксация), спон- танное излучение (если у частиц есть дипольный момент), возбуждение или девозбуждение при столкновении с электронами плазмы, обмен коле- бательной энергией с другими степенями свободы (например, обмен энергией между электронными и колебательными уровнями -  $EV$ -обмен ) и т.д.

Нелинейные кинетические уравнения, опи- сывающие поуровневую колебательную релакса- цию в газе двухатомных молекул, имеют вид

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dt} f_n + \frac{df_n}{dt} = \sum_{m \neq n} (P_{mn} f_m - P_{nm} f_n) + \sum_{i,j,m \neq n} (Q_{mn}^{ij} f_i f_m - Q_{nm}^{ji} f_i f_n) + (\sum_{m > n} A_{mn} f_m - \sum_{m < n} A_{nm} f_m) + (B_n + \sum_{m \neq n} C_m f_m - C_n f_n) \quad (18)$$

Колебательная функция распределения (КФР) связана с заселенностями  $N_n$  колебательных уровней с номером  $n$  соотношением  $f_n = N_n/N$ , где  $N$  – концентрация молекул. Выражение в первых скобках описывает процессы колебательно-посту- пательного обмена ( $VT$ -процессы), имеющие веро- ятности  $P_{mn}$ . Выражение во вторых скобках описы- вает обмен квантами между молекулами ( $VV$ -про- цессы) с вероятностями  $Q_{mn}^{ij}$  перехода двух моле- кул с уровней  $m, i$  на уровни  $n, j$ . Выражение в тре- тьих скобках описывает спонтанные радиацион- ные переходы между уровнями, имеющими веро- ятности  $A_{mn}$  (для оптически активных молекул). Последнее выражение в скобках учитывает поло- жительные (со скоростью образования  $B_n$ ) и отри- цательные (с вероятностью гибели  $C_n$ ) источники молекул на уровне  $n$ , а также переходы на уровень  $n$  с других колебательных состояний под влиянием внешних воздействий (возбуждение электронным ударом, оптическим излучением и т.д.).

Для большой группы колебательных уров- ней молекулы в широком интервале температур газа вероятности одноквантовых процессов  $P_{mn}$ ,  $Q_{mn}^{ij}$ ,  $A_{mn}$  существенно превышают вероятности мно- гоквантовых. Кроме того, для указанных вероят- ностей возможно использовать простые аналитиче- ские зависимости от номера колебательного уровня  $n$ . Отмеченное позволяет упростить систему (18) и представить ее в виде

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dt} f_n + \frac{df_n}{dt} = [(P_{n+1,n} f_{n+1} - P_{n,n-1} f_n) - (P_{n,n+1} f_n - P_{n-1,n} f_{n-1})] + \sum [(Q_{n+1,n}^{i,i+1} f_i f_{n+1} - Q_{n,n-1}^{i,i+1} f_i f_n) - (Q_{n,n+1}^{i+1,i} f_{i+1} f_n - Q_{n-1,n}^{i+1,i} f_{i+1} f_{n-1})] + (A_{n+1,n} f_{n+1} - A_{n,n-1} f_n) + (B_n + \sum_{m \neq n} C_m f_m - C_n f_n)_n \quad (19)$$

Дальнейшее упрощение предполагает наличие максвелловского распределения частиц газа по скоростям и использование модели ангармонического осциллятора Морзе, в которой энергия  $E_n$  уровня  $n$  определяется выражением

$$E_n = E_1 n \left[ 1 - \frac{\Delta E}{E_1} (n - 1) \right],$$

где  $\Delta E$  – ангармоничность молекулы (как правило,  $\Delta E/E_1 \approx 0,01$ ). Решение поуровневой кинетики требует знание кинетических констант перечисленных выше процессов, зависящих от сорта частиц, номера колебательного уровня ( $n$ ) и температуры газа ( $T$ ). Для определенности приведем наиболее простую аппроксимацию для вероятностей введенных процессов, которые в случае учета только короткодействующих сил взаимодействия сталкивающихся молекул имеют вид

$$P_{n+1,n} \approx (n+1) P_{1,0} \exp(\delta_{VT} n) \\ Q_{n+1,n}^{i,i+1} \approx (n+1)(i+1) Q_{1,0}^{0,1} \exp(-\delta_{VV} |n-m|) \cdot \left[ \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \exp(-\delta_{VV} |n-m|) \right] \\ A_{n+1,n} \approx (n+1) A_{1,0} \\ \delta_{VT} \approx \delta_{VV} = \frac{0,427}{\alpha} \left( \frac{\mu}{T} \right)^{1/2} \Delta E,$$

где  $\delta_{VV}$  – обратный радиус  $VV$ -обмена,  $\mu$  – приведенная масса сталкивающихся частиц в атомных единицах,  $\alpha$  – постоянная в экспоненциальном отталкивательном потенциале межмолекулярного взаимодействия (в  $\text{\AA}^{-1}$ ),  $\Delta E$  и  $T$  выражены в кельвинах. Скорость  $VT$ -релаксации с уровня  $n+1$  на уровень  $n$  связана с вероятностью  $P_{n+1,n}$  соотношением  $K_{VT}^{n+1,n} = P_{n+1,n} \cdot K_0$ , где  $K_0 \approx 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$  – скоростной коэффициент газокинетических столкновений. Полуэмпирическое выражение для скорости  $VT$ -релаксации с первого уровня получено Лифшицем на основе формулы Ландау-Теллера

$$K_{VT}^{1,0} = 3,03 \cdot 10^6 (E_1)^{2,66} \mu^{2,06} \times \exp[-0,492 (E_1)^{0,681} \mu^{0,302} T^{-1/3}]$$

Как видно,  $VT$ -релаксация экспоненциально ускоряется с ростом поступательной температуры. В то же время, для обычных условий холодной плазмы для  $VT$ -релаксации первого колебательного уровня требуется несколько десятков и даже сотен тысяч газокинетических столкновений.

Величина  $Q_{1,0}^{0,1}$  для разных газов приводится в литературе (см., например, [79]).

В общем случае колебательные уровни ангармонических осцилляторов можно разделить на три группы, отличающихся соотношением между величинами вероятностей  $VT$ - и  $VV$ -процессов. Как правило, для нижних возбужденных уровней  $VT$ -релаксация происходит гораздо медленнее скорости  $VV$ -обмена (т.е. отношение  $\frac{P_{10}^{VT}}{Q_{10}^{0,1}} \ll 1$ ). С учетом преобладания  $VV$ -процессов и учетом принципа детального равновесия для любой пары прямого и обратного  $VV$ -перехода ангармонических осцилляторов, в стационарных условиях для группы нижних колебательных уровней из уравнения (19) получается триноровская колебательная функция распределения

$$f_n^{Tr} = \exp \left\{ -n \left[ \frac{E_1}{T_1} - (n-1) \frac{\Delta E}{T} \right] \right\}, \quad (20)$$

где  $T_1$  и  $T$  – колебательная температура нижней группы уровней и температура газа.

При  $T_1 < T$  ангармонизм обуславливает обеднение, а при  $T_1 > T$  – перезаселение верхних колебательных уровней. Последний случай особенно интересен для задач плазмохимии, в котором при малых температурах  $T$  перезаселение верхних колебательных уровней может достигать многих порядков. При  $T_1 > T$  триноровское распределение имеет минимум на некотором уровне  $n_0$  и при  $n > n_0$  дает инверсную заселенность колебательных состояний. Значение  $n_0$  равно

$$n_0 = \frac{E_1}{2\Delta E} \frac{T}{T_1} + \frac{1}{2}$$

Для группы средних колебательных уровней необходимо уже учитывать влияние и  $VT$ -процессов. При достаточно сильной накачке колебательных степеней свободы функция распределения при  $n_0 < n < n^*$  имеет участок плавного уменьшения  $f(n)$  (“плато”):

$$f(n) = \frac{c}{n+1} \quad (21)$$

Колебательное число  $n^*$  определяется из условия, что скорость  $VT$ -релаксации, малая в районе плато, сравнивается со скоростью  $VV$ -обмена и существенно изменяет триноровскую функцию распределения. Для констант, аппроксимированных приведенными выше формулами, оно равно:

$$n^* = \delta_{VT} \ln \left( 2c \nu \frac{\Delta E}{E_1} \frac{1}{P_{10}} \right), \quad (22)$$

где  $\nu = 4\Delta E \delta_{VV}^{-3} Q_{10} / T$ . Константу  $c$ , задающую уровень плато, можно связать со скоростью возбуждения колебаний (накачки):

$$c = (W\eta_\nu / E_1 \nu)^{0,5}, \quad (23)$$

где  $W$  – мощность накачки в расчете на одну молекулу,  $\eta_v$  – доля мощности разряда, идущая на возбуждение колебаний. Сшивая решения (21) и (22) в точке  $n_0$ , получаем трансцендентное уравнение для определения колебательной температуры нижних уровней по заданной мощности накачки.

С ростом номера уровня  $n$  происходит измельчение колебательного кванта, что увеличивает вероятность  $VT$ -процесса. Для группы верхних уровней ( $n > n^*$ ) вероятности  $VT$ -процессов всегда существенно превосходят вероятности  $VV$ -обмена. Эффективный обмен энергией мелких квантов высоколежащих уровней с поступательными степенями свободы приводит к тому, что эти уровни находятся в равновесии с поступательными степенями свободы. В результате на верхних уровнях устанавливается распределение, при котором колебательная температура равняется температуре газа.

Вид колебательной функции распределения существенно зависит от интенсивности источника возбуждения колебаний. Изменение функции распределения от интенсивности возбуждения качественно показано на рис. 12.

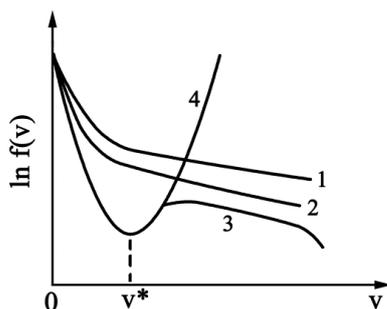


Рис. 12. Функция распределения молекул по колебательным уровням: 1 - сильное возбуждение, 2 - граница режимов сильного и промежуточного возбуждения, 3 - промежуточное возбуждение, 4 - распределение Тринора [84]

Fig. 12. The distribution function of molecules on vibrational levels: 1 — strong excitation, 2 — boundary of strong and intermediate excitation modes, 3 — intermediate excitation, 4 — Trinor distribution [84]

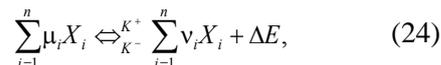
Несколько слов о динамике формирования колебательной функции распределения. Вкратце, она включает в себя следующие основные моменты. Вначале (после включения накачки колебаний) происходит накопление колебательной энергии на нижних уровнях. После того как колебательная температура нижних уровней превысит величину, определяемую соотношением  $\frac{E_1}{T_1} = 4,6 \sqrt{\frac{\Delta E}{T}}$ , формируется поток колебательного возбуждения на верхние уровни, т.е. идет процесс образования “плато” в функции распределения молекул по ко-

лебательным уровням, которое на больших колебательных числах  $n$  начинает “срезаться” быстрыми  $VT$ -процессами.

В целом, из всего выше сказанного следует, что в холодной плазме молекулярных газов возможно накапливать заметную энергию на высоколежащих колебательных уровнях, имеющих энергию вплоть до нескольких электрон-вольт, что приводит к существенному увеличению плазмохимической активности холодной плазмы.

#### ПОЛНЫЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ

Ознакомившись с электронной и колебательной кинетикой, можно приступить к описанию полной плазмохимической модели холодной плазмы. Расчетная модель однородной среды представляет собой в общем случае систему уравнений, описывающую процессы молекулярной, ионной, электронной и излучательной кинетики, а также внешнюю разрядную цепь. Для данного круга реакций с участием веществ  $X_1, \dots, X_n$  любую реакцию можно записать в виде



где  $K^+$  и  $K^-$  – соответственно константы прямой и обратной реакции;  $\mu_i$  и  $\nu_i$  – стехиометрические коэффициенты, принимающие целые неотрицательные значения. Закон сохранения энергии для такой реакции описывается выражением

$$\sum_{i=1}^n \mu_i E_i = \sum_{i=1}^n \nu_i E_i + \Delta E, \quad (25)$$

где  $E_i$  – энергия разрушения  $i$ -го вещества на нейтральные атомы;  $\Delta E$  – дефект энергии реакции, необходимый для расчета скоростей обратных процессов.

Суммарная скорость  $R$  протекания реакции (24) дается выражением

$$R = R^+ - R^-, \quad (26)$$

где

$$R^+ = \left[ \prod_{i=1}^n [X_i]^{\mu_i} \right] K^+; \quad R^- = \left[ \prod_{i=1}^n [X_i]^{\nu_i} \right] K^-$$

скорости прямой и обратной реакций,  $[X_i]$  – концентрация вещества  $i$ -го сорта. Соответственно вклад реакции (24) в изменение концентрации  $i$ -й компоненты равен

$$\frac{d}{dt} [X_i] = (\nu_i - \mu_i) R. \quad (27)$$

Таким образом, для произвольного набора реакций (индекс  $k$ ) полная система уравнений, описывающая эволюцию во времени концентрации частиц, имеет вид

$$\frac{d}{dt}[X_i] = \sum_k [v_{ik} - \mu_{ik}]R_k, \quad i = 1, \dots, n. \quad (28)$$

Пример идеализированной внешней электрической цепи, подключенной к разрядному промежутку, в котором создается холодная плазма, приведен на рис. 13.

