

РЕКОМБИНАЦИЯ В НЕИДЕАЛЬНОЙ ИОННОЙ ПЛАЗМЕ ПОСЛЕСВЕЧЕНИЯ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА

А.В. Ланкин^{1,2}, Г.Э. Норман^{1,2}, Р.Х. Амиров¹

¹Объединённый институт высоких температур Российской академии наук,
Москва, 125412, Ижорская ул., 13 стр. 2

²Московский физико-технический институт (ГУ)
Московская область, 141700, г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9

Аннотация

Рассматриваются особенности рекомбинации в ионной плазме послесвечения газового разряда в среде фтора и элегаза. Дано теоретическое объяснение снижения скорости рекомбинации плазмы в таких средах по мере повышения степени их неидеальности. Показано, что в случае плазмы послесвечения разряда в среде фтора процесс рекомбинации носит двухстадийный характер с промежуточным образованием неустойчивых рыхлых ионных пар ион-молекулярными кластерами, тогда как в среде элегаза процесс образования таких пар не оказывает существенного влияния на скорость рекомбинации.

RECOMBINATION IN STRONGLY COUPLED ION PLASMA OF THE GAS DISCHARGE AFTERGLOW

A.V. Lankin^{1,2}, G.E. Norman^{1,2}, R.Kh. Amirov¹

¹Joint Institute for High Temperatures of RAS, Russia, Moscow, 125412

²Moscow Institute of Physics and Technology, Russia, Moscow Region, Dolgoprudny, 141700

We study the characteristics of ion recombination in an afterglow plasma gas discharge in the environment of fluorine and sulfur hexafluoride. It was a theoretical explanation to reduce the rate of recombination of the plasma in such media as to increase their non-ideality. It is shown that in the case of a plasma discharge afterglow in the environment of the fluorine recombination process is a two-step nature of the intermediate formation of unstable loose ion pairs whereas in the medium sulfur hexafluoride process of formation of such pairs does not significantly affect the recombination rate.

1. ВВЕДЕНИЕ

Описание электрического разряда в газовых средах представляет собой важную задачу для целого ряда практических применений. Так, газовый разряд во фторсодержащих смесях может служить способом инициирования реакции в химических лазерах [1], а среды на основе элегаза находят широкое применение в высоковольтном оборудовании. На стадии распада плазмы разряда в таких средах может образовываться сильнонеидеальная ионная плазма [2], для описания которой требуется детальное понимание протекания элементарных процессов в ней, в частности особенностей протекания процесса рекомбинации.

Столкновительная рекомбинация является одним из важнейших процессов в плазме, который должен учитываться при описании состава, кинетики химических процессов и гидродинамики плазмы, особенно в случае быстропротекающих сильнонеравновесных процессов. В случае разреженной идеальной плазмы процесс рекомбинации хорошо изучен и определяется трёхчастичными столкновениями пары заряженных частиц с третьей, заряженной или нейтральной [3–5]. Однако в случае сильнонеидеальной плазмы такое приближение уже не работает, и процесс рекомбинации определяется не тройными столкновениями, а взаимодействием частиц с коллективным микрополем плазмы [6–8]. В этом случае в невырожденной электрон-ионной плазме, из-за формирования зоны много-

частичных флуктуаций, разделяющей области парных состояний и свободных электронов, происходит сильное снижение скорости рекомбинации [7, 8].

Совершенно очевидно, что данный эффект не является характерной особенностью исключительно электронно-ионной плазмы, а должно быть присуще любой системе заряженных частиц. Однако в случае ионной плазмы описание процесса рекомбинации осложняется тем, что практически всегда она имеет существенную концентрацию нейтральных молекул, что с одной стороны сильно увеличивает значение ион-молекулярных столкновений, а с другой ведёт к возможности формирования ион-молекулярных кластеров [9], что может оказать существенное влияние на механизм и кинетику рекомбинации в ней.

