

Химическая физика

УДК 5;7.525(541.12.037)

В. И. ЗЫНЬ

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В БЕСПРОТОЧНЫХ РАЗРЯДАХ

Проведен анализ метода кинетических кривых применительно к плазмохимическим системам закрытого типа без протока газа. На примере синтеза полимера обсуждаются возможности адекватного описания с их помощью механизма реакции. Показана ведущая роль первой стадии реакции — активации газа электронным или ионным ударом — как единственной, необходимой для запуска и поддержания всего механизма реакции и определяющей ее кинетику. Сопоставление топологии плазмохимической полимеризации с наблюдаемой электрической структурой разряда однозначно показывает, что полимеризационная продуктивность разных разрядных зон различна. Механизм полимеризации обнаруживает очевидную связь с электрофизическими процессами, а так как эти процессы в разных зонах различаются и по интенсивности, и качественно, в частности, по видам участвующих частиц, то и механизм полимеризации не может быть единым. Фактически это означает неоднородность и множественность локальных плазмохимических механизмов в тлеющем разряде.

Проведен подробный анализ кинетики начальных стадий полимеризации тетрафторэтилена в тлеющем разряде. Рассчитаны эффективные изохорические коэффициенты скоростей наработки и исчезновения основных низкомолекулярных компонент: мономеров и нескольких синтезируемых перфторалканов и перфторалкенов до C_5 .

Кинетика химической реакции, т. е. ее скорость и закономерности развития во времени, представляет собой наиболее существенное внешнее проявление механизма реакции, и поэтому широко используется для его исследования. Механизм реакции обычно определяется в терминах элементарных стадий и элементарных участников реакции. Такой же подход сохраняется и в случае плазмохимических реакций, механизм которых отличается от чисто химического наличием дополнительной стадии электрической активации газа. Элементарный акт активации представляет собой неупругое столкновение молекулы с ускоренным электрическим полем электроном. В результате такого столкновения могут появиться одна или несколько химически активных частиц: радикалы, ионы или возбужденные молекулы. Как правило, плазмохимический механизм сложнее чисто химического не только по количеству стадий, но и по статистическим закономерностям, которым следуют реакционная среда и ее компоненты. В частности, реакции, активируемые тлеющим разрядом, заметно неравновесны, как и сам разряд. Неравновесная плазмохимическая реакция требует идентификации элементарного участника не только на химическом уровне, как молекулы A , но и на энергетическом, $A_i(E)$, как молекулы A , движущейся с кинетической энергией E или скоростью v [1, с. 34], в состоянии, характеризующем набором квантовых чисел i . Такая детальность описания диктуется тем, что реакционная способность частицы A зависит от ее кинетической энергии E и различна в разных квантовых состояниях. Заселенности состояний априорно неопределенны и могут изменяться в зависимости от степени возбуждения

системы. Неопределенно и зависимо от физико-химических условий и распределение частиц по кинетическим энергиям. Элементарной стадией принято считать простой одноступенчатый акт превращения частицы $A_i(E)$ в любую другую — либо B , либо $A_j(E')$, отличающуюся от исходной $A_i(E)$ химически или по энергетическому состоянию.

Механизм реакции представляет собой полный набор элементарных стадий, составляющих реакцию. Для плазмохимической реакции он включает в себя процессы рождения и гибели всех частиц $A_i(E)$ и воздействия их на скорости химических реакций и энергетические распределения. Задача описания механизма реакции в таком виде нереалистична. Даже для сравнительно простой молекулы азота N_2 число квантовых состояний достигает $5 \cdot 10^4$ [1, с. 34]. Поэтому обычно ограничиваются химическим уровнем идентификации участников реакции (молекулы A, B, C, \dots , радикалы R_1, R_2, \dots , ионы I_1, I_2, \dots , электроны «e»), а для энергетической характеристики каждому участнику соответствует функция распределения частиц по энергиям — дискретная для состояний внутреннего возбуждения и непрерывная для поступательного движения. Даже при таком подходе ситуация остается все же более сложной, чем в равновесной химической кинетике, где функция распределения (ФР) обычно вообще не фигурирует в явном виде. Кроме того, определенная в химических терминах элементарная стадия $A \rightarrow B$ (с коэффициентом скорости k) является не простой, а сложной реакцией с множеством параллельных каналов $A_i \rightarrow B_i(k_{ij})$. Возможны и последовательные стадии, например, если переход $A \rightarrow B$ осуществляется через возбужденные состояния $A \rightarrow A^* \rightarrow B$.

Дальнейшее упрощение описания механизма возможно на пути выделения лимитирующих или ведущих стадий реакции, которые определяют скорость всей реакции в целом. В плазмохимических процессах ведущую роль может играть, а согласно [2] всегда играет, стадия активации газа электронным ударом как единственная необходимая для запуска и поддержания всего механизма реакции в течение всего ее хода. После прекращения разряда реакция также прекращается за время, необходимое для релаксации активных частиц. В литературе нет свидетельств дальнейшего самостоятельного существования какой-либо инициированной разрядом реакции после прекращения разряда. Именно в этой стадии рождаются все активные частицы, концентрации которых определяют скорости всех происходящих в реакторе химических превращений и которые сами, в свою очередь, определяют скорость активации. Ведущий характер электрической активации обусловлен интенсивностью и местом этой стадии в механизме реакции. В химической кинетике стадия называется ведущей, если она удовлетворяет двум условиям: 1) лимитирует скорость реакции; 2) занимает первую позицию в схеме последовательных элементарных стадий. Оба эти условия выполняются для электроактивационной стадии газоразрядной реакции. Элементарным актом активации является электрон-молекулярное столкновение, которое стоит на первом месте в стадийной схеме плазмохимической реакции. Вместе с последующими химическими стадиями оно образует сложную последовательную реакцию, скорость которой определяется самой медленной стадией. Элементарный химический акт — это столкновение межмолекулярного типа: молекула—молекула, молекула—радикал, молекула—ион. Примерное представление о скорости этих стадий можно получить на основе оценок числа электрон-молекулярных и межмолекулярных столкновений, происходящих в единице

объема газа в 1 с. Скорость электрон-молекулярных столкновений равна $n_M q_{eM} \langle v_e \rangle \cdot n_e = (n_M q_{eM} j) / e$, где n_M — объемная концентрация молекул газа; n_e — концентрация электронов; q_{eM} — сечение столкновения $e-M$; $\langle v_e \rangle$ — средняя скорость дрейфа электрона; j — плотность разрядного тока; e — заряд электрона. Для достаточно типичных условий тлеющего разряда эти величины имеют значения: $n_M = 10^{22} \text{ м}^{-3}$, $q_{eM} = 10^{-20} \text{ м}^2$, $j = 10 \text{ А/м}^2$, что дает для скорости активирующих столкновений значение $10^{22} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Скорость столкновений электрон—молекула равна $(n_M^2 q_M \langle v_M \rangle) / \sqrt{2}$, где q_M — сечение межмолекулярного столкновения, $\sim 10^{-19} \text{ м}^2$; $\langle v_M \rangle$ — средняя скорость теплового движения молекул, $\sim 100 \text{ м/с}$. Подстановка этих значений позволяет оценить скорость межмолекулярных, т. е. химических взаимодействий, в $10^{27} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Приведенные оценки показывают, что скорость активации во многие тысячи раз (в данном случае в 10^5) меньше максимальной скорости межмолекулярных (химических) взаимодействий, и поэтому должна лимитировать реакцию.

Ведущая роль первой стадии плазмохимической реакции — активации — достаточно очевидна для случая, когда вся убыль исходного вещества происходит за счет его диссоциации:

$$-(dM/dt) = k_0 n_e M.$$

Здесь слева — скорость реакции, справа — скорость первой стадии.

