### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ИОНИЗАЦИИ В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

# П. А. Власов\*, Ю. К. Карасевич\*, И. Л. Панкратьева\*\*, В. А. Полянский\*\*

\*Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва \*\*Институт механики МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

yukarasevich@yandex.ru

#### Аннотация.

Представлен обзор методов сверхвысокочастотного (СВЧ) зондирования плазмы и электрического зонда, разработанных для исследования ионизации в ударных волнах, и освещен широкий круг вопросов по их практическому использованию. Приведены теоретические обоснования рассматриваемых методов, подробное описание конструктивных особенностей установки, необходимые расчетные формулы, сделаны оценки возможных погрешностей, описаны различные тестовые испытания. Показано, что наиболее пригоден для исследований в условиях ударной трубы СВЧ интерферометр с двухпроводной линией передачи, известной как линия Лехера. Возможность использования двухпроводной линии в качестве электрического зонда позволила протестировать выводы теоретической модели работы электрического зонда при варьировании условий в широких пределах. Показано, что использование СВЧ интерферометра позволяет получать надежные данные об изменениях концентрации свободных электронов с высоким пространственно-временным разрешением, а с помощью электрического зонда можно осуществлять количественные исследования скорости ионизации в ударных волнах и получать оценки соотношения концентраций отрицательных ионов и свободных электронов в исследуемой плазме.

# **RESEARCH TECHNIQUE OF THE IONIZATION KINETICS IN SHOCK WAVES.**

The review of the results of development of the methods of microwave and electric probe measurements of the low temperature plasma for studying the ionization kinetics in shock waves is presented and a wide range of problems on their practical application is considered. The theoretical justifications of the methods considered, a comprehensive description of design peculiarities of installation, and the needed calculation formulas are presented. Probable errors are evaluated and various test procedures are described. It is shown that a microwave interferometer with the two-wire transmission line (the lecher line) is most appropriate in the shock tube studies. The possibility to use the two-wire transmission line as an electric probe made it possible to test the conclusions of theoretical model of electric probe operation within a wide range of experimental conditions. It is shown that the utilization of a microwave interferometer makes it possible to obtain the reliable data on variation of the concentration of free electrons with the high spatial resolution and to perform the quantitative studies of the ionization rate in shock waves and to obtain the concentration ratio of negative ions and free electrons in the plasma being investigated with the help of the electric probe.

## 1. Введение.

Ударную трубу можно с достаточным основанием рассматривать, как приближение к идеальному химическому реактору импульсного действия. Не случайно основной объем экспериментальной информации, использованной при разработке кинетических моделей горения углеводородов, был получен именно в ударных волнах. Использование ударных волн дает возможность обеспечить необходимое для изучения высокотемпературных химических реакций временное разрешение и осуществить "развертку" во времени их стадий. При проведении экспериментов в ударных трубах можно произвольно варьировать концентрации компонентов исследуемой смеси. В ударной волне происходит практически мгновенный нагрев газа до любых температур и давлений, представляющих интерес для кинетических исследований. Ступенчатый профиль температуры и давления в ударной волне сохраняется достаточно протяженное время для проведения измерений высокоскоростными методами, а с другой стороны, за эти времена реакция протекает в условиях, не осложненных гетерогенными процессами и явлениями переноса.

Многие сложные газофазные процессы протекают с образованием электрически заряженных частиц. Ионизация, наблюдаемая в углеводородных пламенах, классический пример химической ионизации. Классический в том смысле, что само явление химической ионизации было открыто при исследованиях в углеводородных пламенах и подавляющее число работ по изучению механизма химической ионизации связано с этими пламенами. Ионизация в таких процессах тесно связана с его механизмом, поскольку осуществляется в результате химических реакций с участием промежуточных активных частиц (атомов и радикалов). Естественно, что кинетика ионизации отражает существенные особенности механизма процесса и, следовательно, может служить источником информации о нем.

Применение техники ударных волн для кинетических исследований ионизации сдерживается отсутствием необходимой диагностической аппаратуры. Выбор методов для таких исследований в ударных волнах весьма ограничен. Прежде всего, это методы, использующие проводимость плазменных образований, образующихся за фронтом ударной волны. Пожалуй, первая попытка исследования кинетики ионизации в нестационарных условиях за отражёнными ударными волнами была предпринята в работах [1 – 3]. Для этих целей была применена оригинальная модификация метода тока насыщения. Методика обладает очень высокой чувствительностью и позволяет измерять концентрации заряженных частиц на начальных стадиях процесса ионизации, но не позволяет, к сожалению, производить измерения развившегося процесса.

К перспективным для исследований в ударных волнах методам, использующим проводимость плазмы, относится и метод электрического зонда. Теория зонда для покоящейся стационарной «химически замороженной» плазмы развита достаточно хорошо. Зонд успешно использовался для исследований химической ионизации в стационарных условиях пламени [4, 5]. Теория зонда для нестационарной плазмы с химическими реакциями ионизации до наших работ [6, 7] практически отсутствовала. В этих работах показано, что некорректное применение зондовой методики, разработанной и откалиброванной в стационарных условиях пламён, для исследования существенно нестационарного процесса за отраженными ударными волнами приводит к ошибкам [8-10].

Микроволновое (СВЧ) зондирование плазмы – еще один метод, применение которого возможно для исследования ионизации в ударных волнах. Этот метод по сравнению с другими обладает тем несомненным преимуществом, что не вносит сколько-нибудь существенных возмущений в исследуемую плазму. Сложность состоит в том, что каждая конкретная конструкция, использующая СВЧ зондирование плазмы, нуждается в предварительном тестировании. В ударных трубах осуществить тестирование возможно либо с помощью измерений процесса с известными количественными характеристиками ионизации, либо путем сопоставления с результатами измерений независимым методом. Поэтому кинетические исследования химической ионизации с помощью СВЧ метода по сути дела не проводились. Лишь в упомянутых выше работах [8-10] авторы сообщают, что помимо зондовых проводились и СВЧ измерения концентраций электронов, которые дают при тех же условиях значения выходов в 40 - 50 раз меньшие, чем зондовые, не приводя, к сожалению, конкретных данных. Приведенное в этих работах объяснение наблюдавшихся расхождений неубедительно.

Настоящая статья посвящена рассмотрению проблем, связанных с использованием СВЧ и зондовых методов для исследования кинетики ионизации в ударных волнах. Будут

изложены теоретические основы указанных методов, приведены описания конкретных установок и результатов проведенных исследований, демонстрирующих возможности использования этих методов для изучения кинетики ионизации в ударных волнах.

### 2. СВЧ интерферометр.

#### 2.1. Общие положения.

Метод, о котором пойдёт речь ниже, основан на взаимодействии электромагнитных волн сверхвысоких частот в сантиметровом и миллиметровом диапазонах длин волн с электронами плазмы. Наличие чувствительных индикаторов в диапазоне СВЧ позволяет производить измерения электромагнитных волн столь слабой интенсивности, что их влияние на характеристики плазмы оказывается пренебрежимо малым и не вносит сколько-нибудь существенных возмущений в исследуемую плазму. Теоретические основы применения метода для исследований плоских плазменных образований разработаны достаточно хорошо [11]. В нашем случае исследуемый объём (ударная труба) имеет цилиндрическую форму. Однако специальными модельными опытами показано, что и для цилиндрических плазменных образований можно использовать плоское приближение [12, 13].

Плоская электромагнитная волна, прошедшая через слой плазмы с показателем преломления  $\mu$  и показателем поглощения *к* описывается уравнением:

$$E_1 = E_0 \cdot \exp\left(-\kappa \frac{\omega d}{c}\right) \cdot \exp\left\{\frac{i\omega(tc-z) - (\mu-1)d}{c}\right\}$$

где,  $E_0$  – амплитуда зондирующего поля;  $E_1$  – напряженность электрического поля в точке наблюдения; d – координата точки наблюдения; t – время; c – скорость света в вакууме;  $\omega$  – круговая частота зондирующего электромагнитного поля, связанная с длиной волны  $\lambda$ соотношением  $\omega = 2\pi c/\lambda$ . В отсутствии плазмы ( $\kappa = 0, \mu = 1$ ) напряженность электрического поля в той же точке наблюдения:

$$E_2 = E_0 \cdot \exp\left[\frac{i\omega(tc-z)}{c}\right]$$

Таким образом, относительное изменение напряженности электрического поля в точке наблюдения в результате внесения плазмы:

$$\tau = \frac{E_1}{E_2} = T \exp(i\Phi)$$



 $T = \exp\left(-\kappa \cdot \frac{\omega d}{c}\right)$  – модуль коэффициента затухания электромагнитной волны;

определяется соотношениями:

$$\mu^{2} + \kappa^{2} = 1 - \frac{\omega_{p}^{2}}{\omega^{2} + v_{eff}^{2}}$$
$$2\kappa\mu = \frac{\omega_{p}^{2}}{\omega^{2} + v_{eff}^{2}} \cdot \frac{v_{eff}}{\omega}$$

 $\omega_p = \sqrt{4\pi e^2 n_e / m_e}$ 

с нейтральными частицами, *e*, *m*<sub>e</sub>, *n*<sub>e</sub> – заряд, масса и концентрация электронов. Отсюда следует, что

$$\begin{cases} v_{eff} = \omega \cdot \frac{2\mu\kappa}{1 - \mu^2 + \kappa^2} \\ n_e = n_c \cdot \frac{(2\mu\kappa)^2 + (1 - \mu^2 + \kappa^2)^2}{(1 - \mu^2 + \kappa^2)} \end{cases}$$
(1)

где  $n_{\rm c} = m_{\rm e} \omega^2 / 4\pi \ e^2 = \pi \ m_{\rm e} \ c^2 / \ e^2 \ \lambda^2$  – так называемая критическая концентрация.

Таким образом, для получения информации о концентрации электронов и эффективной частоте их столкновений с нейтральными частицами необходимо экспериментально определить одновременно T и  $\Phi$ . На практике, однако, часто возникают ситуации, когда одновременное определение T и  $\Phi$  затруднено вследствие малого изменения фазы прошедшей через плазму волны. Знание только одного из этих параметров не позволяет однозначно определить  $n_e$  и  $v_{eff}$ . В этом случае прибегают к таким мерам, как оценка одной из неизвестных величин (чаще всего  $v_{eff}$ ). Более предпочтительным является измерение T на двух различных зондирующих частотах. Часто прибегают к измерениям не на двух, а на большем количестве частот, усредняя для повышения надёжности результаты по разным парам частот. Можно показать [15], что при  $\omega_1 > \omega_2$ 

$$n_{e} = n_{c} \frac{(\omega_{2} / \omega_{1})^{4} - (\ln T_{1} / \ln T_{2})^{2}}{(\omega_{2} / \omega_{1})^{2} - (\ln T_{1} / \ln T_{2})^{2}}$$
$$v_{eff} = \omega_{1} \sqrt{\frac{(\omega_{2} / \omega_{1})^{2} - \ln T_{1} / \ln T_{2}}{\ln T_{1} / \ln T_{2} - 1}}$$

Широко применяется также метод интерферометра [11], который позволяет избежать зондирования на нескольких частотах. В этом случае электромагнитная волна, пройдя через исследуемую плазму, интерферирует с волной от того же источника, не прошедшей через плазму, образуя стоячую волну. Измеряя параметры этой стоячей волны, можно получить всю необходимую информацию о T и  $\Phi$  и нет необходимости использовать фазометры, которые имеют низкую точность при непосредственном отсчёте и неприемлемое в наших условиях быстродействие при автокомпенсационном. Достаточно измерить напряженность электрического поля в двух точках стоячей волны при помощи практически безинерционных измерений, используя стандартные измерительные линии.

