

Диссоциация CO_2 электронным ударом (обзор)

Ю. А. Лебедев, В. А. Шахатов

На основе детального анализа и обобщения результатов расчетов энергетического спектра электронов с использованием разных моделей в газовых разрядах в чистом углекислом газе CO_2 и в смесях, содержащих CO_2 , найдена константа скорости диссоциации CO_2 электронным ударом в газовом разряде постоянного тока атмосферного давления. Показано, что при значениях приведенного электрического поля от 55 Тд до 100 Тд преобладающим механизмом разложения молекулы CO_2 являются столкновения молекул CO_2 с электронами. Получено выражение для вычисления константы скорости диссоциации CO_2 электронным ударом в зависимости от приведенного электрического поля.

Ключевые слова: плазма, разряд в CO_2 , диссоциация CO_2 , константа скорости диссоциации, электронный удар.

DOI: 10.51368/2307-4469-2021-9-5-365-392

Введение

В настоящее время интерес к исследованиям газовых разрядов в углекислом газе CO_2 и смесях, содержащих CO_2 , вызван разработкой и оптимизацией плазмохимических технологий для утилизации CO_2 [1]. Проблема утилизации CO_2 связана с поиском типа газового разряда при атмосферном давлении с оптимальными условиями диссоциации CO_2 [2–5].

Одним из этапов при создании и оптимизации плазмохимических технологий является разработка самосогласованных столкновительно-излучательных моделей многокомпонентной плазмы в CO_2 и смесях,

содержащих CO_2 [6–8]. Определение функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) является одной из важных задач, для решения которых строятся такие модели. Её знание требуется для расчета: дрейфовой скорости v_{dr} и отношения коэффициента диффузии D к подвижности μ электронов D/μ , суммарного коэффициента ионизации α_r/N для молекулы CO_2 , температуры T_e (средней энергии $\langle \epsilon \rangle$) электронов; баланса энергии электронов; констант скоростей плазмохимических реакций и процессов с участием электронов и молекул CO_2 . Хорошо известно [3, 9], что диссоциация CO_2 через возбуждение электронных состояний электронным ударом является преобладающим механизмом разложения молекулы в газовых разрядах с высоким значением приведенного электрического поля E/N (N – концентрация частиц газа, E – напряженность электрического поля).

Расчет ФРЭЭ производится по набору сечений взаимодействия электронов с тяжелой компонентой плазмы. Набор сечений

Лебедев Юрий Анатольевич, гл.н.с., д.ф.-м.н.
E-mail: lebedev@ips.ac.ru

Шахатов Вячеслав Анатольевич, в.н.с., д.ф.-м.н.
Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева Российской академии наук.
Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., 29.

Статья поступила в редакцию 10 августа 2021 г.

© Лебедев Ю. А., Шахатов В. А., 2021

является модельным представлением о процессах в плазме, влияющих на ФРЭЭ. Разработке моделей для исследования электронной компоненты (ФРЭЭ и её основных моментов) в газовых разрядах в чистом CO_2 и в смесях, содержащих CO_2 , посвящены обзоры [10–14] и оригинальные работы [6–8, 15–43]. Исследования электронной компоненты выполнены: в барьерном разряде (БР) [6]; в импульсном разряде [7, 27]; в комбинированном разряде (импульсный разряд + газовый разряд постоянного тока) [29]; в высокочастотном разряде [33]; в плазменно-пучковом разряде [20, 31, 35]; в газовом разряде постоянного тока (РПТ) [12, 15–19, 21–24, 26–28, 30, 34, 36]; в СВЧ-разряде (СВЧР) [6, 8, 25, 30, 37]. Важной стороной в этих исследованиях является формирование самосогласованного набора сечений и объемных физико-химических процессов, обуславливающих разложение CO_2 .

Несмотря на большое количество исследований электронной компоненты, многие задачи остаются не до конца решенными. Отсутствие единой точки зрения на электронные конфигурации возбужденных состояний CO_2 и механизмы диссоциации CO_2 в газовых разрядах, а также недостаток экспериментальных данных о ФРЭЭ, о сечениях и о константах скоростей процессов приводят к неоднозначным результатам исследований и снижают предсказательные способности моделей. Отдать предпочтение отдельной модели невозможно. Это создаёт трудности в исследованиях применения газовых разрядов для утилизации CO_2 . Один из возможных подходов для преодоления трудностей основан на детальном анализе и обобщении результатов, полученных с помощью известных моделей.

Данная работа описывает такой подход к определению константы скорости диссоциации CO_2 электронным ударом. Работа включает аналитический обзор методов расчета и результатов исследований электронной компоненты в газовых разрядах в чистом CO_2 и в смесях, содержащих CO_2 . Из сопоставления моделей сформирован перечень объемных физико-химических про-

цессов, играющих важную роль в разложении CO_2 .

Кинетические модели

В основе работы лежат значения констант скоростей диссоциации CO_2 электронным ударом, полученных с использованием известных моделей расчетов параметров электронной компоненты в газовых разрядах [41–43]. Константа скорости определяется посредством процедуры (описанной в конце параграфа «Результаты и обсуждение») с использованием сечений из [9, 14, 28, 35, 44–46].

Сравнение известных моделей [6, 9, 12, 14, 15, 27, 28, 30, 34, 35, 38–46, 61, 70, 72–77, 79–84] позволило сформировать таблицу объемных физико-химических процессов, учитываемых при расчете ФРЭЭ и участвующих в разложении CO_2 . Компонентный состав химических соединений в газовом разряде уже в чистом CO_2 является сложным. Он включает молекулярные (CO_2 , CO , O_2 и т. д.), атомарные (C и O) и ионные (CO_2^+ , CO^+ , O^+ и т. д.) компоненты. На данном этапе исследований рассматриваются процессы и реакции только с участием молекулы CO_2 и электрона e в качестве исходных взаимодействующих частиц. При составлении таблицы использованы обозначения уровней энергии CO_2 из [14, 61, 72, 86–89]. В первом столбце таблицы приведен номер процесса или реакции, которые учитываются в моделях. Второй столбец таблицы содержит уравнение процесса или реакции, энергию квантового уровня и порог процесса или реакции (ϵ , ϵ' , ϵ'' , ϵ''' , ϵ_{HTC} , ϵ_{RB} , ϵ_{TC} , ϵ_{R} , ϵ_{KC} , ϵ_{SR} , ϵ_{BTC}). Символы J' и J'' обозначают квантовые числа вращательных уровней энергии молекулы CO_2 . $v_1 v_2^{1/2} v_3$ является спектроскопическим символом колебательно-возбужденной молекулы CO_2 . Целые числа v_1, v_2, v_3 определяют значения колебательных уровней, соответствующих симметричной, деформационной и антисимметричной модам молекулы. Число l_2 называется колебательным моментом импульса относитель-

но оси молекулы. Оно является одной из характеристик деформационных колебаний молекулы. Символы $(...)'$, $(...)''$ и $(...)'''$ соответствуют колебательным уровням молекулы CO_2 , определенные с учетом межмодового взаимодействия в результате резонанса Ферми. Y , Y_ε и Y'_ε обозначают электронные состояния молекулы (Y_{TC} , Y_{HTC} и Y_{BTC} – триплетные состояния, Y_{R} и Y_{RS} – ридберговские состояния, Y_{RB} – состояния, обуславливающие возникновение полос в спектре поглощения молекулы, Y_{KC} – группа состояний с порогами возбуждения в окрестности 12,75 эВ). В третьем столбце приведены ссылки на литературу [6, 9, 12, 14, 15, 27, 28, 30, 34, 35, 38–46, 61, 70, 72–77, 79–84], в которых подробно обсуждаются данные модели. В скобках приведены литературные источники, откуда взяты сечения для процессов и реакций, учитываемых в данных моделях.

При исследовании электронной компоненты в газовых разрядах, содержащих CO_2 , применяются различные методы. В подавляющем числе моделей [6–8, 12, 15–43] исследование электронной компоненты основывается на методе двухчленного разложения ФРЭЭ по сферическим гармоникам. Исключением является [39], в которой для исследований ФРЭЭ применяется метод Монте-Карло. В настоящей работе энергетический спектр электронов находится в приближении двухчленного разложения ФРЭЭ по сферическим гармоникам [41–43]. Данный метод справедлив при выполнении предположений, описанных в [11, 12, 28, 90, 91]. Справедливость применения двухчленного разложения ФРЭЭ по сферическим гармоникам по величине E/N обсуждается в [11, 90, 92–98].

При решении кинетического уравнения для ФРЭЭ, упругие столкновения с передачей импульса от электронов молекулам CO_2 описываются в диффузионном приближении [41–43]. Оно является справедливым при условиях, что средняя энергия поступательного движения частиц в газовом разряде в CO_2 (при температуре газа $T \leq 2000$ – 3000 К много меньше, чем соответствующая энер-

гия электронов (температура электронов $T_e = 1$ – 2 эВ)) [3, 88, 90, 99, 100].

В интеграле неупругих столкновений потери энергии электронами при возбуждении внутренних степеней свободы молекулы CO_2 учитываются в терминах балансных соотношений для населенностей энергетических уровней [41–43]. Исключением являются процессы возбуждения и девозбуждения вращательных уровней молекулы CO_2 электронным ударом. Описание обмена энергией между поступательными степенями свободы электронов и вращательными степенями свободы молекулы CO_2 может быть выполнено как в диффузионном приближении, так и в терминах балансных соотношений для населенностей вращательных уровней. Разность энергий, соответствующих соседним вращательным уровням молекулы CO_2 , составляет по порядку величины $\sim k_{\text{B}} \times T_{\text{rot}}$. Величина T_{rot} есть вращательная температура, которая, приблизительно, сопоставима с температурой газа T . Для исследуемых условий атмосферного газового разряда справедливо соотношение: $T_e \gg T_{\text{rot}}$, T . Усредненная поступательная энергия молекул CO_2 , а также усредненная энергия, запасенная в её вращательных степенях свободы, больше, чем разность энергий, соответствующих соседним вращательным уровням. При данных условиях описание возбуждения и девозбуждения вращательных уровней молекулы упрощается и может быть выполнено в диффузионном приближении [42].

В [23, 26] описаны модели, позволяющие получить аналитическое решение кинетического уравнения для ФРЭЭ в условиях газоразрядных CO_2 -лазеров. Они имеют ограниченное применение в исследованиях электронной компоненты. Для правильного описания поведения ФРЭЭ необходимо учитывать большое количество физико-химических процессов с участием электронов и молекулы CO_2 (см. таблицу). Подобные исследования возможно выполнить только с применением численных методов. В настоящей работе для решения уравнения для ФРЭЭ применяется численный метод, который обсуждается в [12, 28].

Таблица

**Химические соединения и физико-химические процессы с участием молекулы CO₂
и электронов в газовом разряде**

№	Процесс, квантовый уровень энергии, порог (процесса/реакции), эВ	Модели (сечение)
Столкновение с передачей импульса от электрона молекуле CO₂		
1.0	$\text{CO}_2(00^0_0) + e \rightarrow \text{CO}_2(00^0_0) + e$	[42]([42,47]), [43]([7,43]), [41]([41,48]), [39]([39]), [12]([49]), [38]([38]), [15]([50]), [40]([40]), [27]([21]), [34]([21]), [35]([51]), [30]([28]), [28]([16,21,52])
Возбуждение вращательных уровней основного состояния диоксида углерода CO₂		
2.0	$\text{CO}_2(J') + e \rightarrow \text{CO}_2(J'') + e, J' < J''$	[28,35]([53]), [30](28), [42]([42,47])
Диссоциативное прилипание электрона к молекуле CO₂		
3.0	$\text{CO}_2(00^0_0) + e \rightarrow \text{CO} + \text{O}^-$ $\varepsilon = 3,3$ $\varepsilon = 4,5 \text{ и } 8,2$	[42,28]([42,47,54]), [43]([7,43]), [41]([41,55]), [39]([39]), [40]([40]), [15]([50]), [38]([56]), [12]([49,57]), [35]([58,59]) [27]([60])
Возбуждение электронным ударом колебаний молекулы углекислого газа CO₂		
4.0	$\text{CO}_2(00^0_0) + e \leftrightarrow \text{CO}_2(01^1_0) + e$ $\varepsilon = 0,083$	[15]([50]), [12]([49,21,57]), [40]([40]), [27]([21]), [28]([62,63]), [35]([28,62]), [30]([28]), [42]([42,21]), [43]([7,43]), [41]([41]), [38]([38]), [39]([39]), [61]([12]([49,21,57]), [40]([40]), [27]([21]), [28]([62,63]), [35]([28,62]), [30]([28]), [42]([21,42]), [43]([21,64,65]), [41]([41]), [39]([39])
5.0	$\text{CO}_2(00^0_0) + e \leftrightarrow \text{CO}_2(v_1v_2v_3) + e$ $\varepsilon = 0,167$	[38]([38])
5.1	$\text{CO}_2(00^0_0) + e \leftrightarrow \text{CO}_2(10^0_0 + 02^0_0) + e$ $\varepsilon = 0,167$ $(02^0_0 + 10^0_0) = (02^0_0 + 10^0_0)' + (02^0_0 + 10^0_0)''$ $\varepsilon' = 0,1595, \varepsilon'' = 0,1723$	[61]
5.2	$\text{CO}_2(00^0_0) + e \leftrightarrow \text{CO}_2(02^2_0) + e$ $\varepsilon = 0,1657$	[61]
6.0	$\text{CO}_2(00^0_0) + e \leftrightarrow \text{CO}_2(v_1v_2v_3) + e$ $\varepsilon = 0,291$	[12]([21,49,57]), [40]([40]), [27]([21]), [28]([62,63]), [35]([28,62]), [30]([28]), [42]([42,54]), [38]([38]), [41]([41])
6.1	$\text{CO}_2(00^0_0) + e \leftrightarrow \text{CO}_2(03^1_0 + 11^1_0) + e$ $\varepsilon = 0,291$ $(03^1_0 + 11^1_0) = (03^1_0 + 11^1_0)' + (03^1_0 + 11^1_0)''$ $\varepsilon' = 0,2398, \varepsilon'' = 0,2577$	[43]([21,43]), [39]([39]) [61]
6.2	$\text{CO}_2(00^0_0) + e \leftrightarrow \text{CO}_2(03^3_0) + e$ $\varepsilon = 0,2486$	[61]
7.0	$\text{CO}_2(00^0_0) + e \leftrightarrow \text{CO}_2(00^0_1) + e$ $\varepsilon = 0,3$	[15]([50]), [12]([21,49,57]), [40]([40]), [27]([21]), [28]([62,63]), [35]([28,62]), [30]([28]), [42]([21,42]), [43]([21,43]), [41]([41]), [38]([38]), [39]([39]), [61]
8.0	$\text{CO}_2(00^0_0) + e \leftrightarrow \text{CO}_2(v_1v_2v_3) + e$ $\varepsilon = 0,333-0,339$	[12]([21,49,57]), [40]([40]), [28]([62,63]), [35]([28,62]), [30]([28]), [42]([21,42]), [43]([21,43,64,65]), [38]([38]), [41]([41]), [39]([39])

Продолжение табл.