Несколько сложнее выглядит вариант с участием исходных молекул в химических взаимодействиях с активными частицами, например, в качестве третьего тела при рекомбинации радикалов $R + R + M \rightarrow$ продукты. Здесь уже убыль происходит по двум каналам — диссоциации и реакций. Скорость убыли соответственно равна $-dM/dt = k_0 n_e M + k_1 R^2 M$. Скорость превращения по радикалам определяется двумя противоположными процессами: генерацией со скоростью $2k_0 n_e M$ и гибелью в реакциях со скоростью $-2k_1 R^2 M$. В состоянии текущего равновесия (квазистационарном по радикалам), которое в тлеющем разряде достигается за время $\sim 1 \text{ мс}$ [3—5], скорость dR/dt равна нулю:

$$dR/dt = 2k_0 n_e M - 2k_1 R^2 M = 0.$$

Отсюда скорость химических стадий убыли вещества M также равна скорости первой стадии $k_1 R^2 M = k_0 n_e M$, а общая скорость реакции $-dM/dt = 2k_0 n_e M$ опять целиком определяется скоростью активации. То же самое можно сказать и о любых других химических процессах. Необходимым условием ведущего характера активации является образование активных частиц только ударным путем, без их химической генерации, что подтверждается экспериментом. Если бы размножение радикалов происходило и химическим путем, то реакция продолжалась бы и после выключения разряда. На самом деле этого не наблюдается, и пост-эффекты продолжают лишь в течение времени, необходимого для взаимной нейтрализации радикалов, т. е. $\sim 1 \text{ мс}$ [3—5]. Если механизмы химических реакций и гибели радикалов различны, например, имеется уход радикалов на стенки, то пропорциональности между скоростями активации и химических превращений может не быть, но и в этом случае скорость реакции будет выражаться через скорость электронной активации. Допустим, что

$$dR/dt = 2k_0 n_e M - k_1 R = 0, \quad R = \frac{2k_0 n_e M}{k_1}.$$

Подставляя R в выражение для скорости реакции, получим

$$-dM/dt = k_0 n_e M + 4k_1 M \left(\frac{k_0 n_e M}{k_i} \right)^2.$$

Зависимость от $k_0 n_e M$ хотя и более сложная, но тоже определяется скоростью первой стадии. Кинетическая обусловленность плазмохимических реакций стадией электронной активации газа позволяет говорить о ее лимитирующем или ведущем характере. Закономерности этой стадии должны проявляться в кинетике поведения всех химических компонент плазмы и в процессах не только расщедования исходных веществ, но и синтеза продуктов.

Основной кинетической характеристикой второй подсистемы химически активной плазмы (электронной) является функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), дающая возможность рассчитывать в качестве своих моментов кинетические коэффициенты диффузии, электро- и теплопроводности и, что особенно важно в химической кинетике, коэффициент скорости электрической активации молекул газа k_0 (см. ниже). В рассмотренном приближении плазмохимический механизм редуцируется до двух статистических подсистем — электронной и молекулярной — со своими ФР. Взаимодействие подсистем друг с другом и с внешней средой описывается с помощью уравнения Больцмана, решение которого является в настоящее время наиболее эффективным методом отыскания ФРЭЭ [6—8]. Экспериментальные измерения ФРЭЭ с помощью зондов Ленгмюра [9—12] сильно затруднены в системах с гетерогенными химическими реакциями образованием диэлектрических пленок и аэрозолей, а для разрядов в электроотрицательных газах зондовая методика вообще не имеет достаточного теоретического обоснования [6]. Поэтому обычной экспериментальной практикой является не нахождение ФРЭЭ, а ее контроль путем наблюдения спектра излучения добавленного в плазму реперного газа (актинометрия) [13—16] или стабилизация, осуществляемая посредством сильного разбавления (до 0,1%) реагента инертным газом, образующим термостат и целиком определяющим все физические характеристики плазмы [13—15, 18—20], и путем установления проточного режима, обеспечивающего постоянство газового состава, а значит, и физических условий в зоне разряда [1, 13—15, 17—19, 21—30].

Последний метод является одним из наиболее простых по технической реализации и позволяет одновременно со стабилизацией ФРЭЭ осуществить для молекулярной подсистемы желательный по многим причинам режим стационарных концентраций. Кинетические кривые в этом режиме имеют вид пространственных профилей концентраций, где временная развертка нестационарной кинетики заменена пространственной стационарной разверткой. В чистом реактивном газе концентрационная неоднородность должна вызывать неоднородность ФРЭЭ, так же, как и при изменении концентраций в нестационарном беспроточном разряде, потому что в условиях продольной прокачки газа каждой точке оси разряда соответствует свое время пребывания газа в разряде, т. е. свое время плазмохимической реакции. Метод сильного разбавления инертным газом позволяет обеспечить однородность ФРЭЭ при неоднородности концентраций реагентов и считать концентрационные профили веществ обусловленными только временем пребывания газа в однородном и стационарном разряде. Кинетический материал, полученный в этом режиме, наиболее ясным образом связан с механизмом реакции, а сам механизм и все его характеристики,

включая коэффициенты скоростей реакций, отличаются стационарностью, и, уже вследствие этого, сравнительной простотой. В силу указанных причин проточные системы очень широко используются в плазмохимической кинетике.

Вторую группу методов исследования молекулярной кинетики составляют нестационарные или релаксационные, которые реализуются либо в режиме импульсного разряда [3—5], либо в закрытой беспроточной системе со стационарным разрядом [31—37]. Ввиду сложности и недостаточной теоретической разработанности нестационарной кинетики плазмохимических реакций сложился определенный скептицизм в отношении беспроточных систем [20], и число публикаций в этом направлении сравнительно невелико [31—37], поведение коэффициентов скоростей реакций не исследовалось. Между тем, нестационарный режим обладает теми преимуществами, что он непосредственно охватывает все фазы реакции в широком диапазоне условий, позволяет непрерывно следить не только за исходными, но и конечными и промежуточными веществами, что особенно важно для изучения реакций газофазного синтеза и образования аэрозолей [37—45], которые в проточном режиме сносятся, и тем эффективнее, чем они крупнее. Кроме того, не видно запретов и для проведения реакций в условиях сильного разбавления инертным газом, стабилизирующим функцию распределения электронов на протяжении всей реакции от исходных веществ до конечных.

Для выяснения возможностей кинетических исследований плазмохимических реакций в беспроточных системах представляется полезным подробнее рассмотреть результаты известных работ [31—36], попытаться проанализировать их и сравнить с результатами кинетического анализа реакций в проточных условиях.

Основные кинетические характеристики

В отличие от обычных химических систем любая плазмохимическая система всегда энергетически не замкнута, так как постоянно потребляет энергию от внешнего источника. Поэтому в общем случае равновесия в таких системах нет [1; 48, гл. 6]. Постоянная энергетическая накачка может возбуждать и поддерживать молекулы и систему в любых состояниях, в результате чего верхние уровни окажутся перенаселенными по сравнению с термодинамически равновесными условиями в отсутствие этой накачки, когда распределение частиц по состояниям определяется законом Больцмана. По той же причине в условиях накачки могут существовать группы быстрых частиц, прежде всего заряженных, которые получают энергию не в результате термических столкновений с другими частицами, а непосредственно от внешнего источника электрической энергии в процессе их ускорения электрическим полем. Такие частицы не будут укладываться в распределение Максвелла по кинетической энергии или скорости, которое характерно для системы в равновесии. В принципе, при всяком изменении условий накачки возникшие в системе неравновесные распределения частиц по скоростям и уровням внутреннего возбуждения могут изменяться. В традиционной химической кинетике вопрос об изменении ФР состояний внутреннего возбуждения не возникает, а изменение скоростей частиц проявляется как изменение температуры системы [48].

Простая бимолекулярная реакция в этом случае записывается так:

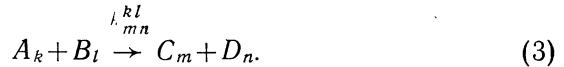


а ее скорость по веществу C

$$dC/dt = k \cdot A \cdot B, \quad (2)$$

где A, B, C — концентрации веществ, а k — константа скорости, зависящая от температуры по закону Аррениуса.

С точки зрения неравновесной кинетики элементарным актом будет столкновение частиц A и B в состояниях k и l , приводящее к образованию частиц C и D в состояниях m и n :



Классическая скорость реакции по веществу C , записанная ранее как (2), теперь будет равна сумме скоростей переходов между состояниями k, l исходных молекул и состояниями m конечных молекул типа C :

$$dC/dt = \sum_m \sum_k \sum_l A_k \cdot B_l \int \sigma^{kl}_m f^v_A f^v_B v_{AB} dv_A dv_B. \quad (4)$$

Здесь σ^{kl}_m — полное сечение перехода (3) для вещества C ; A_k, B_l — концентрации реагентов A и B в состояниях k и l ; f^v_A и f^v_B — функции распределения реагентов A и B по скоростям; v_{AB} — относительная скорость молекул-реагентов. Если уровневые концентрации выразить через функции распределения по квантовым состояниям

$$A_k = A \cdot f^k_A \quad \text{и} \quad B_l = B \cdot f^l_B,$$

то формула (3) преобразуется к виду

$$dC/dt = A \cdot B \sum_m \sum_k \sum_l f^k_A f^l_B \int \sigma^{kl}_m f^v_A f^v_B v_{AB} dv_A dv_B, \quad (5)$$

где A и B — полные концентрации реагентов.