2. РЕКОМБИНАЦИЯ В НЕИДЕАЛЬНОЙ ИОННОЙ ПЛАЗМЕ

2.1. Срок представления и комплектность

Учёт формирования зоны многочастичных флуктуаций, разделяющей области свободных заряженных частиц и парных состояний приводит к существенному изменению характера зависимости скорости рекомбинации V от неидеальности в сильнонеидеальной плазме по сравнению со слабонеидеальной [7,8] и, в случае однозарядной электрон-ионной плазмы, приводит к зависимости в виде:

$$V = k(\Gamma, T) n_i n_e^2$$

$$k(\Gamma, T) = \begin{cases} k_0(T) & \text{при } \Gamma < 0.488 \\ \beta \cdot k_0(T) e^{-A\Gamma} & \text{при } \Gamma > 0.488 \end{cases} \quad (1)$$

$$k_0(T) = C \cdot e^{10} m_e^{-1/2} \cdot T^{-9/2},$$

где $k_0(T)$ – константа скорости рекомбинации в пределе идеальной плазмы; e – заряд электрона; m_e – масса электрона, T – температура плазмы, n_i, n_e – концентрация ионов и электронов соответственно; $\Gamma = (4\pi n_e/3)^{1/3} (e^2/kT)$ – параметр неидеальности, фактор $A = 4.5$, коэффициент $C = 1.4$, а параметр β определяется из условия непрерывности зависимости скорости рекомбинации от параметра неидеальности, в данном случае $\beta = 9$.

В ионной плазме, где концентрация нейтральных молекул сильно превышает концентрацию ионов, процесс трёхчастичной рекомбинации определяется ион-молекулярными столкновениями, что в пределе малых значений параметра неидеальности даёт соотношение [4,5]

$$V = k_0(P, T) n_+ n_- n_a, \quad (2)$$

где n_+, n_- – концентрация положительных и отрицательных ионов соответственно; n_a – концентрация нейтральных молекул; $k_0(P, T)$ – константа скорости процесса рекомбинации, которая в пределе идеальной плазмы зависит только от давления нейтрального газа и температуры, но не от концентрации заряженных частиц. При переходе от идеальной к неидеальной среде в ионной плазме, так же, как в электронно-ионной, должен начать действовать фактор, обусловленный формированием зоны многочастичных флуктуаций. В этом случае соотношение для зависимости константы скорости рекомбинации в ионной плазме можно получить путём обобщения соотношения (1) с учётом (2) в форме

$$k'(P, T, \Gamma) = \begin{cases} k_0(P, T) & \text{при } \Gamma < \Gamma_0 \\ \beta \cdot k_0(P, T) \cdot e^{-A\Gamma} & \text{при } \Gamma > \Gamma_0 \end{cases} \quad (3)$$

где Γ_0 – величина параметра неидеальности плазмы при котором происходит смена механизма рекомбинации в ней.

Результат применения такой модели к описанию данных эксперимента [2, 10] для процесса рекомбинации в послесвечении газового разряда в элегазе представлен на рис. 1. При этом параметр A был выбран как $A = 6.75$, а $\Gamma_0 = 0.33$, исходя из них параметр β определяется как $\beta = 9$, т.е. оказался той же величиной, что и в электронно-ионной плазме. Видно, что при таком выборе параметров модели удаётся достичь очень хорошего согласия с экспериментальными данными.

Отметим, что в случае трехкомпонентной ионной плазмы, включающей положительные и отрицательные ионы, а также нейтральные молекулы, значения параметров A оказались существенно больше, а Γ_0 меньше, чем в случае двухкомпонентной электронно-ионной плазмы. Данное явление может быть связано с дестабилизацией парных связанных состояний с малой энергией

связи вследствие столкновений с молекулами нейтральной компоненты среды и связанным с этим увеличением ширины зоны многочастичных флуктуаций.

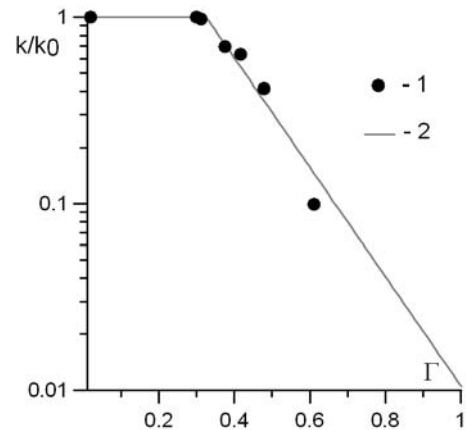


Рис.1. Отношение константы скорости рекомбинации в плазме послесвечения разряда в SF₆ к константе скорости рекомбинации в пределе идеальной плазмы. 1 – данные эксперимента [2, 10], 2 – модель (3)

3. ВЛИЯНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ

Если в случае плазмы послесвечения газового разряда в элегазе модель (3) позволяет дать удовлетворительное объяснение данных эксперимента, то в случае плазмы послесвечения разряда во фторе [2, 11] это не удаётся. На рис. 2 видно, что в данном случае отклонение константы скорости рекомбинации от её величины в пределе идеальной плазмы наблюдается не только в области сильнонеидеальной плазмы, но и при низких значениях параметра неидеальности, что не позволяет аппроксимировать эти данные зависимостью в форме (3) при любом выборе параметров A и Γ_0 .

