

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Ю.Д. Королёв

**ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ
ПРОЦЕССЫ В ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЕ**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2008

УДК 537.52
ББК 22.365
К68

Королёв Ю.Д.

К68

Элементарные и кинетические процессы в газоразрядной плазме: учебное пособие / Ю.Д. Королёв; Томский политехнический университет – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 128 с.

ISBN

В пособии изложены основные сведения по элементарным процессам, в результате которых происходит возникновение и гибель заряженных и возбужденных частиц в плазме, а также по явлениям переноса в низкотемпературной слабоионизованной плазме (дрейфовое и диффузионное движения). Наряду со сведениями, позволяющими понять физическую сущность разного типа реакций в плазме, приведены также экспериментальные данные по основным сечениям и константам процессов.

Разработано в рамках реализации Инновационной образовательной программы ТПУ по направлению «Энергосберегающие, базовые специальные и промышленные электроразрядные, радиационные и плазменно-пучковые технологии». Предназначено для обучения магистров кафедры сильноточная электроника по курсам «Физика газового разряда» и «Физика низкотемпературной плазмы». Кроме того, книга полезна и для научных работников, инженеров-исследователей и аспирантов, специализирующихся в области физики газового разряда и его технических применений.

УДК 537.52
ББК 22.365

Рецензенты

Доктор физико-математических наук, профессор ТГУ
А.В. Козырев

Доктор физико-математических наук, профессор ТУСУР
Е.М. Окс

ISBN

© ГОУ ВПО «Томский политехнический университет», 2009
© Королёв Ю.Д., 2009
© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2009

Оглавление

1. Вводные понятия	6
1.1. Элементарные процессы. Закон сохранения энергии для элементарных процессов	6
1.2. Эффективное сечение столкновений при элементарных процессах	9
1.3. Частота столкновений	10
1.4. Средняя длина свободного пробега	12
1.5. Скорости протекания элементарных процессов в плазме Константы скорости процесса	13
1.5.1. Скорость и константа двухчастичного процесса	13
1.5.2. Скорость и константа трехчастичного (тройного) процесса	15
1.6. Принцип детального равновесия	15
1.7. Функция распределения частиц в плазме по скоростям и по энергиям	16
1.7.1. Распределение частиц по скоростям	16
1.7.2. Функция распределения частиц по энергиям	20
1.7.3. Особенности формирования функции распределения электронов по скоростям в газоразрядной плазме	21
2. Упругое взаимодействие электрона с атомами и ионами	25
2.1. Дифференциальное сечение упругих взаимодействий Полное сечение. Транспортное сечение	25
2.2. Упругое столкновение электрона с атомом или молекулой Модель упругих шаров	27
2.3. Упругое столкновение электронов с атомами Эффект Рамзауэра	30
2.4. Движение электрона в сферически симметричном поле (Упругое взаимодействие электрона с ионом)	34
3. Дрейфовое и диффузионное движение заряженных частиц в газоразрядной плазме	37
3.1. Понятие скорости дрейфа и подвижности	37
3.2. Упрощенный вывод зависимости скорости дрейфа от электрического поля. Проводимость слабоионизованной и полностью ионизованной плазмы	38
3.3. Уравнение подвижности для высоких электрических полей	41
3.4. Аномалии в зависимости скорости дрейфа электронов от электрического поля	43
3.5. Эффект непрерывного ускорения электронов в газе	45
3.6. Дрейфовые скорости и подвижности ионов	48

3.7. Диффузионное движение электронов и ионов	49
3.7.1. Диффузия заряженных частиц одного знака	49
3.7.2. Двухполярная (амбиполярная) диффузия	51
4. Ионизация и возбуждение частиц в газоразрядной плазме	53
4.1. Элементарные процессы, вызывающие ионизацию и возбуждение	53
4.2. Ионизация при соударении нейтральных частиц с электронами	55
4.2.1. Сечение и константа ионизации из основного состояния	55
4.2.2. Ступенчатая ионизация	58
4.3. Ионизация при столкновении быстрых тяжелых частиц	60
4.4. Сечение и константа возбуждения атома электронным ударом	63
5. Ионизация и возбуждение в плазме. Разрушение возбужденных состояний	65
5.1. Удары второго рода. Общее определение	65
5.2. Метастабильные и резонансные уровни энергии атомов и молекул	65
5.3. Тушение возбужденных атомов и молекул при соударении с электронами	68
5.4. Тушение возбужденных частиц при соударениях с атомами и молекулами	71
5.4.1. Передача возбуждения атому или молекуле	71
5.4.2. Ионизация в сверхупругих столкновениях. Эффект Пеннинга	73
5.5. Перезарядка	75
5.6. Фотоионизация	77
6. Процессы с участием трех частиц Ионно-молекулярные реакции	78
6.1. Общие замечания	78
6.2. Формула Томсона для константы тройного процесса	79
6.3. Конверсия атомарных ионов в молекулярные	80
6.4. Образование возбужденных молекул при тройных соударениях	82
6.5. Процессы, протекающие через образование долгоживущего состояния	83
6.6. Механизмы ионно-молекулярных реакций	86
7. Рекомбинация электронов и ионов в плазме	91
7.1. Виды процессов рекомбинации	91
7.2. Понятие интенсивно рекомбинирующей или переохлажденной плазмы	91
7.3. Радиационная рекомбинация	95
7.4. Рекомбинация через образование автоионизационного состояния	96
7.4.1. Диэлектронная рекомбинация	96

7.4.2. Диссоциативная рекомбинация.....	97
7.5. Тройная рекомбинация электронов и ионов.....	100
8. Отрицательные ионы в низкотемпературной слабоионизованной плазме.....	105
8.1. Энергии сродства атомов и молекул к электрону.....	105
8.2. Виды процессов прилипания электронов к нейтральным частицам и распада отрицательных ионов.....	106
8.2.1. Терминология.....	106
8.2.2. Радиационное прилипание электрона к атому или молекуле.....	106
8.2.4. Образование отрицательных ионов при тройных столкновениях с молекулами.....	109
8.2.5. Прилипание электронов к сложным молекулам.....	110
8.3. Рекомбинация положительных и отрицательных ионов.....	111
8.4. Распад плазмы при наличии в газе электроотрицательной примеси.....	112
Список литературы.....	115

1. ВВОДНЫЕ ПОНЯТИЯ

1.1. Элементарные процессы. Закон сохранения энергии для элементарных процессов

Протекание электрического тока в газе сопровождается рядом тепловых, оптических механических явлений, каждое из которых складывается из элементарных процессов. К элементарным процессам относятся: взаимодействия заряженных частиц между собой, заряженных частиц с незаряженными, взаимодействия незаряженных частиц между собой, взаимодействия частиц с излучением. Кроме того, частицы всех видов, включая фотоны, взаимодействуют с твердым телом (с электродами и стенками газоразрядной камеры).

Термин взаимодействие часто заменяется термином столкновение или термином соударение частиц. При соударении двух частиц может измениться как кинетическая энергия движения каждой из частиц, участвующих во взаимодействии, так и потенциальная энергия каждой из частиц. Под потенциальной энергией мы понимаем энергию, запасенную на внутренних степенях свободы атома или молекулы, т. е. энергию возбуждения электронных уровней атома или молекулы, энергию ионизации, энергию возбуждения колебательных и вращательных уровней молекулы.

Различные виды взаимодействия можно разделить на две большие группы: упругие и неупругие взаимодействия. При упругом столкновении изменению подвергается лишь некваंटованное движение, т. е. поступательное движение частиц. Иначе говоря, при упругом взаимодействии меняется лишь кинетическая энергия частиц и направление их движения. При неупругом взаимодействии изменению подвергается как кинетическая, так и потенциальная энергия частиц.

В соответствии с законом сохранения энергии полная энергия системы сталкивающихся частиц до взаимодействия равна полной энергии после взаимодействия.

Рассмотрим применение этого закона на конкретных примерах. Пусть в результате взаимодействия быстрого электрона (имеющего массу m и скорость v_1) с атомом A в основном состоянии произошел акт ионизации:



Для определенности будем считать атом неподвижным до столкновения. В этом примере первичный электрон имел достаточную кинети-

ческую энергию $mv_1^2/2$ для того, чтобы осуществить отрыв валентного электрона от атома (стрелка над символом электрона в левой части уравнения показывает, что электрон обладает высокой кинетической энергией). Соответственно, часть кинетической энергии первичного электрона превратилась в потенциальную энергию ионизации атома U_i . Оставшуюся энергию первичный электрон частично передал вторичному электрону, возникшему при ионизации. Строго говоря, часть энергии первичного электрона была также передана в виде кинетической энергии иону, но, как мы увидим впоследствии, эта доля очень мала.

Иллюстрация перераспределения энергии первичного электрона в процессе ионизации атома из основного состояния, схематично показана на диаграмме энергетических состояний (рис. 1.1, а).

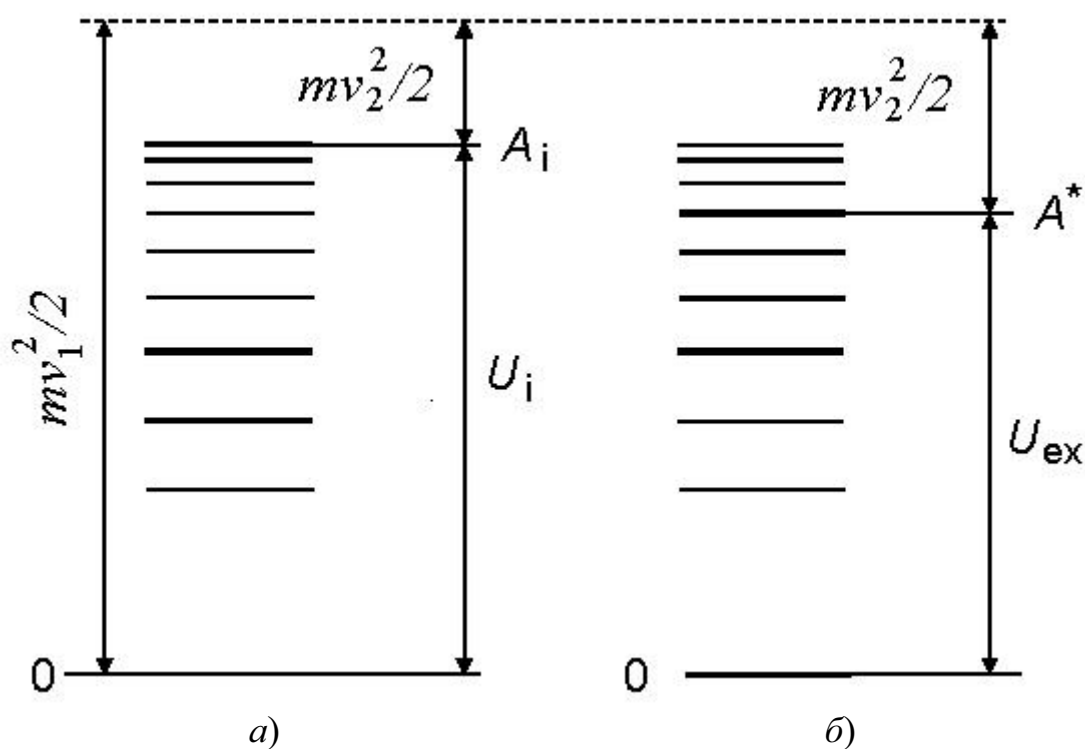


Рис. 1.1. Иллюстрация закона сохранения энергии в процессе ионизации атома из основного состояния (а) и возбуждения атома электронным ударом (б)

Здесь видно, что полная энергия сталкивающихся частиц до соударения была запасена в виде кинетической энергии электрона $mv_1^2/2$. Если мы пренебрегаем фактом того, что после соударения ион приобрел некоторую скорость, то можно сказать, что после соударения часть полной энергии преобразовалась в потенциальную энергию иони-

зации атома U_i , а оставшаяся энергия $mv_2^2/2$ перераспределилась между электронами, которые показаны в правой части уравнения (1.1).

Таким образом, для разрушения атома и отрыва от него электрона потребовалось затратить определенную энергию. Следовательно, при обратном процессе, т. е. образовании нейтрального атома должно произойти выделение энергии в каком-либо виде. Для рассматриваемого примера столкновения иона и двух электронов выделяемая при реакции энергия передается свободному электрону в виде кинетической энергии. Из рис. 1.1а, видно, что в рассмотренном примере свободный электрон в обратном процессе уносит из системы энергию ($U_i + mv_2^2/2$).

Реакция обратная ионизации называется рекомбинацией. Классификацию различных видов рекомбинации и названия различных видов реакций рекомбинации обычно связывают с каналом, по которому происходит выделение энергии (диссоциативная рекомбинация, фоторекомбинация и т. д.). В целом, из закона сохранения энергии легко понять, что при любом процессе слияния частиц из системы должна выделиться энергия, равная энергии связи частиц.

Рассмотрим пример возбуждения нейтрального атома A , находящегося в основном состоянии, при соударении с электроном:



В данном случае часть кинетической энергии первичного электрона переходит в потенциальную энергию возбуждения атома U_{ex} , и незначительная доля энергии передается в кинетическую энергию возбужденной частицы (см. рис. 1.1, б). При подобных реакциях в газоразрядной плазме возникают возбужденные атомы, т. е. атомы с валентным электроном в высоколежащих квантовых состояниях.

Разрушение возбужденных атомов может происходить в результате различных реакций, в том числе и за счет обратной реакции тушения возбужденного состояния при соударении с электроном. В данном случае потенциальная энергия возбужденного атома U_{ex} передается в кинетическую энергию электрона. Это один из частных случаев тушения возбужденного состояния. В результате реакций такого типа возбужденный атом или молекула сталкивается с другой частицей, в результате чего энергия возбуждения передается другой частице без излучения. Подобные процессы называют столкновениями второго рода или сверхупругими соударениями. Более детально мы будем рассматривать примеры ударов второго рода в последующих разделах.

1.2. Эффективное сечение столкновений при элементарных процессах

Для характеристики индивидуального акта столкновения двух частиц используется понятие эффективного сечения столкновения или сечения взаимодействия σ . Величина σ имеет размерность площади и характеризует вероятность соударения частиц. Физический смысл этой величины наиболее удобно пояснить, рассматривая взаимодействие абсолютно упругих шаров (рис. 1.2).

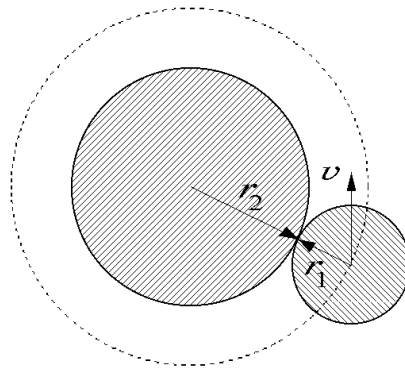


Рис. 1.2. Пояснение понятия сечения столкновений двух частиц

Пусть имеем неподвижный шар-мишень радиусом r_2 , на который налетает поток частиц радиусом r_1 , имеющих скорость v . Ясно, что число соударений α , которые будут происходить в единицу времени, пропорционально плотности потока налетающих частиц nv , где n – концентрация частиц в потоке. Тогда можно записать соотношение

$$\alpha = \sigma nv, \quad (1.3)$$

в котором коэффициент пропорциональности σ будет иметь размерность площади σ [см²]. Этот коэффициент и называется сечением взаимодействия.

Чтобы налетающий шар 1 задел шар-мишень 2, траектория движения его центра должна пройти от центра мишени на расстоянии, не превышающем $(r_1 + r_2)$. Следовательно, для рассматриваемого примера число соударений в единицу времени будет

$$\alpha = \pi(r_1 + r_2)^2 nv, \quad (1.4)$$

а сечение столкновения определится как

$$\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2. \quad (1.5)$$

Модель упругих шаров описывает столкновения в идеальном газе. Например, если газ состоит из частиц одного сорта, имеющих диаметр d , то сечение столкновений $\sigma = \pi d^2$.

Модель упругих шаров в качестве приближенной модели может описывать и столкновение электрона с атомом. В этом случае радиус электрона принимается равным нулю ($r_1 = 0$). Тогда сечение взаимодействия электрона с атомом определяется как $\sigma = \pi d^2 / 4$, т. е. σ равно площади поперечного сечения атома или молекулы.

На самом деле, процесс взаимодействия частиц различного сорта в плазме происходит по более сложным законам, чем это представляется в модели упругих шаров. Тем не менее, из общих соображений также целесообразно ввести понятие сечения взаимодействия. Если частицы пролетают друг относительно друга на большом расстоянии, то взаимодействия не происходит. Поэтому можно условно определить некоторое расстояние r , начиная с которого частицы вступают во взаимодействие. Тогда сечение столкновения определится как $\sigma = \pi r^2$.

Следует также отметить, что процесс взаимодействия двух частиц, а значит и сечение взаимодействия, в значительной степени определяется относительной скоростью сталкивающихся частиц. Иными словами, сечение взаимодействия зависит от кинетической энергии частиц, участвующих в реакции.

Понятие сечения используется для самых разных реакций. Можно говорить о сечении упругого взаимодействия электрона с атомом σ_{el} и о зависимости этого сечения от энергии электрона, о сечении ионизации σ_i , о сечении возбуждения σ_{ex} данного энергетического состояния атома и т. д. Использование сечений удобно еще и потому, что эта величина обладает свойством аддитивности. Если мы говорим о столкновении электрона с атомом, то результат такого столкновения может быть самым различным. При этом полное сечение столкновений для нескольких элементарных процессов равно сумме сечений отдельных процессов:

$$\sigma_{tot} = \sigma_{el} + \sigma_i + \sigma_{ex} + \dots \quad (1.6)$$

Таким образом, величина σ_{tot} характеризует вероятность того, что частица вступает в одну из реакций, которые мы рассматриваем.

1.3. Частота столкновений

Если мы рассматриваем движение какой-либо частицы в ансамбле таких же частиц или частиц другого сорта, то для взаимодействия этой частицы с другими удобно пользоваться понятием частоты столкновений. Частотой столкновений ν отдельно взятой частицы с другими окружающими частицами называют число столкновений, которые эта частица испытывает в единицу времени. Здесь можно говорить о движении атома в газе того же сорта, движении примесных атомов в основном газе, движении электронов в газе и т. д. Рассмотрим понятие частоты столкнове-

ний в приближении газокINETической теории при условии, что сечение взаимодействия не зависит от скорости сталкивающихся частиц.

Если частица, для которой мы находим частоту столкновений, имеет среднюю скорость движения относительно других частиц, равную v_{12} , то частота столкновений определяется очевидным выражением

$$v = n_a \sigma v_{12}, \quad (1.7)$$

где n_a – концентрация атомов газа-мишени, σ – сечение взаимодействия частиц.

Для каждого конкретного случая важно правильно подставить значение относительной средней скорости v_{12} в последнее соотношение. Известно, что для идеального газа распределение молекул по абсолютным скоростям, т. е. в системе координат, где газ покоится, описывается максвелловской функцией. Средняя тепловая скорость атома или молекулы определяется соотношением

$$\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi M} \right)^{1/2}, \quad (1.8)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура газа, M – масса атома.

Если рассматривать примесный газ, состоящий из молекул массы M_1 , и основной газ, условно состоящий из молекул-мишеней массой M_2 , то распределение молекул по скоростям относительно какой-то одной произвольно выбранной молекулы M_2 также описывается максвелловской функцией. Однако в выражении (1.8) для средней скорости массу M нужно заменить так называемой приведенной массой:

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}. \quad (1.9)$$

Исходя из сказанного, легко проанализировать наиболее часто встречающиеся случаи. Если имеем газ из частиц одного сорта, то $M_1 = M_2 = M$, а приведенная масса $\mu = M/2$. Отсюда для частоты столкновений получаем соотношение

$$v_a = \sqrt{2} n_a \bar{v} \sigma, \quad (1.10)$$

где $\sigma = \pi d^2$ – газокINETическое сечение.

Если рассматривать столкновения электронов с атомами в низкотемпературной слабоионизованной плазме газового разряда, то относительная скорость при соударении примерно равна скорости электрона, поскольку приведенная масса μ оказывается близка к массе электрона. Отсюда для частоты соударений получаем соотношение

$$v_e = n_a \bar{v}_e \sigma_{ea}, \quad (1.11)$$

где $\sigma_{ea} = \pi d^2/4$ – сечение электрон-атомных столкновений в газокINETической теории, $\bar{v}_e = (8kT_e / \pi m)^{1/2}$, T_e – температура электронов, m – масса электрона.

Если в качестве мишеней рассматриваются частицы разного сорта, либо рассматриваются частоты соударений для различных реакций (например, ионизация газа электронным ударом, возбуждение различных уровней и т. д.), то для отыскания полной частоты соударений необходимо просуммировать частоты соударений в отдельных реакциях в соответствии с выражением

$$v_{\text{tot}} = \sum_k n_k \bar{v}_k \sigma_k, \quad (1.12)$$

где n_k – концентрация частиц-мишеней сорта k , σ_k – сечение взаимодействия рассматриваемой частицы с частицами сорта k , \bar{v}_k – средняя скорость рассматриваемой частицы относительно частиц сорта k .

1.4. Средняя длина свободного пробега

Как мы уже видели, при рассмотрении элементарных процессов в низкотемпературной слабоионизованной плазме могут быть использованы многие понятия кинетической теории газов. Рассмотрим здесь понятие средней длины свободного пробега λ , т. е. среднего расстояния, которое проходит частица между двумя столкновениями.

Пусть в газе имеется небольшое количество частиц, имеющих среднюю скорость хаотического движения \bar{v} , которые сталкиваются с частицами-мишенями, причем частота столкновений равна ν . Легко видеть, что средняя длина свободного пробега частиц первого сорта в основном газе определится соотношением

$$\lambda = \bar{v} / \nu. \quad (1.13)$$

В последнее выражение входит абсолютная средняя скорость частицы, определяемая по формуле (1.8). Учет относительной скорости частиц при соударении производится через частоту столкновений ν . Для газа, состоящего из атомов одного сорта, частота столкновений определяется выражением (1.10), следовательно, длина свободного пробега атома в собственном газе

$$\lambda_a = \frac{1}{\sqrt{2} n_a \sigma}. \quad (1.14)$$

С учетом отмеченных выше соображений и используя формулы (1.11) и (1.13), для длины свободного пробега электрона в газе, получим выражение

$$\lambda_e = \frac{1}{n_a \sigma_{ea}}. \quad (1.15)$$

Представленные выше понятия введены на основе соответствующих понятий для теории, описывающей поведение идеального газа. Как отмечалось, наиболее существенным фактором при описании процессов столкновений в плазме является зависимость сечений от энергии частиц. Однако в простейших оценках часто применяют приближение $\sigma = \text{const}$ и пользуются приведенными выше формулами.

При этом, говоря о том, что сечение какого-либо процесса велико или мало, обычно подразумевают его сравнение с газокинетическим сечением. Сведения об эффективных диаметрах молекул d , газокинетических сечениях σ , длинах свободного пробега λ , средних скоростях \bar{v} и частотах соударений ν представлены в табл. 1.1. Результаты приведены для нормальных условий, т. е. давления газа 1 Тор и температуры 0°C .

Таблица 1.1

Данные по газокинетическим параметрам частиц.

Газ	$d, 10^{-8} \text{ см}$	$\sigma, 10^{-15} \text{ см}^2$	$\lambda_a, 10^{-3} \text{ см}$	$\bar{v}, 10^4 \text{ см/с}$	$\nu_a, 10^6 \text{ с}^{-1}$
He	2.15	1.45	13.2	12.0	9.09
Ar	3.58	4.02	4.76	3.80	7.98
H ₂	2.70	2.29	8.41	16.9	21.1
N ₂	3.70	4.30	4.47	4.53	10.1
O ₂	3.56	3.98	4.81	4.25	8.83

1.5. Скорости протекания элементарных процессов в плазме Константы скорости процесса

1.5.1. Скорость и константа двухчастичного процесса

В двухчастичном процессе в реакции участвуют две частицы. Типичным примером таких реакций являются ионизация и возбуждение атомов электронным ударом (см. формулы (1.1), (1.2)). Для описания процесса столкновения мы ввели понятие эффективного сечения. Это понятие наиболее удобно для физики атомных столкновений, которая рассматривает единичные акты взаимодействия частиц. Однако для физики газового разряда часто необходимо знать скорость возникновения или гибели частицы определенного сорта в плазме или скорость протекания реакции.

Под скоростью реакции мы понимаем число элементарных актов рождения или гибели частицы в единице объема плазмы в единицу времени. Ясно, что эта величина пропорциональна концентрациям частиц, участвующих в реакции. В дальнейшем для того, чтобы обозначать концентрацию частиц, мы будем соответствующий символ частицы заключать в квадратные скобки. Тогда с учетом этих обозначений для

скорости ионизации атомов электронным ударом и для скорости рождения возбужденных частиц A^* можно записать следующие соотношения:

$$\frac{d}{dt}[A^+] = K_i[e] \cdot [A], \quad (1.16)$$

$$\frac{d}{dt}[A^*] = K_{ex}[e] \cdot [A] \quad (1.17)$$

Входящие в эти выражение коэффициенты пропорциональности K_i и K_{ex} , характеризующие процесс столкновения, называются константами скорости реакции. Константа скорости двухчастичного процесса имеет размерность K_2 [$\text{см}^3/\text{с}$].

Если бы все частицы в плазме имели одинаковую относительную скорость при соударении, и сечение столкновений было бы постоянным, то из соображений размерности легко записать $K_2 = \sigma v$.

Однако в любой момент времени каждая частица имеет свою индивидуальную скорость хаотического движения. Функция распределения частиц по скоростям $f(v)$ позволяет найти долю от полного числа частиц, скорости которых лежат в интервале от v до $v + dv$. Кроме того, сечение взаимодействия зависит от относительной скорости сталкивающихся частиц. Поэтому константа скорости реакции вводится путем усреднения произведения σv по функции распределения:

$$K_2 = \langle \sigma v \rangle = \int_0^{\infty} \sigma(v) v f(v) dv. \quad (1.18)$$

Поскольку в функцию распределения частиц по скоростям входит в качестве параметра средняя скорость либо средняя энергия взаимодействующих частиц, то, следовательно, константа реакции зависит от средней энергии частиц или от температуры.

Введенные нами ранее частота столкновений и средняя длина свободного пробега частицы естественным образом выражаются через константу реакции в соответствии с формулами

$$v = nK_2, \quad \lambda = \bar{v} / nK_2, \quad (1.19)$$

где n – концентрация частиц-мишеней, \bar{v} – абсолютная средняя скорость хаотического движения частицы, для которой вычисляется средняя длина свободного пробега.

Ясно, что при этой записи учет различия между относительной скоростью сталкивающихся частиц и абсолютными скоростями производится при вычислении константы реакции.

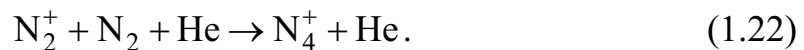
1.5.2. Скорость и константа трехчастичного (тройного) процесса

В тройном процессе в столкновении участвуют одновременно три частицы. Обычно тройной процесс – это реакции слияния частиц, и этот процесс протекает по следующей схеме:



Роль третьей частицы C состоит в том, чтобы унести из системы энергию, выделяющуюся при образовании комплекса AB .

Один из рассмотренных ранее примеров – это реакция рекомбинации (1.1), в которой в качестве третьей частицы выступает электрон. В качестве других примеров можно привести реакцию образования озона O_3 , реакцию образования сложного иона N_4^+ и т. д.



Скорость образования частиц AB пропорциональна концентрациям частиц, участвующих в реакции, т. е. дифференциальное уравнение для скорости рождения комплексов AB имеет вид

$$\frac{d}{dt}[AB] = K_3[A] \cdot [B] \cdot [C]. \quad (1.23)$$

Коэффициент пропорциональности имеет размерность K_3 [$\text{см}^6/\text{с}$] и называется константой тройного процесса. Более детальное рассмотрение подобных реакций и вычисление констант будет производиться в последующих разделах.

1.6. Принцип детального равновесия

Этот принцип может быть сформулирован следующим образом. Для систем, находящихся в полном термодинамическом равновесии, выполняется следующее.

Полное число частиц, покидающих какое-либо квантовое состояние в единицу времени, равно полному числу частиц, приходящих в это состояние в единицу времени.

Число частиц, покидающих данное состояние в единицу времени определенным путем, равно числу частиц, приходящих в данное состояние противоположным путем.

Расшифруем оба указанных выше пункта. Первый пункт говорит о том, что в плазме поддерживается стационарное состояние, и концентрации частиц всех сортов не изменяются во времени. Однако стационарное состояние может поддерживаться различными способами. На-

пример, рождение возбужденных частиц может происходить в результате столкновений атомов с электронами (реакция (1.2)), а гибель частиц может уравнивать рождение в результате процесса спонтанного распада возбужденных атомов:



Такая ситуация может быть характерна для плазмы в стационарном состоянии, но она не характерна для плазмы в состоянии полного термодинамического равновесия.

Поэтому второе утверждение усиливает первый пункт. Оно говорит о том, что для каждой прямой реакции всегда существует обратная реакция, причем в состоянии термодинамического равновесия скорости прямой и обратной реакций равны между собой.

Одно из следствий данного принципа состоит в том, что он позволяет вычислить константу скорости обратной реакции по известной константе прямой реакции. Например, в условиях термодинамического равновесия для реакции возбуждения и девозбуждения атома можно записать

$$[A] \cdot [e] K_{\text{ex}} = [A^*] \cdot [e] K_{\text{q}}, \quad (1.25)$$

откуда получим

$$K_{\text{q}} = \frac{[A]}{[A^*]} K_{\text{ex}} . \quad (1.26)$$

В состоянии термодинамического равновесия температуры всех компонентов плазмы равны, распределение частиц по скоростям описывается законом Максвелла, а распределение частиц по возбужденным состояниям описывается формулой Больцмана. Тогда не представляет труда для заданной температуры определить концентрации частиц A и A^* . В результате константа тушения возбужденного атома электронным ударом легко вычисляется.

1.7. Функция распределение частиц в плазме по скоростям и по энергиям

1.7.1. Распределение частиц по скоростям

Рассмотрим некоторый ансамбль частиц, концентрация которых равна n . Частицы движутся хаотически и при столкновениях между собой изменяют направление скорости, а также обмениваются энергией. Типичным примером такого ансамбля частиц является газ в некотором замкнутом сосуде. В общем случае это могут быть частицы любого сорта. В частности, применительно к газоразрядной плазме это могут быть атомы или молекулы газа, либо ионы, либо электроны. Ясно, что в некоторый фиксированный момент времени каждая индивидуальная частица

имеет свое значение абсолютной скорости, и сама скорость формально может лежать в пределах от нуля до бесконечно большой величины.

Естественно поставить вопрос о том, каково распределение частиц в ансамбле по скоростям. Иными словами, если мы возьмем некоторый интервал скоростей Δv в диапазоне от v до $v + \Delta v$, то вопрос состоит в том, как определить величину $\Delta n/n$, т. е. долю частиц из общего их количества n , скорость которых лежит в интервале Δv .

В общем случае данная проблема представляется достаточно сложной. Однако применительно к идеальному газу ее решение хорошо известно из молекулярно кинетической теории газов. В соответствии с этой теорией распределение молекул (или атомов) по скоростям подчиняется закону Максвелла. Одна из часто употребляемых форм записи закона Максвелла имеет вид:

$$\frac{dn}{n} = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{Mv^2}{2kT} \right) dv, \quad (1.27)$$

где M – масса частицы, kT – температура газа в энергетических единицах.

Величина в левой части уравнения dn/n по физическому смыслу представляет собой долю молекул от общей их концентрации n , скорость которых лежит в интервале от v до $v + dv$. Видно, что dn/n есть произведение некоторой функции $f(v)$ на интервал скоростей dv . В данном рассматриваемом случае функция $f(v)$ называется максвелловской функцией распределения молекул по скоростям. Она имеет размерность обратную скорости:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{Mv^2}{2kT} \right). \quad (1.28)$$

Можно также дать интерпретацию смысла функции распределения частиц по скоростям с точки зрения математической статистики и теории вероятности. В терминологии теории вероятности величина скорости частицы в ансамбле является некоторой случайной величиной. Тогда $f(v)$ – это плотность распределения случайной величины, а произведение $f(v)dv$ показывает вероятность того, что скорость частиц будет лежать в интервале dv . По сути, каждое значение функции $f(v)$ является как бы некоторым весовым коэффициентом, показывающим насколько много частиц в ансамбле могут иметь скорость v .