Сравнение выражений (5) и (2) показывает, что сумма

$$K = \sum_m \sum_k \sum_l f^k_A f^l_B \int \sigma^{kl}_m f^v_A f^v_B v_{AB} dv_A dv_B \quad (6)$$

играет роль коэффициента скорости реакций (1). Уровневый коэффициент скорости, соответствующий элементарному процессу (3),

$$K^{kl}_m = f^k_A f^l_B \int \sigma^{kl}_m f^v_A f^v_B v_{AB} dv_A dv_B. \quad (7)$$

Как показано, например в [48, с. 74], если входящие в выражения (3)—(7) функции распределения частиц по скоростям и внутренним состояниям равновесны, т. е. соответственно максвелловские и больцмановские, то путем интегрирования и суммирования уравнение (6) для коэффициента скорости процесса приводится к аррениусовой форме $k \sim T^{0.5} \exp(-E/k_B T)$. Таким образом, скоростное уравнение (5) переходит в обычный закон действующих масс (2) с независимым от концентрации коэффициентом (константой) скорости реакции k [49, 50].

Реальность плазмохимической ситуации описывается уравнениями (3)—(7) с произвольными и зависящими от внешних условий функциями распределения. В обычном химико-кинетическом эксперименте,

где энергетическое состояние частиц, как правило, не идентифицируется, а лишь определяются их химический тип и концентрация, описание реакций возможно лишь на уровне формул (1)—(2). Ясно, что в этом случае зависимость скорости реакции от внешних условий будет сосредоточена в коэффициенте скорости k , который включает в себя все неопределенные изменяющиеся функции распределения и поэтому сам является переменным. Установление его зависимости от условий и хода реакции представляет собой одну из важных задач неравновесной и, в частности, плазмохимической кинетики [13, 14].

Переменные коэффициенты скорости реакций в плазмохимической кинетике

В неравновесной плазме основные функции распределения могут существенно отличаться от максвелл-больцмановских и, кроме того, в закрытом реакторе распределения могут изменяться во времени вследствие изменения химического состава газа и вызываемого им изменения параметров разряда, т. е. изменения функции распределения электронов. Следствием этого, как уже было сказано, будут изменение во времени коэффициентов скорости реакции и неприменимость закона действующих масс для анализа кинетических данных, так как в этом случае нет однозначного соответствия между уравнением макрокинетики и механизмом даже для простой одностадийной реакции.

Электронная компонента плазмохимической системы в наибольшей степени подвержена влиянию изменяющихся условий — электрических, химических или газокинетических. Поэтому функция распределения электронов по скоростям или энергиям наиболее чувствительна к этим изменениям: с другой стороны, именно электроны вызывают наибольшие изменения в распределениях тяжелых частиц по состояниям (1), а также генерируют осколочные частицы — ионы и радикалы, обладающие повышенной химической активностью. Вопрос о пространственной однородности функции распределения электронов может быть более или менее удовлетворительно решен только для плазмы положительного столба. Для всего разряда пространственно-однородная функция распределения электронов невозможна. В газах, химический состав которых существенно меняется с течением времени, что типично для процессов в закрытых системах без протока, электронные функции распределения также должны изменяться. Это повлечет за собой изменение физических характеристик разряда — размеров и локализации отдельных разрядных зон, спектра свечения газа [51]. Если в таком разряде присутствует реперный инертный газ, не участвующий в химических превращениях, то его спектр излучения также будет меняться в соответствии с функцией распределения электронов, что часто используется для наблюдения за ее эволюцией [13—16].

Проблема стабильности функции распределения имеет свою специфику в проточных и беспроточных системах. Несмотря на то, что стабилизация ее во времени легко достигается практически в любом разрядном режиме, требование химической кинетики о необходимости исследования плазмохимической реакции не в одном, а в широком диапазоне режимов, с разными величинами тока, давления или скорости расходования газа-носителя вызывает осложнения. Переходы от одного режима к другому, обязательные в проточной системе для построения кривых исходных веществ и продуктов реак-

ции, могут сопровождаться изменением функции распределения электронов. Поэтому при анализе кинетических данных, которые по существу всегда охватывают некоторый диапазон условий, необходимо либо убедиться в постоянстве функции, либо контролировать ее поведение во всем этом диапазоне. С этой целью в работах [13, 14] при исследовании механизма разложения тетрафторметана в тлеющем разряде в качестве актинометрических добавок использовались аргон и азот. Индикатором поведения функции распределения электронов было отношение коэффициентов скорости возбуждения электронами плазмы полосы азота $\lambda = 337,1$ нм и линии аргона $\lambda = 675,2$ нм, имеющих высокоэнергетические пороги возбуждения $E_{N_2} = 11,03$ эВ и $E_{Ar} = 14,74$ эВ, соответствующие области наиболее активных электронов плазмы. Было найдено, что удельные скорости возбуждения ($k_0 n_e$) для обоих газов увеличиваются пропорционально силе разрядного тока при постоянном давлении (рис. 1, 2) так, что отношение k^{N_2} / k^{Ar} остается постоянным. Это свидетельствует о том, что при увеличении тока разряда концентрация электронов высоких энергий возрастает, а форма их энергетического распределения сохраняется неизменной. С ростом давления то же соотношение k^{N_2} / k^{Ar} увеличивается, свидетельствуя об относительном возрастании концентрации низкоэнергетических электронов (11,03 эВ) по сравнению с

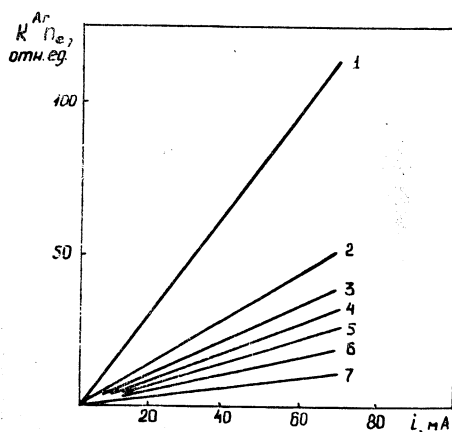


Рис. 1. Зависимость удельной скорости возбуждения линии аргона $\lambda = 675,2$ нм ($E = 14,74$ эВ) от силы разрядного тока при разных давлениях в смеси 97% $CF_4 + 3\%$ Ar: P = 13,3 Па (1), 20 Па (2), 43 Па (3), 86 Па (4), 133 Па (5), 200 Па (6), 266 Па (7) [14]

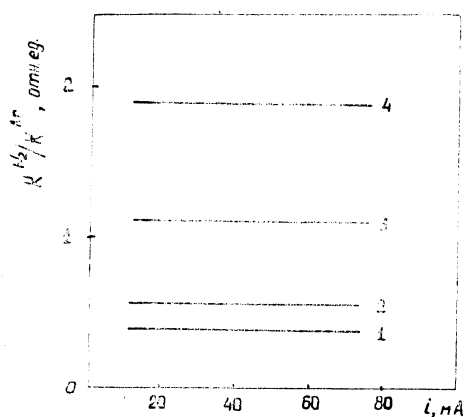


Рис. 2. Зависимость от тока отношения коэффициентов скоростей полосы азота $\lambda = 337,1$ нм и линии аргона $\lambda = 675,2$ нм. Давление в Па: 13,3 (1), 43 (2), 66 (3), 266 (4); [14]

более высокоэнергетическими (14,74 эВ), т. е. о деформации функции распределения при изменении давления от 13,3 до 266 Па. В то же время быстрое падение обеих удельных скоростей с ростом давления (примерно $\sim p^{-1}$) указывает на резкое уменьшение концентраций обеих групп электронов. Изменение расхода газа практически не влияло на указанные коэффициенты.

В беспроточной системе во время разряда происходит непрерывное изменение химического состава газа, что может привести к изменению функции распределения и всего механизма процесса в течение одного опыта.

Принципиальная неустранимость изменения состава в химически активной плазме при использовании беспроточной методики вызывает сомнения в представительности получаемых таким способом кинетических кривых (см. рис. 3), правомерности их анализа с позиций единого микроскопического механизма и даже их интегрального описания при помощи закона действующих масс [20]. Однако положение не является абсолютно безнадежным. Как показывают приведенные выше результаты работы [14], даже при значительных изменениях режима разряда (по току от 20 до 80 мА, по скорости расхода газа в пределах больше, чем порядка величины) функция распределения электронов и механизм реакций могут оставаться неизменными.

