

УДК 537.525

## Компонентный состав активных частиц в объемном барьерном разряде на сухом воздухе

И. А. Солошенко, В. В. Циолко, С. С. Погуляй, В. Ю. Баженов,  
А. И. Щедрин, А. В. Рябцев

Институт физики Национальной академии наук Украины, Киев, Украина

*Представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований компонентного состава химически активных нейтральных частиц объемного барьерного разряда на сухом (относительная влажность  $\approx 20\%$ ) воздухе. Для вычисления состава нейтральной компоненты плазмы разряда предложен подход, основанный на усреднении вкладываемой мощности по всему объему разрядного промежутка. Преимуществом такого подхода является отсутствие подгоночных параметров, таких как размеры микроразрядов, их поверхностная плотность и частота пробоев. Экспериментально измерены концентрации  $O_3$ ,  $HNO_3$ ,  $HNO_2$  и  $NO_3$  при изменениях времени горения разряда от 0 до 40 мин, времени пребывания частиц в разрядном промежутке от 0,3 до 2,4 с и удельных мощностей в разряде от 0,75 до 1,5 Вт/см<sup>3</sup>. Показано, что при вышеуказанных параметрах разряда концентрация  $O_3$  изменяется в пределах  $\approx 5 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>,  $HNO_3$ ,  $HNO_2$  — в пределах  $1 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>, а  $NO_3$  — в пределах  $1 \cdot 10^{12} - 1 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>. Установлено, что наилучшее согласие расчета с экспериментом наблюдается при расчетной температуре газовой среды около 400—425 К, которая близка к измеренной экспериментально вращательной температуре молекул азота.*

В последнее десятилетие барьерный разряд при атмосферном давлении получает все более широкое применение в технологии. Этот тип разряда может быть использован для модификации поверхности материалов [1, 2], создания плоских плазменных панелей [3], стерилизации медицинских инструментов и изделий [4—7], очистки промышленных и выхлопных газов [8, 9] и т. д. Для эффективного использования барьерного разряда в каждом конкретном случае необходимо знать компонентный состав частиц, которые рождаются в плазме.

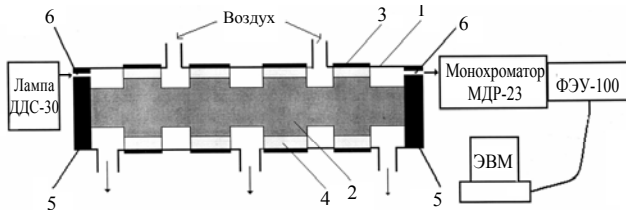
Наиболее широкоиспользуемая в настоящее время методика определения компонентного состава основывается на расчете кинетики плазмы в отдельном микроразряде и последующем усреднении полученных концентраций частиц по всему разрядному объему. При таком подходе точность расчета зависит от ряда параметров, которые плохо известны и существенно зависят от конструкции разрядного промежутка и типа газа, например, размеров микроразрядов, их плотности на

единицу площади разрядных электродов и частоты возникновения токовых каналов. Приведенный в настоящей работе расчет основан на другом подходе, при котором мощность, вкладываемая в разряд, сразу усредняется по объему последнего. Преимущество такого подхода — отсутствие подгоночных параметров.

Целью настоящей работы является теоретическое и экспериментальное исследование компонентного состава и концентраций активных частиц, которые генерируются в плазме барьерного разряда на сухом (относительная влажность  $\approx 20\%$ ) воздухе. Теоретически и экспериментально определены зависимости концентрации частиц  $O_3$ ,  $HNO_3$ ,  $HNO_2$  и  $NO_3$  от времени горения разряда, времени нахождения газовой смеси в разрядном промежутке и удельной мощности, вкладываемой в разряд. Установлено, что в большинстве случаев теоретически полученные концентрации этих частиц находятся в хорошем согласии с величинами, измеренными экспериментально.

**Описание установки  
и экспериментальных методик  
измерений**

Экспериментальные исследования компонентного состава активных частиц в объеме барьерного разряда проводились на устройстве, схема которого представлена на рис. 1. В качестве диэлектрического барьера использовалась кварцевая трубка длиной 368 мм, внешним диаметром 26,5 мм и толщиной стенки 1,5 мм. Внутри трубки располагался профилированный металлический высоковольтный электрод внешним диаметром 21 мм в области четырех разрядных промежутков. Длина разрядных промежутков шириной 1,25 мм составляла 50 мм. В качестве заземленных электродов служила металлическая фольга, навитая на кварцевую трубку в областях разрядных промежутков. Торцы кварцевой трубки были герметично закрыты тефлоновыми крышками с окошками из кварцевого стекла КУ-1 диаметром 3 мм и толщиной 2 мм для оптической диагностики (нижняя граница пропускания окошек из КУ-1  $\approx 170$  нм).



**Рис. 1. Схема экспериментального устройства:**

- 1 — кварцевая труба; 2 — высоковольтный электрод;  
3 — разрядный промежуток; 4 — заземленный электрод;  
5 — тефлоновая крышка; 6 — окна из кварца КУ-1  
для оптической диагностики

Система осушки/увлажнения обеспечивала подачу в разрядные промежутки окружающего воздуха с относительной влажностью 20—90 % и температурой 20—22 °С. Объемная скорость прокачки  $v$  через каждый их разрядный промежуток изменялась в пределах 1—8 см<sup>3</sup>/с, что соответствовало средним временам пребывания частиц в разрядном промежутке  $\tau = 2,4—0,3$  с. (Среднее время пребывания частиц в разряде  $\tau = V/2v$ , где  $V$  — объем разрядного промежутка.) Для питания разряда использовался источник переменного напряжения 400 Гц, 15 кВ. Удельная мощность  $W_a$ , вводимая в разряд, изменялась в пределах 0,75—2,5 Вт/см<sup>3</sup>.

Для изучения компонентного состава газовой смеси внутри разрядного промежутка использовался программно-аппаратный комплекс на основе монохроматора 0,6-метрового МДР-23. Дейтериевая лампа ДДС-30 и лампа накаливания ОР-33-03 использовались в качестве источников излучения непрерывного спектра в диапазонах длин волн 200—400 и 400—1200 нм, соответственно. В качестве детекторов излучения применялись фотоумножители ФЭУ-100 и ФЭУ-39А.

Концентрации частиц внутри разрядного промежутка вычислялись исходя из закона Ламберта-Бугера

$$F = F_0 \exp(-\sigma nl),$$

где  $F_0$  и  $F$  — падающий и прошедший через исследуемый объект световые потоки, соответственно;

$n$  — концентрация поглощающих частиц;

$\sigma$  — сечение поглощения;

$l$  — длина оптического пути.

