

## ПРОБЛЕМЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ГАЗ-ЖИДКОСТЬ

*Аннотация. В данной работе рассмотрено моделирование плазмохимических процессов в системе газ-жидкость.*

*Ключевые слова: неравновесная плазма пониженного давления, биполярный электрод, заряженные частицы, плазмохимическая обработка жидкости, многоатомное моделирование.*

### Введение

В настоящее время газоразрядные источники плазмы используются во множестве приложений: в гетерофазных и гомофазных плазмохимических реакторах, в источниках света. Параметры плазмы в этих устройствах изменяются в широких пределах (плотности заряженных частиц от  $10^7$  до  $10^{15}$  см<sup>-3</sup>, давления газа от  $10^{-4}$  Тор до атмосферного, в качестве рабочего вещества используются инертные, молекулярные газы и их смеси).

Взаимодействие газового разряда с растворами может быть организовано несколькими существенно различающимися способами [1]:

1. Импульсный пробой жидкой фазы.
2. Контактующий с жидкостью разряд между расположенными в газовой фазе электродами.
3. Стационарный или квазистационарный разряд, в котором роль одного или обоих электродов выполняет раствор электролита.

В спектре излучения плазмы разряда с жидкостными электродами при всех условиях наблюдаются линии атомов водорода серии Бальмера, полосы радикалов ОН', молекулярного азота и NO (при использовании воздуха в качестве исходного плазмообразующего газа). При использовании растворов солей в спектре излучения появляются линии атомов соответствующих металлов. Плазма разряда не-

однородна в осевом направлении. Компонентный состав плазмы у катода и анода сильно различен.

Наиболее интересным для нас является именно третий способ при котором ток разряда проходит через электролит, что существенно меняет свойства границы раздела фаз плазма - жидкость. При этом плазма может создаваться в исходном плазмообразующем газе, содержащем пары растворителя или в паровой оболочке, возникающей внутри жидкой фазы вследствие перегретой неустойчивости.

Физические свойства границы плазма-раствор и характер активации химических процессов в растворе в сильной степени зависят от полярности электрода, расположенного в газовой фазе. В случае электролитного катода падение потенциала у поверхности раствора выше и более эффективно протекают окислительные процессы.

### Постановка проблемы

При рассмотрении плазмохимических процессов, протекающих в системе газ-жидкость, возникает ряд трудностей, из-за необходимости рассматривать все процессы, протекающие в ней комплексно.

Прежде всего, это касается использования поверхности жидкости как биполярного электрода, поверхность которого контактирует со столбом плазмы. В данном случае плазма является инструментом обработки жидкой среды, которая в свою очередь является источником заряженных частиц, способствующих ионизации разряженного газа, и образованию плазменного разряда.

### Анализ исследований и публикаций

В работе Дивина [2] представлено уравнение для плазмы в многомерно-неоднородной системе, где силовые линии электромагнитного поля и траектории ионов не совпадают друг с другом. Плотность ионов в точке наблюдения  $u_0$  может быть представлена в виде

$$n(u_0) = \int_L du_s n_e(u_s) v_i F((u_s, u_0)), \quad (1)$$

где интегрирование идет по кривой L, такой, что траектории ионов рожденных в точках этой кривой проходят через точку наблюдения. Для расчета  $F((u_s, u_0))$ , кроме величин определенных Ленгмюром и Тонксом, необходимо определить скорость разбегания траекторий ионов при их движении. Итоговый вид одной из простейших форм уравнения плазмы и слоя в цилиндрических координатах  $r, \theta$

( $\eta = e\varphi/kT_e$  – безразмерный потенциал,  $V_S$  – ионно-звуковая скорость,  $\nu_i$  – частота ионизации).

$$\exp(-\eta(r))r_{De}^2\Delta\eta = 1 - \frac{\nu_i}{\sqrt{2}V_S} \int_0^r e^{\left(\eta(r_S, \theta) - \eta(r, \theta)\right)} \frac{r_S}{r} \frac{dr_S}{\sqrt{\left(\eta(r_S, \theta) - \eta(r, \theta)\right)}} \times$$

$$\times \left( 1 + \int_{r_S}^r \frac{dr'}{2\sqrt{\eta(r_S, \theta) - \eta(r', \theta)}} \int_{r_S}^{r'} \frac{dr''}{\sqrt{\eta(r_S, \theta) - \eta(r'', \theta)}} \left( \frac{\partial\eta}{r_S\partial\theta} \frac{\partial\eta}{r''\partial\theta} + \frac{\partial^2\eta}{r_S r'' \partial\theta^2} \right) \right) \quad (2)$$

Данное уравнение может быть основой для расчета пространственных характеристик плазмы положительного столба в режиме свободного пробега ионов при произвольной форме границы положительного столба разряда [3].