Ясно, что если мы проинтегрируем $f(v)$ по всему диапазону скоростей, то мы фактически учтем все частицы, т. е. получим:

$$\int_0^{\infty} f(v)dv = 1. \quad (1.29)$$

Тот же результат в терминах теории вероятности означает следующее: вероятность того, что частица имеет какую-либо скорость, лежащую в интервале от нуля до бесконечности равна единице.

Функция распределения молекул по скоростям частиц имеет вид кривой с максимум. Легко показать, что максимум кривой достигается при скорости

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{M}}. \quad (1.30)$$

Законом распределения молекул по скоростям (1.27) удобно пользоваться, записав его в безразмерном виде, т. е. введя безразмерную переменную v/v_m . Тогда после простых преобразований (1.27) получим:

$$\frac{dn}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{v}{v_m} \right)^2 \exp\left(-\frac{v^2}{v_m^2} \right) d\left(\frac{v}{v_m} \right). \quad (1.31)$$

Соответственно, сама функция распределения молекул по скоростям в безразмерной записи примет вид:

$$f\left(\frac{v}{v_m} \right) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{v}{v_m} \right)^2 \exp\left(-\frac{v^2}{v_m^2} \right). \quad (1.32)$$

Для наглядности на рис. 1.3 представлен график для последнего выражения. Зная температуру газа и используя этот график мы можем определить долю частиц dn/n , скорость которых лежит в интервале dv . Легко понять, что эта доля соответствует заштрихованной площадке на графике. Также понятно, что полная площадь под кривой $f(v/v_m)$ равна единице.

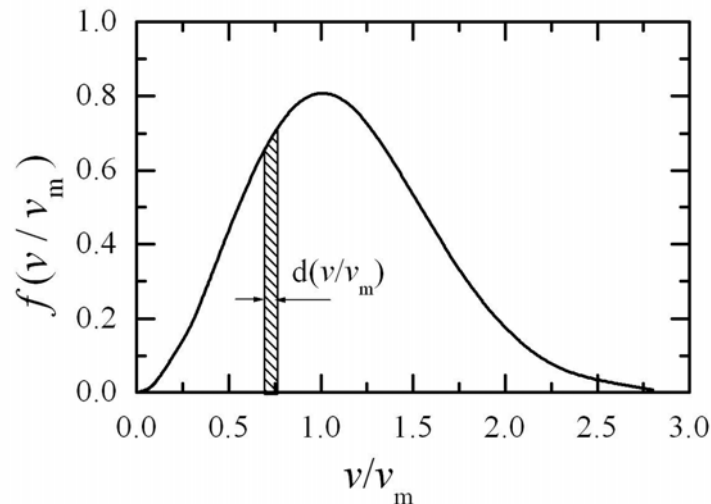


Рис. 1.3. Максвелловская функция распределения частиц по скоростям в безразмерных переменных

В молекулярно кинетической теории газов для характеристики ансамбля молекул в целом используют усредненные величины. Например, одной из возможных усредненных энергетических характеристик является температура газа kT .

Также можно говорить и о некоторой средней скорости частиц. В общем случае метод введения средней скорости – это вопрос условный. Он определяется тем, каким способом договорились определять среднюю скорость частиц или, соответственно, что договорились называть средней скоростью. В частности, можно было бы назвать средней скоростью величину v_m , соответствующую максимуму в функции распределения частиц по скоростям.

Однако наиболее логичный и более часто используемый принцип состоит в том, что за среднее значение принимают среднеарифметическую скорость. Это значит, что имея n частиц с разными абсолютными скоростями, мы суммируем скорости всех частиц и делим результат на количество частиц:

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n v_i. \quad (1.33)$$

Если количество частиц в ансамбле очень велико, то среднюю скорость определяется через функцию распределения частиц по скоростям путем интегрирования произведения $vf(v)$. Производя эту операцию, получим, что среднеарифметическая скорость частиц определяется выражением:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} vf(v)dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}}. \quad (1.34)$$

Иногда среднюю скорость вводят как среднеквадратичную величину:

$$\bar{\bar{v}} = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n v_i^2 \right)^{1/2}. \quad (1.35)$$

Соответственно, используя максвелловскую функцию распределения, получим для среднеквадратичной скорости следующее выражение:

$$\bar{\bar{v}} = \left(\int_0^{\infty} v^2 f(v)dv \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{3kT}{M}}. \quad (1.36)$$

Записанная выше максвелловская функция описывает распределение частиц по абсолютным скоростям. Однако часто бывает необходимо знать относительную скорость сталкивающихся частиц, о чем уже упоминалось в разделах 1.3 и 1.4. Особенность условий, для которых выве-

дено максвелловское распределение, состоит в том, что система частиц находится в состоянии термодинамического равновесия. Это может быть газ из атомов одного сорта либо два газа с разной массой частиц, но температура обоих компонентов в смеси газов должна быть одна и та же.

Тогда функция распределения частиц по относительным скоростям v_r имеет такой же вид, как и выражение (1.27), но вместо массы частиц M в данную формулу нужно подставить так называемую приведенную массу, определяемую из (1.9), $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$.

Тогда легко видеть, что для частиц одного сорта, т. е. для случая $M_1 = M_2 = M$, получим $\mu = M/2$, и выражение для максвелловской функции распределения частиц по относительным скоростям примет вид:

$$\frac{dn}{n} = 4\pi \left(\frac{M}{4\pi kT} \right)^{3/2} v_r^2 \exp\left(-\frac{Mv_r^2}{4kT} \right) dv_r^2. \quad (1.37)$$

Средняя относительная скорость сталкивающихся частиц при этом определяется выражением:

$$\bar{v}_r = \int_0^{\infty} v_r f(v_r) dv_r = \sqrt{2} \left(\frac{8kT}{\pi M} \right)^{1/2} = \sqrt{2} \bar{v}. \quad (1.38)$$

Можно также ввести функцию распределения Максвелла для электронов в слабоионизованной газоразрядной плазме. При этом следует говорить о частицах двух сортов: тяжелых частицах (атомах и ионах с массой M) и электронах с массой m . Ясно, что для данного случая приведенная масса $\mu \approx m$. Тогда выражения для функции распределения электронов по абсолютным и по относительным скоростям совпадают, но при этом понятно, что в формулы (1.27) и (1.34)–(1.36) следует вместо массы атома M подставить массу электрона m . Фактически при одинаковой температуре скорость легких частиц (электронов) намного превышает скорость атомов. Тогда атомы можно считать неподвижными, и относительная скорость при соударении электрона с атомом практически равна скорости электрона.

1.7.2. Функция распределения частиц по энергиям

Подобно тому, как можно оперировать функцией распределения частиц по скоростям, мы также можем говорить и о распределении частиц по энергиям. В этом случае закон Максвелла дает выражение для доли частиц dn/n , энергия которых лежит в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$.

Выражение, связывающее скорость и энергию частицы, имеет вид:

$$\varepsilon = \frac{Mv^2}{2}. \quad (1.39)$$

Тогда после преобразований (1.27) придем к следующей записи закона Максвелла для распределения частиц по энергиям и для функции распределения частиц по энергиям:

$$\frac{dn}{n} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \sqrt{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon, \quad (1.40)$$

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \sqrt{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right). \quad (1.41)$$

Функция распределения частиц по энергиям также имеет вид кривой с максимумом, и максимум достигается при некоторой энергии $\varepsilon_m = kT/2$.

Используя (1.41) для вычисления средней энергии частиц можно получить известную связь между температурой частиц и средней энергией.

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3}{2} kT. \quad (1.42)$$

1.7.3. Особенности формирования функции распределения электронов по скоростям в газоразрядной плазме

Для описания многих процессов в газоразрядной плазме (по крайней мере, на качественном уровне) часто пользуются максвелловской функцией распределения электронов по скоростям. Это довольно удобно и позволяет получить наглядные выражения при вычислении констант реакций, при оценке скорости протекания различных элементарных процессов, при обработке результатов измерений с целью оценки концентрации частиц и электронной температуры. Тем не менее, строго говоря, это неверно.

Дело в том, что закон распределения Максвелла выведен для идеального газа, т. е. системы, находящейся в термодинамическом равновесии и в отсутствии внешних сил, которые действуют на частицы. В этом случае перераспределение энергии между частицами осуществляется только за счет упругих соударений, и обмен энергии в каждом таком индивидуальном соударении определяется лишь абсолютной скоростью каждой частицы и массой каждой частицы. Именно это и позволяет ввести понятие приведенной массы. Для максвелловского распределения частиц по скоростям характерен изотропный характер, т. е. распределение скоростей частиц по всем направлениям равновероятно. Если записать максвелловское распределение для проекций скорости на оси координат x , y и z , то выражение для функции распределения будет иметь

один и тот же вид. При этом абсолютная скорость v выражается через проекции скоростей следующим очевидным выражением:

$$v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2}. \quad (1.43)$$

Иная ситуация имеет место для электронов в газоразрядной плазме. Электроны, как наиболее легкие частицы приобретают энергию от электрического поля и отдают ее в упругих и неупругих столкновениях тяжелым частицам. Это значит, что нагрев газа осуществляется за счет того, что электроны отдают свою кинетическую энергию атомам. При малой степени ионизации возникает ситуация неравновесности, когда средняя энергия ансамбля электронного газа существенно выше средней энергии ансамбля атомов и ионов.

Кроме того, распределение электронов по скоростям оказывается сферически несимметричным, поскольку электроны приобретают от электрического поля скорость, направленную вдоль поля. Тогда и функция распределения по скоростям оказывается как бы вытянутой вдоль поля.

Наконец, кроме приобретения электронами энергии от поля, имеются и другие источники нагрева электронов. Например, один из таких источников – это получение электронами энергии в тушащих соударениях с возбужденными атомами (процесс обратный реакции (1.2)). В реакциях такого типа в плазме возникают быстрые электроны, т. е. функция распределения по энергиям как бы обогащается электронами с повышенной энергией.

В целом, функцию распределения электронов в низкотемпературной плазме для конкретных экспериментальных условий необходимо получать, решая так называемое кинетическое уравнение. Один из частных случаев, для которого решение кинетического уравнения имеет простой и наглядный вид – это случай малого электрического поля. В малом поле электроны испытывают главным образом упругие соударения с тяжелыми частицами, и вкладом неупругих соударений в формирование функции распределения частиц по скоростям можно пренебрегать. Распределение электронов по скоростям при малых полях можно приближенно считать сферически симметричным. С другой стороны, поле все же должно быть достаточно высоким, чтобы выполнялось условие:

$$eE\lambda_e \gg kT, \quad (1.44)$$

где E – напряженность электрического поля, λ_e – длина свободного пробега электрона для упругих столкновений.

При выполнении последнего условия задача упрощается в том смысле, что можно считать атомы газа неподвижными, т. е. температура ансамбля атомов практически близка к нулю.

Вид функции распределения электронов по скоростям в условиях введенных ограничений определяется тем, какой мы примем вид зависимости сечения упругих соударений σ_{el} от скорости электрона v_e . Если принять, что σ_{el} не зависит от скорости, то средняя длина свободного пробега электрона $\lambda_e = 1/n_a\sigma_{el}$ также будет постоянной величиной не зависящей от скорости. Тогда вид функции распределения электронов определяется распределением Дрювестейна:

$$\frac{dn_e}{n_e} = 1.94 \left(\frac{v_e}{v_{em}} \right)^2 \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{v_e}{v_{em}} \right)^4 \right] d \left(\frac{v_e}{v_{em}} \right). \quad (1.45)$$

Энергия, соответствующая максимуму функции распределения определяется через напряженность поля и среднюю длину свободного пробега как

$$v_{em} = \left(\frac{M}{6m} \right)^{1/4} \left(\frac{2eE\lambda_e}{m} \right)^{1/2}. \quad (1.46)$$

Величина $(2eE\lambda_e/m)^{1/2}$ в последней формуле представляет собой по физическому смыслу некоторую скорость, которую набирает электрон от электрического поля на длине свободного пробега. Видно, что максимум формирующейся функции распределения по скоростям значительно превосходит эту скорость. Используя (1.46) можно оценить среднюю скорость хаотического движения электрона в газоразрядной плазме во внешнем поле E , а также и, используя функцию распределения (1.45) оценить электронную температуру.

На рис. 1.4 представлено распределение Дрювестейна в безразмерных переменных, а также для сравнения приведено максвелловское распределение. Видно, что для распределения Дрювестейна функция распределения обеднена электронами с высокой энергией.

Другой случай решения кинетического уравнения получается, если мы положим зависимость сечения упругих соударений от скорости в виде: $\sigma_{el}(v) \sim 1/v$. Тогда длину свободного пробега электрона можно записать в виде:

$$\lambda_e = \Lambda v_e = \frac{v_e}{v_{ea}} \quad (1.47)$$

где $\Lambda = 1/v_{ea}$ представляет по физическому смыслу среднее время соударений между электроном и атомом, т. е. величину обратную частоте электрон-атомных соударений.

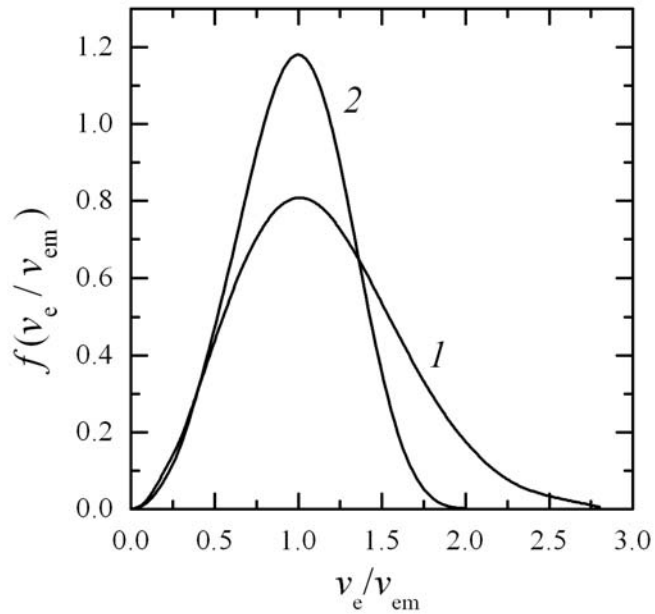


Рис. 1.4. Сравнение максвелловской функции распределения электронов по скоростям (1) и функции распределения Дрювестейна (2)

Таким образом, при условии $\sigma_{el}(v) \sim 1/v$ получаем, что частота электрон-атомных столкновений величина постоянная, и она входит в качестве параметра в выражение для функции распределения электронов по скоростям. Сам вид функции распределения получается для этого случая максвелловским, т. е. определяется формулами (1.31) и (1.32). При этом скорость соответствующая максимуму функции распределения определяется из выражения:

$$v_{em} = \left(\frac{2}{3} \frac{M}{m} \right)^{1/2} \frac{eE}{m\nu_{ea}}. \quad (1.48)$$

2. УПРУГОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНА С АТОМАМИ И ИОНАМИ

2.1. Дифференциальное сечение упругих взаимодействий Полное сечение. Транспортное сечение

Ранее мы ввели общее понятие эффективного сечения столкновения, которое являлось некоторой характеристикой вероятности процесса столкновения. В настоящем разделе мы будем рассматривать упругие взаимодействия электронов с тяжелыми частицами (атомами и ионами).

При каждом упругом взаимодействии изменяется кинетическая энергия сталкивающихся частиц и направление их движения. Электрон может передать атому только небольшую часть своей кинетической энергии, а направление движения электрона изменяется на любой угол. Именно изменение в направлении скорости электрона является основным результатом при упругом соударении. Вследствие упругих соударений движение электронов приобретает хаотический характер, даже если плазма находится в электрическом поле. Упругие взаимодействия препятствуют направленному движению электронов под действием электрического поля, т. е. они в значительной степени определяют величину электропроводности плазмы. Эти соударения определяют также скорость диффузионного движения электронов в газе, т. е. движения, возникающего при наличии градиента концентрации.

Если рассматривать явления переноса тока в плазме или диффузионное движение, но легко понять, что не все упругие столкновения равнозначны по производимому ими действию. Если в результате столкновения электрон отклонится на небольшой угол, то результат будет таков, как будто взаимодействия не было совсем. В связи со сказанным целесообразно ввести сечение, которое будет характеризовать не просто вероятность столкновения, а вероятность столкновения при условии, что электрон отклонится в заданный интервал телесных углов. Такое сечение называется дифференциальным сечением упругого рассеяния.

В общем случае термин «дифференциальное» применяется не только к отмеченному выше условию. Например, можно ввести условие попадания одной из взаимодействующих частиц в заданный интервал энергий, а также другие условия. Однако в данном конкретном случае мы говорим об угловом распределении электронов.

Поскольку в газоразрядной плазме электрон по сравнению с атомом обычно имеет значительно более высокую скорость, то будем считать атом неподвижным. Кроме того, примем во внимание, что атомы

либо молекулы в плазме, как правило, ориентированы по отношению к вектору скорости электрона случайным образом.

Поэтому дифференциальное сечение практически не зависит от азимутального угла, а зависит только от угла θ между направлением скорости электрона до и после соударения. С учетом высказанных замечаний процесс рассеяния можно пояснить с помощью рис. 2.1.

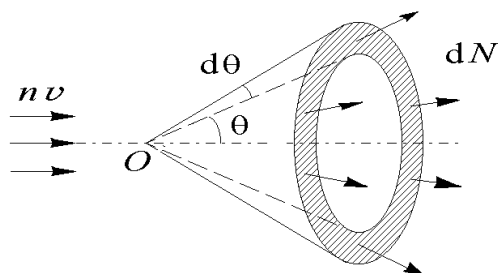


Рис. 2.1. Иллюстрация понятия дифференциального сечения при упругом взаимодействии электрона с атомом

Пусть в точке O находится атом, и на него налетает поток электронов, плотность которого равна nv [$1/\text{см}^2\text{с}$]. Число электронов, пересекающих заштрихованную площадку в единицу времени обозначим dN . Иначе говоря, это те электроны, которые при рассеянии отклоняются в телесный угол $2\pi\sin(\theta)d\theta$. Тогда для dN можно записать соотношение

$$dN = \sigma_d(\theta) nv 2\pi\sin(\theta) d\theta, \quad (2.1)$$

где коэффициент пропорциональности $\sigma_d(\theta)$, зависящий от угла θ , называется дифференциальным сечением.

По физическому смыслу произведение $\sigma_d(\theta)2\pi\sin(\theta)d\theta$ характеризует вероятность рассеяния в телесный угол между конусами с углами раствора от θ до $\theta + d\theta$, а дифференциальное сечение $\sigma_d(\theta)$ показывает вероятность рассеяния в единичный телесный угол.

Зная дифференциальное сечение можно вычислить полное сечение упругого взаимодействия σ_{el} . Для этого нужно произвести интегрирование по всему пространству, т. е. в пределах угла рассеяния θ от нуля до π :

$$\sigma_{el} = 2\pi \int_0^{\pi} \sigma_d(\theta) \sin(\theta) d\theta. \quad (2.2)$$

В ряде случаев, например, при описании дрейфового либо диффузионного движения, важно знать сечение упругого взаимодействия, характеризующее потерю импульса электрона в направлении движения. Введем выражение для такого сечения. Изменение импульса в направлении движения определяется формулой

$$\Delta mv = mv (1 - \cos\theta). \quad (2.3)$$

Отсюда видно, что искомое дифференциальное сечение удобно представить как

$$\sigma'_{tr} = \sigma_d(\theta)(1 - \cos\theta). \quad (2.4)$$

Величина σ'_{tr} называется дифференциальным транспортным сечением, поскольку она характеризует явления направленного движения электронов в плазме, или, иначе говоря, транспортные свойства плазмы.

Тогда полное транспортное сечение, характеризующее потерю импульса электрона в направлении движения, определится выражением

$$\sigma_{tr} = 2\pi \int_0^{\pi} \sigma_d(\theta) \sin(\theta)(1 - \cos\theta) d\theta. \quad (2.5)$$

Рассмотрим далее некоторые частные случаи упругого взаимодействия электронов с тяжелыми частицами и определим для них введенные сечения.

2.2. Упругое столкновение электрона с атомом или молекулой Модель упругих шаров

Рассмотрим процесс столкновения в простейшем случае в классической модели. Представим атом в виде неподвижного шара радиусом r и массой M , а электрон в виде материальной точки массой m (рис. 2.2). При соударении электрон отклоняется на угол θ , а атом приобретает скорость v_2 и движется вдоль линии центров масс. На рис. 2.2 представлены следующие обозначения: $m\mathbf{v}$ – вектор импульса или количества движения налетающего электрона; $m\mathbf{v}_1$ – импульс электрона после упругого взаимодействия; $M\mathbf{v}_2$ – импульс нейтрального атома после столкновения; расстояние h называется прицельным параметром.

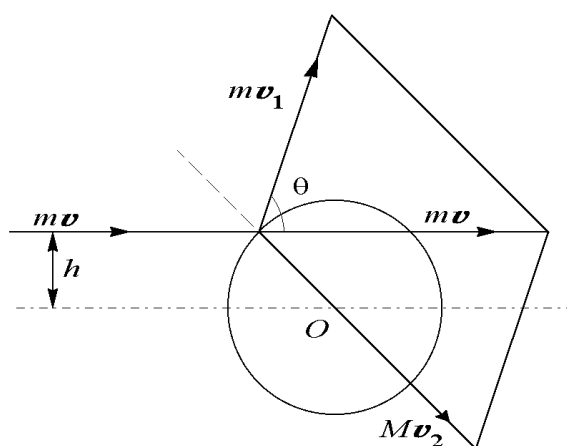


Рис. 2.2. Иллюстрация столкновения электрона с атомом в модели упругих шаров

В процессе соударения должен выполняться закон сохранения импульса и закон сохранения энергии:

$$mv = mv_1 + Mv_2, \quad (2.6)$$

$$mv^2 = mv_1^2 + Mv_2^2. \quad (2.7)$$

Для решения системы уравнений необходимо найти проекции векторов на ось x и записать в уравнении (2.6) векторные величины через скалярные. После этого (2.6) приводится к виду:

$$mv = mv_1 \cos \theta + Mv_2 \sin(\theta/2), \quad (2.8)$$

Простейший вариант решения системы получим, положив в уравнении (2.8) $v_1 \approx v$. Тогда скорость атома после столкновения определится как

$$v_2 \approx v \frac{m}{M} \sqrt{2(1 - \cos \theta)}. \quad (2.9)$$

Важной характеристикой является то, какую часть своей кинетической энергии электрон отдает атому в упругом соударении. Доля энергии, передаваемая от электрона к атому, определится из выражения

$$\kappa(\theta) = \frac{Mv_2^2}{mv^2} \approx \frac{2m}{M}(1 - \cos \theta). \quad (2.10)$$

Из формулы (2.10) видно, что электрон отдает атому максимальную энергию при центральном ударе, когда $\theta = \pi$ и $\kappa = 4m/M$.

При строгом рассмотрении в формулы вместо отношения m/M будет входить так называемая приведенная масса, т. е. отношение $mM/(m + M)^2$. Однако поскольку $m \ll M$, то полученное приближение достаточно точно описывает процесс столкновения электрона с атомом в данной модели.

В газоразрядной плазме электроны сталкиваются с атомами и отклоняются на углы θ в пределах от нуля до π . В среднем каждый электрон отдает атому долю своей кинетической энергии, определяемую из соотношения

$$\kappa = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \frac{2m}{M} (1 - \cos \theta) d\theta = \frac{2m}{M}. \quad (2.11)$$

Последнее соотношение показывает, что величина κ очень мала и это позволяет понять причину того, что средняя энергия электронов в газоразрядной плазме существенно превышает среднюю энергию тяжелых частиц.

Действительно, при протекании электрического тока в газе подводимая к разряду мощность расходуется главным образом на нагрев электронов. Они, в свою очередь, передают энергию атомам и молеку-

лам в результате упругих соударений, возбуждения колебательных уровней молекул, возбуждения вращательных уровней молекул, возбуждения электронных уровней. Последний процесс требует достаточно высокой энергии электрона, а возбуждение колебательных и вращательных уровней хотя и эффективно, но этот канал потерь энергии существует только в молекулярных газах.

Таким образом, для атомарных газов практически единственным источником потерь энергии электронами является передача энергии от электронов к атомам в упругих соударениях. Для полной передачи энергии электрон должен испытать много столкновений, поэтому возникает большое различие между температурой электронов и атомов. При повышении степени ионизации плазмы разница в температурах компонентов плазмы уменьшается, т. к. возрастает частота столкновений. Высокая температура тяжелых частиц (атомов и ионов) газа характерна, например, для дуговых разрядов атмосферного давления, в которых степень ионизации газа составляет около 1 % и более.

Кроме того, можно отметить, что при равных электрических полях, приложенных к плазме, температура электронов при разряде благородных (одноатомных) газах, как правило, выше, чем в молекулярных газах. Это связано с тем, что канал передачи энергии от электронов в систему колебательных и вращательных уровней молекул в благородных газах отсутствует.

В целом, обсуждая результаты, полученные в рамках рассмотренной модели, можно сделать следующие выводы.

Рассеяние электронов изотропно, т. е. отклонения на все углы равновероятны. Это значит, что дифференциальное сечение не зависит от угла θ . Тогда полное сечение упругого столкновения равно газокинетическому сечению столкновения электрона с атомом:

$$\sigma_{el} = 2\pi \int_0^{\pi} \sigma_d \sin \theta d\theta = 4\pi\sigma_d = \pi r^2. \quad (2.12)$$

Вычислив транспортное сечение

$$\sigma_{tr} = 2\pi \int_0^{\pi} \sigma_d \sin \theta (1 - \cos \theta) d\theta = 4\pi\sigma_d = \pi r^2, \quad (2.13)$$

также получаем, что оно равно газокинетическому.

Можно также заключить, что с учетом отклонений электронов как по направлению движения, так и в противоположном направлении средний угол отклонения $\theta = \pi/2$. В каждом индивидуальном акте упругого соударения электрона с атомом угол отклонения электрона при

рассеянии не зависит от энергии налетающего электрона и однозначно связан с прицельным параметром h соотношением

$$h/r = \cos(\theta/2). \quad (2.14)$$

2.3. Упругое столкновение электронов с атомами Эффект Рамзауэра

В общем случае процесс упругого рассеяния электронов на атомах происходит значительно сложнее, чем это предполагается в модели упругих шаров. Рассмотрение эффекта рассеяния и вычисление сечений составляет предмет квантовомеханической теории столкновений. Классическая механика правильно описывает движение частицы, если длина волны де Бройля для налетающей частицы $\lambda = h/mv$ мала по сравнению с характерным размером частицы-мишени, где h – постоянная Планка. Если λ сравнима с этим размером или больше его, то налетающая частица проявляет волновые свойства, и действуют законы квантовой механики.

Электрон с типичной для разряда энергией 1 эВ имеет скорость $v = 6 \cdot 10^7$ см/с и его длина волны $\lambda = 1.2 \cdot 10^{-7}$ см, что, как видно из таблицы 1.1, несколько превышает размеры атомов. Поэтому при рассеянии должно наблюдаться явление дифракции волн электрона на атомах. Рассмотрим, как это явление регистрируется в эксперименте.

В самом упрощенном виде система для наблюдения рассеяния электронов показана на рис. 2.3. Опыт проводится в вакуумной камере, и сквозь пучок атомов или молекул пропускают электронный пучок с регулируемой энергией. Концентрацию атомов подбирают так, чтобы электроны испытывали примерно одно столкновение. Результаты рассеяния электронов можно наблюдать специальными датчиками, расположенными под разными углами, либо на люминесцирующем экране, как показано на рис. 2.3.

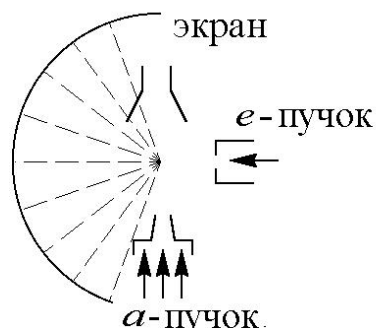


Рис. 2.3. Иллюстрация эксперимента по наблюдению упругого рассеяния электронов на атомах

Один из результатов измерений показан на рис.2.4. Видно, что в зависимости от угла θ регистрируются максимумы и минимумы в потоке рассеянных электронов, что характерно для явления дифракции. На экране в этом режиме рассеяния будет наблюдаться не однородное свечение, а темные и светлые кольца в виде концентрических окружностей. В области энергий электронов, для которых характерно явление дифракции, наблюдается преимущественное рассеяние электронов вперед, т. е. отклонение на малые углы (кривые, соответствующие энергиям электронов 1.5 эВ, 5 эВ и 8 эВ).

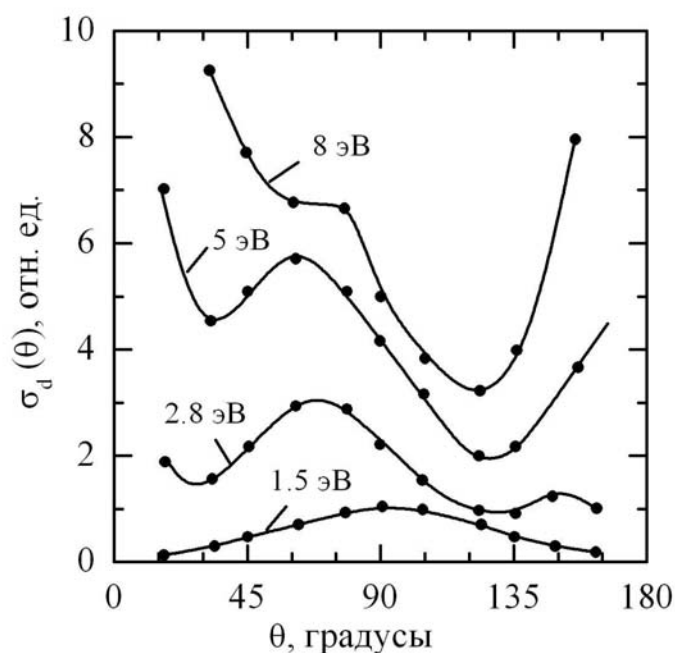


Рис. 2.4. Экспериментальная зависимость дифференциального сечения рассеяния электронов на атомах аргона от угла рассеяния θ

Использование для обработки результатов измерений выражений (2.2) и (2.5) позволяет вычислить полные сечения упругого рассеяния и транспортные сечения. Кроме того, имеются и другие экспериментальные методы измерения полных сечений, основанные на регистрации ослабления узкого пучка электронов, проходящего через газ.

Пример измеренных полных сечений упругого рассеяния в зависимости от энергии налетающего электрона ε для некоторых благородных газов показан на рис. 2.5. Для более наглядного изображения кривой во всем диапазоне энергий ε по оси абсцисс отложена величина $\sqrt{\varepsilon}$, которая, кроме того, характеризует скорость электрона

$$v = 5.93 \cdot 10^7 \sqrt{\varepsilon}, \quad (2.15)$$

где для энергии в эВ скорость получается в см/с.

Сечение на графике представлено в единицах $n_0\sigma$, т. е. введенное нами ранее сечение σ [см^2], умножено на концентрацию газа при нормальных условиях ($p = 1$ Тор, $T = 0^\circ\text{C}$, $n_0 = 3.55 \cdot 10^{16}$ $1/\text{см}^3$). По физическому смыслу величина $n_0\sigma$ представляет собой количество упругих соударений, которые испытывает электрон, проходя 1 см пути, в газе при нормальных условиях.