Плотность  $\text{NO}_3$  вычислялась исходя из поглощения излучения лампы на длинах волн  $\lambda = 662$  и  $623$  нм, а плотности  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  — исходя из кривой суммарного поглощения этими частицами в диапазоне длин волн 200—300 нм с помощью программы автоматической подгонки. Согласно программе концентрации частиц подбирали до тех пор, пока экспериментальная и вычисленная кривые поглощения не совпадали с наперед заданной точностью. Возможность использования такого метода основывается на том, что в диапазоне 200—300 нм зависимости сечений поглощений этих частиц от длины волны существенно отличаются. При вычислении концентраций частиц использовались сечения поглощения из работы [10].

### Модель разряда

Как известно, барьерный разряд представляет собой совокупность филаментарных микрозарядов (с длительностью  $\approx 10—100$  нс и диаметром  $\approx 0,1$  мм), стохастически распределенных во времени и объеме разрядного промежутка. Как правило [11], при определении концентраций частиц в разряде вначале рассчитывается плазменная кинетика в отдельных токовых каналах микрозарядов, а затем через время порядка времени диффузии ( $\sim 10^{-3}$  с) производится усреднение концентраций всех компонент по всему объему разрядного промежутка. При таком подходе имеется ряд параметров, которые плохо известны, существенно зависят от конструкции разрядного промежутка и типа газа и обычно являются подгоночными — это размеры, плотность на единицу площади разрядных электродов и частота возникновения токовых каналов.

Приведенный в настоящей работе расчет основан на другом подходе, при котором мощность, вкладываемая в разряд, сразу усредняется по объему разряда. При таком подходе корректно описываются процессы, линейные по концентрации электронов, а также нелинейные с характерными временами реакций, большими времени диффузии ( $t > 10^{-3}$  с). Поскольку характерные времена химических реакций между продуктами диссоциации в токовых каналах в основном превышают  $10^{-2}$  с, то используемый нами подход является корректным. Преимущество такого подхода — отсутствие свободных параметров.

При проведении расчетов процессы на электродах барьерного разряда не учитывались.

При расчете компонентного состава плазмы, концентраций молекул и радикалов, образующихся в объ-

еме барьерного разряда, использовались кинетические уравнения:

$$\frac{dN_i}{dt} = S_{ei} + \sum_j k_j N_j + \sum_{j,l} k_{jl} N_j N_l + \dots,$$

где  $N_i$  — концентрации молекул и радикалов;  
 $k_j, k_{jl}$  — скоростные константы молекулярных процессов;  
 $S_{ei}$  — скорость образования продуктов электронно-молекулярных реакций, которая рассчитывалась из уравнения

$$S_{ei} = \frac{W}{V} \frac{1}{\varepsilon_{ei}} \frac{W_{ei}}{\sum_j W_{ej} + \sum_j W_j},$$

где  $W$  — мощность, вкладываемая в барьерный разряд;  
 $V$  — объем барьерного разряда;  
 $W_{ej}$  — удельная мощность, расходуемая на электронно-молекулярный процесс неупругого рассеяния с пороговой энергией  $\varepsilon_{ei}$ .

$$W_{ei} = \sqrt{\frac{2q}{m}} n_e N_i \varepsilon_{ei} \int_0^\infty \varepsilon Q_{ei}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon,$$

где  $q = 1,602 \cdot 10^{-12}$  эрг/эВ;  
 $m$  и  $n_e$  — масса и концентрация электронов, соответственно;  
 $Q_{ei}$  — сечение соответствующего неупругого процесса;  
 $f(\varepsilon)$  — функция распределения электронов;  
 $W_i$  — удельная мощность, затрачиваемая на нагрев газа,

$$W_i = \frac{2m}{M_i} \sqrt{\frac{2q}{m}} n_e N_i \int_0^\infty \varepsilon^2 Q_i(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon,$$

где  $M_i$  — масса соответствующего типа молекул;  
 $Q_i$  — транспортное сечение рассеяния.  
 Функция распределения электронов рассчитывалась из уравнения Больцмана в двухчленном приближении [12, 13].

$$\frac{1}{n_e N} \left( \frac{m}{2e} \right)^{1/2} \varepsilon^{1/2} \frac{\partial(n_e f_0)}{\partial t} - \frac{1}{3} \left( \frac{E}{N} \right)^2 \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left( \frac{\varepsilon}{\sum_i \frac{N_i}{N} Q_i} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) - \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[ 2 \sum_i \frac{m}{M_i} \frac{N_i}{N} Q_i \varepsilon^2 \left( f_0 + T \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \right] = S_{eN},$$

где  $\varepsilon$  — энергия (эВ);  
 $T$  — температура газа (эВ);  
 $e$  — заряд электрона;  
 $E$  — напряженность электрического поля;  
 $N$  — полная концентрация молекул;  
 $N_i$  — концентрация соответствующего типа молекул;  
 $m$  — масса электрона;  
 $S_{eN}$  — интеграл неупругих столкновений электронов с нейтральными частицами.

Интеграл неупругих столкновений электронов с молекулами газа выбирался в виде

$$S_{eN} = \sum_i \frac{N_i}{N} [(\varepsilon - \varepsilon_i) Q_{ei}(\varepsilon + \varepsilon_i) f_0(\varepsilon + \varepsilon_i) - \varepsilon Q_i(\varepsilon_i) f_0(\varepsilon)],$$

где  $Q_{ei}$  — сечения возбуждения и ионизации молекул  $O_2$  и  $N_2$  с пороговой энергией  $\varepsilon_i$ .

Электрон-электронное ( $e-e$ ) рассеяние не учитывалось, поскольку, как показали пробные расчеты, при выполнении неравенства  $n_e/N \leq 10^{-6}$  в условиях эксперимента [14, 15],  $e-e$ -рассеяние не оказывает существенного влияния на скоростные константы электронно-молекулярных процессов.

В расчетах предполагалось, что электрическое поле в разряде не изменялось в пространстве и времени и принималось равным 20 кВ/см, что, как следует из работы [16], является средним значением поля в барьерном разряде на воздухе. При решении уравнения (1) учитывались элементарные процессы, приведенные в табл. 1 и 2. Скорости возбуждения, диссоциации и ионизации  $N_2$ ,  $O_2$  электронным ударом были вычислены с применением сечений этих реакций из [17—24]. К сожалению, сечения диссоциации

остальных компонент на данный момент точно не известны. Однако в [25—34] показано, что развал молекулы электронным ударом происходит через ее возбуждение на отталкивающий уровень с энергией, приблизительно вдвое большей энергии диссоциации. При вычислении скоростей диссоциации с неизвестными сечениями было использовано сечение диссоциации кислорода, сдвинутое на удвоенное значение пороговой энергии процесса. Следует заметить, что эти процессы не влияют существенно на функцию распределения электронов по энергиям, поскольку концентрации вторичных продуктов реакций значительно меньше концентраций  $N_2$ ,  $O_2$ .