№	Процесс, квантовый уровень энергии, порог (процесса/реакции), эВ	Модели (сечение)
Возбуждение электронным ударом колебаний молекулы углекислого газа CO₂		
8.1	CO ₂ (00 ⁰) + e ↔ CO ₂ (04 ⁰ 0 + 12 ⁰ 0 + 20 ⁰ 0) + e ε = 0,3301 (04 ⁰ 0 + 12 ⁰ 0 + 20 ⁰ 0) = (04 ⁰ 0 + 12 ⁰ 0 + 20 ⁰ 0)' + + (04 ⁰ 0 + 12 ⁰ 0 + 20 ⁰ 0)'' + (04 ⁰ 0 + 12 ⁰ 0 + 20 ⁰ 0)''' ε' = 0,3162, ε'' = 0,3314, ε''' = 0,3471 CO ₂ (00 ⁰) + e ↔ CO ₂ (04 ² 0 + 12 ² 0) + e ε = 0,3317	[61] [61]
8.2	(04 ² 0 + 12 ² 0) = (04 ² 0 + 12 ² 0)' + (04 ² 0 + 12 ² 0)'' ε' = 0,3208, ε'' = 0,3426	[61]
8.3	CO ₂ (00 ⁰) + e ↔ CO ₂ (04 ⁴ 0) + e ε = 0,3317	[61]
8.4	CO ₂ (00 ⁰) + e ↔ CO ₂ (01 ¹ 1) + e ε = 0,3728	[61]
9.0	CO ₂ (00 ⁰) + e ↔ CO ₂ (v ₁ v ₂ v ₃) + e ε = 0,416–0,422	[12]([21,49,57]), [40]([40]), [28]([62,63]), [35]([28,62]), [30]([28]), [42]([21,42]), [38]([38]), [41]([41]), [39]([39])
9.1	CO ₂ (00 ⁰) + e ↔ CO ₂ (05 ¹ 0 + 13 ¹ 0 + 21 ¹ 0) + e ε = 0,4146, (05 ¹ 0 + 13 ¹ 0 + 21 ¹ 0) = (05 ¹ 0 + 13 ¹ 0 + 21 ¹ 0)' + + (05 ¹ 0 + 13 ¹ 0 + 21 ¹ 0)'' + (05 ¹ 0 + 13 ¹ 0 + 21 ¹ 0)''', ε' = 0,3948, ε'' = 0,4144, ε''' = 0,4346 CO ₂ (00 ⁰) + e ↔ CO ₂ (05 ³ 0 + 13 ³ 0) + e ε = 0,4147,	[61]
9.2	(05 ³ 0 + 13 ³ 0) = (05 ³ 0 + 13 ³ 0)' + (05 ³ 0 + 13 ³ 0)'' ε' = 0,4022, ε'' = 0,4272	[61]
9.3	CO ₂ (00 ⁰) + e ↔ CO ₂ (05 ⁵ 0) + e ε = 0,4147	[61]
9.4	CO ₂ (00 ⁰) + e ↔ ↔ CO ₂ (05 ¹ 0 + 13 ¹ 0 + 21 ¹ 0 + 02 ⁰ 1 + 10 ⁰ 1) + e	[43]([21,43,64,65])
10.0	CO ₂ (00 ⁰) + e ↔ CO ₂ (v ₁ v ₂ v ₃) + e ε = 0,5	[15]([50]), [12]([21,49,57]), [28]([62,63]), [35]([28,62]), [30]([28]), [42]([42,54]), [41]([41]), [38]([38]), [39]([39])
10.1	CO ₂ (00 ⁰) + e ↔ CO ₂ (06 ² 0 + 22 ² 0 + 14 ² 0) + e (06 ² 0 + 22 ² 0 + 14 ² 0) = (06 ² 0 + 22 ² 0 + 14 ² 0)' + + (06 ² 0 + 22 ² 0 + 14 ² 0)'' + (06 ² 0 + 22 ² 0 + 14 ² 0)'''	[43]([1,21,43,64,65])
10.2	CO ₂ (00 ⁰) + e ↔ CO ₂ (30 ⁰ 0 + 22 ⁰ 0 + 14 ⁰ 0) + e (30 ⁰ 0 + 22 ⁰ 0 + 14 ⁰ 0) = (30 ⁰ 0 + 22 ⁰ 0 + 14 ⁰ 0)' + + (30 ⁰ 0 + 22 ⁰ 0 + 14 ⁰ 0)'' + (30 ⁰ 0 + 22 ⁰ 0 + 14 ⁰ 0)'''	[43]([1,21,43,64,65])
10.3	CO ₂ (00 ⁰) + e ↔ CO ₂ (06 ⁴ 0 + 14 ⁴ 0) + e (06 ⁴ 0 + 14 ⁴ 0) = (06 ⁴ 0 + 14 ⁴ 0)' + (06 ⁴ 0 + 14 ⁴ 0)''	[61]
11.0	CO ₂ (00 ⁰) + e ↔ CO ₂ (Σv ₁ 1 ¹ 0, v ₁ >2) + e ε = 2,5	[12]([21,49]), [40]([40]), [27]([21]), [28]([63,62]), [42]([42]), [30]([28]), [35]([28,62]), [43]([1,21,43,65,64]), [41]([41])
11.1	CO ₂ (00 ⁰) + e ↔ CO ₂ (v ₁ v ₂ v ₃) + e ε = 0,8–1,32	[39]([39])
11.2	CO ₂ (00 ⁰) + e ↔ CO ₂ (v ₁ 0 ⁰ 0) + e v ₁ = 4–8, ε = 1,72–2,2	[38]([38])
11.3	CO ₂ (00 ⁰) + e ↔ CO ₂ (v ₁ 1 ¹ 0) + e v ₁ = 3–7, ε = 1,78–2,2	[38]([38])

Продолжение табл.

№	Процесс, квантовый уровень энергии, порог (процесса/реакции), эВ	Модели (сечение)
Ионизация электронным ударом и фотоионизация молекулы CO₂		
12.0	CO ₂ (00 ⁰) + e → положительные ионы + e + e ε = 13,773	[15]([50]), [12]([49,66]), [40]([40]), [41]([41]), [27]([21]), [28]([54,62]), [30]([28]), [35]([66,67]), [42]([42,47,54]), [38]([66]), [43]([14,43])
12.1	CO ₂ (00 ⁰) + e → CO ₂ ⁺ (Y = X ² Π _g) + e + e ε = 13,776	[35]([14,68]), [39]([39])
12.2	CO ₂ (00 ⁰) + e → CO ₂ ⁺ (Y = A ² Π _u) + e + e ε = 17,316	[35]([14,68]), [39]([39])
12.3	CO ₂ (00 ⁰) + e → CO ₂ ⁺ (Y = B ² Σ _u ⁺) + e + e ε = 18,076	[35]([14,68]), [39]([39])
12.4	CO ₂ (00 ⁰) + e → CO ₂ ⁺ (Y = C ² Σ _g ⁺) + e + e ε = 19,395	[35]([14,68]), [39]([39])
13.0	CO ₂ (00 ⁰) + hv → положительные ионы + e ε = 13,773	[38]([69]), [70]
13.1	CO ₂ (00 ⁰) + hv → CO ₂ ⁺ (Y = X ² Π _g) + e ε = 13,773	[38]([69]), [70]
13.2	CO ₂ (00 ⁰) + hv → CO ₂ ⁺ (Y = A ² Π _u) + e ε = 17,316	[70]([70])
13.3	CO ₂ (00 ⁰) + hv → CO ₂ ⁺ (Y = B ² Σ _u ⁺) + e ε = 18,076	[70]([70])
13.4	CO ₂ (00 ⁰) + hv → CO ₂ ⁺ (Y = C ² Σ _g ⁺) + e ε = 19,395	[70]([70])
14.0	CO ₂ (00 ⁰) + e → O ⁺ + ... ε = 19,07	[35]([20,68]), [39]([39])
14.1	CO ₂ (00 ⁰) + e → CO ⁺ + ... ε = 19,47	[35]([20,68]), [39]([39])
14.2	CO ₂ (00 ⁰) + e → C ⁺ + ... ε = 27,82	[35]([20,68]), [39]([39])
14.3	CO ₂ (00 ⁰) + e → O ₂ ⁺ + C + e + e ε = 18,07	[6]([21,71])
14.4	CO ₂ (00 ⁰) + e → CO(1 ¹ Σ ⁺) + O ⁺ + e + e ε = 19,07	[38]([67])
14.5	CO ₂ (00 ⁰) + e → CO ₂ ⁺⁺ + e + e + e ε = 37,6	[39]([39]), [70]([70])
14.6	CO ₂ (00 ⁰) + e → C ⁺⁺ + ... ε = 72	[39]([39])
14.7	CO ₂ (00 ⁰) + e → O ⁺⁺ + ... ε = 74	[39]([39])
15.0	CO ₂ (00 ⁰) + hv → CO ⁺ + ... ε = 19,5	[38]([69])
15.1	CO ₂ (00 ⁰) + hv → O ⁺ + ... ε = 9,1	[38]([69])
15.2	CO ₂ (00 ⁰) + hv → C ⁺ + ... ε = 27,9	[38]([69])
15.3	CO ₂ (00 ⁰) + hv → CO ₂ ⁺⁺ + e + e ε = 37,6	[38]([69])
Возбуждение электронных состояний молекулы CO₂ электронным ударом		
16.0	CO ₂ (00 ⁰) + e → CO ₂ (Y _ε) + e Y _ε = ³ Σ _u ⁺ , ε = 3,72–3,85	[15]([50]), [40]([40]), [72,73]

Продолжение табл.

№	Процесс, квантовый уровень энергии, порог (процесса/реакции), эВ	Модели (сечение)
Возбуждение электронных состояний молекулы CO₂ электронным ударом		
17.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_\varepsilon) + e$ $Y_\varepsilon = {}^3\Delta_u, \varepsilon = 4,10, Y_\varepsilon = {}^3\Sigma_u^-, \varepsilon = 4,47$	[72,73]
17.1	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_\varepsilon) + e$ $Y_\varepsilon = {}^3\Sigma_u^+, \varepsilon = 4,89$	[14,74]
17.2	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_\varepsilon) + e$ $Y_\varepsilon = {}^1\Delta_u, \varepsilon = 5,58$	[72-77]
17.3	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_\varepsilon) + e$ $Y_\varepsilon = {}^1\Sigma_u^-, \varepsilon = 6,53$	[14-74]
18.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_{7,0}) + e$ $\varepsilon = 7,0$	[15]([50]), [40]([40]), [12]([49]), [41]([41]), [27]([21]), [42]([42,78]), [43]([43,21])
19.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_{7,4}) + e$ $Y = {}^3\Sigma_u^+, \varepsilon = 7,4$	[28,30,35]([28,62])
20.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_{8,0}) + e$ $\varepsilon = 8,0$	[42]([42,78])
21.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_\varepsilon) + e$ $Y_\varepsilon = {}^3\Sigma_u^+, \varepsilon = 8,15$	[14]([14,79])
22.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_\varepsilon) + e$ $Y_\varepsilon = {}^1\Delta_u, \varepsilon = 8,38-8,41$	[14]([14,74,80]), [28,30,35]([28,62,63])
23.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_\varepsilon) + e$ $Y_\varepsilon = {}^3\Sigma_u^+, \varepsilon = 8,53,$ $Y_\varepsilon = {}^3\Pi_g, \varepsilon = 8,73,$ $Y_\varepsilon = {}^3\Delta_u, \varepsilon = 8,80$	[14,81]
24.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_{\text{HTC}}) + e$ $\varepsilon_{\text{HTC}} = 8,89$	[39]([39])
25.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_\varepsilon) + e$ $Y_\varepsilon = {}^1\Pi_g, \varepsilon = 8,93$	[14, 79]
26.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_{9,0}) + e$ $\varepsilon = 9,0$	[42]([42,78])
27.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_\varepsilon) + e$ $Y = {}^3\Delta_u, \varepsilon = 9,13,$ $Y = {}^3\Sigma_u^-, \varepsilon = 9,19,$ $Y = {}^1\Sigma_u^-, \varepsilon = 9,27$	[14,81] [14,79]
28.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_{9,3}) + e$ $Y_\varepsilon = {}^1\Pi_g, \varepsilon = 9,3$	[28,30,35]([28]), [14,74,80]
29.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_\varepsilon) + e$ $Y_\varepsilon = {}^1\Delta_u, \varepsilon = 9,32$	[14,79]
29.1	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_\varepsilon) + e$ $Y_\varepsilon = {}^3\Sigma_u^-, \varepsilon = 9,73,$ $Y_\varepsilon = {}^1\Sigma_u^-, \varepsilon = 9,73,$ $Y_\varepsilon = {}^1\Delta_u, \varepsilon = 9,95$	[14,81]
29.2	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_\varepsilon) + e$ $Y_\varepsilon = {}^1\Sigma_u^+, \varepsilon = 10,3$	[14,80]
30.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_{10,5}) + e$ $\varepsilon = 10,5$	[40]([40]), [41]([41]), [12]([49]), [27]([21]), [43]([14,21])
31.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_{\text{RB}}) + e$ $\varepsilon_{\text{RB}} = 10,7$	[39]([39])
32.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_\varepsilon) + e$ $Y_\varepsilon = {}^1\Sigma_u^+, \varepsilon = 11,0-11,08$	[28]([28]), [30,35]([62,63]), [14,74,79]
33.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_{11,1}) + e$ $\varepsilon = 11,1$	[42]([42,78])

Окончание табл.

№	Процесс, квантовый уровень энергии, порог (процесса/реакции), эВ	Модели (сечение)
Возбуждение электронных состояний молекулы CO₂ электронным ударом		
34.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_\varepsilon) + e$ $Y_\varepsilon = {}^1\Pi_u, \varepsilon = 11,28$	[14,80]
35.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_{TC}) + e$ $\varepsilon_{TC} = 11,3,$ $Y_{TC} = {}^3\Pi_u, \varepsilon = 11,31$	[39]([39]) [14,79]
36.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_\varepsilon) + e$ $Y_\varepsilon = {}^1\Pi_u, \varepsilon = 11,39$	[14,79]
37.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_{11,9}) + e$ $\varepsilon = 11,9$	[42]([42,78])
38.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_R) + e$ $\varepsilon_R = 11,385-12,627$	[39]([39])
38.1	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_{12,4}) + e$ $\varepsilon = 12,4$	[42]([42,78])
39.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_{KC}) + e$ $\varepsilon_{KC} = 12,75$	[39]([39])
40.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_{SR}) + e$ $\varepsilon_{SR} = 12,9-13,7$	[28,30,35]([28,62,63]), [39]([39])
41.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_{17,3}) + e$ $\varepsilon = 17,3$	[42]([42,78])
42.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_{18,07}) + e$ $\varepsilon = 18,07$	[42]([42,78])
43.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y_{BTC}) + e$ $\varepsilon_{BTC} = 25,0$	[39]([39])
Диссоциация молекулы CO₂ электронным ударом		
50.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y) + e \rightarrow \text{CO} + \text{O} + e$ $Y = {}^1\Sigma_u^+, {}^3\Pi_u, {}^1\Pi_u, \varepsilon = 10,5$	[40,43]([16,21,40,45])
51.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y) + e \rightarrow \text{CO} + \text{O} + e$ $Y = {}^3\Sigma_u^+, \varepsilon = 7,4$	[28]([28,62]), [38]([38])
52.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y) + e \rightarrow \text{CO} + \text{O} + e$ $Y = {}^3\Sigma_u^+, {}^3\Pi_g, {}^3\Delta_u, {}^3\Sigma_u^-, {}^1\Pi_g, {}^1\Delta_u, \varepsilon = 7,0$	[43,82-84]([16,21,40])
53.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y) + e \rightarrow \text{CO} + \text{O} + e$ $Y = {}^3\Sigma_u^+, {}^1\Pi_g, {}^1\Delta_u, \varepsilon = 7,0,$ $Y = {}^1\Sigma_u^+, \varepsilon = 10,5$	[35]([16,21,40]) [40]([16,21,40])
54.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y) + e \rightarrow \text{CO} + \text{O} + e$ $\varepsilon = 6,1$	[44]([44])
55.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y) + e \rightarrow \text{CO}({}^1\Sigma^+) + \text{O}({}^1S) + e$ $\varepsilon = 12,0$	[45]([45]), [46]([46]), [14]([46,85])
55.1	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y) + e \rightarrow \text{CO}({}^a^3\Pi) + \text{O}({}^3P) + e$ $\varepsilon = 12,0$	[45]([45])
56.0	$\text{CO}_2(00^0) + e \rightarrow \text{CO}_2(Y) + e \rightarrow \text{CO}(Y_\varepsilon, Y'_\varepsilon) + \text{O}({}^3P) + e$ $\varepsilon = 7-9$	[9]([9])
56.1	$\text{CO}(Y_\varepsilon) \rightarrow \text{CO}({}^a^3\Pi) + h\nu$ $\varepsilon = 7-9$	[9]([9])
56.2	$\text{CO}(Y'_\varepsilon) + M \rightarrow \text{CO}({}^a^3\Pi) + M$ $\varepsilon = 7-9$	[9]([9])

Набор сечений, используемый при решении уравнения для ФРЭЭ, должен описы-

вать измеренные методом роя её основные моменты [50]. Такой набор сечений, вклю-

чающий упругие и неупругие столкновения электронов с частицами и столкновения второго рода электронов с возбужденными частицами, называется самосогласованным набором сечений (СНС). Обычно формирование СНС основано на ФРЭЭ, полученной в двухчленном приближении. При решении уравнения для ФРЭЭ в настоящей работе используются СНС из [41–43].