При проведении исследования в беспроточной системе также следует устанавливать закономерности поведения коэффициентов скоростей реакций в том диапазоне условий, который охватывается процессом. Важнейшими из таких закономерностей являются зависимости коэффициентов скорости от концентрации участвующих в реакции веществ. Установление концентрационной зависимости коэффициентов скоростей позволит записать правые части скоростных уравнений в виде конкретных функций только от концентрации веществ, тем самым избавиться от неопределенностей, связанных с непостоянством коэффициентов, и возвратиться к системе дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами. Эти уравнения дают аналитическое описание экспериментальных кинетических кривых и позволяют рассчитывать постоянные части коэффициентов скоростей. Однако получить представление о структуре элементарных актов межмолекулярных взаимодействий лишь на основании формы записи уравнений нельзя, так же, как не может дать этих сведений и форма кинетической кривой, которая в равновесной кинетике обладала такой способностью [49, 50]. Вид новых уравнений не соответствует истинным порядкам даже для простых реакций. Например, если коэффициент скорости пропорционален концентрации одного из реагентов ($k = k_1 A$), то показатель степени при его концентрации в уравнении с постоянными коэффициентами и, следовательно, кажущийся порядок реакции по этому реагенту будет увеличен на единицу:

$$dC/dt = k \cdot A \cdot B = k_1 A^2 B.$$

Поэтому при выводе механизма реакции из ее кинетики необходимо независимым путем определять либо молекулярность реакции, либо зависимость коэффициента скорости от концентрации реагентов и продуктов.

В разреженной плазме наиболее существенны бинарные взаимодействия частиц, чаще всего дающие для основных процессов кинетику первого порядка по каждому из участников, что всегда видно из уравнения процесса. Сопоставление записи реакций в уравнениях для ведущих элементарных процессов с уравнением экспериментальной кинетической кривой открывает возможность для нахождения концентрационной зависимости коэффициентов скоростей. Кроме того, существуют экспериментальные средства слежения за поведением функций распределения, как, например, упоминавшаяся актинометрия, которые вполне могут быть применены и в беспроточных условиях.

Кинетические кривые: актинометрические свойства и возможности качественного анализа реакций

Рассмотрим более подробно возможности такого подхода, основываясь на данных работах [34, 36, 52], где в беспроточных условиях были получены сведения о превращениях тетрафторэтилена в тлеющем разряде частотой 1 кГц, из которых видно, что скорости молекулярных процессов — убыли мономера и синтеза новых молекул — пропорциональны току разряда и не зависят от давления газа в реакторе (рис. 3, 4). Здесь речь идет не просто о разложении молекул

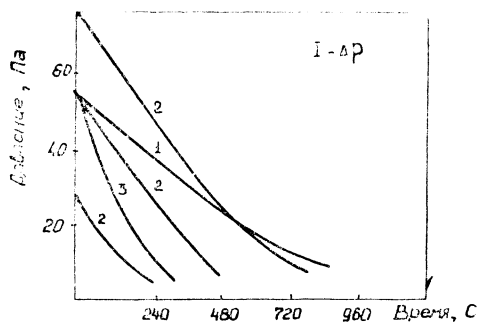


Рис. 3. Кинетические кривые мономера C_2F_4 в различных режимах разряда. Плотности тока:

1 — 0,7 А/м², 2 — 1,2 А/м², 3 — 2 А/м². Начальное давление указано на графиках [36]

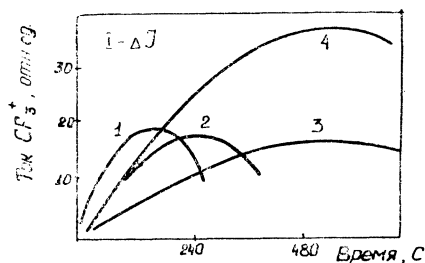


Рис. 4. Зависимость от времени тока ионов CF_3^+ , являющегося мерой количества синтезированных промежуточных соединений, в различных режимах разряда:

1 — $p_0=42$ Па, $j=2,0$ А/м²; 2 — $p_0=42$ Па, $j=1,3$ А/м²; 3 — $p_0=42$ А/м², $j=0,7$ А/м²; 4 — $p_0=67$ МПа, $j=1,3$ А/м² [36]

под действием электронного или ионного ударов, но и о химических процессах связывания молекул активными частицами, образующимися в столкновениях, о чем свидетельствуют полученные в [34, 36, 52] кинетические кривые не только мономера C_2F_4 , но и продуктов плазмохимического синтеза, образование которых обязательно происходит через химические стадии. Скорость синтеза основных продуктов оказалась вполне сравнима по величине со скоростью убыли мономера (см. рис. 3, 4 и табл. 1), что было бы трудно объяснить только ударным разложением мономера, так как это процесс совершенно другой природы, чем химический синтез продуктов, и в общем случае должен обладать отличными от последнего кинетическими закономерностями и скоростью. Одинаковость кинетических закономерностей и для убыли исходного мономера, и для наработки продуктов синтеза свидетельствует о наличии общей для обеих реакций лимитирующей стадии, а именно стадии генерации активных частиц — радикалов — при разложении мономера электронным ударом: $e+M \rightarrow R_1+R_2+e$. Ведущий характер этой стадии обусловлен тем, что именно в ней рождаются все реакционноспособные частицы.

Таблица 1

Параметры кинетических кривых мономера C_2F_4 и трех промежуточных продуктов

Молекулы М, В	Время, с	0	30	60	90	120	150
		Концентрация, % к начальной					
C_2F_4		100	67	36	18	10	5
C_2F_6		0	7	13	15	12	11
C_3F_8		0	2	4	5	4	4
C_4F_{10}		0	4	7	9	11	11

В работе [34] зависимость скорости плазмохимического разложения и связывания тетрафторэтилена (ТФЭ) от плотности тока была получена в виде $M \sim j^{0,8}$. При анализе причин расхождения этого результата с данными более поздних работ [36, 52], где эта зависимость прямо пропорциональна, $M \sim j$, было найдено, что отклонение от пропорциональности происходило лишь в металлическом реакторе за счет ответвления части разрядного тока на стенки реактора. Поэтому рост скорости убыли мономера с увеличением плотности тока был замедлен. При проведении реакции в большом реакторе колпачного типа, где условия для утечки тока отсутствуют, ее скорость всегда была пропорциональна величине разрядного тока (рис. 5).

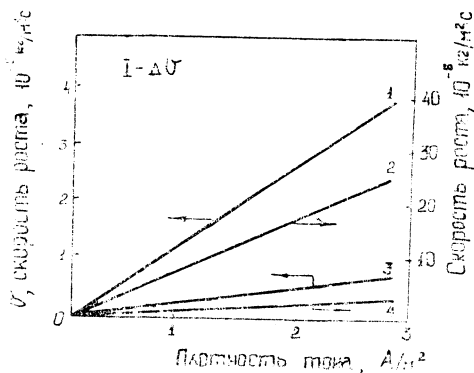


Рис. 5. Зависимость скорости роста полимера от плотности тока на электродах (1, 2) и в плазме положительного столба (3, 4):

1, 3 — разряд в ТФЭ; 2, 4 — разряд в ГФБ [36]

Важной особенностью, связанной с поведением функции распределения ведущих реакцию заряженных частиц, является независимость результатов от способа изменения разрядного тока. Величину тока изменяли путем изменения площади электродов при постоянной плотности тока либо, наоборот, путем изменения плотности тока при неизменной площади электродов. Очевидно, что в первом случае режим электрических процессов в разряде не меняется, следовательно, остаются неизменными и соответствующие функции распределения ведущих заряженных частиц. Во втором случае, при неизменной площади электродов и варьировании плотности тока, изменяется электрический режим разряда, поэтому в принципе могут изменяться и функции распределения, так как они определяют плотность тока (среднюю дрейфовую скорость соответствующих частиц):

$$j = e \sum n_i \int_0^{\infty} f_i^a(v_i) v_i dv_i. \quad (8)$$

Здесь $f_i^a(v_i)$ — анизотропная часть функции распределения по скоростям заряженных частиц сорта i , которыми могут быть электроны или различные ионы, в зависимости от местоположения в разрядном промежутке.