При проведении расчета компонентного состава предполагалось, что газовая смесь во время горения разряда постоянно находится внутри разрядного промежутка.

Таблица 1

№	Реакции	Скорость	Источник лит-ры
1	$O_2 + e \rightarrow O + O + e$	$1,38 \cdot 10^{-9}$	8
2	$O_2 + e \rightarrow O_2(\Delta \square_g) + e$	$1,81 \cdot 10^{-9}$	9
3	$N_2 + e \rightarrow N_2(A^3 \square \Sigma_u^+) + e$	$3,56 \cdot 10^{-10}$	10
4	$N_2 + e \rightarrow N_2(a' \Pi \square_g) + e$	$2,08 \cdot 10^{-10}$	11
5	$O_2 + e \rightarrow O_2(v) + e$	$5,4 \cdot 10^{-9}$	12

6	$N_2 + e \rightarrow N_2(v) + e$	$1,73 \cdot 10^{-7}$	13
7	$N_2 + e \rightarrow N + N + e$	$1,01 \cdot 10^{-10}$	15
8	$O_2 + e \rightarrow O_2^+ + e$	$6,2 \cdot 10^{-12}$	14
9	$N_2 + e \rightarrow N_2^+ + e$	$5,29 \cdot 10^{-13}$	14
10	$H_2O + e \rightarrow OH + H + e$	$1,09 \cdot 10^{-10}$	*
11	$O_2 + e \rightarrow O + O(d) + e$	$4,74 \cdot 10^{-10}$	*
12	$O_3 + e \rightarrow O_2 + O + e$	$5,88 \cdot 10^{-9}$	*
13	$N_2O + e \rightarrow N_2 + O + e$	$3,95 \cdot 10^{-9}$	*
14	$NO_2 + e \rightarrow NO + O + e$	$1,13 \cdot 10^{-9}$	*
15	$N_2O_4 + e \rightarrow NO_2 + NO_2 + e$	$7,75 \cdot 10^{-9}$	*
16	$N_2O_5 + e \rightarrow NO_2 + NO_3 + e$	$6,16 \cdot 10^{-9}$	*
17	$HO_2 + e \rightarrow OH + O + e$	$1,67 \cdot 10^{-9}$	*
18	$HO_2 + e \rightarrow H + O_2 + e$	$3,10 \cdot 10^{-9}$	*
19	$H_2O_2 + e \rightarrow OH + OH + e$	$2,36 \cdot 10^{-9}$	*
20	$OH + e \rightarrow O + H + e$	$2,84 \cdot 10^{-10}$	*
21	$N_2O + e \rightarrow NO + N + e$	$1,28 \cdot 10^{-10}$	*
22	$NO + e \rightarrow N + O + e$	$1,45 \cdot 10^{-11}$	*
23	$HNO + e \rightarrow NO + H + e$	$2,85 \cdot 10^{-9}$	*
24	$NO_3 + e \rightarrow NO_2 + O + e$	$2,92 \cdot 10^{-9}$	*
25	$HNO_2 + e \rightarrow NO + OH + e$	$2,88 \cdot 10^{-9}$	*
26	$HO_2NO_2 + e \rightarrow NO_2 + HO_2 + e$	$2,88 \cdot 10^{-9}$	*
27	$HNO_3 + e \rightarrow OH + NO_2 + e$	$2,88 \cdot 10^{-9}$	*
28	$HNO_3 + e \rightarrow HO_2 + NO + e$	$8,26 \cdot 10^{-10}$	*

Таблица 2

№	Реакции	Скорость	Источник лит-ры
1	$O(d) + H_2O \rightarrow OH + OH$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	15
2	$O(d) + N_2 \rightarrow O + N_2$	$1,8 \cdot 10^{-11} e^{107/T}$	1
3	$O(d) + O_2 \rightarrow O + O_2$	$3,8 \cdot 10^{-11}$	15
4	$O(d) + H_2O \rightarrow O + H_2O$	$1,2 \cdot 10^{-11}$	15

Продолжение табл. 2

№	Реакции	Скорость	Источник лит-ры
5	$N + HO_2 \rightarrow NO + OH$	$2,2 \cdot 10^{-11}$	15
6	$NO_3 + OH \rightarrow NO_2 + HO_2$	$2,3 \cdot 10^{-11}$	15
7	$OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$	$6,9 \cdot 10^{-31} (300/T)^{0,8}$	1
8	$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	$1,7 \cdot 10^{-12} e^{-940/T}$	1
9	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$4,8 \cdot 10^{-11} e^{250/T}$	15
10	$O + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	$2,9 \cdot 10^{-11} e^{200/T}$	15
11	$H + O_3 \rightarrow OH + O_2$	$1,4 \cdot 10^{-10} e^{-480/T}$	15
12	$H + HO_2 \rightarrow OH + OH$	$3,0 \cdot 10^{-10} e^{-500/T}$	15
13	$H + OH + M \rightarrow H_2O + M$	$1,1 \cdot 10^{-23} T^{-2,6}$	15
14	$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	$6,2 \cdot 10^{-14} (T/298)^{2,6} e^{954/T}$	1
15	$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$	$2,9 \cdot 10^{-12} e^{-160/T}$	1
16	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	$2,76 \cdot 10^{-31}/T$	15
17	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$2,2 \cdot 10^{-13} e^{600/T}$	15
18	$HO_2 + HO_2 + M \rightarrow H_2O_2 + O_2 + M$	$1,9 \cdot 10^{-33} e^{980/T}$	15
19	$N + N + M \rightarrow N_2 + M$	$8,3 \cdot 10^{-34} e^{500/T}$	15
20	$O + H_2O_2 \rightarrow OH + HO_2$	$1,4 \cdot 10^{-12} e^{-2000/T}$	1
21	$O + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$1,45 \cdot 10^{-15}$	16
22	$O(d) + O_3 \rightarrow O + O + O_2$	$2,33 \cdot 10^{-10}$	17
23	$O(d) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$2,33 \cdot 10^{-10}$	17
24	$H + HO_2 \rightarrow H_2O_2$	$9 \cdot 10^{-11}$	18
25	$N + O_3 \rightarrow NO + O_2$	$1 \cdot 10^{-16}$	19
26	$N + NO_2 \rightarrow N_2 + O_2$	$7 \cdot 10^{-13}$	20
27	$N + NO_2 \rightarrow N_2 + O + O$	$9,1 \cdot 10^{-13}$	20
28	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$8 \cdot 10^{-12} e^{-2060/T}$	1
29	$O + NO_3 \rightarrow O_2 + NO_2$	$1 \cdot 10^{-11}$	20