### 2.2. Блок - схема интерферометра.

В работе рассматриваются две модификации интерферометра, отличающиеся рабочими длинами волн и системами, обеспечивающими прохождение электромагнитного излучения через исследуемую плазму: с рупорно-линзовой фокусирующей системой на длине волны  $\lambda = 8$  мм и с двухпроводной линией Лехера на  $\lambda = 16$  мм. Блок-схема проведения измерений в обоих случаях была одна и та же и представлена на рис. 1. Сигнал клистронного генератора (1), модулированный по амплитуде при помощи модулятора (2), пройдя через вентиль (3) и направленный ответвитель (4), поступает в измерительный и опорный каналы, образуя мостовой фазочувствительный интерферометр. Пройдя в измерительном канале через калиброванный аттенюатор (5) и фазовращатель (6), сигнал при помощи соответствующей зондирующей системы попадает в исследуемый объект (7) и далее через вентиль (10) подаётся на один из входов системы из двух последовательно соединённых измерительных линий (9). Сигнал опорного канала через компенсатор электрической длины (8) и вентиль подаётся на другой вход измерительной системы (9). Сигналы с двух детекторов, пропорциональные мощности электрического поля в точках их расположения, через усилители (11) подавались на входы осциллографа (12). Предварительная калибровка системы сводилась к балансировке моста при помощи

калиброванного аттенюатора (5), фазовращателя (6) и компенсатора электрической длины (8). После балансировки зонды тщательно устанавливались в заданные положения, соответствующие максимальной чувствительности.



Рис. 1. Схема СВЧ интерферометра: 1 – клистронный генератор, 2 – модулятор, 3 – вентиль, 4 – направленный ответвитель, 5 – аттенюатор, 6 – фазовращатель, 7 – ударная труба, 8 – компенсатор электрической длины, 9 – двухдетекторная измерительная секция, 10 – волномер, 11 – узкополосный усилитель, 12 – двухлучевой осциллограф.

При выполнении измерений, клистронный генератор модулировали по амплитуде прямоугольными импульсами с частотой 500 кГц (2). Амплитудная модуляция позволяет видеть на экране осциллографа сигнал, амплитуда которого пропорциональна сигналу с детектора. В отсутствии плазмы это значительно облегчает настройку системы. При линейном усилителе огибающая сигнала симметрична относительно его оси. Любые наводки, идущие на усилитель, смещают осевую линию, не изменяя при этом амплитуды. Полезный же сигнал изменяет только амплитуду. Таким образом, наличие наводок не влияет на измерения.

Появление в зондируемой области свободных электронов приводит к фазовому сдвигу и затуханию стоячей электромагнитной волны в измерительном канале интерферометра и, как следствие, к уменьшению амплитуды и смещению стоячей волны в измерительной секции (рис. 2). Измеряя относительные изменения сигнала в двух точках стоячей волны можно рассчитать комплексный показатель преломления и определить концентрацию свободных электронов  $n_e$  и эффективную частоту столкновений электронов с частицами окружающего газа  $v_e$ .



Рис. 2. Схема, демонстрирующая изменения сигналов детекторов, смещенных друг относительно друга на  $\pi$  радиан, в результате фазового сдвига и затухания сигнала в измерительном канале интерферометра. 1 и 2 - положения детекторов; **а** и **b** - распределения интенсивности электромагнитного поля в отсутствие и при наличии плазмы в измерительном канале;  $J_{1,0}, J_{2,0}, J_{1,1}, J_{2,1}$  - измеряемые сигналы.

### 2.3. Рупорно-линзовая фокусирующая система.

Схема рупорно-линзовой системы фокусировки электромагнитного излучения представлена на рис. 3. Рабочая длина волны в этом случае была  $\lambda = 8.15$  мм. Камера наблюдения (5) представляла собой тефлоновый цилиндр с внутренним диаметром, как и у трубы 80 мм, длиной 115 мм при толщине стенок 15 мм. В сечении камеры, совмещенном с осью интерферометра, имелся датчик давления, регистрирующий момент прихода ударной волны. Излучение из волновода через рупор (1) направляли на тефлоновую линзу (3), диаметр которой был 150 мм, фокусировавшей его в центр камеры наблюдения (5). Для улучшения условий фокусировки использовали только центральную часть линзы диаметром 80 мм, который определялся чувствительностью приёмника. Остальная часть линзы была закрыта плотной поглощающей резиной (2). Всю систему тщательно согласовывали с целью уменьшения влияния многократных переотражений на точность фазовых измерений по методике, изложенной в работе [16]. Для развязки зондирующей системы с камерой (5) использовали поглощающий цилиндр (4) из пористой резины с большим содержанием углерода, который охватывал с внешней стороны всю камеру. Приёмная часть системы была полностью симметрична передающей.



Рис. 3. Схема рупорно-линзовой фокусирующей системы: 1, 9 – передающий и приемный рупоры; 2,8 – слой поглощающей резины; 3, 7 – тефлоновые линзы; 4 – слой пористой резины; 5 – корпус измерительной секции (тефлон); 6 – исследуемая плазма.

Для определения пространственного разрешения системы в камеру вдвигали диэлектрические и металлические поршни и стержни. Таким способом было установлено, что размер фокального пятна по уровню 10 дБ составляет 15 мм. Измерения диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  диэлектриков с известной величиной  $\varepsilon$  показали, что в статических условиях погрешность фазовых измерений не больше ±1°. Расстояние от металлического торца ударной трубы до оси системы составляло 52 мм, и было достаточно велико, чтобы торец не оказывал заметного влияния на измерения.

#### 2.4. Интерферометр с двухпроводной линией.

Интерферометр с рупорно-линзовой системой зондирования имеет, как мы видели не очень хорошее пространственное разрешение, равное ~15 мм. Добиться разрешения лучше, чем 1.5 – 2 длины волны для такой системы невозможно. Учитывая, что подлежащие измерению концентрации электронов не превышают 10<sup>12</sup> см<sup>-3</sup>, применение коротких длин волн ( $\lambda = 2 - 4$  мм) исключено из-за малости фазовых набегов. Следовательно, для улучшения пространственного разрешения необходимо использовать направляющие СВЧ системы, обеспечивающие определённую связь между параметрами плазмы и волны. Применение диэлектрических волноводов в данном случае нецелесообразно, так как для  $\lambda$  = 8.15 мм оптимальный диаметр диэлектрического стержня составляет 4 – 5 мм [17], что внесло бы сильные возмущения в потоки за ударными волнами. Кроме того, связь между наблюдаемым фазовым сдвигом и параметрами плазмы в этом случае довольно сложна. Практически единственной возможной системой зондирования, пригодной для наших целей, является двухпроводная линия передачи [11], известная как линия Лехера. При использовании такой системы, представляющей собой два параллельных проводника с соответствующим переходом к волноводу, неизбежные возмущения среды можно свести к минимуму, уменьшая диаметр проводников. При этом интерпретация результатов измерений будет достаточно простой.

Основным типом волн, распространяющихся по двухпроводной линии с бесконечной проводимостью, согласно [18] является поперечная электромагнитная волна с нулевой компонентой поля вдоль направления распространения. Постоянная распространения таких волн однозначно определяется диэлектрическими свойствами среды. В измерительной системе она будет иметь тот же вид, что и в случае свободно распространяющейся волны. Это означает, что для получения  $n_e$  и  $v_{eff}$  и в этом случае необходимо воспользоваться соотношениями (1).

Конструкция зондирующей системы представлена на рис. 4. Проволочки диаметром 0.3.мм, составляющие двухпроводную линию (1), вводили в исследуемый объём через тефлоновую стенку, измерительной секции (2). Вакуумное уплотнение в месте ввода осуществляли с помощью специальной замазки. Для перехода от волновода (4) к линии (1) использовали конусный переход (3). Измерительная секция ударной трубы представляла собой тефлоновый цилиндр длиной 115 мм с внутренним диаметром 80 мм и толщиной стенок 15 мм. Проволочки двухпроводной линии (1) были натянуты в лежащей в 10 мм от торца плоскости, перпендикулярной направлению распространения ударной волны.. В этой же плоскости располагался датчик давления, фиксировавший момент прохождения отраженной ударной волны. Для исключения отражения электромагнитного излучения при вводе двухпроводной линии в исследуемый объём стенку секции подрабатывали так, чтобы толщина её в этих местах равнялась целому числу полуволн зондирующего излучения с учетом диэлектрической проницаемости материала стенки.



Рис. 4. Схема зондирующей системы с двухпроводной линией: 1 – двухпроводная линия; 2 – корпус измерительной секции; 3 – конусный переход; 4 – волновод.

Размеры системы подобраны с учётом согласования элементов: волновода, перехода и линии. Для согласования необходимо, чтобы эффективное волновое сопротивление области перехода  $Z_s$  равнялось сопротивлению линии  $Z_l$ . Сопротивление перехода равно:  $Z_s = 0.5(Z_w + Z_p)$ , где  $Z_w$  – волновое сопротивление (характеристический импеданс) перехода от волновода к пластинам;  $Z_p$  - импеданс области перехода от пластин к линии. При этом  $Z_w = Z_i \sqrt{a/b_1}$ , где  $Z_i$  - характеристический импеданс волновода, равный для используемой нами длины волны  $\lambda = 16$  мм 377 Ом; *a*- расстояние между пластинами;  $b_1$  - средняя ширина пластин. Волновое сопротивление перехода от пластин к линии определяется формулой  $Z_p = 120 \cdot \ln(2a/d)$ , где d – диаметр проводников. Сопротивление линии равно:  $Z_l = 120 \cdot \ln(2a_1/d)$ , где  $a_1$ - расстояние между проводниками линии.  $b_1$  равна половине ширины волновода b. Из этих данных легко получить для расстояния между проводниками линии соотношение:

$$a_1 = \sqrt{\frac{ad}{2}} \exp\left(\frac{377}{240} \cdot \sqrt{\frac{2a}{b}}\right)$$

Поскольку стандартный волновод для  $\lambda$ = 16 мм имеет размеры: a = 5.5 мм, b = 11 мм, а диаметр проволочек из нержавеющей стали, которые составляют линию, d = 0.3 мм, то  $a_1$  = 4.37 мм.

Пространственное разрешение системы определяли по ослаблению СВЧ излучения, прошедшего через линию, при приближении к её проводникам пластин из металла и

поглощающей ферроэпоксидной массы. При этом сигнал с детектора постепенно уменьшается и исчезает в момент касания проволочек. За меру пространственного разрешения принято удвоенное расстояние от оси проволочек до поверхности пластины, при котором начальный сигнал уменьшался на 10%. Измерения, при которых в качестве индикатора применялся высокочувствительный микроамперметр, показали, что заметные изменения сигнала появляются при расстояниях между пластиной и осью линии около 2.5 мм, а пространственное разрешение равно 3 мм. Таким образом, пространственное разрешение интерферометра с двухпроводной линией почти на порядок лучше, чем при использовании рупорно-линзовой фокусирующей системы.