Для простоты и определенности будем в дальнейшем считать, что электропроводность осуществляется главным образом носителями одного типа, например электронами, что справедливо для плазмы

положительного столба и анодной области, или ионами — для катодной. Тогда формула (8) упростится:

$$j = en \int_0^{\infty} f^a v dv. \quad (9)$$

В экспериментах были получены кинетические закономерности, которые можно кратко сформулировать в виде трех положений: 1) скорости всех макроскопических химических превращений пропорциональны разрядному току, основная функция которого состоит в генерации химически активных частиц, прежде всего радикалов; 2) наблюдаемые реакции имеют кажущийся нулевой макрокинетический порядок по веществу-участнику, переходящий в первый в конце цикла; 3) скорости реакций не зависят от давления. Кроме того, местами наиболее интенсивных превращений являются поверхность электродов и узкий слой тлеющего свечения на границе между катодной областью и плазмой положительного столба. В работах [36, 53—69] приведены свидетельства неоднородной структуры химической реакции синтеза в тлеющем разряде. Неоднородность во всех случаях выражена как уменьшение скорости синтеза в центре плазменного положительного столба и повышение этой скорости на границах плазмы — небольшое в ВЧ разрядах [63, 64] и резкое (до 200 раз) в разрядах постоянного тока и низкой частоты. В качестве причин неоднородности приводятся повышение температуры в центре плазмы, уменьшающее вероятность рекомбинации радикалов [36, 68], и неоднородность ФРЭЭ, имеющей как концентрационный, так и энергетический максимумы на границе плазмы с катодной областью [53—67, 69]. Не вдаваясь здесь в подробное рассмотрение вопроса о физической природе кинетических неоднородностей, ограничимся лишь выяснением влияния зон повышенной реактивности на общую скорость полимеризации и определением объема интенсивной реакции. Изменение длины разряда, производимое в [32, 36, 52] только за счет положительного столба, с сохранением структуры приэлектродных областей, в 7 раз (от 3 до 20 мм) приводило к увеличению скорости убыли концентрации мономера не более, чем на 20%. Это возможно только в том случае, если основные процессы, ответственные за полимеризацию, происходят в приэлектродных зонах и на поверхности электродов.

Эти закономерности дают возможность выделить ведущие элементарные стадии и определить структуру соответствующих кинетических уравнений, исходя из эксперимента.

Наиболее простая схема образования вещества B_i , совместимая с наблюдаемыми кинетическими закономерностями, может быть определена так:



где M , R , B — концентрации мономера, радикалов и синтезируемых молекул всех типов, которые могут разлагаться под действием элект-

тронного удара или участвовать в актах рекомбинации радикалов в качестве третьего тела; B_i — концентрация образуемого соединения i -типа. Запись актов синтеза в тримолекулярной форме (11), (12), в которых допускается возможность различных каналов диспропорционирования, основана на том, что в эксперименте наблюдалась параллельная кинетика образования сразу нескольких стабильных промежуточных соединений одного класса, например, нескольких перфторалканов C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_{10} , C_5F_{12} . Другому классу синтезируемых соединений (перфторалкенов C_nF_{2n}) соответствовала другая группа кинетических кривых с другим временем достижения максимума [36, 52]. Ступенчатый механизм синтеза типа $(R+R)_1 \rightarrow B_1 \rightarrow (R+R)_2 \rightarrow B_2 \dots$ дал бы последовательную кинетику выхода все более сложных соединений B_1, B_2, \dots в пределах каждого класса. Третья частица M или B в реакциях (11), (12) служит не только для отвода энергии рекомбинации, но и участвует в реакции, давая благодаря различным процессам диспропорционирования возможность параллельного синтеза нескольких различных молекул B_i . Естественно, что в одном индивидуальном акте реализуется лишь один канал синтеза. Вообще, тримолекулярность стадий не является необходимым требованием для получения уравнений кинетики в соответствующей эксперименту форме. Стадии (11) и (12) вполне могут быть бимолекулярными, т. е. типа $R+M \rightarrow B+R'$. Но в этом случае исчезновение радикалов также должно происходить по линейному закону. Для простоты коэффициенты рекомбинации k_1 для всех частиц, следуя данным работы [70], приняли равными. Система (10)—(13) дает кинетику первого порядка для распада мономера и образования новых веществ B при условии квазистационарности концентрации радикалов:

$$-dM/dt = k^M_0 n_e M + k_1 MR^2; \quad (14)$$

$$dR/dt = 2k^M_0 n_e M + 2k^B_0 n_e B - 2k_1 MR^2 - 2k_1 BR^2; \quad (15)$$

$$dB/dt = k_1 MR^2 - k^B_0 n_e B - k_1 BR^2. \quad (16)$$

Применяя условие квазистационарности отдельно ко всем компонентам реакции, получаем:

$$2k_1 MR^2 = 2k^M_0 n_e M; \quad (17)$$

$$2k_1 BR^2 = 2k^B_0 n_e B. \quad (18)$$

С учетом этого скоростные уравнения для M и B содержат только константы разложения веществ электронным ударом:

$$-dM/dt = 2k^M_0 n_e M; \quad (19)$$

$$dB/dt = k^M_0 n_e M - 2k^B_0 n_e B. \quad (20)$$

Однако экспериментальные кинетические кривые имеют переменный кажущийся порядок: нулевой в начале цикла и первый в конце. В работах [34, 36] ранее было найдено, что кривые хорошо (с точностью до 1%) описываются дифференциальными уравнениями вида

$$-dM/dt = k' n_e \frac{M}{M+B}; \quad (21)$$

$$dB/dt = k'' n_e \frac{M}{M+B} - k''' n_e \frac{B}{M+B}. \quad (22)$$

Уравнения (21), (22), правильно описывающие кинетические кривые, неверно отражают молекулярность ведущей стадии, и, наоборот, правильные по молекулярности уравнения (19), (20) не описывают кинетические кривые. Сравнение систем (19)—(20) и (21)—(22) показывает, что согласование уравнений (19)—(20) с экспериментом возможно, если коэффициенты скоростей разложения веществ будут обратно пропорциональны сумме концентраций участвующих в реакции веществ:

$$k^{M_0} = \frac{\text{const}_1}{M+B} \text{ и } k^{B_0} = \frac{\text{const}_2}{M+B}.$$

Полученный результат вполне аналогичен приведенной выше по работам [13, 14] зависимости удельной скорости возбуждения оптического излучения реперных актинометрических газов от давления $kn_e \sim p^{-1}$ для разряда в тетрафторметане. Структура коэффициентов скорости одинакова как для возбуждения излучения, так и для разложения молекул $k_0 = \int \sigma f v dv$, где σ — сечение соответствующего процесса. Коэффициент k_0 зависит от режима разряда, т. е. от величины тока и от давления, через функцию распределения f . Оба процесса обусловлены электронным ударом, и поэтому их коэффициенты скорости одинаковым образом отражают особенности ФР электронов по скоростям f .

Сделанные заключения о поведении ФР электронов и определяемых ей коэффициентов скоростей при изменении давления относятся не только к разным фазам одного плазмохимического цикла (формально — к разным точкам кинетической кривой), но и к разным кривым, так как наклоны всех кривых одинаковы во всех точках рассматриваемых прямолинейных участков. Из этого следует, что ФРЭ зависит не от химического состава газовой атмосферы, а от полного давления в реакторе.

Второй возможный вариант изменения режима разряда связан с изменением тока при постоянном давлении (см. рис. 4). Полученная экспериментально прямая пропорциональная зависимость скорости плазмохимических превращений от величины разрядного тока может быть записана в виде

$$-\frac{dM}{dt} = k_0 n_e M = n_e M \int_{v_n}^{\infty} \sigma f v dv = \text{const} \cdot e \cdot n_e \int_0^{\infty} f v dv = \text{const}.$$

$$\text{или} \quad \frac{M \int \sigma (f^n + f^a) v dv}{\int f^a v dv} = \text{const}.$$

Для начальных участков кинетических кривых, соответствующих какому-то определенному начальному давлению мономера M_0 , величина M может быть принята неизменной, и уравнение

$$\int \sigma (f^n + f^a) v dv = \text{const} \int f^a v dv$$

удовлетворяется в том случае, когда функция распределения f изменяется только по величине, но не по форме, одинаково для изотропной f^n и для анизотропной f^a составляющих, что по существу означает лишь изменение концентрации электронов при постоянстве их энергетического распределения. Такое изменение концентрации электронов приведет к параллельному изменению и скорости реакции, и плотности тока разряда, обеспечивая их пропорциональность. Коэффициент скорости разложения мономера остается неизменным.