30	$\text{NO}_3 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$7,5 \cdot 10^{-12} e^{-3000/T}$	1
31	$\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$	$3,8 \cdot 10^{-11} e^{85/T}$	4
32	$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$4,4 \cdot 10^{-12} e^{-3220/T}$	4
33	$\text{N} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO} + \text{M}$	$1,8 \cdot 10^{-31} (T)^{-1/2}$	4
34	$\text{NO} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{HNO} + \text{M}$	$3,4 \cdot 10^{-32}$	4
35	$\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HNO} + \text{O}_2$	$9,1 \cdot 10^{-19} e^{2819/T}$	4
36	$\text{NO} + \text{HO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	$5,6 \cdot 10^{-33}$	4
37	$\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$3,7 \cdot 10^{-12} e^{240/T}$	4
38	$\text{NO} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$3,1 \cdot 10^{-11}$	4
39	$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$1,6 \cdot 10^{-11} e^{150/T}$	4
40	$\text{NO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{M}$	$1,0 \cdot 10^{-31} (T/300)^{-1,6}$	1
41	$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$9,0 \cdot 10^{-13} e^{-1200/T}$	4
42	$\text{NO} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{M}$	$7,4 \cdot 10^{-31} (T/300)^{-2,4}$	4
43	$\text{NO}_2 + \text{HO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2$	$1,5 \cdot 10^{-31} (T/300)^{-3,2}$	4
44	$\text{NO}_2 + \text{N} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$2,4 \cdot 10^{-12}$	4
45	$\text{NO}_2 + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	$6,0 \cdot 10^{-12}$	19
46	$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \text{M}$	$1,4 \cdot 10^{-33} (T/300)^{-3,8}$	4
47	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$	$3,6 \cdot 10^{-30} (T/300)^{-4,1}$	1
48	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	19
49	$\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$5,5 \cdot 10^{-12} e^{188/T}$	1
50	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^{-18}$	4
51	$\text{NO}_2 + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{M}$	$1,3 \cdot 10^{-31} (T/300)^{-1,5}$	1
52	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$1,2 \cdot 10^{-13} e^{-2450/T}$	4
53	$\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	$2,2 \cdot 10^{-30} (T/300)^{-2,9}$	4
54	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2 + \text{M}$	$1,75 e^{-11100/T} (T)^{-1,83}$	19
55	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2$	$5,49 \cdot 10^{14} e^{-11100/T} (T)^{0,1}$	19
56	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_3$	$5,0 \cdot 10^{-21}$	4
57	$\text{HNO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{HO}_2$	$5,25 \cdot 10^{-12} e^{-1510/T}$	4
58	$\text{HNO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-11} e^{-390/T}$	4
59	$\text{HNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1,5 \cdot 10^{-14} e^{650/T}$	4

Окончание табл. 2

№	Реакции	Скорость	Источник лит-ры
60	$\text{HNO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{NO}_2$	$7,37 \cdot 10^{-21}$	4
61	$\text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M}$	$5,0 \cdot 10^{-6} e^{-10000/T}$	4
62	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$5,6 \cdot 10^{-34} (T/300)^{-2,6}$	1
63	$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	$2,3 \cdot 10^{-11} e^{110/T}$	4
64	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$5,4 \cdot 10^{-32} (T/300)^{-1,8}$	1
65	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{O}_2$	$2,3 \cdot 10^{-13} e^{-1600/T}$	2
66	$\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$	$3,0 \cdot 10^{-16}$	20
67	$\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_3$	$3,0 \cdot 10^{-17}$	21
68	$\text{O} + \text{HO}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_3$	$8,6 \cdot 10^{-16}$	22
69	$\text{OH} + \text{HO}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1,3 \cdot 10^{-12} e^{380/T}$	23
70	$\text{O(d)} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$4,9 \cdot 10^{-11}$	19
71	$\text{O(d)} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	$6,7 \cdot 10^{-11}$	19
72	$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	$2,03 \cdot 10^{-16} (T/300)^{4,57} e^{693/T}$	1
73	$\text{NO} + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$1,4 \cdot 10^{-38}$	19
74	$\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}$	$1,39 \cdot 10^{-37} e^{-19400/T}$	19
75	$\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	$1,06 \cdot 10^{-6} e^{-38400/T/T}$	19
76	$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{NO} + \text{O}_2$	$2,71 \cdot 10^{-11} e^{-947/T} T^{-0,23}$	19
77	$\text{O}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	$2,8 \cdot 10^{-15}$	24

**Результаты численного моделирования компонентного состава частиц в плазме объемного барьерного разряда**

Вычисления компонентного состава частиц в разрядном промежутке проводились при удельных мощностях в разряде  $W_d = 0,75$  и  $1,5$  Вт/см<sup>3</sup>, времени нахождения газовой смеси в разрядном промежутке до 4,8 с и

температурах газовой смеси в разрядном промежутке 300, 375, 400, 425 и 500 К. (В случае необходимости известные экспериментальные температурные зависимости скорости реакций в диапазоне 200—450 К экстраполировались до 500 К). Относительная влажность подаваемого в разрядный промежуток воздуха при 20 °С составляла 20 %.

На рис. 2 представлены вычисленные максимальные концентрации компонент газовой смеси при удельной мощности  $W_d = 1,5 \text{ Вт/см}^3$ , температуре газовой смеси 425 К, относительной влажности воздуха 20 % и при разных временах пребывания газовой смеси в разрядном промежутке — 0,3; 1,2 и 2,4 с (время увеличивается снизу вверх). Концентрации компонент Н и  $\text{HNO}$  на рис. 2 не приведены из-за их малости ( $\approx 10^8 \text{ см}^{-3}$ ). Из рис. 2 видно, что:

наибольшие концентрации  $\approx (1-5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  имеют компоненты  $\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  и  $\text{HNO}_3$ ;

концентрации  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  достигают величин около  $10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ;

концентрации большинства компонент слабо зависят от времени пребывания газовой смеси в разрядном промежутке;

существенно зависят от времени пребывания газовой смеси лишь плотности  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{N}_2\text{O}$  — при увеличении времени пребывания от 0,3 до 2,4 с их концентрации увеличиваются практически на порядок.