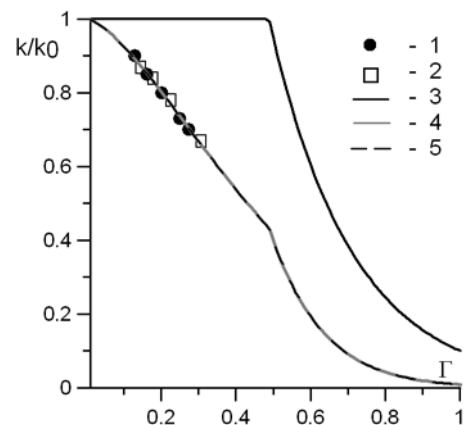


Рис.2. Отношение константы скорости рекомбинации в плазме послесвечения разряда в F₂ к константе скорости рекомбинации в пределе идеальной плазмы. 1 – данные эксперимента [2, 11] для $P = 500$ торр $T = 500$ К; 2 – данные эксперимента [2, 11] для $P = 60$ торр $T = 300$ К; 3 – модель (3); 4 – модель (14) для $T = 300$ К; 5 – модель (14) для $T = 500$ К

Объяснение этих данных может быть сделано при учёте возможности формирования в трехкомпонентной ионной плазме ионных кластеров. С целью изучения данного вопроса было выполнена оценка потен-

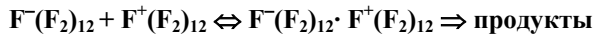
циала взаимодействия иона фтора с молекулой фтора с помощью квантовых расчётов в приближении DFT. В результате был выбран усреднённый по направлениям сферически симметричный потенциал, состоящий из двух частей: короткодействующей части и дальнедействующей поляризационной, зависящей от расстояния как r^{-4} . Общая форма потенциала имела вид

$$U(r) = 4\varepsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] - \frac{\alpha}{r^4}.$$

Взаимодействие молекул фтора между собой описывалось потенциалом Леннард–Джонса.

Используя данный потенциал, с помощью молекулярно-динамического расчёта была сделана оценка устойчивости кластера иона фтора, включающего 12 молекул F_2 , что соответствует законченному слою в плотнейшей шаровой упаковке. Энергия связи молекулы фтора с ионом в этом случае оказалась равной 1.3 эВ.

Два таких ионных кластера могут обратимо формировать рыхлую ионную пару с энергией связи 1.4 эВ. Такая пара может либо распасться обратно на составляющие свободные кластерные ионы, либо трансформироваться в плотную ионную пару с последующей рекомбинацией. Таким образом, механизм рекомбинации будет иметь сложный характер, и протекать через промежуточное обратимое образование рыхлой кластерной ионной пары по механизму



Итоговая же скорость рекомбинации в этом случае будет ниже, чем предсказывает модель (3), которая в этом случае будет описывать только первую стадию процесса рекомбинации кластерных ионов с образованием рыхлой ионной пары, и будет описываться соотношением

$$k = \frac{k'}{[1 + \tau_r / \tau_i]}, \quad (4)$$

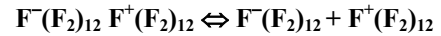
где k' – скорость рекомбинации кластерных ионов в рыхлую ионную пару; τ_r – характерное время распада пары в продукты рекомбинации; τ_i – характерное время обратной ионизации пары в свободные кластерные ионы.

Была произведена оценка каждого из параметров в соотношении (4). Для выяснения кинетики распада пары в продукты рекомбинации, используя молекулярно-динамическую модель, была вычислена зависимость времени жизни пары по отношению к распаду в продукты рекомбинации от температуры (рис. 3). Данная зависимость описывается соотношением Аррениуса, т.е. может быть записана в форме

$$\tau_r^{-1} = k_r [c^{-1}] = B \cdot \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right), \quad (5)$$

где энергия активации $E_r = 1.4$ эВ, а предэкспоненциальный множитель $B = 1.78 \times 10^{21} \text{ c}^{-1}$.