Процессы, приводящие к образованию заряженных частиц в жидкости, преимущественно протекают благодаря наличию электрода, погруженного в раствор. Обычно, в этом качестве выступает катод. Основным показателем, позволяющим оценить количество заряженных частиц, переданных от электрода в жидкость, является плотность тока.

Механизм, представленный в виде совокупности реакций различных порядков, описывает химические процессы, протекающие в растворе.

В общем виде, упрощенное уравнение, которое позволяет учитывать большинство процессов, протекающих при плазмохимической обработке, предложенное нами в работах [4-6], позволяет достаточно точно определить кинетические изменения в жидкой среде в процессе обработки. Уравнения (1)-(2) позволяют уточнить количественные характеристики плазмохимических выходов, в зависимости от пространственных характеристик разряда.

Вместе с тем при решении систем из 16 и более дифференциальных уравнений с большим разбросом коэффициентов при переменных (для водного раствора от  $10^{-5}$  до  $10^{18}$ ), математический аппарат достаточно ограничен. Широко известные методы Адамса, Гира и производные от них [7-8] достаточно точны на определенном, достаточно большом промежутке, но при длительных расчетах возможно накопление ошибок.

Принимая во внимание, что при проведении численного эксперимента, обычно, в связи с развитием возможностей вычислительной техники, предшествующего лабораторным исследованиям, достаточно

определить возможность и направление процесса, а также способы управления им. Для этого достаточно провести расчеты не на макро-, а на уровне взаимодействия кластеров и частиц. Используя методы многомасштабного моделирования [9,10] можно рассмотреть систему как совокупность взаимодействующих между собой частиц.

В настоящее время в компьютерном моделировании многоатомных систем и процессов используются в основном следующие подходы [11-15]:

1) метод классических (эмпирических) потенциалов В этом подходе полагается, что взаимодействие атомов может быть описано заданием некоего потенциала (в простейших случаях — парного), являющегося функцией межатомного расстояния и углов межатомных связей. Потенциалы взаимодействия задаются в виде простых аналитических формул с использованием численных параметров, значения которых берутся либо из эксперимента, либо из квантово-механических расчетов. Наиболее известные из них - потенциал Морзе и потенциал Леннарда-Джонса;

полуэмпирический подход. Полуэмпирические методы развивались для решения задач квантовой химии и поэтому реализованы, обычно, в кластерном варианте;

неэмпирический подход (моделирование из первых принципов). Применяемые вместе с теорией функционала плотности, нормосохраняющие псевдопотенциалы дают возможность проводить вычисления полной энергии сложных многоатомных систем для многих элементов периодической таблицы;

Квантовый метод Монте-Карло [12], который заключается в том, что методом Монте-Карло (с использованием статистического интегрирования) решаются квантово-механические уравнения, находятся волновые функции и электронные энергии. При этом получаются результаты, зачастую более точные, чем с помощью стандартных методов. Кроме этого, его алгоритм хорошо распараллеливается и пригоден для вычислений на многопроцессорных суперкомпьютерах.

### **Цель работы**

Целью данной работы является поиск и анализ методов, позволяющих получать как качественные, так и количественные характеристики процесса плазмохимической обработки жидких сред.

**Основная часть**

Принимая во внимание, что не один из методов и подходов не позволяет при компьютерном моделировании многоатомных систем и процессов работать сразу с большим количеством частиц (молекул, атомов, кластеров и т.п.), обычно 1000-5000 максимум, то естественно, пока с помощью данных методов возможно получение только качественных характеристик процесса. Использование программных продуктов реализующих методы и подходы для многоатомных систем, например, пакеты семейства Gaussian [16], пакет GAMESS [17], пакета SageMD2[18]. С помощью последнего можно моделировать свойства различных материалов при постоянной температуре и/или давлении, вычислять функцию радиального распределения атомов (RDF) и среднеквадратичное смещение атомов (MSD) для вычисления коэффициента диффузии. Программа позволяет использовать различные граничные условия, например: периодические граничные условия, свободную поверхность, подвижную стенку. Для моделирования материалов с ковалентными химическими связями в программу интегрирован алгоритм уравнивания зарядов (QEq). Для расчета межатомного силового поля на основе методов *ab initio* в SageMD2 реализована возможность его сопряжения с коммерческими квантово – химическими кодами. Пакет SageMD2 включает модули, которые взаимодействуют с наиболее известными квантово-механическими программами такими как Abinit, Gaussian, и при этом используя стандартные форматы ввода/вывода результатов вычисления межатомных сил в этих программах. [18].