### 2.5. Расчетные соотношения.

Сигналы с детекторов (см. п.2.2 и рис. 1 и 2) с учётом квадратичности сигналов детекторов можно записать в виде:

$$U_{i} = K_{i}E_{0}^{2}[1 + T^{2} - 2T\cos(\Phi_{0i} + \Phi)], i = 1, 2.$$

 $U_i$  – сигнал с детектора;  $K_i$  – коэффициент пропорциональности, связанный с чувствительностью детектора и коэффициентом усиления приёмного усилителя,  $\Phi_{0i}$  – начальная фаза установки детектора. Дифференцируя это выражение по  $\Phi$ , получим:

$$\left|\frac{dU_i}{d\Phi}\right| = K_i E_0^2 \cdot \left|2T\sin(\Phi_{0i} + \Phi)\right|$$

Отсюда видно, что максимальные изменения сигналов с детекторов (т.е. максимальная чувствительность) при малых фазовых сдвигах будут достигаться при  $\Phi_{0i} = \pi/2 + n\pi$  (n = 0,  $\pm 1, \pm 2...$ ). В этом случае сигналы с детекторов в отсутствие плазмы ( $\Phi = 0, T = 1$ ) будут:

$$U_{0i} = 2K_i E_0$$

При  $\Phi_{01} = \pi/2$  (n = 0) для достижения максимальной чувствительности необходимо установить второй детектор в положение с начальной фазой  $\Phi_{02} = -\pi/2 + 2m\pi$  ( $m = 0, \pm 1, \pm 2...$ ) (см. рис. 3). При таких положениях детекторов сигналы с них будут:

$$U_1 = K_1 E_0^2 (1 + T^2 - 2T\sin\Phi)$$
  
$$U_2 = K_2 E_0^2 (1 + T^2 + 2T\sin\Phi)$$

Изменение их по отношению к сигналам в отсутствие плазмы:

$$A_1 = U_1/U_{01} = \frac{1}{2}(1 + T^2 - 2T\sin\Phi)$$
  
$$A_2 = U_2/U_{02} = \frac{1}{2}(1 + T^2 + 2T\sin\Phi)$$

Откуда следует, что

$$\begin{cases} T = \sqrt{A_1 + A_2 - 1} \\ \Phi = \arcsin\frac{A_2 - A_1}{2T} \end{cases}$$
(2)

Таким образом, используя измеренные экспериментально значения  $A_1$  и  $A_2$  можно найти T и  $\Phi$  и далее по формулам (1) определить концентрацию электронов и частоту их столкновений с нейтральными частицами.

#### 2.6. Погрешности измерений.

Источниками ошибок при измерениях концентрации электронов и частот их столкновений с нейтральными частицами при помощи интерферометра являются: рассогласования, возникающие вследствие недостатков при конструировании и настройке измерительной системы и приводящие к возникновению многократных переотражений электромагнитных волн; погрешности при регистрации сигналов с детектора. Кроме того, образующиеся вокруг проволочек электрический и тепловой слои, могут привести к искажению свойств плазмы в области между ними.

Влияние возможных рассогласований исследовали при помощи измерений фазового сдвига в жидких диэлектриках. При этом сопоставляли паспортные значения коэффициентов преломления n этих диэлектриков с вычисленными по данным фазовых измерений. Измерения фазового сдвига производили по смещению максимума стоячей волны в измерительной секции при помощи высокоточной автокомпенсационной схемы. В качестве диэлектриков использовали гептан эталонный ( $n = 1.3878\pm0.0001$ ) и бензол ч.д.а. ( $n = 1.5011\pm0.0003$ ). При измерениях секцию с двухпроводной линией устанавливали таким образом, что проводники располагались вертикально. Жидкий диэлектрик заливали в секцию и измеряли глубину погружения проводников h после чего производили измерение сдвига фазы  $\Phi$ . Коэффициент преломления рассчитывали по формуле:

$$n = 1 + \frac{\Phi}{360} \cdot \frac{\lambda}{h}$$

Таблица 1.

<i>h</i> , мм	$\Phi^{o}$	п	<i>h</i> , мм	$\Phi^{o}$	п	<i>h</i> , мм	$\Phi^{o}$	п
3	35.12	1.531	23	245.85	1.169	39	425.85	1.496
6.5	71.71	1.501	25.5	282.44	1.503	43	475.61	1.502
11	115.61	1.477	29	320.49	1.502	44	491.71	1.507
15	162.44	1.492	31	342.44	1.501	49	532.68	1.493
19	206.34	1.493	34	377.56	1.504	53	578.05	1.495

Измерение коэффициента преломления бензола

В табл.1 приведены результаты таких измерений для бензола, из которых видно, что среднее значение измеренного коэффициента преломления  $n_{av} = 1.499 \pm 0.008$  совпадает в пределах ошибки измерений с паспортной величиной. Аналогичный результат получен и для гептана –  $n_{av} = 1.389 \pm 0.007$ . Отсюда следует, что рассогласование системы не приводит к существенным погрешностям в измерениях.

Рассмотрим теперь вопрос о погрешности применяемого способа регистрации. Заметим, что измерения носят относительный характер, поскольку в соотношения (2) входят только значения относительных изменений сигналов с детекторов  $A_i$ . Объективную информацию об ошибках, вносимых способом измерения, можно получить лишь с помощью калибровочных опытов. Однако, поскольку эталонного образца плазмы не имеется, мы воспользовались для оценки приборной погрешности несколько упрощенной процедурой. С помощью нониусной шкалы измерительной линии производили сдвиг детектора на заданный угол  $\Phi$  от исходного положения с точностью ±0.1°. Такому смещению соответствует вполне определенное относительное изменение сигнала  $A_0 = 1 - \sin \Phi$ . Далее производили регистрацию и обработку сигнала по методике, применявшейся для обработки опытов. В результате получали измеренное значение относительного изменения сигнала A. Абсолютная величина разности  $|A_0 - A|$  даёт оценку погрешности измерения относительного изменения относительного изменения сигналов каждого из двух детекторов.

В табл. 2 приведены результаты таких измерений, где U – величина измеренного сигнала в относительных единицах ( $A = U(\Phi)/U(0)$ ),  $\Delta A = |A_0 - A|$ . Прохождение диапазона  $\Phi$  производили дважды – от 0 до 90° (левая колонка) и обратно (правая). Из таблицы видно, что величина  $\Delta A$  не превышает существенно значения 0.01, за исключением случаев, когда  $\Phi$ 

Таблица 2.

близко к 90°. В дальнейшем при оценках погрешностей измерений будем полагать, что  $\Delta A_1 = \Delta A_2 = \Delta A = 0.01$ .

определение приобрной погрешности измерении											
$\Phi^{o}$	<i>U</i> , отн. ед.		$\Delta A \cdot 10^3$		Ъ	<i>U</i> , отн. ед.		$\Delta A \cdot 10^3$			
	0→90°	90°→0	0→90°	90 <b>→</b> 0°	Ψ	0°→90	90 <b>→</b> 0°	0→90°	90°→0		
0	77	77	-	-	45	22	22.5	7.18	0.69		
2.5	74	73	4.66	8.33	50	19	17	12.80	13.18		
5	70	69.5	3.75	10.25	55	14.5	13.5	7.46	5.52		
7.5	67.5	66.5	7.15	5.84	60	10	10	4.10	4.10		
10	63.5	64	1.68	4.82	65	8	7	10.20	2.78		
15	57	56.5	6.93	7.41	70	5.5	5	11.12	4.63		
20	50	51.5	8.63	10.85	75	4	3	17.87	4.89		
25	45	43.5	7.03	12.45	80	3	2	23.77	10.78		
30	38.5	39.5	0	12.99	85	2	1.5	22.17	15.68		
35	33	32.5	2,15	4.35	90	1	1	12.99	12.99		
40	26.5	28	13.06	6.43							
40	26.5	28	13.06	6.43							

Определение приборной погрешности измерений

Теперь необходимо выяснить, как скажется погрешность измерений на результаты расчётов концентрации электронов и эффективных частот их столкновений с нейтральными частицами по формулам (1). Последовательно дифференцируя эти соотношения по относительным изменениям сигналов с двух детекторов  $A_1$  и  $A_2$  с учетом соотношений (2) находим:

$$\left[ \frac{dn_e}{dA} = 4 \frac{n_c v_{eff}}{\varphi T^2 \omega} \left( \kappa \frac{T+z}{\sqrt{1-z^2}} + \mu \right) + 2 \frac{n_e}{\varphi T^2 y} \left( \mu \frac{T+z}{\sqrt{1-z^2}} + \kappa \right) \\ \frac{dv_{eff}}{dA} = 2 \frac{v_{eff}}{\varphi T^2} \left[ \frac{T+z}{\sqrt{1-z^2}} \left( \frac{\kappa}{x} + \frac{\mu}{y} \right) + \left( \frac{\kappa}{y} + \frac{\mu}{x} \right) \right]$$
(3)

где  $x = 2\kappa\mu, y = 1 - \mu^2 + \kappa^2, z = \frac{A_2 - A_1}{2T}, \varphi = \frac{\omega d}{c}$ 



Рис. 5. Зависимость относительной погрешности определения концентрации электронов (*a*) и эффективной частоты столкновений электронов с нейтральными частицами (*b*) от  $n_e$  при значениях  $v_{eff}$ ·10<sup>-10</sup> равных: 1 - 0.1; 2 - 1; 3 - 2; 4 - 4; 5 - 6; 6 - 8; 7 - 10; 8 - 20; 9 - 30; 10 - 40; 11 - 50 с<sup>-1</sup>

Рассчитанные по формулам (3) зависимости  $\frac{dn_e}{dA}/n_e \dot{e} \frac{v_{eff}}{dA}/v_{eff}$  от рассчитанной по

формулам (1) и (2) концентрации  $n_e$  при разных значениях  $v_{eff}$  для интерферометра с рабочей длиной волы  $\lambda = 16$  мм представлены на рис. 5 и 6. Такая форма представления представляется удобной, поскольку при принятом значении  $\Delta A = 0.01$  по оси ординат отложены величины, равные относительной погрешности определения  $n_e$  и  $v_{eff}$  в процентах. В подавляющем большинстве опытов погрешность в определении максимальных значений концентраций электронов, рассчитанная таким способом, не превышала 20%. Ошибка в определении  $v_{eff}$  была больше и достигала 50 и даже 100%.

Ещё одним источником погрешности измерений при помощи двухпроводной линии является, как уже упоминалось выше, образование около проволочек, составляющих её, теплового и электрического слоев. Для оценки влияния этих слоев проводили сопоставление результатов измерения в одинаковых условиях концентраций электронов интерферометром с линией Лехера и интерферометром с рупорно-линзовой фокусировкой, не имеющим деталей, контактирующих с плазмой. На рис. 6 приведены результаты таких измерений за отраженной ударной волной в смеси 0.5% CH<sub>4</sub> + 2% O<sub>2</sub> + 97.5% Ar при атмосферном давлении и температуре 2750 К. Видно, что профили концентраций электронов, полученные разными методами, согласуются в пределах погрешности измерений, которая для всех точек кривой (1), снятой с использованием двухпроводной линии, не превышает  $\pm 0.5 \cdot 10^{10}$  см<sup>-3</sup>. Значение эффективной частоты столкновений электронов для всех точек обоих опытов составляло величину близкую к  $3 \cdot 10^{10}$  с<sup>-1</sup>. Отсюда можно сделать вывод о незначительном влиянии тепловых слоев, образующихся около проводников, на результаты измерений.