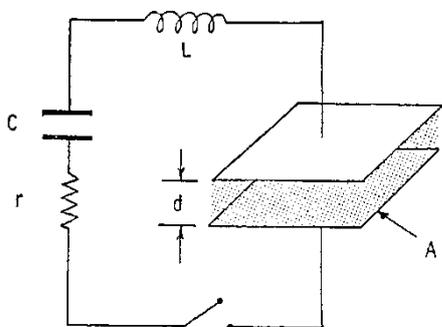


Рис. 13. Пример идеализированной внешней электрической цепи, подключенной к разрядному промежутку [84]  
Fig. 13. An example of an idealized external electrical circuit connected to a discharge gap [84]

В этом случае уравнения внешней электрической цепи для заряда на емкости  $q$  и тока в цепи  $i$  имеют вид

$$\frac{dq}{dt} = i, \quad (29)$$

$$L \frac{di}{dt} = -\frac{q}{C} - (r + R_d(t))i, \quad (30)$$

где  $L$  – индуктивность контура;  $C$  – зарядная емкость;  $r$  – внешнее сопротивление;  $R_d = \frac{d}{An_e(t)e\mu_e(t)}$

– сопротивление разрядного промежутка, которое определяется межэлектродным расстоянием  $d$ , площадью электродов  $A$ , концентрацией электронов  $n_e(t)$  и их подвижностью  $\mu_e(t)$ . В зависимости от сложности электрической цепи число уравнений, требуемых для ее описания, будет меняться.

Умножив уравнение (28) на энергию  $i$ -й компоненты и просуммировав по  $i$ , получим уравнение сохранения энергии в этой системе (баланс мощностей):

$$\frac{d}{dt} \sum_i E_i [X_i] = -\sum_k R_k \Delta E_k, \quad (31)$$

где

$$\Delta E_k = \sum_i [\mu_{ik} - v_{ik}] E_i$$

дефект энергии  $k$ -й реакции. По вкладам отдельных процессов в энергетический баланс можно судить о роли тех или иных процессов в конкретных условиях. Отметим, что в уравнении (31) суммирование идет по тем реакциям, в которых не участ-

вуют электроны плазмы. Вклад последних процессов в энергетический баланс определяется ФРЭЭ и также учитывается в балансе мощности.

Отдельные компоненты в правой и левой частях реакции (24) могут быть записаны в произвольном порядке. Реакции (24) могут содержать также процессы спонтанного и вынужденного излучения, поглощения излучения различными компонентами плазмы, например, фоторазрушение отрицательных ионов, фотодиссоциация и т.д. В этом случае в качестве  $K^+$  задаются сечения вынужденного излучения, сечения поглощения и коэффициенты спонтанного излучения. Константы ионно-молекулярной и излучательной кинетики вводятся одновременно с вводом реакций, в то время как константы с участием электронов плазмы определяются самосогласованно путем решения уравнения Больцмана. Сечения, необходимые для решения уравнения Больцмана, хранятся в банке данных в виде массивов как функции энергии электрона.

В ряде задач важным является нагрев газовой среды, поэтому наряду с перечисленными выше уравнениями необходимо решать уравнение для поступательной температуры газа  $T$

$$\frac{dT}{dt} = \left(\frac{dT}{dt}\right)_{\text{УПР.ВР.}} + \left(\frac{dT}{dt}\right)_{\text{ВВ}} + \left(\frac{dT}{dt}\right)_{\text{ВТ}} + \left(\frac{dT}{dt}\right)_{\text{ВЕ}} + \left(\frac{dT}{dt}\right)_{\text{Е}} + \left(\frac{dT}{dt}\right)_{\text{ХИМ.}} + \dots \quad (32)$$

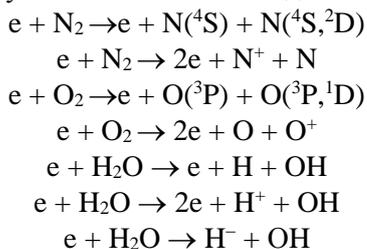
Здесь первый член описывает нагрев за счет упругих потерь при столкновении электронов с тяжелыми частицами и возбуждения вращательных уровней, энергия которых быстро релаксирует в тепло. Доля мощности разряда, идущая на упругие потери и возбуждение вращательных уровней, определяется из решения уравнения Больцмана для ФРЭЭ. Второй член описывает нагрев за счет выделения тепла при колебательно-колебательном обмене. Отметим, что знак этого члена при определенных условиях (начальном распределении молекул по колебательным уровням) может быть отрицательным. Третий член описывает нагрев за счет колебательно-поступательной релаксации. Четвертый член описывает нагрев из-за дефекта энергии при обмене между электронными и колебательными уровнями, пятый – при обмене между электронными уровнями. Шестой – в результате химических реакций.

Оставаясь в рамках однородной модели для решения уравнения для температуры газа, необходимо знание его теплоемкости. При малых време-

нах, когда газ не успевает разлететься, это теплоемкость при постоянном объеме  $c_v$ , при больших временах –  $c_p$ . В промежуточной области времен пользуются интерполяцией  $c = c_v e^{-l/\tau} + c_p (1 - e^{-l/\tau})$ , где  $\tau = l/v_{зв}$ ;  $l$  – характерный размер зоны разряда,  $v_{зв}$  – скорость звука.

ГЕНЕРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ

После изложения общих подходов к описанию электронной, колебательной и плазмохимической кинетики неравновесной плазмы приведем ряд конкретных примеров, иллюстрирующих высокую эффективность холодной плазмы как плазмохимического реактора (см., например, [2-4, 85-96]). Начнем с плазмы, создаваемой электрическим полем в воздухе. Энергичные электроны, создаваемые в электрическом поле, производят ионы и свободные радикалы типа O, N и OH. Наиболее существенные электрон-молекулярные реакции по производству первичных радикалов в неравновесной плазме могут быть записаны в виде:



здесь  $N(^4S)$  и  $O(^3P)$ ,  $N(^2D)$  и  $O(^1D)$  – атомы азота и кислорода в основном и возбужденном состояниях.

Как видно, основные процессы производства первичных радикалов – диссоциация и ионизация молекул исходного газа. Таким образом, эффективность неравновесной плазмы как генератора химически активных частиц будет зависеть от того, насколько селективно вкладываемая в плазму энергия распределяется по нужным каналам. В соответствии с выше сказанным, в такой плазме распределение вложенной энергии по различным каналам (колебательное и электронное возбуждение молекул, их диссоциация и ионизация и др.) зависит от ФРЭЭ, которая, в свою очередь, формирует среднюю энергию электронов, зависящую от величины приведенной напряженности электрического поля  $E/N$  в плазме.

В качестве примера приведем результаты расчетов средней энергии электронов в зависимости от электрического поля (рис. 14а) и распределения по различным каналам электрической мощности, вкладываемой в сухой воздух (рис. 14б) и влажный дымовой газ (рис. 15).

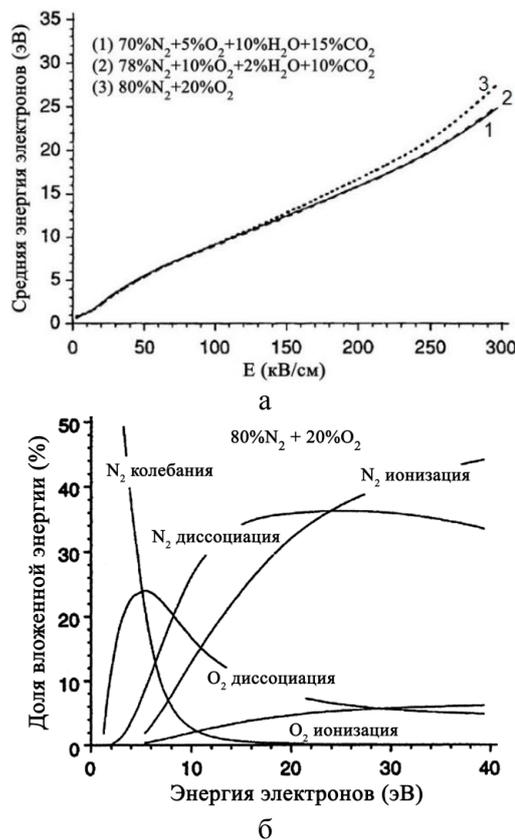


Рис. 14. а) Зависимость средней энергии электронов в плазме при атмосферном давлении от напряженности приложенного электрического поля. б) Распределение вкладываемой в сухой воздух электрической мощности по различным каналам (колебательное возбуждение, диссоциация, ионизация) в зависимости от средней кинетической энергии электронов [2]

Fig. 14. а) Dependence of the average electron energy in a plasma at atmospheric pressure on the strenght of the applied electric field. б) Distribution of electric power supplied to dry air through various channels (vibrational excitation, dissociation, ionization) depending on the average kinetic energy of electrons [2]

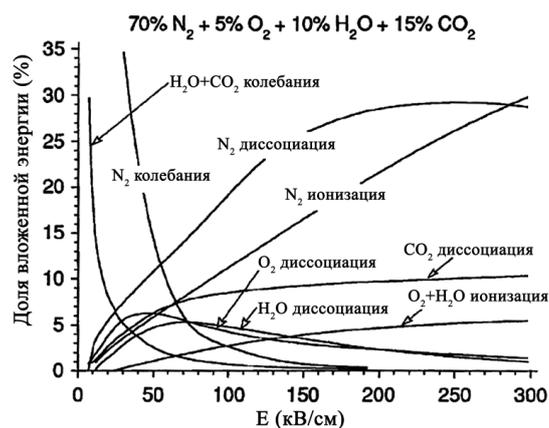


Рис. 15. Распределение вкладываемой во влажный дымовой газ электрической мощности по различным каналам (колебательное возбуждение, диссоциация, ионизация) в зависимости от приложенной напряженности электрического поля [2]

Как видно из представленных рисунков, необходимая эффективность неравновесной плазмы достигается при достаточно высоких электрических полях. Попытаемся аналитически выяснить оптимальные условия, обеспечивающие высокую продуктивность химически активных частиц в плазме при низкой энергетической стоимости каждой частицы.

В слабоионизованной плазме в плотных газах ступенчатые процессы с участием электронов, как правило, несут существенны. В большинстве случаев для прямых процессов выполняется условие  $U_k > T_e$ , т.е. энергетический порог  $k$ -го процесса  $U_k$  заметно превышает среднюю энергию электронов  $T_e$ . В такой ситуации частоты прямых процессов могут быть представлены аналитически аппроксимациями типа

$$v_k = N \cdot A_k \cdot V_e \cdot \exp(-B_k/(E/N)),$$

где  $V_e$  – дрейфовая скорость электронов в электрическом поле напряженности  $E$ ;  $A_k$ ,  $B_k$  – размерные эмпирические константы, подбираемые для каждого  $k$ -го процесса в конкретном газе; индекс  $k$  используется для различения процессов путем их нумерации.

С помощью таких аппроксимаций можно определить энергетические затраты  $\epsilon_k$  на появление одной частицы в прямом  $k$ -ом процессе:

$$\epsilon_k(E/N) = jE/v_k n_e = (eE/A_k N) \exp(B_k/(E/N)),$$

где  $jE$  – объемная плотность джоулевой мощности в плазме;  $v_k n_e$  – скорость генерации искомых частиц в  $k$ -ом процессе;  $j$  – локальная плотность тока в плазме;  $e$  – заряд электрона.

Как легко увидеть, величина  $\epsilon_k$  является немонотонной функцией  $E/N$ , принимая минимальное значение  $\epsilon_k^{min} \cong 2,7 \cdot e \cdot B_k/A_k$  при достаточно большой величине приведенной напряженности электрического поля  $E/N = B_k$ . Важно отметить, что в области умеренных электрических полей (слева от минимума  $\epsilon_k$ ) энергетическая цена меняется резко с изменением  $E/N$ , в то время как в области сильных полей (справа от минимума) зависимость  $\epsilon_k$  от  $E/N$  плавная. Можно принять величину приведенного поля  $E/N \cong B_k/2$  в качестве критической, ниже которой слабоионизованная плазма электрических разрядов становится малоэффективной для генерации химически активных частиц. Например, для молекулярных газов типа воздуха величина  $B_k/2$  примерно соответствует 50-70 Td.

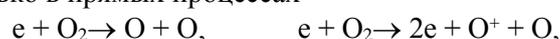
Таким образом, повышение электрического поля  $E/N$  в газоразрядной плазме до уровня  $B_k$  является основным рецептом, гарантирующим большую скорость наработки в ней химически активных частиц энергичными электронами. В то же

время, состояние слабоионизованной плазмы, реализуемое электрическим разрядом при большой величине  $E/N$ , сильно неравновесное, а потому очень неустойчивое, поскольку релаксация возбужденных состояний в плотном газе происходит очень быстро. Развитие ионизационных неустойчивостей происходит тем быстрее, чем больше величина  $E/N$ . Именно это обстоятельство породило два альтернативных подхода к созданию слабоионизованной плазмы при атмосферном давлении. В рамках первого из них предпочитают не бороться с развитием ионизационных неустойчивостей, а периодически создают в обрабатываемом газе кратковременные токовые импульсы при больших величинах  $E/N \geq B_k$ . При другом подходе основные усилия направлены на разработку способов поддержания стационарных разрядов в плазмообразующем газе с несколько меньшими напряженностями электрических полей  $E/N \approx B_k/2$ .