Однако, среди всего многообразия существующих программных пакетов, нет таких программных продуктов, с помощью которых можно достаточно полно моделировать процесс плазмохимической обработки жидкости на многомолекулярном уровне. В настоящее время достаточно полно можно отследить только поведение кластеров в жидкости и то, в достаточно упрощенном варианте [19-20].

Таким образом, возникает необходимость в разработке новых методик, позволяющих моделировать взаимодействие плазмы и жидкости, появлении новых пакетов прикладных программ или расширения возможностей уже имеющихся. Необходимость учитывать как можно большее число атомов в системе, в дальнейшем предполагает или увеличение вычислительных мощностей многопроцессорных сис-

тем на основе суперкомпьютеров, либо появления иных инструментов моделирования.

### Висновки

На основе проведенного анализа существующих методик и программных средств можно утверждать, что количественных характеристики процесса, касающиеся изменения концентраций большого количества частиц, преимущественно следует рассчитывать на основе кинетических параметров и механизма химических реакций и тому подобных методов. Многоатомное моделирование пока позволяет провести только качественный анализ вероятного поведения частиц в системе. Однако, несмотря на данные, достаточно существенные недостатки применение методов многоатомного моделирования помогает значительно сократить время и материалы, необходимые для экспериментальных исследований.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Растворы и плазма, Наука в России, №5(107), 1998, с. 11-13.
2. Двинин С. А. Развитие моделей газовых разрядов в постоянных, высокочастотных и сверхвысокочастотных электрических полях : диссертация доктора физико-математических наук : 01.04.08 / Двинин Сергей Александрович; [МГУ].- Москва, 2009.- 369 с
3. Берлин Е.В., Двинин С.А., Михеев В.В. и др. Двумерные распределения плотности плазмы в газовом разряде низкого давления. – Физика плазмы, 2004, №12, с.1043–1051.
4. Сергеева О.В., Пивоваров А.А., Дубовик Т.Н. Пример решения прямой кинетической задачи моделирования процесса превращений в дистиллированной воде под действием контактной неравновесной плазмы // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – №5.– С. 161-166.
5. Сергеева О.В., Пивоваров А.А., Овчаренко О.В. Пример решения прямой задачи химической кинетики с использованием средств Mathcad Professional // Вопросы химии и химической технологи. –2009. – №5. – С. 166-170.
6. Сергеева О.В., Пивоваров А.А., Фролова Л.А., Дубовик Т.Н. Моделирование процесса плазмохимической обработки газ-жидкость // Системні технології. – 2012. – №4. – С. 11-17.
7. Димитров В.И. Простая кинетика. Новосибирск, 1982.- 438с.
8. Артамонов А.Г., Володин В.М., Авдеев В.Г. Математическое моделирование и оптимизация плазмохимических процессов.- М.: Химия, 1989.- 224с.

9. Шахнов В.А., Панфилов Ю.В., Власов А.П. [и др.]. Наноразмерные структуры: классификация, формирование и исследование. –М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. – 100 с.
10. Власов, А. И., Назаров А.В. Основы моделирования микро- и наносистем. - М. : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. - 142 с.
11. Beckstedte M., Kley A., Neugebauer J., Scheffler M. Density functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics. // *Comp. Phys. Commun.* 1997. V. 107. P. 187-205.
12. A. Baldereschi. Mean-value point in the Brillouin zone, *Phys. Rev. B* 7 (1973) 5212-5215.
13. M. Fuchs, M. Scheffler. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. *Computer Physics Communications*, 1999, 119, p. 67-98.
14. W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs and G. Rajagopal. Quantum Monte Carlo simulations of solids. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 73, No. 1, January 2001 33-83.
15. Комаров В.П., Жеренкова Л.В, Халатур П.Г., Хохлов А.Р. Самосборка металлоорганического наноагрегата на основе электростатического взаимодействия молекулы днк и поляризованных в ее поле наночастиц золота // *Российские нанотехнологии*. – 2007. – Т. 2, № 7–8. – С. 92–98.
16. <http://www.lrz.de/services/software/chemie/gaussian/>
17. <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/>
18. <http://www.nanonewsnet.ru/articles/2009/rossiiskii-paket-dinamicheskogo-nanomasshtabnogo-modelirovaniya-sagemd2>
19. I. M. B. Nielsen, E. T. Seidl, C. L. Janssen, “Accurate structures and binding energies for small water clusters: The water trimer” *J. Chem. Phys.* 1999, v 110, p. 9435.
20. АЛЕХИН А. П. Исследование геометрических и динамических свойств самоподобных кластеров, Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, 01.04.02 – теоретическая физика Казань – 2012, -20с.]