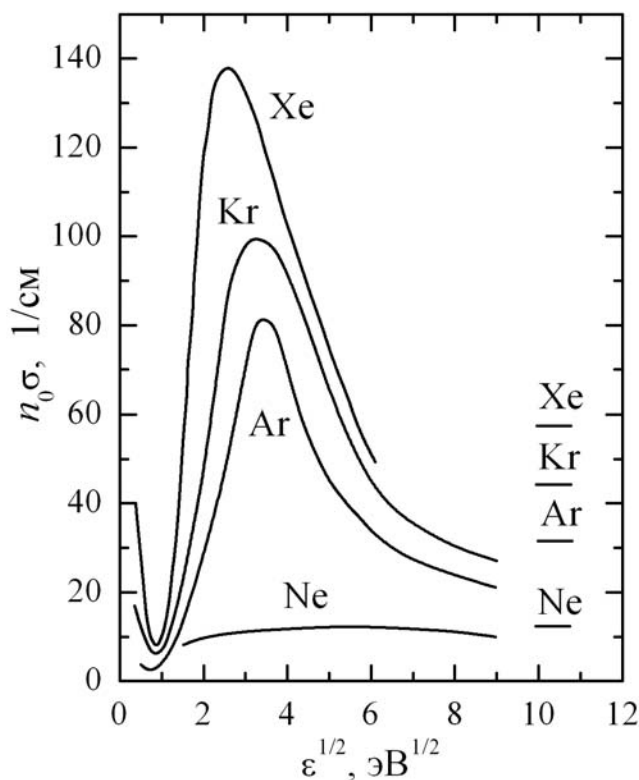


Рис. 2.5. Полное сечение упругих взаимодействий электрона с атомами различных газов в зависимости от энергии электрона

Видно, что при энергии электрона около 1 эВ имеет место глубокий минимум в зависимости $\sigma(\epsilon)$. Это явление, т. е. высокая степень прозрачности инертных газов для медленных электронов, называется эффектом Рамзауэра. Квантово-механические расчеты рассеяния электронов в благородных газах показывают хорошее совпадение с экспериментом.

На рис. 2.5 нанесены также для ориентировки газокинетические сечения столкновений электронов с атомами. Видно, что для оценок, не требующих высокой точности, газокинетическая модель дает некоторое среднее значение сечения в диапазоне энергий, типичных для низкотемпературной газоразрядной плазмы благородных газов.

При наличии зависимости дифференциального сечения рассеяния от угла θ транспортное сечение не будет равно полному сечению упругих столкновений. У большинства газов при энергиях электронов $\epsilon = 1 - 10$ эВ

транспортное сечение примерно на 10 % ниже полного сечения. Для некоторых газов это расхождение может достигать 50 %. В качестве примера на рис. 2.6 показаны полные σ_{tot} и транспортные σ_{tr} сечения для неона и аргона. Область минимума в зависимости $\sigma(\varepsilon)$ в представленном масштабе энергий расположена очень близко к началу координат и на рисунке не изображена.

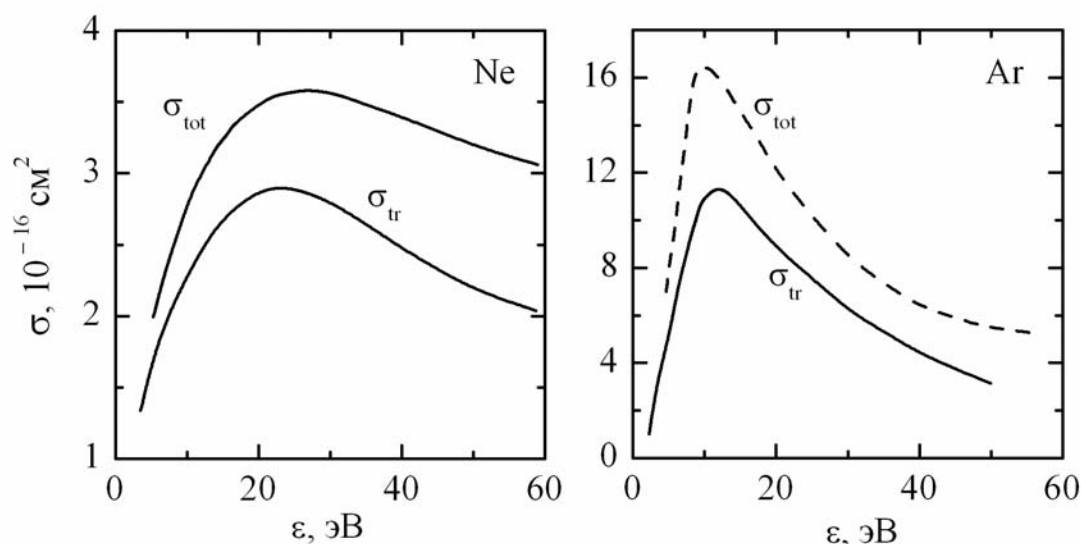


Рис. 2.6. Зависимость полного и транспортного сечения упругого рассеяния электронов на атомах от энергии электрона

За исключением рассеяния электронов атомами и молекулами, другие упругие столкновения, которые происходят в разрядах, довольно наглядно описываются законами классической механики. Сюда относятся столкновения нейтральных частиц друг с другом и столкновения ионов с нейтральными атомами и молекулами.

Действительно, например, для иона аргона при энергии $\varepsilon = 1$ эВ его скорость $v = 2.16 \cdot 10^5$ см/с, а длина волны де Бройля $\lambda = 8.76 \cdot 10^{-11}$ см. Это значение существенно меньше размеров нейтральных атомов и следовательно эффект дифракции при столкновениях проявляться не будет.

Взаимодействие заряженных частиц между собой (электрон-электронные и электрон-ионные столкновения) также корректно описываются в классической механике. Рассмотрим далее один из практически важных случаев рассеяния электрона при столкновении с ионом.

2.4. Движение электрона в сферически симметричном поле (Упругое взаимодействие электрона с ионом)

Рассмотрим некоторый рассеивающий центр, расположенный в точке O , потенциальное поле вблизи которого сферически симметрично и описывается законом $\varphi(r)$. Взаимодействие электрона с этим рассеивающим центром демонстрируется на рис. 2.7. Применительно к этому рисунку мы считаем, что рассеивающий центр имеет отрицательный заряд, т. е. на электрон действует сила отталкивания. Здесь обозначено: v – скорость электрона на большом расстоянии от точки O , h – прицельный параметр, θ – угол рассеяния, r_0 – расстояние наименьшего сближения, и v_τ – тангенциальный компонент скорости при расстоянии наименьшего сближения.

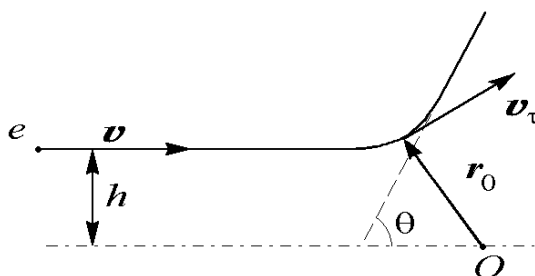


Рис. 2.7. Иллюстрация взаимодействия электрона с рассеивающим центром, имеющим отрицательный заряд

Для движения в центрально симметричном потенциальном поле характерны следующие закономерности, которые видны из представленного рисунка. Движение описывается кривой, лежащей в одной плоскости. Траектория движения симметрична относительно оси, проходящей через радиус-вектор r_0 наименьшего сближения. В точке наименьшего сближения нормальный компонент скорости равен нулю.

Установим связь между прицельным параметром h и расстоянием наименьшего сближения r_0 . Для этого воспользуемся законом сохранения момента количества движения и законом сохранения энергии:

$$m[v r_\infty] = m[v_\tau r_0], \quad (2.16)$$

$$mv^2 = mv_\tau^2 + 2\varphi(r_0). \quad (2.17)$$

Закон сохранения момента количества движения показывает, что он сохраняется вдоль всей траектории электрона. Мы записали это уравнение для двух положений электрона: на очень большом расстоянии от рассеивающего центра (когда траектория практически не искажена) и для точки наименьшего сближения.

В уравнении (2.16) записаны векторные произведения, при этом через r_∞ обозначен радиус-вектор электрона на большом расстоянии от центра рассеяния. При записи векторных произведений через скалярные величины учтем, что $r_\infty \sin \alpha = h$, где α – угол между векторами r и v . В точке наименьшего сближения радиус вектор и направление скорости перпендикулярны, и $\sin \alpha = 1$.

Тогда уравнение (2.16) переписется в виде

$$vh = v_\tau r_0. \quad (2.18)$$

Подставляя v_τ в закон сохранения энергии (2.17), и обозначая текущую энергию налетающего электрона $\varepsilon = mv^2/2$, получим соотношение:

$$1 - \frac{h^2}{r_0^2} = \frac{\varphi(r_0)}{\varepsilon}. \quad (2.19)$$

В общем, это соотношение описывает движение любой частицы в центрально симметричном поле. При этом знак потенциала взаимодействия зависит от того, какие силы действуют между частицами: притяжения или отталкивания.

Если действует сила отталкивания, как показано на рис. 2.7, то $h < r_0$, а значит $\varphi(r) > 0$. Если действует сила притяжения, то $h > r_0$ и $\varphi(r) < 0$.

Рассмотрим случай положительного иона и электрона, т. е. ситуацию, когда $\varphi(r) < 0$. Будем считать, электрон рассеивается в поле иона с зарядом z . Тогда в соответствии с законом Кулона потенциал $\varphi(r)$ примет вид

$$\varphi(r) = -ze^2/r. \quad (2.20)$$

Подставляя (2.20) в (2.19), после решения квадратного уравнения получим связь между r_0 и h в виде

$$r_0 = -\frac{ze^2}{2\varepsilon} + \sqrt{\frac{z^2 e^4}{4\varepsilon^2} + h^2}. \quad (2.21)$$

Поскольку электрические поля электрона и иона действуют на бесконечно больших расстояниях, то формально взаимодействие частиц будет происходить при сколь угодно больших h . В связи с этим возникает проблема определения сечения взаимодействия электрона и иона. Здесь мы остановимся кратко на анализе выражения (2.21) и на одном из частных случаев взаимодействия.

Из последнего выражения видно, что при больших энергиях налетающего электрона расстояние наименьшего сближения приблизительно равно прицельному параметру, т. е. рассеяния электронов практически не происходит. Точно такая же ситуация имеет место и для больших прицельных расстояний.

При уменьшении энергии электрона расстояние r_0 уменьшается. Соответственно, угол отклонения электрона увеличивается. Очевидно, что при некотором малом r_0 становится возможным захват электрона ионом. Условие захвата состоит в том, что в точке наименьшего сближения потенциал взаимодействия и энергия электрона становятся соизмеримыми, т. е. в соответствии с выражением (2.19) выполняется условие $h^2 / r_0^2 = 2$.

Тогда сечение захвата можно определить как $\sigma = \pi r_0^2$, причем величина r_0 находится из условия $\varepsilon = ze^2 / r_0$. С учетом сказанного для сечения захвата электрона ионом получим формулу

$$\sigma = \pi z^2 e^4 / \varepsilon^2. \quad (2.22)$$

Из последнего выражения следует, что сечение захвата электрона ионом обратно пропорционально квадрату энергии налетающего электрона.

Если между частицами действуют силы отталкивания, $\varphi(r) > 0$, то тогда указанным выше способом можно ввести понятие больших углов отклонения налетающей частицы и ввести сечение отклонения на большие углы. Получаемая при этом формула по виду совпадает с (2.22). Она описывает, например, опыты Резерфорда по рассеянию α -частиц на ядрах тяжелых элементов. В этих опытах было обнаружено, что сечение рассеяния α -частиц на большие углы обратно пропорционально энергии налетающей частицы.

3. ДРЕЙФОВОЕ И ДИФФУЗИОННОЕ ДВИЖЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЕ

3.1. Понятие скорости дрейфа и подвижности

Представим себе, что плазма в газе создается внешним ионизатором, например, за счет ионизации газа рентгеновским излучением, пучком высокоэнергетичных электронов и т. д. Возникающие в процессе ионизации электроны и ионы будут сталкиваться с нейтральными частицами, и движение заряженных частиц будет хаотическим. Если к плазме приложено электрическое поле, то на хаотическое движение накладывается направленное движение под действием электрического поля, в результате чего возникает электрический ток. Очевидно, что при малых полях хаотический компонент скорости будет преобладать над направленным.

Точно такая же ситуация, как правило, имеет место в том случае, когда плазма создается непосредственно разрядом, а не внешним ионизатором. Здесь мы говорим о слабоионизованной плазме при достаточно высокой концентрации нейтральных частиц. Если бы газа не было, то траектории движения электронов и ионов определялись бы электрическим полем. Однако в результате столкновений происходит передача энергии от электронов к атомам и изменение направления движения электронов. Поэтому можно говорить, что электрон, двигаясь в газе, испытывает со стороны среды силу торможения. Торможение осуществляется как в результате упругих, так и неупругих соударений. С учетом высоких сечений упругих соударений и высокой эффективности этих соударений в смысле хаотизации движения электрона в силу торможения вносят обычно наибольший вклад упругие столкновения. Особенно это характерно для атомарных газов, в которых отсутствуют колебательные уровни энергии, а энергия возбуждения электронных уровней довольно велика.

В общем случае явление переноса тока в плазме можно представить в виде следующей аналогии. С одной стороны, электрическое поле, действуя на электроны, придает им ускоренное движение, а с другой стороны, ускоряющая сила уравнивается силой торможения среды. В результате средняя скорость направленного движения электронов оказывается постоянной. Эта постоянная скорость движения в направлении поля называется скоростью дрейфа v_{dr} . Для газовых разрядов типично, что скорость хаотического движения электронов имеет порядок величины 10^8 см/с, а скорость дрейфа $v_{dr} \approx 10^7$ см/с и менее.

Из общих соображений ясно, что скорость v_{dr} будет увеличиваться с ростом напряженности поля E . Поэтому было принято записывать зависимость $v_{dr}(E)$ в виде

$$v_{dr} = \mu E, \quad (3.1)$$

где коэффициент μ называется подвижностью (электронов, либо ионов), а само выражение (3.1) называется уравнением подвижности.

Вначале в основу такой формы записи положили соображение о том, что скорость дрейфа должна быть пропорциональна напряженности поля. Однако впоследствии выяснилось, что зависимость $v_{dr}(E)$ значительно сложнее. Тем не менее, запись уравнения (3.1) сохранилась, однако при этом подразумевают, что подвижность, в свою очередь, может быть функцией электрического поля и давления газа.

Для строгого вычисления скорости дрейфа необходимо решать кинетическое уравнение для электронов в слабоионизованной плазме, что представляет довольно сложную проблему. Тем не менее, основные закономерности и их физический смысл более наглядно можно представить на основе рассмотрения упрощенных моделей. Этот подход применительно к явлению дрейфа электронов и ионов в газе рассматривается ниже.

3.2. Упрощенный вывод зависимости скорости дрейфа от электрического поля. Проводимость слабоионизованной и полностью ионизованной плазмы

Пусть электрическое поле мало и мгновенная скорость электрона мало отличается от тепловой скорости. Сила торможения обусловлена упругими соударениями. Будем считать, что электрон после столкновения рассеивается равновероятно по всем направлениям, т. е. скорость направленного движения электрона после столкновения равна нулю. Тогда скорость дрейфа можно определить как

$$v_{dr} = l/\tau, \quad (3.2)$$

где l – путь, проходимый электроном в направлении поля между двумя столкновениями, τ – среднее время между столкновениями. Поскольку в промежутке между соударениями на электрон действует сила eE , то расстояние l найдем из формулы равноускоренного движения: $l = eE\tau^2/2m$. Время между столкновениями $\tau = \lambda_e/\bar{v}_e$ определится через среднюю длину свободного пробега и среднюю хаотическую скорость движения электрона. С учетом сказанного для скорости дрейфа имеем

$$v_{dr} = \frac{e}{2m} \frac{E\lambda_e}{\bar{v}_e} = \frac{eE}{2m\bar{v}_{ea}}. \quad (3.3)$$

Таким образом, скорость дрейфа в рассмотренной модели прямо пропорциональна напряженности электрического поля, а подвижность электронов обратно пропорциональна частоте электрон-атомных столкновений ν_{ea} .

С другой стороны, частота ν_{ea} определяется концентрацией нейтральных частиц n_a или давлением газа p , поэтому мы можем записать, что скорость дрейфа является функцией отношения E/n_a или отношения E/p :

$$v_{dr} = f(E/p). \quad (3.4)$$

В настоящем рассмотрении мы впервые встретились с параметром E/p , который принято называть приведенной напряженностью электрического поля или параметром подобия. Формула (3.4) – это один из возможных законов подобия, которые будут нам в дальнейшем встречаться. Отыскание параметров подобия и их использование играет большую роль не только в физике газового разряда, но и во многих других разделах физики. Такой подход позволяет существенно упростить рассмотрение многих проблем.

Действительно, в общем случае скорость дрейфа зависит от напряженности поля и давления газа, и мы должны были бы представлять эти зависимости, например, в виде набора графиков $v_{dr}(E)$ при разных давлениях. Однако оказывается, что увеличение E либо уменьшение давления оказывают одинаковое действие на скорость v_{dr} , т. е. независимо от давления или поля, сохраняя отношение E/p , мы сохраняем неизменной дрейфовую скорость. В итоге для широкого диапазона внешних параметров оказывается возможным пользоваться одной функциональной зависимостью (3.4).

Анализируя формулу (3.3) можно сделать другие интересные заключения. Ранее мы отмечали, что скорость дрейфа определяет процесс протекания тока в плазме. Поскольку электроны, как более легкие частицы по сравнению с ионами, обладают и более высокой подвижностью, то основная доля полного тока в плазме переносится электронами. Поэтому для плотности тока в плазме можно записать соотношение

$$j = \sigma E \approx en_e v_{dr}, \quad (3.5)$$

где $\sigma \approx en_e \mu_e$ – проводимость плазмы.

Рассмотрим два предельных случая, характеризующих проводимость плазмы. Первый случай – это когда имеем слабоионизованную плазму, где концентрация нейтральных частиц намного больше концентрации электронов ($n_a \gg n_e$). Второй случай условно называют полностью ионизованной плазмой. Здесь концентрация нейтральных частиц соизмерима с концентрацией электронов, либо меньше, чем концентрация электронов.

Для первого случая можно записать соотношение

$$\sigma = \frac{e^2 n_e}{2m\nu_{ea}} = \frac{e^2 n_e}{2mn_a \langle \sigma_{el} \nu_e \rangle}, \quad (3.6)$$

в котором частота электрон атомных столкновений ν_{ea} выражена через константу скорости упругих столкновений $\langle \sigma_{el} \nu_e \rangle$.

Из (3.6) следует достаточно очевидный результат, состоящий в том, что проводимость растет с ростом концентрации электронов.

Иная ситуация имеет место в полностью ионизованной плазме. Напомним, что под полностью ионизованной плазмой подразумевается достаточно высокая степень ионизации, при которой столкновения между заряженными частицами преобладают над столкновениями между нейтральными и заряженными частицами. Соответственно здесь хаотизация движения электронов обусловлена их столкновениями между собой и столкновениями с ионами. Поэтому вместо частоты ν_{ea} в формулу (3.6) нужно подставить частоту кулоновских столкновений $\nu_{ei} = n_e \langle \sigma_c \nu_e \rangle$, где σ_c – сечение кулоновского взаимодействия. В итоге получим, что

$$\sigma = \frac{e^2}{2m \langle \sigma_c \nu_e \rangle}, \quad (3.7)$$

т. е. проводимость не зависит от концентрации плазмы.

Физический смысл последнего вывода состоит в следующем. Формально увеличение концентрации плазмы должно приводить к росту проводимости. Однако сила торможения среды также определяется столкновением заряженных частиц между собой. В итоге оба фактора компенсируют друг друга, и получаем результат, согласно которому проводимость не зависит от n_e .

В полностью ионизованной плазме проводимость определяется средней энергией электронов $\bar{\epsilon}$ или температурой электронов. Действительно, для сечения кулоновских столкновений мы имеем зависимость $\sigma_c \sim \bar{\epsilon}^{-2}$ (см. формулу (2.22)), а хаотическая скорость электрона $\nu_e \sim \bar{\epsilon}^{1/2}$. Тогда в соответствии с (3.7) получим, что проводимость $\sigma \sim \bar{\epsilon}^{3/2}$. Этот закон для полностью ионизованной плазмы известен как формула Спитцера. Здесь мы не ставили цель получить точный вывод формулы, а продемонстрировали лишь закономерность увеличения проводимости с ростом электронной температуры на качественном уровне.

3.3. Уравнение подвижности для высоких электрических полей

При выводе основного соотношения предшествующего раздела (3.3) мы использовали ряд допущений. В частности, средняя скорость хаотического движения электрона принималась не зависящей от поля. Это справедливо, например, когда электрические поля не велики, а плазма создается внешним ионизатором. В общем случае нагрев электронов производится за счет их ускорения в электрическом поле, поэтому скорость \bar{v}_e должна зависеть от поля. Получим закон $v_{dr}(E, p)$ с учетом упомянутых соображений.

Будем исходить из уравнения баланса энергии, заключающегося в том, что энергия, приобретаемая электронами в единице объема газа в единицу времени, должна быть равна энергии w , отдаваемой электронами атомам газа в упругих соударениях:

$$en_e v_{dr} E = w. \quad (3.8)$$

Найдем значение w . Обозначим через dn_e число электронов в единице объема, имеющих хаотическую скорость в интервале от v_e до $v_e + dv_e$. Число соударений, которое испытывают эти электроны в единицу времени, определится как $dz = v_e dn_e / \lambda_e$. При одном упругом соударении электрон передает атому долю энергии $\kappa = 2m/M$, т. е. при dz столкновениях атомам будет передана энергия

$$dw = \kappa \frac{mv_e^3}{2\lambda_e} dn_e. \quad (3.9)$$

Примем функцию распределения электронов по скоростям максвелловской:

$$\frac{dn_e}{n_e} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v_e^2}{v_{em}^2} \exp\left(-\frac{v_e^2}{v_{em}^2}\right) d\left(\frac{v_e}{v_{em}}\right), \quad (3.10)$$

где $v_{em} = (2kT_e/m)^{1/2}$ – наиболее вероятная скорость, т. е. скорость, соответствующая максимуму функции распределения.

Тогда для определения w необходимо подставить dn_e из соотношения (3.10) в соотношение (3.9) и произвести интегрирование по скоростям от нуля до бесконечности. Делая это, придем к выражению

$$w = \frac{m\kappa n_e v_{em}^3}{\sqrt{\pi}\lambda_e} \int_0^\infty \frac{v_e^4}{v_e^3} \exp\left(-\frac{v_e^2}{v_{em}^2}\right) d\left(\frac{v_e}{v_{em}}\right). \quad (3.11)$$

Интеграл в последнем соотношении равен 2, поэтому с учетом (3.8) мы получим выражение

$$ev_{dr} E = \frac{2m\kappa v_{em}^3}{\sqrt{\pi}\lambda_e}. \quad (3.12)$$

Далее используем формулу (3.3), чтобы исключить из последнего соотношения скорость v_{em} . При этом учтем, что $v_{em} = (\pi/4)^{1/2} \bar{v}_e$. Тогда после подстановки v_{em} в формулу (3.12) получим зависимость $v_{dr}(E)$ в виде

$$v_{dr} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi k}{2} \right)^{1/4} \left(\frac{e}{m} \right)^{1/2} (E \lambda_e)^{1/2}. \quad (3.13)$$

Таким образом, в данном случае, так же как и в предыдущей модели, выполняется закон подобия для зависимости дрейфовой скорости от E/p . Однако, в отличие от формулы (3.3), в области высоких полей $v_{dr} \sim (E/p)^{1/2}$.

Отметим еще раз, что представленные расчеты не претендуют на высокую количественную точность и носят качественный характер. На практике чаще всего используются точные расчеты на основе решения кинетического уравнения, либо результаты экспериментальных измерений.

Обсудим в заключение данного раздела особенности, связанные с применением параметра подобия E/p . Введение этого параметра обусловлено тем, что в экспериментах обычно регистрируется давление газа в камере, где проводятся измерения. Однако, строго говоря, процесс рассеяния электронов определяется концентрацией нейтральных частиц. Поэтому более правильно использовать параметр E/n_a , и именно так и делается в теоретических расчетах.

Давление газа связано с концентрацией известным соотношением

$$p = n_a k T_a, \quad (3.14)$$

где k – постоянная Больцмана, T_a – температура газа.

Если бы абсолютно все эксперименты производились при одинаковой температуре, например, комнатной, то не было бы проблем перейти от параметра E/p к параметру E/n_a . Однако иногда бывает ситуация, когда температура в зоне горения разряда не известна. Действительно, вследствие выделения энергии в области горения разряда эта температура может оказаться выше, чем температура в остальной части разрядной камеры. Иначе говоря, концентрация нейтральных частиц в области разряда может быть ниже, чем в остальном объеме.

Отмеченное противоречие преодолевают, или, по крайней мере, следовало бы преодолевать, производя измерения в условиях, когда отмеченный эффект несущественен. Кроме того, желательно было бы для всех экспериментов знать температуру, при которой проводились измерения. Очевидно, что в большинстве случаев это комнатная температура, т. е. около 20°C. Однако иногда экспериментальные результаты представляют, пользуясь понятием приведенного давления p_0 , т. е. давления, соответствующего температуре 0°C, или, иными словами, давления, нормированного на температуру 0°C. Легко видеть, что

$$p_0 = \frac{273.16}{T_a} p, \quad (3.15)$$

и значит разница между нормированным давлением и давлением при комнатной температуре $T_a \approx 300$ К весьма незначительна.

Приведем теперь формулы для перехода от одних единиц к другим. Связь между E/n_a и E/p имеет вид

$$E/n_a = 1.0354 \cdot 10^{-19} T_a E/p, \quad (3.16)$$

где отношение E/n_a измеряется в В·см², температура – в градусах Кельвина, а отношение E/p – в В/см·Тор.

С учетом (3.15) связь между E/n_a и E/p_0 выразится формулой

$$E/n_a = 2.828 \cdot 10^{-17} E/p_0. \quad (3.17)$$

Для измерения параметра E/n_a , особенно в современных теоретических расчетах, принято использовать новую единицу Таунсенд [Тд]. Принято, что 1 Тд = 10⁻¹⁷ В·см². Таким образом, если E/n_a измеряется в таунсендах, а E/p_0 в В/см Тор, то последнее соотношение примет вид

$$E/n_a = 2.828 \cdot E/p_0. \quad (3.18)$$

В последующем изложении мы чаще будем обращаться к параметру E/p , поскольку физика газового разряда в значительной степени базируется на анализе экспериментальных результатов. Столь детальный анализ, проделанный здесь, связан с тем, что параметр E/p определяет не только дрейфовую скорость электронов. Он является универсальным параметром для целого ряда количественных характеристик разряда: температуры электронов, скорости ионизации, плотности тока и т. д.

3.4. Аномалии в зависимости скорости дрейфа электронов от электрического поля

В проведенном выше анализе мы получили монотонно возрастающую зависимость скорости дрейфа от приведенной напряженности поля E/p . При этом мы учли, что средняя скорость хаотического движения электронов изменяется с изменением напряженности поля (формула (3.12)), а сечение упругого рассеяния, т. е. длина свободного пробега электрона $\lambda_e = 1/(n_a \sigma_{ea})$, остается постоянным. Такое приближение, как видно из сопоставления теории с экспериментом, качественно правильно описывает поведение функции $v_{dr}(E/p)$ для большинства газов. Однако для некоторых случаев имеются исключения. Они связаны с действием эффекта Рамзауэра.

Рассмотрим проблему более детально. При протекании тока в газе электроны приобретают энергию от электрического поля и передают ее атомам и молекулам в упругих и неупругих соударениях. Из общих со-

ображений ясно, что средняя энергия электронов или их температура будет изменяться при изменении напряженности поля. Более строгий анализ показывает, что приведенная напряженность электрического поля задает не только дрейфовую скорость электронов, но и их среднюю энергию. В таком случае можно подобрать параметр E/p так, что средняя энергия электронов будет лежать в области, где проявляется эффект Рамзауэра, т. е. в области, соответствующей минимальным сечениям упругих взаимодействий. Тогда сила торможения электронов направленному движению со стороны газа будет также минимальной, а дрейфовая скорость может достигать аномально высоких значений.

Одним из газов, в которых наблюдается подобный эффект, является метан (CH_4) и сходные с ним соединения. На рис. 3.1 показана зависимость $v_{\text{др}}(E/p)$ в этих газах. Видно, что для $E/p = 1 \text{ В}/(\text{см}\cdot\text{Тор})$ дрейфовая скорость электронов в метане имеет максимум $v_{\text{др}} \approx 10^7 \text{ см}/\text{с}$, а затем она убывает. Начиная со значений $E/p > 10 \text{ В}/(\text{см}\cdot\text{Тор})$ вновь наблюдается монотонное возрастание $v_{\text{др}}$.

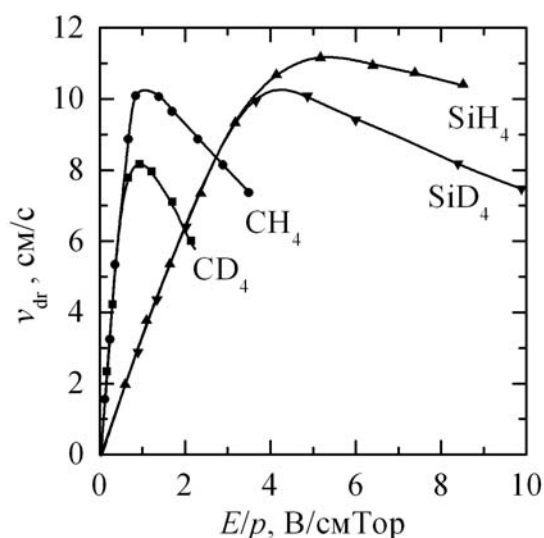


Рис. 3.1. Экспериментально измеренные скорости дрейфа электронов для газов, в которых в зависимости $v_{\text{др}}(E/p)$ проявляется эффект Рамзауэра

Другой пример необычного поведения дрейфовой скорости показан на рис. 3.2. Здесь представлены кривые $v_{\text{др}}(E/n_a)$ для чистого аргона и аргона с небольшими добавками CO . Как уже отмечалось, для благородных газов характерно установление довольно высокой температуры электронов даже при малых электрических полях, поскольку практически единственным каналом потерь энергии являются упругие соударения. В представленном на рис. 3.2 диапазоне E/n_a средняя энергия электронов в аргоне заведомо выше, чем та, при которой мог бы стать существенным эффект Рамзауэра.

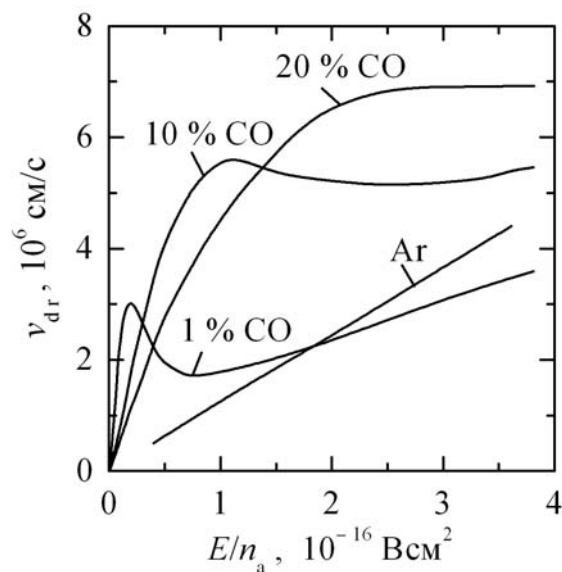


Рис. 3.2. Вычисленные дрейфовые скорости в смесях Ar:CO при различных содержаниях CO

Однако добавка небольшого количества окиси углерода принципиально меняет условия в разряде. Поскольку CO – молекулярный газ, то электроны могут расходовать свою энергию на возбуждение колебательных уровней молекул. Сечения колебательного возбуждения в CO очень высоки, поэтому средняя энергия электронов в разряде снижается и достигает величин, при которых проявляется эффект Рамзауэра. В результате скорость дрейфа электронов в смеси газов возрастает по сравнению с чистым аргоном. Кроме того, здесь также наблюдается немонотонность в зависимости $v_{dr}(E/p)$.