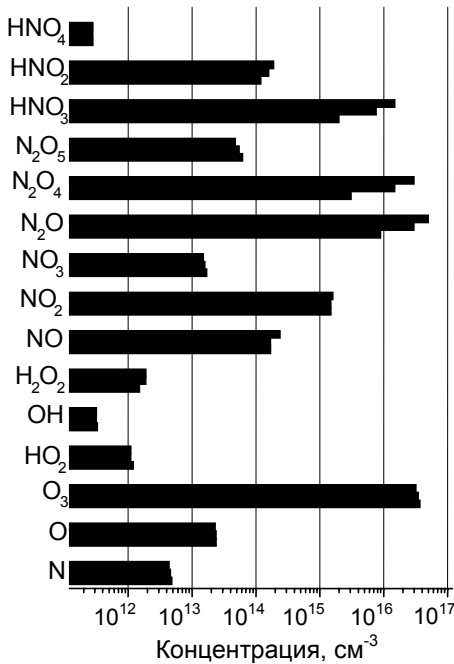


Рис. 2. Вычисленные концентрации компонент газовой смеси

На рис. 3 представлены зависимости концентраций компонент от времени пребывания газовой смеси в разрядном промежутке при  $W_d = 1,5 \text{ Вт/см}^3$ , температуре газовой смеси 425 К и относительной влажности воздуха 20 %. Из рис. 3 видно, что в начальные моменты времени развития разряда (до  $\sim 10^{-4} - 10^{-3}$  с) концентрации всех компонент практически линейно возрастают со временем, а затем их поведение начинает меняться. Если концентрации  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HNO}_2$  продолжают и дальше монотонно нарастать со временем, то плотности компонент  $\text{NO}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$  при этих временах достигают максимальных значений, а затем начинают уменьшаться, достигая квазистационарных значений приблизительно на 0,1 с. Плотности  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  достигают максимума при-

близительно на 0,5—1,0 с горения разряда, а потом медленно уменьшаются со временем. Плотности других компонент, таких как  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , достигают своих квазистационарных значений при времени 0,01—0,1 с. Уменьшение удельной мощности до  $0,75 \text{ Вт/см}^3$  практически не влияет на характер зависимости концентраций компонент газовой смеси от времени, а только приводит к некоторым изменениям величины концентраций отдельных компонент. Так, концентрации  $\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{N}$  уменьшаются, а  $\text{NO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  — увеличиваются примерно в 1,5 и 3 раза, соответственно; концентрации  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HO}_2$  и  $\text{OH}$  остаются практически неизменными.

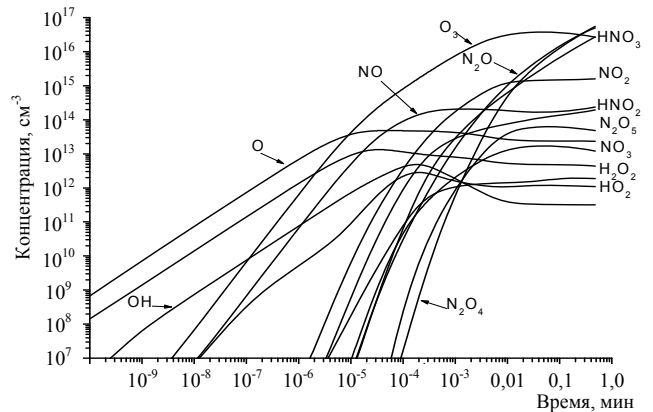


Рис. 3. Расчетные зависимости концентраций различных компонент от времени пребывания газовой смеси в разрядном промежутке

На рис. 4, а—в приведены расчетные зависимости концентраций компонент  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{NO}_3$  от температуры газовой среды при различных временах пребывания последней в разрядном промежутке, удельной мощности  $W_d = 1,5 \text{ Вт/см}^3$  и относительной влажности воздуха 20 %. Видно, что характер поведения концентраций не зависит от времени пребывания газовой среды в разряде. Из рис. 4 также видно, что по сравнению с другими компонентами концентрация  $\text{HNO}_3$  слабо зависит от температуры (увеличение температуры от 300 до 500 К приводит к изменению плотности в  $\approx 1,5 - 2,5$  раза). В то же время концентрация  $\text{O}_3$  из-за эффективного окисления окиси азота  $\text{NO}$  в реакции 41 (см. табл. 2) при увеличении температуры падает больше чем на два порядка. Еще бóльшую скорость падения с ростом температуры (на 4—5 порядков) демонстрирует плотность  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Основным процессом, приводящим к развалу  $\text{N}_2\text{O}_5$  на  $\text{NO}_3$  и  $\text{NO}_2$ , является реакция 54 (см. табл. 2). С ростом температуры падает также и плотность перекиси водорода.

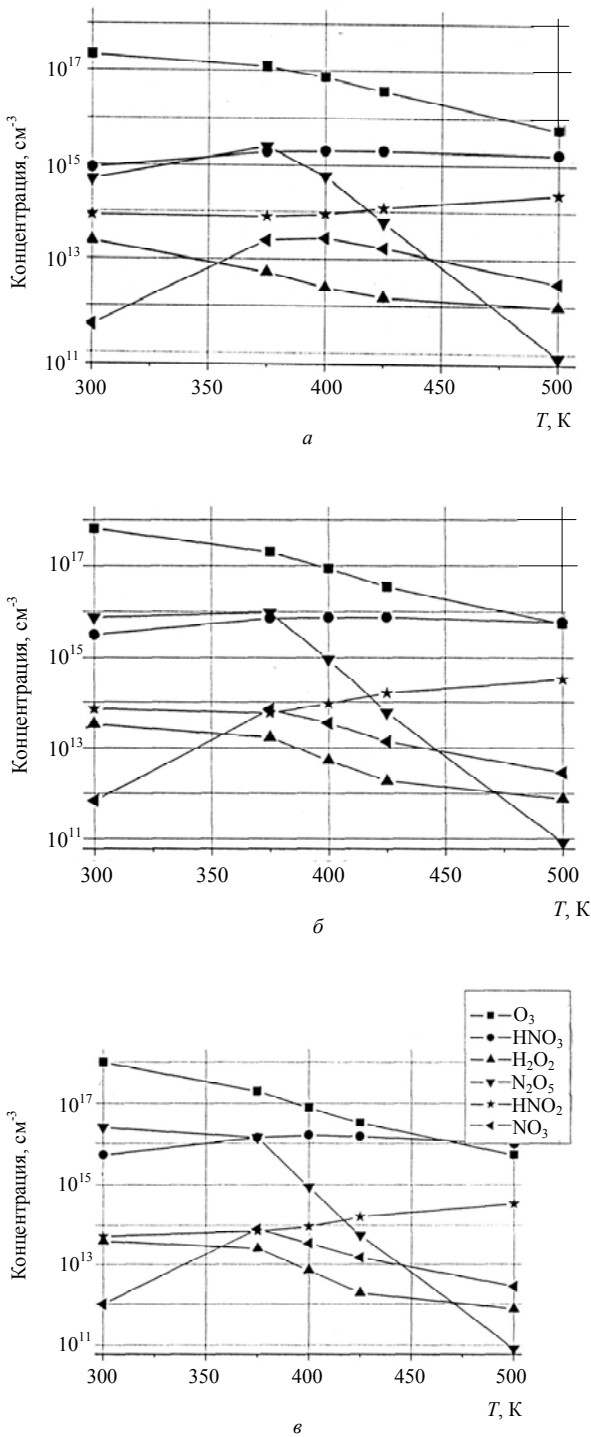


Рис. 4. Расчетные зависимости концентраций компонент  $O_3$ ,  $HNO_3$ ,  $HNO_2$ ,  $N_2O_5$ ,  $H_2O_2$  от температуры газовой среды при различных временах пребывания газовой смеси в разряде: а — 0,3 с; б — 1,2 с; в — 2,4 с