Полученные здесь результаты для ТФЭ полностью совпадают с приведенными в [13, 14] зависимостями поведения ФРЭЭ от давления и тока для тетрафторметана. Согласно [14] скорость испускания фотонов возбужденными атомами аргона, рассматриваемая как мера скорости возбуждения атомов электронным ударом, без учета несущественного для нашего сравнения тушения возбуждений молекулами CF_4 , равна

$$j/h\nu = k^{Ar} n_e [Ar],$$

где n_e — концентрация электронов, а $[Ar]$ — концентрация атомов аргона в плазме. Как видно, кинетика соответствует первому порядку относительно атомов аргона — основных участников рассматриваемого процесса. В нашем случае полимеризации ТФЭ эксперимент показал нулевой кинетический порядок по мономеру M и лимитацию реакции током разряда. В соответствии с этим кинетическое уравнение для скорости убыли мономера было записано в [52]:

$$-\frac{dM}{dt} = kn_e \frac{M}{M+B} - \frac{S}{V},$$

где мономер M — такой же основной участник описываемой реакции, как аргон в (14). Заметим, что основным процессом в (14) является не плазмохимическая реакция, а возбуждение атомов аргона электронами разрядной плазмы. Отвлекаясь от отношения площади электродов к объему S/V , которое для конкретного эксперимента постоянно, и учитывая, что $(M+B)$ — это суммарная концентрация всех молекул в объеме реактора (мономера и продуктов), пропорциональная давлению, можем переписать скоростное уравнение в виде

$$-\frac{dM}{dt} = \frac{k'}{p} \cdot n_e \cdot M.$$

Получим кинетику первого порядка по основному реагенту M , но при такой записи коэффициент скорости k'/p оказался обратно пропорционален полному давлению газа, аналогично коэффициенту k^{Ar} в формуле (16) [14].

Следует заметить, что учет тушения возбужденных частиц, проведенный в работе [14], значительно сближает ее выводы с результатами настоящей статьи. Зависимость удельных скоростей возбуждения азота и аргона от давления оказывается гораздо ближе к пропорциональности, чем без учета тушения, особенно в области высоких давлений, где отношение соответствующих скоростей не зависит от давления. Пропорциональность же между k^{N_2} и k^{Ar} свидетельствует об отсутствии деформации ФРЭЭ. По нашему мнению, этот факт лишний раз демонстрирует необходимость и важность полного знания механизма возбуждения при спектроскопических исследованиях. В нашем случае роль актинометрического тела играет сам реагирующий газ, представляющий собой смесь исходного мономера и промежуточных осколочных и олигомерных продуктов. Возможность актинометрического анализа ФРЭЭ обусловлена ведущим характером первой стадии электронно-ударной активации газа в механизме полимеризации. В принципе для слежения за поведением ФРЭЭ может использоваться любой процесс, в котором наблюдаемая макроскопическая характеристика определенным и известным образом связана с электронным распределением. В случае оптической актинометрии это интенсивность излучения известных линий и полос. В рассматриваемом нами случае разряда

в ТФЭ такой характеристикой является фиксируемая экспериментально скорость убыли концентрации исходного газа-мономера или, что то же самое, скорость убыли интенсивности любой характеристической для ТФЭ ионной линии из масс-спектра.

Возможно также рассмотреть вопрос о том, какая часть электронного распределения — изотропная или анизотропная — ответственна за исследуемые реакции. Целесообразно воспользоваться выражениями для соответствующих скоростей $Mn_e \int \sigma f^a v dv$, $Mn_e \int \sigma f^a v dv$ и плотности тока $en_e \int f^a v dv$. Согласно экспериментальным результатам, скорость реакции при постоянной плотности тока не зависит от давления (см. рис. 3). В частности, скорость убыли мономера не зависит от его концентрации M . Это требует совместного выполнения равенств $Mn_e \int \sigma f^a v dv = \text{const}_1$ и $en_e \int f^a v dv = \text{const}_2$ при меняющейся концентрации M , что возможно только в том случае, когда функции распределения в обоих уравнениях различны. Следовательно, в выражение для коэффициента скорости входит изотропная функция распределения электронов f^a , которая и определяет ход реакции.

Средняя скорость хаотического движения электронов в плазме тлеющего разряда ($> 10^5$ м/с) намного превосходит дрейфовую ($\sim 10^3$ м/с), поэтому в ФР электронов плазмы преобладает изотропная компонента. В катодной области, и особенно на поверхности катода, основными носителями тока являются положительные ионы, у которых, наоборот, дрейфовая скорость ($\sim 10^3$ м/с) превосходит хаотическую тепловую ($\sim 10^2$ м/с), их ФР является преимущественно анизотропной [71]. Следовательно, катодные процессы не могут определять скорость разложения мономера, и наблюдавшиеся в эксперименте «поверхностная» кинетика и независимость скорости реакции от расстояния между электродами [36] имеют «плазменную», т. е. объемную природу. Все факты оказываются согласованы в том случае, если считать, что разложение мономера производится электронами в узкой зоне, толщина которой не зависит от длины разряда.

Расчет коэффициентов скоростей реакций

Параметры нескольких кривых, полученных в одном из опытов [36], представлены в табл. I. Условия в разрядной камере были следующими: начальное давление мономера $p_0 = 26$ Па; температура $T = 400$ К; плотность тока $j = 2,4$ А/м²; площадь электродов $S = 1,4 \cdot 10^{-4}$ м²; объем камеры $V_k = 0,5 \cdot 10^{-3}$ м³; расстояние между электродами $l = 5$ см; объем слоя реакции $V_p = 5,6 \cdot 10^{-7}$ м³. Для обработки кинетических кривых были использованы несколько модифицированные уравнения (21), (22). Необходимость модификации уравнений вызвана следующим.

1. Реакция, главным образом, идет в тонком слое (~ 4 мм) на границе между катодной областью и плазмой положительного столба. Экспериментально полученные кривые представляют собой графики превращений, замедленных постоянным газовым обменом между зоной реакции и окружающим газом. Это перемешивание, быстрое при пониженном давлении, растягивает время реакции пропорционально отношению объема камеры к объему реакции V_k/V_p . Поэтому коэффициенты, полученные непосредственно из кинетических кривых, должны быть увеличены путем умножения на фактор V_k/V_p .

2. В реакции образуется не один вторичный продукт B , а сразу несколько веществ B_i параллельно. Поэтому константа k^M_0 состоит из

нескольких парциальных констант $k^{M_i_0} = P^{B_i M} \cdot k^{M_0}$, где $P^{B_i M}$ — распределение удельной скорости образования продуктов B_i из продуктов разложения исходного вещества M .

3. По этой же причине в знаменателе следует писать не $(M+B)$, а $(M+\Sigma B_i)$. С учетом этих замечаний

$$-\frac{dM}{dt} = 2k^{M_0} n_e \frac{M}{M+\Sigma B_i} \frac{V_p}{V_k}; \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \frac{dB_i}{dt} &= \frac{P^{B_i} k^{M_0} n_e M}{M+\Sigma B_i} \frac{V_p}{V_k} - \frac{2k_0^{B_i} n_e B_i}{M+\Sigma B_i} \frac{V_p}{V_k} = \\ &= \frac{P^{B_i} k^{M_0} n_e M - 2k_0^{B_i} n_e B_i}{M+\Sigma B_i} \frac{V_p}{V_k}. \end{aligned} \quad (24)$$

Вторичные перфторалканы C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_{10} , C_5F_{12} образуются параллельно с суммарной скоростью, определяемой коэффициентом $k^{M_0} \cdot n_e$. Поэтому парциальные вклады $P^{B_i M}$ продуктов диссоциации мономера M в образование молекул B_i находятся как тангенсы углов наклона начальных участков кинетических кривых по отношению к половине крутизны кривой $M(t)$: $P^{C_2F_6} = 0,48$; $P^{C_3F_8} = 0,18$; $P^{C_4F_{10}} = 0,23$. Результаты расчета постоянных частей коэффициентов скорости реакций представлены в табл. 2. Они представляют собой константы нулевого порядка. Обычно приводимые в литературе коэффициенты имеют первый порядок, что соответствует уравнениям (19), (20). Так как эти коэффициенты изменяются в зависимости от давления, то они рассчитаны только для давления 26 Па. Их значения приведены в двух последних столбцах табл. 2.