Рис. 6. Сопоставление профилей концентрации электронов, измеренных с помощью интерферометра с двухпроводной линией (●) и с рупорно-линзовой фокусировкой (○) для смеси 0.5% CH<sub>4</sub> + 2% O<sub>2</sub> + 97.5% Ar при атмосферном давлении и температуре 2750 K.

О малом влиянии электрических слоев говорят также результаты серии опытов, проведённых с подачей на линию электрических потенциалов. Для этого линия и небольшой

участок волновода, примыкающий к ней, электрически изолировались от остальных частей установки при помощи тонких тефлоновых прокладок, помещаемых в разъём волновода. Опыты производились со смесью 0.5% CH<sub>4</sub> + 2% O<sub>2</sub> + 97.5% Ar при T = 2750 K и атмосферном давлении в отраженной ударной волне. При изменении подаваемого на линию потенциала относительно земли от +4.5 B до -80 B различия между измеренными профилями концентраций электронов лежали в пределах погрешности измерений.

# 3. Зондовый метод диагностики химически реагирующей плотной плазмы.

Зондовый метод диагностики плазмы является простым и эффективным средством получения информации о локальных параметрах плазмы. К настоящему времени накоплен значительный объем информации о работе электрических зондов в самых разных условиях, систематизированный в работах [19-21]. Теория зондов в случае бесстолкновительной плазмы, когда средняя длина свободного пробега электронов и ионов в плазме значительно больше характерного размера зонда, весьма хорошо развита и является надежным средством получения информации о свойствах такой плазмы. Ситуация усложняется при переходе к столкновительной плазме, когда средняя длина свободного пробега заряженных частиц становится порядка или меньше характерного размера зонда.

В этом случае электрический зонд начинает заметно возмущать исследуемую плазму в некоторой прилегающей к нему окрестности, резко изменяя концентрации заряженных частиц в этой области по сравнению с невозмущенной квазинейтральной плазмой. Это возмущение уже нельзя считать малым, и, более того, именно оно и формирует измеряемый в эксперименте зондовый ток, несущий информацию о параметрах плазмы. Задача теории в данном случае – научиться по заданным параметрам плазмы и электрического зонда рассчитывать электрические слои вокруг зонда, токи электронов, ионов, полный ток на зонд, а также выработать подходы к решению обратной задачи, т. е. по зондовому току определять параметры плазмы.

Отметим, что в случае плотной плазмы традиционно рассматриваются ситуации с замороженными или протекающими в среде химическими реакциями, при наличии или отсутствии ионов разных сортов, в том числе, отрицательных ионов, в движущейся или покоящейся плазме [19].

Каждый конкретный случай плотной плазмы требует отдельной аккуратной теоретической проработки, поскольку различные параметры плазмы нелинейно связаны с зондовым током. В дальнейшем мы сосредоточим наше внимание на случае электрического зонда, помещенного в плотную неподвижную плазму, образующуюся за счет процессов химической ионизации в молекулярных газовых смесях.

### 3.1. Постановка задачи и метод решения.

Будем рассматривать низкотемпературную ( $T \sim 2000-3500$  K) плотную (давление порядка атмосферного) покоящуюся плазму, в которой образование заряженных частиц происходит за счет реакций химической (ассоциативной) ионизации, а их гибель – в процессах диссоциативной рекомбинации. Эти процессы являются наиболее эффективными процессами образования и гибели заряженных частиц в низкотемпературной плазме без внешнего источника ионизации [22,23]. В плазму помещается цилиндрический зонд радиусом  $R_p$  и длиной L. Зонд находится под потенциалом  $\varphi_p$  относительно заземленных стенок камеры, в которой создается исследуемая плазма.

Система уравнений, описывающих работу цилиндрического зонда при отрицательном потенциале в приближении электродинамики сплошных сред в нестационарных условиях, состоит из уравнений неразрывности для концентраций положительных ионов  $(n_i)$  и электронов  $(n_e)$  и уравнения Пуассона для потенциала  $(\phi)$ :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (rj_i) = W(t) - \alpha n_i n_e$$

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (rj_e) = W(t) - \alpha n_i n_e$$

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) = 4\pi e \left( n_i - n_e \right)$$
(4)

Здесь W(t) – переменная скорость ионизации,  $\alpha$  – коэффициент рекомбинации, e – заряд электрона. Потоки ионов ( $j_i$ ) и электронов ( $j_e$ ) определяли из уравнений:

$$j_{i} = -D_{i} \frac{\partial n_{i}}{\partial r} - b_{i} \frac{\partial \varphi}{\partial r}$$

$$j_{e} = -D_{e} \frac{\partial n_{e}}{\partial r} + b_{e} \frac{\partial \varphi}{\partial r}$$

$$LTh$$
(5)

где  $b_{i,e}$  – коэффициенты подвижности,  $D_{i,e} = \frac{\kappa I b_{i,e}}{e}$  – коэффициенты диффузии ионов и

электронов. Ток, регистрируемый зондом равен

$$I = Se(j_i - j_e) - \frac{S}{4\pi e} \cdot \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t \partial r}, \qquad (6)$$

где *S* – площадь поверхности зонда. Последний член в этой формуле описывает ток смещения при нестационарном процессе формирования заряженного слоя вблизи поверхности зонда.

Граничные условия на поверхности зонда  $r = R_p$ :  $n_{i,e}(R_p,t) = 0$ ,  $\varphi(R_p,t) = \varphi_p = \text{const.}$ Условия вдали от зонда  $(r >> R_p)$  соответствуют невозмущенной плазме и отсутствию внешних электрических полей и токов:  $\varphi(r \gg R_p,t) = 0$ ,  $\frac{\partial n_{i,e}}{\partial r} = 0$ . Начальные условия соответствуют отсутствию заряженных частиц во всем объеме плазмы:  $n_{i,e}(r,0) = 0$ .

Перечислим допущения, сделанные при постановке задачи.

- 1. Рассмотрение проведено для цилиндрического зонда. Такая конфигурация наиболее рациональна при исследованиях в ударной трубе. При этом асимптотические граничные условия при  $R \to \infty$  заменены при численном решении задачи условиями в некоторой конечной точке  $R = R_{\rm m}$  ( $R_{\rm m} >> R_{\rm p}$ ). Граничные условия при  $R = R_{\rm m}$  соответствуют предположению о том, что достаточно далеко от зонда плазма не возмущена, внешние электрические поля и токи отсутствуют. Отметим, что корректность задания для потенциала нулевого асимптотического значения обусловлена наличием в уравнениях для концентраций объемного электрохимического источника.
- 2. Пренебрегается влиянием холодной поверхности зонда на теплофизические свойства плазмы. Решение задачи об охлаждаемом зонде в стационарной плазме, полученное в [24] с учетом изменения свойств переноса, показывает, что в области отрицательных значений потенциала зонда влияние температурных возмущений связано в основном с эффектом термодиффузии и может приводить к уменьшению тока ионов на зонд.
- 3. Поверхность зонда считается идеально каталитической, т. е. реакции рекомбинации заряженных частиц на поверхности идут с бесконечной скоростью, поверхностная ионизация и ионизация электронным ударом на границе кнудсеновского слоя вблизи поверхности считаются пренебрежимо малыми. Как показывают расчеты, за малые времена наблюдения порядка 100–300 мкс зонд не нагревается и термоэлектронная эмиссия отсутствует. Автоэлектронная эмиссия мала из-за относительно небольшой величины электрических полей на поверхности зонда.

- 4. Считается, что в плазме устанавливается равновесное тепловое распределение для всех частиц и температуры электронов, ионов и нейтральных частиц равны.
- 5. Плазма считается покоящейся, и конвективный перенос заряженных частиц за время измерений отсутствует.
- 6. Принято, что степень ионизации мала и можно пренебречь взаимодействием заряженных частиц между собой при расчете свойств переноса.

Полученную нестационарную краевую задачу для системы нелинейных уравнений в частных производных решали численно методом, разработанным в Институте механики МГУ В.А. Полянским и И.Л. Панкратьевой [24]. Использовалась неявная по времени разностная схема. Краевая задача для системы разностных уравнений решалась методом матричной прогонки с итерациями и переменным по пространственной координате шагом интегрирования, при этом применялся специальный способ задания предыдущей итерации, основанный на анализе решения в точках с наибольшими градиентами параметров.

### 3.2. Результаты численного решения, сопоставление с экспериментом.

Для выяснения возможности практического использования выводов расчетнотеоретической модели работы зонда важно сопоставить полученные из зондовых измерений экспериментальные результаты с результатами измерений независимым методом. Такая возможность реализована путем одновременных измерений профиля концентрации электронов СВЧ интерферометром и зондового тока. Выше было показано, что при подаче на двухпроводную линию СВЧ интерферометра потенциала в пределах от +4.5 В до -80 В заметного влияния на результаты СВЧ измерений в пределах погрешности не было. Это обеспечивает возможность использования двухпроводной линии в качестве электрического зонда. С этой целью проводники из нержавеющей стали и части волноводов, к которым они присоединены, электрически изолировали от остального СВЧ-тракта с помощью тонких тефлоновых прокладок, не влияющих на параметры СВЧ волны. На обе проволочки подавали одинаковый, постоянный во времени электрический потенциал относительно заземленных стенок ударной трубы. Электрический зонд, таким образом, состоял из двух находящихся на расстоянии 4.5 мм одна от другой проволочек диаметром 0.3 мм и длиной 80 мм, натянутых на расстоянии 10 мм от торца ударной трубы перпендикулярно направлению скорости распространения ударной волны. В опытах одновременно регистрировались зондовый ток и сигнал СВЧ интерферометра.

Такие тестовые испытания осуществляли при исследованиях ряда процессов, сопровождающихся ионизацией, с варьированием условий в широких пределах. В качестве характерного примера рассмотрим результаты исследований химической ионизации в метано-кислородной смеси 0,5 % CH<sub>4</sub> + 2 % O<sub>2</sub> + 97,5 % Ar за отраженной ударной волной при температурах 2000-3000 К и атмосферном давлении.

В этих условиях основным процессом ионизации является реакция [25]

$$CH^+ + O \rightarrow CHO^+ + e^-$$
.

Образование первичного иона CHO<sup>+</sup> в результате ионно-молекулярных реакций перезарядки приводит появлению большого числа различных ионов. Массспектрометрические исследования ионного состава пламен показали присутствие в пламени до 50-ти сортов положительных ионов, из которых главными, помимо CHO<sup>+</sup>, являются C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> и H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> [22]. Ион H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> образуется в реакции

# $CHO^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + CO$

и его концентрация достигает наибольшего значения по сравнению с концентрациями других ионов.

Конкретный пример одновременного измерения зондового тока I(t) и концентрации электронов  $n_e(t)$  в указанной выше смеси при температуре T = 2750 К приведен на рис. 7. Точками на рисунке представлены полученные в эксперименте зондовый ток (•) и концентрация электронов ( $\circ$ ). Пунктирной линией представлен профиль скорости ионизации  $W^{(0)}(t)$ , рассчитанный в соответствии с уравнением



Рис. 7. Экспериментальные и расчетные зависимости зондового тока и концентрации электронов для смеси 0.5% CH<sub>4</sub> + 2.5% O<sub>2</sub> + 97.5% Ar при T = 2750 K, P = 1 атм за отраженной ударной волной: (•) – экспериментально измеренный зондовый ток I(t); (•) – концентрация электронов  $n_e(t)$ ; пунктирная линия – скорость ионизации  $W^{(0)}(t)$ ; сплошная линия – рассчитанный зондовый ток  $I_p^{(0)}(t)$  с использованием скорости ионизации  $W^{(0)}(t)$ . Потенциал зонда  $\varphi_p = -9$  B.

$$\frac{dn_e(t)}{dt} = W^{(0)}(t) - \alpha_0 n_e^2(t)$$
(7)

так, чтобы наилучшим образом описать при заданном значении коэффициента рекомбинации  $\alpha_0 = 6 \cdot 10^{-7}$  см<sup>3</sup>/с экспериментальный СВЧ профиль концентрации электронов.