Из рис. 5 видно, что если при увеличении температуры от 300 до 375 К концентрация  $H_2O_2$  практически не меняется, то при дальнейшем ее увеличении наблюдается резкое падение концентрации на 1—2 порядка в зависимости от времени пребывания смеси в разрядном промежутке. Изменение концентрации  $H_2O_2$  с изменением температуры в основном определяется конкуренцией следующих процессов рождения и гибели частиц (см. табл. 2):

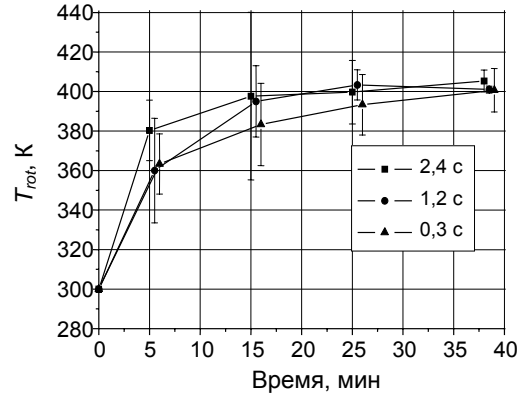
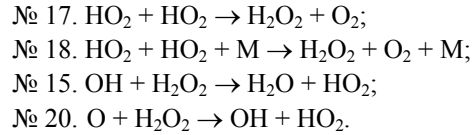


Рис. 5. Экспериментально измеренные зависимости вращательной температуры азота  $T_{rot}$  от времени горения разряда  $t$  при различных средних временах пребывания смеси в разрядном промежутке  $\tau$

Удельная мощность, вкладываемая в разряд, равна  $W_d = 1,5 \text{ Вт/см}^3$ , относительная влажность воздуха около 25 %

Скорости этих процессов по-разному ведут себя с изменением температуры: если скорости реакций образования перекиси (№ 17, 18) экспоненциально падают с возрастанием температуры, то скорости развала (№ 15, 20), наоборот, возрастают.

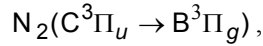
В отличие от других компонент зависимость концентрации  $NO_3$  от температуры газовой смеси носит существенно немонотонный характер: с ростом температуры она сначала возрастает, достигая максимума при  $\approx (375\text{—}400 \text{ К})$ , затем начинает падать. Такой характер поведения концентрации  $NO_3$  при возрастании температуры определяется соответствующим изменением соотношения скоростей генерации (см. реакции № 52, 54, 55; табл. 2) и гибели (см. реакции № 30, 65, 76; табл. 2) этих частиц.

Расчеты, проведенные при удельной мощности  $0,75 \text{ Вт/см}^3$ , показали, что уменьшение мощности практически не влияет на характер зависимости концентраций компонент газовой смеси от температуры.

### Экспериментальные результаты и обсуждение

Как видно из табл. 2, скорости многих реакций существенно зависят от температуры частиц. Поэтому для корректного сравнения результатов расчета и экспериментов необходимо знать температуру газовой смеси. Для этого были проведены измерения вращательной температуры молекул азота  $T_{rot}$ , которая, как показано в [35], близка к температуре поступательного движения. Для определения вращательной температуры использовался переход 0—0 второй положительной системы

азота



$\lambda = 337,13$  нм.

Измерения вращательной температуры были проведены при различных скоростях прокачки  $v$  (средних временах нахождения смеси в разрядном промежутке  $\tau$ ) и временах горения разряда  $t$ . Результаты измерений, проведенных при удельной мощности, вкладываемой в разряд  $W_d = 1,5$  Вт/см<sup>3</sup>, и средних временах пребывания частиц в разряде  $\tau \approx 0,3; 1,2$  и  $2,4$  с представлены на рис. 5 (каждая точка на рисунке представляет собой данные, усредненные по трем измерениям). Из рис. 5 видно, что поведение  $T_{rot}$  при увеличении времени горения разряда зависит от времени пребывания частиц в разрядном промежутке. Если при средних временах пребывания частиц в разряде  $1,2$  и  $2,4$  с  $T_{rot}$  уже в первые  $\approx 15\text{--}20$  мин горения разряда достигает своего квазистационарного значения  $\approx 400$  К, то при  $\tau = 0,3$  с достигает примерно той же величины только через  $\approx 35\text{--}40$  мин.

При уменьшении удельной мощности до  $0,75$  Вт/см<sup>3</sup> характер зависимости  $T_{rot}$  от времени горения разряда не менялся (максимальное значение  $T_{rot}$  в этом случае составляло  $\approx 370\text{--}380$  К).

Измерения  $O_3, HNO_3, HNO_2, NO_3, H_2O_2$  и  $N_2O_5$  были проведены при удельных мощностях в разряде  $W_d = 0,75; 1,5$  Вт/см<sup>3</sup> и средних временах пребывания газовой смеси в разрядном промежутке  $\tau = 0,3; 1,2$  и  $2,4$  с. Концентрации  $H_2O_2$  и  $N_2O_5$  не удалось измерить ни в одном из этих режимов горения разряда.

Таким образом, концентрации частиц в разряде были ниже порога чувствительности используемой методики измерения, составляющей  $\approx (5\text{--}10) \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>.

На рис. 6 представлены экспериментально полученные зависимости концентраций  $O_3, HNO_3, HNO_2, NO_3$  от времени горения разряда при удельной мощности в разряде  $W_d = 1,5$  Вт/см<sup>3</sup> (каждая точка на рис. 6 представляет собой данные, усредненные по 3—4 измерениям) и относительной влажности воздуха около 25 %. Из рис. 6 видно, что концентрации частиц слабо зависят от времени горения разряда  $t$ , в частности, это свидетельствует о том, что температура газовой смеси при всех  $\tau$  слабо меняется со временем  $t$ .