Таблица 2

Коэффициенты скоростей образования и гибели веществ

Расчетное уравнение	$B_i = \frac{k^{i_{об}} M - k^{i_{г}} B_i}{M + \Sigma B_i} \frac{V_p}{V_k} \quad (23)$		$\dot{B}_i = (\kappa^{i_{об}} M - \kappa^{i_{г}} B_i) \frac{V_p}{V_k} \quad (20)$	
Вещество	$k^{i_{об}}, 10^{21} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$	$k^{i_{г}}, 10^{21} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$	$\kappa^{i_{об}}, \text{ с}^{-1}$	$\kappa^{i_{г}}, \text{ с}^{-1}$
C_2F_4	—	$23,6 \pm 5$	—	$5,1 \pm 1,1$
C_3F_6	$12,4 \pm 0,4$	$7,9 \pm 2$	$2,67 \pm 0,17$	$1,7 \pm 0,4$
C_3F_8	$4,6 \pm 0,8$	$2,8 \pm 0,8$	$0,99 \pm 0,17$	$0,6 \pm 0,17$
C_4F_{10}	$8 \pm 2,1$	$4,8 \pm 0,7$	$1,72 \pm 0,26$	$1,03 \pm 0,15$
Тип коэффициента	Константа О-порядка при всех режимах		Переменный, p^{-1} , 1 порядка. Расчет для $p_0 \approx 26$ Па	

Сокращенные обозначения коэффициентов:

$$\begin{aligned} k^{i_{об}} &= P_M^{B_i} k^{M_0} \cdot n_e; & \kappa^{i_{об}} &= \frac{k^{i_{об}}}{M + \Sigma B_i}; \\ k^{i_{г}} &= k_0^{B_i} \cdot n_e. \end{aligned}$$

Из вышеизложенного можно сделать следующие выводы.

1. Набор кинетических кривых, полученных в непроточной системе, дает для каждого момента времени сведения о сложившемся к этому

моменту газовом составе и скоосях изменения концентраций, т. е. ту же самую информацию, которая может быть получена в системе с протокм газовой смеси аналогичного состава. В этом случае проточные и непроточные системы полностью эквивалентны.

2. Следствие того, что закономерности ведущей стадии электронной активации отражаются в кинетике поведения всех химических компонент плазмы известным образом, оказывается возможным осуществить контроль поведения коэффициента скорости ведущей стадии k_{0ne} , подобный актинометрическому, но основанный только на анализе кинетических кривых участвующих в реакции веществ.

3. По всем основным информационным свойствам кинетические кривые беспроточных систем эквивалентны кинетическим кривым (пространственным распределениям концентрации) проточных, что делает оба типа систем кинетически полностью равноправными.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Словецкий Д. И.* Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980. 316 с.
2. *Müller L. L.* Organic Plasma Chemistry//Accounts Chem. Res. 1983. V. 16. № 6. P. 189—194.
3. *Кравченко Ю. С., Осадчук В. С., Словецкий Д. И., Таранов С. В.* Кинетика образования и гибели атомов и молекул хлора, хлоруглеродных радикалов в тлеющем разряде//Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 6. С. 539—544.
4. *Саксонский В. А., Щуков А. Н., Потапов В. К.* Особенности кинетики осаждения полимерных пленок в импульсном ВЧ разряде//Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 1. С. 137—140.
5. *Саксонский В. А., Щуров А. Н., Черняева Г. А., Потапов В. К.* Кинетика образования мелкодисперсной фазы в тлеющем разряде//Химическая физика. 1986. Т. 5. № 11. С. 1549—1554.
6. *Словецкий Д. И., Дерюгин А. А.* ФРЭЭ и взаимодействие электронов с многоатомными фторсодержащими газами//Химия плазмы. Вып. 13. М.: Энергоатомиздат. 1987. С. 240—277.
7. *Иванов Ю. А., Солдатова И. В., Эпштейн И. Л.* Численное моделирование кинетики превращения метана в тлеющем разряде//Химия высоких энергий. 1985. Т. 19. № 5. С. 465—470.
8. *Александров Д. Е.* Модель газозафазных процессов в СВЧ разряде пониженного давления $O_2/SiCl_4/SF_6$ при осаждении слоев//Дис... канд. физ.-мат. наук. М.: ИОФ АН СССР, 1987.
9. *Иванов Ю. А., Лебедев Ю. А., Полак Л. С.* Методы контактной диагностики в неравновесной плазмохимии. М.: Наука, 1981. С. 142.
10. *Kay E.* Recent Progress in Fluorocarbon and Hydrocarbon Plasma Chemistry//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1980. V. 21. № 2. P. 64—76.
11. *Toshitana K., Nishida M., Harima H., Urano Y.* Diagnostics and Modelling of a Methane Plasma Used in the CVD of Amorphous Carbon Films//J. Phys. D. Appl. Phys. 1984. V. 17. № 8. P. 1727—1742.
12. *Lergon H. G., Venugopalan M.* Mass spectrometer — wall probe diagnostics of Ar discharges containing SF_6 and/or O_2 : reactive ions in etching plasmas//Plasma Chem. Plasma. Proc. 1984. V. 4. № 2. P. 107—118.
13. *Виноградов Г. К., Словецкий Д. И., Федосеева Т. В.* Экспериментальное исследование параметров плазмы тлеющего разряда в тетрафторметане//Теплофизика высоких температур. 1983. Т. 21. № 6. С. 1083—1090.
14. *Словецкий Д. И.* Механизмы химических реакций в неравновесной фторсодержащей плазме//Химия плазмы. Вып. 10. М.: Энергоатомиздат, С. 108—146.
15. *Полак Л. С., Словецкий Д. И., Федосеева Т. В.* Релаксационные исследования механизмов возбуждения частиц в тлеющем разряде в углекислом газе и его смеси с аргоном//Теплофизика высоких температур. 1981. Т. 19. № 6. С. 1135—1143.
16. *Agostino R., Benedictis S., Cramarossa F.* RF Plasma Decomposition of $CF_4-C_2F_4$ Mixtures during Silicon Etching or Fluoropolymer Deposition//Plasma Chem. Plasma Proc. 1984. V. 4. № 1. P. 1—14.
17. *Smolinski G., Flamm D. L.* The Plasma Oxidation of CF_3 in a Tubular Alumina Fast Flow Reactor//J. Appl. Phys. 1979. V. 50. N 7. P. 4982—4987.