С целью вычисления характерное время обратной ионизации пары в свободные кластерные ионы τ_i была сделана оценка константы равновесия процесса



которая может быть представлена в случае идеального газа как

$$K = \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{M_+ M_-}{M_+ + M_-} \frac{Z_+^{in} Z_-^{in}}{Z_p^{in}}, \quad (6)$$

где M_+, M_- – масса положительных и отрицательных ионов; Z_+^{in}, Z_-^{in} – статистические суммы внутренних колебательно-вращательных степеней свободы положительного и отрицательного кластерного иона соответственно; Z_p – статистическая сумма внутренних степеней свободы рыхлой ионной пары.

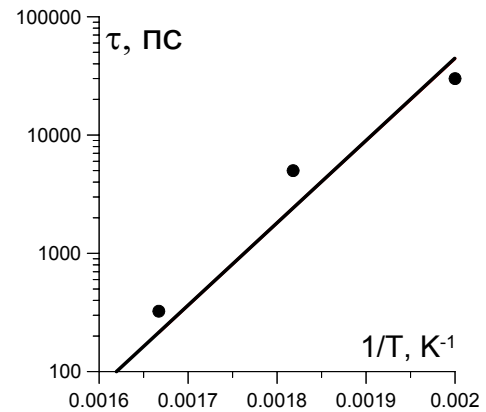


Рис.3. Зависимость времени жизни рыхлой ионной пары $F^-(F_2)_{12}F^+(F_2)_{12}$ от обратной температуры

Статистическая сумма ионной пары может быть представлена как $Z_p = Z_p^C Z_p^+ Z_p^-$, где Z_p^C – статистическая сумма колебаний двух кластерных ионов, составляющих пару; Z_p^+ и Z_p^- колебательно-вращательная статистическая сумма положительного и отрицательного ионов, составляющих пару. При оценке константы равновесия различием между Z_+^{in}, Z_-^{in} и Z_p^+, Z_p^- пренебрежем, положив $Z_+^{in} = Z_p^+$ и $Z_-^{in} = Z_p^-$. В этом случае соотношение (6) принимает вид

$$K = \left(\frac{2\pi k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{M_+ M_-}{M_+ + M_-} \frac{1}{Z_p^C} \quad (7)$$

Вычисление Z_p^C может быть осуществлено в квазиклассическом приближении. Для этого выберем модельный потенциал взаимодействия двух кластерных ионов как

$$U(r) = \begin{cases} -e^2 / (4\pi\epsilon_0 r) & \text{при } r > e^2 / E_0 \\ \infty & \text{при } r < e^2 / E_0 \end{cases}$$

где ϵ_0 – диэлектрическая постоянная; $E_0 = -1.4$ эВ – энергия связи кластерных ионов в паре. В этом случае Z_p^C можно представить как

$$Z_p^C = \frac{1}{32\sqrt{2}} \frac{e^6}{\epsilon_0^3} \frac{\mu^{3/2}}{h^3} \int_{-E_0}^{\Delta} \left[|\epsilon|^{-5/2} - |E_0|^{-5/2} \right] \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right), \quad (8)$$

где μ – приведённая масса положительного и отрицательного кластерного иона, образующих кластер; Δ – параметр, ограничивающий вклад состояний с малой энергией связи, в соответствии с [8, 12] его можно принять как $\Delta = 2\Gamma T$. Учитывая (7) и (8) получим окончательное выражение для константы равновесия в форме

$$K(\Gamma, T, E_0) = 128 \cdot \frac{\varepsilon_0^3}{e^6} \cdot (\pi k T E_0)^{3/2} \cdot \frac{1}{F(\Gamma, T, E_0)}, \quad (9)$$

где функция $F(\Gamma, T, E_0)$

$$F(\Gamma, T, E_0) = \int_{-1}^{\frac{2\Gamma k T}{E_0}} \left[|x|^{-5/2} - 1 \right] \exp\left(-\frac{E_0 x}{k T}\right) dx. \quad (10)$$

Связь между константами скорости обратной ионизации рыхлой пары и рекомбинации в идеальной плазме будет:

$$k_u = k' \cdot K(\Gamma, T, E_0). \quad (11)$$

В случае неидеальной плазмы связь между концентрацией кластерных ионов и пар может быть выражена на соотношением

$$K(\Gamma, T, E_0) = \frac{\gamma_+ \gamma_- n_+ n_-}{\gamma_p n_p}, \quad (12)$$