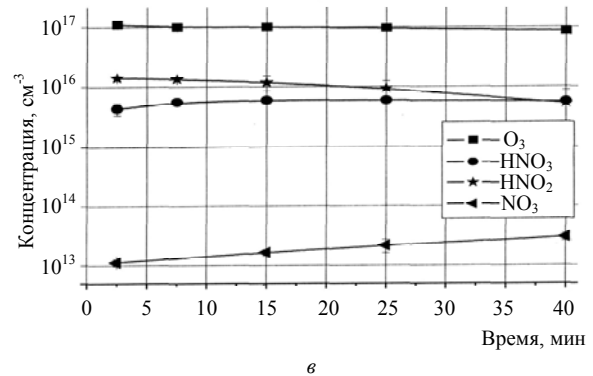
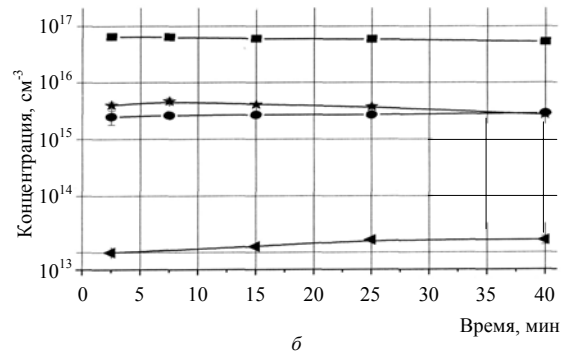
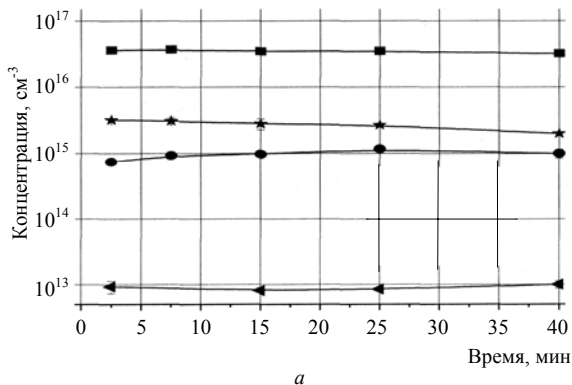


Рис. 6. Экспериментально измеренные зависимости концентраций  $O_3, HNO_3, HNO_2, NO_3$  от времени горения разряда  $t$  при различных средних временах пребывания газовой смеси в разрядном промежутке  $\tau$ : а —  $0,3$  с; б —  $1,2$  с; в —  $2,4$  с

При сравнении расчетных и экспериментально измеренных значений концентраций частиц следует принять во внимание различие между “экспериментальным” средним временем пребывания частиц в разряде  $\tau$  и временем пребывания, используемым при расчете. Эти времена практически согласуются друг с другом только в том случае, если время пребывания частиц в разряде значительно больше времени выхода концентрации этих частиц на квазистационарное значение. Из расчета видно, что это условие достаточно хорошо выполняется для концентрации  $O_3, HNO_2$  и  $NO_3$  (см. рис. 3). Из этого же рисунка видно, что концентрация  $HNO_3$  монотонно нарастает со временем, поэтому можно ожидать, что экспериментальные значения концентрации  $HNO_3$  будут ниже расчетных.

Сравнение рис. 5 и 6 показывает, что наилучшее качественное и количественное согласие расчета и эксперимента наблюдается при температуре газовой смеси около  $400\text{--}425$  К. В согласии с расчетом экспериментально измеренные концентрации  $HNO_3$  и  $HNO_2$  увеличиваются с ростом времени пребывания в разряде  $\tau$ , концентрация  $NO_3$  от него практически не зависит, а концентрация  $O_3$  увеличивается с ростом времени пребывания в разряде, хотя расчет показывает, что она практически не должна зависеть от  $\tau$ .

При всех временах  $\tau$  расчетные значения концентрации  $O_3$  и  $NO_3$  в  $1,5\text{--}2$  раза превышают экспериментальные величины. В случае  $HNO_3$  это отношение несколько выше и составляет около  $2,5$ . Наибольшее расхождение между экспериментом и расчетом наблюдается в случае компоненты  $HNO_2$  — экспериментально измеренные зна-

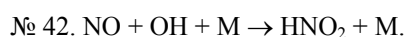


чения концентраций больше чем на порядок превышают расчетные значения. Кроме того, в этом случае расхождение между расчетными и экспериментальными концентрациями увеличивается с ростом времени пребывания в разряде  $\tau$ .

На наш взгляд, возможными причинами такого превышения экспериментально измеренных концентраций  $\text{HNO}_2$  над расчетными могут быть:

слишком высокая скорость гибели  $\text{HNO}_2$  в реакции № 25 (см. табл. 1), используемой в расчете;

пренебрежение при расчете процессами рождения  $\text{HNO}_2$  на стенках разрядного промежутка, например в реакции № 42 (см. табл. 2):



Вклад этого процесса должен увеличиваться с ростом времени пребывания частиц в разряде  $\tau$ , как это и наблюдалось в эксперименте.

Уменьшение удельной мощности  $W_d$  с 1,5 до 0,75 Вт/см<sup>3</sup> не приводит к изменению характера зависимости экспериментально измеренных концентраций  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  и  $\text{NO}_3$  от времени пребывания в разряде  $\tau$ . В согласии с расчетом при уменьшении удельной мощности концентрации  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ , и  $\text{HNO}_2$  падают, в то время как концентрация  $\text{NO}_3$  практически не меняется. При всех временах  $\tau$  расчетные значения концентраций  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NO}_3$  в 1,5—2,5 раза превышают экспериментальные величины. Как и в случае большей мощности, наибольшее расхождение между экспериментом и расчетом наблюдается в случае компоненты  $\text{HNO}_2$ .

### Выводы

1. Предложен новый подход для расчета концентрации частиц в объемном барьерном разряде на сухом (относительная влажность  $\approx 20\%$ ) воздухе, основанный на усреднении вкладываемой мощности по всему объему разряда.

2. Экспериментально измерены концентрации  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  и  $\text{NO}_3$  при изменениях времени горения разряда от 0 до 40 мин, времени пребывания частиц в разрядном промежутке от 0,3 до 2,4 с и удельных мощностей в разряде 0,75—1,5 Вт/см<sup>3</sup>.

3. Установлено, что концентрация  $\text{O}_3$  изменяется в пределах  $\approx 5 \cdot 10^{16}$ — $1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, плотности  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  —  $\approx 1 \cdot 10^{15}$ — $1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>, а  $\text{NO}_3$  —  $\approx 1 \cdot 10^{12}$ — $1 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>.

4. Найдено, что наилучшее согласие расчета с экспериментом наблюдается при расчетной температуре газовой среды около 400—425 К, которая совпадает с измеренной экспериментально вращательной температурой молекул азота.

5. В большинстве случаев полученные теоретически концентрации  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  и  $\text{NO}_3$  находятся в хорошем согласии с соответствующими величинами, измеренными экспериментально.