18. *Виноградов Г. К., Иманбаев Г. Ж., Словецкий Д. И.* Особенности кинетики полимеризации перфторциклобутана в ВЧ разряде//Химия высоких энергий. 1985. Т. 19. № 5. С. 455—460.
19. *Gross E. W., Deutsch H., Sabadil H.* Untersuchungen an Polymerisierenden Plasmen der Benzol—Edelgas Blimentladung//Beitr. Plasma Phys. 1975. B. 15. N 4. S. 191—203.
20. *Виноградов Г. К.* Плазменная полимеризация//Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. № 3. С. 195—214.
21. *Agostino R., Cramarossa F., et al.* On the Use of Actinometric Emission Spectroscopy in SF₆—O₂ Discharges//Plasma Chem. Plasma Proc. 1985. V. 5. N 3. P. 239—253.
22. *Grebowicz J., Pakula T., Wrobel A. M., Kruszewski M.* Electron Microscopy Studies of Plasma Polymerized Organosilicon Thin Films//Thin Solid Films. 1980. V. 65. N 3. P. 351—359.
23. *Castonguay J., Theoret A.* Proprietes Electriques de Minces Films de Polymeres Formes dans une Decharge RF a Partir de Monomeres Organiques Semi—Conducteurs//Thin Solid Films. 1980. V. 69. N 1. P. 85—97.
24. *Varshney S. K., Beaty C. L.* Formation of a Silicon Carbide and Nitride by Vapor—Phase reaction//Ceram. Eng. Sci. Proc. 1982. V. 3. N 9—10. P. 555—564.
25. *Wrobel A. M., Wertheimer M. R., Dib J., Schreiber H. P.* Polymerization of Organosilicones in Microwave Discharges//J. Macromol. Sci. A: Chem. 1980. V. A 14. N 3. P. 321—337.
26. *Kay E., Levenson L. L., James W. J., Auerbach R. A.* Organotin polymers Formed by Glow Discharge Polymerization//J. Phys. Chem. 1980. V. 84. N 12. P. 1365—1368.
27. *Selwyn G. S., Kay E.* Spatially Resolved Optical Emission Studies of Fluorocarbon RF Plasma through the Use of UV Transmitting Optical Fibers//Plasma Chem. Plasma Proc. 1985. V. 5. N 2. P. 183—199.
28. *Barnes R. M.* Inductive Coupled Plasma Spectroscopy//Proc. 6th Int. Symp. Plasma Chem. Montreal: McGill University, 1983. V. 2. P. 419—424.
29. *Мигаичева Л. А., Немцева Н. Г., Пржонский А. М.* Масс-спектрометрическое исследование продольного распределения компонентов плазменного потока на поверхность в смесях инертных газов с метаном//Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. № 4. С. 358—361.
30. *Немцева Н. Г., Пржонский А. М.* Состав ионного потока на полимерную пленку, образующуюся при разряде//Химия высоких энергий. 1983. Т. 17. № 3. С. 279—281.
31. *Breilbarth F.-W., Tiller H. J., Reinhardt W.* Plasma Chemical Reactions in Weakly Decomposed CCL₄//Plasma Chem. Plasma Proc. 1985. V. 5. N 4. P. 293—316.
32. *Паркин А. А.* Исследование процесса плазмохимической полимеризации и разработка методов направленного формирования диэлектрических структур//Дис. ... канд. техн. наук. Киев: Институт кибернетики АН УССР, 1982. 206 с.
33. *Иванов С. И.* Масс-спектрометрическое исследование полимеризации ТФЭ в ВЧ разряде//Химия высоких энергий. 1979. Т. 13. № 1. С. 70—74.
34. *Зынь В. И., Опарин В. Б., Потапов В. К.* и др. Масс-спектрометрическое исследование кинетики газоразрядных химических реакций в ТФЭ//Химия высоких энергий. 1985. Т. 19. № 4. С. 374—378.
35. *Зынь В. И., Паркин А. А.* Масс-спектрометрическое исследование плазмохимической полимеризации стирола//3-й Всесоюз. симп. «Плазмохимия-79»: Тез. докл. М.: ИХХС АН СССР, 1979. С. 185—187.
36. *Опарин В. Б.* Кинетика полимеризации ТФЭ и ГФБ в НЧ тлеющем разряде//Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова. С. 39.
37. *Mach R., Drost H.* Kinetics of the Methane Conversion in a Glow Discharge up to Chemical Equilibrium//Proc. 6th Int. Symp. Plasma Chem. Montreal: McGill Univ., 1983. V. 2. P. 412—417.
38. *Щуров А. Н., Николаев В. И., Колотыркин В. М.* и др. Заряд дисперсных полимерных частиц в тлеющем разряде//Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 4. С. 930—934.
39. *Виноградов Г. К., Иманбаев Г. Ж., Полак Л. С., Словецкий Д. И.* Экспериментальное исследование образования полимерных пленок в неравновесной фторуглеродной плазме//Химия высоких энергий. 1983. Т. 17. № 4. С. 372—377.
40. *Зынь В. И., Паркин А. А., Штеренберг А. М.* Влияние гравитации на формирование полимерной пленки в тлеющем разряде//Химия высоких энергий. 1983. Т. 17 № 3. С. 280—282.
41. *Зынь В. И.* Седиментационные эффекты при газоразрядной полимеризации//Хим. физика. 1982. Т. 1. № 12. С. 1674—1680.
42. *Gousbet A. A.* Review of Measurement of Particle Velocities and Diameters by Laser Techniques, with Emphasis on Thermal Plasma//Plasma Chem. Plasma Proc. 1985. V. 5. N 2. P. 91—117.
43. *Celenti D., Benenson D. M.* Measurements of Velocity Within a Fully Developed Plasma//Proc. 6th Int. Symp. Plasma Chem. Montreal: McGill Univ., 1983. N 1. P. 126—131.

44. *Гаранин Г. Г., Иванов Ю. А., Тимакин В. Н.* Исследование роли макрочастиц в процессе плазмохимической полимеризации//Химия высоких энергий. 1981. Т. 15. № 3. С. 183—184.
45. *Зынь В. И., Потапов В. К., Тузов Л. С., Штеренберг А. М.* Образование, движение и конденсация кремнийорганических полимерных аэрозолей в тлеющем разряде//Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. № 6. С. 541—547.
46. *Саксонский В. А.* Кинетика полимеризации ряда углеводов в ВЧ-разряде низкого давления//Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1985. 24 с.
47. *Тузов Л. С., Штеренберг А. М., Жуланов Ю. В.* Экспериментальные основы изучения процесса образования макрочастиц в тлеющем разряде//Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 3. С. 856—858.
48. *Полак Л. С.* Неравновесная химическая кинетика и ее применение. М.: Наука, 1979. С. 70.
49. *Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. С. 23.
50. *Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.* Курс химической кинетики. М.: Высш. школа, 1969. С. 190.
51. *Райзер Ю. П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 592 с.
52. *Зынь В. И., Опарин В. Б., Потапов В. К.* Кинетическая массспектрометрия начальных стадий полимеризации ТФЭ в тлеющем разряде//Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 1. С. 75—80.
53. *Brewer A. K., Westhaver J. W.* Chemical Action in the Glow Discharge. 2. Further Investigation of the Synthesis of Ammonia//J. Phys. Chem. 1930. V. 34. N 1. P. 153—164.
54. *Brewer A. K., Kuech P. D.* Chemical Action in the Glow Discharge. 7. The Dissociation and Oxidation of Methane//J. Phys. Chem. 1931. V. 35. N 10. P. 1293—1302.
55. *Штеренберг А. М.* Кинетика объемной полимеризации силосанов и силазанов в НЧ тлеющем разряде//Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1986. 154 с.
56. *Гильман А. Б.* и др. О полимеризации некоторых полифторированных ароматических соединений в тлеющем разряде//Высокомолекулярные соединения. 1982. Т. 23А. № 1. С. 155—160.
57. *Ткачук Б. В., Марусий Н. Я., Лаурс Е. П.* и др. Тонкие пленки политетрафторэтилена//Электронная техника. Сер. 7. 1974. Вып. 6. С. 77—78.
58. *Тузов Л. С.* и др. Образование полимерных пленок из толуола на поверхности металла под действием тлеющего разряда переменного тока//Высокомолекулярные соединения. 1967. Т. 94. № 11. С. 2414—2421.
59. *Колотыркин В. М., Бутаев А. К., Цанук А. К., Туницкий Н. Н.* Получение тонких пленок из бис-(метилаллил)-бис(диметил)-циклотетрасилоксана методом электронной бомбардировки//Химия высоких энергий. 1969. Т. 3. № 1. С. 71—73.
60. *Bruno G., Capezzuto P., et al.* Deposition Mechanism in (CD) Si:H, Cl Film Preparation: Kinetic Evidences//Escampig. 84: 7th Eur. Sec. Conf. Atom. and Mol. Phys. Ioniz. Gases. Bari. 1984. P. 105—106.
61. *Kirov K. L., et al.* Plasma Deposition of Si₃N₄ Layers//Thin Solid Films. 1980. V. 71. N 1. P. 9—11.
62. Физика тонких пленок/Под ред. Г. Хасса. Т. 3. М.: Мир, 1968.
63. *Ткачук Б. В., Колотыркин В. М.* Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М.: Химия, 1977. 233 с.
64. *Ясуда Х.* Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988. 376 с.
65. *Clark D. T., Shuttleworth D.* Plasma polymerization. 2. An ESCA Investigation of Polymers Synthesized by Excitation of Inductively Coupled RF Plasma in Perfluorobenzene and Perfluorohexane//J. Polym. Sci.: Polym. Chem. 1980. V. 18. N 1. P. 27—46.
66. *Yasuda H., Morosoff N.* Plasma Polymerization of TFE. 1. Inductive RF Discharge//J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. N 4. P. 1003—1011.
67. *Мак Таггарт Ф.* Плазмохимические реакции в электрических разрядах. М.: Атомиздат, 1972. С. 41.
68. *Иманбаев Г. Ж.* Кинетика плазмохимической полимеризации перфтордициклобутана//Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1988. 22 с.
69. *Зынь В. И., Опарин В. Б., Потапов В. К., Тузов Л. С.* Пространственное распределение скоростей полимеризационных процессов в реакторе тлеющего разряда с ТФЭ//Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 3. С. 276—281.
70. *Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ениколопан Н. С.* Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978. С. 47.
71. *Русанов В. Д., Фридман А. А.* Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984. С. 31.