3.5. Эффект непрерывного ускорения электронов в газе

Ранее мы исходили из предположения, что ускоряющая сила электрического поля, воздействующая на электроны, уравновешивается силой торможения среды. Для высоких давлений газа и не очень больших электрических полей такие условия в действительности соблюдаются. Тем не менее, представим себе следующую ситуацию.

Пусть имеем вакуумный промежуток с накалившимся катодом, к которому приложено электрическое поле. Электроны будут двигаться ускоренно в направлении анода. Будем добавлять в промежуток газ так, чтобы в нем начался процесс ионизации. Тогда проводимость промежутка увеличится, и можно говорить если не о зажигании газового разряда, то, по крайней мере, о признаках газового разряда. Однако это совсем не означает, что электроны будут двигаться с постоянной скоростью в направлении поля, т. к. сила торможения при низкой плотности

газа окажется недостаточной, чтобы уравновесить ускоряющую силу. Чтобы это произошло, необходимо существенно увеличить давление. В промежуточной области давлений между классическим газовым разрядом и вакуумным разрядом электроны в зазоре могут двигаться в режиме непрерывного ускорения.

Поясняя описанную ситуацию в других терминах, можно сказать, что малые давления соответствуют высоким отношениям E/p , т. е. при больших E/p может наблюдаться ускоренное движение электронов. Физическую причину эффекта можно пояснить, обратившись к зависимости силы торможения электрона в газе от его энергии (рис. 3.3).

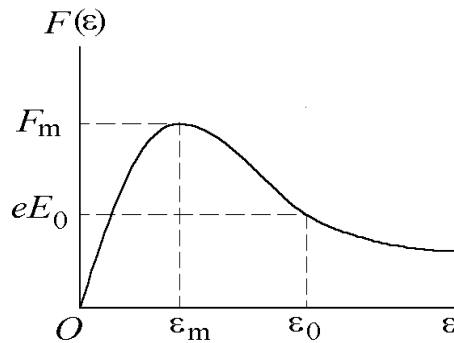


Рис. 3.3. Качественная зависимость силы торможения электрона в газе в зависимости от энергии электрона

Сила торможения достигает максимума при некоторой энергии ε_m , а затем спадает. Причина такой зависимости в том, что не только сечение упругих взаимодействий, а и все другие сечения имеют максимум и убывают при очень больших энергиях электрона. В итоге результирующая кривая потерь энергии имеет вид, показанный на рис. 3.3. Чтобы ответить на вопрос, может ли электрон, имеющий энергию ε , перейти в режим ускорения, необходимо сравнивать силу $F(\varepsilon)$ с ускоряющей силой электрического поля eE . Сделаем простейшие оценки.

Мы рассматриваем случай высоких электрических полей и высоких средних энергий электронов, когда в потери энергии вносят основной вклад неупругие столкновения. Для нерелятивистского электрона, движущегося в газе, неупругие потери энергии определяются по известной из теории атомных столкновений формуле:

$$F(\varepsilon) = \frac{2\pi e^4 n_a z}{\varepsilon} \ln \frac{2\varepsilon}{I}, \quad (3.19)$$

где n_a – плотность атомов или молекул, z – число электронов в молекуле, I – так называемая средняя энергия возбуждения или средняя энергия

неупругих потерь. Значение I известно из экспериментов. Для азота и воздуха $I = 75 - 80$ эВ, для гелия $I = 44$ эВ.

Соотношение (3.19) справедливо для энергий $\varepsilon \geq I/2$, т. к. при $\varepsilon = I/2$, $F(\varepsilon) = 0$. Таким образом, кривая не описывает процесс в области малых энергий, но мы делаем оценку именно для высоких полей, так что использование упрощенного выражения (3.19) вполне оправдано.

Если не учитывать упругого рассеяния, то изменение энергии электрона при его движении вдоль оси x определится следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{d\varepsilon}{dx} = eE - \frac{2\pi e^4 n_a z}{\varepsilon} \ln \frac{2\varepsilon}{I}. \quad (3.20)$$

Поскольку функция потерь энергии $F(\varepsilon)$ имеет максимум при энергии электронов $\varepsilon \approx 2.72I/2$, то ясно, что существует критическая напряженность электрического поля $E_{cr} = F_m/e$ при превышении которой производная $d\varepsilon/dx > 0$. Это значит, что электроны приобретают от поля энергии больше, чем отдают в столкновениях, т. е. двигаются не в режиме дрейфа, а в режиме ускорения. Критическое поле определится из выражения

$$E_{cr} = 4\pi e^3 n_a z / 2.72I. \quad (3.21)$$

Обращая внимание на то, что концентрация атомов и давление газа связаны между собой соотношением $p = n_a kT$, и подставляя в (3.21) соответствующие числовые постоянные, получим приведенную напряженность электрического поля, при превышении которой электроны в газе движутся ускоренно

$$E_{cr}/p = 3.4 \cdot 10^3 z / I. \quad (3.22)$$

Например, для азота $z = 14$, $I = 80$ эВ, $E_{cr}/p \approx 590$ В/(см·Тор), для гелия $z = 2$, $I = 44$ эВ, $E_{cr}/p \approx 150$ В/(см·Тор). Подобные значения довольно просто достигаются при низких давлениях газа (менее 1 Тор) в стационарных разрядах. Поэтому явление непрерывного ускорения характерно больше всего именно для разрядов пониженного давления.

При увеличении давления удержание высокого поля на плазме становится затруднительным, т. к. при высоких полях интенсивно протекает процесс ионизации газа, а скорость ионизации $n_e n_a \langle \sigma_i v_e \rangle$ пропорциональна давлению. Поэтому при высоких давлениях проводимость газоразрядного промежутка резко нарастает и его сопротивление уменьшается практически до нулевого уровня. В итоге оказывается невозможным поддерживать напряжение на электродах промежутка. Экспериментально ускоренные электроны при атмосферном давлении гелия наблюдали только в импульсных разрядах короткой длительности (около одной наносекунды и менее).

Отметим, что сделанная оценка не учитывает изменение скорости направленного движения электрона вдоль оси x за счет упругого рассеяния, так как предполагается, что при больших энергиях сечения упругих взаимодействий малы. Поэтому согласно такой оценке в электрическом поле $E > E_{cr}$ все электроны должны двигаться в режиме непрерывного ускорения, а их энергия в точке x будет определяться решением дифференциального уравнения (3.20).

В действительности в каждом акте столкновения электрон отклоняется на разные углы в пределах от 0 до π и сам процесс взаимодействия имеет вероятностный характер. В результате, во-первых, в каждом сечении разряда направленный компонент скорости электронов будет характеризоваться некоторой функцией распределения, и, во-вторых, даже при $E > E_{cr}$ только некоторая доля электронов от их общего количества будет двигаться в режиме ускорения. Эту долю часто называют убегающие электроны, а само явление ускорения называют эффектом убегания электронов.

Из рис. 3.3 можно понять, что некоторая часть электронов может перейти в режим убегания также и при электрических полях ниже, чем E_{cr} . Например, если в поле E_0 электрон имеет энергию направленного движения $\varepsilon \geq \varepsilon_0$, то условие $d\varepsilon/dx > 0$ также соблюдается. Поскольку формально в соответствии с функцией распределения в плазме присутствуют высокоэнергетичные электроны, то некоторые из них могут перейти в режим ускорения. Однако доля убегающих электронов при низких электрических полях пренебрежимо мала.

3.6. Дрейфовые скорости и подвижности ионов

Для дрейфовой скорости иона можно получить выражение, аналогичное формуле (3.3):

$$v_{dr} = \frac{e}{2} \left(\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_i} \right) \frac{E \lambda_i}{\bar{v}_i}, \quad (3.23)$$

где M_a – масса нейтральной частицы, M_i – масса иона, λ_i – длина свободного пробега иона, \bar{v}_i – средняя скорость иона.

Видно, что подвижность иона тем больше, чем меньше его масса и чем меньше масса молекулы газа, в котором ион движется. Типичные значения подвижности ионов $\mu = (2 - 5) \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, а типичный порядок скорости дрейфа 10^5 см/с . Поскольку $\mu_e \gg \mu_i$, то ток в квазинейтральной плазме переносится в основном электронами.

3.7. Диффузионное движение электронов и ионов

3.7.1. Диффузия заряженных частиц одного знака

Диффузионное движение возникает при наличии перепада концентраций частиц в какой-либо области пространства. Представим мысленно некоторую плоскость, справа от которой концентрация частиц выше, чем слева от нее. Тогда за счет хаотического движения поток частиц через эту плоскость в левую сторону окажется выше, чем в правую сторону. Разность этих величин и будет представлять собой диффузионный поток. В общем случае диффузионное движение характерно как для нейтральных, так и для заряженных частиц. Из общих соображений ясно, что плотность потока будет пропорциональна градиенту концентрации частиц. Тогда для случая одномерной геометрии уравнение диффузионного движения можно записать в виде

$$nv_d = -D \frac{dn}{dx}, \quad (3.24)$$

где n - концентрация частиц, v_d - скорость диффузионного движения частиц, D - коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом диффузии. Знак минус в уравнении показывает, что движение частиц происходит в сторону уменьшения их концентрации.

На основе сказанного выше легко записать выражения для скоростей диффузионного движения электронов ионов

$$v_{de} = -D_e \frac{1}{n_-} \frac{dn_-}{dx}, \quad (3.25)$$

$$v_{di} = -D_i \frac{1}{n_+} \frac{dn_+}{dx}, \quad (3.26)$$

в которые входят соответствующие концентрации электронов n_- и ионов n_+ , а также коэффициенты диффузии D_e и D_i .

Говоря о диффузионном движении, мы подразумеваем, что движущиеся заряженные частицы сталкиваются с окружающими атомами газа, т. е. существует сила препятствующая направленному движению. В этом смысле имеется аналогия между дрейфовым движением электронов и ионов за счет электрического поля и движением за счет наличия градиента концентраций. Тогда естественно предположить, что коэффициент, характеризующий подвижность частиц при дрейфовом движении, должен быть связан с коэффициентом диффузии. Получим эту связь из решения некоторой модельной задачи, в которой имеет место как диффузионное, так и дрейфовое движение.

Рассмотрим электронный газ вблизи плоской непроводящей стенки сосуда. Это может быть, например, в устройстве, где эмитирующий электроны термокатод помещен в замкнутый сосуд с газовым наполнением. За счет диффузионного движения на стенку обеспечивается поток электронов. Тогда стенка будет заряжена отрицательно, и этот заряд препятствует осаждению электронов. Иными словами, имеется электрическое поле E , под действием которого электроны движутся в направлении противоположном диффузионному.

Таким образом, в задачу входит как подвижность электронов μ_- , так и коэффициент диффузии D_e . В данном случае для скорости направленного движения можно записать следующее уравнение:

$$v = -D_e \frac{1}{n_-} \frac{dn_-}{dx} + \mu_- E = 0 \quad (3.27)$$

В равновесном состоянии стенка зарядится так, что диффузионный поток будет уравниваться дрейфовым потоком, а суммарный поток будет равен нулю. Именно поэтому суммарная скорость электронов в (3.27) приравнена к нулю.

Концентрация электронов $n_-(x)$ убывает по мере приближения к стенке по закону Больцмана, поскольку речь идет о равновесной концентрации в потенциальном поле $\varphi(x)$:

$$n_-(x) = n_0 \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT_e}\right), \quad (3.28)$$

где n_0 – концентрация на большом расстоянии от стенки, где электронный газ не возмущен, kT_e – температура электронов.

Тогда, дифференцируя последнее соотношение по x , подставляя результат в (3.27) и учитывая, что $E = -d\varphi/dx$, легко получить следующее соотношение:

$$D_e = \frac{\mu_-}{e} kT_e. \quad (3.29)$$

Соответственно, для ионов будем иметь

$$D_i = \frac{\mu_+}{e} kT_i. \quad (3.30)$$

Из соотношений (3.29) и (3.30) видно, что коэффициенты диффузии пропорциональны подвижностям и увеличиваются с ростом температуры. Обычно в газоразрядной плазме $kT_e \gg kT_i$. Отсюда ясно, что коэффициент диффузии для ионов существенно ниже, чем для электронов. Отметим, что приведенные соотношения удобно использовать, например, для оценки температуры частиц, зная их подвижность и исходя из экспериментально измеренных коэффициентов диффузии.

3.7.2. Двухполярная (амбиполярная) диффузия

Ранее мы рассматривали диффузионное движение частиц одного знака. В условиях электрического разряда в газе, когда имеется столб квазинейтральной плазмы с равной концентрацией электронов и ионов в каждой точке пространства, диффузионное движение имеет специфические особенности. Рассмотрим особенности диффузии для некоторого плазменного облака.

Пусть имеется некоторая область в виде плоского слоя расположенного перпендикулярно оси x , в которой происходит генерация заряженных частиц, и частицы покидают эту область за счет диффузии. Электроны, имеющие более высокий коэффициент диффузии, должны двигаться в направлении x с более высокими скоростями, чем ионы. Тогда это приведет к разделению зарядов в плазме, т. е. в центральной части рассматриваемого слоя появится избыточный заряд положительных ионов, а на периферии появится избыточный заряд электронов. За счет разделения зарядов возникнет электрическое поле, которое будет являться тормозящим для электронов и ускоряющим для ионов. Тогда уравнения для описания данной ситуации будут иметь вид

$$v_{de} = -D_e \frac{1}{n_-} \frac{dn_-}{dx} - \mu_- E, \quad (3.31)$$

$$v_{di} = -D_i \frac{1}{n_+} \frac{dn_+}{dx} + \mu_+ E. \quad (3.32)$$

В результате накопления пространственного заряда скорость электронов будет уменьшаться, а скорость ионов увеличиваться. Тогда в стационарной ситуации электронный и ионный потоки должны уравниваться:

$$n_- v_{de} = n_+ v_{di}. \quad (3.33)$$

С другой стороны, известно, что в плазме небольшие избыточные концентрации заряженных частиц создают очень высокие электрические поля. Поэтому мы с хорошей точностью можем считать, что в каждой точке пространства продолжает сохраняться квазинейтральность, т. е. $n_+ \approx n_- = n$ и, соответственно, $v_+ \approx v_- = v$. Тогда уравнения (3.31) и (3.32) можно переписать в виде

$$v = -D_e \frac{1}{n} \frac{dn}{dx} - \mu_- E, \quad (3.34)$$

$$v = -D_i \frac{1}{n} \frac{dn}{dx} + \mu_+ E. \quad (3.35)$$

Исключая из двух последних двух соотношений напряженность электрического поля, приходим к следующему уравнению:

$$nv = -\frac{D_e\mu_+ + D_i\mu_-}{\mu_+ + \mu_-} \frac{dn}{dx}. \quad (3.36)$$

Видно, что по форме записи выражение (3.36) полностью соответствует уравнению диффузии, в котором коэффициент диффузии определяется как

$$D_a = \frac{D_e\mu_+ + D_i\mu_-}{\mu_+ + \mu_-}. \quad (3.37)$$

Данный коэффициент характеризует диффузионное движение плазменного облака и называется коэффициентом амбиполярной диффузии. Физический смысл проведенного рассмотрения сводится к тому, что в плазме не может происходить существенного разделения зарядов за счет разных скоростей диффузионного движения ионов и электронов. Электрическое поле, возникающее даже при незначительном разделении зарядов, замедляет движение электронов и ускоряет движение ионов. В итоге потоки выравниваются и плазменное облако расширяется как единое целое.

Сравним коэффициент амбиполярной диффузии с коэффициентами D_e и D_i . Учтем, что в знаменателе выражения (3.37) можно положить $\mu_+ \approx 0$. Тогда, используя соотношения (3.29) и (3.30), легко прийти к следующему выражению:

$$D_a \approx \frac{\mu_+}{e} (kT_i + kT_e). \quad (3.38)$$

Из полученной формулы видно, что D_a меньше, чем коэффициент диффузии для электронов, но больше, чем для ионов. Этот коэффициент как бы определяется подвижностью ионов, но температурой электронов.

4. ИОНИЗАЦИЯ И ВОЗБУЖДЕНИЕ ЧАСТИЦ В ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЕ

4.1. Элементарные процессы, вызывающие ионизацию и возбуждение

Процесс возбуждения частицы (атома, молекулы или иона) состоит в переходе одного из внешних электронов атома или иона на более высокий энергетический уровень. Здесь мы будем главным образом рассматривать возбуждение именно внешнего, или что то же, валентного или, другими словами, оптического электрона. Такая терминология применяется потому, что внешний электрон определяет химические свойства атома, т. е. его валентность. При спонтанном переходе возбужденного атома на более низколежащий энергетический уровень обычно высвечивается квант в оптическом диапазоне длин волн. Поэтому внешний электрон называют также оптическим.

Ионизация представляет собой по существу предельный случай возбуждения, когда электрон, связанный в атоме, приобретает энергию достаточную для отрыва от атома и перехода в непрерывный спектр. Благодаря процессам ионизации в газе возникают заряженные частицы, и обеспечивается проводимость газа, т. е. зажигается газовый разряд. В этом смысле ионизация является одним из основных элементарных процессов в разряде.

Однако и возбуждение играет чрезвычайно важную роль в механизме поддержания плазмы и переноса тока. Столкновения электронов с атомами, приводящие к возбуждению атомов, составляют значительную часть всех соударений между электронами и нейтральными частицами. Поэтому как в кинетике частиц, так и в балансе мощности, выделяемой в газе, возбуждение нейтральных частиц занимает значительное место. Наличие большого числа возбужденных атомов и молекул меняет многие свойства газа, через который течет ток, например, снижает его эффективный потенциал ионизации. Следствием возбуждения является излучение, которое влияет на развитие тока в газе и является одним из внешних признаков разряда и источником сведений при оптической диагностике плазмы. Практические применения разряда в качестве активной среды газовых лазеров и источников света связаны с характеристиками разряда как излучающего объекта.

Каждый из элементарных процессов, результатом которого является возбуждение, может приводить к ионизации, если для этого хватает энергии. Это не означает, что тот и другой процессы можно описать в рамках одних и тех же физических представлений. Напротив, возбуж-

дение по своей сути является квантовым процессом и не поддается классическому описанию. Для ионизации многие полезные выводы и физическая интерпретация особенностей процесса могут быть сделаны на основе классического рассмотрения. Однако нашей целью является показать особенности явлений ионизации и возбуждения в газоразрядной плазме, не углубляясь слишком основательно в физику самого процесса столкновения. Поскольку как ионизация, так и возбуждение являются следствием одних и тех же реакций, то нам удобнее объединить рассмотрение этих процессов в рамках одной темы.

Дадим классификацию элементарных процессов, вызывающих ионизацию и возбуждение. Прежде всего, можно разделить эти процессы на две группы: ионизация и возбуждение ударами частиц и фотопроцессы.

В первой группе мы отдельно рассмотрим столкновения частиц с электронами и неупругие столкновения тяжелых частиц. Электрон, сталкиваясь с атомом в основном состоянии, может произвести ионизацию или возбуждение по следующей схеме:



Такие реакции называются реакциями прямой ионизации и прямого возбуждения или ионизацией и возбуждением из основного состояния атома.

Кроме того, электрон может сталкиваться с уже возбужденным атомом. В этом случае мы говорим о процессе ступенчатой ионизации либо процессе ступенчатого возбуждения на более высокий энергетический уровень. Ступенчатые процессы протекают по схеме



Рассматривая неупругие столкновения тяжелых частиц, целесообразно разделить всю совокупность элементарных процессов на две группы: удары первого рода и удары второго рода (сверхупругие удары).

В ударах первого рода на ионизацию и возбуждение расходуется кинетическая энергия тяжелой частицы (атома или иона), например,



К ударам второго рода относятся такие, в которых процесс возбуждения или ионизации одной частицы осуществляется за счет потенциальной энергии возбуждения другой частицы, например,



Наконец, при взаимодействии атомов и молекул с фотонами можно выделить прямую и ступенчатую ионизацию, а также так называемую многофотонную ионизацию. Последний процесс возможен только при больших концентрациях световой энергии в единице объема, которая достигается в фокусе излучения мощных импульсных лазеров. Если бы такой концентрации мощности не было, то энергии одного фотона было бы недостаточно, чтобы осуществить даже возбуждение из основного состояния. Однако, благодаря одновременному воздействию нескольких фотонов становится возможным не только возбуждение, но и отрыв электрона от атома. Об этом процессе мы только упоминаем, поскольку в газовых разрядах он не наблюдается. Остальные процессы рассмотрим более детально в этом разделе.

4.2. Ионизация при соударении нейтральных частиц с электронами

4.2.1. Сечение и константа ионизации из основного состояния

Данный процесс является одним из наиболее эффективных каналов рождения заряженных частиц в слабоионизованной плазме. Механизм ионизации на качественном уровне можно пояснить следующим образом. Приближаясь к атому, свободный электрон посредством своего электрического поля взаимодействует с электронной оболочкой атома и с ближайшим связанным электроном. Если сила взаимодействия достаточно велика, то связанный электрон может быть удален из атома. Ясно, что сила взаимодействия будет зависеть как от энергии налетающего электрона, так и от числа электронов в атоме и их расположения. Однако атом не представляет собой совокупность жестко связанных зарядов. Приближающийся первичный электрон смещает атомные электроны относительно ядра, и атом приобретает индуцированный электрический дипольный момент. Отсюда следует, что обмен импульсами и вероятность ионизации будут зависеть от поляризуемости атома. Смещение электронов в оболочке, т. е. образование диполя, требует некоторого времени. В целом, можно ввести понятие характерного времени перестройки электронной оболочки атома и отрыва электрона от атома как $\tau = \hbar/U_i$, где U_i – потенциал ионизации, т. е. энергия, которую необходимо передать атому, чтобы оторвать от него валентный электрон, $h = 2\pi \hbar$ – постоянная Планка.

С другой стороны, характерное время взаимодействия электрона с атомом есть d/v , где d – размер атома, v – скорость налетающего электрона. Взаимодействие является оптимальным, когда введенные параметры соизмеримы между собой. В этом случае сечение ионизации имеет максимальное значение. При больших энергиях налетающего электрона имеет место ситуация, когда времени для перестройки электронной оболочки атома оказывается недостаточно, и сечение ионизации уменьшается с ростом энергии.

Типичная зависимость сечения ионизации атома от энергии электрона имеет вид, показанный на рис. 4.1.

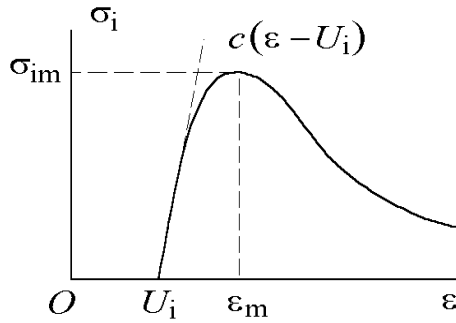


Рис. 4.1. Качественная зависимость сечения ионизации атома электронным ударом от энергии электрона

На этом рисунке энергия, соответствующая максимальному сечению σ_{im} , обозначена ϵ_m . Если энергия меньше потенциала ионизации, то $\sigma_i = 0$. Позже мы увидим, что особенность столкновения легкой частицы (электрона) с атомом состоит в том, что он может почти всю свою кинетическую энергию затратить на ионизацию. Поэтому условие ионизации атома электроном имеет вид $\epsilon \geq U_i$. На начальном участке, где сечение ионизации возрастает с увеличением энергии, кривую $\sigma_i(\epsilon)$ можно аппроксимировать прямой линией

$$\sigma_i(\epsilon) = c(\epsilon - U_i). \quad (4.8)$$

Процесс ионизации часто характеризуют эффективностью s_i , которая представляет собой произведение сечения на концентрацию газа $s_i = \sigma_i n_a$ и, следовательно, имеет размерность 1/см. Эффективность показывает сколько актов ионизации произвел бы электрон при данном давлении газа и заданной энергии, пройдя в газе путь равный 1 см.

Для зависимости $s_i(\epsilon)$ удобно пользоваться следующими аппроксимационными формулами:

$$s_i(\epsilon) = abp(\epsilon - U_i) \text{ для } \epsilon \leq 2U_i, \quad (4.9)$$

$$s_i(\epsilon) = ap \left(1 - e^{-b(\epsilon - U_i)} \right) \text{ для } 2U_i \leq \epsilon \leq \epsilon_m. \quad (4.10)$$

В этих формулах a и b эмпирические постоянные, причем величина a соответствует приведенной эффективности s_i/p в точке ϵ_m .

Видно, что аппроксимации (4.8) и (4.9) совпадают с точностью до постоянного множителя, и обе они справедливы для энергий менее чем в два раза превышающих U_i .

Для энергий электронов больше нескольких сотен электрон-вольт квантово-механический расчет дает формулу вида $s_i = (c_1/\epsilon) \ln(c_2\epsilon)$, где c_1 и

c_2 – константы. Хотя эта функция имеет максимум и по форме напоминает кривую на рис. 4.1, но следует подчеркнуть, что она применима с хорошей точностью только на спадающем участке $\sigma_i(\epsilon)$.

Некоторые данные для ориентировки в величинах сечений ионизации представлены табл. 4.1.

Таблица 4.1

Данные по константам, входящим в зависимости сечения ионизации от энергии для различных газов

Газ	He	Ne	Ar	Hg	H ₂	N ₂	O ₂
U_i , эВ	24.5	21.5	15.7	10.4	15.4	15.5	12.2
c , 10^{-17} см ² /эВ	0.13	0.16	2.02	2.37	0.60	0.74	0.68
a , (см·Тор) ⁻¹	1.3	3.0	13	17	3.6	10.2	10.5
b , 10^{-2} эВ ⁻¹	3.54	1.86	5.45	4.88	5.83	2.55	2.29
σ_{im} , 10^{-16} см ²	0.37	0.86	3.71	4.85	1.03	2.9	3.0
ϵ_m , эВ	100	180	80	70	70	110	110

Отметим, что величина c в формуле (4.8) дает сечение ионизации при энергии, превышающей потенциал ионизации на 1 В. Эта величина может служить масштабом сечения ионизации при сравнении с другими типами сечений столкновений. Можно было бы использовать для сравнения величину σ_{im} , однако она соответствует энергиям электрона порядка 100 эВ, а при типичной средней энергии электронов в газоразрядной плазме в несколько электрон-вольт доля высокоэнергетичных электронов чрезвычайно мала. Поэтому ионизация обусловлена главным образом электронами, энергия которых не очень сильно превышает потенциал ионизации, т. е. электронами, энергия которых соответствует линейному участку зависимости $\sigma_i(\epsilon)$.

Из табл. 4.1 видно, что типичные значения c лежат в пределах $(0.1 - 2) \cdot 10^{-17}$ см², а типичные значения упругих взаимодействий в том же диапазоне энергий в соответствии с рис. 2.5 составляют $3 \cdot 10^{-16} \leq \sigma_{el} \leq 30 \cdot 10^{-16}$ см², т. е. упругие столкновения характеризуются значительно более высокими сечениями.

С учетом сделанного выше замечания мы можем вычислить константу ионизации газа из основного состояния, используя аппроксимацию (4.8) и получить удобную для практических оценок формулу. Сделаем этот расчет. По определению константа ионизации

$$K_i = \langle \sigma_i v \rangle = \int_{v_i}^{\infty} \sigma_i(v) v f(v) dv, \quad (4.11)$$

где v – скорость хаотического движения электрона, $v_i = (2U_i/m)^{1/2}$, и $f(v)$ – функция распределения электронов по скоростям.

Примем функцию распределения электронов по скоростям максвелловской

$$f(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{v}{v_m} \right)^2 \exp\left(-\frac{v}{v_m} \right)^2 d\left(\frac{v}{v_m} \right), \quad (4.12)$$

где v_m выражается через температуру электронов $mv_m^2/2 = kT_e$ и соответствует максимуму функции распределения.

Подставив в (4.11) аппроксимацию (4.8) и выражение (4.12), а также произведя замену переменных: $x = (v/v_m)^2$ и $a = U_i/kT_e$ приходим к следующему выражению

$$K_i = ckT_e \left(\frac{8kT_e}{\pi m} \right)^{1/2} \int_a^\infty (x-a)xe^{-x} dx. \quad (4.13)$$

В последнем соотношении имеется интеграл, численное значение которого является функцией нижнего предела интегрирования.

После вычислений получим окончательную формулу в виде

$$K_i = ckT_e \left(\frac{8kT_e}{\pi m} \right)^{1/2} \left(\frac{U_i}{kT_e} + 2 \right) \exp\left(-\frac{U_i}{kT_e} \right). \quad (4.14)$$

В последнее выражение входит средняя скорость электронов в плазме разряда $\bar{v} = (8kT_e/\pi m)^{1/2}$. Таким образом, константа ионизации очень сильно зависит от температуры электронов.

Данную формулу часто используют для оценок скорости ионизации в плазме по известной температуре, а также для оценок характерного времени нарастания электронной плотности τ_i . Напомним, что скорость ионизации записывается как

$$\frac{dn_e}{dt} = K_i n_a n_e, \quad (4.15)$$

откуда характерное время $\tau_i = (K_i n_a)^{-1}$ можно определить как время увеличения плотности электронов в плазме в 2.72 раза.

4.2.2. Ступенчатая ионизация

Ионизация газа может происходить при столкновении возбужденной частицы с электроном (формула (4.3)). Пример зависимости сечения ступенчатой ионизации возбужденных атомов He(2^3S) и Ne($1s_5$) от энергии электрона показан на рис. 4.2. (Схема энергетических уровней атома гелия представлена в разделе 5.2).

Обращают на себя внимание более низкие пороговые энергии ионизации, что само по себе очевидно, т. к. потенциал ионизации возбужденного атома равен $(U_i - U_{ex})$, где U_{ex} – энергия возбужденного уровня атома.

Кроме того, величины сечений ионизации довольно большие по сравнению с сечением ионизации из основного состояния. На качественном уровне можно представить, что атом с возбужденным электроном как бы имеет большой диаметр, поскольку валентный электрон находится на более удаленной орбите. В связи с этим сечение взаимодействия электрона с возбужденным атомом возрастает.

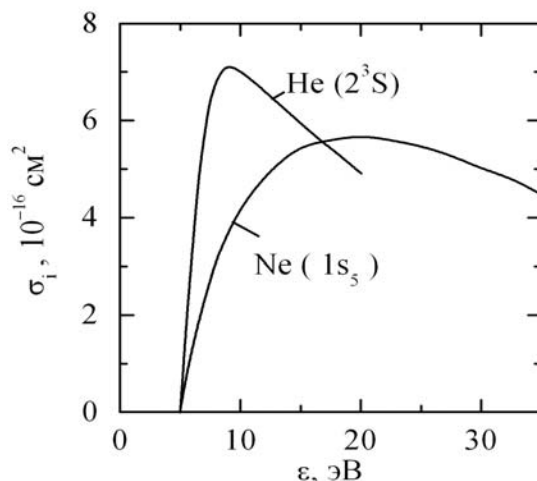


Рис. 4.2. Зависимость сечения ионизации возбужденных метастабильных атомов гелия и неона от энергии электрона

Для оценки константы ступенчатой ионизации K_{st} можно использовать формулу (4.14), в которую вместо U_i нужно подставить $(U_i - U_{ex})$ и подставить соответствующую константу c .

Таким образом, в плазме разряда может иметь место как прямая, так и ступенчатая ионизация атомов и молекул. Интересно сравнить скорости этих процессов между собой. В соответствии с (4.15) скорость прямой ионизации пропорциональна концентрации нейтральных частиц. Скорость ступенчатой ионизации определится как

$$\left(\frac{dn_e}{dt} \right)_{st} = n_e n_a^* K_{st}, \quad (4.16)$$

где n_a^* – концентрация возбужденных атомов, K_{st} – константа ступенчатой ионизации.