В зондовых расчетах задавались значения параметров, соответствующие эксперименту: потенциал зонда  $\varphi_p = -9$  В, радиус  $R_p = 0.015$  см, полная площадь S = 1.51 см<sup>2</sup>. Для скорости ионизации использовались значения функции  $W^{(0)}(t)$  (пунктирная линия на рис. 7).

При расчетах полагали, что свойства переноса ионов различных сортов близки, и приняты значения коэффициентов подвижности ионов  $b_i = 33.6 \text{ см}^2/(\text{B}\cdot\text{c})$  [26-28] и электронов  $b_e = 1.07 \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{B}\cdot\text{c})$  [27, 29]. При вычислении коэффициента подвижности ионов  $b_i$  предполагали, что основной вклад во взаимодействие иона и нейтральной частицы при T = 2000-3000 K дает поляризационное взаимодействие, для оценки величины сечения упругих столкновений использовали методику [26]. Коэффициент подвижности электронов  $b_e$ , вычисляли в предположении, что преобладающими являются упругие столкновения электронов с атомами аргона, при этом учитывали убывание сечения в области температур 2000-3000 K [29]. Как показывают расчеты, при отрицательных потенциалах зонда изменение величины  $b_e$  в пределах нескольких порядков слабо влияет на величину полного тока на зонд.

В результате численного решения были получены нестационарные распределения концентраций заряженных частиц (рис. 8), напряженности электрического поля и электрического потенциала в окрестности зонда, что позволяет рассчитать эволюцию тока на зонд во времени. Очевидно, что распределения концентраций положительных ионов и электронов в окрестности зонда в различные моменты времени аналогичны распределениям в стационарной плазме для разных степеней ионизации [19]. По рис. 8 можно проследить за динамикой изменения слоя объемного заряда вокруг зонда. Отчетливо видна область возмущения плазмы зондом, составляющая (5-6)  $R_p$ . Максимальная величина напряженности поля у поверхности зонда для данных параметров имеет порядок  $10^3$  B /см. Максимальное изменение напряженности электрического поля происходит внутри заряженного слоя, хотя поле проникает и в область квазинейтральной плазмы.



Рис. 8. Пример расчета распределений концентраций ионов (сплошные линии) и электронов (пунктир) для ионизации в смеси 0.5%  $CH_4 + 2.5\%$   $O_2 + 97.5\%$  Ar при T = 2750 K, P = 1 атм в различные моменты времени от начала процесса: 1 – 10 мкс, 2 – 14.4 мкс, 3 – 20.2 мкс. Потенциал зонда  $\phi_p = -9$  B.

В результате расчета был получен ток на зонд  $I_p(t)$ , который приведен на рис. 7 сплошной кривой. Видно, что времена достижения максимумов расчетного и экспериментально измеренного токов совпадают, но расчетное значение полного тока  $I_p(t)$  в области максимума заметно меньше экспериментального. Таким образом, использование в зондовых расчетах скорости ионизации  $W^{(0)}(t)$ , достаточно хорошо описывающей СВЧ профиль концентрации электронов, дает заниженное по сравнению с экспериментом значение полного тока на зонд.

Расчеты показали, что на величину тока влияет в основном скорость ионизации, изменение коэффициента рекомбинации в довольно широком диапазоне слабо влияет на зондовый ток. На рис. 9 представлена полученная численно зависимость тока на зонд от скорости ионизации для нескольких значений потенциала зонда, при этом, чтобы охватить более широкий диапазон значений W, использовалась функция  $W^{(0)}(t)$  (рис. 7), умноженная на постоянный коэффициент 20. Небольшое гистерезисное расхождение зависимости  $I_p(t)$  от W(t) до и после максимума W вызвано влиянием на величину тока изменения со временем невозмущенной зондом квазинейтральной концентрации заряженных частиц. Если рассматривать ситуацию, когда от опыта к опыту изменяется главным образом скорость ионизации, а остальные параметры плазмы (коэффициенты диффузии и подвижности,

температура, давление и т. д.) остаются практически постоянными, то приближенно зависимость  $I_{p}(W)$  от параметров (рис. 9) можно аппроксимировать соотношением

$$I_{\rm p}(t) = 1.72 \cdot 10^{-17} \cdot S[\varphi_{\rm p}]^{0.6} \cdot [W(t)]^{0.75},\tag{8}$$

где ток на зонд  $I_p$  – в А,  $\varphi_p$  – потенциал зонда в В; W(t) – в см<sup>-3</sup>·c<sup>-1</sup>; S – площадь поверхности зонда в см<sup>2</sup>. Зависимость тока от величины отрицательного потенциала получена путем обработки расчетов при нескольких различных значениях потенциала зонда. В численном коэффициенте в правой части (5) учтены приведенные выше данные о подвижности ионов, температуре и коэффициенте рекомбинации.



Рис. 9. Зависимость рассчитанного тока на зонд  $I_{p}(t)$  от текущего значения скорости образования ионов W(t) для разных значений потенциала зонда: (1)  $\varphi_p = -9$  B; (2)  $\varphi_p =$ -48 В; (3)  $\varphi_{\rm p} = -72$  В. Стрелки на кривых указывают направление хода времени.

Соотношение (8), справедливое при всех t, кроме самых поздних стадий процесса, представляет приближенную вольт-амперную характеристику цилиндрического зонда для нестационарной плазмы с химическими реакциями. Ввиду зависимости функции W(t) от времени нестационарная вольт-амперная характеристика (8) является поверхностью в пространстве (I<sub>p</sub>,  $\varphi_p$ , t). Зависимость полного тока на зонд от температуры плазмы и коэффициентов переноса будет определена далее при рассмотрении случая стационарной плазмы с химическими реакциями, когда устанавливается динамическое равновесие между процессами образования и гибели заряженных частиц.

Обращая полученную зависимость и используя экспериментально измеренный зондовый ток I(t) вместо  $I_{\rm p}(t)$ , можно найти зависимость скорости ионизации

$$W^{(1)}(t) = 2.25 \cdot 10^{22} \cdot \text{ S}^{-4/3} [\phi_{\text{p}}]^{-0.8} \cdot [I(t)]^{4/3}.$$
(9)

 $W^{(1)}(t) = 2.25 \cdot 10^{-1} \cdot \mathrm{S}^{-1} [\varphi_{\mathrm{p}}]^{-1} \cdot [I(t)]^{-1}$ . (9) Значения  $W^{(1)}(t)$ , полученные по формуле (9) для экспериментальных условий, указанных на рис. 7, представлены на рис. 10 (0). Можно видеть, что рассчитанная по измеренным значениям зондового тока скорость ионизации заметно превышает скорость ионизации  $W^{(0)}(t)$  (сплошная кривая), полученную из экспериментального профиля концентрации электронов. Опыт подобных тестовых испытаний показывает, что в разных процессах при варьировании условий в широком диапазоне зондовый ток всегда выше, чем необходимо для описания с помощью (7) и (9) временного профиля концентрации электронов, полученной одновременно СВЧ методом.



Рис. 10. Зависимость скорости образования заряженных частиц от времени для смеси 0.5 % CH<sub>4</sub> + 2 % O<sub>2</sub> с аргоном при температуре 2750 К и атмосферном давлении за отраженной ударной волной: сплошная линия – скорость ионизации  $W^{(0)}(t)$ ; ( $\circ$ ) –  $W^{(1)}(t)$  по формуле (6) с использованием экспериментального зондового тока; ( $\nabla$ ) – скорректированная скорость  $W^{(2)}(t)$ .

Теоретически были рассмотрены возможные причины расхождений указанных величин: наличие в плазме значительного количества отрицательных ионов, отличие температуры электронов от температуры тяжелых частиц, наличие конвективного переноса заряженных частиц потоком газа, химические реакции ионизации на поверхности зонда или в диффузионном слое около поверхности, возможно, с участием электронно-возбужденных частиц [30, 40].

На наш взгляд, наиболее вероятной причиной расхождений являются реакции ионизации на поверхности зонда или вблизи нее нейтральных частиц, возможно, электронновозбужденных. В работе [31] было экспериментально показано, что высоковозбужденные атомы вблизи металлической поверхности ионизуются. В [32] это явление было теоретически объяснено. Можно предположить, что высоковозбужденные промежуточные комплексы, образующиеся на первой стадии реакции ассоциативной ионизации, также ионизуются вблизи металлической поверхности зонда, что и приводит к увеличению наблюдаемого тока. Необходимы дальнейший анализ и совершенствование модели работы зонда в нестационарной химически реагирующей плазме.

На основе уже полученных результатов можно предложить полуэмпирическую методику определения из зондовых измерений концентрации электронов и эффективной скорости ионизации. При этом необходимо вводить корректирующий множитель в величину  $W^{(1)}(t)$ , вычисляемую из соотношения (9). Величину данного множителя можно оценить путем непосредственного сопоставления скоростей химической ионизации, получаемых в опыте одновременно с помощью зондовых и СВЧ измерений. Такое сопоставление для метано-кислородной смеси в аргоне и той же смеси с гелием вместо аргона в диапазоне температур 2150–2900 К при атмосферном давлении за отраженной ударной волной приводит к

соотношению  $W^{(2)}(t) = \kappa \cdot W^{(1)}(t)$  где  $\kappa = 0.13$ . Использование постоянного поправочного множителя  $\kappa = 0.13$  для всего профиля зондового тока во времени дает приближенный профиль эффективной скорости ионизации. Последующее решение уравнения (7) с этим профилем дает расчетный профиль концентрации электронов  $n_e(t)$ , удовлетворительно совпадающий с экспериментальным профилем  $n_e^{cB^{4}}(t)$  при литературных значениях коэффициента рекомбинации. На рис. 11 представлен результат построения профиля концентрации электронов по измерению зондового тока ( $\circ$ ) в сопоставлении с профилем, полученным из СВЧ измерений ( $\bullet$ ).

![](_page_19_Figure_3.jpeg)

Рис. 11. Профили концентрации электронов для смеси 0.5 % CH<sub>4</sub> + 2 % O<sub>2</sub> с аргоном при температуре 2750 К и атмосферном давлении за отраженной ударной волной: (°) – рассчитанный по измерениям зондового тока; (•) – полученный из СВЧ измерений.

