

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

Д.А. Сторожев<sup>1,2</sup><sup>1</sup> *Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук, Москва, 119526, проспект Вернадского 101-1*<sup>2</sup> *Московский физико-технический институт (государственный университет) г. Долгопрудный Московская область, Институтский пер. 9*

## Аннотация

Решается система уравнений поуровневой кинетики для расчёта заселенностей колебательных состояний молекулярного азота в плазме тлеющего разряда. Для расчёта констант скоростей реакций а также коэффициентов переноса решается кинетическое уравнение Больцмана для функции распределения электронов по энергиям.

## KINETIC PROCESSES IN GLOW DISCHARGE PLASMA

D.A. Storozhev<sup>1,2</sup><sup>1</sup> *Institute for Problems in Mechanics after A. Yu. Ishlinskiy RAS, Moscow, Russia, 119526*<sup>2</sup> *Moscow Institute of Physics and Technology (MIPT), Moscow Region, Russia, 141700*

A system of rate balance equations for the vibrational levels in glow nitrogen discharge plasma are solving. The electron Boltzmann equation is solved to obtain transport coefficients and rate coefficients.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе выполнен расчет заселенности колебательных состояний молекулярного азота в плазме тлеющего разряда посредством решения «кинетических» поуровневых уравнений, а также расчет коэффициентов переноса из решения кинетического уравнения Больцмана для функции распределения электронов по энергиям.

## 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ РАСЧЕТА ЗАСЕЛЕННОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ АЗОТА В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

Кинетическая схема, используемая для описания процессов физико-химической кинетики в тлеющем разряде, включает в себя набор реакций между 47 колебательно-возбужденными уровнями основного электронного состояния молекулярного азота:

$$N_2(X^1\Sigma_g^+, v), v = 0 \div 47.$$

В рассматриваемом случае считалось, что для электронной компоненты плазмы имеет место локальное термодинамическое равновесие (ЛТР). Поэтому распределение электронов по энергиям считалось максвелловским:

$$f(u) = 2 \sqrt{\frac{u}{\pi (kT_e)^3}} \exp\left(-\frac{u}{kT_e}\right), \text{ эВ}^{-1}$$

где  $u$  и  $T_e$  – тепловая энергия и температура электронов. Заметим, что спектр электронов близок к максвелловскому, если частота электрон-электронных

столкновений значительно превышает частоту потерь энергии в неупругих столкновениях. В случае, если это условие не выполняется, и имеет место отклонение от ЛТР, что чаще всего реализуется в катодном слое, для расчета функции распределения электронов по энергиям необходимо решать кинетическое уравнение Больцмана [1, 2–3], метод решения которого будет рассмотрен ниже.

В данной работе для расчета заселенностей колебательных уровней молекул азота были выбраны следующие параметры, характерные для положительного столба тлеющего разряда:

$$p = 2 \text{ Тор}, E/N = 70 \text{ Тд}, T = 500 \text{ К},$$

$$T_e = 1.0 \text{ эВ}, N_e = 2 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}, \quad (1)$$

где  $p$ ,  $T$ ,  $N$ , – давление, температура и плотность азота;  $T_e$ ,  $N_e$  – температура и концентрация электронов в плазме тлеющего разряда;  $E$  – напряженность электрического поля.

Колебательная кинетика молекул азота в основном электронном состоянии  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  (далее для краткости используется обозначение  $N_2(X, v)$ ) описывается в рамках поуровневой кинетики ангармонических осцилляторов, учитывающей процессы возбуждения колебаний электронным ударом (eV), а также колебательно-колебательные (VV) и колебательно-поступательные (VT) процессы энергообмена в приближении одноквантовых переходов [3]:

$$e + N_2(X, n) = e + N_2(X, m), \quad (2)$$

$$N_2(X, n) + N_2(X, m) = N_2(X, n-1) + N_2(X, m+1),$$

$$N_2(X, n) + N_2 = N_2(X, n-1) + N_2, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_2(X, n)}{dt} = & n_e \sum_{m < n} N_2(X, m) C_{m \rightarrow n}^e + \\ & + n_e \sum_{m > n} N_2(X, m) C_{m \rightarrow n}^e - \\ & - n_e N_2(X, n) \left( \sum_{m < n} C_{n \rightarrow m}^e + \sum_{m > n} C_{n \rightarrow m}^e \right) + \\ & + N_2(X, n-1) \sum_{m > 0} N_2(X, m) K_{n-1, n}^{m+1, m} + \\ & + N_2(X, n+1) \sum_m N_2(X, m) K_{n+1, n}^{m, m+1} - \\ & - N_2(X, n) \sum_m N_2(X, m) K_{n, n-1}^{m, m+1} - \\ & - N_2(X, n) \sum_m N_2(X, m+1) K_{n, n+1}^{m-1, m} + \\ & + N_2(X, n-1) [N_2] P_{n-1, n} + \\ & + N_2(X, n+1) [N_2] P_{n+1, n} - \\ & - N_2(X, n) [N_2] P_{n, n-1} - \\ & - N_2(X, n) [N_2] P_{n, n+1}, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $n$  и  $m$  – значения колебательных квантовых чисел;  $[N_2]$  – концентрация молекул азота. При описании возбуждения и опустошения колебательных уровней электронным ударом учитывались первые 11 колебательных уровней азота. Константы скорости для этого процесса рассчитывались как свертка экспериментально (либо теоретически) полученных сечений возбуждения с ФРЭЭ:

$$K_{n \rightarrow m}^e = \sqrt{\frac{2}{\mu}} \int_0^{\infty} \sqrt{u} \sigma_{n \rightarrow m} f(u) du, \quad (5)$$

где  $\mu$  – приведенная масса сталкивающихся частиц;  $\sigma_{n \rightarrow m}$  – сечение процесса (2). В данной работе использовалась база данных по сечениям [4], где содержатся сечения возбуждения для реакции:

$$e + N_2(X, 0) = e + N_2(X, v), \quad v = 1 \div 10.$$

Для расчета сечений процессов возбуждения с более высоких колебательных уровней использовалась методика, описанная в работе [5]:

$$\sigma_{i \rightarrow j}(u) = \sigma_{0 \rightarrow j-i}(u+d),$$

$$\text{где } d = U_{0 \rightarrow j-i}^{nop} - U_{i \rightarrow j}^{nop}. \quad (6)$$

Константы скорости процессов девозбуждения электронным ударом рассчитывались из принципа детального равновесия:

$$g_n C_{n \rightarrow m}^e = g_m C_{m \rightarrow n}^e \exp(-\beta), \quad (7)$$

где  $\beta = W/kT_e$ ,  $W = E_n - E_m$ ,  $g_n, g_m$  – статистический вес, а  $E_n, E_m$  – уровни энергии состояний  $n$  и  $m$ .

Константы скорости процессов VV и VT-релаксации рассчитывались в рамках теории SSH [6] с применением аппроксимации Кекка и Карриера [7]:

- константы скорости VT-релаксации:

$$P_{n+1, n}(T) = (n+1) P_{1,0} \exp(n\delta_{VT}) \exp\left(-\frac{nhc\omega_e \chi_e}{kT}\right),$$

$$P_{n, n+1}(T) = P_{n+1, n}(T) \exp\left(-\frac{(\omega_e - 2\omega_e \chi_e)hc}{kT}\right) \times \exp\left(-\frac{2nhc\omega_e \chi_e}{kT}\right),$$

$$P_{0,1}(T) = P_{1,0}(T) \exp\left(-\frac{(\omega_e - 2\omega_e \chi_e)hc}{kT}\right),$$

$$\delta_{VT} = \begin{cases} \frac{4\pi}{3} \frac{\omega_e \chi_e}{\alpha} \sqrt{\frac{\mu}{2kT}} & , \gamma_n < 20 \\ 4 \left[ \frac{\pi(\omega_e - 2\omega_e \chi_e)}{\alpha} \sqrt{\frac{\mu}{2kT}} \right]^{2/3} & , \gamma_n \geq 20 \end{cases}$$

$$\gamma_n = \frac{\pi(\omega_e - 2\omega_e \chi_e)(n+1)}{\alpha} \sqrt{\frac{\mu}{kT}},$$

$$P_{0,1} = 2.16 \times 10^{-12} \sqrt{T} \exp(-147.43T^{-1/3}), \text{ см}^3/\text{с} \quad [8];$$

- константы скорости VV-обмена:

$$K_{n+1, n}^{m, m+1} = (m+1)(n+1) K_{1,0}^{0,1} \exp(-\delta_{VV} |n-m|) \times \left[ \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \exp(-\delta_{VV} |n-m|) \right] \exp\left(|n-m| \frac{hc\omega_e \chi_e}{kT}\right),$$

$$K_{n, n+1}^{m+1, m} = K_{n+1, n}^{m, m+1} \exp\left(\frac{2(n-m)hc\omega_e \chi_e}{kT}\right),$$

$$\delta_{VV} = \frac{4\pi}{3} \frac{\omega_e \chi_e}{\alpha} \sqrt{\frac{\mu}{2kT}}$$

$$K_{1,0}^{0,1} \approx 2.87 \times 10^{-17} T^{3/2}, \text{ см}^3/\text{с} \quad [8],$$

$$\alpha = 4.0 \times 10^8, \text{ см}^{-1} \quad [9].$$

На рис. 1 приведены результаты расчетов заселенностей колебательных уровней молекул азота и сравнение их с результатами расчетов в работе [12].