Чтобы оценить скорость ступенчатой ионизации, нужно знать концентрацию n_a^* . Оценим ее из следующих соображений. Пусть возбужденные атомы образуются при соударениях нейтральных частиц с электронами (4.2), а гибнут за счет спонтанного распада с характерным временем τ :



Тогда уравнение баланса для плотности возбужденных частиц имеет вид

$$\frac{dn_a^*}{dt} = n_e n_a \langle \sigma_{ex} v \rangle - \frac{n_a^*}{\tau}, \quad (4.18)$$

где $\langle \sigma_{ex} v \rangle$ – константа возбуждения в процессе (4.2).

В стационарном состоянии скорость рождения частиц n_a^* уравнивается скоростью их гибели, т. е. $dn_a^*/dt = 0$. Отсюда получаем

$$n_a^* = n_e n_a \langle \sigma_{ex} v \rangle \tau. \quad (4.19)$$

Тогда для отношения скорости ступенчатой ионизации к скорости ионизации из основного состояния получим формулу:

$$\kappa = \frac{n_e \langle \sigma_{ex} v \rangle \tau K_{st}}{K_i}. \quad (4.20)$$

Отсюда видно, что, во-первых, ступенчатая ионизация преобладает в плазме с высокой концентрацией электронов.

Во-вторых, увеличению роли ступенчатой ионизации способствует наличие возбужденных состояний с большим временем жизни τ . Большое время жизни имеют так называемые метастабильные атомы. Вопрос об их роли в разряде будет обсуждаться в следующем разделе.

Здесь же мы продолжим рассмотрение других возможных каналов рождения заряженных частиц в ударах первого рода.

4.3. Ионизация при столкновении быстрых тяжелых частиц

Быстрые атомы и ионы менее эффективно ионизуют газ, чем электроны, в процессах типа (4.5). Рассмотрим причину этого с точки зрения классических представлений. Согласно законам механики возбуждение и ионизация представляют собой переход кинетической энергии в потенциальную внутри системы сталкивающихся частиц. Такой переход не может совершаться за счет кинетической энергии движения центра тяжести. Кинетическая энергия движения центра тяжести системы частиц до удара и после удара должна оставаться постоянной $W_g = \text{const}$.

Следовательно, в потенциальную энергию может перейти только некоторая доля от полной кинетической энергии:

$$W_p = W_{\text{tot}} - W_g, \quad (4.21)$$

где W_{tot} – полная кинетическая энергия частиц. Рассмотрим теперь процесс столкновения неподвижного атома массой M_2 с налетающим на него атомом массой M_1 , имеющим текущую координату r , как показано на рис. 4.3.

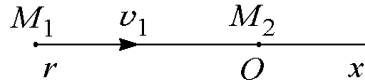


Рис. 4.3. Пояснение к вопросу ионизации атома при столкновении тяжелых частиц

В соответствии со сказанным, полная кинетическая энергия $W_{\text{tot}} = M_1 v_1^2 / 2$, а кинетическая энергия движения центра тяжести

$$W_g = \frac{M_1 + M_2}{2} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2, \quad (4.22)$$

где $x = r M_1 / (M_1 + M_2)$ – расстояние от начала координат до центра тяжести системы атомов.

Подставляя (4.22) в (4.21) и учитывая, что $dr/dt = v_1$, легко получить потенциальную энергию, которая может быть передана атому M_2 :

$$W_p = W_{\text{tot}} \frac{M_2}{M_1 + M_2}. \quad (4.23)$$

Из последнего соотношения видно, что для электрона, т. е. для случая $M_1 \ll M_2$, практически вся кинетическая энергия электрона может тратиться на ионизацию. Соответственно, условие ионизации атома при соударении с электроном имеет вид $M_1 v_e^2 / 2 \geq U_i$.

Для атомов $M_1 \approx M_2$, и это означает, что атом, имеющий скорость v_1 , может произвести ионизацию только при условии $M_1 v_1^2 / 2 \geq 2U_i$. Это одно обстоятельство, обуславливающее низкую эффективность ионизации при соударении тяжелых частиц.

Однако имеется другое еще более существенное обстоятельство, приводящее к чрезвычайно низким сечениям ионизации при умеренных скоростях атомов. Рассмотрим любой процесс неупругого соударения атомных частиц, т. е. процесс, в результате которого должно произойти изменение электронного состояния одной из них. Если характерные времена сближения частиц велики по сравнению с характерными временами изменения электронных состояний, то электроны успевают «следить» за движением ядер и при каждой конфигурации ядер принять такое же распределение, как это было бы при бесконечно медленном движении. Ясно, что при бесконечно медленном взаимодействии система в конечном итоге вернется к начальному состоянию и никаких переходов не будет.

Поэтому, если время сближения ядер велико по сравнению с характерными временами электронных переходов, то вероятность рассматриваемого неупругого перехода мала.

Характерное время сближения (или столкновения) ядер это величина a/v , где v – относительная скорость частиц при соударении, a – величина, соответствующая расстоянию, на котором осуществляется взаимодействие, т. е. примерно соответствующая размеру атома. Характерное время электронного перехода имеет порядок $\hbar/\Delta\varepsilon$, где $\Delta\varepsilon$ – разность энергий для уровней, между которыми осуществляется переход, \hbar – постоянная Планка. Поэтому неупругий процесс оказывается маловероятным, если выполняется критерий

$$\frac{\Delta\varepsilon a}{\hbar v} \gg 1. \quad (4.24)$$

Соотношение (4.24) носит название адиабатического критерия Мессе. Легко видеть, что при больших размерах атома, малых скоростях и большой разнице энергий при ионизации и возбуждении этот критерий заведомо выполняется и ионизация является адиабатически маловероятным процессом.

Однако если скорость тяжелых частиц увеличится и их энергия достигает сотен кэВ, тогда сечения ионизации становятся сравнимыми с максимальным сечением ионизации при электронном ударе. Данный вывод демонстрируется на рис. 4.4, где показаны зависимости $\sigma_i(\varepsilon)$ для электронов и протонов. Верхняя шкала на графиках соответствует результатам для электронов, а нижняя для протонов.

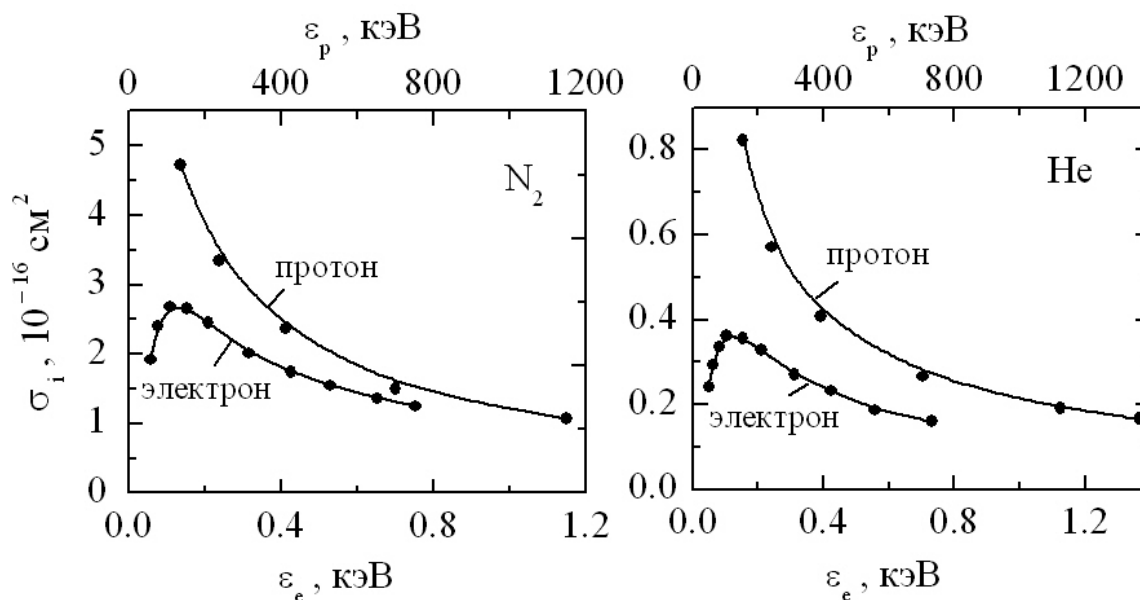


Рис. 4.4. Ионизация атомов гелия и молекул азота протонами (нижняя шкала) и электронами (верхняя шкала)

Анализируя (4.24) можно увидеть условия, в которых критерий не выполняется и, следовательно, вероятность неупругого процесса будет

высока. Например, если величина изменения электронной энергии в исходном и конечном состоянии мала, то процесс будет протекать эффективно даже при больших расстояниях между частицами и малых относительных скоростях частиц. Процессы столкновений между тяжелыми частицами, протекающие с малым изменением электронной энергии, называются резонансными. Сечения резонансных процессов могут превышать газокинетические сечения, т. к. эти процессы могут происходить и на расстояниях, превышающих газокинетические диаметры молекул.

К резонансным процессам относится перезарядка, процессы, приводящие к деполяризации атома или к изменению тонкой структуры его электронной оболочки, передача возбуждения и т. д. Некоторые примеры мы рассмотрим в разделе 5.

4.4. Сечение и константа возбуждения атома электронным ударом

Сечение возбуждения атома или молекулы зависит от энергии налетающего электрона и определяется структурой энергетического уровня, на который производится возбуждение. В целом кривые зависимости $\sigma_{ex}(\epsilon)$ имеют такой же вид, как и для ионизации (рис. 4.1). Для ориентировки в величинах сечений возбуждения на рис. 4.5 и 4.6 представлены кривые $\sigma_{ex}(\epsilon)$ для некоторых уровней атома гелия.

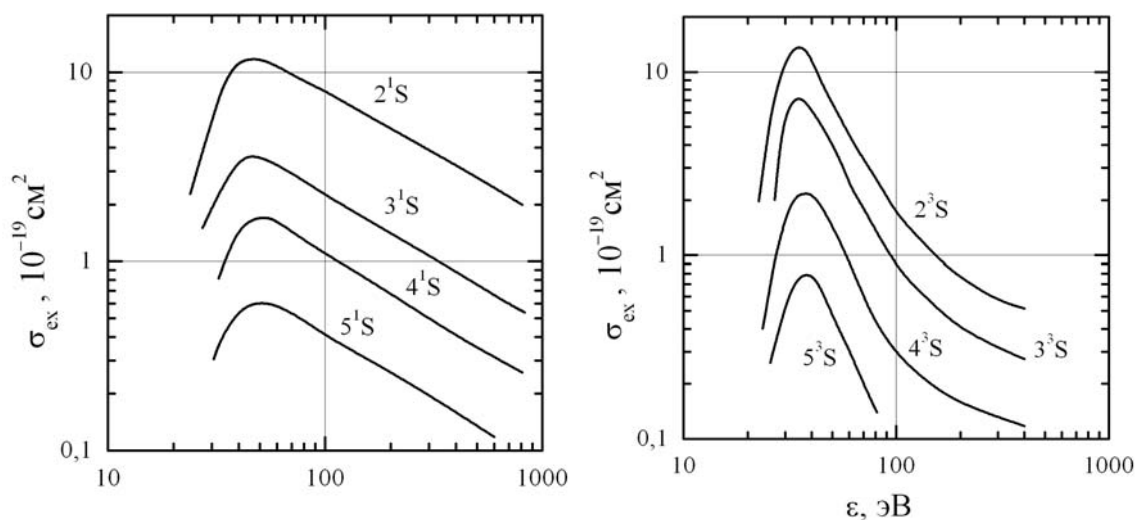


Рис. 4.5. Сечения возбуждения S уровней гелия в зависимости от энергии электрона

Ясно, что пороговая энергия, при которой становится возможным возбуждение данного уровня атома, примерно равна потенциалу возбуждения этого уровня. Наклон кривых $\sigma_{ex}(\epsilon)$ на начальном участке и ве-

личина максимального сечения могут быть самыми различными и определяются внутренним строением атома.

Если говорить о ступенчатом возбуждении, т.е. переводе уже возбужденного атома в более высокое энергетическое состояние, то здесь, так же как и для процесса ионизации, сохраняется тенденция увеличения сечения ступенчатого возбуждения по сравнению с сечением возбуждения из основного состояния. Однако в целом процесс возбуждения сугубо квантовый и не поддается столь наглядной классической трактовке, как ионизация, поскольку понятие дискретных уровней энергии в классической теории вообще отсутствует.

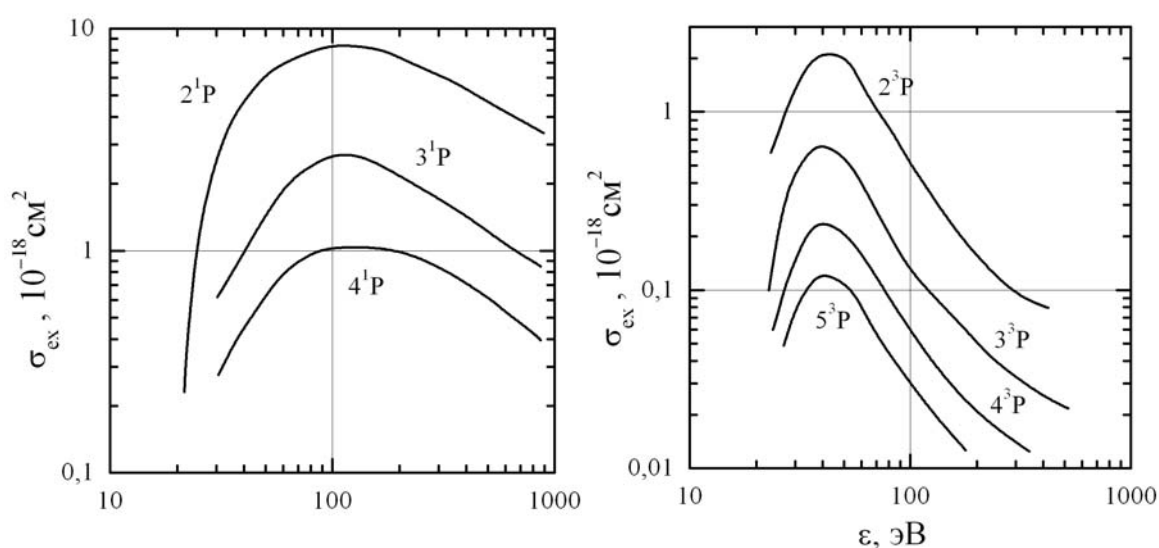


Рис. 4.6. Сечения возбуждения P уровней гелия в зависимости от энергии электрона

Зависимости $\sigma_{\text{ex}}(\epsilon)$ также можно аппроксимировать с помощью выражения типа (4.8). Естественно, что в такую аппроксимацию не закладывается физического смысла, и она является просто удобным приемом для последующих вычислений. В частности, по аналогии с константой ионизации для константы возбуждения можно получить формулу

$$K_{\text{ex}} = c_{\text{ex}} kT_e \left(\frac{8kT_e}{\pi m} \right)^{1/2} \left(\frac{U_{\text{ex}}}{kT_e} + 2 \right) \exp\left(-\frac{U_{\text{ex}}}{kT_e} \right). \quad (4.25)$$

Константа возбуждения сильно возрастает с ростом температуры электронов в плазме.

5. ИОНИЗАЦИЯ И ВОЗБУЖДЕНИЕ В ПЛАЗМЕ. РАЗРУШЕНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

5.1. Удары второго рода. Общее определение

В предыдущей лекции мы рассмотрели процессы возникновения заряженных и возбужденных частиц в плазме в так называемых ударах первого рода, т. е. таких столкновениях, в которых кинетическая энергия сталкивающихся частиц преобразуется в энергию возбуждения или ионизации. Другая разновидность неупругих соударений – это удары второго рода, которые иначе называются сверхупругими столкновениями.

Ударами второго рода называют столкновения между возбужденными атомами или молекулами и другими частицами, при которых энергия возбуждения передается другой частице без излучения. Возбужденная молекула переходит при этом в состояние с меньшей энергией, в частности, в нормальное состояние. В результате такого удара энергия возбуждения может перейти: в кинетическую энергию другой частицы; в энергию возбуждения другой частицы (как электронного, так и колебательного возбуждения); в энергию ионизации молекулы с меньшим потенциалом ионизации; в энергию диссоциации многоатомной молекулы; в колебательную энергию частиц твердого тела при столкновении возбужденной молекулы со стенкой разрядной камеры либо с электродом.

Из сказанного выше ясно, что при сверхупругих столкновениях может происходить как ионизация и возбуждение, так и разрушение возбужденных состояний. В настоящем разделе мы кратко рассмотрим эти процессы. Поскольку для эффективного протекания таких процессов в плазме должна быть большая концентрация возбужденных частиц, рассмотрим вначале условия, в которых высокие концентрации могут создаваться.

5.2. Метастабильные и резонансные уровни энергии атомов и молекул

Возбужденные частицы могут накапливаться в плазме, если время их жизни, т. е. время спонтанного высвечивания кванта достаточно велико. Большое время жизни характерно для так называемых метастабильных состояний. Метастабильное состояние это такое, из которого переход в основное состояние в результате дипольного излучения запрещен. Подобные уровни энергии имеются у очень многих атомов, и обычно они соответствуют наиболее низким возбужденным состояниям атома.

На рис. 5.1 показана в упрощенном виде диаграмма энергетических уровней атома гелия. Ранее мы также приводили данные по сечениям возбуждения некоторых уровней энергии в гелии (рис. 4.5 и 4.6). Этот газ имеет большое значение в целом ряде устройств на основе газового разряда. При обсуждении вопроса о резонансных и метастабильных уровнях энергии будем далее в качестве примера рассматривать атом гелия.

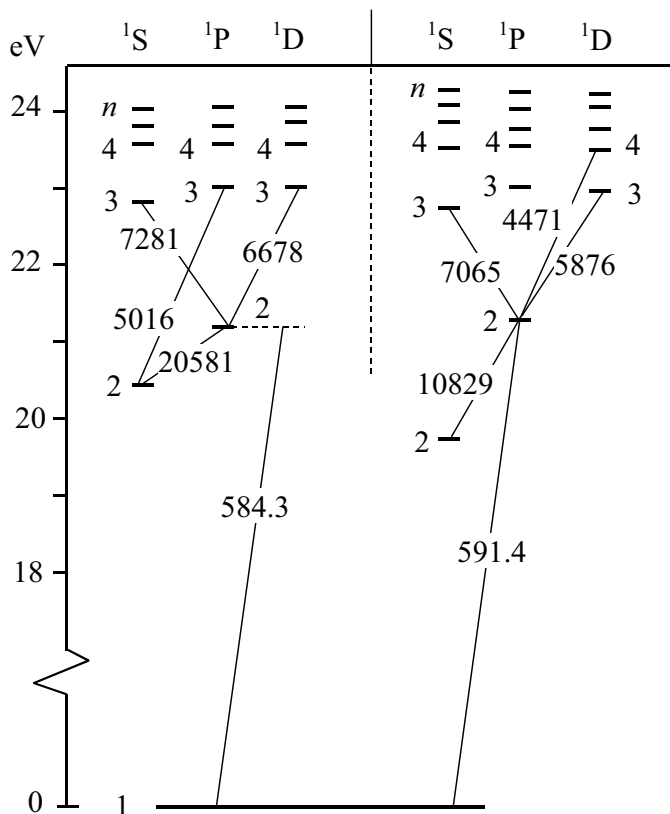


Рис. 5.1. Упрощенная схема энергетических уровней атома гелия

В гелии имеется два метастабильных уровня 2^1S и 2^3S с энергиями возбуждения, соответственно, 20.62 эВ и 19.82 эВ. Время жизни уровня 2^3S особенно велико и составляет около 10^8 с. Теоретическое и экспериментально измеренное время жизни уровня 2^1S имеет порядок 10^{-3} с, что также представляет собой очень большую величину, существенно превышающую характерные времена столкновений в плазме.

Для метастабильных состояний характерны также и низкие сечения возбуждения электронным ударом. Поэтому во многих случаях основной канал их возникновения связан с заселением сверху, т. е. с заселением, например, в результате спонтанного распада высоколежащих возбужденных уровней. Высоколежащие возбужденные уровни могут возникать как в процессе возбуждения электронным ударом, так и в процессе рекомбинации, когда результатом электрон-ионной рекомбинации является образование возбужденного атома.

Среди уровней энергии, эффективно заселяющихся электронным ударом, следует выделить так называемые резонансные уровни. Резонансно возбужденными состояниями атома называются такие, из которых возможен переход в основное состояние в результате дипольного излучения. Часто резонансным называют уровень, лежащий непосредственно за метастабильными уровнями, во всяком случае, оптический переход с этого уровня в основное состояние разрешен. На диаграмме 5.1 это уровень энергии 2^1P , который, как видно из рис. 4.6, имеет также и высокое значение сечения прямого возбуждения электронным ударом. Типичные времена жизни резонансно возбужденных атомов составляют $10^{-8} \leq \tau \leq 10^{-7}$ с.

Казалось бы, вследствие малого времени жизни резонансно возбужденные атомы не должны накапливаться в плазме. Однако это не так, и их накопление связано с так называемым процессом диффузии резонансного излучения. При условии, что концентрация атомов газа высока, длина пробега резонансного фотона до поглощения имеет очень малую величину вплоть до порядка длины волны излучения λ . Для оптического диапазона длин волн это условие соблюдается практически для всех видов газовых разрядов. Таким образом, излучаемый в результате высвечивания возбужденного атома фотон поглощается другим атомом и возбуждает его и т. д. Излучение как бы испытывает процесс диффузии в плазме и не покидает ее, а эффективное время жизни резонансно возбужденного атома возрастает во много раз. Оно оказывается порядка $\tau(L/\lambda)^{1/2}$, где τ – время жизни изолированного резонансного атома, L – размер газовой системы.

Таким образом, высокая концентрация возбужденных частиц в плазме характерна для атомов в метастабильных и резонансно возбужденных состояниях. Это подтверждается как результатами расчетов, так и результатами прямых экспериментальных измерений плотности метастабилей. Идею прямых измерений можно пояснить на примере разряда в гелии. Здесь на плазму направляется излучение от источника света с длиной волны, соответствующей переходу из метастабильного состояния на один из высоколежащих уровней. Например, для метастабилья 2^3S используется длина волны $\lambda = 3889 \text{ \AA}$, при поглощении которой метастабильные атомы переходят в состояние 3^3P . Для исследования заселенности метастабилья 2^1S используется излучение $\lambda = 5016 \text{ \AA}$, отвечающее переходу $2^1S - 3^1P$ (рис. 5.1). Плотность метастабильных атомов вычисляется по поглощению излучения.

В результате таких измерений можно получить информацию о кинетике возбужденных частиц. В частности, оказалось, что наибольшую заселенность в гелии имеет уровень 2^3S . Это обусловлено тем, что метастабиль 2^1S разрушается в ударах второго рода при соударениях с электронами, в результате чего образуются атомы в состоянии 2^3S .

Таким образом, мы видим, что имеются эффективные каналы, по которым осуществляется накачка метастабильных состояний атомов. Однако имеются также и процессы, приводящие к их гибели. Формально метастабильные состояния могут разрушаться при соударениях с атомами, т. к. при столкновении возбужденной и нейтральной частицы образуется промежуточный комплекс (квазимолекула), для которой разрешен переход в более низкое состояние в результате излучения. Однако сечение таких процессов невелики и для благородных газов (He, Ne, Ar) составляют по порядку величины 10^{-20} см². Наиболее эффективным каналом тушения возбужденных состояний являются сверхупругие соударения возбужденных атомов с электронами.

5.3. Тушение возбужденных атомов и молекул при соударении с электронами

Процесс тушения возбужденных состояний при соударении электронов с атомами может происходить либо при переводе атома в основное состояние либо при переводе на низколежащий уровень энергии. Данные реакции можно представить в виде:



Константа тушения K_q может быть вычислена из известной константы возбуждения на основе принципа детального равновесия:

$$K_{ex} n_a n_e = K_q n_a^* n_e. \quad (5.3)$$

Поскольку упомянутый принцип справедлив для систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, то населенность возбужденных атомов связана с концентрацией атомов в основном состоянии законом Больцмана:

$$\frac{n_a^*}{n_a} = \frac{g_a^*}{g_a} \exp\left(-\frac{U_{ex}}{kT_e}\right), \quad (5.4)$$

где U_{ex} – потенциал возбуждения рассматриваемого уровня энергии, g_a^* – статистический вес этого уровня, g_a – статистический вес атома в основном состоянии.

Воспользовавшись для константы возбуждения ранее полученной формулой (4.25), и используя соотношения (5.3) и (5.4), получим

$$K_q = c_{ex} kT_e \left(\frac{8kT_e}{\pi m}\right)^{1/2} \frac{g_a}{g_a^*} \left(\frac{U_{ex}}{kT_e} + 2\right). \quad (5.5)$$

Из последнего соотношения следует, что константа K_q увеличивается с ростом температуры электронов, но эта зависимость значительно слабее, чем для константы возбуждения или ионизации. Величина K_q определяется также формой зависимости сечения возбуждения от энергии электрона, т. е. наклоном этой зависимости на начальном участке c_{ex} .

В случае тушения атома $He(2^3S)$ медленными электронами теоретические и экспериментальные константы K_q лежат в пределах $(1.5-3) \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$. Тушение метастабильного атома $He(2^1S)$ связано с его переводом в состояние $He(2^3S)$. Константа этого процесса очень высока и имеет порядок величины $10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$.

Таким образом, мы уже рассмотрели два возможных канала гибели возбужденных частиц в плазме: спонтанный распад и тушение электронным ударом. Во многих случаях эти каналы являются основными и определяют населенность возбужденных уровней. Сравним поэтому скорости этих процессов.

Рассмотрим простейшую модель. Пусть рождение атомов n_a^* осуществляется путем возбуждения электронами из основного состояния, а их гибель происходит за счет спонтанного распада с характерным временем τ и в результате тушащих столкновений с электронами (5.1). Тогда уравнение для концентрации возбужденных частиц на некотором энергетическом уровне имеет вид

$$\frac{dn_a^*}{dt} = n_e n_a K_{ex} - \frac{n_a^*}{\tau} - n_e n_a^* K_q. \quad (5.6)$$

Поскольку последний член в правой части (5.6) пропорционален n_e , то при некоторой концентрации электронов скорость тушения атомов будет намного больше скорости их спонтанного распада. Данное условие имеет вид

$$n_e \gg \frac{1}{\tau K_q}. \quad (5.7)$$

Подставляя в последнюю формулу $\tau = 10^{-7} \text{ с}$, $K_q = 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$ получаем $n_e \gg 10^{16} \text{ 1/см}^3$.

Поскольку при выполнении (5.7) скорость прямой реакции приблизительно равна скорости обратной реакции, то населенность возбужденных уровней связана с концентрацией атомов законом (5.4). В этом случае говорят, что уровни энергии, для которых выполняется (5.7), находятся в Больцмановском равновесии между собой и основным состоянием, или говорят, что для данной группы уровней справедлива модель локального термодинамического равновесия. Точно также можно говорить о Больц-

мановском равновесии некоторой группы возбужденных состояний не с основным уровнем, а с некоторым нижележащим возбужденным уровнем, например, с метастабильным. Тогда закон (5.4) справедлив для описания населенности внутри группы уровней, находящихся в равновесии между собой. Если в газоразрядной плазме выполняются условия локального термодинамического равновесия, то это позволяет сравнительно просто осуществлять измерение электронной температуры по измерению интенсивности спектральных линий. Метод получил широкое применение в практике, поэтому рассмотрим идею таких измерений более детально.

Вводя термин «локальное термодинамическое равновесие», мы тем самым подчеркиваем отличие данной ситуации от полного термодинамического равновесия, т. е. состояния, в котором температуры всех компонентов плазмы (электронов, ионов и атомов) равны между собой. Последнее состояние очень редко реализуется в газовых разрядах даже при высокой степени ионизации. Здесь концентрации заряженных частиц могут быть определены по соотношению Саха, а населенности всех возбужденных уровней подчиняются закону Больцмана. Гораздо чаще имеет место случай, когда Больцмановское равновесие справедливо только для некоторой группы возбужденных состояний.

Естественно, что хотя основной канал гибели возбужденных частиц связан с тушением возбужденных состояний электронами, тем не менее, имеется некоторый поток излучения, связанный со спонтанным распадом этих уровней. Тогда интенсивность излучения на каком-либо спектральном переходе выразится через населенность верхнего состояния n_a^* как

$$I = hv n_a^* A, \quad (5.8)$$

где hv – энергия кванта, A – коэффициент Эйнштейна, т. е. величина обратно пропорциональная времени жизни атома в возбужденном состоянии. Коэффициенты A для различных спектральных переходов, либо так называемые силы осцилляторов, через которые может быть найден коэффициент A , известны из спектроскопических таблиц.

Зная структуру электронных уровней атома, мы можем выбрать пару спектральных линий и измерить интенсивность их излучения. Эти интенсивности, соответственно, определяются как

$$I_1 = hv_1 n_{a1}^* A_1, \quad I_2 = hv_2 n_{a2}^* A_2, \quad (5.9)$$

где n_{a1}^* , n_{a2}^* – населенности верхних уровней для спектральных переходов hv_1 и hv_2 ; A_1 , A_2 – соответствующие переходам коэффициенты Эйнштейна.

Поскольку в модели локального термодинамического равновесия населенности определяются из закона Больцмана, то для отношения интенсивностей получим формулу

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\nu_1 g_{a1}^* A_1}{\nu_2 g_{a2}^* A_2} \exp\left(-\frac{U_1 - U_2}{kT_e}\right), \quad (5.10)$$

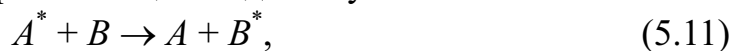
где U_1 – энергия возбуждения одного из верхних уровней, U_2 – энергия возбуждения другого верхнего уровня.

Таким образом, в правую часть (5.10) входят известные величины, кроме kT_e . Поэтому, измеряя отношение интенсивностей излучения на двух линиях, мы можем найти электронную температуру. Для надежности измерений обычно используют несколько пар линий атомов, либо ионов. Одна из основных проблем в данном методе диагностики состоит в том, чтобы правильно выбрать группу уровней, для которых справедлива модель локального термодинамического равновесия. Более детально вопросы диагностики рассматриваются в специальной литературе. Здесь мы указали лишь общую идею метода, поскольку он тесно связан с рассматриваемым вопросом о каналах гибели возбужденных частиц в плазме.

5.4. Тушение возбужденных частиц при соударениях с атомами и молекулами

5.4.1. Передача возбуждения атому или молекуле

Данный процесс является одним из частных случаев сверхупругих ударов и может сопровождаться передачей энергии возбуждения на электронное возбуждение другого атома, на электронно-колебательное возбуждение молекулы, на колебательное возбуждение молекулы, на диссоциацию молекулы, а также на ионизацию другой частицы. Последний процесс ввиду его специфичности и особой важности в практике мы рассмотрим отдельно в пункте 5.4.2. Следовательно, здесь будут обсуждаться реакции, которые в общем виде могут быть записаны как



причем, подразумевается, что частицы A и B могут быть как атомами, так и молекулами.

Отметим, что при столкновении атома A^* и атома B энергия возбуждения формально может перейти и в кинетическую энергию атома B . Однако этот процесс имеет очень низкое сечение, поскольку для него выполняется адиабатический критерий Мессе (4.24). Поскольку относительная скорость сталкивающихся атомов мала, а величина $\Delta\varepsilon$, которая в данном случае равна энергии возбуждения, велика, то критерий выполняется с большим запасом.

Из общих соображений можно сделать вывод, что образование возбужденной частицы в реакции (5.11) имеет большую вероятность, когда потенциалы возбуждения частиц A и B близки друг другу. Это относится и к электронному и к колебательному возбуждению частиц. Действительно, в процессе столкновения должно произойти изменение внутренней энергии на величину $\Delta\varepsilon$, соответствующей разнице между энергиями возбуждения частиц A и B . Если эта разница мала, то даже при малых скоростях атомов и большом расстоянии a , на котором происходит взаимодействие, достигаются условия резонанса $\Delta\varepsilon a / \hbar v \approx 1$. Сечения столкновений здесь будут превышать газокинетические сечения. Этот эффект играет важную роль в механизме накачки целого ряда лазеров.