Как уже отмечалось, при постоянной скорости ионизации через некоторое время в плазме устанавливается динамическое равновесие между скоростями образования и гибели заряженных частиц. Их концентрации становятся стационарными, зондовый ток также перестает зависеть от времени, и появляется возможность найти связь между концентрацией заряженных частиц и зондовым током. Проведенные расчеты, при которых в широком интервале изменяли скорость ионизации, коэффициенты рекомбинации, подвижности и диффузии заряженных частиц, позволили установить приближенную зависимость, определяющую полный ток на зонд:

$$I = 3.37 \cdot 10^{-19} (R_{\rm p})^{0.44} L |\varphi_{\rm p}|^{0.4} b_i^{0.66} W^{0.61} \alpha^{-0.27} T^{0.38}$$
(10)

С учетом равновесности процесса ионизации можно получить связь тока на зонд с концентрацией заряженных частиц в невозмущенной зондом области плазмы:

$$I = 3.37 \cdot 10^{-19} (R_{\rm p})^{0.44} L | \varphi_{\rm p} |^{0.4} b_{\rm i}^{0.66} n_{,e}^{-1.22} \alpha^{-0.34} T^{-0.38}$$
 (10a)  
где I в A,  $n_{,e}$  в см<sup>-3</sup>,  $\varphi_{\rm p}$  в B, T в K,  $R_{\rm p}$  и L в см,  $\alpha$  в см<sup>3</sup>/с.

#### 3.3. Электрические зонды в плазме с отрицательными ионами.

Исследования поведения зонда в многокомпонентной плазме были обусловлены рядом обстоятельств. Во-первых, игнорирование многокомпонентности плазмы может сильно исказить всю совокупность физико-химических процессов, которые привлекаются для моделирования реальных свойств плазмы, измеряемых в эксперименте. Наиболее часто

многокомпонентная плазма возникает в электроразрядных и химических лазерах, в плазмохимических реакторах при различных процессах травления с участием галогенов, в верхних слоях атмосферы Земли, в продуктах сгорания химических топлив, в следе за ударной волной, образующейся при движении тел в атмосфере с большой скоростью. Все более широкое распространение получает способ создания химически активных сред с использованием энергии свободных электронов. Захват электрона с образованием отрицательного иона изменят ход процесса и приводит к потере энергии, ранее затраченной на образование свободного электрона. В связи с этим важной является задача достаточно точного измерения концентрации электронов и отрицательных ионов в плазме, где протекает большое количество реакций как образования, так и гибели электронов и различных ионов [23,33,34].

Влияние многокомпонентности на зондовые характеристики в молекулярном режиме рассматривалось в [21, 35, 36, 42, 43, 44]. Появление в плазме отрицательных ионов приводит к изменению структуры слоя объемного заряда вблизи зонда, изменяет распределение электрического поля и ведет к возрастанию ионного тока при отрицательных потенциалах зонда на 30–50 % [21]. В режиме сплошной среды для плазмы с замороженными химическими реакциями задача о зонде в многокомпонентной плазме рассматривалась в [21, 36, 37]. Основным результатом этих работ является вывод о том, что увеличение доли прилипших электронов ведет к некоторому расширению возмущенной зондом зоны, плотность тока положительных ионов незначительно возрастает, а плотность электронного тока падает в соответствии с уменьшением концентрации свободных электронов.

В условиях реальной плазмы в зависимости от ее состава, температуры, других параметров возникают ситуации, когда параметр  $\lambda = n_i / n_e$ , характеризующий отношение концентраций отрицательных ионов  $n_i$  и электронов, изменяется в очень широком диапазоне – от нуля, когда отсутствуют отрицательные ионы, до очень больших значений, когда практически все образующиеся свободные электроны превращаются в отрицательные ионы.

Будем рассматривать формирование зондового тока в многокомпонентной химически реагирующей низкотемпературной плазме высокого давления в режиме сплошной среды. В этих условиях процессами образования первичных заряженных частиц – положительных ионов и свободных электронов являются процессы химической ассоциативной ионизации

$$A + B \rightarrow AB^+ + e^-$$

и термическая ионизация

$$C + M \rightarrow C^+ + e^- + M.$$

Отрицательные ионы образуются затем в результате прилипания электронов в тройных соударениях

$$D + e^- + M \rightarrow D^- + M$$

и реакции диссоциативного прилипания электронов

$$FD + e^- \rightarrow F^- + D$$

Обратные реакции представляют собой процессы гибели электронов от отрицательных ионов. При значительных концентрациях отрицательных ионов необходимо учитывать ионионную рекомбинацию

$$\mathbf{C}^+ + \mathbf{F}^- \to \mathbf{C} + \mathbf{F}.$$

В рамках рассмотренной схемы реакций скорости изменения концентраций заряженных частиц в плазме  $\omega_s$ , можно описать при помощи пяти эффективных параметров:

$$\omega_{e} = W + \gamma n_{i-} - \alpha n_{i+} n_{e} - \kappa n_{e}$$

$$\omega_{i+} = W - \beta n_{i+} n_{i-} - \alpha n_{i+} n_{e}$$

$$\omega_{i-} = \kappa n_{e} - \gamma n_{i-} - \beta n_{i+} n_{i-}$$
(11)

Здесь W – эффективная скорость образования электронов и положительных ионов в процессах ионизации,  $\alpha$  – коэффициент электрон-ионной рекомбинации,  $\kappa$  – эффективная частота прилипания электронов к электроотрицательным компонентам,  $\gamma$  – эффективная частота отлипания электронов,  $\beta$  – коэффициент ион–ионной рекомбинации,  $n_e$ ,  $n_{i+}$ ,  $n_{i-}$  – концентрации электронов, положительных и отрицательных ионов. Величины W,  $\gamma$ ,  $\kappa$  зависят от концентрации нейтральных частиц:  $W = k_1 n_A n_B$ ,  $\kappa = k_2 n_C n_M$ ,  $\gamma = k_3 n_M$ . Здесь  $k_1, k_2, k_3$  – константы скорости ассоциативной ионизации, трехчастичного прилипания и отрыва электронов. Будем считать, что в (11) концентрации нейтральных частиц постоянны в окрестности зонда. Эффективные параметры W и  $\kappa$  могут также описывать термическую ионизацию при столкновении нейтральных частиц и диссоциативное прилипание электронов.

В условиях химического равновесия для каждой конкретной исходной газовой смеси задание температуры и давления определяет величины кинетических параметров W,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\kappa$ . Кинетические параметры при этом связаны условиями химического равновесия, в которые входят равновесные концентрации нейтральных компонент, образующихся в результате большого числа химических превращений. В эксперименте концентрации нейтральных компонент, участвующих в образовании заряженных частиц, могут варьироваться в достаточно широких пределах путем изменения исходного состава смеси и условий опыта по температуре и давлению. Анализ имеющихся литературных данных позволяет указать диапазоны значений кинетических параметров и коэффициентов переноса, которые в принципе могут реализоваться в условиях опыта.

Значения эффективных коэффициентов, описывающих гибель заряженных частиц (коэффициента электрон-ионной рекомбинации  $\alpha$  и ион-ионной рекомбинации  $\beta$ ) при изменении температуры от 1000 до 3500 К, лежат в диапазоне [23, 34, 38]:

 $10^{-8} \le \alpha \le 10^{-6}$ ;  $5 \cdot 10^{-9} \le \beta \le 5 \cdot 10^{-7}$ , cm<sup>3</sup>c<sup>-1</sup>

Параметр *W*, описывающий процессы химической или термической ионизации, принимает значения в диапазоне [23, 39]:

$$10^{12} \le W \le 10^{17}, \,\mathrm{cm}^{-3}\mathrm{c}^{-1}$$

Параметры к и  $\gamma$ , характеризующие скорости прилипания и отлипания электронов, зависят от концентрации содержащихся в плазме электроотрицательных частиц. Чтобы исследовать влияние отрицательных ионов на вольт-амперную характеристику зонда, рассматривались следующие диапазоны значений этих параметров:

$$1.5 \cdot 10^1 \le \kappa \le 1.5 \cdot 10^8$$
;  $1.5 \le \gamma \le 1.5 \cdot 10^4$ , c<sup>-1</sup>

Соответствующее изменение параметра  $\lambda$  составляет:

$$2 \cdot 10^{-3} \le \lambda \le 2 \cdot 10^4.$$

Уравнения, описывающие распределения плотностей заряженных частиц и электрического потенциала  $\varphi$  в окрестности цилиндрического зонда в приближении электродинамики сплошной среды [7] имеют вид

$$\frac{\partial n_{e}}{\partial t} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (rj_{e}) = \omega_{e}$$

$$\frac{\partial n_{i+}}{\partial t} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (rj_{i+}) = \omega_{i+}$$

$$\frac{\partial n_{i-}}{\partial t} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (rj_{i-}) = \omega_{i-}$$

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) = 4\pi e \left( n_{i+} - n_{i-} - n_{e} \right)$$
(12)

Плотности токов компонентов определяются уравнениями

$$j_{e} = -D_{e} \frac{\partial n_{e}}{\partial r} + b_{e} \frac{\partial \varphi}{\partial r}$$

$$j_{i+} = -D_{i+} \frac{\partial n_{i+}}{\partial r} - b_{i+} \frac{\partial \varphi}{\partial r}$$

$$j_{i-} = -D_{i-} \frac{\partial n_{i-}}{\partial r} + b_{i-} \frac{\partial \varphi}{\partial r}$$
(13)

При записи уравнений неразрывности компонентов пренебрегается конвективным переносом тока на зонд. Коэффициенты диффузии ионов и электронов  $D_s$  (s = e, i+, i-) связаны с соответствующими коэффициентами подвижности  $b_s$  соотношением  $D_s = \frac{kTb_s}{e}$ . Суммарный ток на зонд равен

$$I = Se(j_{i+} - j_{i-} - j_{e})$$
(14)

Граничные условия на поверхности зонда:  $n_s(R_p) = 0$ ;  $\varphi(R_p) = \varphi_p = \text{const.}$  Граничные условия при  $r \to \infty$  заменены условиями в конечной точке  $r = r_m$  ( $r_m >> R_p$ ), что соответствуют допущению, что достаточно далеко от зонда плазма не возмущена, внешние электрические поля и токи отсутствуют:  $\varphi(r \gg R_p) = 0$ ,  $\frac{\partial n_s}{\partial r} = 0$ . Начальные условия отвечают условию отсутствия заряженных частиц во всем объеме плазмы:  $n_s(r,0) = 0$ .

Соотношения (11)–(14) содержит пять параметров, характеризующих ионизационные процессы, и три коэффициента переноса – эффективные коэффициенты подвижности  $b_{i+}$ ,  $b_{i-}$ ,  $b_e$ . Для рассматриваемых ниже условий величина  $b_e >> b_{i+}$ ,  $b_{i-}$ , а коэффициенты  $b_{i+}$ ,  $b_{i-}$  одного порядка. В дальнейшем считается, что  $b_{i+} = b_{i-} = b$ . Значения коэффициентов подвижностей ионов и электронов для газовых смесей при давлении порядка атмосферного лежат в пределах [28]:

$$1 \le b_i \le 100; \ 10^3 \le b_e \le 10^5, \ cm^2/(B \cdot c)$$

Приведенные параметры соответствуют достаточно широкому спектру возможных условий опытов и это позволяет применять полученные ниже соотношения для диагностики большого класса практически интересных частично ионизованных сред.

Сформулированная задача о зонде решалась численно на основе метода, развитого в [24]. Основные допущения, сделанные при постановке задачи, а также особенности решения краевой задачи для системы получающихся разностных уравнений приведены выше и описаны в [24, 40].