На рис.1 также показаны бoльцмановское и триновское распределения при  $T_v = 5000 \text{ K}$ , полученной экспериментально по заселенностям первых двух уровней в работе [12].

Доля колебательно возбужденных молекул азота в данном случае рассчитывалась по формуле

$$\eta = \frac{\sum_{v=1}^{47} N_2(X^1 \Sigma_g^+, v)}{N}.$$

Для выбранных параметров разряда (1), доля колебательно возбужденных молекул составляет  $\eta \approx 62\%$ .

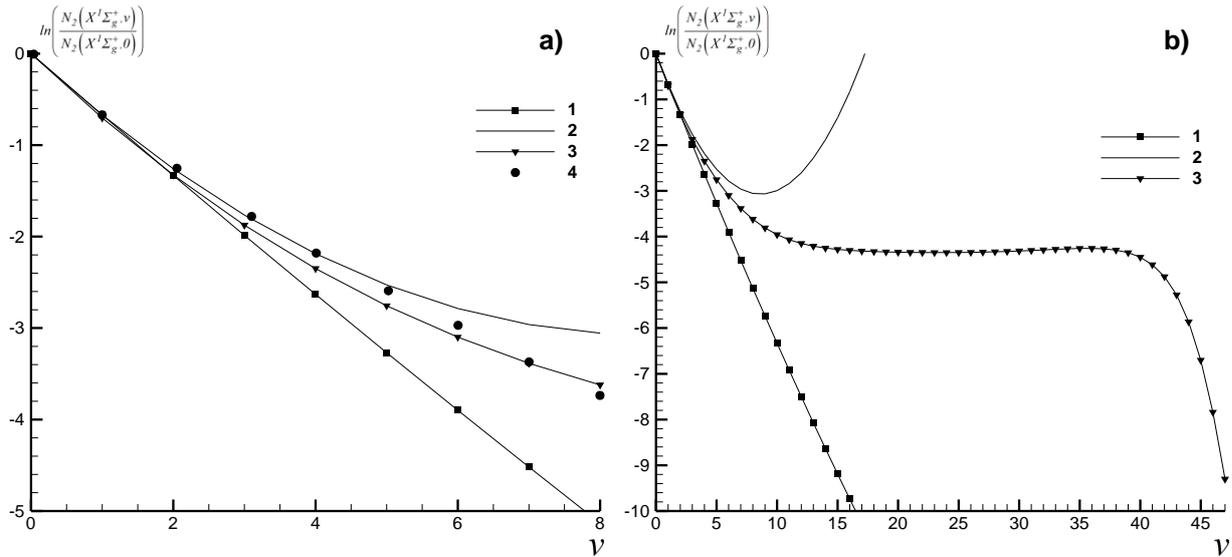


Рис.1. Колебательная функция распределения молекул азота в плазме тлеющего разряда в момент времени  $t = 11$  мс при  $p = 2$  Тор,  $T = 500$  К,  $T_e = 1$  эВ,  $N_e = 2 \times 10^{10}$  см $^{-3}$  для первых 8 (а) и 47 (б) колебательных уровней основного состояния: 1 – бoльцмановское распределение  $T_v = 5000$  К, 2 – триноровское распределение  $T_v = 5000$  К,  $T = 500$  К, 3 – данный расчет, 4 – результаты расчета [12]