Дадим далее краткие сведения о других возможных процессах тушения возбужденных состояний. Примером ситуации, когда возбуждение атомов передается в колебательное возбуждение молекул, являются столкновения резонансно возбужденных атомов щелочных металлов с двухатомными молекулами. В табл.5.1 представлены соответствующие сечения. Результаты измерений разных авторов отличаются друг от друга, поэтому в данной и следующей таблице мы привели наиболее высокие измеренные сечения, чтобы показать максимально возможную роль данного процесса в кинетике частиц.

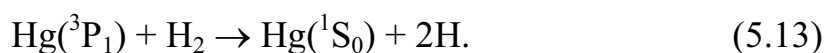
Таблица 5.1

Сечение тушения резонансно возбужденного состояния атомов щелочных металлов [$\sigma_q, 10^{-16} \text{ см}^2$] с молекулами при тепловых энергиях

Молекула	Возбужденный атом							
	Na	K		Rb	Cs			
	^2p	$^3\text{p}_{1/2}$	$^3\text{p}_{3/2}$	^2p	$^3\text{p}_{1/2}$	$^3\text{p}_{3/2}$	$^3\text{p}_{1/2}$	$^3\text{p}_{3/2}$
N_2	40	35	39	20	37	36	55	64
H_2	16	7	4	5.4	—	—	7	5

В таблице 5.2 показаны константы тушения метастабильных состояний атомов и молекул. Видно, что для разных партнеров по взаимодействию константы могут различаться на несколько порядков величины, но в целом эти константы невелики.

Наряду с образованием молекул в колебательно возбужденных состояниях процесс тушения резонансного атома может приводить и к диссоциации молекулы. Примером такой реакции является процесс



Сечение данного процесса составляет около 10^{-15} см^2 .

Таблица 5.2

Константа тушения метастабильных частиц в результате соударения с молекулами при тепловых энергиях [$\text{см}^3/\text{с}$] (Порядок величины показан в круглых скобках)

Молекула	Метастабильная частица и ее потенциал возбуждения				
	$\text{O}_2(^1\Delta_g)$	$\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$	$\text{N}_2(A_3 \Sigma_u^+)$	$\text{O}(^1S)$	$\text{N}(^2D)$
	0.98 эВ	1.64 эВ	6.22 эВ	4.19 эВ	2.38 эВ
N_2	<1 (-19)	2.5 (-15)	<7 (-15)	<2 (-16)	<6 (-14)
O_2	2 (-18)	4.5 (-16)	6.5 (-12)	5 (-13)	5 (-12)
H_2	3.7 (-18)	4 (-13)	3 (-15)	1 (-15)	5 (-12)
CO_2	4 (-18)	3 (-13)	5 (-14)	4.6 (-13)	5 (-13)
H_2O	4 (-18)	4 (-12)	–	7 (-11)	–

5.4.2. Ионизация в сверхупругих столкновениях. Эффект Пеннинга

Процесс ионизации при сверхупругом столкновении возбужденной и нейтральной частиц происходит по схеме



Ясно, что энергия возбужденного состояния атома A^* должна быть больше, чем потенциал ионизации атома B . Наибольшие значения сечения реакции (5.14) достигаются в том случае, когда атом A^* находится в резонансно возбужденном состоянии. В этом случае могут иметь место два механизма ионизации. Один из них можно назвать прямой ионизацией и представить следующим образом. Когда возбужденный атом A^* приближается к атому B , то происходит излучение фотона, который и производит ионизацию. Хотя эта интерпретация достаточно упрощенная, но она позволяет качественно понять суть процесса и сформулировать на этой основе задачу по вычислению сечения ионизации.

Второй механизм связан с тем, что атомы A^* и B при приближении друг к другу образуют неустойчивую квазимолекулу с малым временем жизни. Характерно, что энергия возбуждения квазимолекулы выше, чем ее потенциал ионизации. Такое состояние называется автоионизационным. Оно может самопроизвольно распадаться, причем распад сопровождается испусканием электрона. В итоге реакция протекает по схеме (5.14). Этот процесс можно назвать ионизацией через захват, подразумевая, что более активная в химическом отношении частица A^* захватывает вторую частицу. Отметим, что подобная аналогия имеет под собой некоторую основу. Например, атомы благородных газов практически не вступают в химические реакции, т. к. их внешняя электронная

оболочка целиком заполнена. Однако возбужденный атом благородного газа напоминает по своим свойствам щелочной металл, расположенный на одну строку ниже в периодической системе элементов. Поэтому, как мы увидим далее в разделах 6 и 7, возбужденные либо ионизованные атомы могут соединяться в молекулы типа He_2^* , Ar_2^* , Ar_2^+ , и т. д.

Сечения ионизации разных газов при столкновениях с резонансно возбужденным атомом гелия $\text{He}(2^1P)$ по первому механизму σ_{i1} и по второму механизму σ_{i2} показаны в табл. 5.3.

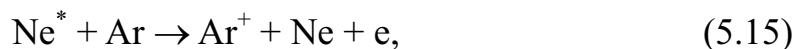
Таблица 5.3

Сечения прямой ионизации σ_{i1} и ионизации через захват σ_{i2} при столкновении резонансно возбужденного атома гелия $\text{He}(2^1P)$ с другими атомами и молекулами

	Ar	Kr	Xe	H ₂	N ₂	O ₂
$\sigma_{i1}, 10^{-15} \text{ см}^2$	8.6	8.9	8.4	2.6	6.9	6.9
$\sigma_{i2}, 10^{-15} \text{ см}^2$	10.8	12.4	14.5	8.54	11.0	10.6

Видно, что сечения очень велики и превышают газокинетические сечения. Причина состоит в том, что как первый, так и второй механизмы действуют на достаточно больших расстояниях между атомами. Кроме того, излишек энергии передается не в кинетическую энергию атома, а в кинетическую энергию электрона. Это значит, что нет необходимости строгого выполнения условия резонанса, как это должно быть в процессе передачи возбуждения (5.11).

Если атом A^* является метастабильным, то реакция (5.14) носит название эффекта Пеннинга. Эффект был обнаружен в экспериментах по измерению напряжения зажигания разряда в смеси $\text{Ne} - \text{Ar}$, где это напряжение уменьшалось по сравнению с чистым неоном. Причина оказалась в том, что в смеси имеется дополнительный канал рождения заряженных частиц в реакции



где потенциал возбуждения метастабильного состояния неона $U_{\text{ex}} = 16.5$ эВ, а потенциал ионизации аргона $U_i = 15.7$ эВ. Если смесь облучали от источника интенсивного резонансного излучения на желтой линии неона, то напряжение зажигания вновь возрастало. Это происходило потому, что концентрация метастабильных атомов уменьшалась, т. к. под действием излучения имел место перевод атома неона на более высокий энергетический уровень.

В табл. 5.4 представлены сечения ионизации атомов при Пеннинговском процессе для различных сортов сталкивающихся частиц.

Таблица 5.4

Сечения Пеннинговской ионизации атомов и молекул σ , 10^{-16} см²

Партнер	Метастабильный атом			
	He(2 ³ S)	He(2 ¹ S)	Ne(³ P ₂)	Ar(³ P ₂)
Ar	7	5.6	2.6	–
Kr	9	28	1	–
Xe	10	36	16	–
Hg	140	–	–	30
He(2 ³ S)	100	–	–	–
Zn	16	–	42	53
Cd	45	–	46	65
H ₂	2.6	2.2	–	0.3
N ₂	6.4	7	1	–
O ₂	15	24	0.9	1.2
CO ₂	44	53	–	–

Отметим, что реакцией Пеннинга называют также столкновения между двумя метастабильными атомами (например, пятая строка в таблице (5.4)). При таких столкновениях электрону передается довольно большая энергия. Например, для двух метастабилей He(2³S), каждый из которых имеет потенциал возбуждения 19.82 эВ, и с учетом потенциала ионизации гелия $U_i = 24.5$ эВ получим, что электрон приобретает энергию 15.1 эВ. Этот процесс может быть одним из источников нагрева электронов, что особенно существенно для плазмы при отсутствии внешнего электрического поля.

5.5. Перезарядка

Процесс перезарядки – это взаимодействие иона и нейтральной частицы, при котором происходит обмен зарядами:



Реакция (5.16) является одним из процессов, к которому применимо рассмотрение с точки зрения критерия адиабатичности (4.24). Здесь разница энергий между потенциалами ионизации взаимодействующих частиц передается в кинетическую энергию движения атомов. Поэтому наибольшие сечения процесс имеет в случае резонанса, когда потенциалы ионизации близки между собой. Предельным вариантом такого взаимодействия является перезарядка ионов на атомах того же газа. Реакция (5.16) в таком случае называется резонансной перезарядкой.

Туннельный переход электрона от одного атома к другому с большой вероятностью происходит даже тогда, когда частицы находятся на больших расстояниях. В таком случае после перезарядки частицы практически

не испытывают углового рассеяния. Такая ситуация имеет место даже при движении иона относительно атома с большой скоростью. Сечение резонансной перезарядки слабо зависит от скорости иона, т. к. времена столкновения тяжелых частиц остаются намного больше времени перехода электрона от атома к иону. В результате оказывается, что перезарядка оказывает очень сильное влияние на подвижность и диффузию ионов в газе.

Действительно, ионы приобретают энергию под действием электрического поля и, испытав реакцию перезарядки, превращаются в нейтральные атомы. Обмена импульсами при этом практически не происходит, т. е. вновь образованный ион имеет нулевую скорость, а атом имеет скорость иона. Таким образом, перенос положительного заряда в газе напоминает передачу эстафеты, когда положительный заряд передается при каждом столкновении новому атому. По-другому данную ситуацию можно представить как движение одного иона, который при столкновении полностью теряет свою энергию. С точки зрения описания переноса заряда оба представления справедливы, однако не следует забывать, что перезарядка сопровождается возникновением потока атомов, имеющих высокую направленную скорость.

Часто резонансную перезарядку рассматривают как разновидность упругого соударения. Действительно, в этом процессе потенциальная энергия частиц не меняется, а меняется только их кинетическая энергия. Однако этот подход представляется не совсем точным даже при перезарядке в собственном газе, не говоря уже о перезарядке при столкновении различных атомов. Характерным признаком того и другого процесса является передача потенциальной энергии (энергии ионизации) от одной частицы к другой. В этом смысле перезарядка больше напоминает удары второго рода, тем более, что к этому процессу применим адиабатический критерий Мессе.

На рис. 5.2 показаны сечения перезарядки в зависимости от энергии иона. Здесь же нанесены сечения упругих взаимодействий атома и иона. Видно, что реакция перезарядки играет при движении иона большую роль, чем упругое рассеяние.

С учетом последнего замечания следует особо подчеркнуть роль процессов перезарядки в разрядах низкого давления, когда длина свободного пробега иона велика, и он может набирать на этой длине высокую энергию (несколько кэВ). После перезарядки этой энергией обладает атом, причем, направление скорости его движения не произвольно, а он движется преимущественно в направлении электрического поля. Поскольку сечения упругих взаимодействий высокоэнергетичного атома меньше, чем сечение перезарядки иона, то атом пролетает в газе без столкновений большее расстояние, чем ион. Иными словами, разряды низкого давления характеризуются направленным потоком атомов в сторону катода, и явление бомбардировки катода атомами играет определенную роль.

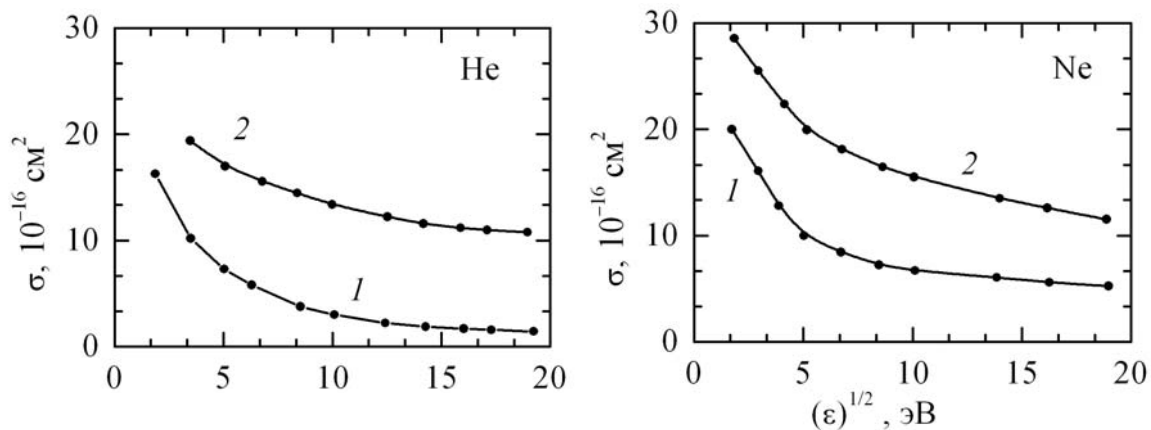


Рис. 5.2. Сечения упругого рассеяния и перезарядки в зависимости от энергии иона

Эффект перезарядки лежит в основе метода получения пучков высокоэнергетичных нейтральных атомов. Такие пучки могут применяться, например, в технологиях микроэлектроники для распыления поверхностного слоя диэлектрических материалов. При применении ионных пучков для воздействия на поверхность диэлектрика возникает ряд проблем, так как поверхность заряжается ионами, что начинает влиять на движение ионного потока. Под действием электрического поля происходит отталкивание ионов и они не достигают поверхности. В этом смысле пучки нейтральных атомов имеют преимущества.

5.6. Фотоионизация

Ионизация частиц при поглощении светового кванта может идти как из основного состояния



так и из возбужденного состояния. В последнем случае применяют термин «ступенчатая ионизация».



При фотоионизации энергия кванта затрачивается на отрыв электрона от атома, и остаток энергии передается электрону. Минимальная частота излучения, при которой еще возможна ионизация, определяется из условия $h\nu = U_i$, где U_i – потенциал ионизации. Отсюда критическая длина волны определится как

$$\lambda = ch/U_i. \quad (5.19)$$

Легко видеть, что для всех видов газов граница фотоионизации лежит в далекой ультрафиолетовой области спектра. Наименьшим потенциалом ионизации обладает атом цезия, для которого $\lambda = 3183 \text{ \AA}$.

6. ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ТРЕХ ЧАСТИЦ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

6.1. Общие замечания

Процессы с участием трех частиц играют большую роль в различных видах газовых разрядов. В общем случае эти процессы протекают по схеме



В качестве частиц B и C могут выступать как тяжелые частицы, так и электроны. В частности, в разделе 1 мы уже рассматривали один из примеров тройного процесса, в котором в результате столкновения иона и двух электронов происходит рекомбинация. Если в процессе участвуют три тяжелых частицы, то реакции типа (6.1) приводят к образованию молекул или молекулярных ионов. Такие реакции дают существенный вклад в кинетику газоразрядных процессов при повышенных давлениях газа.

В общем случае реакция происходит через образование промежуточного комплекса AB_{int} при столкновении частиц A и B . Затем на промежуточный комплекс налетает третья частица C . Ее роль состоит в том, чтобы унести из системы сталкивающихся частиц энергию связи атомов в молекуле AB . Обычно эта энергия передается в кинетическую энергию частицы C .

Время жизни комплекса AB_{int} может быть различным в зависимости от сорта сталкивающихся частиц A и B . Обычно считается, что это время мало, если оно приблизительно равно времени столкновения между A и B . Очевидно, что для протекания реакции (6.1) при таких условиях необходимо одновременное столкновение трех частиц. В этом случае говорят, что имеет место трехчастичный или тройной процесс. Константа тройного процесса определяется по формуле Томсона (см. раздел 6.2).

Однако время жизни промежуточного состояния может существенно превышать время столкновения частиц A и B . Ясно, что частицы могут столкнуться друг с другом, образовать долгоживущий промежуточный комплекс и только спустя определенное время этот комплекс столкнется с третьей частицей C и образуется устойчивое связанное состояние AB . В таком случае говорят, что реакция (6.1) протекает через образование долгоживущего связанного состояния. Константа процесса при такой схеме оказывается выше, чем определенная по формуле Томсона. Наиболее часто встречающимися промежуточными состояниями с большим временем жизни являются комплексные и сложные ионы. Некоторые сведения о таких ионах и реакциях даны в разделе 6.6.

6.2. Формула Томсона для константы тройного процесса

Эта формула получена из классического рассмотрения и описывает процесс образования связанного состояния двух частиц при упругом взаимодействии с третьей частицей C , которая уносит из системы энергию порядка тепловой. Поэтому первоначально устойчивое связанное состояние частиц оказывается колебательно возбужденным, причем энергия диссоциации этого состояния по порядку величины равно тепловой энергии частиц. Далее в результате последующих тушащих соударений с частицами третьего сорта колебательно возбужденная молекула либо молекулярный ион переходят в основное колебательное состояние.

Из сказанного ясно, что можно говорить об образовании промежуточного комплекса при таких расстояниях взаимодействия частиц A и B , при которых потенциал их взаимодействия $U(r)$ примерно соответствует тепловой энергии kT сталкивающихся частиц. Назовем это расстояние критическим радиусом взаимодействия b . Тогда этот радиус определяется соотношением

$$U(b) = kT. \quad (6.2)$$

Рассмотрим теперь, например, частицу A . Частота ее соударения с частицей C определится как $[C]\sigma\bar{v}$, где σ – сечение взаимодействия при столкновении A и C , \bar{v} – их относительная средняя скорость при соударении. Чтобы тройной процесс имел место необходимо наличие в области столкновения частицы B . Вероятность ее расположения в области, равной критическому радиусу взаимодействия, есть $[B]b^3$. Тогда для скорости образования комплексов AB получим соотношение

$$\frac{d[AB]}{dt} = [A][C]\sigma\bar{v}[B]b^3. \quad (6.3)$$

Вид последнего соотношения не изменится, если исходные рассуждения мы проведем относительно частицы B . Иными словами, сечение σ – это есть сечение взаимодействия частицы C с одной из частиц промежуточного комплекса или с промежуточным комплексом в целом. Скорость \bar{v} представляет собой также относительную скорость столкновения частицы с промежуточным комплексом.

Сравнивая выражение (6.3) с определением константы тройного процесса получим, что константа определяется выражением

$$K = \sigma\bar{v}b^3. \quad (6.4)$$

Модель трехчастичного процесса справедлива, если плотность частиц третьего сорта $[C]$ мала и, соответственно, мала вероятность того, что частицы A и B в критической области испытывают столкновения с частицей третьего сорта. Это имеет место, если

$$[C]\sigma b \ll 1. \quad (6.5)$$

При нарушении этого условия процесс перестает быть трехчастичным и следует говорить о протекании реакции (6.1) через образование долгоживущего промежуточного комплекса. Данный случай рассмотрен в разд. 6.6.

6.3. Конверсия атомарных ионов в молекулярные

В общем случае конверсии происходит в соответствии с уравнением



Будем считать, что все частицы имеют приблизительно одинаковую массу M . Один из механизмов этой реакции описывается формулой Томсона. Получим зависимость константы процесса от температуры сталкивающихся частиц kT .

Взаимодействие при сближении частиц A^+ и B обусловлено поляризацией атома B в Кулоновском электрическом поле иона A^+ . Потенциал поляризационного взаимодействия описывается соотношением

$$U(r) = \frac{\beta e^2}{2r^4}, \quad (6.7)$$

где β – поляризуемость атома B . Тогда с учетом условия (6.2) для критического радиуса столкновения получим выражение

$$b = \left(\frac{\beta e^2}{2kT} \right)^{1/4}. \quad (6.8)$$

Сечение соударения промежуточного комплекса с третьей частицей есть газокинетическое сечение $\sigma = \pi b^2$, а средняя скорость частицы C есть $\bar{v} = (8kT/\pi M)^{1/2}$.

Тогда, подставляя соответствующие значения в формулу (6.4), получим для константы конверсии выражение

$$K = \gamma \frac{(\beta e^2)^{5/4}}{M^{1/2} T^{3/4}}, \quad (6.9)$$

где $\gamma = \text{const}$. Вводя эту константу, мы подчеркиваем, что формула носит оценочный характер и позволяет оценить порядок величины K . Кроме того, она предсказывает зависимость константы конверсии от температуры в диапазоне температур частиц, не сильно превышающих 300 К.

В некоторых случаях в плазме могут иметь место условия, когда средняя энергия ионов превышает среднюю энергию нейтральных частиц. Тогда зависимость $K(kT)$ оказывается несколько слабее, чем предсказывается формулой (6.9).

Наряду с рассмотренным механизмом конверсии здесь может действовать и другой механизм, который качественно можно пояснить следующим образом. Если все три сталкивающиеся частицы однотипны, т. е. реакция имеет вид



то при столкновении возможна резонансная перезарядка быстрого иона A^+ на атоме. Тогда образуется медленный ион, который связывается с атомом, и быстрый атом, играющий как бы роль третьей частицы.

В табл. 6.1 показаны результаты экспериментальных измерений константы конверсии для некоторых реакций. Видно, что при переходе к криогенным температурам константа возрастает. В целом, для большинства благородных газов она имеет порядок 10^{-31} см⁶/с. В представленной таблице приведены, в частности, данные по константе образования молекулярных ионов благородных газов. Ясно, что чем выше давление газа, в котором создается плазма, тем больше скорость конверсии атомарных ионов в молекулярные.

Обсудим важный в прикладном аспекте вопрос о сорте ионов в плазме благородных газов при давлении выше атмосферного. Этот вопрос представляет интерес в частности для понимания механизма накачки так называемых эксимерных лазеров, активной средой которых являются благородные газы с небольшими добавками молекулярных газов, например, кислорода, либо галогенидов. Обычно активная среда таких лазеров создается либо за счет ионизации газа пучком быстрых электронов с длительностью (10^{-7} – 10^{-6}) с, либо за счет импульсного объемного разряда типа тлеющего. Энергии, вводимые в единицу объема активной среды, составляют около 0.1 – 0.2 Дж/см³, поэтому нагрев газа происходит не более чем на 100 – 200 К. Таким образом, для оценок можно воспользоваться константами из табл. 6.1.

Ясно, что первоначально в газе образуются атомарные ионы. Если в газе поддерживается термодинамическое равновесие между ионами и атомами, то соотношение между плотностью частиц $[A^+]$ и молекулярных ионов $[AB^+]$ определяется соотношением Саха

$$\frac{[A^+]}{[AB^+]} = \frac{1}{[B]R_0^3} \exp(-U_D / kT), \quad (6.11)$$

где R_0 – примерно равно размеру молекулярного иона, U_D – энергия диссоциации молекулярного иона.

Таблица 6.1

Константа образования ионов в атомных газах при различных температурах

Процесс	$K, 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$	$kT, \text{ К}$
$\text{He}^+ + 2\text{He} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{He}$	0.63–1.08 1.44	300 76
$\text{Ne}^+ + 2\text{Ne} \rightarrow \text{Ne}_2^+ + \text{Ne}$	0.58–0.79	300
$\text{Ar}^+ + 2\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + \text{Ar}$	1.46–3.9	300
$\text{Kr}^+ + 2\text{Kr} \rightarrow \text{Kr}_2^+ + \text{Kr}$	1.9–2.7	300
$\text{Ar}^+ + \text{Ar} + \text{He} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + \text{He}$	0.8–1.3 16	300 82
$\text{Kr}^+ + \text{Kr} + \text{He} \rightarrow \text{Kr}_2^+ + \text{He}$	0.61	300
$\text{Xe}^+ + \text{Xe} + \text{He} \rightarrow \text{Xe}_2^+ + \text{He}$	1.3	30

Использование формулы (6.11) дает, что при комнатных температурах, давлениях около 1 Тор и выше, и энергиях диссоциации более десятых долей электрон-вольта большая часть ионов является молекулярными. Этот вывод заведомо справедлив для давлений газа порядка атмосферного.

Однако в реальных условиях неравновесной плазмы соотношение между плотностью атомарных и молекулярных ионов зависит от скорости образования атомарных ионов, скорости уничтожения атомарных ионов при их рекомбинации с электронами и скорости конверсии атомарных ионов в молекулярные. Характерное время конверсии в соответствии с реакцией (6.6) определится как $\tau = 1/K [B][C]$. Для атмосферного давления газа, подставляя в эту формулу $[B] = [C] = 2.7 \cdot 10^{19} \text{ 1/см}^3$ и $K = 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$ получим $\tau \approx 10^{-8} \text{ с}$, что меньше времени горения разряда и заведомо меньше характерного времени рекомбинации атомарных ионов.

Таким образом, в рассмотренных условиях атомарные ионы благородных газов очень быстро преобразуются в молекулярные ионы, и именно кинетика молекулярных ионов определяет многие процессы в лазерах высокого давления.

6.4. Образование возбужденных молекул при тройных соударениях

Данный процесс протекает по схеме:



Механизм реакции (6.12) эквивалентен механизмам образования молекулярных ионов при тройных соударениях. Однако поскольку взаимодействие возбужденного атома A^* с атомом B слабее, чем взаимодействие иона с атомом, рассматриваемый процесс протекает гораздо

медленнее, чем процесс образования молекулярных ионов при тройных соударениях. Константы образования метастабильных молекул для некоторых благородных газов показаны в таблице 6.2.

Таблица 6.2. Константа образования метастабильной молекулы при тройном соударении метастабильного атома с атомами в собственном газе при комнатной температуре

Процесс	$K, 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$
$\text{He}(2^3\text{S}) + 2\text{He} \rightarrow \text{He}_2(^3\Sigma_u^+) + \text{He}$	0.02–0.043
$\text{Ne}(^3\text{P}_2) + 2\text{Ne} \rightarrow \text{Ne}_2^* + \text{Ne}$	0.05
$\text{Ar}^* + 2\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_2^* + \text{Ar}$	0.66
$\text{Kr}^* + 2\text{Kr} \rightarrow \text{Kr}_2^* + \text{Kr}$	4.4
$\text{Xe}^* + 2\text{Xe} \rightarrow \text{Xe}_2^* + \text{Xe}$	2.5

Видно, что в отличие от константы конверсии ионов, в данном случае K примерно на порядок меньше. С учетом этого для характерного времени образования возбужденной молекулы при $p = 760$ Тор получим $\tau \approx 10^{-7}$ с. Иными словами, чтобы в описанных выше способах получения плазмы заведомо иметь преобладание двухатомных метастабильных молекул, давление газа нужно увеличить до нескольких атмосфер.

6.5. Процессы, протекающие через образование долгоживущего состояния

Большое время жизни промежуточного долгоживущего комплекса связано с наличием у него большого числа степеней свободы. Избыток энергии, который возникает при столкновении двух молекул, расходуется на разные степени свободы, например, распределяется по колебательным состояниям. В результате проходит достаточно длительное время, пока не начнут действовать силы расталкивания и сложный комплекс развалится. Из общих соображений ясно, что время жизни промежуточного состояния увеличивается с уменьшением энергии сталкивающихся частиц, и оно велико для частиц с большим числом степеней свободы.

В табл. 6.3 представлены времена жизни некоторых нестабильных комплексов, определенные экспериментально. Для иллюстрации того, что сложные ионы имеют времена жизни, на порядок и более превышающие времена жизни простых ионов, в первых двух столбцах представлены времена столкновения He^+ и He , а также Ar^+ и Ar . Измеряемые времена имеют большой разброс, поэтому в таблице указан диапазон значений в соответствии с измерениями различных авторов.

Таблица 6.3

Время жизни нестабильных комплексных ионов, образующихся при парных соударениях ионов с молекулами

	He_2^+	Ar_2^+	$\text{N}_2^+ - \text{N}_2$	$\text{O}_2^+ - \text{O}_2$	$\text{O}_2^+ - \text{N}_2$	$\text{O}_2^+ - \text{H}_2\text{O}$
$\tau, \text{с}$	2^{-13}	$3^{-13} - 1^{-12}$	$4^{-11} - 3^{-10}$	$6^{-12} - 8^{-11}$	4^{-11}	$(1 - 2)^{-10}$

Промежуточные ионы с большим временем жизни могут сталкиваться с третьей частицей, в результате чего образуется устойчивый комплексный или сложный ион. Когда мы вводим термин «сложный ион», мы подразумеваем не только количество частиц, входящих в него. Как правило, это комплексы с малой энергией связи (менее одного эВ), существенно меньшей, чем энергия связи двухатомных молекул или молекулярных ионов, состоящих из двух частиц. Соответственно, комплексные ионы могут устойчиво существовать лишь при достаточно высокой плотности газа и при низкой температуре атомов и заряженных частиц. Например, их образование характерно для распадающейся плазмы, либо для слабоионизованной плазмы при криогенных температурах.

Энергии разрыва связи для некоторых сложных ионов показаны в табл. 6.4. Наименьшие энергии связи имеют сложные ионы благородных газов.

Таблица 6.4

Энергия разрыва связи для некоторых комплексных ионов

	$\text{N}_2^+ - \text{N}_2$	$\text{O}_2^+ - \text{O}_2$	$\text{O}_2^+ - \text{N}_2$	$\text{O}_2^+ - \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_4^+ - \text{O}_2$	$\text{He}_2^+ - \text{He}$
$U_D, \text{эВ}$	0.5–1.0	0.28–0.46	0.24	0.6–0.8	0.28	0.17

Рассмотрим теперь особенности образования сложных молекулярных ионов, т. е. реакции, протекающие в отличие от тройного процесса через образование долгоживущего промежуточного комплекса AB_{int} . На первом этапе частицы A и B сталкиваются между собой, образуя промежуточный комплекс



Этот процесс характеризуется константой захвата K_{cap} . Далее промежуточный комплекс может распасться через характерное время τ , либо может произойти разрушение комплекса при столкновении с третьей частицей (константа процесса K_{dis}), либо может произойти тушение промежуточного комплекса и образование связанного состояния AB (константа процесса K_q). Соответствующие реакции имеют вид:





Согласно схеме (6.14)–(6.16) уравнение баланса для плотности частиц в промежуточном состоянии имеет вид

$$\frac{d}{dt}[AB_{\text{int}}] = [A][B]K_{\text{cap}} - \frac{[AB_{\text{int}}]}{\tau} - [AB_{\text{int}}][C](K_{\text{q}} + K_{\text{dis}}). \quad (6.17)$$

В стационарном состоянии производная по времени равна нулю, и из последнего выражения получаем

$$[AB_{\text{int}}] = \frac{[A][B]K_{\text{cap}}}{\frac{1}{\tau} + [C](K_{\text{q}} + K_{\text{dis}})}. \quad (6.18)$$

Следовательно, выражение для скорости образования частиц AB примет вид

$$\frac{d}{dt}[AB] = [A][B][C] \frac{K_{\text{cap}}K_{\text{q}}\tau}{1 + [C](K_{\text{q}} + K_{\text{dis}})\tau}. \quad (6.19)$$

В данном соотношении последний множитель имеет смысл константы скорости процесса, которая, в свою очередь, зависит от времени жизни промежуточного состояния и от концентрации третьих частиц $[C]$. В зависимости от условий одна и та же реакция может протекать как по схеме тройного процесса, так и через образование долгоживущего комплекса. Реакция носит трехчастичный характер, если выполняется соотношение

$$[C](K_{\text{q}} + K_{\text{dis}})\tau \ll 1, \quad (6.20)$$

причем, константа тройного процесса в этом случае равна

$$K = K_{\text{cap}}K_{\text{q}}\tau. \quad (6.21)$$

В другом предельном случае

$$[C](K_{\text{q}} + K_{\text{dis}})\tau \gg 1, \quad (6.22)$$

плотность частиц третьего сорта настолько велика, что скорость образования связанного состояния AB не зависит от их плотности. Тогда константа процесса образования комплексов AB равна константе захвата, умноженной на соответствующую комбинацию констант тушения и разрушения:

$$K = K_{\text{cap}} \frac{K_{\text{q}}}{K_{\text{q}} + K_{\text{dis}}}. \quad (6.23)$$

Сорт частиц C в таких условиях проявляется через последний множитель в соотношении (6.23), который представляет собой вероятность

того, что после образования промежуточный комплекс не будет разрушен, а произойдет его стабилизация.