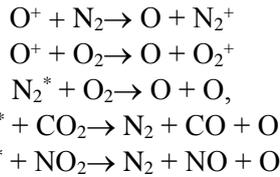
Немонотонное поведение  $\epsilon_k$  от  $E/N$  подтверждается также численными расчетами. В качестве примера приведем результаты расчетов количества различных химически активных частиц, возникающих в холодной плазме в электрон-молекулярных реакциях (рис. 16а). Расчеты проведены для газовой смеси 70%  $N_2$ , 5%  $O_2$ , 10%  $H_2O$  и 15%  $CO_2$  при атмосферном давлении и температуре 300 К. График показывает количество частиц, получающихся в холодной плазме при рассеянии в ней энергии электронов, равной 100 эВ. В литературе эта величина получила название G-фактора, т.е. на графике по оси ординат отложена переменная величина, обратная величине  $\epsilon_k$ .

На рис. 16б приведены расчетные значения G-фактора для газоразрядной плазмы в сухом воздухе в зависимости от средней энергии электронов. Возле каждой кривой указан соответствующий ей электрон-молекулярный процесс. Немонотонное поведение G-фактора в приведенной области энергий электронов наиболее явно выражено для диссоциативных процессов, имеющих меньший энергетический порог по сравнению с ионизационными процессами.

Результирующая энергетическая цена активных частиц может быть уменьшена, если эти частицы образуются также и в результате вторичных реакций молекул исходного газа с продуктами первичных электрон-молекулярных процессов. В качестве примера укажем, что атомы кислорода в слабоионизованной плазме воздуха производятся не только в прямых процессах



но также и во вторичных процессах:



где  $N_2^*$  – электронно-возбужденный азот в состояниях  $A^3\Sigma_u, B^3\Pi_g$  и др. (рис. 16а).

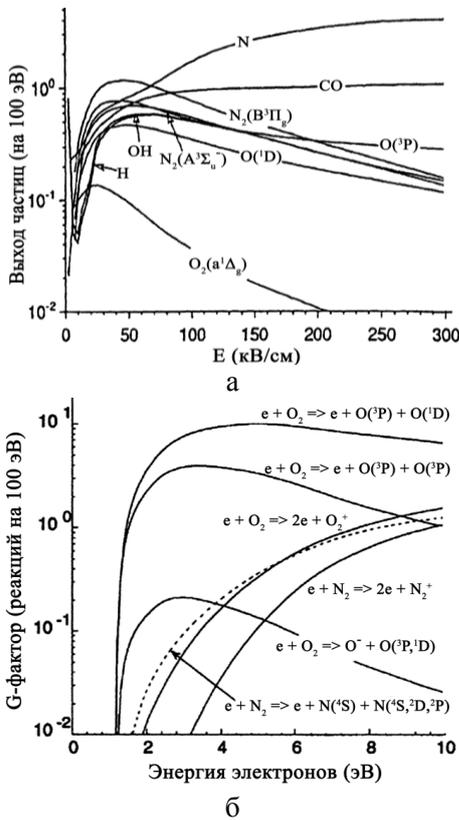
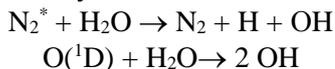


Рис. 16. G-фактор для разных частиц, производимых энергичными электронами в газе при атмосферном давлении и температуре 300 К. а) смесь 70%  $N_2$ , 5%  $O_2$ , 10%  $H_2O$  и 15%  $CO_2$ ; б) сухой воздух [2]

Fig. 16. G-factor for different particles produced by energetic electrons in a gas at atmospheric pressure and a temperature of 300 K. a) a mixture of 70%  $N_2$ , 5%  $O_2$ , 10%  $H_2O$  and 15%  $CO_2$ ; б) dry air [2]

Другой пример связан с диссоциацией молекулы воды. Этот процесс также может происходить не только за счет прямого электронного удара  $e + H_2O \rightarrow H + OH, e + H_2O \rightarrow H^+ + OH$  но также и во вторичных процессах с участием возбужденных молекул азота и атомов кислорода:



Результаты расчета вклада различных процессов в производство радикала  $OH$  в газоразрядной плазме показаны на рис. 17. Расчет сделан для смеси 5%  $O_2$ , 10%  $H_2O$ , 15%  $CO_2$  и 70%  $N_2$ .

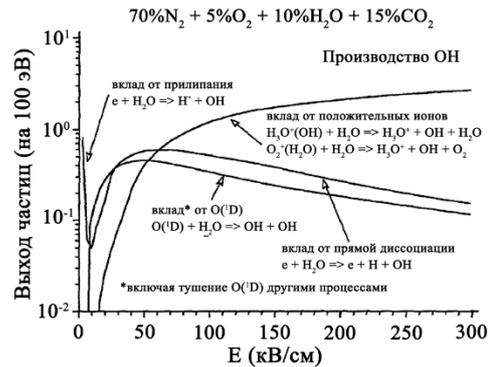


Рис. 17. Вклад различных процессов в производство радикала  $OH$  в газоразрядной плазме [2]

Fig. 17. The contribution of various processes to the production of the  $OH$  radical in a gas-discharge plasma [2]

Представляет интерес динамика генерации активных частиц в газоразрядной плазме. Соответствующие кинетические кривые для различных химически активных частиц, генерируемых тлеющим разрядом в потоке влажного атмосферного воздуха, приведены на рис 18 (см., например, [22] и цитируемую там литературу). При расчетах кривых, представленных на этих рисунках, напряженность электрического поля в разряде бралась равной 40 кВ/см.

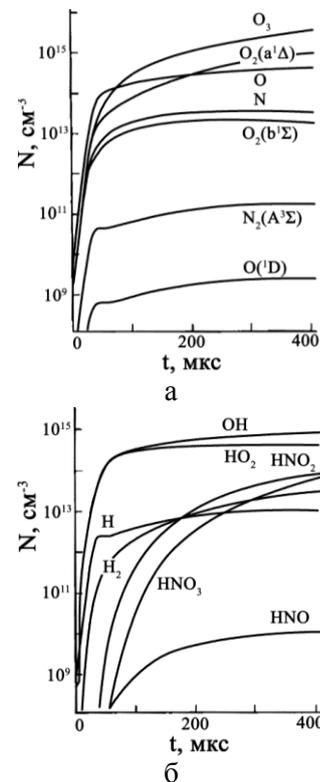


Рис. 18. а) и б) Расчетные кинетические кривые для различных химически активных частиц в тлеющем разряде в потоке влажного воздуха (содержание влаги 5% об.)

Fig. 18. a) and б) Calculated kinetic curves for various chemically active particles in a glow discharge in a flow of moist air (moisture content is 5% by volume)

Расчетные кинетические кривые для генерации отрицательных и положительных ионов в тлеющем разряде в потоке влажного воздуха (5% объемных  $H_2O$ ) приведены на рис. 19а и 19б (см., например, [22] и цитируемую там литературу). Специфической особенностью холодной плазмы во влажном воздухе по сравнению с сухим является смена основных ионов – как отрицательных:  $OH^-$  во влажном воздухе вместо  $O_2^-$ ,  $O_3^-$  в сухом воздухе, так и положительных:  $H_3O^+$  во влажном воздухе вместо  $O_4^+$  в сухом воздухе. Включение дополнительного канала потерь за счет диссоциативного прилипания электронов к молекуле  $H_2O$  с образованием иона  $H$  и последующей за этим быстрой конверсии в ион  $OH^-$  частично объясняет увеличение напряжения на разрядном промежутке в эксперименте при добавлении в поток газа паров воды.

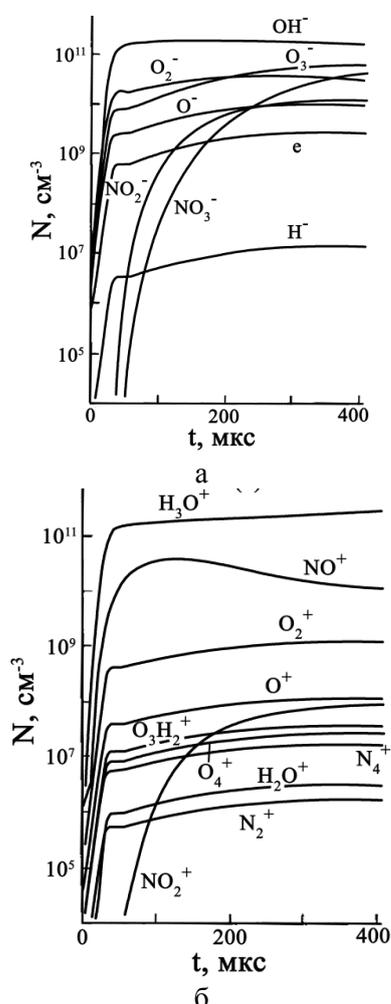
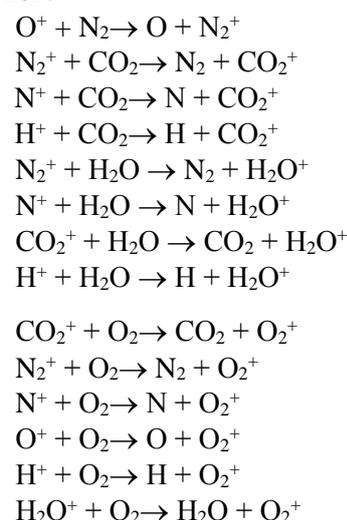


Рис. 19. Кинетические кривые концентраций отрицательных (а) и положительных (б) заряженных частиц в тлеющем разряде в потоке влажного воздуха (5% объемных  $H_2O$ )  
Fig. 19. Kinetic curves of concentrations of negative (a) and positive (б) charged particles in a glow discharge in a flow of moist air (5% volume of  $H_2O$ )

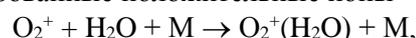
Заметим, что при анализе взаимодействия струй холодной плазмы с жидкой или твердой поверхностью необходимо не только рассматривать процессы рождения первичных активных частиц в зоне разряда, но и проследить последующую эволюцию состава этих частиц вне зоны разряда, т.е. их трансформацию во вторичные активные частицы, происходящую за время транспортировки активных частиц из зоны разряда до активируемой поверхности. Описание указанных процессов выходит за рамки данной статьи, но информацию по ним можно получить в статьях, цитируемых в списке литературы [92-100]. Анализ дальнейшего взаимодействия вторичных активных частиц с твердой поверхностью или жидкостью является еще более сложной задачей ввиду неопределенности или неизвестности многих деталей этого процесса, но в ряде работ сделаны попытки такого анализа (см., например, [31-34]).

#### РЕАКЦИИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ПУЧКОВОЙ ПЛАЗМЕ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

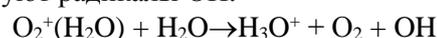
Отметим некоторые отличия в свойствах газоразрядной плазмы и электронно-пучковой. Энергия, вводимая в газоразрядную плазму и в плазму, создаваемую высокоэнергетичным электронным пучком, распределяется по-разному. В последнем случае энергия пучка тратится главным образом на ионизацию. При этом первичными ионами являются в основном  $O_2^+$ ,  $N_2^+$ ,  $H_2O^+$ ,  $CO_2^+$ ,  $O^+$ ,  $N^+$ ,  $H^+$ . В результате процессов перезарядки первичных ионов:

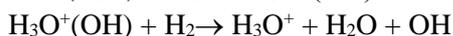


и кластеризации ионов  $O_2^+$  с  $H_2O$  формируются гидратированные положительные ионы

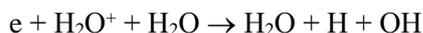


которые в диссоциативных реакциях перезарядки формируют радикалы  $OH^-$ :





Таким образом, в пучковой плазме гидроксильные радикалы OH формируются главным образом в результате реакций положительных ионов с H<sub>2</sub>O. Кроме того, определенный вклад дают реакции электрон-ионной диссоциативной рекомбинации типа



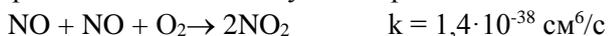
$$k = 2,6 \cdot 10^{-23} \text{ см}^6/\text{с}$$

#### ПЛАЗМОХИМИЯ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ ПЛАЗМЫ С ВРЕДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ В ВОЗДУХЕ

Цепочки газофазных элементарных реакций, приводящих к разрушению органических и неорганических загрязнителей в воздухе, инициируются в холодной плазме радикалами и/или заряженными частицами, созданными в плазме. В то же время, имеется некоторое различие между химической кинетикой разрушения вредных примесей в пучковой и газоразрядной плазме. В первом случае процессы с участием заряженных частиц играют большую роль, чем во втором. Ниже приводится ряд конкретных примеров неравновесной кинетики разрушения наиболее часто встречающихся на практике загрязнителей (см., например, [2, 89-99]).

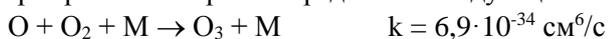
#### ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С NO<sub>x</sub>

Окисление NO до азотной кислоты происходит по цепочке NO → NO<sub>2</sub> → HNO<sub>3</sub>. В естественных условиях (т.е. при низких концентрациях как NO<sub>x</sub>, так и химически активных частиц) процесс конверсии чрезвычайно медленен и завершается в верхних слоях атмосферы через 5-7 дней. Для примера приведем константу прямого процесса конверсии NO → NO<sub>2</sub> в отсутствие радикалов:



При концентрации NO = 300 ppb характерное время этого процесса составляет 2 · 10<sup>3</sup> с (!).