Методу формирования СНС присущи следующие особенности. При определении неизвестных сечений необходимо одновременно принимать во внимание совокупность упругих и неупругих сечений, учитываемых в модели расчета ФРЭЭ. Поскольку многие из сечений не всегда известны, а число измеренных моментов ФРЭЭ меньше, чем число неизвестных сечений, то задача нахождения сечений становится неопределенной. Данный метод не дает однозначного определения СНС [11]. СНС различаются в моделях расчета ФРЭЭ [41–43]. Они находятся посредством последовательных итераций. На первой итерации задается зависимость исходных сечений от энергии электронов и их пороги. Оценка исходных сечений для процессов возбуждения состояний молекул может быть выполнена по формулам из [101]. При задании зависимости сечений от энергии электронов и их порогов предпочтение отдается данным, полученным в экспериментах [13, 70, 91, 102]. Энергетический спектр электронов определяется из решения уравнения для ФРЭЭ с использованием исходных сечений. С учетом найденной ФРЭЭ и заданных исходных сечений рассчитываются основные моменты ФРЭЭ. Результаты расчетов сравниваются с соответствующими моментами, измеренными методом электронного роя [50], а также полученными микроволновым методом, методами электронной и масс – спектроскопии [13, 70, 91, 102]. На последующих итерациях варьируется сечение до наилучшего совпадения между измеренными и рассчитанными моментами ФРЭЭ (v_{dr} , D/μ и α_r/N) в широком диапазоне изменения E/N . У различных авторов [41–43] при построении СНС экспериментальные и рассчитанные

значения v_{dr} и D/μ согласуются в пределах 5 %, а для α_r/N расхождение рассчитанных и измеренных величин достигает двух раз. В настоящих исследованиях экспериментальные данные (v_{dr} , D/μ и α_r/N) взяты из обзоров и оригинальных работ [103–127]. Важно подчеркнуть, что сечение диссоциации CO_2 электронным ударом не включено в СНС моделей [41–43]. Они являются результатом сравнительного анализа и компиляции данных, приведенных в [9, 14, 28, 35, 44–46]. Сечения диссоциации CO_2 служат исходными данными для определения константы скорости разложения CO_2 .

При определении констант скоростей диссоциации CO_2 , ФРЭЭ и её основных моментов с использованием моделей [41–43], входными параметрами являются E/N , давление p и температура газа T . В газовых разрядах атмосферного давления поступательная температура газа T может быть высокой (≤ 3000 К) [3, 88, 90, 99]. Предварительные расчеты значений констант скоростей диссоциации CO_2 электронным ударом показывают, что они слабо зависят от T . Расчеты констант скоростей диссоциации CO_2 выполнены при $T = 300$ К, $p = 760$ Торр и $E/N = 30, 40, 60, 80$ и 100 Тд. В расчетах, колебательные температуры симметричной T_1 , деформационной T_2 и асимметричной T_3 моды колебаний CO_2 полагаются равными T .

Результаты и обсуждения

Перед проведением расчетов проанализируем известные модели [6–9, 12, 15–38, 40–46], используемые при расчете ФРЭЭ и полученные сведения о параметрах электронной компоненты плазмы содержащей CO_2 . Во-первых, это позволит представить состояние исследований в этой важной области. Во-вторых, приводимые ниже результаты расчетов во многом объясняются и предопределены логикой разработки моделей [6–9, 12, 15–38, 40–46].

В [15] разработаны модель расчета ФРЭЭ и её основных моментов в газовом разряде постоянного тока в CO_2 в диапазоне

изменения $E/N = 0,8\text{--}100$ Тд при $T = 300$ К. Предполагается, что основными процессами и реакциями (перечень из таблицы), формирующими ФРЭЭ в газовом разряде, являются: столкновения с передачей импульса от электронов молекулам CO_2 (процесс 1.0); диссоциативное прилипание электрона к молекуле CO_2 (реакция 3.0); колебательное возбуждение молекулы CO_2 электронным ударом, характеризующееся сечениями с порогами возбуждения 0,083 эВ (процесс 4.0), 0,29 эВ (процесс 7.0), 0,5 эВ (процесс 10.0) и 0,9 эВ; ионизация CO_2 электронным ударом (процесс 12.0); ударное возбуждение электронных состояний CO_2 (процессы 16.0 и 18.0, описываемые сечениями с порогами возбуждения 3,85 эВ и 7,0 эВ соответственно).

Работы [12, 16, 18, 21, 32] посвящены усовершенствованию модели [15] с привлечением исходных сечений, полученных в экспериментах из [50, 57]. В этих моделях расширена и детализирована кинетическая схема, описывающая возбуждение колебательных уровней и электронных состояний CO_2 электронным ударом. Для лучшего согласования рассчитанных и измеренных значений основных моментов ФРЭЭ в модели [16] предложено сечение с порогом возбуждения 3,1 эВ. В [128] установлено, что оно характеризует резонансное ударное возбуждение колебаний CO_2 (резонансная составляющая полного сечения возбуждения процесса (5.0)). В [18] уточнены значения сечений процессов (4.0 и 7.0). Расчеты показали [16, 21], что учет в модели процесса (5.0) и дальнейшее расширение кинетической схемы за счет включения процесса возбуждения колебательного уровня (00^0_2) электронным ударом [129, 130], слабо влияют на результаты формирования СНС.

В [16, 21] пересмотрена схема возбужденных состояний CO_2 электронным ударом. Учитывалось возбуждение электронных состояний с порогами возбуждения 7,0 эВ и 10,5 эВ (процессы 18,0 и 30,0, соответственно). Предполагается, что диссоциация CO_2 происходит через образование электронных состояний в реакции (50.0)

[131]. Результаты определения СНС [16, 21] суммированы в [49, 132].

Самосогласованные подходы, альтернативные моделям [15, 16, 21], описывающие релаксацию ФРЭЭ в газовых разрядах, предложены в [12, 32].

Модель многокомпонентной плазмы газоразрядного CO_2 -лазера для исследований релаксации ФРЭЭ и удельных энергий, запасенных в колебательных модах молекулы CO_2 , предложена в [12]. Исследованы ФРЭЭ и её основные моменты в различных смесях газоразрядного CO_2 -лазера ($\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He}=3:3:4$, $=16:42:42$ и $1:7:12$) для значений E/N вплоть до 200 Тд при атмосферном давлении и поступательной температуре 300 К. Приведены результаты численного анализа влияния на ФРЭЭ и её основные моменты столкновений второго рода электронов с колебательно-возбужденными молекулами CO_2 . Модель [12] учитывала электрон-электронные столкновения. Сечения упругого и неупругих столкновений электронов с молекулами CO_2 взяты из базы данных [49, 132]. Согласно модели расчета ФРЭЭ [12], константы скоростей возбуждения деформационной и ассиметричной мод колебаний молекулы CO_2 электронным ударом достигают своих максимальных значений ($\approx 10^{-9}$ см³/с) в диапазоне E/N от 50 Тд до 200 Тд в смеси ($\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He}=3:3:4$). Установлено, что в случае смеси ($\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He}=16:42:42$) столкновения второго рода электронов с колебательно-возбужденными молекулами $\text{CO}_2(00^0_1)$ оказывают заметное влияние на ФРЭЭ и её основные моменты при $E/N = 50$ Тд и $T_3 = 4000$ К [133] и равновесных значениях населенностей всех остальных возбужденных уровней CO_2 , N_2 и He . Характерное время релаксации τ_e начального энергетического спектра электронов, вычисленного при $E/N = 50$ Тд, до значений ФРЭЭ при $E/N = 20$ Тд в смеси ($\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He}=1:7:12$) составляло несколько пикосекунд ($\sim 10^{-12}$ с). Электрон-электронные столкновения не играют роли при определении ФРЭЭ при значении степени ионизации газовой среды меньше, чем 10^{-7} . Из результатов [12] следует, что столкновения второго рода элек-

тронов с молекулами $\text{CO}_2(00^0_1)$ должны учитываться при высоких значениях концентраций CO_2 и колебательной температуре $T_3 \geq 4000$ К.

Результаты работ [12, 15, 16, 21, 32] послужили основой для дальнейшего усовершенствования моделей [17, 19, 22], которые использовались для исследований ФРЭЭ и её основных моментов, мощности выходного излучения лазеров, баланса энергии электронов и констант скоростей неупругих процессов для условий непрерывных газоразрядных CO_2 -лазеров в газовых смесях ($\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He}$) в диапазоне значений $E/N = 10\text{--}50$ Тд и средней энергии электронов $\langle \varepsilon \rangle$ от 1 до 3 эВ.

Установлено [17, 19, 22], что из неупругих столкновений электронов с молекулами газа в формировании энергетического спектра электронов преобладающую роль играют реакция ионизации, процессы возбуждения колебательных уровней и электронных состояний CO_2 , N_2 и CO . Расчеты [22] показывают, что при фиксированном значении средней энергии электронов $\langle \varepsilon \rangle$ изменение процентного содержания компонент газовой смеси ($\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He}$) влияет на скорости обмена энергией между поступательными степенями свободы электрона и колебательной степенью свободы N_2 и на константы скоростей возбуждения колебательных уровней N_2 . Для газовой смеси ($\text{CO}_2:\text{He}$) этот вывод справедлив для скорости дрейфа электронов. Влияние уменьшается при добавлении в газовую смесь N_2 . Учет в модели столкновений второго рода электронов с колебательно-возбужденными CO_2 слабо влияет на результаты расчетов значений коэффициентов переноса электронов в газоразрядных CO_2 -лазерах при невысоких значениях населенностей уровней асимметричной моды CO_2 (при $T_3 \leq 1500$ К).

С учетом данных [49, 132] и результатов [12, 15–17, 19, 21, 22, 32, 128–131], в [41, 40] сформирован набор исходных сечений, процессов и реакций (см. таблицу), который получил широкое распространение в исследованиях кинетики процессов и реакций в газовых разрядах, содержащих CO_2 .

В [24, 27, 28, 42, 54, 62, 78] описаны модели для исследования релаксации ФРЭЭ и расчета её основных моментов, при этом сформирован СНС, альтернативный соответствующему набору из [12, 15, 16, 21, 32, 41, 49, 132]. Необходимость формирования СНС обусловлена расширением диапазона E/N , состава и детализацией кинетической схемы процессов с участием электронов и CO_2 . Исследования электронной компоненты выполнены в более широком диапазоне $E/N = 0,1\text{--}300$ Тд, чем это было выполнено в [12, 15, 16, 21].

В [24] приведены результаты исследований релаксации ФРЭЭ, баланса энергии, v_{dr} , и α_r/N (при добавках легкоионизируемых примесей бензола, толуола, ксилола и т. д.) в чистых газах (N_2 , CO_2) и в газовых смесях ($\text{N}_2:\text{CO}_2=1:1$ и $\text{N}_2:\text{CO}_2:\text{He}=1:1:8$ и $3:3:4$) в электроионизационном CO_2 -лазере в диапазоне $E/p = 9\text{--}45$ В/(см \times Торр) при $p = 1000$ Торр и степени ионизации 10^{-5} . При решении уравнения для ФРЭЭ учитывались процессы (1.0, 4.0, 5.0, 7.0, 18.0 и 30.0) и реакции (3.0 и 12.0) с сечениями из [16, 60, 66, 128–130].

Установлено, что время релаксации энергетического спектра электронов τ_e лежит в диапазоне $(0,5\text{--}4)\times 10^{-9}$ с и меньше, чем время размножения и рекомбинации электронов. Значение $\langle \varepsilon \rangle$ изменяется пропорционально E/p . Удельная энергия W , поглощенная плазмой, идет преимущественно на возбуждение электронных состояний и колебательного уровня (10^0_0) симметричной моды CO_2 . Образование электронов ограничивается диссоциативным прилипанием электрона к CO_2 (реакция 3.0) и уменьшает величину W . Добавление примесей (бензол, толуол, ксилол и т. д.) компенсирует уменьшение концентрации электронов и повышает устойчивость разряда и выходную мощность излучения лазера.

В [27] исследованы особенности релаксации ФРЭЭ и средней энергии электронов $\langle \varepsilon \rangle$ в атмосферном импульсном объемном разряде ($n_e = 10^{12}\text{--}10^{13}$ см $^{-3}$, $E/N = 10\text{--}100$ Тд, длительность импульса $\tau_L = 10^{-6}$ с, степень ионизации $10^{-7}\text{--}10^{-6}$, $T = 300$ К) [134–137] в

чистом CO_2 и в смеси газов ($\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He}$) путем решения уравнения для изотропной части ФРЭЭ. В модели учитывались процессы (1.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 11.0, 18.0 и 30.0) и реакции (3.0 и 12.0).

Расчеты показывают, что время релаксации ФРЭЭ в разряде в CO_2 лежит в пределах $0,5 \times 10^{-10} \text{ с} < \tau_e < 2 \times 10^{-10} \text{ с}$ ($\tau_L \gg \tau_e$) и уменьшается с увеличением E/N . По порядку величины τ_e удовлетворительно согласуется с результатами [24] и больше, чем τ_e , рассчитанное в [12]. Вне зависимости от E/N изменение $\langle \varepsilon \rangle$ от времени характеризуется медленным ростом в начале процесса релаксации энергетического спектра электронов $0 < \tau_e < (0,05-0,32) \times 10^{-10} \text{ с}$ и затем, по достижению $\langle \varepsilon \rangle = 0,07-0,1 \text{ эВ}$, значительно более быстрым увеличением с выходом на стационарные значения. Стационарные значения $\langle \varepsilon \rangle$ увеличиваются с ростом E/N и совпадают с соответствующими значениями, полученными в [24]. Скорость релаксации $\langle \varepsilon \rangle$ во второй стадии тем выше, чем больше значение E/N , и она начинает падать после достижения $\langle \varepsilon \rangle = 1,5-2,0 \text{ эВ}$. Особенности релаксации $\langle \varepsilon \rangle$ объясняется немонотонной зависимостью частоты неупругих потерь энергии электронами от времени.

В отличие от моделей [12, 15–17, 19, 22, 24], в модели [28, 62] учитывалось возбуждение вращательных уровней молекулы CO_2 . Расширена и детализирована кинетическая схема процессов возбуждения колебательных уровней и электронных состояний CO_2 . Особое внимание уделялось их идентификации. При решении уравнения для ФРЭЭ (при $p = 760 \text{ Торр}$ и $T = 300 \text{ К}$) учитывались процессы и реакции (1.0–12.0, 19.0, 22.0, 28.0, 32.0, 40.0). Значение сечения возбуждения уровня (00^01) ассиметричной моды CO_2 в моделях [28, 62] было уточнено методом формирования СНС с привлечением результатов измерений константы скорости возбуждения электронным ударом из [138].