Распределения концентраций заряженных частиц и электрического потенциала в окрестности зонда для ситуации в воздухе с примесью паров CCl<sub>4</sub> при температуре T = 2200 К и атмосферном давлении приведены на рис. 12. Расчеты выполнены для потенциалов зонда  $\varphi_p = -9$  В и  $\varphi_p = +9$  В и следующих значениях кинетических параметров:  $W = 10^{13}$  см<sup>-3</sup>с<sup>-1</sup>,  $\alpha = 10^{-7}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>,  $\beta = 5 \cdot 10^{-8}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>,  $\gamma = \kappa = 1.5 \cdot 10^3$  с<sup>-1</sup>, при которых отношение равновесных концентраций отрицательных ионов и электронов  $\lambda = 0.73$ . Все кривые на рис. 12 (и на рис. 13- 17 далее) соответствуют моментам времени, когда в результате реакций (11) вдали от зонда устанавливается равновесное состояние среды.

Для зонда, находящегося под положительным потенциалом, размер области электрического возмущения плазмы распространяется достаточно далеко – более чем на  $100R_{\rm p}$ . В случае отрицательного потенциала зонда основное падение электрического потенциала происходит на длине  $\sim 5R_{\rm p}$ . В рассматриваемых условиях размеры слоя объемного заряда составляют величину  $(2-4)R_{\rm p}$ , а размер всей области, где концентрации заряженных частиц существенно отличаются от невозмущенных значений, составляет  $10R_{\rm p}$ . Заметим, что известные из литературы аналитические и численные решения задачи о зонде

получены в основном в предельных случаях, когда размер слоя объемного заряда либо мал по сравнению с радиусом зонда, либо, наоборот, значительно его превосходит.

![](_page_23_Figure_3.jpeg)

Рис. 12. Распределения концентраций заряженных частиц и электрического потенциала для  $\varphi_{\rm p} = -9$  В (*I*), +9 В (*II*): (1)  $n_{i+}^*$ , (2)  $n_e^*$ , (3)  $n_{i-}^*$ , (4)  $|\varphi^*|$ . Безразмерные концентрации и безразмерный потенциал зонда (отмечены звездочкой) введены следующим образом:  $\varphi^* = e \varphi/kT$ ,  $r^* = r/R_p$ ,  $n_{i+,i-,e}^* = n_{i+,i-,e} (\alpha_0/W_0)^{0.5}$ , где е заряд электрона, k - постоянная Больцмана, T равновесная температура плазмы, R<sub>p</sub> - радиус характерные  $W_0$  $\alpha_0$ значения зонда, эффективной скорости ионизации и эффективного коэффициента рекомбинации в реагирующей плазме.

### 3.3.1. Зонд при отрицательном потенциале.

Обратимся сначала к рассмотрению решения задачи при отрицательных потенциалах зонда. В предыдущем разделе была получена зависимость (8), с удовлетворительной точностью связывающая ток и скорость ионизации в случае, когда отрицательные ионы не образуются. Для учета образования отрицательных ионов введем в соотношение (8) дополнительный  $C(\lambda, b, b_e, \varphi_p)$ . Отношение равновесных концентраций множитель отрицательных ионов и электронов, в свою очередь, определяется набором перечисленных выше кинетических параметров задачи –  $\lambda = \lambda(\alpha, \beta, \gamma, \kappa, W)$ . Была проведена большая серия численных расчетов для различных значений входящих в задачу параметров. соответствующих возможным условиям опытов. Использовались данные кинетического моделирования процессов химической ионизации в сложных молекулярных системах, таких как смеси кислорода с углеводородами метаном и ацетиленом [22], воздуха с различными добавками [7] и др. Результаты численного решения задачи показали, что функция  $C(\lambda, b, b_e, \phi_n)$  остается равной 1 в пределах ±20 % в зависимости от сочетания указанных параметров. Варьирование коэффициентов подвижности электронов практически не влияет на величину зондового тока.

Таким образом, при использовании зонда под отрицательным потенциалом можно с приемлемой точностью определить скорость ионизации W, используя для этого соотношение (8). Однако получить информацию об образовании отрицательных ионов с помощью таких измерений невозможно. В рассматриваемых условиях внутри слоя объемного заряда в окрестности зонда идут реакции химической ионизации, в которых из нейтральных компонент образуются положительные ионы и электроны. Электрическое поле выталкивает электроны из слоя и тем самым препятствует протеканию реакций электронионной рекомбинации и прилипанию электронов. С этими обстоятельствами связана достаточно сильная зависимость тока на зонд от скорости ионизации и весьма слабая зависимость от параметров  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\kappa$ , контролирующих образование отрицательных ионов.

Иллюстрацией полученных в расчетах результатов служат данные экспериментов со смесью 0.15% C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> + 0.8% O<sub>2</sub> + 0.009% Fe(CO)<sub>5</sub> + 99.76% Ar. В этих опытах за отраженными ударными волнами одновременно измеряли ток на зонд, находящийся под потенциалом –9 В, и профиль концентрации электронов с помощью CBЧ интерферометра. Пример проведенных измерений представлен на рис. 13.

![](_page_24_Figure_4.jpeg)

Рис. 13. Экспериментальные зависимости от времени концентрации электронов  $n_e$  (•) и зондового тока I (сплошная линия) за отраженной ударной волной при T = 1800 К и p = 1 атм для смеси 0.15% C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>+ 0.8% O<sub>2</sub> + 0.009% Fe(CO)<sub>5</sub> + 99.76% Ar.

![](_page_25_Figure_2.jpeg)

Рис. 14. Температурные зависимости максимальной скорости образования электронов ( $\circ$ ) и максимальной величины зондового тока ( $\bullet$ ) для смеси 0.15%  $C_6H_{14} + 0.8\% O_2 + 0.009\%$  Fe(CO)<sub>5</sub> + 99.76% Ar при атмосферном давлении.

На рис. 14 представлены зависимости от температуры наблюдаемой с помощью СВЧ интерферометра максимальной скорости образования электронов  $(dn_e(t)/dt)$  и максимальной величины зондового тока. При температурах выше ~2000 К зависимости как наблюдаемой максимальной скорости накопления свободных электронов, так и максимального тока на зонд практически параллельны. Однако при понижении температуры ниже 2000 К зависимость измеренной СВЧ интерферометром скорости ионизации круто уходит вниз, в то время как зависимость максимального тока на зонд сохраняет прежний температурный ход. Некоторое отклонение максимального тока вниз наблюдается при температурах ниже ~1700 Κ. когда концентрация свободных электронов становится уже ниже пределов чувствительности СВЧ интерферометра. Наблюдаемая с помощью СВЧ интерферометра скорость ионизации определяется совокупностью процессов образования электронов в реакции химической ионизации и их гибели. Величина же зондового тока при отрицательном потенциале зонда в основном определяется скоростью образования первичных ионов и электронов и мало чувствительна к процессам образования отрицательных ионов. Таким образом, в области температур 1700 - 2000 К отношение наблюдаемой скорости ионизации к скорости образования заряженных частиц в первичном акте химической ионизации резко уменьшается при понижении температуры. Очевидно, что в указанной области температур включается эффективный механизм гибели свободных электронов, и наиболее естественным представляется связать его с появлением в нижней части температурного диапазона отрицательных ионов. Наиболее вероятными агентами, способными эффективно захватывать электроны могут быть либо окислы железа, имеющие высокое сродство к электрону (FeO – 1.5, FeO<sub>2</sub> – 2.36, Fe<sub>2</sub>O – 1.6, Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 2.36, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3.06 эВ [41]), либо кластеры, состоящие из окислов железа с включением углеродных компонентов.

### 3.3.2. Зонд при положительном потенциале.

При положительном потенциале зонда в плазме, не содержащей отрицательных ионов, зондовый ток существенно больше тока при таком же отрицательном потенциале [19]. Если

же в плазме нет свободных электронов, а свойства переноса положительных и отрицательных ионов близки, то вольт-амперная характеристика зонда является почти симметричной. Поэтому максимальная чувствительность зондового тока к наличию отрицательных ионов должна быть в области положительных потенциалов зонда.

Анализ результатов численных расчетов в этой области показывает, что при положительном потенциале  $\varphi_p >> kT/e$  зависимость тока на зонд ( $I_+$ ) от кинетических параметров, определяющих образование и гибель заряженных частиц, и от температуры практически та же, что и зависимость тока ( $I_-$ ) при отрицательном потенциале (8). Однако, в отличие от зависимости (8), обнаруживается выраженная зависимость  $I_+$  от коэффициентов подвижности b,  $b_e$  и отношения концентраций отрицательных ионов и электронов  $\lambda$ .

На основе численных расчетов для отношения зондовых токов  $\psi = I_+ / I_-$  при одной и той же абсолютной величине потенциала зонда относительно плазмы было получено соотношение

$$\psi(\eta,\lambda) = f_1(\lambda)\eta^{f_2(\lambda)},\tag{15}$$

где  $\eta = b_{\rm e}/b$ .

Функции  $f_1(\lambda)$  и  $f_2(\lambda)$  представлены на рис. 15, а на рис. 16 – функция  $\psi(\eta, \lambda)$ . Видно, что наибольшая чувствительность отношения  $\psi(\eta, \lambda)$  к концентрации отрицательных ионов имеет место при  $\lambda \ge 1$ . При  $\lambda >> 1$   $f_1(\lambda) \to 1$ , а  $f_2(\lambda) \to 0$ , следовательно, отношение токов  $\psi(\eta, \lambda) \to 1$  и вольт–амперная характеристика зонда становится почти симметричной. В случае, когда  $\lambda << 1$ , отношение токов стремится к  $b_e/b$ . Следовательно, в плазме с малым количеством отрицательных ионов по отношению токов, измеренных при положительном и таком же отрицательном потенциале, можно определить отношение коэффициентов подвижности  $b_e/b$ .

![](_page_26_Figure_8.jpeg)

Рис. 15. Зависимости  $f_i(\lambda)$ , i = 1, 2.

![](_page_27_Figure_2.jpeg)

Рис. 16. Функция  $\psi(\eta, \lambda)$ 

Соотношение (15) получено в предположении, что при  $\varphi_p > 0$  зонд вносит слабые электрические возмущения в плазму, т. е. имеется удаленный от зонда противозонд достаточно большой площади. При  $\varphi_p > 0$  это условие может не выполняться. При известной величине  $\eta = b_e/b$  соотношение (15) позволяет в эксперименте контролировать правильность зондовых измерений при положительном потенциале зонда. В тоже время, если известно значение  $\eta = b_e/b$ , то соотношение (15) позволяет определить отношение концентраций электронов и отрицательных ионов. На рис. 17 представлены сечения поверхности  $\psi(\eta, \lambda)$ плоскостями  $\eta = 2 \cdot 10^2$  (1) и  $\eta = 1.5 \cdot 10^4$  (2), соответствующие случаям, когда коэффициенты подвижности определяются сечениями столкновений заряженных частиц с атомами Не и Ar соответственно. Видно, что в зависимости от сорта газа-разбавителя  $\psi(\eta, \lambda)$  изменяется довольно значительно. Связано это с тем, что аргон благодаря эффекту Рамзауэра имеет аномально низкое сечение рассеяния электронов при низких (~1 эВ) энергиях столкновений [29]. В гелии эффект Рамзауэра не выражен. Экспериментально измеряя зондовые токи при одной и той же абсолютной величине потенциала зонда относительно плазмы при известном значении  $\eta$  величину  $\lambda = n_i / n_e$  можно определить однозначно.