Свободные радикалы, создаваемые в холодной плазме, существенно сокращают время окисления NO<sub>x</sub>. Состав радикалов определяет каналы реакций и скорости их протекания. Отметим, что кроме первичных радикалов типа N, O, H, OH в очищаемом газовом потоке образуются также вторичные радикалы типа O<sub>3</sub> и HO<sub>2</sub>. Основные каналы формирования вторичных радикалов следующие:

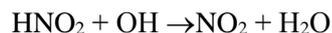


Приведем наиболее существенные газофазные реакции с участием перечисленных выше первичных и вторичных радикалов, приводящие к конверсии NO → NO<sub>2</sub>.

С участием радикала OH процесс конверсии идет в две стадии:



где M – третья частица, которой может быть, в частности, N<sub>2</sub>. В последнем случае константа реакции k = 6,7 · 10<sup>-31</sup> см<sup>6</sup>/с. На второй стадии HNO<sub>2</sub> превращается в NO<sub>2</sub>:

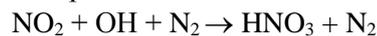


Радикалы O, HO<sub>2</sub> и O<sub>3</sub> окисляют NO за одну стадию, но с разной эффективностью:

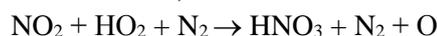


Видно, что озон очень слабо реагирует с NO.

Двуокись азота достаточно быстро переводится в азотную кислоту в трехтелных реакциях NO<sub>2</sub> с азотом и радикалами OH и HO<sub>2</sub>:

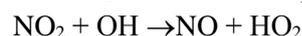


$$k = 2,6 \cdot 10^{-30} \text{ см}^6/\text{с}$$



$$k = 2,1 \cdot 10^{-30} \text{ см}^6/\text{с}$$

При расчете результирующей скорости процесса конверсии NO<sub>x</sub> → HNO<sub>3</sub> необходимо, однако, учитывать и обратные процессы разрушения NO<sub>2</sub> в NO:



$$k = 3 \cdot 10^{-11} \exp(-3400/T(^\circ\text{K})) \text{ см}^3/\text{с}$$



На рис. 20 и 21 приведены результаты расчетов по динамике разрушения NO<sub>x</sub> газоразрядной плазмой в сухом воздухе (рис. 20 а,б) и влажном дымовом газе (рис. 20 в,г), для электронно-пучковой плазмы во влажном дымовом газе (рис. 20). Как видно из этих рисунков, электронный пучок (рис. 21) удаляет окислы азота в несколько раз быстрее по сравнению с газоразрядной плазмой (при выбранных величинах электрического поля в плазме и вкладываемой в нее мощности). Однако пучковая плазма производит при этом очень много угарного газа CO. К тому же, максимальная конверсия NO<sub>x</sub> составляет 88%, т.е. в дымовом газе после пучковой обработки остается заметная доля окислов азота.

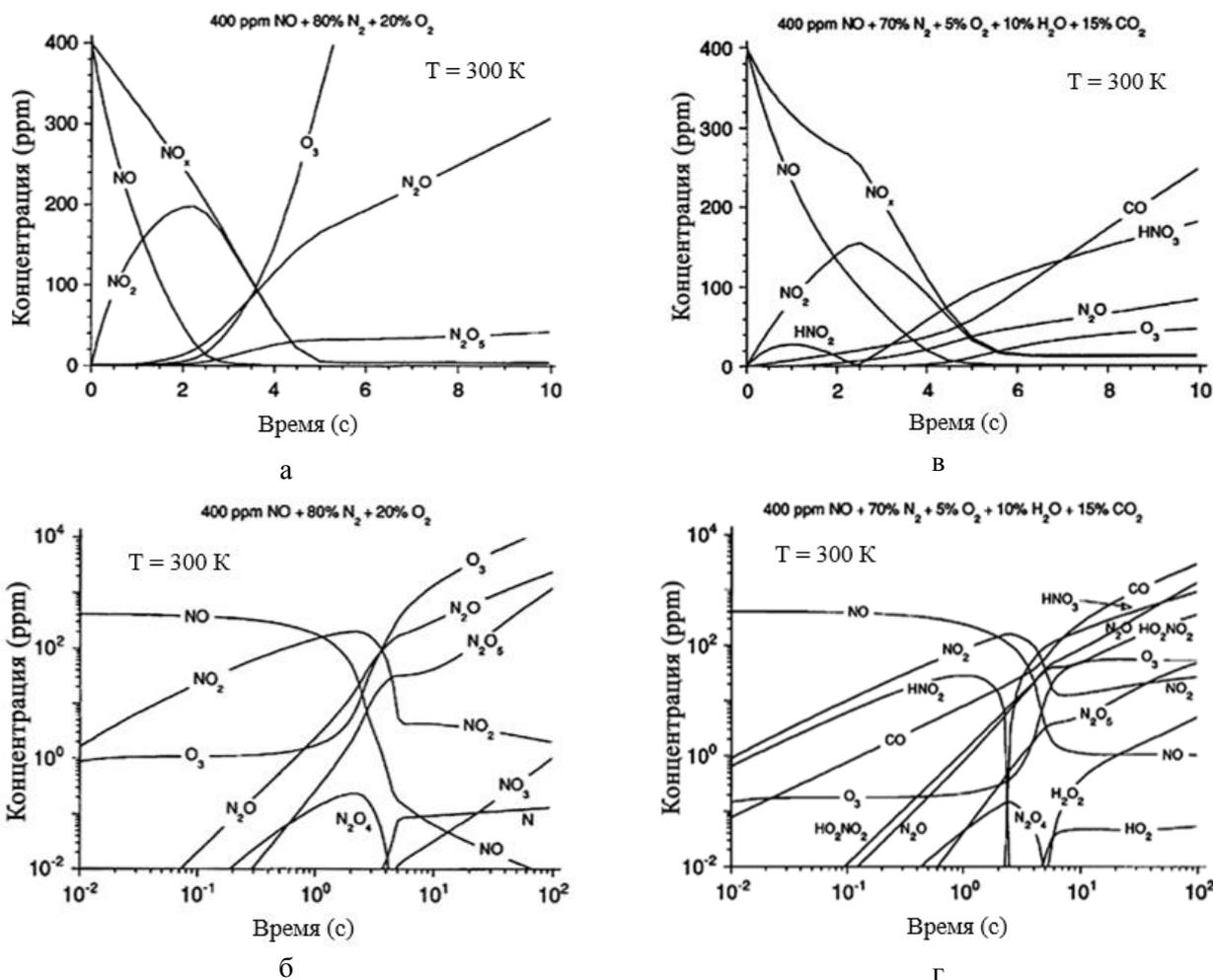


Рис. 20. Кинетические кривые для плазмохимических продуктов в газоразрядной плазме с примесью NO 400 ppm. Вкладываемая в плазму мощность составляет  $0,05 \text{ Вт/см}^3$ : а, б - сухой воздух; в, г - влажный дымовой газ [2].  
 Fig. 20. Kinetic curves for plasma-chemical products in gas-discharge plasmas with an admixture of NO 400 ppm. The power deposited in the plasma is  $0.05 \text{ W/cm}^3$ . а and б - dry air; в and г - wet flue gas [2]

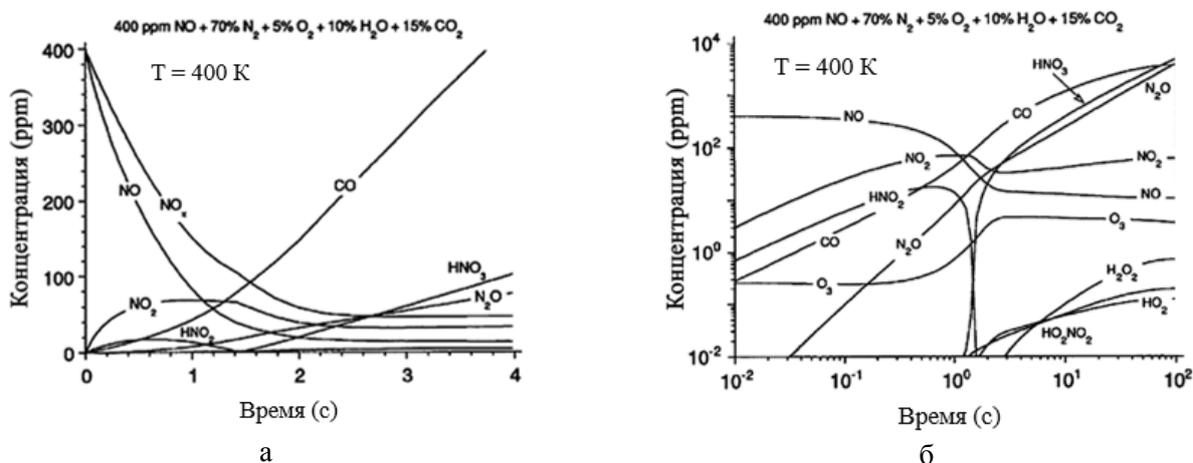


Рис. 21. Кинетические кривые для плазмохимических продуктов в электронно-пучковой плазме во влажном дымовом газе с примесью NO 400 ppm. Вкладываемая в плазму мощность составляет  $0,05 \text{ Вт/см}^3$  [2].  
 Fig. 21. Kinetic curves for plasma-chemical products in electron-beam plasma in wet flue gas with an admixture of NO 400 ppm. The power inputted in the plasma is  $0.05 \text{ W/cm}^3$  [2]

## ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Химическая кинетика разрушения органических соединений в газоразрядной плазме разработана в меньшей степени. В первую очередь это обусловлено более сложным составом исходных веществ-загрязнителей, которые, как правило, являются высокомолекулярными соединениями. Взаимодействие таких соединений с радикалами и заряженными частицами приводит к большому разнообразию промежуточных продуктов, которые, в свою очередь, способны к дальнейшему взаимодействию между собой, с радикалами и исходными соединениями.

В принципе, конечными продуктами всех реакций органических соединений будут  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , однако в реальности процесс плазменной активации заканчивается, как правило, еще до полной конверсии органики в  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Полной конверсии обычно достигают использованием гибридных схем, сочетающих какой-либо генератор холодной плазмы с адсорберами на активированном угле и катализаторами.

Продукты и константы многих промежуточных реакций, сопровождающих плазменное разрушение органики, не всегда известны (зачастую неизвестны и сами промежуточные реакции), что затрудняет теоретическую интерпретацию экспериментальных данных. Из-за обилия промежуточных продуктов на эксперименте также трудно измерить детальный массовый баланс. В такой ситуации обычно ориентируются на «брутто» эффект, т.е. на количество исходного органического загрязнителя, оставшегося на выходе плазмохимического реактора.

**Толуол ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ).** Толуол относится к наиболее распространенным органическим загрязнителям, присутствующим в отходящих потоках химической промышленности, лакокрасочного производства и т.п. Среди органических загрязнителей толуол характеризуется как наиболее трудно разрушаемый. Поэтому он является своеобразной «лакмусовой бумагой» для оценки эффективности холодной плазмы, созданной тем или иным способом: если метод дает хорошие результаты по разрушению толуола, то с большой вероятностью этот метод будет годен для разрушения и других органических примесей.

Структура молекулы толуола приведена на рис. 22. Видно, что это ароматическое кольцо из шести атомов углерода, в котором одна из С-Н связей заменена на С-С связь. Вместо атома водорода С-С связь держит радикал  $\text{CH}_3$ . Это обстоятельство

специально отмечается в символической записи формулы толуола: вместо общей формулы  $\text{C}_7\text{H}_8$  используется запись  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_3$ . Относительно прочности С=С и С-Н связей, отметим, что их энергии равны 6,3 и 4,3 эВ соответственно. Связь С-С в кольце более прочная (5,5 эВ), чем вне кольца (3,6 эВ).

В работах [2, 23, 24] предложен ряд реакций, приводящих к разрушению различных связей в толуоле под действием радикалов активной холодной плазмы (рис. 22). Перечень реакций приведен ниже.

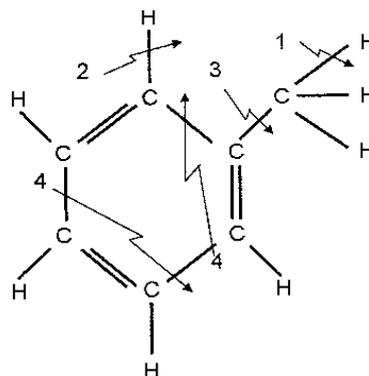
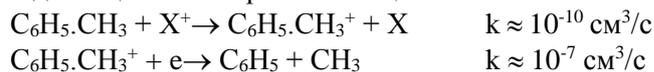


Рис. 22. Схема, поясняющая структуру молекулы толуола ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) и указывающая связи, разрушаемые радикалами в холодной газоразрядной плазме

Fig. 22. Scheme explaining the structure of the toluene molecule ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) and indicating the bonds destroyed by radicals in a cold gas-discharge plasma

- 1  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2\text{O} + \text{H}$   
 $k = 8,4 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$
- 2  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_3 + \text{O}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5.\text{CHO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 $k = 1,5 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3/\text{с}$
- 3  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 $k = 7,0 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$
- 4  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_3.\text{OH}$   
 $k = 5,2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$

Как следует из анализа приведенных выше констант радикальных реакций, газоразрядное разрушение толуола в сухом воздухе крайне неэффективно, поскольку в нем отсутствуют радикалы  $\text{OH}$ . В ряде работ предлагаются реакции толуола с заряженными частицами плазмы – реакции перезарядки и диссоциативной рекомбинации:



Однако вследствие низкой степени ионизации холодной газоразрядной плазмы вклад указанных процессов в разрушение толуола невелик.