где $\gamma_+, \gamma_-, \gamma_p$ – коэффициенты активности положительных ионов, отрицательных ионов и ионной пары соответственно; n_p – концентрация пар. Это позволяет обобщить соотношение (11) в форме

$$k_u = \tau_u^{-1} = k' \cdot K(\Gamma, T, E_0) \frac{\gamma_p}{\gamma_+ \gamma_-}. \quad (13)$$

Поскольку данные эксперимента [2, 11] относятся к невысоким плотностям газа и относительно низким значениям параметра неидеальности кулоновской подсистемы, то коэффициент активности рыхлых пар можно принять $\gamma_p = 1$, а для оценки коэффициента активности заряженных частиц использовать дебаевское приближение:

$$\gamma_{\pm}(\Gamma) = \gamma_+(\Gamma) = \gamma_-(\Gamma) = \exp\left(-\frac{\sqrt{6}}{2} \cdot \Gamma^{3/2}\right). \quad (14)$$

В итоге, учитывая (14), (13), (9), (5) и (4) получим

$$k(\Gamma, T) = k' \frac{\exp(-\sqrt{6} \cdot \Gamma^{3/2})}{\exp(-\sqrt{6} \cdot \Gamma^{3/2}) + k' K(\Gamma, T) \tau_r(T)}, \quad (15)$$

где k' – определяется соотношением (3). Результаты сравнения константы скорости для рекомбинации в плазме послесвечения разряда во фторе, рассчитанной согласно (15) с использованием параметров кластера, полученных в рамках молекулярно-динамического расчёта, с данными [2, 11] представлены на рис. 2. На нем видно хорошее согласие между предложенной моделью и экспериментом. Отметим, что из-за близости

значений энергий связи кластерных ионов в рыхлой ионной паре и энергии активации распада пары в продукты рекомбинации для плазмы послесвечения разряда во фторе произведение $K(\Gamma, T) \tau_r(T)$ в соотношении (15) практически не зависит от температуры, и соответственно от температуры не должно зависеть отношение $K(\Gamma, T)/k_0$, что подтверждается данными эксперимента.

Отметим также, что в тех случаях, когда ионная пара является нестабильной и величин $\tau_r(T) \rightarrow 0$, константа скорости $k(\Gamma, T) \rightarrow k'$, и процесс рекомбинации может быть описан соотношением (3). Этот случай, в частности, реализуется в плазме послесвечения разряда в элегазе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в статье были представлены как экспериментальные данные, так и их теоретическое объяснение для процесса рекомбинации в послесвечении газового разряда во фторе и элегазе. Было показано существенное снижение скорости рекомбинации в таких средах по мере роста значения параметра неидеальности. При анализе механизма данного явления были установлены ряд особенностей рекомбинации в неидеальной ионной плазме.

1. При описании рекомбинации ионов в многокомпонентной ионной плазме оказывается применима модели [7,8] подавления рекомбинации в неидеальной плазме вследствие формирования зоны многочастичных флуктуаций разделяющей области свободных заряженных частиц и парных состояний. При этом показано, что параметр A , отражающий степень зависимости скорости рекомбинации от параметра неидеальности в случае многокомпонентной ионной плазмы оказывается выше, чем в электронно-ионной.
2. Установлено, что для корректного описания процесса рекомбинации в плазме послесвечения разряда во фторе требуется рассмотрение сложного механизма рекомбинации ионов через промежуточное образование рыхлой ионной пары кластерных ионов.
3. Предложена модель процесса рекомбинации многокомпонентной ионной плазмы, позволяющей адекватно описать имеющиеся данные эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке по программам фундаментальных исследований Президиума РАН номер 2 (координатор ак. Фортов В.Е.), ОЭМПУ РАН (координатор ак. Климов Д.М.) и ФЦП Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы, Госконтракт 02.740.11.0236 (рук. ак. Фортов В.Е.). А.В. Ланкин благодарит фонд "Династия" за поддержку. Расчеты выполнены на вычислительном кластере МИРТ-60 МФТИ.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- V – скорость столкновительной рекомбинации, $\text{м}^3 \text{с}^{-1}$;
 k – константа скорости рекомбинации, $\text{м}^3 \text{с}^{-1}$;
 k_0 – константа скорости рекомбинации в пределе идеальной плазмы, $\text{м}^3 \text{с}^{-1}$;
 Γ_c – параметр неидеальности;