Константы процессов, измеренные экспериментально и приводимые в литературе, чаще всего относятся к ситуации, когда реакция протекает как тройной процесс. При использовании этих констант в расчетах кинетики заряженных частиц целесообразно проверять выполнение критерия (6.20), показывающего, что в данных конкретных условиях действительно справедлива модель трехчастичного столкновения.

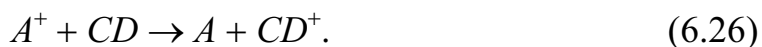
6.6. Механизмы ионно-молекулярных реакций

Ионно-молекулярные реакции занимают важное место среди процессов, протекающих в низкотемпературной плазме. Ион обладает гораздо большей химической активностью, чем атом или молекула, из которых он образовался. Поэтому даже в химически малоактивных газах или их смесях возможно большое число реакций, приводящих к превращениям ионов. Это влияет на свойства плазмы и на сорта ионов, которые в ней имеются. Например, в верхней атмосфере Земли основным сортом ионов является NO^+ , хотя число молекул NO , из которых этот ион может образоваться в результате ионизации, ничтожно мало. В лабораторной плазме ионно-молекулярные реакции играют большую роль в газовых лазерах, источниках некогерентного излучения, в реакторах для плазмохимического травления и т. д.

Ионно-молекулярные реакции протекают по одной из следующих схем:



Написанные схемы охватывают самые различные случаи, если считать, что частицы A , B , C , и D могут быть атомами, молекулами или вообще отсутствовать. Например, перезарядка атомного иона на молекуле запишется как



Ранее мы уже рассматривали перезарядку атомных ионов. Однако реакции с участием молекулярных ионов и молекул имеют свои особенности, что делает целесообразным рассмотрение этой проблемы в отдельном разделе.

Простейшие типы ионно-молекулярных реакций – это реакции срыва, при которых сталкивающиеся частицы не изменяют направления своего движения в результате реакции, а также реакции с образованием долгоживущего комплекса.

Реакция срыва осуществляется тогда, когда обмен энергией происходит при больших расстояниях между частицами, где потенциал взаимодействия между ними мал по сравнению с кинетической энергией

частиц. Например, для процесса перезарядки $Kr^+ + CO \rightarrow Kr + CO^+$ дефект реакции составляет менее 0.01 эВ. Поэтому при энергиях соударения, превышающих тепловые энергии, переход электрона от молекулы к атому может происходить при больших прицельных параметрах соударения, когда сталкивающиеся частицы движутся по прямолинейным траекториям. Данный механизм лучше подходит к описанию реакций при больших энергиях соударения (несколько электрон-вольт).

При малых энергиях соударения механизм реакции связан с захватом молекулы ионом и образованием долгоживущего состояния. В результате захвата ион и молекула сближаются до расстояний порядка атомных. При таких расстояниях между состояниями системы сталкивающихся частиц осуществляются интенсивные переходы. В частности, кинетическая энергия частиц может быть израсходована на возбуждение внутренних степеней свободы, что приводит к образованию долгоживущего комплекса.

Тогда распределение системы сталкивающихся частиц по конечным состояниям подчиняется статистическим законам. В процессе взаимодействия частиц происходят интенсивные переходы между различными квантовыми состояниями, причем за время соударения система может проходить через одно и то же состояние неоднократно. Здесь имеет место случай, когда реагирующий ион и молекула как бы «забывают» об их исходных состояниях в начале столкновения, а конечные продукты реакции определяются статистикой переходов внутри системы. Таким образом, когда мы говорим о большом времени жизни комплекса, мы подразумеваем, что это время жизни больше характерного времени переходов внутри системы сталкивающихся частиц.

Рассмотрим более детально механизм экзотермических ионно-молекулярных реакций при малых энергиях соударения, т. е. реакций, протекающих с выделением энергии. В отличие от предыдущих пунктов настоящего раздела здесь энергия передается не третьей частице, а уносится из системы одной из двух или обеими взаимодействующими частицами.

На первом этапе реакции происходит захват молекулы ионом. В процессе этого захвата происходит передача энергии от поступательных степеней свободы к колебательным. Сечение поляризационного захвата равно $\sigma_{\text{cap}} = 2\pi(\beta e^2/\mu v^2)^{1/2}$, где β – поляризуемость молекулы, μ – приведенная масса иона и молекулы, v – относительная скорость частиц при соударении. Отсюда константа захвата равна

$$K_{\text{cap}} = 2\pi \left(\frac{\beta e^2}{\mu} \right)^{1/2}. \quad (6.27)$$

После захвата сталкивающиеся частицы сближаются до расстояний порядка атомных, взаимодействие между ними возрастает, так что воз-

можны переходы как между колебательно-вращательными состояниями, так и электронными. Наиболее выгодные условия имеют место при столкновении легкой частицы с тяжелой молекулой при малых энергиях. В области притяжения между ними легкая частица возбуждает колебательные уровни молекул, в результате чего она не может выйти из поля притяжения и образуется связанное состояние. В течение времени жизни образованного комплекса достигается конфигурация ядер, при которых осуществляется электронный переход. Продукты реакции разлетаются, унося кинетическую энергию из системы. При оптимальных условиях взаимодействия константа реакции равна константе захвата, точнее говоря, выражение (6.26) дает верхнюю оценку константы ионно-молекулярной реакции.

Таблица 6.5

Константы ионно-молекулярных реакций для некоторых процессов при тепловых энергиях

Процесс	$K, 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$	Формула (6.27)
$\text{He}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{He} + \text{N}_2^+$	6.5 – 15	15.3
$\text{He}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{He} + \text{O}_2^+$	5.2 – 15	14.5
$\text{He}^+ + \text{CO} \rightarrow \text{He} + \text{CO}^+$	14 – 17	16.1
$\text{He}^+ + \text{NO} \rightarrow \text{He} + \text{NO}^+$	12.5 – 20.7	15.1
$\text{H}_2^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}^+ + \text{H}$	19.5	21.6
$\text{N}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}^+ + \text{H}$	14.1	14.8
$\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$	21.1	20.9
$\text{He}_2^+ + \text{Ne} \rightarrow \text{Ne}^+ + 2\text{He}$	6.0	6.17
$\text{He}_2^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + 2\text{He}$	2.0	11.6
$\text{He}_2^+ + \text{Kr} \rightarrow \text{Kr}^+ + 2\text{He}$	0.18	13.6
$\text{He}_2^+ + \text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + 2\text{He}$	13	12.1
$\text{He}_2^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + 2\text{He}$	13	12.6
$\text{Ne}_2^+ + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + 2\text{Ne}$	$5 \cdot 10^{-4}$	6.68
$\text{Ne}_2^+ + \text{Kr} \rightarrow \text{Kr}^+ + 2\text{Ne}$	$5 \cdot 10^{-3}$	7.03
$\text{Ne}_2^+ + \text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + 2\text{Ne}$	7.0	7.31
$\text{Ne}_2^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + 2\text{Ne}$	9.1	7.54
$\text{Ar}_2^+ + \text{Kr} \rightarrow \text{Kr}^+ + 2\text{Ar}$	7.5	5.73
$\text{Ar}_2^+ + \text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + 2\text{Ar}$	0.024	6.50
$\text{Ar}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + 2\text{Ar}$	1.2	6.10

В таблице (6.5) показаны константы некоторых ионно-молекулярных реакций, определенные экспериментально, а также вычисленные по формуле (6.27). Хорошо видно, что формула применима для случая взаимодействия легкой и тяжелой частицы, причем тяжелая частица должна быть молекулой, либо молекулярным ионом. Когда масса частицы, имеющей колебательно-вращательные уровни, небольшая по сравнению с другой частицей, то наблюдается значительное расхождение между экспериментом и расчетом (например, реакции: $\text{Ne}_2^+ + \text{Kr}$; $\text{He}_2^+ + \text{Kr}$; $\text{Ne}_2^+ + \text{Ar}$; и т. д.).

В некоторых случаях наблюдается небольшое превышение константы, оцененной из формулы (6.27), над экспериментально измеренной. При получении формулы мы не принимали во внимание взаимодействие иона с квадрупольным моментом молекулы, величина которого может приближаться к величине поляризационного взаимодействия. Поэтому отмеченное расхождение находится во вполне разумных пределах.

Из формулы (6.27) следует, что при рассматриваемом механизме ионно-молекулярной реакции константа не зависит от температуры. Это выполняется во многих случаях, особенно при энергиях, не сильно отличающихся от тепловых, и для легких частиц. Причина состоит в следующем. Первый этап этой реакции – поляризационный захват не зависит от температуры. На втором этапе осуществляется перестройка внутри системы сталкивающихся частиц. Характерно, что взаимодействие происходит на малых расстояниях, т. е. потенциалы взаимодействия велики и превышают тепловую энергию частиц. Тогда вероятность перестройки в системе сблизившегося иона и молекулы не зависит от исходной тепловой энергии. Поэтому и константа реакции в целом, которая является произведением константы поляризационного захвата на вероятность перестройки электронных квантовых состояний, не зависит от энергии.

Рассмотрим теперь другой случай ионно-молекулярной реакции, когда энергия налетающего иона составляет несколько электрон-вольт и более. Как отмечалось выше, этот случай принципиально отличается от описания столкновений при тепловых энергиях. Когда мы рассматривали реакции при малых энергиях, мы не разделяли процессы, связанные с перезарядкой и процессы, связанные с переходом тяжелых частиц. Подразумевалось, что время жизни промежуточного комплекса достаточно велико, и как те, так и другие процессы успевают происходить. Поэтому конечный канал ионно-молекулярной реакции слабо зависел от того, связана ли реакция с перезарядкой, т. е. с переходом валентного электрона или она также связана с перестройкой атомов.

При больших энергиях столкновения времени для перестройки атомов в процессе реакции может оказаться недостаточно. Поэтому для

реакций типа $A^+ + BC \rightarrow AB^+ + C$ сечение может уменьшаться с увеличением энергии сталкивающихся частиц. Это будет иметь место, если скорость налетающего иона A^+ значительно превышает характерную скорость частицы B , совершающей переход от молекулы BC к иону A^+ . Скорость частицы B примерно равна $v_B \approx (U_{BC}/M_B)^{1/2}$, где U_{BC} – энергия диссоциации молекулы BC , а скорость иона A^+ $v_A \approx (\varepsilon/M_A)^{1/2}$, где ε – энергия иона. Отсюда видим, что условие $v_A \gg v_B$ эквивалентно условию

$$\varepsilon \gg U_{BC} M_A/M_B. \quad (6.28)$$

Таким образом, при выполнении (6.28) должно наблюдаться уменьшение сечения реакции с ростом энергии иона. Такое уменьшение демонстрируется, например, для реакции иона N_2^+ с дейтерием:



При изменении энергии иона от 10 эВ до 60 эВ сечение реакции уменьшается от $20 \cdot 10^{-16}$ см² до $20 \cdot 10^{-16}$ см². Отмеченный эффект наблюдается также для многих других реакций.

7. РЕКОМБИНАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ И ИОНОВ В ПЛАЗМЕ

7.1. Виды процессов рекомбинации

Явление рекомбинации электрона и иона состоит в том, что свободный электрон, попадая в поле иона, захватывается последним и переходит в связанное состояние. Для образования устойчивого связанного состояния необходимо, чтобы кинетическая энергия электрона перешла на другие степени свободы или была отдана третьей частице. В первом случае рекомбинация носит двухчастичный характер, во втором случае имеет место трехчастичная рекомбинация.

Таким образом, все виды процессов рекомбинации можно разделить на двухчастичные процессы и трехчастичные. В свою очередь, среди первой группы можно выделить рекомбинацию через образование автоионизационного состояния (дизэлектронная рекомбинация и диссоциативная) и радиационную рекомбинацию. Последняя представляет процесс, обратный фотоионизации.

Во вторую группу, где рекомбинация связана со столкновением трех частиц, можно отнести ударную рекомбинацию, ударно-излучательную и тройную рекомбинацию в результате соударений с атомами газа.

Прежде чем более детально расшифровать введенные понятия обсудим условия в газоразрядной плазме, в которых процессы рекомбинации протекают наиболее интенсивно, и которые используются для определения коэффициентов рекомбинации.

7.2. Понятие интенсивно рекомбинирующей или переохлажденной плазмы

В плазме, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, концентрации частиц каждого сорта можно выразить через известное уравнение Саха. Это уравнение выводится методами статистической физики безотносительно к механизмам рождения и исчезновения зарядов. Связь между концентрацией ионов в основном состоянии n_i , концентрацией нейтральных частиц в основном состоянии n_a , и концентрацией электронов n_e имеет вид

$$\frac{n_e n_i}{n_a} = 2 \frac{g_i}{g_a} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{U_i}{kT}\right), \quad (7.1)$$

где g_a и g_i – статистические веса атома и иона, h – постоянная Планка; U_i – потенциал ионизации газа, kT – термодинамически равновесная температура плазмы. Например, у инертных газов $g_a = 1$, $g_i = 6$; у молекулы азота $g_a = 1$, $g_i = 2$; у молекулы кислорода $g_a = 3$, $g_i = 4$, и т. д.

Строго говоря, к величинам g_a и g_i нужно добавлять слагаемые, относящиеся к возбужденным состояниям, т. е. записывать вместо статистических весов статистические суммы. Однако в большинстве случаев этими слагаемыми можно пренебрегать. Введя константу $A = 2(2\pi mk/h^2)^{3/2} = 6.06 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-3/2}$ можно переписать формулу (7.1) в более удобном для практического использования виде

$$\frac{n_e n_i}{n_a} = A \frac{g_i}{g_a} T^{3/2} \exp\left(-\frac{U_i}{kT}\right). \quad (7.2)$$

В большинстве случаев для низкотемпературной слабоионизованной плазмы газовых разрядов $n_e \approx n_i$ и $n_e \ll n_a$, поэтому равновесная концентрация электронов определится соотношением

$$n_e \approx \left(A \frac{g_i}{g_a}\right)^{1/2} n_a^{1/2} T^{3/4} \exp\left(-\frac{U_i}{kT}\right). \quad (7.3)$$

Ранее мы отмечали (раздел 5.3), что в термодинамически равновесной плазме населенность возбужденных состояний связана с концентрацией атомов в основном состоянии законом Больцмана (5.4). В этом случае все компоненты плазмы находятся в равновесии. Поэтому соотношение типа (5.4) можно записать и относительно плотности электронов. С учетом (7.2) получим

$$n_a^* = n_e n_i \frac{g_a^*}{g_i} \frac{T^{-3/2}}{A} \exp\left(-\frac{U_i - U_{\text{ex}}}{kT}\right), \quad (7.4)$$

где g_a^* - статистический вес возбужденного состояния, $(U_i - U_{\text{ex}})$ - потенциал ионизации возбужденного атома. Физический смысл последнего соотношения состоит в том, что населенность возбужденных состояний находится в равновесии с концентрацией электронов или, как иначе говорят, в равновесии с континуумом. Последний термин подразумевает, что внутри атома электроны имеют дискретный спектр энергии, а в свободном состоянии они имеют непрерывный спектр.

В неравновесной плазме при заданной концентрации электронов n_e и атомов n_a температура электронов может быть как больше, так и меньше, чем определяемая из (7.1). Если $kT_e > kT$, то такую плазму называют перегретой, а в случае $kT_e < kT$ плазму называют переохлажденной. В перегретой плазме, как можно понять из (7.1) и (7.4), концентрация электронов и возбужденных атомов ниже равновесной концентрации, а в переохлажденной плазме выполняется обратное условие. Сказанное может проиллюстрировать рис. 7.1, где кривая 1 соответствует соотношению Саха. Тогда

область ниже этой кривой соответствует условиям перегрева, а область, лежащая выше кривой, соответствует переохлажденной плазме.

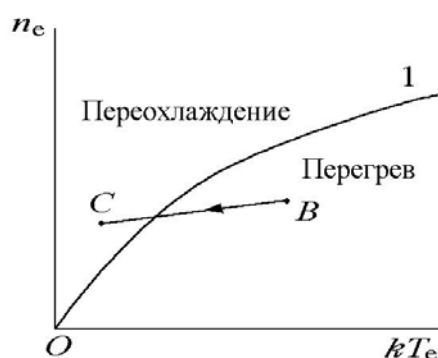


Рис. 7.1. Изменение состояния плазмы при ее распаде, когда скорость релаксации электронной температуры значительно превышает скорость уменьшения концентрации электронов

Обсудим теперь условия получения переохлажденной плазмы. При протекании тока газового разряда неравновесность плазмы носит, как правило, перегревный характер. Это связано с тем, что электроны приобретают энергию от электрического поля и расходуют ее не только на поддержание ионизации, но и на восполнение необратимых потерь в плазме (выход излучения, диффузия зарядов к стенкам и т. д.). Температура электронов здесь должна быть выше равновесной, т. к. только при термодинамическом равновесии процессы образования и распада плазмы взаимно обратимы и нет потерь энергии и массы.

Состояние переохлаждения электронов в плазме может возникнуть на стадии послесвечения импульсного газового разряда. На рис. 7.1 точкой B обозначено состояние перегретой плазмы. После прекращения подвода энергии может быть достигнуто состояние, соответствующее точке C , если в процессе релаксации плазмы скорость охлаждения электронов будет превосходить скорость спада электронной плотности.

Охлаждение электронов обычно происходит за счет их упругих соударений с нейтральными частицами. Поскольку в каждом акте соударения электрон передает атому долю энергии, приблизительно равную $2m/M$, то характерное время охлаждения электронов будет $M/m\sigma_{el}\bar{v}_e n_a$, где \bar{v}_e — средняя скорость электрона, σ_{el} — сечения упругих соударений электронов с атомами. Характерное время двухчастичной рекомбинации равно $1/\sigma_{rec}\bar{v}_e n_e$, где σ_{rec} — сечение рекомбинации. Принимая $\sigma_{el} \approx \sigma_{rec}$, получим условие перехода в переохлажденный режим в виде $n_e/n_a \ll m/M$.

Таким образом, одним из путей получения переохлажденной плазмы в послесвечении является использование высокой плотности газа, обес-

печивающей быстрое охлаждение электронов. Однако, что при низкой электронной температуре и высокой концентрации n_e основные процессы, определяющие поведение плазмы во времени – это процессы рекомбинации. Поэтому переохлажденную плазму послесвечения называют также интенсивно рекомбинирующей плазмой и используют для выявления механизмов рекомбинации и определения констант рекомбинации.

В последние годы развиты эффективные методы зажигания самостоятельных объемных разрядов высокого давления, инициируемых ультрафиолетовым излучением, и разрядов, поддерживаемых электронным пучком. Распадающаяся плазма таких разрядов является обычно переохлажденной, что позволяет исследовать рекомбинационные процессы при высоких концентрациях заряженных и нейтральных частиц. Поскольку в процессе распада плазмы уменьшается температура электронов, то это может вносить некоторую неопределенность в измерения. Поэтому с целью стабилизации электронной температуры и выяснения зависимости скорости рекомбинации от температуры на плазму иногда накладывают слабое электрическое поле. Понятие «слабое» подразумевает, что процессы ионизации в таких полях не существенны, и плазма является распадающейся.

Опишем теперь закон распада плазмы для двухчастичной и трехчастичной рекомбинации. Скорость двухчастичной рекомбинации находится из соотношения

$$\frac{dn_e}{dt} = -\beta_2 n_e n_i, \quad (7.5)$$

где β_2 – коэффициент двухчастичной рекомбинации. (Фактически термин коэффициент рекомбинации есть другое название константы процесса рекомбинации).

Если в момент времени $t = 0$ $n_e = n_i = n_0$, то из решения дифференциального уравнения (7.5) легко получаем зависимость спада электронной плотности от времени:

$$n(t) = \frac{n_0}{1 + \beta_2 n_0 t}. \quad (7.6)$$

Переписывая соотношение (7.6) в другом виде

$$\frac{1}{n(t)} = \frac{1}{n_0} + \beta_2 t, \quad (7.7)$$

получим уравнение прямой линии в координатах $1/n(t) \div t$, а наклон прямой линии дает коэффициент двухчастичной рекомбинации.

Для трехчастичного процесса можем записать следующее уравнение:

$$\frac{dn_e}{dt} = -\beta_3 n_e^2 n_i. \quad (7.8)$$

Тогда из его решения с учетом тех же начальных условий получим, зависимость $n(t)$ будет иметь вид прямой линии в координатах $1/n^2(t) \div t$:

$$\frac{1}{n^2(t)} = \frac{1}{n_0^2} + 2\beta_3 t. \quad (7.9)$$

Таким образом, для ответа на вопрос, какой из видов рекомбинации преобладает в плазме, можно измерить зависимость спада электронной плотности в рекомбинационной плазме от времени и сопоставить ее с выражениями (7.7) и (7.9). Этот метод широко используется для отождествления механизма рекомбинации. Однако, как мы увидим в дальнейшем, он может быть только одним из вспомогательных методов. На самом деле, в большинстве случаев распад плазмы происходит по значительно более сложным законам, чем описано выше, и в этом состоит одна из трудностей экспериментального определения коэффициентов рекомбинации. Как правило, в эксперименте определяются так называемые эффективные коэффициенты рекомбинации, которые характеризуют распад плазмы под действием разных механизмов. Этот вывод будет проиллюстрирован в разделе 7.6. В пунктах 7.3 – 7.5 мы опишем различные виды рекомбинации, упомянутые ранее в пункте 7.1.

7.3. Радиационная рекомбинация

Данный процесс идет по одной из следующих схем и является процессом, обратным прямой либо ступенчатой фотоионизации:



При реакции (7.10) кинетическая энергия электрона $mv_e^2/2$ и энергия связи электрона в атоме высвечивается в виде кванта с частотой

$$\nu_1 = \frac{U_i}{h} + \frac{mv_e^2}{2h}. \quad (7.12)$$

Исходя из типичных величин потенциалов ионизации атомов можно заключить, что длина волны излучения соответствует глубокой ультрафиолетовой области спектра. Поскольку электроны в плазме имеют непрерывный спектр энергий, то выражение (7.12) дает непрерывный спектр длин волн, примыкающий к граничной длине волны hc/U_i , где c – скорость света. Иначе говоря, спектральная полоса рекомбинационного излучения образует континуум с кантом в длинноволновой области. Интенсивность излучения в области канта максимальна, поскольку вероятность рекомбинации возрастает при уменьшении энергии электрона.

Таким образом, радиационную рекомбинацию можно идентифицировать по характеру спектра. Этот вид рекомбинации редко наблюдается в обычных газах и может иметь место для ионов щелочных металлов.

При протекании реакции по каналу (7.11) образуется атом A^* не в основном, а в возбужденном состоянии. Здесь спектр имеет более сложный характер. Во-первых, разным уровням возбуждения будут соответствовать различные полосы сплошного излучения. Во-вторых, при спонтанном разрушении состояний A^* будет возникать линейчатый спектр излучения, который будет накладываться на сплошной спектр.

7.4. Рекомбинация через образование автоионизационного состояния

7.4.1. Диэлектронная рекомбинация

Процесс диэлектронной рекомбинации протекает в два этапа. На первом этапе атомарный ион захватывает электрон и образуется атом в автоионизационном состоянии A_a^* , т. е. в состоянии, при котором энергия возбуждения выше, чем потенциал ионизации атома:



Такое состояние может иметь место, например, при возбуждении двух электронов атома одновременно, или при возбуждении валентного электрона и электронной оболочки в целом. Безызлучательный переход системы электрон-ион на автоионизационный уровень фактически не приводит к рекомбинации, поскольку автоионизационное состояние неустойчиво. За счет обратного процесса распада атома поддерживается равновесие, при котором концентрация атомов A_a^* очень мала.

Чтобы имела место рекомбинация, должны существовать причины, в силу которых образующаяся нейтральная система не будет успевать автоионизоваться. Одной из причин может быть переход на низколежащий уровень энергии за счет излучения светового кванта. В этом случае говорят о диэлектронной рекомбинации со стабилизацией автоионизационного состояния при излучении светового кванта. Данный процесс не следует путать с фоторекомбинацией, поскольку для диэлектронной рекомбинации время жизни автоионизационного состояния может существенно превышать характерное время столкновения электрона и иона.

Другой причиной стабилизации автоионизационного состояния могут быть сверхупругие столкновения с электронами,



в которых энергия связи электрона в возбужденном атоме A^* переходит в кинетическую энергию свободного электрона. В этом случае говорят о диэлектронной рекомбинации при стабилизации автоионизационного состояния электронным ударом.

Таким образом, рассмотренная здесь диэлектронная рекомбинация – это двухступенчатый процесс. Его эффективность зависит от времени жизни автоионизационного состояния.

7.4.2. Диссоциативная рекомбинация

Из названия этого вида рекомбинации следует, что энергия, которая выделяется при образовании устойчивого связанного состояния, расходуется на диссоциацию молекулярного иона. Следовательно, в данном случае речь идет о рекомбинации молекулярных ионов и электронов. Процесс протекает по схеме



Реакция, обратная (7.15), называется ассоциативной ионизацией. Поскольку при анализе возможных процессов ионизации мы ее не рассматривали, то вначале остановимся на ней более детально, что поможет также и понять механизм диссоциативной рекомбинации.

На рис. 7.2 показана потенциальная кривая иона AB^+ , уровень энергии возбужденного атома B^* с энергией возбуждения U_{ex} , а также одна из возможных потенциальных кривых неустойчивой молекулы AB^* , причем эта потенциальная кривая имеет разлетный характер.

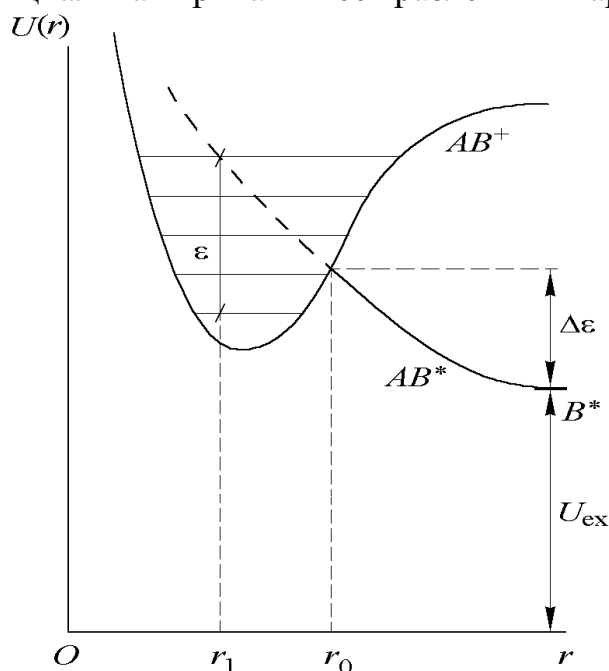


Рис. 7.2. Диаграмма для иллюстрации механизмов ассоциативной ионизации и диссоциативной рекомбинации

Процесс ионизации происходит следующим образом. При больших расстояниях между атомами A и B^* полная потенциальная энергия этой системы равна U_{ex} . Атомы, сближаясь между собой, преодолевают силу расталкивания и их кинетическая энергия переходит в потенциальную энергию взаимодействия. Потенциальная энергия соответствует расталкивательному терму AB^* . При расстоянии между ядрами, равном r_0 , потенциальная кривая неустойчивой молекулы AB^* пересекается с потенциальной кривой иона. Для того, чтобы атомы сблизилась на расстояние r_0 , необходимо, чтобы кинетическая энергия атомов A и B^* была не меньше, чем $\Delta\varepsilon$.

Если израсходована не вся кинетическая энергия, то атомы продолжают сближаться и состояние молекулы AB^* становится автоионизационным. В этом состоянии она может самопроизвольно испустить электрон и превратиться в молекулярный ион. Например, если это происходит при расстоянии r_1 и ион образуется в основном колебательном состоянии, то энергия, которую уносит электрон из системы сталкивающихся частиц, равна ε (рис. 7.2).

Другой результат столкновения может состоять в том, что кинетическая энергия атомов полностью преобразуется в потенциальную, и начинают действовать силы расталкивания. Тогда расстояние между ядрами увеличивается, и, если до точки $r = r_0$ не произошло испускания электрона, то процесса ионизации не происходит, и атомы возвращаются в исходное состояние.

При диссоциативной рекомбинации в процессе столкновения иона AB^+ и электрона происходит захват последнего в автоионизационное состояние, т. е. на участок кривой AB^* , показанной пунктиром. Поскольку данный терм является расталкивательным, то ядра начинают расходиться. В случаях, если при расстояниях $r < r_0$ не произошел распад автоионизационного состояния с испусканием электрона, то ядра расходятся на бесконечное расстояние, т. е. имеет место процесс диссоциативной рекомбинации, в результате которого образуются атомы A и B^* .

Из сказанного выше видно, что процесс диссоциативной рекомбинации характеризуется некоторыми отличительными признаками. Поскольку число расталкивательных термов молекулы AB^* , которые могут пересекаться с термом иона, ограничено, то при диссоциативной рекомбинации происходит избирательное заселение уровней атома B^* . Благодаря этому эффекту данный механизм можно идентифицировать по наблюдению излучения спектральных линий, верхним состоянием которых является возбужденный атом B^* .

Атом B^* , образованный в результате рекомбинации, имеет кинетическую энергию порядка $\Delta\varepsilon$. Поскольку при больших скоростях атома спек-

тральная линия оказывается уширенной за счет эффекта Доплера, то измерение уширения линии позволяет получать определенную информацию о расположении уровней энергии иона, на которые произошел захват электрона, или о форме потенциальных кривых автоионизационных состояний.

Наконец, очевидно, что коэффициент рекомбинации будет зависеть от того, в каком колебательном состоянии находится ион. Иными словами, экспериментально измеренные коэффициенты будут определяться температурой тяжелых частиц и населенностью колебательных уровней иона.

Проиллюстрируем сделанные выводы результатами некоторых экспериментальных наблюдений. Например, спектроскопические измерения излучения рекомбинирующей плазмы неона при повышенных давлениях газа позволили сделать вывод, что распад плазмы обусловлен главным образом диссоциативной рекомбинацией иона Ne_2^+ . При этом происходит заселение блока $2p$ состояний атома неона. Наиболее интенсивные линии излучения, сопровождающие процесс рекомбинации в неоне, показаны в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Экспериментально наблюдаемые спектральные переходы из группы $2p$ уровней неона, заселяющихся при диссоциативной рекомбинации иона Ne_2^+

	$2p_1-2s_2$	$2p_1-2s_4$	$2p_2-1s_2$	$2p_2-1s_3$	$2p_2-1s_4$
$\lambda, \text{Å}$	5852	5400	6598	6163	6029

Экспериментальные исследования диссоциативной рекомбинации электрона и молекулярного иона кислорода показали, что при этом заселяются атомы кислорода в состояниях 3P , 1D , и 1S . Вероятности образования атомов в этих состояниях при акте диссоциативной рекомбинации равны, соответственно, 0.5, 0.45, и 0.05.

Зависимость константы диссоциативной рекомбинации от температуры электронов можно оценить, основываясь на том, что на первом этапе происходит захват электрона ионом. Для больших энергий налетающего электрона (более нескольких электрон-вольт) сечение захвата определяется выражением (2.22), т. е. $\sigma \sim (kT_e)^{-2}$. С учетом того, что средняя скорость электрона $\bar{v}_e \sim (kT_e)^{1/2}$, получим зависимость константы диссоциативной рекомбинации от температуры электронов в виде $\sigma \bar{v}_e \sim (kT_e)^{-3/2}$. В области малых энергий электрона теория дает более слабую зависимость, а именно $\sigma \bar{v}_e \sim (kT_e)^{-1/2}$.

В эксперименте получают различные показатели степени в обсуждаемых зависимостях, но общая тенденция увеличения коэффициента рекомбинации с уменьшением температуры сохраняется. Как отмечалось ранее, константа диссоциативной рекомбинации определяется так-

же населенностью колебательных состояний иона, поэтому в зависимости от способа создания плазмы результаты экспериментальных измерений константы диссоциативной рекомбинации имеют разброс по величине и по функциональной зависимости от kT_e .