В моделях [28, 62] предполагается, что зависимость от энергии электрона сечения возбуждения триплетного состояния $^3\Sigma_u^+$ молекулы углекислого газа (процесс 19.0) подобна соответствующей зависимости для сечения возбуждения метастабильного триплетного состояния $A^3\Sigma_u^+$ молекулы азота. В [9, 28, 62] в отличие от [16, 21] придерживаются точки зрения, что диссоциация CO_2 электронным ударом происходит через данное триплетное состояние (реакция 51.0). Значение данного сечения определено методом формирования СНС с привлечением результатов измерений коэффициентов диссоциативного прилипания электрона к CO_2 и ионизации электронным ударом CO_2 . Оно удовлетворительно описывает экспериментальные результаты исследований диссоциации CO_2 в смеси ($\text{CO}_2:\text{CO}:\text{O}_2:\text{O} = 0,22:0,51:0,22:0,05$) в РПТ [9]. Для состояний $^1\Delta_u$, $^1\Pi_g$, $^1\Sigma_u^+$ (процессы 22.0, 28.0, 32.0) зависимость сечений от энергии электронов была аппроксимирована соответствующей зависимостью, установленной для электрических дипольных разрешенных переходов.

Расчеты баланса энергии электронов в [28, 62] показали, что при малых значениях $E/N \sim 0,1 \text{ Тд}$ доля удельной энергии, передаваемая во вращательные степени свободы CO_2 (процесс 2.0), достигает значительной величины, превышающей 0,5. При значениях $0,1 \text{ Тд} \leq E/N \leq 1 \text{ Тд}$ соизмеримая доля удельной энергии электронов передается деформационной моде колебаний CO_2 на уровень (01^10) (процесс 4.0). При более высоких значениях $E/N > 1 \text{ Тд}$ удельная энергия электронов идет на возбуждение ассиметричной моды колебаний CO_2 на уровень (00^01) и суммы остальных колебательных уровней ($\sum_{v_1>2} v_1^10$) (процессы 7.0 и 11.0, соответственно).

Таким образом, в [28, 62] подчеркивается важная роль процесса возбуждения вращательных уровней молекулы CO_2 в балансе энергии электронов при высоких значениях концентрации CO_2 и малых значениях E/N . Конкретизировано электронное состояние в механизме диссоциации CO_2 электронным

ударом. Определено сечение диссоциации CO_2 . СНС из [28, 54, 62, 78] уточнен в [29] и апробирован в [30, 35].

Целью работы [29] являлось экспериментальное определение доли энергии, идущей на прямой нагрев смеси ($\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He} = X_c:0,5:0,5$, $X_c = 0-0,04$) быстропроточного CO_2 -лазера ($E/N = 6-20$ Тд, скорость потока смеси 60 м/с) непрерывного действия с накачкой смеси комбинированным разрядом при $p = 45$ Торр [139]. В [29] выполнен анализ возможных каналов потерь энергии электронами, приводящих к прямому нагреву газа. Удельная энергия, поглощённая плазмой, определяется следующими процессами (их перечень с участием молекулы CO_2 из таблицы): упругое рассеяние электронов на атомах гелия He, молекулах N_2 и CO_2 (процесс 1.0); рассеяние электронов на N_2 и CO_2 с возбуждением вращательных уровней (процесс 2.0); возбуждение колебательных уровней деформационной (01^10) и симметричной (10^00) мод колебаний CO_2 электронным ударом (процессы 4.0 и 5.0, соответственно); возбуждение колебательных уровней N_2 и асимметричной моды CO_2 в столкновениях с электронами (процесс 7.0); возбуждение электронных состояний N_2 , He и CO_2 в соударениях с электронами (процессы 19.0, 22.0, 28.0, 32.0, и 40.0); ионизация CO_2 электронным ударом (реакция 12.0).

Установлено, что в условиях эксперимента [29] процессы (1.0, 2.0, 4.0 и 5.0) приводят к прямому нагреву газа. Относительный вклад этих процессов в прямой нагрев исследуемых смесей в разряде выполнен на основе решения уравнения для ФРЭЭ. При решении уравнения использовался СНС из [28, 62], за исключением сечения возбуждения колебательного уровня (01^10). Расчеты показали систематическую недооценку величины нагрева смеси по сравнению с экспериментом в области низких значений E/N при использовании сечения возбуждения уровня (01^10) из [28, 62]. В [62] для этого сечения использовалась зависимость от энергии, рассчитанная в борновском приближении. В [29] отмечено, что в области

энергий от порога до 3 эВ существует некоторый произвол выбора формы этого сечения, не противоречащий существовавшим экспериментальным данным. В [29] выполнено определение значения сечения возбуждения уровня (01^10) из согласования расчетных и измеренных значений T , v_{dr} , D/μ и α_r/N .

Таким образом, полученные результаты в [15, 16, 21, 28, 40, 41, 62] свидетельствуют о том, что метод формирования СНС дает неоднозначное определение ФРЭЭ (см. результаты расчетов, приведенных далее), СНС для CO_2 из [11] и степени полноты кинетической схемы модели (см. таблицу). СНС из [28, 54, 62, 78], уточненный в [29] и дополненный данными из [21, 47], составляет базы данных [38, 42]. Отметим, что в базы данных [38, 70] дополнительно включены реакции фотоионизации CO_2 (13,1–13,4 и 15,0–15,3) с соответствующими сечениями (см. таблицу).

В [30] на основе решения уравнения для изотропной части энергетического спектра электронов проведено сравнение ФРЭЭ для условий разряда на постоянном токе (РПТ) и СВЧ-разряде (СВЧР) (на круговой частоте возбуждения $\omega = 1,5 \times 10^{10} \text{ c}^{-1}$) в CO_2 при $p = 1-2$ Торр и удельной энергии, поглощенной плазмой $W = (0,5-10) \times 10^{-12} \text{ Вт/эл}$. Изучено влияние на ФРЭЭ электрон-электронных столкновений и ударов второго рода электронов с колебательно-возбужденными молекулами CO_2 . Результаты расчетов ФРЭЭ сопоставляются с экспериментальными данными [25], в которой приведены едва ли не единственные результаты зондовых измерений ФРЭЭ в СВЧР в чистом CO_2 при $p = 1-2$ Торр и $\omega = 1,5 \times 10^{10} \text{ c}^{-1}$. При решении уравнения для ФРЭЭ в квазистационарном приближении, $\omega^2 \gg (1/\tau_e)^2$, состав процессов с СНС из [28] учитывался без изменений.

Расчеты [30] показывают, что ФРЭЭ и её основные моменты, определяемые её низкоэнергетической частью, в РПТ и СВЧР близки. Высокоэнергетическая часть ФРЭЭ в СВЧР существенно обогащена электрона-

ми по сравнению с РПТ. Измерения, проведенные вплоть до энергий электронов $\varepsilon < 10 \times \langle \varepsilon \rangle$, показывают, что в СВЧР наблюдается обогащение ФРЭЭ быстрыми ($\varepsilon > 3 \times \langle \varepsilon \rangle$) электронами по сравнению с максвелловской ФРЭЭ при той же средней энергии $\langle \varepsilon \rangle$. В РПТ при близких значениях $\langle \varepsilon \rangle$ ФРЭЭ обеднена быстрыми электронами. Отношение рассчитанной в [30] ФРЭЭ к максвелловской в CO_2 для условий [25] в пределах погрешности эксперимента (20 % при $\langle \varepsilon \rangle < \varepsilon < 5 \times \langle \varepsilon \rangle$, 200–300 % при $\varepsilon > 6 \times \langle \varepsilon \rangle$) согласуется с соотношением, полученным из эксперимента. Это подтверждает существование установленного эффекта. Различие ФРЭЭ в РПТ и СВЧР может быть объяснено величиной и зависимостью от энергии электрона сечения столкновения с передачей импульса от электрона молекулам CO_2 [25, 30]: если сечение столкновения с передачей импульса от электронов молекулам CO_2 уменьшается медленнее, чем $\varepsilon^{-1/2}$, а именно так ведет себя это сечение в чистом CO_2 , то при одинаковых $\langle \varepsilon \rangle$ ФРЭЭ в СВЧР обогащена быстрыми электронами по сравнению с РПТ.

В [30] показано, что в РПТ и СВЧР основным каналом потерь энергии электронов (90 %) является колебательное возбуждение (процесс 7.0). При $W = (0,5-10) \times 10^{-12}$ Вт/эл (при $E/N > 1$ Тд) эффективно возбуждается уровень (00^01) , что согласуется с результатами [28]. Распределение энергозатрат на возбуждение различных мод (за исключением суммарного потока энергии на возбуждение состояний $\sum_{v_1 > 2} v_1 1^1 0$) и их зависимость от W в СВЧР и РПТ одинаковы. Для $\text{CO}_2(\sum_{v_1 > 2} v_1 1^1 0)$ энергозатраты в СВЧР в 2 раза меньше, чем в РПТ. Энергозатраты на возбуждение электронных состояний CO_2 в СВЧР более чем на порядок величины превышают соответствующие энергозатраты в РПТ. Как и в РПТ, в СВЧР электрон-электронные соударения слабо влияют на ФРЭЭ. Их максвеллизующее действие про-

является при степенях ионизации, больших 10^{-3} . Полученный результат находится в согласии с результатом [12]. Влияние на ФРЭЭ при малых значениях напряженности электрического поля E оказывают удары второго рода электронов с возбужденными молекулами CO_2 . Столкновения с колебательно-возбужденными молекулами ведут к увеличению $\langle \varepsilon \rangle$. На ФРЭЭ влияют столкновения электронов с молекулами CO_2 на уровнях (00^01) и $(\sum_{v_1 > 2} v_1 1^1 0)$. Остальные коле-

бательно-возбужденные молекулы можно не учитывать. При увеличении E и невысоких значениях населенностей колебательных уровней ассиметричной моды CO_2 (при $T_3 \leq 1500$ К) роль ударов второго рода уменьшается. Данный результат согласуется с результатами [12, 22].

В [34] выполнено исследование ФРЭЭ для условий газоразрядного CO_2 -лазера в смеси ($\text{He}:\text{N}_2:\text{CO}_2:\text{CO} = 72:18:2,5:7,5$) при $E/N = 5-20$ Тд и $T = 500$ К. Основное внимание уделялось изучению влияния на ФРЭЭ и константу скорости диссоциации молекулы CO_2 столкновений второго рода (сверхупругих столкновений) электронов с возбужденными молекулами и атомами. В модели рассматриваются сверхупругие столкновения электронов с молекулами CO_2 , возбужденными на уровни (01^10) , (10^00) и (00^01) , и с молекулами азота N_2 и атомами гелия He , возбужденными в электронные состояния $A^3\Sigma_u^+$ и 3S , соответственно. Предполагается, что диссоциация CO_2 (реакция 52.0) случается через возбужденные состояния молекулы CO_2 с порогами возбуждения 7,0 эВ (процессы 18.0). Эта точка зрения принята в [83]. В этой работе была измерена скорость диссоциации CO_2 в электроразрядном CO_2 -лазере. Результаты измерений согласуются с экспериментальными данными [44] и расчетами [84].

В модели [34] сечения, необходимые для решения уравнения для ФРЭЭ, взяты из [140]. Подчеркнем, что в отличие от самосогласованной модели расчета ФРЭЭ и концентраций на колебательных уровнях CO_2 [12], относительные концентрации молекул

и атомов в возбужденных состояниях, как и в [22, 30], задавались в виде параметров при решении уравнения для ФРЭЭ. Относительные концентрации на уровнях $(01^1 0)$ и $(10^0 0)$ рассчитывались при соответствующих температурах T_2 и T_1 , равных 500 К. Для асимметричной моды колебаний молекулы CO_2 температура T_3 была выше и полагалась равной 1500 К. Отметим, что величина T_3 , принятая в модели [34], заметно меньше, чем $T_3 = 4000$ К в модели [12]. В расчетах относительные концентрации $[\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)]/[\text{N}_2]$ и $[\text{He}(^3\text{S})]/[\text{He}]$ изменялись смеси вплоть до 10^{-4} . Расчеты показывают, что константа скорости диссоциации CO_2 слабо изменяется в результате сверхупругих столкновений электронов с колебательно-возбужденными молекулами CO_2 при $T_3 = 1500$ К. Сверхупругие столкновения электронов с $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ и $\text{He}(^3\text{S})$ заметно увеличивают скорость диссоциации CO_2 при $E/N = 5\text{--}15$ Тд. Эффект сверхупругих столкновений с возбужденными молекулами и атомами уменьшается с увеличением E/N , что согласуется с выводами из [22, 30].

Таким образом, результаты [12, 22, 30, 34] свидетельствуют о необходимости самосогласованного определения ФРЭЭ и её основных моментов, константы скорости диссоциации CO_2 электронным ударом и концентраций молекул на колебательных уровнях и в электронно-возбужденных состояниях CO_2 , N_2 и He в газовых разрядах (при невысоких значениях E/N) и послесвечении в смесях ($\text{He}:\text{N}_2:\text{CO}_2:\text{CO}$). С увеличением E/N ($= 5\text{--}20$ Тд) и невысоких значениях концентраций и относительных населенностей колебательных уровней асимметричной моды молекулы CO_2 (при $T_3 \leq 1500$ К) роль столкновений второго рода электронов с молекулами в формировании ФРЭЭ уменьшается. Их роль становится заметной при увеличении концентраций CO_2 и колебательной температуры ($T_3 \geq 4000$ К) [12, 28, 133].

В [20, 31, 35] исследован деградационный спектр электронов, возникающий при воздействии на CO_2 ионизирующего источника в виде потоков частиц или квантов

электромагнитного излучения [141–143]. В [20] создана модель для расчета деградационного спектра электронов в плазменно-пучковом разряде. В [31] исследовано диссоциативное прилипание электрона к молекуле CO_2 (реакция 3.0) для случая моноэнергетичного источника первичных электронов с энергией, меньшей 10 эВ. В [35] исследован плазменно-пучковый разряд для моноэнергетичного источника первичных электронов с энергией 1 кэВ и мощностью в расчете на одну молекулу $1 \text{ эВ} \times \text{с}^{-1}$.

В [35] расширен состав плазмохимических реакций, соответствующих ионизации и диссоциативной ионизации CO_2 электронным ударом. Детализированы продукты реакций и их квантовые уровни. СНС, использованный в [35], близок к использовавшемуся в расчетах [144, 145], и отличается от использованных в расчетах [21, 31]. Модель [35] включает процессы и реакции (1.0–12.0, 12.1–12.4, 14.0–14.2, 19.0, 22.0, 28.0, 32.0, 40.0) с сечениями из [20, 28, 51, 53, 58, 59, 62, 66–68, 147]. Сечения ридберговских состояний (процесс 40.0) экстраполированы в область энергии электронов до 40 эВ по методу [146]. Расчеты баланса энергии первичных высокоэнергичных электронов показывают, что

- 54 % вложенной энергии расходуется на ионизацию CO_2 , а 34 % идет на возбуждение электронных состояний CO_2 ;
- 12 % затрачивается на возбуждение колебательных уровней CO_2 (основной энерговклад приходится на уровень $(00^0 1)$);
- 0,1 % расходуется на упругие столкновения, возбуждение вращательных уровней CO_2 и диссоциативное прилипание электрона к CO_2 .

Рассчитанная энергетическая цена образования электрон-ионной пары (энергетическая цена ионизации) удовлетворительно совпадает с измеренной в [148]. В [20, 35] отмечается, что использование сечений из [16, 47], приводит к завышенным значениям энергетической цены ионизации.

В [35] детализированы электронные состояния CO_2 в механизме диссоциации мо-

лекулы CO_2 . Предполагается, что диссоциация молекулы CO_2 на нейтральные продукты в соударениях с электронами происходит через возбуждение всех четырех электронных уровней $^3\Sigma_u^+$, $^1\Delta_u$, $^1\Pi_g$ и $^1\Sigma_u^+$ молекулы CO_2 (реакции 53.0). Основанием для предположения является то, что рассчитанная суммарная скорость возбуждения электронных состояний в данной работе соизмерима со скоростью ионизации молекулы CO_2 . Подобное соотношение скоростей возбуждения электронных состояний, диссоциации и ионизации установлено для N_2 и O_2 в результате исследований [148]. Одним из продуктов диссоциации CO_2 является молекула оксида углерода CO в возбужденном состоянии $a^3\Pi$. Это объясняет возникновение в верхних слоях земной атмосферы излучения полос системы Камерона $\text{CO}(a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+)$.