**Трихлорэтилен  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  (ТХЭ).** В настоящее время установлены основные процессы газоразрядного разрушения ТХЭ. Их последовательность представлена схемой на рис. 23.

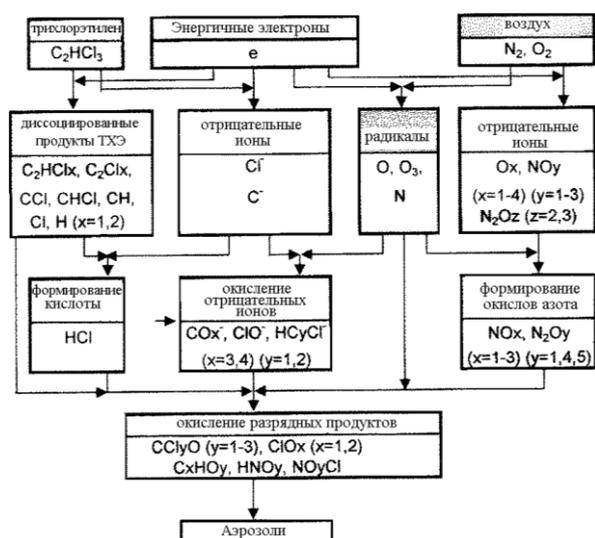


Рис. 23. Схема основных процессов при газоразрядном разрушении ТХЭ

Fig. 23. The scheme of the main processes in the gas discharge destruction of TCE

Данная схема составлена на основе учета 162 реакций, имеющих отношение к процессу разрушения ТХЭ. Первой стадией данного процесса является диссоциация трихлорэтилена, которая происходит как в результате прямого электронного удара, так и вследствие диссоциативного прилипания электронов к молекуле ТХЭ.

На рис. 24 представлена структурная схема молекулы ТХЭ с указанием связей, рвущихся при той или иной реакции диссоциации. Перечень соответствующих реакций приведен ниже.

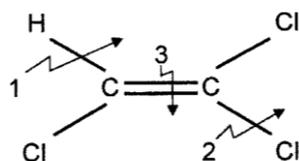


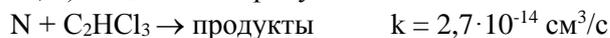
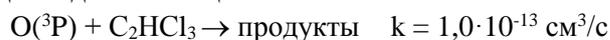
Рис. 24. Структурная схема молекулы трихлорэтилена  $C_2HCl_3$ . Энергия C-Cl связи равна 3,5 эВ. Цифры соответствуют номерам диссоциативных реакций, приведенных ниже

Fig. 24. Structure scheme of the trichloroethylene molecule  $C_2HCl_3$ . The energy of the C-Cl bond is 3.5 eV. The numbers correspond to the numbers of dissociative reactions listed below

1.  $C_2HCl_3 + e$  (быстрый)  $\rightarrow H + C_2Cl_3 + e$  (медленный)  
Данная реакция приводит к разрушению C-H связи
2.  $C_2HCl_3 + e$  (быстрый)  $\rightarrow Cl + C_2HCl_2 + e$  (медленный)  
Данная реакция приводит к разрушению C-Cl связи
3.  $C_2HCl_3 + e$  (быстрый)  $\rightarrow HCl + C_2Cl_2 + e$  (медленный)

Данная реакция приводит к разрушению C=C связи.

В цитируемой литературе обсуждается ряд возможных каналов «брутто»-реакций, приводящих к декомпозиции ТХЭ:

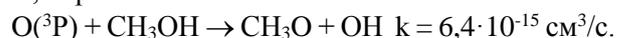


Основываясь на приведенных выше константах реакций, можно показать, что диссоциативное прилипание электронов будет давать заметный вклад в разрушение ТХЭ при достаточно больших концентрациях  $C_2HCl_3$  порядка 1000 ppm. При меньших концентрациях электроны будут прилипать преимущественно к кислороду. В этом случае, т.е. при концентрациях  $C_2HCl_3$  порядка 100 ppm, наиболее вероятные каналы разрушения ТХЭ связаны с радикалами O и OH.

Кроме того, в случае с  $C_2HCl_3$  возможен цепной механизм разрушения ТХЭ, основанный на радикалах Cl. Реакция молекул  $C_2HCl_3$  с электронами или O, OH радикалами инициирует отщепление Cl радикалов. В свою очередь эти радикалы разрушают молекулы  $C_2HCl_3$  по двойной C=C связи, давая выход новым Cl радикалам и т.д. Конечной стадией газоразрядного разрушения ТХЭ является формирование аэрозолей, улавливаемых фильтром. При этом размер аэрозольных частиц существенно зависит от типа газоразрядного реактора.

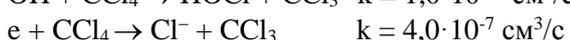
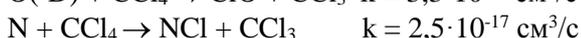
Например, в случае барьерного разряда между плотно упакованными диэлектрическими шариками плотность аэрозолей (т.е. число частиц в заданном объеме) увеличивается с ростом амплитуды переменного напряжения и уменьшается по мере увеличения диаметра частиц. Похожая ситуация наблюдается и в случае импульсно-периодической короны в коаксиальной геометрии. Однако в случае капиллярной короны зависимость числа аэрозольных частиц от приложенного напряжения немонотонная, что связывается с большей ролью отрицательных ионов, инициирующих образование аэрозолей в таком разряде.

**Метанол  $CH_3OH$ .** Плазмохимические реакции, имеющие отношение к разрушению метанола, перечислены ниже:

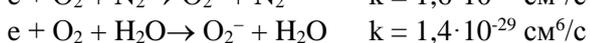
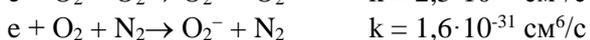
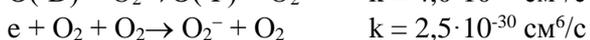
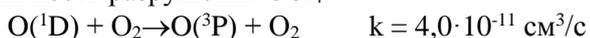


Видно, что наибольший вклад в разрушение метанола дают реакции с участием гидроксильных радикалов и реакции перезарядки первичных положительных ионов на метаноле.

**Тетрахлорид углерода  $\text{CCl}_4$ .** Основные реакции в неравновесной плазме, приводящие к разрушению четыреххлористого углерода  $\text{CCl}_4$ , перечислены ниже:



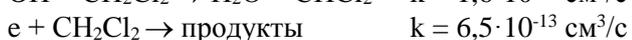
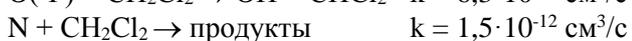
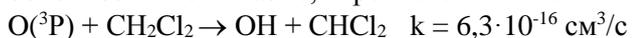
Видно, что наиболее активными частицами, способствующими разрушению тетрахлоорида углерода, являются возбужденные атомы кислорода  $\text{O}({}^1\text{D})$  и электроны. В то же время часть этих частиц участвует в конкурирующих реакциях (см. ниже), что снижает результирующую эффективность разрушения  $\text{CCl}_4$ :



Поскольку концентрация молекулярного кислорода в очищаемом газе намного превышает концентрацию примеси тетрахлоорида углерода, то нежелательная реакция  $\text{O}({}^1\text{D}) + \text{O}_2$  преобладает над полезной реакцией  $\text{O}({}^1\text{D}) + \text{CCl}_4$ . Что касается реакций диссоциативного прилипания электронов, то основным каналом прилипания при концентрации  $\text{CCl}_4 > 10$  ppm является прилипание к  $\text{CCl}_4$ . При меньшей концентрации тетрахлоорида углерода в сухом и влажном воздухе атмосферного давления преобладает трехтельное прилипание электронов к кислороду. Таким образом, плазменное разрушение четыреххлористого углерода при низких концентрациях становится весьма неэффективным.

Главными продуктами при плазменной обработке  $\text{CCl}_4$  во влажном воздухе являются  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$  и  $\text{HCl}$ . Эти продукты могут быть легко удалены из газового потока, поскольку они растворяются и/или диссоциируют в водных растворах и в реакциях с  $\text{NaHCO}_3$  образуют соль  $\text{NaCl}$ .

**Метиленхлорид  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (MX).** Реакции, имеющие отношение к разрушению MX в слабоионизованной плазме, перечислены ниже:



Видно, что наиболее вероятные каналы разрушения MX в газоразрядной плазме во влажном воздухе связаны с гидроксильными радикалами. Вклад атомов кислорода и азота несущественен из-за малости константы реакции для первого реагента и малости концентрации второго реагента при обычных параметрах газоразрядной плазмы в воздухе. Вклад диссоциативного прилипания электронов к MX ничтожен из-за малости частоты прилипания. Например, при концентрации  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , равной 100 ppm, частота прилипания к MX равна примерно  $10^3 \text{ с}^{-1}$ , что на пять порядков меньше по сравнению с частотой прилипания к кислороду.

#### БРУТТО-РЕЗУЛЬТАТЫ ПО РАЗРУШЕНИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ВОЗДУХЕ

На рис. 25 представлены брутто-результаты по разрушению органических примесей холодной плазмой, созданной в воздухе и азоте разными электрофизическими методами. Видно, что в отсутствие влаги в отходящем газе электронный пучок является более эффективным средством разрушения органики. Однако в случае влажного потока ситуация может быть разной.

Эффективность тлеющего разряда в воздухе при атмосферном давлении как инструмента для разрушения органических примесей демонстрируется результатами, приведенными на рис. 26. Эксперименты проводились с потоком сухого воздуха, в который добавлялись пары воды и органики до необходимой концентрации. Перед входом в реактор газ нагревался до нужной температуры. Начальная (до газоразрядного реактора) и конечная (на выходе реактора) концентрация органики измерялась газовым хроматографом. Исползованный плазменный реактор обеспечивал производительность по расходу обрабатываемого газа, равную  $150 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

Уменьшение энергетической цены удаления толуола (и вообще практически любого органического загрязнителя) с ростом влажности обрабатываемого потока является достаточно универсальным фактом для всех газоразрядных методов разрушения вредных примесей. Этот полезный факт необходимо учитывать на практике при выборе газоразрядных режимов, поскольку очень высокие энергозатраты при малых концентрациях  $\text{H}_2\text{O}$  становятся вполне приемлемыми при содержании паров воды на уровне 10% (об.). Технико-экономическое сравнение газоразрядных методов разрушения органики с другими методами показывает преимущество первых (рис. 27).

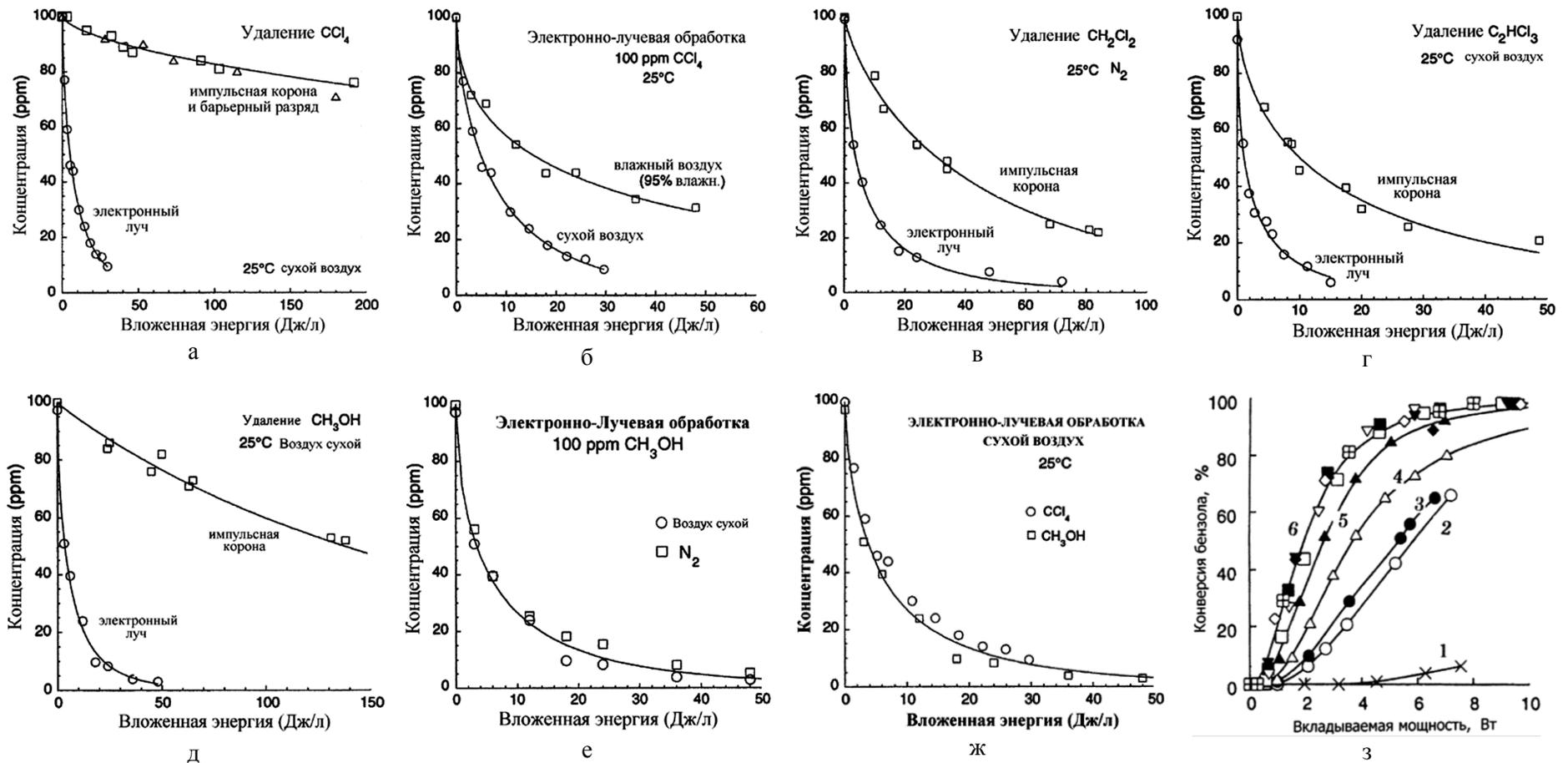


Рис. 25. Сравнение эффективности разных плазменных методов по разрушению в воздухе различных загрязнителей. Сплошные линии соответствуют аппроксимации экспериментальных данных в виде  $[X] = [X]_0 \exp[-(E/\beta)^\gamma]$ , где  $[X]_0$  – начальная концентрация загрязнителя,  $E$  – плотность вложенной энергии,  $\beta$  и  $\gamma$  – подгоночные параметры. а) и б) четыреххлористый углерод в воздухе; в) метиленхлорид в азоте; г) трихлорэтилен в сухом воздухе; д) метанол в сухом воздухе; е) метанол в сухом воздухе и азоте; ж) метанол и четыреххлористый углерод в сухом воздухе; з) бензол в сухом воздухе (барьерный разряд) [2]