В таблице 7.2 показаны экспериментальные значения констант диссоциативной рекомбинации для некоторых молекулярных ионов. Видно, что типичный порядок этой константы $10^{-7} - 10^{-6} \text{ см}^3/\text{с}$.

Таблица 7.2

Экспериментальные значения коэффициента диссоциативной рекомбинации электронов и некоторых молекулярных ионов при комнатной температуре

Ион	Ne ₂ ⁺	Ar ₂ ⁺	H ₂ ⁺	N ₄ ⁺	O ₂ ⁺	CO ₂ ⁺	N ₂ ⁺
$\beta, 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$	1.1–2.3	3–8.8	0.3	10–20	1.9–2.1	3.5–3.8	1.8–5.9

Таким образом, константы диссоциативной рекомбинации существенно превышают константы фоторекомбинации и диэлектронной рекомбинации. Поэтому в плазме молекулярных газов, а также в плазме благородных газов при высоких давлениях, где эффективно образуются молекулярные ионы (см. раздел 6.3), канал диссоциативной рекомбинации может быть основным каналом, отвечающим за распад плазмы. В соответствии с формулой (7.6) характерное время рекомбинационного распада плазмы $\tau = 1/(\beta_2 n_0)$. Тогда при плотности электронов $n_0 = 10^{13} \text{ 1/см}^3$ и $\beta_2 = 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$ получаем время уменьшения концентрации в два раза $\tau = 10^{-6} \text{ с}$.

При увеличении концентрации электронов скорость двухчастичной рекомбинации растет линейно, а скорость трехчастичной – квадратично. Поэтому можно ожидать, что процессы трехчастичной рекомбинации будут наблюдаться при высоких плотностях плазмы.

7.5. Тройная рекомбинация электронов и ионов

Этот процесс обычно происходит в случае, когда третьей частицей является электрон:



Его можно проиллюстрировать с помощью рис. 7.3. В начале при соударении иона с электроном образуется промежуточный комплекс $(A^+e)_{\text{int}}$ с малым временем жизни. На этот комплекс налетает электрон и уносит из системы энергию связи порядка kT_e . В итоге образуется возбужденный атом A^* с потенциалом ионизации $(U_i - U_{\text{ex}})$ порядка тепловой энергии электрона.

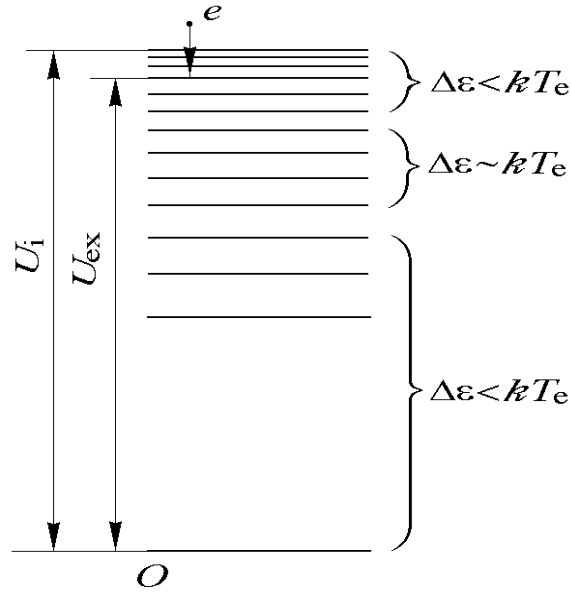


Рис. 7.3. Иллюстрация захвата электрона ионом в процессе тройной рекомбинации

Конечно, при реакции типа (7.16) может образоваться и атом в низколежащем возбужденном состоянии или даже в основном состоянии (процесс, обратный прямой ионизации). Однако вероятность передачи третьей частице средней энергии выше тепловой очень мала.

Константа реакции, приводящей к образованию возбужденного атома с потенциалом ионизации порядка kT_e может быть найдена по формуле Томсона (6.4). Сделаем эти вычисления. Критический радиус для кулоновского взаимодействия электрона и иона определится из соотношения $U(b) = e^2/b = kT_e$, т. е. $b = e^2/(kT_e)$.

В качестве третьей частицы в реакции участвует электрон и его средняя скорость $\bar{v}_e = (8kT_e/\pi m)^{1/2}$. Столкновения этого электрона с промежуточным комплексом будем рассматривать как его движение в кулоновском поле иона, т. е. для сечения упругого взаимодействия электрона справедлива полученная нами ранее формула (2.22), согласно которой $\sigma \sim (kT_e)^{-2}$. Подставляя b , \bar{v}_e , и σ в формулу Томсона получим для коэффициента рекомбинации выражение:

$$\beta_3 = \lambda \frac{e^{10}}{m^{1/2} (kT_e^{9/2})}, \quad (7.17)$$

где $\lambda = \text{const}$, которая, так же как и в соотношении (6.9), введена для того, чтобы подчеркнуть, что формула носит оценочный характер. Тем не менее, из нее видна очень сильная зависимость коэффициента рекомбинации от электронной температуры.

Итак, на первом этапе трехчастичной рекомбинации происходит захват свободного электрона в систему высоколежащих уровней атома, которые расположены близко друг к другу и для которых выполняется соотношение $\Delta E < kT_e$, где ΔE – разность энергий между соседними уровнями (Рис. 7.3). Поскольку потенциал ионизации этих состояний очень мал, то они интенсивно разрушаются в процессе ступенчатой ионизации. В результате устанавливается некоторое квазистационарное распределение атомов по возбужденным состояниям. Для переохлажденной плазмы это распределение часто описывается законом Больцмана (7.4), т. е. населенности возбужденных уровней находятся в равновесии с концентрацией электронов. Это обстоятельство позволяет определить температуру электронов в плазме по относительной интенсивности излучения спектральных линий с высоких уровней энергии, в соответствии с идеями, изложенными в разделе 5.3.

Ясно, что захват электрона в высоколежащие возбужденные состояния не означает завершения процесса рекомбинации, поскольку акт рекомбинации можно считать завершенным, когда образуется атом в основном состоянии. Процесс перехода атомов A^* в основное состояние может осуществляться за счет сверхупругих соударений с электронами и за счет спонтанного распада возбужденных частиц. Если преобладают сверхупругие процессы, то рекомбинацию называют ударной, а если имеют место как сверхупругие соударения, так и спонтанный распад, то рекомбинацию называют ударно-излучательной.

Для вычисления констант рекомбинации, которые можно было бы сравнить с экспериментом, необходимо решать систему уравнений баланса для населенностей атомов на каждом энергетическом уровне. Это трудная проблема как с вычислительной стороны, так и в связи с отсутствием надежных данных по сечениям переходов между возбужденными уровнями атомов. Поэтому результаты теоретических вычислений могут различаться в несколько раз.

Тем не менее, общие закономерности эволюции возбужденных атомов A^* можно пояснить, опираясь на рис. 7.3. На нем выделены три характерные группы энергетических уровней. В первой группе, где $\Delta E < kT_e$, преобладает процесс ударной ионизации электронами. Поэтому можно сказать, что для этих уровней преобладает поток электронов вверх по возбужденным состояниям. Вторая группа удовлетворяет условию $\Delta E \approx kT_e$. Здесь скорости ступенчатого возбуждения, ионизации, сверхупругих процессов и процессов спонтанного распада соизмеримы между собой. Наконец, для низколежащих энергетических уровней, где $\Delta E > kT_e$, преобладает сток электронов вниз по возбужденным состояниям за счет спонтанного распада и сверхупругих процессов.

Такие представления помогают заменить сложную систему уравнений, описывающую кинетику возбужденных частиц, на упрощенную модель процесса, где вводятся три блока уровней энергии и эффективные сечения процессов для этих уровней. Данная идея часто применяется в теоретических расчетах кинетики рекомбинации.

Теоретические расчеты наиболее просто проводить для ударной рекомбинации. Однако она в «чистом виде» реализуется довольно редко, т. к. девозбуждение атомов A^* происходит обычно под действием ударно-излучательных процессов. В таблице 7.3 показаны рассчитанные константы ударно-излучательной рекомбинации для водорода. Константа представлена в виде $K = n_e \beta$, т. е. имеет размерность $\text{см}^3/\text{с}$ и зависит от концентрации электронов. В таком виде эту константу удобно сравнивать с константами двухчастичной рекомбинации.

Таблица 7.3

Коэффициент ударно-излучательной рекомбинации для оптически тонкой водородной плазмы в зависимости от температуры и плотности свободных электронов

$n_e, \text{см}^{-3}$	Температура $T_e, \text{К}$			
	500	2000	8000	32000
10^{11}	$1.0 \cdot 10^{-9}$	$9.1 \cdot 10^{-12}$	$8.1 \cdot 10^{-13}$	$1.8 \cdot 10^{-13}$
10^{12}	$9.0 \cdot 10^{-9}$	$2.9 \cdot 10^{-11}$	$1.2 \cdot 10^{-12}$	$2.0 \cdot 10^{-13}$
10^{13}	$8.9 \cdot 10^{-8}$	$1.4 \cdot 10^{-10}$	$2.1 \cdot 10^{-12}$	$2.4 \cdot 10^{-13}$
10^{14}	$8.8 \cdot 10^{-7}$	$9.8 \cdot 10^{-10}$	$5.1 \cdot 10^{-12}$	$3.1 \cdot 10^{-13}$
10^{15}	$8.8 \cdot 10^{-6}$	$8.7 \cdot 10^{-9}$	$1.7 \cdot 10^{-11}$	$4.9 \cdot 10^{-13}$

На основе результатов табл. 7.3 можно проиллюстрировать некоторые утверждения, сделанные выше. В частности, обращает на себя внимание сильная зависимость константы процесса от температуры электронов. Видно также, что при высоких концентрациях электронов $n_e \approx 10^{13} \text{см}^{-3}$ и низкой температуре $kT_e \approx 500 \text{К}$, константа трехчастичной рекомбинации становится сравнимой с константой диссоциативной рекомбинации. Наконец, при малых энергиях электронов константа рекомбинации растет почти пропорционально n_e . Это указывает на преобладание процесса тушения возбужденных состояний в сверхупругих соударениях с электронами. Однако при высоких kT_e зависимость константы от n_e становится слабой. В таком случае имеет место как процесс девозбуждения атомов, так и процесс возбуждения и ступенчатой ионизации. В итоге поток электронов вниз по возбужденным состояниям оп-

ределяется главным образом спонтанным распадом, а коэффициент рекомбинации слабо зависит от плотности электронов.

Суммируя результаты настоящего раздела можно сделать вывод, что рекомбинацию не совсем корректно рассматривать как элементарный процесс и определять для него коэффициент или константу рекомбинации. В эксперименте по методике с применением формул (7.7) и (7.9) обычно измеряется некоторая эффективная скорость распада плазмы и соответствующий эффективный коэффициент рекомбинации, включающий в себя самые разные механизмы образования атомов и молекул в основном состоянии.

8. ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ ИОНЫ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СЛАБОИОНИЗОВАННОЙ ПЛАЗМЕ

8.1. Энергии сродства атомов и молекул к электрону

Некоторые атомы и молекулы могут при столкновении с электронами захватывать электроны, образуя отрицательный ион. Такие газы называют электроотрицательными. Энергия связи электрона в отрицательном ионе U_n значительно ниже, чем энергия связи валентного электрона в нейтральном атоме. Тем не менее, для некоторых атомов и молекул эта энергия достаточно высока, так что отрицательные ионы являются устойчивыми образованиями в плазме.

Энергию связи иначе называют энергией сродства атомов или молекул к электрону, а сам процесс захвата электрона – прилипанием электрона к атомам и молекулам. Некоторые экспериментальные данные по энергии сродства электрона представлены в таблице 8.1. Чтобы подчеркнуть, что не все атомы могут образовывать отрицательные ионы, в таблице отмечено, что некоторые отрицательные ионы не существуют.

Таблица 8.1

Энергия связи электрона U_n в некоторых атомарных и молекулярных отрицательных ионах

	H^-	N^-	O^-	F^-	Ne^-	Al^-	Cl^-	Cr^-	Cu^-
$U_n, \text{эВ}$	0.75	нет	1.46	3.40	нет	0.50	3.62	0.66	1.23
	Br_2^-	C_2^-	F_2^-	O_2^-	OH_2^-	SF_6^-	NO_3^-	NO_2^-	SO_2^-
$U_n, \text{эВ}$	2.60	3.54	2.96	0.44	1.83	0.65	3.70	2.43	1.06

Из представленных данных видно, что наибольшими энергиями связи электрона в отрицательном ионе обладают атомы кислорода, и галогенов, либо молекулы, содержащие эти атомы. В целом, отрицательные ионы играют значительную роль в кинетике частиц в слабоионизованной плазме, особенно при повышенных давлениях газа.

8.2. Виды процессов прилипания электронов к нейтральным частицам и распада отрицательных ионов

8.2.1. Терминология

Ранее мы рассматривали процесс рекомбинации, т. е. образование нейтральной частицы при столкновении электрона и иона. Отмечали, что при слиянии электрона и иона из системы сталкивающихся частиц должна выделиться энергия связи электрона в образующемся атоме. Соответственно, когда характеризовали различные виды рекомбинации, то обратили внимания, что названия типов рекомбинации показывают по какому каналу происходит унос энергии связи электрона в атоме. В частности, мы рассмотрели радиационную рекомбинацию (раздел 7.3), диссоциативную рекомбинацию (раздел 7.4) и трехчастичную рекомбинацию (раздел 7.5).

Понятно, что при прилипании электрона к атому или молекуле из системы сталкивающихся частиц также уносится энергия связи электрона в отрицательном ионе. В целом, физические процессы при прилипании имеют некоторое сходство с процессами при рекомбинации. Поэтому терминология, используемая для описания различных видов прилипания сходна с терминологией, используемой при описании рекомбинации. Здесь также можно говорить о радиационном прилипании электрона к атому или молекуле, о диссоциативном прилипании и о прилипании при столкновении трех частиц. Рассмотрим различные виды прилипания более детально.

8.2.2. Радиационное прилипание электрона к атому или молекуле

Этот процесс называют также фотоприлипанием. Он происходит по схеме:



Из (8.1) видно, что энергия связи электрона в отрицательном ионе A^- выносится в виде светового кванта $h\nu$. Легко понять, что при обратной реакции, т. е. при взаимодействии отрицательного иона с фотоном может происходить разрушение иона. Иногда процессы отрыва электрона от отрицательного иона называют отлипанием.

Процесс радиационного захвата электрона атомом имеет довольно малое сечение. Например, для атома водорода сечение фотоприлипания не превышает $6 \cdot 10^{-23}$ см². Поэтому практический интерес данный процесс представляет только для разреженных газов. В первую очередь он характерен для явлений, происходящих астрофизических условиях и в условиях верхней атмосферы Земли. В лабораторной низкотемпературной плазме радиационная рекомбинация играет обычно незначительную роль.

8.2.3. Диссоциативное прилипание электрона к молекуле

В газоразрядной плазме, а также в слабоионизованном газе, где средняя энергия электронов значительно превышает тепловую энергию частиц газа, эффективный процесс образования отрицательного иона протекает по схеме:



Этот процесс называется диссоциативной рекомбинацией и носит резонансный характер. При сближении электрона с молекулой происходит образование короткоживущего отрицательного иона AB_{int}^- (промежуточного комплекса в автоионизационном состоянии). Ион в автоионизационном состоянии может самопроизвольно распасться на электрон и молекулу, и тогда прилипания не происходит. Однако, возможен и другой вариант развития событий, когда внутренняя энергия, запасенная в промежуточном комплексе, затрачивается на диссоциацию молекулы. В этом случае итогом протекания реакции является образование атомарного отрицательного иона A^- и атома B .

Именно в подобных реакциях образуются отрицательные атомарные ионы кислорода и галогенов с довольно высокой энергией связи электрона в ионе. В отличие от радиационного прилипания, сечение реакции типа (8.2) довольно высокое. В качестве примера на рис. 8.1 представлено сечение диссоциативного прилипания к молекуле кислорода:



С ростом энергии электрона сечение прилипания возрастает. На качественном уровне это можно понять следующим образом. Энергия диссоциации молекулы кислорода, находящейся в основном колебательном состоянии, довольно большая и составляет $U_D = 5.1$ эВ. Энергия связи электрона в ионе O^- составляет лишь $U_n = 1.46$ эВ. Этой энергии оказывается недостаточно, чтобы произошла диссоциация. Поэтому при малой кинетической энергии налетающего электрона диссоциативного прилипания не происходит.

Реакция (8.3) протекает лишь тогда, когда на диссоциацию молекулы кислорода затрачивается не только энергия связи, но и кинетическая энергия налетающего электрона. При увеличении этой суммарной энергии сечение прилипания возрастает, а далее достигает максимума (см. кривую для температуры газа 300 К).

Если растет температура газа, то молекулы кислорода оказываются в возбужденных колебательных состояниях. Тогда энергия диссоциации уменьшается. Следовательно, реакция (8.3) может уже протекать при более низких энергиях налетающего электрона. Этот факт виден на кривых для температуры газа 1475 К и 1930 К.

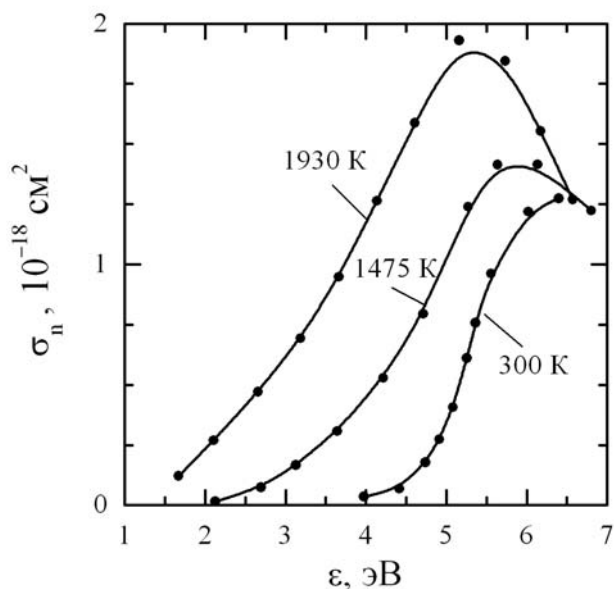


Рис. 8.1. Зависимость сечения диссоциативного прилипания электрона к молекуле кислорода от энергии налетающего электрона при разных температурах газа

Для диссоциативного прилипания к молекулам галогенов характерно то, что энергия связи электрона в отрицательном ионе превышает энергию диссоциации молекул ($U_n > U_D$). Поэтому процесс типа (8.2) формально возможен даже при нулевых энергиях электрона. Некоторые данные по константам диссоциативного прилипания к молекулам галогенов представлены в табл. 8.2. В последней строке таблицы для наглядности показана величина $\Delta = (U_n - U_D)$.

Таблица 8.2

Константа диссоциативного прилипания к молекулам галогенидов при разных температурах газа T

Газ	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
η , см ³ /с ($T = 300$ К)	–	$3.1 \cdot 10^{-10}$	$0.8 \cdot 10^{-12}$	$4.2 \cdot 10^{-9}$
η , см ³ /с ($T = 600$ К)	$4.6 \cdot 10^{-9}$	$3.7 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-11}$	–
$\Delta = (U_n - U_D)$, эВ	2.02	1.14	1.40	1.53

8.2.4. Образование отрицательных ионов при тройных столкновениях с молекулами

В плотном газе и при низких энергиях электронов образование отрицательных ионов наиболее эффективно происходит в тройных столкновениях. Оно осуществляется по реакциям, показанным ниже:



Наибольшее значение имеет процесс (8.4), т. к. процесс (8.5) протекает лишь при высокой плотности электронов.

В табл. 8.3 представлены константы тройного процесса образования отрицательных ионов для некоторых реакций.

Таблица 8.3

Константа тройного прилипания электрона к молекулам при тепловых энергиях

Процесс	$K, 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$
$e + \text{O}_2 + \text{He} \rightarrow \text{O}_2^- + \text{He}$	0.33; 0.3; 0.7
$e + \text{O}_2 + \text{Ne} \rightarrow \text{O}_2^- + \text{Ne}$	0.23
$e + \text{O}_2 + \text{Ar} \rightarrow \text{O}_2^- + \text{Ar}$	0.5
$e + \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{H}_2$	4.8
$e + 2\text{CO} \rightarrow \text{CO}^- + \text{CO}$	2.7
$e + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{N}_2$	0.85; 1.6; 0.78
$e + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	140; 150
$e + \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}^- + \text{N}_2$	0.03

Здесь константа имеет размерность $K[\text{см}^6/\text{с}]$ и введена на основе уравнения баланса для плотности отрицательных ионов A^- :

$$\frac{d}{dt}[A^-] = K[A][B]n_e. \quad (8.6)$$

Для некоторых реакций через точку с запятой показаны данные, полученные различными авторами. Это сделано для того, чтобы было понятно, что имеется некоторый разброс как в результатах эксперимента так и в данных, получаемых расчетными методами. Видно также, что скорость протекания трехчастичного прилипания сильно зависит от того, какого сорта является третья частица, играющая роль уноса энергии из промежуточного комплекса в автоионизационном состоянии.

8.2.5. Прилипание электронов к сложным молекулам

Отличительная особенность прилипания электронов к сложным молекулам состоит в том, что реакция идет не по схеме тройного процесса, а через образование долгоживущего промежуточного комплекса в автоионизационном состоянии $(AB)_{\text{int}}$ (см. раздел 6, формулы (6.13) – (6.16)). Время жизни промежуточного состояния отрицательного иона составляет порядка 10^{-5} с. Поэтому уже при плотности газа более 10^{15} $1/\text{см}^3$ тушащее столкновение промежуточного комплекса с третьей частицей успевает произойти за время жизни комплекса. Соответственно, константа прилипания электрона к сложной молекуле определяется константой захвата K_{cap} .

Однако зависимость константы прилипания от сорта тушащего газа и от его температуры все же существует, поскольку сорт газа определяет, какой процесс произойдет при столкновении с большей вероятностью: тушение промежуточного комплекса или его разрушение.

В качестве примера в табл. 8.4 приведена константа прилипания электрона к молекуле NO_2 при разных тушащих газах. Если молекулу тушащего газа обозначить как M , то процесс протекает по схеме:



Таблица 8.4

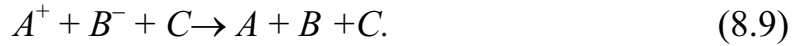
Константа прилипания электрона к молекуле NO_2 в разных буферных газах.

Газ	He	Ne	Ar	Kr	Xe	N_2
$\eta, 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$	2.0	3.1	4.5	3.0	2.5	4.0

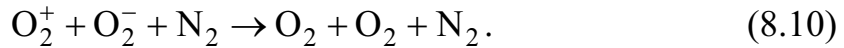
Для условий табл. 8.4 плотность буферного газа порядка 10^{18} $1/\text{см}^3$, так что характерное время, через которое промежуточный комплекс сталкивается с третьей частицей, составляет около 10^{-8} с. Тогда самопроизвольный распад промежуточного комплекса практически отсутствует. Обычно для прилипания к сложным молекулам константы процесса представляют как имеющую размерность $[\text{см}^3/\text{с}]$. Но при этом, как видно из приведенных данных, константы тушения для разных буферных газов могут отличаться примерно в два раза.

8.3. Рекомбинация положительных и отрицательных ионов

В лабораторной плазме при повышенных давлениях газа рекомбинация положительных и отрицательных ионов происходит обычно по схеме тройного процесса:



Примером подобной реакции может служить рекомбинация положительного и отрицательного молекулярных ионов кислорода:



На первом этапе в тройном процессе образуется связанное состояние положительного и отрицательного иона A^+B^- . В последующем происходит переход электрона от отрицательного иона B^- к положительному иону A^+ , и комплекс распадается на две частицы A и B . Можно считать, что рекомбинация происходит уже тогда, когда образуется связанное состояние A^+B^- , поскольку вероятность дальнейшего хода реакции с образованием частиц A и B очень высока.

Оценка константы образования связанного состояния (константы ион-ионной рекомбинации) может быть произведена на основе формулы Томсона (6.4). Сделаем соответствующие вычисления. При этом мы подразумеваем, что они будут носить характер лишь оценки на качественном уровне, в частности, позволят выявить зависимость константы рекомбинации от температуры.

Взаимодействие при сближении частиц A^+ и B^- и образовании промежуточного комплекса $(A^+B^-)_{\text{int}}$ является кулоновским. Тогда критический радиус взаимодействия найдется из условия:

$$b \sim \frac{e^2}{kT}, \quad (8.11)$$

где kT – температура тяжелых частиц.

Взаимодействие иона и молекулы газа представляет собой поляризационное взаимодействие. Здесь происходит поляризация молекулы в электрическом поле иона, и электрическое поле образовавшегося диполя взаимодействует с полем иона. Сечение поляризационного взаимодействия имеет вид:

$$\sigma \sim \left(\frac{\beta e^2}{kT} \right)^{1/2}, \quad (8.12)$$

где β - поляризуемость третьей частицы C .

Наконец, относительная средняя скорость при сближении частицы C с промежуточным комплексом $(A^+B^-)_{\text{int}}$ определится как

$$\bar{v} \sim \left(\frac{kT}{M} \right)^{1/2}. \quad (8.13)$$

Подставляя значения b , σ и \bar{v} в формулу Томсона (6.4) получаем, что константа ион-ионной рекомбинации падает с ростом температуры тяжелых частиц:

$$K \sim (kT)^{-3}. \quad (8.14)$$

При повышенных давлениях газа возникает ситуация, когда промежуточный комплекс $(A^+B^-)_{\text{int}}$ практически всегда сталкивается с третьей частицей. Иначе говоря, процесс протекает по схеме образования долгоживущего комплекса, и скорость рекомбинации перестает зависеть от частиц третьего сорта (см. выражения (6.19) и (6.22)). Тогда используется константа рекомбинации, имеющая размерность $[\text{см}^3/\text{с}]$. Подобный случай реализуется, в частности, для воздуха при атмосферном давлении (реакция (8.10)). Здесь константа рекомбинации имеет порядок $K \sim 10^{-6} \text{ см}^3/\text{с}$.

8.4. Распад плазмы при наличии в газе электроотрицательной примеси

Рассмотрим некоторую смесь газов, где в основном газе с концентрацией атомов n_a присутствуют некоторая концентрация атомов или молекул электроотрицательной примеси n_{an} . Например, это могут быть молекулы кислорода в воздухе. Пусть в начальный момент времени $t = 0$ в этой смеси создана концентрация электронов и ионов $n_e = n_i = n_0$. За счет прилипания электронов к электроотрицательному газу будет происходить спад концентрации электронов. Как мы видели ранее, константы скорости прилипания достаточно велики. Поэтому при высоких концентрациях электроотрицательного газа основной вклад в убыль электронов может вносить процесс их прилипания к атомам или молекулам.

Если прилипание имеет двухчастичный характер, то закон спада электронной плотности будет описываться следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{dn_e}{dt} = -\eta n_e n_{\text{an}}, \quad (8.15)$$

где η $[\text{см}^3/\text{с}]$ – константа или коэффициент двухчастичного прилипания.

Интегрируя последнее выражение по времени от нуля до текущего времени t и по концентрациям от n_0 до текущей концентрации электронов $n(t)$, получим закон спада электронной плотности в виде:

$$n(t) = n_0 \exp(-\eta n_{\text{ан}} t). \quad (8.16)$$

Характерное время спада электронной плотности определится как

$$\tau = \frac{1}{\eta n_{\text{ан}}}. \quad (8.17)$$

В отличие, например, от закона спада плотности плазмы при двухчастичной рекомбинации (выражение (7.6)), характерное время прилипания находится в показателе экспоненты. Это значит, что начальная концентрация электронов в плазме будет быстро стремиться к нулю, и зарядовый состав в рассматриваемом примере определяется главным образом концентрацией положительных и отрицательных ионов.

Представленные формулы в совокупности с данными по константам реакций позволяют сделать некоторые оценки по составу заряженных частиц в атмосферном воздухе. Известно, что под действием космического излучения и естественной радиоактивности материалов в воздухе происходит постоянный процесс ионизации. Скорость внешней ионизации $\psi = (10 - 100) \text{ 1/см}^3\text{с}$, т. е. под действием внешних факторов в 1 см^3 объема воздуха создается от 10 до 100 электрон-ионных пар за одну секунду.

Если обратиться теперь к характерному времени прилипания электрона к молекуле кислорода (8.17), то, взяв константу прилипания $\eta = 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$ и концентрацию молекул кислорода $n_{\text{ан}} = 0.6 \cdot 10^{19} \text{ 1/см}^3$, легко получить, что $\tau = 1.6 \cdot 10^{-7} \text{ с}$.

Таким образом, ситуация сводится к следующему. Сразу же, как только в результате ионизации возникает электрон, он мгновенно прилипает к молекуле кислорода. Тогда легко понять, что состав заряженных частиц в воздухе определяется положительными и отрицательными ионами, а свободные электроны отсутствуют.

Концентрацию положительных и отрицательных ионов можно оценить из таких соображений. С одной стороны, ионы образуются в газе со скоростью ψ . С другой стороны, они гибнут за счет ион-ионной рекомбинации. В стационарном случае скорость рождения уравнивается скоростью рекомбинации, и устанавливается некоторая концентрация положительных и отрицательных ионов $n = n_i = n_n$.

Тогда уравнение баланса (например, для положительных ионов) имеет вид:

$$\frac{dn_i}{dt} = \psi - \beta n_i n_n, \quad (8.18)$$

где β - коэффициент двухчастичной ион-ионной рекомбинации.

Полагая в последнем уравнении $dn_i/dt = 0$, и учитывая, что $n = n_i = n_n$, легко получаем выражение

$$\psi = \beta n_i n_n, \quad (8.19)$$

из которого находится равновесная концентрация положительных и отрицательных ионов:

$$n = \sqrt{\frac{\psi}{\beta}}. \quad (8.20)$$

Если подставить в (8.20) $\psi \approx 100 \text{ 1/см}^3\text{с}$ и $\beta \approx 10^{-6} \text{ см}^3\text{/с}$, то получим, что $n \approx 10^4 \text{ 1/см}^3$. Это и есть типичный порядок величины для концентраций положительных и отрицательных ионов, которые содержатся в атмосферном воздухе.

Список литературы

1. В.Л. Грановский. Электрический ток в газе. Том. 1. Общие вопросы электродинамики газов. – М.; Л.: ГИТТЛ, 1952. – 432 с.
2. В.Л. Грановский. Электрический ток в газе. Установившийся ток. – М.: Наука, 1971. – 543 с.
3. Б.М. Смирнов. Введение в физику атомных столкновений. – М.: Атомиздат, 1973. – 214 с.
4. Б.М. Смирнов. Ионы и возбужденные атомы в плазме. – М.: Атомиздат, 1974. – 456 с.
5. Б.М. Смирнов. Отрицательные ионы. – М.: Атомиздат, 1978. – 365 с.
6. А.А. Радциг, Б.М. Смирнов. Справочник по атомной и молекулярной физике. – М. – Атомиздат, 1980. – 240 с.
7. Ю.П. Райзер. Физика газового разряда. – М.: Наука, 1987. – 592.
8. Т.А. Ворончев, В.Д. Соболев. Физические основы электровакуумной техники. – М.: Высш. школа, 1967. – 315 с.
9. Ю.Д. Королев, Г.А. Месяц. Физика импульсного пробоя газов. – М.: Наука, 1991. – 224 с.
10. Г. Френсис. Ионизационные явления в газах. – М.: Атомиздат, 1978. – 279 с.
11. Б.М. Яворский, А.А. Детлаф. Справочник по физике. – М.: Наука, 1968. – 940 с.

Учебное издание

КОРОЛЕВ Юрий Дмитриевич

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЕ

Учебное пособие

Научный редактор
доктор наук,
профессор *И.О. Фамилия*

Редактор *И.О. Фамилия*

Верстка *Д.В. Сотникова*


Дизайн обложки *И.О. Фамилия*

Подписано к печати . .2009. Формат 60×84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл.печ.л. 6,74. Уч.-изд.л. 6,10.
Заказ . Тираж 100 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета
сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO
9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.
Тел/факс: +7 (3822) 56-35-35, www.tpu.ru