В [35] для определения константы скорости образования $\text{CO}(a^3\Pi)$ использовалось парциальное сечение, измеренное в [149]. Расчеты [35] свидетельствуют о том, что образование отрицательного иона атома кислорода O^- в плазменно-пучковом разряде происходит в результате диссоциативного прилипания электрона к CO_2 (реакция 3.0).

Таким образом, в [35] конкретизированы электронные состояния CO_2 в механизме диссоциации молекулы в столкновениях с электронами. Они отличаются от тех, что рассматриваются в моделях [16, 21, 28, 34].

Работа [36] посвящена построению самосогласованной модели быстроточного газоразрядного CO_2 -лазера в газовой смеси ($\text{He}:\text{CO}_2:\text{N}_2=28:1:11$) в диапазоне $E/N=20-40$ Тд. Особое внимание уделяется разработке численного метода расчета ФРЭЭ, позволяющего в самосогласованной постановке в приближении сплошной среды решать систему уравнений [150] для ФРЭЭ, электродинамики, процессов переноса излучения, концентраций населенностей энергетических уровней частиц и химических соединений плазмообразующего газа, теплопроводности и т. д. В [36] исследован вклад столкновительных процессов и реакций с участием электронов и частиц в формировании ФРЭЭ. Определены процессы и

реакции, которые можно игнорировать при решении уравнения для ФРЭЭ. В модели учитываются процессы (с участием электронов и молекул CO_2) с соответствующим набором сечений из [21]. Отметим, что возбуждение электронным ударом асимметричной моды колебаний CO_2 описывается в ступенчатом приближении. Значения населенностей колебательных уровней молекул определялись по формуле Больцмана. Они являются параметрами модели. Для симметричной и деформационной мод CO_2 населенности уровней определяются при температурах $T_1=293$ К и $T_2=350$ К, соответственно. Температура асимметричной моды T_3 молекулы CO_2 и колебательная температура N_2 принимали значения 293 К, 2000 К и 3000 К. В модели [36] учитывается возбуждение вращательных уровней CO_2 (процесс 2.0) с сечением из [32, 151]. Предполагается, что вращательная температура равняется температуре газа ($T=300$ К). Для решения уравнения для ФРЭЭ разработана конечно-разностная схема, аналогичная для решения уравнений движения жидкости [150]. ФРЭЭ, рассчитанные с помощью моделей, разработанных в [36] и [32], удовлетворительно согласуются. Установлено, что изменение температур T_1 и T_2 от 293 К до 350 К слабо влияет на результаты расчета ФРЭЭ. Влиянием на ФРЭЭ процессов вращательного возбуждения молекул CO_2 и N_2 также можно пренебречь. Напротив, сверхупругие столкновения электронов с колебательно-возбужденными молекулами CO_2 и N_2 играют важную роль в формировании ФРЭЭ. Оно особенно выражено в области значений $E/N=20$ Тд. Этот результат согласуется с результатами [12, 22, 30, 34].

В [37] разработана самосогласованная модель СВЧР, используемого в CO_2 -лазере ($\text{He}:\text{N}_2:\text{CO}_2=75:15:10$ и $\text{He}:\text{N}_2:\text{CO}_2:\text{CO}:\text{O}_2=75:15:6:4:2$ при $p=22,5$ Торр и на частоте возбуждения 2,45 ГГц) [152], для исследования влияния изменения состава смеси на E/N . Особое внимание в исследовании акцентируется на влиянии диссоциации CO_2 на изотропную часть ФРЭЭ, её основные моменты и баланс энергии электронов.

СВЧР поддерживается при давлении от 5 мбар до 100 мбар (3,7–75 Торр) в газовой смеси ($\text{He}:\text{CO}_2:\text{N}_2=75:15:10$). Удельная мощность W , поглощённая плазмой, изменяется вплоть до 100 Вт/см^3 . При решении уравнения для ФРЭЭ для описания столкновений электронов с CO_2 используются сечения из [49, 132], дополненные данными из [153, 154]. Для интерполяции сечений применялся численный метод [155]. При определении ФРЭЭ пренебрегаются столкновениями второго рода электронов с колебательно-возбужденными молекулами CO_2 и N_2 . Согласно результатам исследований [12, 22, 30, 34], данное приближение оказывается справедливым. Температуры, соответствующие различным колебательным модам CO_2 и колебаниям молекулы N_2 в СВЧР не превышают 1500 К при значениях $E/N \geq 30 \text{ Тд}$ [156]. Относительные концентрации продуктов (CO и O) диссоциации CO_2 в исходной смеси, как и в работах [12, 22, 30, 34], задавались в виде исходных параметров при решении уравнения для ФРЭЭ. Степень диссоциации α_{CO_2} , измеренная методом масс-спектрометрии, изменялась в диапазоне от 20 % до 70 % для исследуемых условий. Она задавалась как исходный параметр в расчетах ФРЭЭ. Установлено, что с увеличением α_{CO_2} и с уменьшением скорости прокачки газа доля низкоэнергетических электронов ФРЭЭ (до 2 эВ), ответственных за возбуждение колебательных уровней CO_2 , значительно уменьшается. Доля высокоэнергетических электронов ФРЭЭ (от 2 эВ до 12 эВ) увеличивается. Наблюдаемый эффект в расчетах сопровождается увеличением $\langle \varepsilon \rangle$ от 1,49 эВ до 2,16 эВ и уменьшением n_e от $1,27 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ до $3,9 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Это согласуется с результатами исследования ФРЭЭ в СВЧР в чистом CO_2 [25]. Результаты самосогласованных расчетов ФРЭЭ и концентраций компонент газа [37] свидетельствуют об обогащении высокоэнергетической части ФРЭЭ вследствие увеличения E/N . С ростом α_{CO_2} возрастает E/N . При высокой величине α_{CO_2} процентное содержание O_2 выше чем, соответствующие содержания CO и CO_2 в

разряде. В этом случае, равенство источников гибели и рождения в уравнении баланса заряженных частиц устанавливается при более высоких значениях E/N . Энергия, передаваемая электронами на уровень (00^01) асимметричной моды CO_2 и колебательные уровни ($v = 1-8$) молекулы N_2 , с увеличением α_{CO_2} уменьшается. Это качественно согласуется с результатами эксперимента: выходная мощность излучения CO_2 -лазера падает; разряд становится контрагированным; для поддержания газового разряда требуется увеличить входную СВЧ-мощность.

В [7] представлена модель определения ФРЭЭ и её основных моментов, которая является составляющей самосогласованной уровневой столкновительно-излучательной модели импульсного тлеющего разряда постоянного тока и послесвечения. Разряд создавался в разрядной трубке длиной 23 см и радиусом 1 см при следующих параметрах: $E/N = 40-80 \text{ Тд}$; температура электронов 1–2 эВ; поступательная температура 680 К; давление 3–5 Торр; длительность разряда $\tau_L = 5 \text{ мс}$; сила тока 50 мА. Сформирован СНС, отличающийся от соответствующего набора сечений из [15, 16, 21, 28, 29, 38, 40–42, 62]. Основанием для формирования СНС служило расширение диапазонов $E/N (= 0,01-1000 \text{ Тд})$ и энергий электронов (вплоть до 1000 эВ), в пределах которых решено уравнение для ФРЭЭ. В отличие от работ [15, 16, 21, 28, 29, 38, 40–42, 62], в [7] обращается внимание на то, что при формировании СНС необходимо учитывать столкновения второго рода электронов с колебательно-возбужденными молекулами на уровне (01^10) деформационной моды CO_2 . Этот вывод основывается на том, что разность энергий на соседних колебательных уровнях деформационной моды молекулы ($\approx 0,08 \text{ эВ}$) соизмерима по порядку величины с энергией поступательного движения молекул при $T = 300 \text{ К}$. Населенность на уровне (01^10) принимает значение, при котором сверхупругие столкновения электронов с молекулами CO_2 , возбужденными на уровень (01^10) , влияют на результаты расчета ФРЭЭ при $E/N \leq 1 \text{ Тд}$. Это послужило ос-

нованием для экстраполяции исходного сечения столкновения с передачей импульса от электронов молекулам CO_2 из [16, 21] в область энергии электронов $\varepsilon \leq 0,1$ эВ. Детализация колебательных уровней CO_2 адаптирована для интерпретации результатов спектроскопических исследований методом Фурье–спектроскопии с временным разрешением кинетики колебательного возбуждения молекул CO_2 в импульсном тлеющем разряде постоянного тока и послесвечения [157]. При формировании СНС особое внимание уделялось оценке сечения диссоциации CO_2 электронным ударом, детализации процессов возбуждения колебательных уровней и электронных состояний CO_2 . СНС определен с использованием исходных сечений из [1, 7, 14, 21, 64, 65] для процессов (1.0, 3.0–5.0, 6.1, 7.0–9.0, 10.1, 10.2, 11.0, 12.0, 18.0, 30.0). Сечение сверхупругих столкновений электронов с молекулами CO_2 на уровне (01^1_0) определяется посредством соотношения Клейна-Росселанда [90]. Полученный, таким образом, результат формирования СНС составляет базу данных [43].

Предполагается, что диссоциация CO_2 происходит через возбуждение электронных состояний ($Y_{10,5}$ и $Y_{7,0}$) молекулы CO_2 (реакции 50.0 и 52.0 соответственно). Основанием для подобного предположения служат результаты теоретических [9, 14, 16, 21, 34, 158] и экспериментальных [44–46, 158] исследований диссоциации CO_2 электронным ударом в газовых разрядах.

В [158] выполнены измерения константы скорости диссоциации CO_2 и её расчеты с использованием сечения возбуждения группы электронных состояний $Y_{7,0}$ (реакция 52.0). Авторы [158] пришли к выводу, что реакция (52.0), характеризующееся сечением возбуждения группы электронных состояний $Y_{7,0}$ не может представлять собой единственный канал диссоциации CO_2 .

В [44] сечение диссоциации электронным ударом восстанавливалось из измеренной константы скорости диссоциации CO_2 с использованием максвелловского распределения для электронов. Полученное сечение реакции (54.0) имело порог 6,1 эВ.

В [45] сечение диссоциации CO_2 было измерено методом электронной спектроскопии. Обнаружено, что разложение CO_2 происходит с более высоким порогом реакции ($12,0 \pm 0,8$ эВ), чем описано в [44]. Допускается, что измеренный порог диссоциации CO_2 соответствует двум реакциям (55.0 и 55.1), в которых образуются O и CO в возбужденных состояниях ^1S и $a^3\Pi$, соответственно. Процентное содержание продуктов диссоциации CO_2 атомов кислорода и молекул оксида углерода в возбужденных состояниях ^1S и $a^3\Pi$, соответственно, составляет 73 % и 27 %.

В [14] рекомендуется использовать сечение диссоциации CO_2 , измеренное в [46] методом электронной спектроскопии. Установлено, что одним из продуктов диссоциации молекулы CO_2 является O в возбужденном состоянии ^1S (реакции 55.0). В данной работе предполагается наличие дополнительных реакций, приводящих к образованию $\text{O}(^1\text{S})$.

В [9] предложена модель диссоциации CO_2 в газовых разрядах, которая отличается от тех, что доложены в [28, 35, 40, 44–46]. В модели учитываются реакции диссоциации (56.0) с образованием молекул оксида углерода CO в метастабильном состоянии ($a^3\Pi$), в излучающих электронных состояниях Y_ϵ с порогами возбуждения 7–9 эВ и в электронных состояниях Y'_ϵ с порогами возбуждения 7–9 эВ, для которых запрещены электрические дипольные переходы в нижние электронные состояния. Согласно модели [9], 40 % от полного сечения диссоциации CO_2 электронным ударом соответствует сечению реакции, в результате которой образуются $\text{CO}(a^3\Pi)$. Оставшееся 60 % от полного сечения ударной диссоциации CO_2 соответствует сечению диссоциативного возбуждения CO_2 электронным ударом с образованием CO в излучающих триплетных состояниях Y_ϵ с порогами возбуждения в диапазоне 7–9 эВ, расположенных по энергетической шкале выше, чем состояние $a^3\Pi$. Из этих состояний возможно каскадное заселение состояния $a^3\Pi$ в результате электрических дипольных переходов (в процессе

(56.1)). Сечения возбуждения этих реакций определяются по спектрам поглощения молекулы CO. Вклад реакций в образование CO в состояниях Y'_e с порогами возбуждения 7–9 эВ, для которых запрещены электрические дипольные оптические переходы, оказывается очень мал. Из этих состояний возможно заселение состояния $a^3\Pi$ в результате процессов (56.2). Они игнорируются при определении полного сечения диссоциации.

Таким образом, в [7] сформированы СНС и кинетическая схема процессов (см. таблицу), отличные от описанных в [15, 16, 21, 28, 35, 40, 41, 62]. Показано, что для повышения точности определения СНС при $E/N \sim 0,1$ Тд необходимо учитывать, как кинетику вращательного возбуждения CO₂ электронным ударом [28, 42, 54, 62, 78], так и кинетику столкновений второго рода электронов с возбужденными CO₂ на уровне (01¹0) [7]. Детализированы электронные состояния CO₂ в механизме диссоциации молекулы CO₂ электронным ударом.

В [6] описаны нульмерные столкновительно-излучательные модели многокомпонентной плазмы для исследований степени диссоциации CO₂ и коэффициента полезного действия разрядных устройств на основе БР и импульсного СВЧР.

Барьерный разряд создавался в протоке CO₂ между двумя коаксиальными электродами на частоте $f = 35$ кГц. Время одиночного микрозаряда составляло $\tau_R = 30$ нс. Величина τ_R определяет время, в течение которого энергия электромагнитного поля, передается электронам плазмы. В течение эффективного периода T_{eff} микрозаряды заполняют объем, который составляет 5 % от полного объема, занимаемого БР. Эффективный период импульса T_{eff} , определяемый соотношением $T_{\text{eff}} = (0,05 \times 2 \times f)^{-1}$, составлял $2,9 \times 10^{-4}$ с. Концентрация электронов n_e равнялась 5×10^{13} см⁻³. Время пребывания газа в разрядном объеме τ_L лежало в пределах от 0,52 с до 5,15 с. Удельная мощность W , поглощаемая плазмой, есть $10,6$ Вт×см⁻³ при $T = 300$ К.

Импульсный СВЧР создавался в разрядной трубке (радиусом 1 см) при $p = 20$ Торр и $T = 300$ К. Трубка пересекала (на длине 10 см) через отверстие прямоугольный волновод, посредством которого в импульсном режиме подводилась мощность СВЧ-излучения. СВЧР поддерживался в протоке CO₂ с объёмным расходом газа $83,33$ см³×сек⁻¹. Время τ_L совпадало с длительностью существования СВЧР и равнялась 9,13 мс. Предполагалось, что W является постоянной величиной в СВЧР и лежит в диапазоне от 10 до 100 Вт×см⁻³.

В модели [6] особое внимание уделяется описанию колебательной кинетики и реакций с участием возбужденных CO₂ на колебательных уровнях вплоть до предела диссоциации CO₂ (до 5,5 эВ). ФРЭЭ определяется в зависимости от E/N с использованием сечений столкновений электронов с CO₂ из [21, 71]. При решении уравнения для ФРЭЭ учитываются процессы и реакции с участием CO₂ (1.0, 3.0–7.0, 8.1, 12.0, 14.0–14.3, 28.0, 29.0 и 61.0). Отметим, что в отличие от самосогласованных моделей [7, 12, 36], в модели [6], как и в модели [36], рассматриваются многоквантовые переходы $00^0v_3 \rightarrow 00^0w_3$ между колебательными уровнями (00^0v_3) и (00^0w_3) ассиметричной моды CO₂.