Fig. 25. Comparison of the effectiveness of different plasma methods for the destruction of various pollutants in the air. Solid lines correspond to approximation of experimental data in the form  $[X] = [X]_0 \exp[-(E/\beta)^\gamma]$ , where  $[X]_0$  is the initial concentration of the pollutant,  $E$  is the density of the deposited energy,  $\beta$  and  $\gamma$  are fitting parameters. а) and б) carbon tetrachloride in the air; в) methylene chloride in nitrogen; г) trichlorethylene in dry air; д) methanol in dry air; е) methanol in dry air and nitrogen; ж) methanol and carbon tetrachloride in dry air; з) benzene in dry air (barrier discharge) [2]

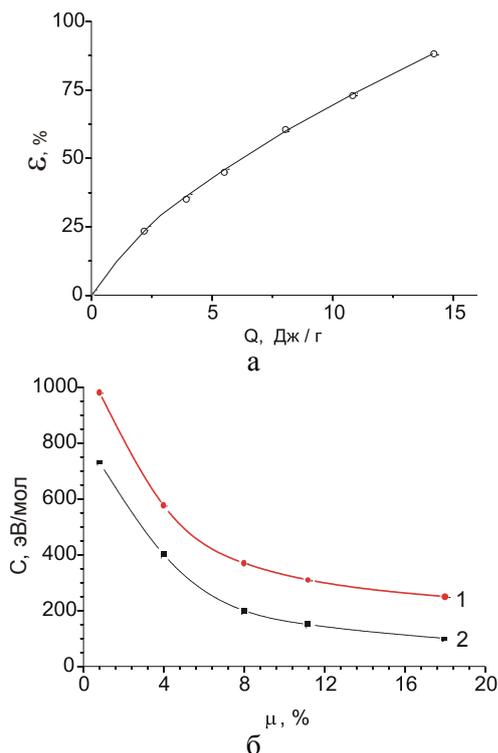


Рис. 26. а) Степень удаления изопропанола  $C_3H_8O$  тлеющим разрядом в зависимости от удельного энергозклада.  $[C_3H_8O]_0 = 15$  ppm,  $T = 65^\circ C$ ,  $[H_2O] = 10\%$ . б) Энергетическая цена удаления одной молекулы толуола тлеющим разрядом в зависимости от концентрации молекул воды (в %) в обрабатываемом потоке.  $T = 65^\circ C$ ,  $V = 20$  м/с; кривая 1 –  $[C_7H_8]_0 = 15$  ppm, кривая 2 –  $[C_7H_8]_0 = 125$  ppm [24]

Fig. 26. a) The degree of removal of isopropanol  $C_3H_8O$  with a glow discharge, depending on the specific energy input.  $[C_3H_8O]_0 = 15$  ppm,  $T = 65^\circ C$ ,  $[H_2O] = 10\%$ . б) The energy cost of removing one molecule of toluene by a glow discharge, depending on the concentration of water molecules (in%) in the flow.  $T = 65^\circ C$ ,  $V = 20$  м/с; curve 1 –  $[C_7H_8]_0 = 15$  ppm, curve 2 –  $[C_7H_8]_0 = 125$  ppm [24]

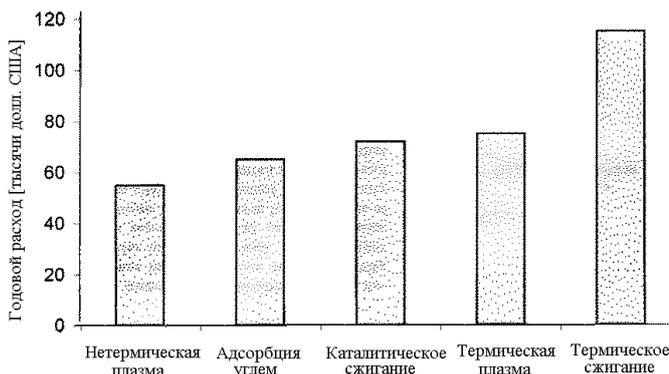


Рис. 27. Сравнение годовых расходов на содержание различных методов разрушения органики в отходящих газовых потоках [2]

Fig. 27. Comparison of annual costs for the maintenance of various methods of destruction of organic matter in the outgoing gas flows [2]

Для полноты картины отметим, что наряду с плазменными методами для разложения органических примесей в воздухе используется также

УФ-излучение. В качестве иллюстрации достижений этого метода приведем данные из работы [25], в которой исследовался процесс разложения органических добавок (стирол, ксилол, фенол, акрилонитрил), во влажном воздухе под действием УФ-излучения. Содержание органических добавок варьировалось в пределах 70-6000 ppm. Установлено, что степень конверсии указанных добавок под действием УФ-излучения достигает 95-98%. Например, УФ-излучением можно достигнуть степени разрушения трихлорэтилена, близкой к 100% (рис. 28). Результаты по использованию УФ- и ВУФ-излучения барьерного разряда для разложения органических добавок в воздухе изложены также в монографии [2].

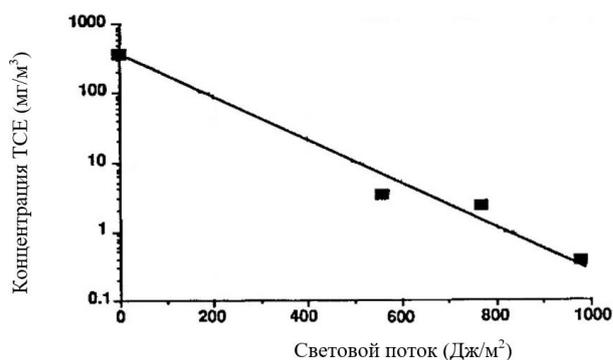


Рис. 28. Эффективность фоторазрушения трихлорэтилена УФ-излучением

Fig. 28. The effectiveness of the photodegradation of trichloroethylene by UV radiation

### ВЫВОДЫ

Неравновесная плазма в плотных газах типа атмосферного воздуха представляет собой среду, в которой можно с высокой селективностью направлять вложенную энергию в нужные каналы (например, в диссоциацию и ионизацию молекул обрабатываемого газа) без существенного разогрева плазмообразующего газа. Данное обстоятельство позволяет создавать химически активную среду при атмосферном давлении в практически холодном газе. По этой причине неравновесная плазма все более широко применяется на практике, в частности, для решения экологических проблем, связанных с разрушением низкоконцентрированных органических и неорганических вредных примесей, содержащихся в отходящих промышленных газах.

Приведенные в обзоре данные показывают, что электрофизические плазменные методы являются весьма эффективными для этих целей. В случае осушенных потоков (т.е. в отсутствие гидроксильных радикалов в холодной плазме) электронно-лучевая обработка загрязненных газов дает лучшие результаты в сравнении с газоразрядными

методами. Однако при обработке газовых потоков с большим содержанием паров воды ситуация может быть различной и зачастую в пользу газоразрядных методов.

ЛИТЕРАТУРА  
REFERENCES

1. Non-equilibrium air plasmas at atmospheric pressure Edo by **K.H. Becker, U. Kogelschatz, K.H. Schoenbach, R.J. Barker**. Institute of Physics Publishing. 2005. 682 p.
2. Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control. Ed. by **B.M. Renetrante, S.E. Schultheis**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. 1993. NATO ASI Series. Ser. G: Ecolog. Sci. V. 34. Parts A and B.
3. **Fridman A., Kennedy L.A.** Plasma Physics and Engineering. New York, London: Taylor & Francis. 2004. 853 p.
4. **Andrzej G., Dors M., Grosch H., Holub M., Pawelec A., Brandenburg R., Barankova H., Bárdos L., Jogi I., Laan M., Mizeraczyk J., Stamate E.** Plasma-Based Depollution of Exhausts: Principles, State of the Art and Future Prospects. Open Access Books. Published: 23 August 2011 by InTech in Monitoring, Control and Effects of Air Pollution. DOI: 10.5772/20351.
5. **Lianshui Zhang, Xiaojun Wang, Weidong Lai, Xueliang Cheng, Kuifang Zhao.** Removal Dynamics of Nitric Oxide (NO) Pollutant Gas by Pulse-Discharged Plasma Technique. *Sci. World J.* 2014. V. 2014. Art. ID 653576. 12 p. DOI: 10.1155/2014/653576.
6. **Gholami R., Stere C. E., Goguet A., Hardacre C.** Non-Thermal Plasma Activated deNO<sub>x</sub> Catalysis. *Philosoph. Transact. Royal Soc. A-Mathemat. Phys. Eng. Sci.* 2017. V. 376. N 2110. P.20170054. DOI: 10.1098/rsta.2017.0054.
7. **Skalska K., Miller J.S., Ledakowicz S.** Trends in NO<sub>x</sub> abatement: A review. *Sci. Total Environ.* 2010. 408. P. 3976–3989. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.06.001.
8. **Wang B., Xu X., Xu W., Wang N., Xiao H., Sun Y., Huang H., Yu L., Fu M., Wu J., Chen L., Ye D.** The Mechanism of Non-thermal Plasma Catalysis on Volatile Organic Compounds Removal. *Catal. Surv. Asia.* 2018. V. 22. N 2. P. 73–94. DOI: 10.1007/s10563-018-9241-x.
9. **Yoon Cheol Yang, Young Nam Chun.** Naphthalene destruction performance from tar model compound using a gliding arc plasma reformer. *Korean J. Chem. Eng.* 2011. V. 28. N 2. P. 539-543. DOI: 10.1007/s11814-010-0393-2.
10. **Ge H., Hu D., Li X., Tian Y., Chen Z., Zhu Y.** Removal of low-concentration benzene in indoor air with plasma-MnO<sub>2</sub> catalysis system. *J. Electrostat.* 2015. V. 76. P. 216-221. DOI: 10.1016/j.elstat.2015.06.003.
11. **Mustafa M.F., Fu X., Liu Y., Abbas Y., Wang H., Lu W.** Volatile organic compounds (VOCs) removal in non-thermal plasma double dielectric barrier discharge reactor. *J. Hazard Mater.* 2018. V. 347. P. 317-324. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.01.021.
12. **Aerts R., Tu X., Van Gaens W., Whitehead J.C., Bogaerts A.** Gas Purification by Non-thermal Plasma: A Case Study of Ethylene. *Environ. Sci. Technol.* 2013. V. 47. P. 6478-6485. DOI: 10.1021/es400405c.
13. **Liang P., Jiang W., Zhang L., Wu J., Zhang J., Yang D.** Experimental studies of removing typical VOCs by dielectric barrier discharge reactor of different sizes. *Proc. Saf. Environ. Protect.* 2015. V. 94. P. 380-384. DOI: 10.1016/j.psep.2014.09.003.
14. **Veerapandian S.P., Leys C., De Geyter N., Morent R.** Abatement of VOCs Using Packed Bed Non-Thermal Plasma Reactors: A Review. *Catalysts.* 2017. V. 7. N 12. P. 113. DOI: 10.3390/catal7040113.
15. **Aymen Amine Assadi, Abdelkrim Bouzaza, Smail Merabet, Dominique Wolbert.** Modeling and simulation of VOCs removal by non-thermal plasma discharge with photocatalysis in a continuous reactor: Synergetic effect and mass transfer. *Chem. Eng. J.* 2014. V. 258. P. 119- 127. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01064033>.
16. **Fang Z., Qiu Y., Sun Y., Wang H., Edmund K.** Experimental study on discharge characteristics and ozone generation of dielectric barrier discharge in a cylinder–cylinder reactor and a wire–cylinder reactor. *J. Electrostat.* 2008. V. 66. N 7-8. P. 421-426. DOI: 10.1016/j.elstat.2008.04.007.
17. **Jung J.-S., Moon J.-D.** Corona discharge and ozone generation characteristics of a wire-plate discharge system with a glass-fiber layer. *J. Electrostat.* 2008. V. 66. N 5–6. P. 335-341. DOI: 10.1016/j.elstat.2008.02.003.
18. **Chen H.L., Lee H.M., Chen S.H.** Review of packed-bed plasma reactor for ozone generation and air pollution control. *Indust. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. N 7. P. 2122-2130. DOI: 10.1021/ie071411s.
19. **Hadji K., Pontiga F., Belastri A., Hadj-Ziane S., Fernandez-Rueda A.** Experimental study of Ozone Generation by Negative Corona Discharge in Mixtures of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. *Ozone: Sci. Eng.* 2014. V. 36. N 1. P.65-72. DOI: 10.1080/01919512.2013.833057.
20. **Schmid S., Jecklin M.C., Zenobi R.** Degradation of volatile organic compounds in a non-thermal plasma air purifier. *Chemosphere.* 2010. V. 79. N 2. P. 124-130. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.01.049.
21. **Huang L.P., Yang S., Liu S.J., Wang Q.H., Zhu Y.Z.** Removal of NO<sub>2</sub> Produced by Corona Discharge in Indoor Air Cleaning. *J. Adv. Oxid. Technol.* 2009. V. 12. N 2. P. 238-241. DOI: 10.1080/02786829808965555.
22. **Akisev Yu., Grushin M., Kochetov I., Karal'nik V., Narpotovich A., Trushkin N.** Negative corona, glow and spark discharges in ambient air and transitions between them. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2005. V. 14. P. S18–S25. DOI: 10.1088/0963-0252/14/2/S03.
23. **Sugasawa M., Annadurai G., Futamura S.** Reaction behavior of toluene dichloromethane mixture in non-thermal plasma. *Indust. Applicat. IEEE Transact.* 2009. V. 45. P. 1499–1505. DOI: 10.1109/TIA.2009.2023570.
24. **Трушкин А.Н., Грушин М.Е., Кочетов И.В., Трушкин Н.И., Акишев Ю.С.** О разрушении толуола в стационарном тлеющем разряде атмосферного давления. *Физика плазмы.* 2013. Т. 39. № 2. С. 193–209. DOI: 10.7868/S0367292113020029. **Trushkin A.N., Grushin M.E., Kochetov I.V., Trushkin N.I., Akisev Yu.S.** On the destruction of toluene in a stationary glow discharge of atmospheric pressure. *Fizifa Plazmy.* 2013. V. 39. N 2. P. 193-209. (in Russian) DOI: 10.7868/S0367292113020029.
25. **Шведчиков А.П., Белоусова Э.В., Полякова А.В.** Очистка атмосферного воздуха от экологически вредных примесей с помощью стримерного коронного разряда и УФ - облучения. *Химия высоких энергий.* 1993. Т. 26. № 4. С. 317-319. **Shvedchikov A.P., Belousiva E.V., Polyakova A.V.** Purification of atmospheric air from environmentally harmful impurities using a streamer corona discharge and UV - irradiation. *Khim. Vys. Energ.* 1993. V. 26. N 4. P. 317-319 (in Russian).
26. **Plasma Technology for Hyperfunctional Surfaces (Food, Biomedical, and Textile Applications).** Ed. by H. Rauscher, M. Perucca, G. Buyle. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2010. 400 p.
27. **Рыбкин В.В., Титов В.А.** Кинетика и механизмы взаимодействия окислительной плазмы с полимерами. В кн. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. VIII. Химия низкотемпературной плазмы. М.: Янус-К. 2005. С. 130.