β, A – безразмерные параметры модели (1);
 e – заряд электрона, $e = 1,602 \times 10^{-19}$ Кл;
 m_e – масса электрона, $m_e = 9,10938291 \times 10^{-31}$ кг;
 T – температура, К;
 n_+ – концентрация положительных ионов, м^{-3} ;
 n_- – концентрация отрицательных ионов, м^{-3} ;
 n_a – концентрация нейтральных атомов, м^{-3} ;
 Γ_0 – значение параметра неидеальности, при котором происходит смена механизма рекомбинации с диффузионного на сильностолкновительный;
 r – расстояние между частицами, м;
 k' – константа скорости рекомбинации ионов в рамках модели (3), $\text{м}^3 \text{с}^{-1}$;
 τ_r – характерное время распада пары в продукты рекомбинации, с;
 τ_i – характерное время обратной ионизации пары в свободные кластерные ионы, с;
 B – предэкспоненциальный множитель, с^{-1} ;
 E_r – энергия активации распада рыхлой ионной пары, Дж;
 R – универсальная газовая постоянная, $R = 8.31441 \text{ Дж/моль К}$;
 k_r – константа скорости распада пар в продукты рекомбинации, с;
 k_B – постоянная Больцмана, $k_B = 1.3806488 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$;
 h – постоянная Планка, $h = 6.626196 \cdot 10^{-27} \text{ Дж/К}$;
 M_+ – масса положительного иона, кг;
 M_- – масса отрицательного иона, кг;
 $Z_{+}^{\text{in}}, Z_{-}^{\text{in}}$ – статистические суммы внутренних колебательно-вращательных степеней свободы положительного и отрицательного кластерного иона соответственно;
 Z_p – статистическая сумма внутренних степеней свободы рыхлой ионной пары;
 Z_p^C – статистическая сумма колебаний двух кластерных ионов, составляющих пару;
 Z_p^+ и Z_p^- – колебательно-вращательная статистическая сумма положительного и отрицательного ионов, составляющих пару;
 ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, $\epsilon_0 = 8.854187817 \times 10^{-12} \text{ Ф/м}$;
 E_0 – энергия связи кластерных ионов в паре, Дж;
 Δ – ширина области многочастичных флуктуаций, Дж;
 K – константа равновесия образования рыхлых ионных пар;
 k_u – константа скорости обратной ионизации пары, с^{-1} ;
 γ_+ – коэффициенты активности положительных ионов;
 γ_- – коэффициенты активности отрицательных ионов;
 γ_p – коэффициенты активности ионной пары;
 n_p – концентрация пар, м^{-3} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Башкин А.С., Игошин В.Н., Ораевский А.Н., Щеглов В.А. Химические лазеры. М.: Наука, 1982.
2. Амиров Р.Х. Релаксационные процессы, инициируемые наносекундными разрядами в молекулярных газах. Дис. док. ф.-м. наук. М., 2000. 214 с.
3. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Элементарные процессы в плазме, Энциклопедия Низкотемпературной Плазмы (Под ред. Фортова В.Е.), Вводный том, кн. I. 2000. С.219.
4. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Элементарные процессы в плазме, Энциклопедия Низкотемпературной Плазмы (Под ред. Фортова В.Е.), Вводный том, кн. I. 2000. С.256.
5. Смирнов Б.М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М.: Атомиздат, 1978.
6. Куриленков Ю.К. О влиянии неидеальности на коэффициент рекомбинации плотной плазмы // ТВТ. 1980. Т. 18. № 6. С. 1312.
7. Ланкин А.В. Столкновительная рекомбинация в неидеальной плазме // ЖЭТФ. 2008. Т. 134, вып.5. С.1013.
8. Lankin A., Norman G. Density and nonideality effects in plasma // Contrib. Plasma Phys. 2009. V. 49, No. 10. P. 723.
9. Смирнов Б.М. Комплексные ионы. М.: Наука, 1983.

10. Амиров Р.Х., Асиновский Э.И., Костюченко С.В. Распад плазмы SF6 после наносекундного пробоя // 1991. Т.29, №4. С.671.
11. Амиров Р.Х., Асиновский Э.И., Костюченко С.В., Марковец В.В. Распад плазмы фтора после наносекундного разряда // ТВТ. 1987. Т. 25. С. 793.
12. Ланкин А.В., Норман Г.Э. Парные флуктуации в неидеальной плазме и их ограничение у порога ионизации // ТВТ. 2008. Т. 46. № 2. С. 170.