Установлено, что в БР диссоциация молекулы CO₂ обусловлена прямым электронным ударом за счет высоких значений E/N . В СВЧР в скорость диссоциации CO₂ наряду с реакцией распада молекулы посредством электронного удара соизмеримый (или больший) вклад могут давать реакции с участием CO₂ и колебательно-возбужденных молекул CO₂(00^0v_3). Они составляют суть (вторичного) механизма разложения CO₂ отличного от диссоциации электронным ударом в атмосферном РПТ. Исследование вторичных механизмов диссоциации CO₂ в СВЧР выполнено в [8].

Проиллюстрируем сказанное выше результатами расчетов. Константа скорости диссоциации CO₂ электронным ударом K_{Dm} определяется согласно следующей процедуре.

1) Массивы констант скоростей K_D диссоциации CO_2 электронным ударом, ФРЭЭ и её основные моменты рассчитываются в зависимости от E/N посредством моделей [41–43] и набора сечений из [9, 14, 28, 35, 44–46].

2) Проводится сравнительный анализ экспериментальных и рассчитанных констант скоростей K_D с целью определения диапазона E/N , в пределах которого наблюдается наименьший разброс K_D .

3) В пределах установленного диапазона E/N проводится селекция K_D , для которых наблюдается наименьший разброс.

4) Для определения зависимости константы скорости K_{Dm} от E/N используется метод подгонки – подбор линейной комбинации заданных функций методом наименьших квадратов для выбранных K_D . При подборе линейной комбинации заданных

функций учитывается вид функциональной зависимости от E/N рассчитанных K_D .

На рис. 1–3 приведены результаты расчетов констант скоростей диссоциации CO_2 электронным ударом K_D при атмосферном давлении в зависимости от E/N в диапазоне от 30 Тд до 100 Тд при $T = 300$ К. Здесь же для сравнения приведены результаты измерений K_D в РПТ из [44]. Значения K_D определены с учетом различий процессов и реакций, учитываемых в моделях [41–43], с соответствующими СНС (см. таблицу) и сечений σ_D диссоциации CO_2 , взятых из [9, 28, 35, 40, 44–46].

Рис. 4, а, б и 5 иллюстрируют сопоставление ФРЭЭ, вычисленных с использованием моделей [41–43] при различных значениях E/N ($= 60$ и 80 Тд), и зависимостей сечений σ_D диссоциации CO_2 от энергии электрона ϵ соответственно.

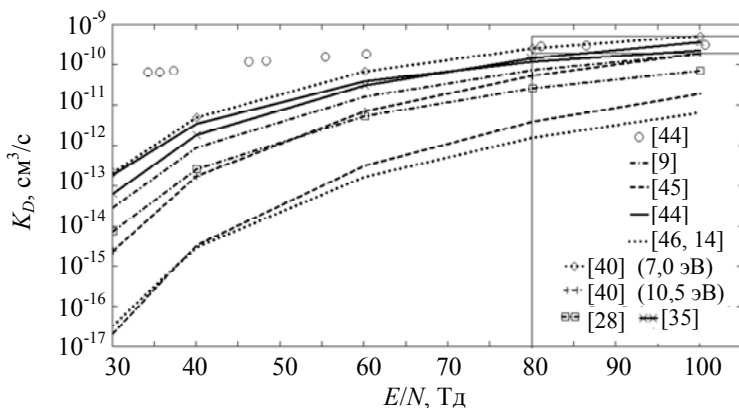


Рис. 1. Константа скорости K_D диссоциации CO_2 в зависимости от E/N . Символы обозначают результаты измерений K_D в РПТ из [44]. Кривые обозначают K_D , определенные с использованием модели расчета ФРЭЭ из [42] и посредством сечений диссоциации CO_2 из [9, 14, 28, 35, 40 (с порогами 7,0 эВ и 10,5 эВ), 44–46]. Вертикальные и горизонтальные прямые определяют границы массива значений K_D из [35, 40, 44] при $E/N = 80$ –100 Тд, которые отобраны для определения зависимости от E/N константы скорости K_{Dm} разложения CO_2 .

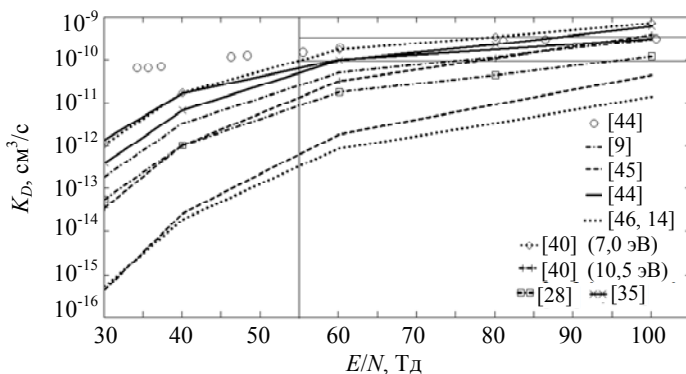


Рис. 2. Константа скорости K_D диссоциации CO_2 в зависимости от E/N . Кривые обозначают K_D , определенные с использованием модели расчета ФРЭЭ из [43] и посредством сечений диссоциации CO_2 из [9, 14, 28, 35, 40 (с порогами 7,0 эВ и 10,5 эВ), 44–46]. Вертикальные и горизонтальные прямые определяют границы массива значений K_D из [9, 35, 40, 44] при $E/N = 55$ –100 Тд, которые отобраны для определения зависимости от E/N константы скорости K_{Dm} разложения CO_2 .

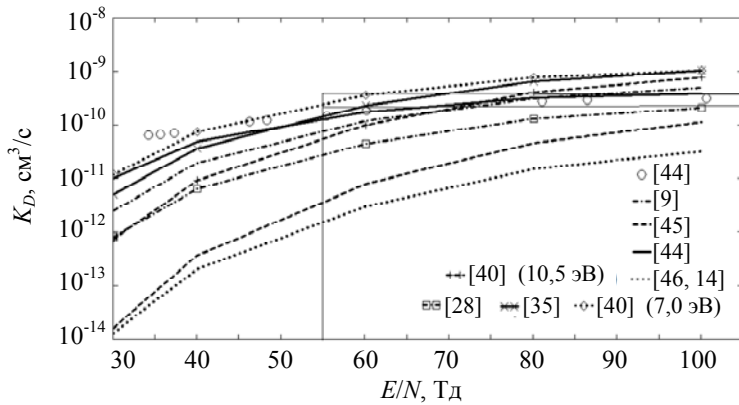


Рис. 3. Константа скорости K_D диссоциации CO_2 в зависимости от E/N . Кривые обозначают K_D , определенные с использованием модели расчета ФРЭЭ из [41] и посредством сечений диссоциации CO_2 из [9, 14, 28, 35, 40 (с порогами 7,0 эВ и 10,5 эВ), 44–46]. Вертикальные и горизонтальные прямые определяют границы массива значений K_D из [44] при $E/N = 55–100$ Тд, которые отобраны для определения зависимости от E/N константы скорости K_{Dm} разложения CO_2 .

На рис. 6–8 дано сравнение между измеренными [103–127] и рассчитанными, с помощью моделей [41–43], значениями v_{dr} , D/μ и α_r/N от E/N . Результаты свидетельствуют об удовлетворительном согласии.

На рис. 9 приведены результаты определения зависимости от E/N константы скорости K_{Dm} разложения CO_2 .

Рисунки 1–3 показывают, что значения рассчитанных констант скоростей K_D диссоциации CO_2 электронным ударом имеют нелинейную зависимость от E/N . Они монотонно увеличиваются с ростом E/N и отличаются от измеренных в [44]. Расхождение между расчетом и экспериментом особенно выражено для моделей [42, 43]. В рамках отдельно взятой модели, наблюдаемое расхождение между рассчитанными и экспериментальными данными объясняется различием сечений σ_D диссоциации CO_2 (рис. 5).

циации CO_2 электронным ударом имеют нелинейную зависимость от E/N . Они монотонно увеличиваются с ростом E/N и отличаются от измеренных в [44]. Расхождение между расчетом и экспериментом особенно выражено для моделей [42, 43]. В рамках отдельно взятой модели, наблюдаемое расхождение между рассчитанными и экспериментальными данными объясняется различием сечений σ_D диссоциации CO_2 (рис. 5).

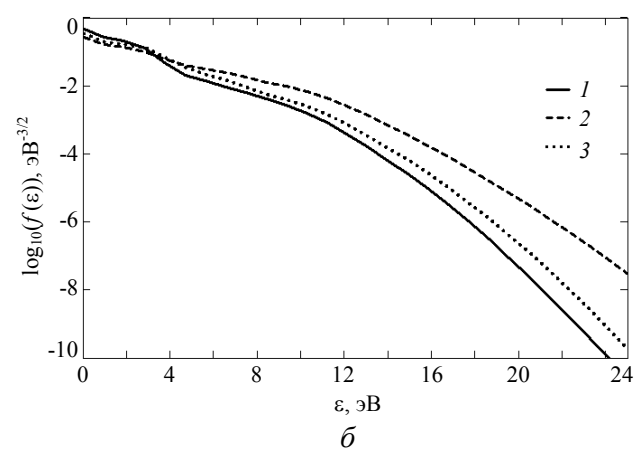
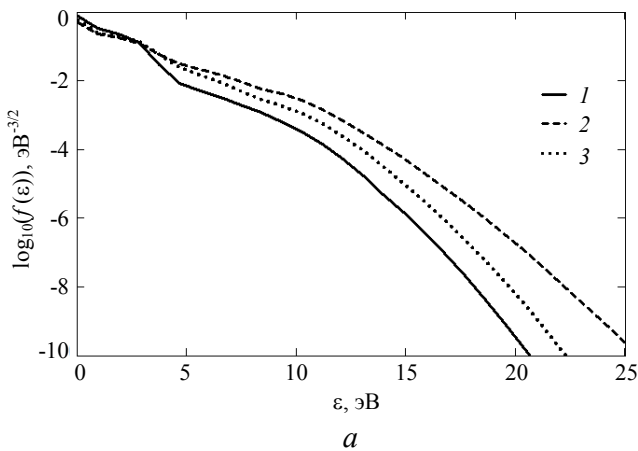


Рис. 4. ФРЭЭ, рассчитанные при $E/N = 60$ Тд (а) и при $E/N = 80$ Тд (б) посредством моделей: 1 – [42]; 2 – [41]; 3 – [43].

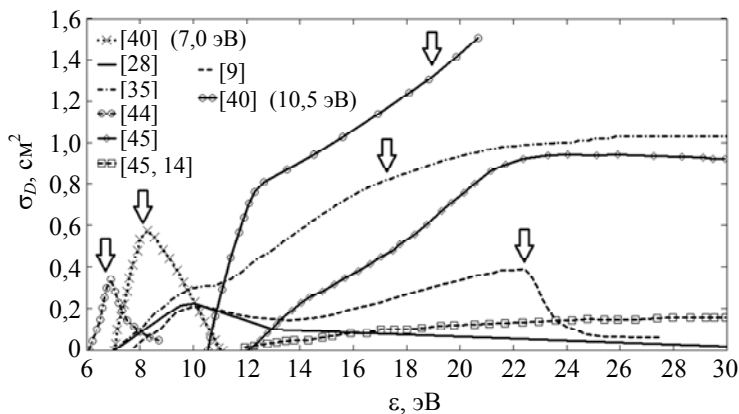


Рис. 5. Сечения диссоциации CO_2 электронным ударом σ_D в зависимости от энергии электрона ϵ из [9, 14, 28, 35, 40 (с порогами 7,0 эВ и 10,5 эВ), 44–46]. Стрелкой отмечены сечения, которые отобраны для определения зависимости от E/N константы скорости K_{Dm} разложения CO_2 .

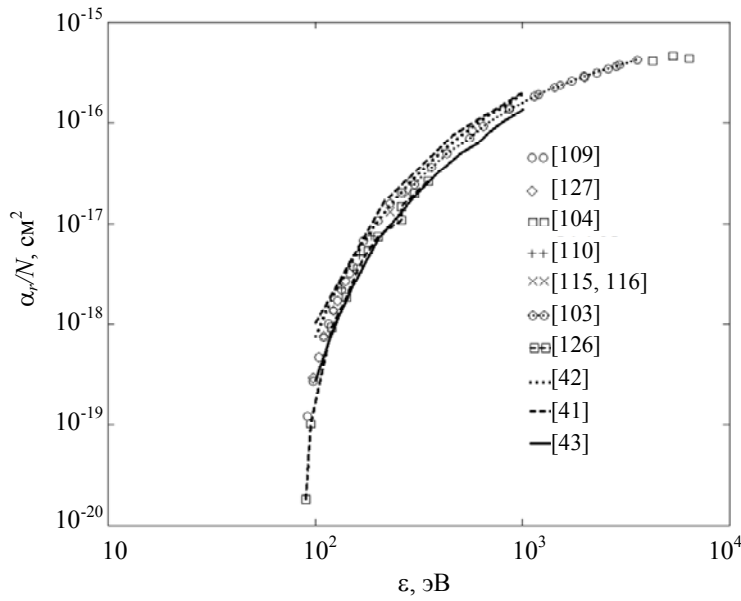


Рис. 6. Суммарный коэффициент ионизации α_r/N для CO_2 в зависимости от E/N . Символы и кривые с символами обозначают результаты измерений α_r/N из базы данных [122] и оригинальных работ [103, 104, 109, 110, 115, 116, 126, 127]. Кривые (без символов) являются результатами расчетов α_r/N по моделям [41–43].

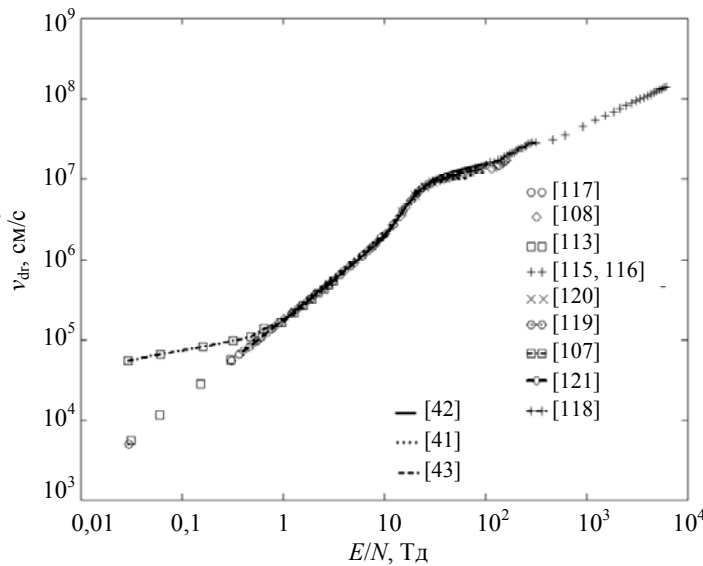


Рис. 7. Дрейфовая скорость v_{dr} электронов в зависимости от E/N . Символы и кривые с символами обозначают результаты измерений v_{dr} , приведенные в базах данных [122–125] и оригинальных работах [107, 108, 113, 115–121]. Кривые (без символов) являются результатами расчетов v_{dr} по моделям [41–43].