### 3. РЕШЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ БОЛЬЦМАНА ДЛЯ ФРЭЭ

Отклонение функции распределения электронов по энергиям от максвелловской становится тем больше, чем выше  $E/N$ . Для того, чтобы учесть влияние неравновесной ФРЭЭ на кинетические параметры плазмы в тлеющем разряде, решается кинетическое уравнение Больцмана. В данной работе кинетическое уравнение Больцмана решается в лоренцевом приближении:

$$\frac{E^2}{3} \frac{\partial}{\partial u} \left( \frac{u}{N\sigma_{el}} \frac{\partial f}{\partial u} \right) + \frac{2m}{M} \frac{\partial}{\partial u} (u^2 N \sigma_{el} f) + \frac{2mkT}{Me} \frac{\partial}{\partial u} \left( u^2 N \sigma_{el} \frac{\partial f}{\partial u} \right) = C_0, \quad (8)$$

$$C_0 = uf(u)N \sum_j \sigma_j(u) - \sum_j (u+u_j) f(u+u_j) N \sigma_j(u+u_j) + uf(u)N \sum_j \sigma_{-j}(u) - \sum_j (u-u_j) f(u-u_j) N \sigma_{-j}(u-u_j), \quad (9)$$

где  $u = mv^2/2e$ ;  $v, e, m$  – скорость, заряд и масса электронов;  $M, N, T$  – масса, концентрация и температура молекул азота;  $E$  – напряженность электрического поля;  $\sigma_{el}$  – сечения упругих столкновений;  $\sigma_j, \sigma_{-j}$  – сечения процессов возбуждения и девозбуждения колебательных состояний основного электронного терма, а также различных электронных состояний молекулы  $N_2$ . ФРЭЭ нормирована условием

$$\int_0^\infty u^{1/2} f(u) du = 1.$$

Для расчета сечений процессов девозбуждения использовалось соотношение Клейна – Росселанда, выражающее принцип детального равновесия для процессов соударения первого и второго рода:

$$(u-u_j) \sigma_{-j}(u-u_j) = \exp(-u_j) u \sigma_j(u), \quad u \geq u_j.$$

Уравнение (8) решалось методом Шермана [17–18]. В расчете учитывались процессы возбуждения следующих состояний:

$$N_2(X^1\Sigma_g^+, v), v = 0 \div 10; \quad N_2(A^3\Sigma_u^+, v), v = 0 \div 4;$$

$$N_2(A^3\Sigma_u^+, v), v = 5 \div 9; \quad N_2(B^3\Pi_g^+);$$

$$N_2(C^3\Pi_u^+); \quad N_2(W^3D_u); \quad N_2(A^3\Sigma_u^+, v), v > 9;$$

$$N_2(B^3\Sigma_u^-); \quad N_2(a^1\Sigma_u^-); \quad N_2(a^1\Pi_g); \quad N_2(W^1D_u);$$

$$N_2(E^3\Sigma_g^+); \quad N_2(a^1\Sigma_g^+).$$

Сечения возбуждения колебательных уровней основного терма, а также различных электронных состояний представлены на рис. 2. С увеличением номера колебательного уровня, сечения процессов возбуждения уменьшаются, а их максимумы смещаются в сторону более высоких энергий.

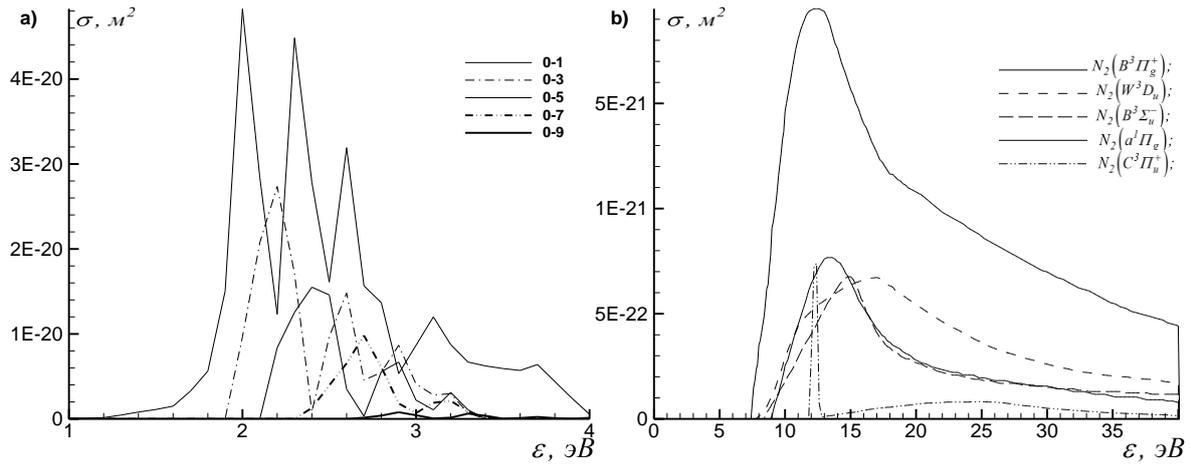


Рис.2. Сечения возбуждения различных колебательных а) и электронных б) состояний азота