1. Fang Z., Qiu Y., Luo Y. // Journal Phys D: Appl. Phys. 2003. V. 36. P. 2980—2985.
2. Kropke St., Akishev Yu. S., Hollande A. // Surface and Coating Technology. 2001. P. 141—144, 512—516.
3. Callegary Th., Ganter R., Boeuf J. // Journal Appl. Phys. 2000. V. 88. № 7. P. 3905.
4. Laurossi M., Saylor G. S., Glascock B. B., McCurdy B., Pearce M. E., Bright N. G., Mallot C. M. // IEEE Trans. Plasma Sci. 1999. V. 27. P. 34—35.
5. Kuzmichev A. I., Soloshenko I. A., Tsiolko V. V., Krizhanovsky V. I., Mikhno I. L., Bazhenov V. Yu., Khomich V. A. 2000 Proceedings of International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE VII), Greifswald, Germany. P. 402—406.
6. Bazhenov V. Yu., Kuzmichev A. I., Kryzhanovsky V. I., Mikhno I. L., Ryabtsev A. V., Soloshenko I. A., Khomich V. A., Tsiolko V. V., Shchedrin A. I. 2001 Proceedings of 15<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry (Orleans, France) V. 7. P. 3005—3010.
7. Trompeter F.-J., Neff W. J., Franken O., Heise M., Neiger M., Liu Sh., Pietsch G. J., Saveljev A. B. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2002. V. 30. (4) Parto 1. P. 1416—1423.
8. Ma H., Chen P., Ruan R. // Plasma Chem and Plasma Process. 2001. V. 21. P. 611.
9. Young Sun Mok, Sung Won Ham, and In-Sik Nam // IEEE Trans. Plasma Sci. 1998. V. 26 (5). P. 1566.
10. Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2004. V. 4. P. 1461—1738.
11. Stefanovic I., Bibinov N. K., Deryugin A. A., Vinogradov I. P., Napartovich A. P., Wiesemann K. // Plasma Sources Sci. Technol. 2001. V. 10. P. 406.
12. Golovinskii P. M., Shchedrin A. I. // Sov. Phys.-Tech. Phys. 1989. V. 34. P. 159.
13. Gentile Ann C., Kushner Mark J. // Journal Appl. Phys. 1995. V. 78 (3). P. 2074.
14. Xu X., Kushner M. J. // Ibid. 1998. V. 84 (8). P. 4153.
15. Xu X., Kushner M. J. // Ibid. V. 83 (12). P. 7522.
16. Braun D., Gibalov V., Pietsch G. 1992 // Plasma Sources Sci. Technol. 1992. V. 1. P. 166.
17. Паўзэр Ю. П. Физика газового разряда. — М.: Наука, 1987.
18. Higgins R., Noble C. J., Burke P. G. // Journal. Phys. At. Mol. Opt. Phys. 1994. V. 27. P. 3203.
19. Gillant Charles J., Jonathan Tennyson, Brendan M McLaughlin and Philip G Burke // Journal Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. V. 29. P. 1531.
20. Joseph M. Ajello // Journal Chem. Phys. 1970. V. 53 (3). P. 1156.
21. Hake R. D., Phelps A. V. // Phys. Rev. 1967. V. 152 (1). P. 70.
22. Vivic M., Poparic G., Belic D. S. // Journal Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. V. 29. P. 1273.
23. Straub H. C., Renault P., Lindsay B. G., Smith K. A., Stebbings R. F. // Phys. Rev. A. 1996. V. 54 (3). P. 2146.
24. Young Sun Mok, Sung Won Ham, and In-Sik Nam // IEEE Trans. Plasma Sci. 1998. V. 26 (5). P. 1566.
25. Ravishankara A. R., Wine P. H., Nicovich J. M. // Journal Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 6629.
26. Turnipseed A. A., Vaghjiani G. L., Gierczak T., Thompson J. E., Ravishankara A. R. // Journal Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 3244—3251.
27. Vaghjiani G. L., Ravishankara A. R. // Ibid. 1990. V. 92. P. 996.
28. Eichwald O., Guntoro N. A., Yousfi M., Benhenni M. // Journal Phys D: Appl. Phys. 2002. V. 35. P. 439.
29. Kossyi I. A., Kostinskii A. Yu., Matveev A. A., Silakov V. P. // Trudy Instituta obschei fiziki. 1994. V. 47. P. 37 (in Russian).
30. Chapman C. J., Pwayne R. // Int. J. Chem. Kinet. 1974. V. 6. P. 617.
31. Chang J. S., Trevol P. L., Rarker J. R. // Int. J. Chem. Kinet. 1981. V. 13. P. 1151.
32. Barnes I., Bastian V., Becker K. H., Fink E. H., Zabel F. // Chem. Phys. Lette. 1986. V. 12. P. 28.
33. Arnold I., Come F. J. // Chem. Phys. 1980. V. 47. P. 125.
34. Radtsig A. A., Smirnov B. M. Spravochnik po atomnoi i molekulyarnoi fizike. — М.: Atomizdat, 1980. (in Russian).
35. Сахаров А. Д. // Изв. АН СССР. Серия. Физ. 1948. Т. 12. № 4. С. 372—375.

## Component content of active particles in volume barrier discharge on dry air

I. A. Soloshenko, V. V. Tsiolko, S. S. Pogulay, V. Yu. Bazhenov,  
A. I. Shchedrin, A. V. Ryabtsev

Institute of Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine

*In this proceeding the results of experimental and theoretical studies of the component content of chemically active neutral particles in volume barrier discharge on dry ( $\approx 20\%$  relative humidity) air are presented. For calculation of content of neutral plasma component of the discharge, an approach is proposed which is based on averaging introduced power over the entire volume of the discharge gap. Advantages of such approach consist in absence of fitting parameters, such as dimensions of microdischarges, their surface density and frequency of breakdowns. Concentrations of  $O_3$ ,  $HNO_3$ ,  $HNO_2$  and  $NO_3$  are measured experimentally at variations of time of the discharge glowing from 0 to 40 min, transient time of the particles in the discharge gap from 0.3 to 2.4 s, and specific power in the discharge from 0.75 to 1.5 W/cm<sup>3</sup>. It is shown that at the discharge parameter values listed above  $O_3$  concentration varies in range of  $\approx 5 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>,  $HNO_3$  and  $HNO_2$  concentrations – in range of  $1 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>, and  $NO_3$  concentration – in range of  $1 \cdot 10^{12} - 1 \cdot 10^{13}$  cm<sup>-3</sup>. It is determined that the best agreement between the calculation and the experiment is observed at calculated gas medium temperature of about 400–425 K which is close to experimentally measured rotational temperature of nitrogen molecules.*