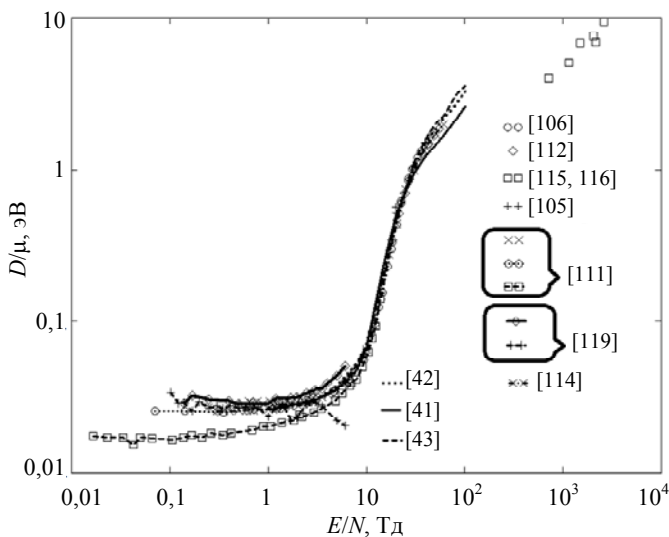


Рис. 8. Отношение коэффициента поперечной диффузии D к подвижности μ электронов D/μ в зависимости от E/N . Символы и кривые с символами обозначают результаты измерений D/μ , приведенные в базах данных [122], [124] и оригинальных работах [105, 106, 111, 112, 114–116, 119]. Кривые (без символов) являются результатами расчетов D/μ по моделям [41–43].

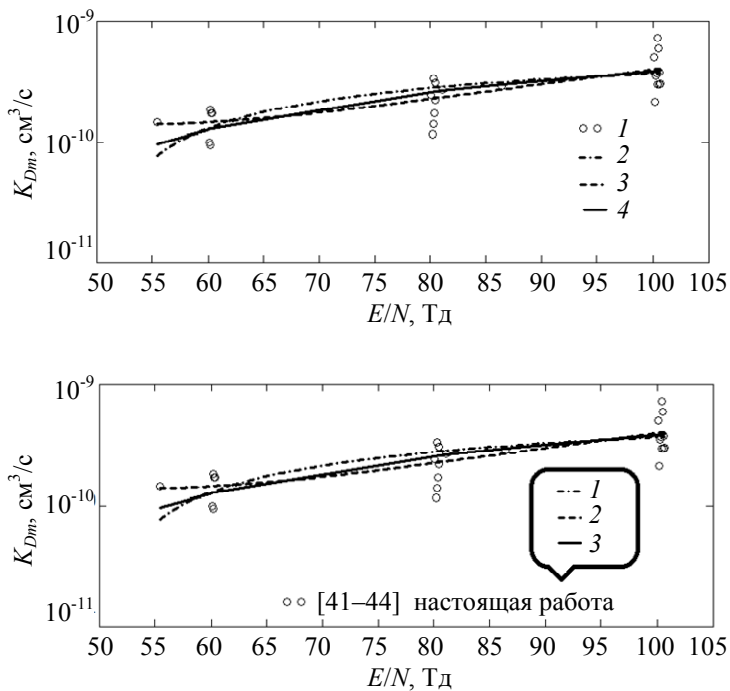


Рис. 9. Аппроксимация в зависимости от E/N методом наименьших квадратов значений констант скоростей K_D диссоциации CO_2 (символы), измеренных в [44] и рассчитанных с использованием моделей [41–43]. Обработка данных из [41–44] выполнена с использованием линейной комбинации функций $(E/N)^{-2}$ и $(E/N)^{0,5}$ (кривая 1), полиномов второй (квадратичная функция – кривая 2) и первой (линейная функция – кривая 1) степени.

Значения K_D , рассчитанные в рамках модели [42], лежат в диапазонах $0,2 \times (10^{-16} - 10^{-12}) \text{ см}^3 \times \text{с}^{-1}$ при $E/N = 30 \text{ Тд}$ и $0,2 \times 10^{-10} - 0,5 \times 10^{-9} \text{ см}^3 \times \text{с}^{-1}$ при $E/N = 100 \text{ Тд}$ (рис. 1). Наименьший разброс экспериментальных и теоретических данных получается в узком диапазоне значений $E/N = 80 - 100 \text{ Тд}$ при использовании сечений σ_D из [35, 40, 44]. Эти данные отобраны для определения зависимости от E/N константы скорости K_{Dm} разложения CO_2 .

Константы скоростей K_D , полученные в рамках модели [43], принимают более высокие значения $0,4 \times 10^{-15} - 0,14 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \times \text{с}^{-1}$ и $0,4 \times 10^{-10} - 0,7 \times 10^{-9} \text{ см}^3 \times \text{с}^{-1}$, чем рассчитанные посредством модели [42], при соответствующих значениях $E/N = 30 \text{ Тд}$ и $E/N = 100 \text{ Тд}$ (рис. 2). Данные K_D группируются с наименьшим разбросом в более широком диапазоне $E/N = 55 - 100 \text{ Тд}$, чем в случае модели [42]. Данный результат справедлив для набора сечений σ_D из [9, 35, 40, 44]. Он содержит сечения, которые извлекаются при использовании модели [42]. Эти данные выбраны для определения зависимости K_{Dm} от E/N в диапазоне от 55 Тд до 100 Тд .

Самые большие значения K_D , при сравнении их с результатами расчетов по моделям [42, 43], получаются при использовании модели [41]: при $E/N = 30 \text{ Тд}$ рассчитанные

значения K_D лежат в диапазоне $0,1 \times 10^{-13} - 0,16 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \times \text{с}^{-1}$; при $E/N = 100 \text{ Тд}$ значения K_D составляют $0,4 \times 10^{-10} - 0,1 \times 10^{-8} \text{ см}^3 \times \text{с}^{-1}$. Рис. 3 иллюстрирует, что в диапазоне E/N от 55 Тд до 100 Тд наименьшее расхождение имеет место между измеренными и рассчитанными значениями K_D для сечений σ_D из [44]. В рамках модели [41], удовлетворительное согласие между теорией и экспериментом получается в том же диапазоне значений $E/N = 55 - 100 \text{ Тд}$ и для сечения σ_D из [44], которое содержится в данных, полученных посредством моделей [42, 43]. Найденные таким образом, данные для K_D использованы для построения зависимости K_{Dm} от E/N в диапазоне от 55 Тд до 100 Тд .

Зависимость значений K_D от используемой модели [41–43] объясняется различием ФРЭЭ. Рис. 4, а и б показывают, что ФРЭЭ, рассчитанные при одинаковых значениях E/N посредством различных СНС и составов процессов и реакций из [41–43] (см. таблицу), отличаются. Максимальное значение ФРЭЭ в области высоких значений ϵ получено с использованием модели [41]. Наименьшее расхождение ФРЭЭ имеет место при использовании моделей [42, 43]. Разница в ФРЭЭ становится особенно выраженной с уменьшением E/N в области высоких значений энергий электронов, $\epsilon \geq 4 \text{ эВ}$.

В данной области энергий электронов расположены пороги процессов ударного возбуждения электронных состояний и реакций ударной диссоциации и ионизации молекулы CO_2 (рис. 5 и см. таблицу).

Рис. 9 иллюстрирует разброс значений K_D (символы) в зависимости от ФРЭЭ, измеренных в [44] и рассчитанных с использованием моделей [41–43]. Кривая 1 на рис. 9 обозначает результаты определения зависимости K_{Dm} от E/N . Она построена в результате подбора линейной комбинации функций $(E/N)^{-2}$ и $(E/N)^{0,5}$ методом наименьших квадратов для выбранных значений K_D :

$$K_{Dm} = 4,5 \times 10^{-11} \times [(E/N)^{0,5} - 1,75 \times 10^4 \times (E/N)^{-2}].$$

В полученном выражении K_{Dm} и E/N имеют размерности $\text{см}^3/\text{с}$ и Тд соответственно. Отметим, что линейная комбинация функций определена из соображений, чтобы зависимость K_{Dm} от E/N в диапазоне от 55 Тд до 100 Тд была подобна рассчитанным (рис. 1–3) с использованием моделей [41–43]. Рисунок иллюстрирует, что они отличаются квадратичной (кривая 2) и линейной (кривая 3) зависимостями.

Таким образом, из сопоставления измеренных в [44] и рассчитанных посредством моделей [41–43] значений K_D следует ожидать, что для стационарных условий газового разряда в диапазоне $E/N = 55\text{--}100$ Тд преобладающим механизмом разложения CO_2 является диссоциация молекулы CO_2 электронным ударом через возбуждение её электронных состояний [3, 9]. Полученное K_{Dm} можно рекомендовать для использования в исследованиях разложения CO_2 в газовом разряде при атмосферном давлении в диапазоне $E/N = 55\text{--}100$ Тд.

Из расчетов и сравнения значений K_D (рис. 1–3 и 9), ФРЭЭ (рис. 4) и её основных моментов (v_{dr} , D/μ и α_r/N , рис. 6–8), полученных в рамках моделей [41–43], следует, что метод формирования СНС приводит к неоднозначному определению самосогласованного набора сечений, состава и количества процессов и реакций (см. таблицу). Важно подчеркнуть, что различие K_D (рис. 1–3 и 9) обусловлено не только не-

определенностью σ_D , но и связано с неоднозначностью предсказания ФРЭЭ посредством моделей [41–43].

Выводы

В обзоре проведен анализ литературных данных по самосогласованным наборам сечений, используемых при определении изотропной части ФРЭЭ в газовых разрядах в CO_2 из решения уравнения Больцмана в приближении двухчленного разложения функции распределения электронов по сферическим гармоникам при значениях приведенного электрического поля $E/N \leq 100$ Тд. Для формирования набора сечений используется метод подгонки рассчитанных и измеренных значений моментов (дрейфовая скорость, характеристическая энергия электронов и коэффициент ионизации) функции распределения электронов по энергиям. Показано, что, несмотря на одинаковый способ формирования самосогласованного набора сечений одинаковые значения подгоночных параметров могут быть получены при различных наборах сечений. Это приводит к неоднозначности рассчитанных значений констант скоростей процессов при электронном ударе.

На основе анализа литературы составлена таблица объемных физико-химических процессов, с соответствующими обозначениями квантовых уровней энергий исходных реагентов и конечных продуктов химических соединений, с участием электронов, включающих упругие столкновения электронов с молекулами CO_2 , возбуждение электронных состояний, вращательных и колебательных уровней молекулы CO_2 электронным ударом, диссоциативное прилипание электрона к молекуле CO_2 , диссоциация и ионизация молекулы CO_2 в столкновениях с электронами; диссоциативная ионизация молекулы CO_2 в соударениях с электронами. Из неупругих процессов основными являются: при $E/N \sim 0,1$ Тд – вращательное возбуждение молекулы CO_2 электронным ударом и столкновения первого и второго рода электронов с молекулами CO_2 в основном

(00⁰0) и возбужденном (01¹0) состояниях; в диапазоне E/N от 0,1 Тд до 1 Тд – ударное возбуждение колебаний молекулы CO₂ на уровне (01¹0); при $E/N > 1$ Тд – возбуждение колебаний молекулы CO₂ на уровнях (00⁰1) и ($\Sigma v_1 1^1 0$ для $v_1 > 2$), электронных состояний и ионизации молекулы CO₂.

Установлен диапазон значений $E/N = 55$ –100 Тд, в котором преобладающим механизмом разложения CO₂ является диссоциация молекулы CO₂ через возбуждение электронных состояний электронным ударом. Для этого диапазона получено выражение для расчета константы скорости диссоциации CO₂ в зависимости от E/N . При уменьшении приведенного электрического поля ($E/N < 40$ Тд), в разложение молекулы CO₂ прямым электронным ударом, соизмеримый вклад могут давать вторичные реакции, например, с участием молекул CO₂ и колебательно-возбужденных молекул CO₂(00⁰v₃).

Работа выполнена в рамках проекта
Российского научного фонда № 17-73-30046
«Глубокая переработка углеводородного
сырья: фундаментальные исследования
как основа перспективных технологий».

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. A. Fridman, *Plasma chemistry*. – Cambridge: Cambridge University Press, 2008.
2. A. B. Shekhter, *Chemical Reactions in the Electric Discharge* (Leningrad, Moscow: Chief Editorial Board of General Technical Literature, 1935) [in Russian].
3. D. I. Slovetskii, *Mechanism of Chemical Reactions in Plasma* (Nauka, Moscow, 1980) [in Russian].
4. Русанов Д., Фридман А. Л., Шолин Г. В. // УФН. 1981. Т. 134. Вып. 2. С. 185. [V. D. Rusanov, A. A. Fridman, and G. V. Sholin, *Sov. Phys. Usp.* **24**, 447 (1981)].
5. V. D. Rusanov and A. A. Fridman, *Physics of chemically active plasma*. (Nauka, Moscow, 1984) [in Russian].
6. T. Kozak and A. Bogaerts, *Plasma Sources Sci. Technol.* **23**, 045004 (2014).
7. M. Grofulovic, L. A. Luis, and V. Guerra, *J. of Physics D: Applied Physics* **49**, 395207 (2016).
8. L. D. Pietanza, C. Colonna, and M. Capitelli, *Phys. Plasmas* **27**, 023513 (2020).
9. L. Polak and D. Slovetsky, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **8**, 257 (1976).
10. J. W. Rabalais, J. M. McDonald, V. Scherr, and S. P. McGlynn, *Chem. Rev.* **71**, 73 (1971).
11. N. L. Aleksandrov and E. Y. Son, in *Coll. Articl.: Chemistry of Plasma* (Atomizdat, Moscow, 1980), p. 35 [in Russian].
12. K. Smith and R. Thomson, *Numerical modeling of gas lasers* (Mir, Moscow, 1981) [in Russian].
13. *Plasma in lasers*. Ed. by Bekefi J. (Energoatomizdat, Moscow, 1982) [in Russian].
14. Y. Itikawa, *J. Phys. Chem. Ref.* **31**, 749 (2002).
15. R. D. Hake and A. V. Phelps, *Sci. Paper 66-1E2-GASES-P1*. Westinghouse Res. Lab. 1966.
16. R. D. Hake and A. V. Phelps, *Phys. Rev.* **158** (1), 70 (1967).
17. W. L. Nighan and J. I. Bennet, *Appl. Phys. Lett.* **14** (8), 240 (1969).
18. A. V. Phelps, *Bull. Am. Phys. Soc.* **15**, 423 (1970).
19. W. L. Nighan, *Phys. Rev., A* **2** (5), 1989 (1970).
20. T. Sawada, D. Strickland, and A. E. Green S., *J. Geophys. Res.* **77**, 4812 (1972).
21. J. J. Lowke, A. V. Phelps, and B. W. Irwin, *J. Appl. Phys.* **44**, 4664 (1973).
22. O. P. Judd, *J. Appl. Phys.* **45** (10), 4572 (1974).
23. W. P. Allis and H. A. Haus, *J. Appl. Phys.* **45**, 781 (1974).
24. A. N. Lobanov and A. F. Suchkov, *Quantum Electronics* **1** (7), 1527 (1974) [in Russian].
25. Yu. A. Ivanov, Yu. A. Lebedev, and L. S. Polak, *Plasma Physics Report, Short communications*, **2** (5), 871 (1976) [in Russian].
26. B. E. Cherrington, *Gaseous Electronics and Gas Lasers* (Oxford: Pergamon, 1979).
27. V. A. Pivovarov and T. D. Sidorova, *Sov. Tech. Phys.* **49** (7), 1425 (1979).
28. I. V. Kochetov, V. G. Pevgov, L. S. Polak, and D. I. Slovetskii, *Velocities of processes initiated by an electron shock in a nonequilibrium plasma. Molecular nitrogen and carbon dioxide, In the Book. Plasma-chemical processes*. Edited by Polak L. S. – M.: A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the USSR Academy of Sciences, 1979 [in Russian].
29. I. V. Kochetov, V. G. Naumov, V. G. Pevgov, and V. M. Shashkov, *Quantum Electronics* **6** (7), 1446 (1979) [in Russian].
30. E. V. Karulina and Yu. A. Lebedev, *Plasma Physics Report, Short communications* **14** (10), 871 (1988) [in Russian].
31. A. Pagnamenta, M. Kimura, M. Inokuti, and K. Kowari, *J. Chem. Phys.* **89**, 6220 (1988).
32. W. L. Morgan and B. M. Penetrante, *Computer Physics Communication* **58**, 127 (1990).
33. T. Ledig and B. Schröder, *J. of Physics D: Applied Physics* **23**, 1624 (1990).