![](_page_28_Figure_2.jpeg)

Рис. 17. Вид функции  $\psi(\lambda)$  при значениях  $\eta = 2 \cdot 10^2$ (1) и  $\eta = 1.5 \cdot 10^4$  (2), отвечающих отношениям коэффициентов подвижности электронов и ионов в среде Не и Ar соответственно.

#### 4. Заключение.

Цель настоящей статьи состояла в том, чтобы продемонстрировать эффективность одновременного применения для исследования процессов ионизации в ударных волнах методов сверхвысокочастотного (СВЧ) зондирования плазмы и электрического зонда. Эти методы позволяют экспериментально получать надежную информацию о кинетике ионизации в ходе сложных химических процессов, таких как горение углеводородов и др.

Наиболее пригоден для СВЧ зондирования плазмы в условиях ударной трубы СВЧ интерферометр с двухпроводной линией передачи сигнала, известной как линия Лехера. При использовании такой системы, представляющей собой два параллельных проводника с соответствующим переходом к волноводу, возмущения среды сводятся к минимуму. В статье приведено подробное описание конструктивных особенностей установки с линией Лехера, даны необходимые расчетные формулы, сделаны оценки возможных погрешностей, описаны различные тестовые испытания. Проведенный анализ дает основание сделать вывод, что СВЧ интерферометр с двухпроводной линией передачи представляет собой достаточно надежное и практически безинерционное средство для измерений концентрации электронов с пространственным разрешением ~3 мм.

Двухпроводная линия СВЧ интерферометра использовалась В качестве электрического зонда, при этом одновременно регистрировались зондовый ток и СВЧ сигнал. Математическое моделирование работы зонда в условиях нестационарного протекания процессов химической ионизации с использованием экспериментальных данных по временному профилю концентрации электронов из СВЧ измерений и по временному профилю зондового тока показало, что величина тока определяется преимущественно скоростью ионизации. Получено корреляционное соотношение, позволяюшее по измеренному току на зонд построить зависимость скорости ионизации от времени. При этом в опытах исследовались различные физико-химические процессы, в широких пределах варьировались температура, давление, составы смесей. Таким образом, электрический зонд, наряду с СВЧ интерферометром, представляет собой измерительное средство, позволяющее осуществлять количественные исследования кинетики ионизации в ударных волнах. Этот вывод тем более полезен, что для проведения зондовых измерений не требуется скольконибудь сложной и дорогостоящей аппаратуры.

Основным результатом этой работы, выполненной совместно в ИХФ РАН и Институте механики МГУ [6,24,40,42-46], является отработка экспериментальнотеоретических методов исследования кинетики ионизационных процессов в ударных волнах. Использование СВЧ интерферометра позволяет получать с высоким пространственновременным разрешением надежные данные об изменениях концентрации свободных электронов, а с помощью электрического зонда можно осуществлять количественные исследования скорости ионизации в ударных волнах.

### Литература

1. *Matsuda S., Gutman D.* Shock tube study of the acetylene – oxygen reaction II. Chemi – ionization during the induction period // J. Chem. Phys. 1970. v. 53. p. 3324.

2. *Matsuda S., Gutman D.* Shock tube study of the acetylene – oxygen reaction III. Absolute rate of chemi – ionization during the induction period // J. Chem. Phys. 1971. v. 54. p. 453.

3. *Аравин Г.С., Карасевич Ю.К., Шумейко А.Н.* Об ионизации азотистоводородной кислоты в ударных волнах // ФГВ, 1977, № 5, с. 721.

4. *Calcott H.F.* Studies of ionization in flames by means of Langmuir probes. // 5-th Symp. (International) on Combustion. 1955. p. 423.

5. *King I.R., Calcott H.F.* Effect of probe size on ion concentration measurement in flames // J. Chem. Phys. 1955. v. 23 p. 2203.

6. *Aravin G.S., Karasevich Yu.K., Vlasov P.A., Pankrat'eva I.L., Polyanskii V.A.* Use of Electric Probes for Studying the Parameters of a Dense Unsteady Plasma with Chemical Reaction. Pros. of XV-th Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Minsk, 1981, p. 957.

7. Власов П.А. Зондовая диагностика нестационарной химически реагирующей плазмы высокого давления. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физикоматематических наук. М. ИХФ АН СССР, 1983.

8. Zallen D.M., Hirleman E.D., Vittig S.L.K. Ion precursors chemi – ion formation and electron densities in shock induced methane combustion // 15-th Symp. (International) on Combustion. 1974. p. 1013.

9. *Lester T.W., Zallen D.M., Vittig S.L.K.* Shock tube studies of chemi – ionization processes in hydrocarbon combustion systems. Recent developments in shock tube research. Proc. 9-th Shock Tube International Symp. Stanford University. California. 1973

10. Lester T.W., Zallen D.M., Vittig S.L.K. Chemi – ionization in shock induced hydrocarbon combustion // Combus ion Science and Tec nology 1973. v. 7. . 219.

пространственным разрешением 0.1 . в сб. «Диагностика низкотемпературной плазмы». М.: Наука. 1979. с. 154.

12. Хилд М., Уортон С. "Микроволновая диагностика плазмы". М.: Госатомиздат, 1968

13. Зимин Э.П. и др. "Теплофизические свойства низкотемпературной плазмы" .М.: Наука, 1970, с. 28.

14. Голант В.Е. "Сверхвысокочастотные методы исследования плазмы". М.: Наука, 1968.

15. Зимин Э.П., Попов В.А. Определение среднего сечения столкновений электронов с атомами // ПМТФ, 1963, № 5

16. Евграфов И.А., Иванчинов-Маринский Н.Н., Маколкин Е.В., Попов В.А. Труды национального симпозиума по инженерной магнитной гидродинамике. Лос-Анжелос, 1970

- 17. Взятышев В.Ф. "Диэлектрические волноводы". М.; Советское радио, 1970
- 18. Mie G. Electrische Wellen an zwei parallelen Drähten. // Ann. der Phys. 1900. Bd. 2. S. 201.
- 19. *Чан П., Тэлбот Л., Турян К.* Электрические зонды в неподвижной и движущейся плазме. М.: Мир. 1978. 201 с.

20. Диагностика плазмы. Под ред. Р. Хаддлстоуна, С. Леонарда. М.: Мир, 1967. 515 с.

21. Алексеев Б. В., Котельников В. А. Зондовый метод диагностики плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1988. 239 с.

22. Аравин Г.С., Власов П.А., Карасевич Ю.К., Маколкин Е.В., Нейгауз М.Г. Исследование механизма химической ионизации при высокотемпературном окислении метана в ударных, волнах // Физика горения и взрыва. 1982. Т. 18. №1. С. 49.

23. Русанов В. Д., Фридман А. А. Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984. 415 с.

24. Панкратьева И. Л., Полянский В. А. Теория охлаждаемых электрических зондов в плотной плазме. Влияние термодиффузии. // Изв. АН СССР. МЖГ. 1979. № 2. С. 102.

25. *Cool T. A., Tjossem P. J. H.* Gas-Phase Chemiluminescence and Chemi-Ionization. Ed. A. Fontijn. Amsterdam: North Holland, 1985. 372 p.

26. Беляев Ю. Н Полянский В. А., Шапиро Е. Г. Аэродинамика больших скоростей. М.: Изд-

27. Полянский В. А. Диффузия и проводимость в частично ионизованной многотемпературной газовой смеси. // ЖПМТФ. 1964. № 5. С. 11.

28. Мак-Даниель И., Мэзон Э. Подвижность и диффузия ионов в газах. М.: Мир, 1976. 319 с.

29. *Golden D. E., Bandel H.* Low-Energy e<sup>-</sup>Ar Total Scattering Cross Sections: The Ramsauer-Townsend Effect // Phys. Rev. 1966. V. 149, N 1. P. 58.

30. Смирнов Б. М. Ионы и возбужденные атомы в плазме. М.: Атомиздат, 1974. 317 с.

31. *Куприянов С.Е.* Ионизация в электрическом поле и вблизи металлической поверхности высоковозбужденных атомов и ионов благородных газов // Письма ЖЭТФ. 1967. Т.5. №7. С.245.

32. *Чаплик А.В.* Ионизация высоковозбужденных атомов вблизи металлической поверхности //ЖЭТФ. 1968. Т.54. №1. С.332.

33. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М.: Атомиздат, 1978. 176 с.

34. Месси Г. Отрицательные ионы. М.: Мир, 1981. 754 с.

35. Luzzi T., Jenkins R. An Electrostatic Probe Technique for Determining the Effectiveness of Plasma Alleviants// AIAA. 1971. V. 9. N 12. p. 2411.

36. Алексеев Б. В., Котельников В. А., Черепанов В. В. Электростатический зонд в многокомпонентной плазме. // Теплофизика высоких температур. 1984. Т. 22. № 2. С. 395.

37. *Bailey P. B., Touryan K. J.* Continuum Electrostatic Probes in the Presence of Negative Ions: A Numerical Solution// AIAA. 1973. V. 11. N. 9. p. 1225.

Физика ион-ионных и электрон-ионных столкновений.// Под ред. Ф. Бруайра, Д. Макгоуэна.
 М.: Мир. 1986. 432 с.

39. Лаутон Дж., Вайнберг Ф. Электрические аспекты горения. М.: Энергия. 1976. 294 с.

40. Аравин Г.С., Власов П.А., Карасевич Ю.К., Маколкин Е.В., Панкратьева И.Л., Полянский В.А. Зондовый метод диагностики в плотной нестационарной покоящейся плазме при наличии неравновесных химических процессов // Химические реакции в неравновесной плазме. Под ред. Полака Л.С. М.: Наука, 1983. С. 70—89.

41. *Wu, H.; Desai, R.; Wang, L.-S.* Observation and Photoelectron Spectroscopic Study of Novel Mono- and Diiron Oxide Molecules:  $FeO_y^-$  (y = 1-4) and  $Fe_2O_y^-$  (y = 1-5). // J. Am. Chem. Soc. 1996. 118. 5296.

42. Власов П. А., Карасевич Ю. К., Панкратьева И. Л., Полянский В. А. Зондовый метод диагностики низкотемпературной плазмы с отрицательными ионами. // Теплофизика высоких температур. 1988. Т. 26. № 6. С. 1047.

43. Аравин Г. С, Власов П. А., Карасевич Ю. К., Маколкин Е. В., Панкратьева И. Л., Полянский В. А. Влияние отрицательных ионов на зондовые измерения при отрицательном потенциале в

химически реагирующей плазме. // Известия Академии наук СССР Механика жидкости и газа. 1988. № 5. С. 163.

44. Власов П. А. Зондовый метод диагностики химически реагирующей плотной плазмы // в монографии Диагностика низкотемпературной плазмы (Низкотемпературная плазма Т. 9), Овсянников, А.А., Энгельшт, В.С., Лебедев, Ю.А.,..., Власов, П.А. и др., Новосибирск: ВО Наука. 1994. С. 247—279.

45. Аравин Г. С, Власов П. А., Карасевич Ю. К., Маколкин Е. В., Полянский В. А. О применении импульсного зонда для диагностики плотной покоящейся плазмы при наличии химических реакций // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20. № 4. С. 70—77.

46. Аравин Г. С., Власов П. А., Карасевич Ю. К., Маколкин Е. В., Полянский В. А. Диагностика плотной химически реагирующей плазмы методом высокочастотной модуляции потенциала зонда // Известия Академ 1987. № 6. С. 114—119.

Статья поступила в редакцию 30 сентября 2008 года.