- Rybkin V.V., Titov V.A.** Kinetics and mechanisms of interaction of oxidative plasma with polymers. In book *Encyclopedia of low-temperature plasma. V. VIII. Chemistry of low-temperature plasma*. M.: Janus-K. 2005. P. 130 (in Russian).
28. **Рыбкин В.В.** Низкотемпературная плазма как инструмент модификации поверхности полимерных материалов. *Соросов. образоват. журн.* 2000. Т. 6. № 3. <http://www.issep.rssi.ru>.
  - Rybkin V.V.** Low-temperature plasma as a tool for modifying the surface of polymeric materials. *Soros Obraz. Zhurn.* 2000. V. 6. N 3. <http://www.issep.rssi.ru>.
  29. **Wolf R., Sparavigna A.C.** Role of plasma surface treatments on wetting and adhesion. *Engineering*. 2010. V. 2. P. 397-402. DOI: 10.4236/eng.2010.26052.
  30. **Kang W.S., Kim H.-S., Hong S.H.** Atomic oxygen generation by in-situ plasma and post-plasma in dielectric barrier discharges for surface treatment. *Thin Solid Films*. 2010. V. 518. N 22. P. 6578-6582.
  31. **Рыбкин В.В., Шикова Т.Г., Титов В.А.** Окислительная модификация поверхности полипропилена в разряде атмосферного давления с электролитным катодом. *Химия высоких энергий*. 2008. Т. 42. № 6. С. 536-539.
  - Rybkin V.V., Shikova T.G., Titov V.A.** Oxidative modification of the surface of polypropylene in the discharge of atmospheric pressure with an electrolytic cathode. *Khim. Vys. Energ.* 2008. V. 42. N 6. P. 536-539 (in Russian).
  32. **Akishev Yu., Grushin M., Dyatko N., Kochetov I., Napartovich A., Trushkin N., Tran Minh Duc, Descours S.** Studies on cold plasma-polymer surface interaction by example of PP- and PET-films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V. 41. P. 235203. DOI: 10.1088/0022-3727/41/23/235203.
  33. **Dorai R and Kushner M.J.** A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. V. 36. P. 666. DOI: 10.1088/0022-3727/36/6/309.
  34. **Taifan W., Boily J.-F., Baltrusaitis J.** Surface chemistry of carbon dioxide revisited. *Surf. Sci. Rep.* 2016. V. 71. N 4. P. 595-671. DOI: 10.1016/j.surfrep.2016.09.001.
  35. **Borcia G., Brown N.M.D.** Hydrophobic coatings on selected polymers in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V. 40. N 7. P. 1927. DOI: 10.1088/0022-3727/40/7/015.
  36. **Kostov K.G., dos Santos A.L.R., Honda R.Y., Nascente P.A.P., Kayama M.E., Algatti M.A., Mota R.P.** Treatment of PET and PU polymers by atmospheric pressure plasma generated in dielectric barrier discharge in air. *Surf. Coat. Technol.* 2010. V. 204. N 18-19. P. 3064-3068. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.02.008.
  37. *Plasma for Bio-Decontamination, Medicine and Food Security*. Ed. by Z. Machala, K. Hensel, Yu. Akishev. Springer. 2012. 484 p.
  38. **Niemira B.A.** Cold Plasma decontamination of foods. *Ann. Rev. Food Sci. Technol.* 2012. V. 3. P. 125-142. DOI: 10.1146/annurev-food-022811-101132.
  39. **Lin A., Truong B., Patel S., Kaushik N., Eun Ha Choi, Fridman G., Fridman A., Miller V.** Nanosecond-pulsed DBD plasma-generated reactive oxygen species trigger immunogenic cell death in A549 Lung Carcinoma Cells through intracellular oxidative stress. *Internat. J. Molec. Sci.* 2017. V. 18. N 5. P. 966. DOI: 10.3390/ijms18050966.
  40. **Turrini E., Laurita R., Stancampiano A., Catanzaro E., Calcabrini C., Maffei F., Gherardi M., Colombo V., Fimognari C.** Cold atmospheric plasma induces apoptosis and oxidative stress pathway regulation in T-Lymphoblastoid leukemia cells. *Oxidat. Med. Cell. Long.* 2017. V. 29. P. 4271065. DOI: 10.1155/2017/4271065.
  41. **Ziuzina D., Patil S., Cullen P.J., Keener K.M., Bourke P.** Atmospheric cold plasma inactivation of *Escherichia coli* in liquid media inside a sealed package. *J. Appl. Microbiol.* 2013. V. 114. P. 778-787. DOI: 10.1111/jam.12087.
  42. **Kostov K.G., Rocha V., Koga-Ito C.Y., Matos B.M., Algatti M.A., Honda R.Y., Kayama M.E., Mota R.P.** Bacterial sterilization by a dielectric barrier discharge (DBD) in air. *Surf. Coat. Technol.* 2010. V. 204. N 18-19. P. 2954-2959. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.01.052.
  43. **Colagar A.H., Sohbatzadeh F., Mirzanejad S., Omran A.V.** Sterilization of *Streptococcus pyogenes* by afterglow dielectric barrier discharge using O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> working gases. *Biochem. Eng. J.* 2010. V. 51. N 3. P. 189-193. DOI: 10.1016/j.bej.2010.06.017.
  44. **Weltmann K.-D., Kindel E., Brandenburg R., Meyer C., Busiahn R., Wilke C., von Woedtke T.** Atmospheric pressure plasma jet for medical therapy: Plasma parameters and risk estimation. *Contribut. Plasma Phys.* 2009. V. 49. P. 631-640. DOI: 10.1002/ctpp.200910067.
  45. **Kuchenbecker M., Bibinov N., Kaemling A., Wandke D., Awakowicz P., Viöl W.** Characterization of DBD plasma source for biomedical applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V. 42. P. 045212. DOI: 10.1088/0022-3727/42/4/045212.
  46. **Kong M.G., Kroesen G., Morfill G., Nosenko T., Shimizu T., van Dijk J., Zimmermann J.L.** Plasma medicine: an introductory review. *New J. Phys.* 2009. V. 11. P. 115012. DOI: 10.1088/1367-2630/11/11/115012.
  47. **Yue Ma, Guan-Jun Zhang, Xing-Min Shi, Gui-Min Xu, Yun Yang.** Chemical mechanisms of bacterial inactivation using dielectric barrier discharge plasma in atmospheric air. *IEEE Transact. Plasma Sci.* 2008. V. 36. P. 1615-1620. DOI: 10.1109/TPS.2008.917165.
  48. **Sysolyatina E., Mukhachev A., Yurova M., Grushin M., Karalnik V., Petryakov A., Trushkin N., Ermolaeva S., Akishev Yu.** Role of the charged particles in bacteria inactivation by plasma of a positive and negative corona in ambient air. *Plasma Proc. Polymer.* 2014. V. 11. N 4. P. 315-334. DOI: 10.1002/ppap.201300041.
  49. **Misra N.N., Kaur S., Tiwari B.K., Kaur A., Singh N., Cullen P.J.** Atmospheric pressure cold plasma (ACP) treatment of wheat flour. *Food Hydrocol.* 2015. V. 44. P. 115-121. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2014.08.019.
  50. **Nie Q.Y., Cao Z., Ren C.S., Wang D.Z., Kong M.G.** A two-dimensional cold atmospheric plasma jet array for uniform treatment of large-area surfaces for plasma medicine. *New J. Phys.* 2009. V. 11. P. 115015. DOI: 10.1088/1367-2630/11/11/115015.
  51. **Bruggeman P.J., Kushner M.J., Locke B.R., Gardeniers J.G.E., Graham W.G., Graves D.B., Hofman-Caris R.C.H.M., Maric D., Reid J.P., Ceriani E., Fernandez Rivas D., Foster J.E., Garrick S.C., Gorbanev Y., Hamaguchi S., Iza F., Jablonowski H., Klimova E., Kolb J., Krma F., Lukes P., Machala Z., Marinov I., Mariotti D., Mededovic Thagard S., Minakata D., Neyts E.C., Pawlat J., Petrovic Z.Lj., Pflieger R., Reuter S., Schram C., Schröter S., Shiraiwa M., Tarabová B., Tsai P.A., Verlet J.R.R., von Woedtke T., Wilson K.R., Yasui K., Zvereva G.** Plasma-liquid interactions: A review and roadmap. *Plasma Sour. Sci. Technol.* 2016. V. 25. P. 053002. DOI: 10.1088/0963-0252/25/5/053002.
  52. **Лебедев Ю.А.** Микроволновые разряды в жидких диэлектриках. *Физика плазмы*. 2017. Т. 43. Вып. 6. С. 577-588. DOI: 10.7868/S0367292117060105.
  - Lebedev Yu.A.** Microwave discharges in liquid dielectrics. *Fizika Plazmy*. 2017. V. 43. N 6. P. 577-588 (in Russian). DOI: 10.7868/S0367292117060105.
  53. **Шутов Д.А., Рыбкин В.В.** Электрические разряды атмосферного давления как инструмент химической активации водных растворов. *Физика плазмы*. 2017. Т. 43. Вып. 11. С. 929-954. DOI: 10.7868/S0367292117110075.
  - Shutov D.A., Rybkin V.V.** Electric discharges of atmospheric pressure as a tool for the chemical activation of aqueous solutions. *Fizika Plazmy*. 2017. V. 43. N 11. P. 929-954 (in Russian).