34. G. Colonna, M. Capitelli, S. DeBenedictis et al., *Contrib. Plasma Phys.* **31** (6), 575 (1991).
35. V. P. Konovalov, *Plasma Physics Report* **18** (11), 1461 (1992) [in Russian].
36. M. Makhlof, S. Sazhin, C. Leys, et al., *Infrared Phys.* **34** (5), 525 (1993).
37. S. Grudszus and M. Marz, *J. of Physics D: Applied Physics* **26** (11), 1980 (1993).
38. O. A. Gordeev and D. V. Khmara, *Mathematical modeling* **13** (9), 3 (2009) [in Russian].
39. Biagi database, www.lxcat.net, retrieved on June 7, 2020.
40. Phelps database, www.lxcat.net, retrieved on June 17, 2020.
41. SIGLO database, www.lxcat.net, retrieved on July 7, 2020.
42. TRINITY database, www.lxcat.net, retrieved on June 13, 2020.
43. IST-Lisbon database, www.lxcat.net, retrieved on June 19, 2020.
44. K. K. Corvin and S. J. B. Corrigan, *J. Chem. Phys.* **50**, 2570 (1969).
45. P. C. Cosby and H. Helm, *Tech. Rep. WL-TR-93-2004. Wright Laboratory Report. OH 45433-7650.* 1992.
46. L. R. Le Clair and J. W. McConkey, *J. Phys. B* **27**, 4039 (1994).
47. E. M. Yousfi, N. Azzi, P. Segur et al., *Informal Report. Toulouse: Centre de Physique Atomique, 1987.* P. 1.
48. L. J. Kieffer, *Joint Institute for Laboratory Astrophysics Information Centre. Rep. 13. September. 1973.*
49. L. J. Kieffer, *NSRDS-NBS 73. – Colorado: University of Colorado Boulder, 1973.*
50. Хаксли Л., Кромптон Р. Диффузия и дрейф электронов в газах. – М.: Мир, 1977. [L. G. H. Huxley and L. W. Crompton, *The Diffusion and Drift of Electrons in Gases* (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1974)].
51. Y. Itikawa, *Atom. Data* **14**, 1 (1974).
52. C. Ramsauer, *Ann. Phys.* **83**, 1129 (1927).
53. M. A. Morrison and N. F. Lane, *Phys. Rev. A* **16**, 975 (1977).
54. N. V. Karlov et al., *Preprint FIAN № 91, 1976* [in Russian].
55. <http://www.kinema.com/download.htm> (W. L. Morgan's compilation)
56. O. J. Orient and S. K. Srivastava, *Chem. Phys. Lett.* **96** (6), 681 (1983).
57. D. Spence and G. J. Schulz, *Phys. Rev.* **188**, 280 (1969).
58. D. Rapp and D. D. Briglia, *J. Chem. Phys.* **43**, 1480 (1965).
59. G. Messi, *Negative ions* (Mir, Moscow, 1979) [in Russian].
60. G. J. Shultz, *Phys. Rev.* **128**, 178 (1962).
61. J. A. Blauer and G. R. Nickerson, *Report Ultra-systems, Inc. 1973.*
62. V. G. Pevgov, *Candidates Dissertation on Chemistry* (MFTI, Moscow, 1977).
63. E. Bruche, *Ann. Phys.* **83**, 1065 (1927).
64. R. Celiberto, V. Laporta, A. Laricchiuta, et al., *Open Plasma Phys. J.* **7**, 33 (2014).
65. R. Celiberto, I. Armenise, M. Cacciatore, et al., *Plasma Sources Sci. Technol.* **26**, 033004 (2016).
66. D. Rapp and P. Englander-Golden, *J. Chem. Phys.* **43** (5), 1464 (1965).
67. D. Rapp, P. Englander-Golden, and D. D. Briglia, *J. Chem. Phys.* **42**, 4081 (1965).
68. A. Crowe and J. W. McConkey, *J. Phys. B* **7**, 349 (1974).
69. J. W. Gallagher et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17** (1), 9 (1988).
70. S. V. Avakyan, R. N. Il'in, V. M. Lavrov, and G. N. Ogurtsov, *The cross sections for the processes of ionization and excitation of UV emission in collisions electrons, ions and photons with atoms and molecules of atmospheric gases. Reference* (St. Petersburg, Optical institute S. V. Vavilov, 2000) [in Russian].
71. T. G. Beuthe and J. S. Chang, *Japan. J. Appl. Phys.* **36**, 4997 (1997).
72. *Thermodynamic properties of individual substances.* Reference edition in 4 volumes, Edited by L. V. Gurvich, I. V. Veits, V. A. Medvedev, et al., **II**, Book 1 (Nauka, Moscow, 1979) [in Russian].
73. N. W. Winter, Ch. F. Bender, and W. A. Goddard, *Chem. Phys. Lett.* **20**, 489 (1973).
74. J. W. Rabalais, J. M. McDonald, V. Scherr et al., *Chem. Rev.* **71**, 73 (1971).
75. W. S. Benedict / In: *Planet. Atmos.: Symp. 1969 / Ed. C. Sagan – Dordrecht, Neth.: D. Reidel Publ. Co., 1971.* P. 43.
76. R. N. Dixon, *Discuss. Faraday Soc.* **35**, 105, (1963).
77. R. N. Dixon, *Proc. Roy. Soc. London, A* **275**, 431 (1963).
78. V. G. Naumov et al., *Quantum Electronics* **6**, 1446 (1979) [in Russian].
79. H. Nakatsuji, *Chem. Phys.* **75**, 425 (1983).
80. W. F. Chan, G. Cooper, and C. E. Brion, *Chem. Phys.* **178**, 401 (1993).
81. C.-H. Lee, C. Winstead, and V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **111**, 5056 (1999).
82. L. D. Pietanza, G. Colonna, G. D'Ammando et al., *Phys. Plasmas.* **23**, 013515 (2016).
83. W. J. Wiegand, M. C. Fowler, and J. A. Benda, *Appl. Phys. Lett.* **16**, 237 (1970).
84. W. Nighan, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 355 (1969).
85. M. A. Green, P. J. O. Teubner, L. Campbell et al., *J. Phys. B* **35**, 567 (2002).
86. G. Hertzberg, *Electronic spectra and the structure of polyatomic molecules* (Mir, Moscow, 1969) [in Russian].
87. M. A. Elyashevich, *Atomic and molecular spectroscopy* (Editorial URSS, Moscow, 2001) [in Russian].

88. V. N. Ochkin, *Spectroscopy of low temperature plasma* (Fizmatlit, Moscow, 2006) [in Russian].
89. I. Suzuki, *J. Mol. Spectrosc.* **25**, 479 (1968).
90. Yu. P. Raiser, *Fundamentals of modern physics of gas-discharge processes* (Nauka, Moscow, 1980) [in Russian].
91. I. Shkarovsky, T. Johnston, and M. Bachinsky, *Kinetics of plasma particles* (Atomizdat, Moscow, 1969) [in Russian].
92. A. A. Kudryavtsev, A. S. Smirnov, and L. D. Tsendin, *Physics of the glow discharge* (Lan, St. Petersburg, 2010) [in Russian].
93. T. Hosoya, Y. Sakai, and H. Tagashira, *Papers of Tech. Grp. Electrical Discharges (IEE, Japan)*. 1974, ED-74-36.
94. H. Akimoto, T. Taniguchi, I. Sakai, and H. Tagashira, *Papers of Tech. Grp. Electrical Discharges (IEE, Japan)*. 1976, ED-76-44.
95. T. Taniguchi, H. Tagashira, and Y. Sakai, *J. of Physics D: Applied Physics* **10**, 2301 (1977).
96. G. L. Braglia, *Contrib. Plasma Phys.* **25** (6), 567 (1985).
97. E. A. Volkova, V. V. Ivanov, E. Yu. Melkumova et al., *Plasma Physics Report* **18** (7), 911 (1992) [in Russian].
98. R. D. White, R. E. Robson, B. Schmidt et al., *J. of Physics D: Applied Physics* **36**, 3125 (2003).
99. B. M. Smirnov, *Plasma Processes and Plasma Kinetics* (Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007).
100. L. M. Biberman, V. S. Vorobyev, and I. T. Yakubov, *Kinetics of nonequilibrium low-temperature plasma* (Nauka, Moscow, 1982) [in Russian].
101. *Physicochemical Processes in Gas Dynamics: Vol. 1. Dynamics of Physicochemical Processes in Gases and Plasmas*, Chernyi G. G., Losev S. A., Eds, (Moscow: Nauchnyi Mir, 2007) [in Russian].
102. *Handbook of constants of elementary processes involving atoms, ions, electrons, photons*, Zhiglinsky A. G., Ed. (St. Petersburg, Publishing house of St. Petersburg University, 1994) [in Russian].
103. J. S. Townsend, *Phil. Mag.* **3**, 557 (1902).
104. H. E. Hurst, *Phil. Mag.* **11**, 535 (1906).
105. M. F. Skinker, *Phil. Mag.* **44**, 994 (1922).
106. V. A. Bailey and J. B. Rudd, *Phil. Mag.* **14**, 1033 (1932).
107. T. E. Bortner, G. S. Hurst, and W. G. Stone, *Rev. Sci. Inst.* **28**, 103 (1957).
108. L. Frommhold, *Z. Physik*, **160**, 554 (1960).
109. M. S. Bhalla and J. D. Craggs, *Proc. Phys. Soc. London* **76**, 369 (1960).
110. H. Schlumbohm, *Z. Physik* **166**, 192 (1962).
111. R. W. Warren and J. H. Parker, *Phys. Rev.* **128**, 2661 (1962).
112. J. A. Rees, *Austr. J. Phys.* **17**, 462 (1962).
113. J. L. Pack, R. E. Voshall, and A. V. Phelps, *Phys. Rev.* **127**, 2084 (1962).
114. J. A. Rees, *Austral. Journ. Phys.* **17**, 462 (1964).
115. H. Schlumbohm, *Z. Physik* **18**, 317 (1965).
116. H. Schlumbohm, *Z. Physik* **184**, 492 (1965).
117. M. T. Elford, *Austr. J. Phys.* **19**, 629 (1966).
118. Y. Nakamura, *Aust. J. Phys.* **48**, 357 (1995).
119. R. Kalkenings, *Diplomarbeit. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg*, 1996.
120. P. Haefliger and C. M. Franck, *Review of Scientific Instruments* **89**, 023114 (2018).
121. M. T. Elford and G. N. Haddad, *Aust. J. Phys.* **33**, 517 (1980).
122. Dutton database, www.lxcat.net, retrieved on June 26, 2020.
123. ETHZ database, www.lxcat.net, retrieved on July 1, 2020.
124. Heidelberg database, www.lxcat.net, retrieved on July 1, 2020.
125. LAPLACE database, www.lxcat.net, retrieved on July 1, 2020.
126. UNAM database, www.lxcat.net, retrieved on July 1, 2020.
127. V. J. Conti, A. W. Williams, (In) *Contributed papers of the Eight International Conference on Phenomena in Ionized Gases*, Vienna, 27 August – 2 September 1967 (Springer, Vienna, 1967), P. 23.
128. D. Spence, J. L. Mauer, and G. J. Shulz, *Chem. Phys.* **57**, 5516 (1972).
129. M. J. W. Boness and G. J. Shulz, *Phys. Rev. Letts.* **21**, 1031 (1968).
130. A. Andrick, D. Danner, and H. Ehrhardt, *Phys. Letts. A* **29**, 346 (1969).
131. W. J. Wigand, M. C. Fowler, and J. A. Benda, *Appl. Phys. Letts.* **16**, 237 (1970).
132. I. Shimamura, *Phys. Rev. A* **42**, 1318 (1990).
133. A. R. Davies, K. Smith, and B. M. Thomson, *J. Appl. Phys.* **47**, 2037 (1976).
134. O. R. Wood, *Proc. IEEE* **62**, 355 (1974).
135. N. G. Basov, E. M. Belenoe, V. A. Danilychev, et al., *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **64**, 108 (1973) [in Russian].
136. S. P. Bugaev, Yu. I. Bychkov, B. M. Kovalchuk, et al., *Quantum Electronics* **4**, 897 (1977) [in Russian].
137. I. I. Galaktionov, V. Yu. Gorelov, and I. V. Podmoshensky, *Quantum Electronics* **3**, 2570 (1976) [in Russian].
138. B. R. Bulos and A. V. Phelps, *Phys. Rev. A* **14** (2), 615 (1976).
139. V. G. Naumov and V. M. Shashkov, *Quantum Electronics* **4**, 2427 (1977) [in Russian].
140. M. Capitelli, C. Gorse, M. Berardini et al., *Lett. Nuovo Cimento* **31**, 231 (1981).
141. M. Inokuti, *Radial. Res.* **64**, 6 (1975).
142. V. A. Nikerov and G. V. Sholin, *Kinetics of degradation processes* (Energoatomizdat, Moscow, 1985) [in Russian].
143. V. P. Konovalov and E. Y. Son, in *Coll. Articl.: Chemistry of Plasma* (Atomizdat, Moscow, 1987) [in Russian].

144. N. L. Alexandrov and A. M. Konchakov, *Teplofizika Vysokikh Temperature* 21, 1 (1983) [in Russian].
145. P. Sh. Islamov, Yu. V. Konev, P. Lipatov et al., Preprint № 50, (FILI, Moscow, 1982) [in Russian].
146. A. E. S. Green and R. S. Stolarski, *J. Atmos. Terr. Phys.* **34**, 1703 (1972).
147. C. B. Opal, E. C. Beaty, and W. K. Peterson, *Atom. Data* **4**, 209 (1972).
148. C. Willis and A. W. Boyd, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **8**, 71 (1976).
149. W. S. Bells, W. L. Horst, and E. C. Zipf, *J. Geophys. Res.* **77**, 61 (1972).
150. D. Choudhury, M. M. Abrosi, and M. Z. Sheikholeslami, Presented at Heat Transfer Conference, Houston, Tx, July (1988).
151. L. S. Frost and A. Phelps, *Phys. Rev.* **127**, 1621 (1962).
152. W. Haas and T. Kishimoto, *Proc. SPIE* **1276**, 49 (1990).
153. J. E. Land, *J. Appl. Phys.* **49**, 5716 (1978).
154. H. Ehrhardt, L. Langhans, F. Linder et al., *Phys. Rev.* **173**, 222 (1968).
155. H. J. Akima, *Assoc. Comput. Mach.* **17**, 589 (1970).
156. T. Kishimoto, N. Wenzel, H. Grosse-Wilde et al., *J. Appl. Phys.* **69**, 1872 (1991).
157. M. Grofulovic, T. Silva, B. L. M. Klarenaar et al., *Plasma Sources Science and Technology* **27**, 115009 (2018).
158. P. Capezzuto, F. Cramarossa, R. D'Agostino et al., *J. Phys. Chem.* **80**, 882 (1976).

PACS: 52.65.-y, 52.80.Pi

Electron impact dissociation of CO₂ (a review)

Yu. A. Lebedev and V. A. Shakhmatov

A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences
29 Leninsky Ave., Moscow, 119991, Russia
E-mail: lebedev@ips.ac.ru

Received August 10, 2021

Based on a detailed analysis and generalization of the results of calculations of the energy spectrum of electrons using different models in gas discharges in pure carbon dioxide CO₂ and in mixtures containing CO₂, the rate constant of CO₂ dissociation by electron impact in a gas discharge of direct current at atmospheric pressure is found. It is shown that, at values of the reduced electric field from 55 Td to 100 Td, the predominant mechanism of decomposition of the CO₂ molecule is the collision of CO₂ molecules with electrons. An expression is obtained for calculating the rate constant of CO₂ dissociation by electron impact as a function of the reduced electric field.

Keywords: plasma, discharge in CO₂, dissociation of CO₂, rate constant of dissociation, electron impact.

DOI: 10.51368/2307-4469-2021-9-5-365-392