54. **Yang C., Xu Y.R., Teo K.C., Goh N.K., Chia L.S., Xie R.J.** Destruction of organic pollutants in reusable wastewater using advanced oxidation technology. *Chemosphere*. 2004. V. 59. N 3. P. 441-445. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.10.020.
55. **Marotta E., Schiorlin M., Ren X., Rea M., Paradisi C.** Advanced oxidation process for degradation of aqueous phenol in a dielectric barrier discharge reactor. *Plasma Proc. Polym.* 2011. V. 8. P. 867-875. DOI: 10.1002/ppap.201100036.
56. **Marotta E., Ceriani E., Schiorlin M., Ceretta C., Paradisi C.** Comparison of the rates of phenol advanced oxidation in deionized and tap water within a dielectric barrier discharge reactor. *Water Res.* 2012. V. 46. P. 6239-6246. DOI: 10.1016/j.watres.2012.08.022.
57. **Magureanu M., Piroi D., Mandache N.B., David V., Medvedovici A., Bradu C., Parvulescu V.I.** Degradation of antibiotics in water by non-thermal plasma treatment. *Water Res.* 2011. V. 45. P. 3407-3416.
58. **Dojčinović B., Obradović L.B., Kuraica M., Pergal M., Dolić S., Indić D., Tosti T., Manojlović D.** Application of non-thermal plasma reactor for degradation and detoxification of high concentrations of dye Reactive Black 5 in water. *J. Serb. Chem. Soc.* 2016. V. 81. N 7. P. 829-845. DOI: 10.2298/JSC160105030D.
59. **Lukes P., Dolezalova E., Sisrova I., Clupek M.** Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxyxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HNO<sub>2</sub>. *Plasma Sour. Sci. Technol.* 2014. V. 23. P. 015019. DOI: 10.1088/0963-0252/23/1/015019.
60. **Gunnar R.S., Christopher L.B., Fei Dai, Thomas M.H., Selma M.T.** Plasma-based water treatment: conception and application of a new general principle for reactor design. *Chem. Eng. J.* 2015. V. 273. P. 543-550. DOI: 10.1016/j.cej.2015.03.059.
61. **Mahyar A., Miessner H., Mueller S., Kalass D., Piechotta T., Moeller D.** Non-thermal plasma assisted destruction of persistent organic contaminants in water - a new approach using a planar falling film reactor. *Internat. J. Plasma Environ. Sci. Technol.* 2016. V.10. N 2. P 151-156.
62. The website of COST Action TD1208: <http://www.cost-plasma-liquids.eu>.
63. **Nijdam S., van Veldhuizen E., Bruggeman P., Ebert U.** An Introduction to Non-equilibrium Plasmas at Atmospheric Pressure. In: *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids*, First Edition. 2012. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
64. **Kogelschatz U.** Dielectric-barrier Discharges: their history, discharge physics, and industrial applications. *Plasma Chem. Plasma Proc.* 2003. V. 23. N 1. P. 1-46. DOI: 10.1023/A:1022470901385.
65. **Соснин Э.А., Панарин В.А., Скакун В.С., Тарасенко В.Ф., Печеницын Д.С., Кузнецов В.С.** Источник плазменной струи атмосферного давления, формируемой в воздухе или азоте при возбуждении барьерным разрядом. *Журн. технич. физики*. 2016. Т. 86. Вып. 5. С. 151-154.
- Sosnin E.A., Panarin V.A., Skakun V.S., Tarasenko V.F., Pechenitsyn D.S., Kuznetsov V.S.** The source of a plasma jet of atmospheric pressure formed in air or nitrogen when excited by a barrier discharge. *Zhurn. Tekh. Fiz.* 2016. V. 86. N 5. P. 151-154 (in Russian).
66. **Xiao H., He J., Zhang Y., Li Y., Li Y., Shen F., Yang G., Yang X., Deng S., Wang Y., Li L.** Study of a novel high voltage pulsed discharge reactor with porous titanium electrodes. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2012. V. 43. P. 597-603.
67. **Xuechen Li, Yuanyuan Chang, Pengying Jia, Longfei Xu, Tongzhen Fang, Long Wang.** Development of a dielectric barrier discharge enhanced plasma jet in atmospheric pressure air. *Phys. Plasm.* 2012. V. 19. P. 093504. DOI: 10.1063/1.4752751.
68. **Tang Q., Jiang W., Cheng Y., Lin S., Lim T.M., Xiong J.** Generation of reactive species by gas-phase dielectric barrier discharges. *Indust. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. P. 9839-9846. DOI: 10.1021/ie200039w.
69. **Tao X., Lu R., Li H.** Electrical characteristics of dielectric-barrier discharges in atmospheric pressure air using a power-frequency voltage source. *Plasma Sci. Technol.* 2012. V. 14. P. 723. DOI: 10.1088/1009-0630/14/8/08.
70. **Райзер Ю.П.** Физика газового разряда. Долгорпудный: Издательский Дом "Интеллект". 2009. 736 с.
- Raiser Yu.P.** Gas discharge physics. Dolgorpudny: Publishing House "Intellect". 2009. 736 p. (in Russian).
71. **Максимов А.И.** Плазмохимия неравновесных процессов. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т. 2010. 114 с.
- Maksimov A.I.** Plasmochimistry of non-equilibrium processes. Ivanovo: Ivan. State Chemical Technol. Un-t. 2010. 114 p. (in Russian).
72. **Александров Н.Л.** Прямые численные методы решения уравнения Больцмана. В кн. *Химия низкотемпературной плазмы*. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. III. М.: Наука (МАИК – Наука / Интерпериодика). 2000. С. 285.
- Alexandrov N.L.** Direct numerical methods for solving the Boltzmann equation. In book *Chemistry of low-temperature plasma*. Encyclopedia of low-temperature plasma. V. III. M: Nauka (MAIK - Nauka / Interperiodika). 2000. P. 285 (in Russian).
73. **Гордеев О.А., Хмара Д.В.** Пакет программ для кинетических свойств плазмы газовых разрядов. *Матем. моделирование*. 2001. Т. 13. № 9. С. 3-22. <http://mi.mathnet.ru/mm777>.
- Gordeev O.A., Khmara D.V.** The software package for the kinetic properties of plasma gas discharges. *Mat modeling*. 2001. V. 13. N. 9. P. 3-22 (in Russian). [Http://mi.mathnet.ru/mm777](http://mi.mathnet.ru/mm777).
74. **Hagelaar G.J.M., Pitchford L.C.** Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2005. V. 14. P. 722. DOI: 10.1088/0963-0252/14/4/011.
75. **Kang W., Hur M., Song Y., Hong S.** Numerical simulation of atmospheric-pressure non-equilibrium plasmas: status and prospects. *Internat. J. Plasma Environ. Sci. Technol.* 2013. V. 7. N 2. P. 104-108.
76. The web-site of 2016 BOLSIG+ solver: ([www.lxcat.net](http://www.lxcat.net)). The LXCat team: S. Pancheshnyi (Switzerland); M.C. Bordage, B. Chaudhury, S. Chowdhury, G.J.M. Hagelaar, L.C. Pitchford and V. Puech (France); K. Bartschat, W.L. Morgan, L. Viehland and O. Zatsarinny (USA); J. d'Urquijo, A.A. Castrejón-Pita, J.L. Hernández-Ávila, E. Basurto (Mexico); I. Bray and D.V. Fursa (Australia); S.F. Biagi and Quantemol (UK); L.L. Alves and C.M. Ferreira (Portugal); I. Kochetov and A. Napartovich (Russia); Y. Itikawa (Japan); A. Stauffer, C. Brion (Canada); J. van Dijk (The Netherlands).
77. **Kim H.Y., Lee H.W., Kang S.K., Lee H.Wk., Kim G.C., Lee J.K.** Modeling the chemical kinetics of atmospheric plasma for cell treatment in a liquid solution. *Phys. Plasm.* 2012. V. 19. P. 073518. DOI: 10.1063/1.4739777.
78. Неравновесная колебательная кинетика. Под ред. М. Капителли. М.: Мир. 1989. 392 с.
- Nonequilibrium vibrational kinetics. Ed. M. Capitelli. M.: Mir. 1989. 392 p. (in Russian).
79. **Capitelli M., Ferreira C.M., Gordiets B.F. Osipov A.I.** Plasma kinetics in atmospheric gases. Berlin: Springer. 2000. 300 p.
80. **Нагнибеда Е.А., Новиков К.А.** О релаксации неравновесных колебательных распределений в диссоциирующем двухатомном газе. *Вестн. СПбГУ. Сер. 1*. 2007. Вып. 4. С. 5.
- Nagnibeda E.A., Novikov K.A.** On the relaxation of nonequilibrium vibrational distributions in a dissociating diatomic gas. *Vestn. SPSU. Ser. 1*. 2007. V. 4. P. 5 (in Russian).
81. **Gordillo-Vazquez F.J.** Air plasma kinetics under the influence of sprites, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V. 41. N 23. P. 234016. DOI: 10.1088/0022-3727/41/23/234016.

82. **Markosyana A.H., Luque A., Gordillo-Vázquez F.J., Ebert U.** PumpKin: A tool to find principal pathways in plasma chemical models. *Comp. Phys. Commun.* 2014. V. 185. P. 2697–2702. DOI: 10.1016/j.cpc.2014.05.019.
83. **Maeda S., Ohno K., Morokuma K.** Systematic exploration of the mechanism of chemical reactions: the global reaction route mapping (GRRM) strategy using the ADDF and AFIR methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. P. 3683. DOI: 10.1039/c3cp44063j.
84. **Кочетов И.В.** Полные плазмохимические модели процессов в неравновесной плазме. В кн. Химия низкотемпературной плазмы. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. III. М.: Наука (МАИК – Наука / Интерпериодика). 2000. С. 295.  
**Kochetov I.V.** Complete plasma-chemical models of processes in a non-equilibrium plasma. In the book. Chemistry of low-temperature plasma. Encyclopedia of low-temperature plasma. V. III. M: Nauka (MAIK - Nauka / Interperiodika). 2000. P. 295 (in Russian).
85. **Nobrega P.A., Rohani V.-J., Cauneau F., Fulcheri L.** Chemical engineering approach applied to non-thermal plasma reactors. 23rd Internat. Symp. on Plasma Chemi. - ISPC 23. Jul 2017. Montréal, Canada. <https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-01524671>.
86. **Pinhão N.R.** Recent developments on PLASMAKIN—a software package to model the kinetics in gas discharges. *J. Phys. Conf. Ser.* 2009. V. 162. N 1. P. 012006. DOI: 10.1088/1742-6596/162/1/012006.
87. **Yukinori S., David B.G., Hung-Wen C., Tetsuji S., Gregor E.M.** Plasma chemistry model of surface microdischarge in humid air and dynamics of reactive neutral species. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2012. V. 45. N 42. P. 425201. DOI: 10.1088/0022-3727/45/42/425201.
88. **Snoeckx R., Aerts R., Tu X., Bogaerts A.** Plasma-based dry reforming: a computational study ranging from the nanoseconds to seconds time scale. *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. P. 4957–4970. DOI: 10.1021/jp311912b.
89. **Schmidt-Bleker A., Winter J., Iseni S., Dünbnier M., Weltmann K.D., Reuter S.** Reactive species output of a plasma jet with a shielding gas device—combination of FTIR absorption spectroscopy and gas phase modelling. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014. V. 47. N 14. P. 145201. DOI: 10.1088/0022-3727/47/14/145201.
90. **Obermeyer G., Aschmann S.M., Atkinson R., Arey J.** Carbonyl atmospheric reaction products of aromatic hydrocarbons in ambient air. *Atmos. Environ.* 2009. V. 43. N 24. P. 37363744. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.04.015.
91. **Li S.P., Matthews J., Sinha A.** Atmospheric hydroxyl radical production from electronically excited NO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. *Science.* 2008. V. 319. (5870). P. 1657–1660. DOI: 10.1126/science.1151443.
92. **Reuter S., Niemi K., Schulz von der Gathen V., Doebele H.F.** Generation of atomic oxygen in the effluent of an atmospheric pressure plasma jet. *Plasma Sour. Sci. Tech.* 2009. V. 18. P. 015006. DOI: 10.1088/0963-0252/18/1/015006.
93. **Naidis G.V.** Modelling of streamer propagation in atmospheric-pressure helium plasma jets. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. V. 43. P. 402001. DOI: 10.1088/0022-3727/43/40/402001.
94. **Naidis G.V.** Modelling of plasma bullet propagation along a helium jet in ambient air. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. V. 44. P. 215203. DOI: 10.1088/0022-3727/44/21/215203.
95. **Naidis G.V.** Simulation of streamer-induced pulsed discharges in atmospheric pressure air. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2009. V. 47(02). DOI: 10.1051/epjap/2009084.
96. **Gaens W.V., Bogaerts A.** Kinetic modelling for an atmospheric pressure argon plasma jet in humid air. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013. V. 46. N 27. P. 275201. DOI: 10.1088/0022-3727/46/27/275201.
97. **Akishev Yu., Aponin G., Petryakov A., Trushkin N.** On the composition of reactive species in air plasma jets and their influence on the adhesion of polyurethane foam to low-pressure polyethylene. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. DOI: 10.1088/1361-6463/aac5fd.
98. **Guohua N., Peng Z., Cheng C., Ye S., Hirota T., Yuedong M.** Characterization of a steam plasma jet at atmospheric pressure. *Plasma Sour. Sci. Technol.* 2012. V. 21. P. 015009. DOI: 10.1088/0963-0252/21/1/015009.
99. **Al-Abdul A., Christensen P.** An in situ and downstream study of non-thermal plasma chemistry in an air fed dielectric barrier discharge (DBD). *Plasma Sour. Sci. Technol.* 2015. V. 24. P. 065006. DOI: 10.1088/0963-0252/24/6/065006.
100. **Stepaniuk V.P., Ioppolo T., Otugen M.V., Sheverev V.A.** Measurement of gas temperature and convection velocity profiles in a dc atmospheric glow discharge. *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102. P. 123302-05. DOI: 10.1063/1.2822338.

Поступила в редакцию 24.09.2018  
Принята к опубликованию 23.10.2018

Received 24.09.2018  
Accepted 23.10.2018