На основе полученной ФРЭЭ температура, подвижность и константы скорости и коэффициенты Таунсенда рассчитывались по следующим формулам:

$$T_e = \frac{2}{3} \int_0^\infty u^{3/2} f(u) du, \quad (10)$$

$$\mu N = -\frac{\gamma}{3} \int_0^\infty \frac{u}{\sigma_{el}} \frac{\partial f}{\partial u} du, \quad C_j = \gamma \int_0^\infty u \sigma_j f_0 du, \quad \frac{\alpha_j}{N} = \frac{C_j}{\mu E}$$

Для полученной из решения (8) ФРЭЭ имеет место гораздо более быстрое спадание числа электронов в «хвосте», чем в максвелловском распределении.

В программе Volsig+ решается уравнение (8), в правой части которого присутствуют также интегралы столкновения для процессов ионизации, что также приводит к уменьшению числа электронов в области высоких энергий. На рис.3 представлены результаты расчета ФРЭЭ из уравнения (8), расчет программой BOLSIG+, где помимо процессов возбуждения молекул учитываются процессы ионизации, а также максвелловская ФРЭЭ с температурой электронов, рассчитанной по формуле (10).

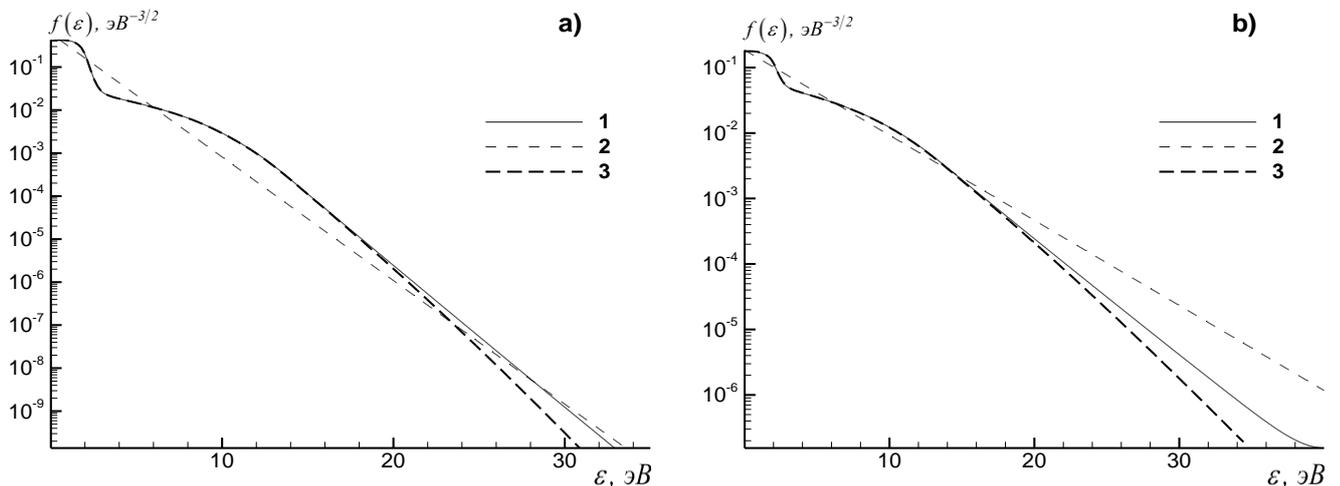


Рис. 3. ФРЭЭ при  $E/N=100$  Тд (а), и  $E/N=190$  Тд (б): 1 – решение уравнения (8); 2 – распределение максвелла с  $T_e$ , рассчитанной из (10); 3 – расчет ФРЭЭ программой Volsig+

На рис. 4 и 5 также представлены результаты расчета коэффициентов подвижности и коэффициентов Таунсенда из решения кинетического уравнения Больцмана и их сравнение с полуэмпирическими соотношениями из работы [14]:

$$m_e p = 4.4 \times 10^5, \frac{\text{Тор см}^2}{\text{В с}}$$

$$\frac{\alpha}{p} = A \exp\left(-\frac{B}{E/p}\right), \frac{1}{\text{см Тор}}$$

где  $A = 12 (\text{см Тор})^{-1}$ ,  $B = 342 \frac{\text{В}}{\text{см Тор}}$ .

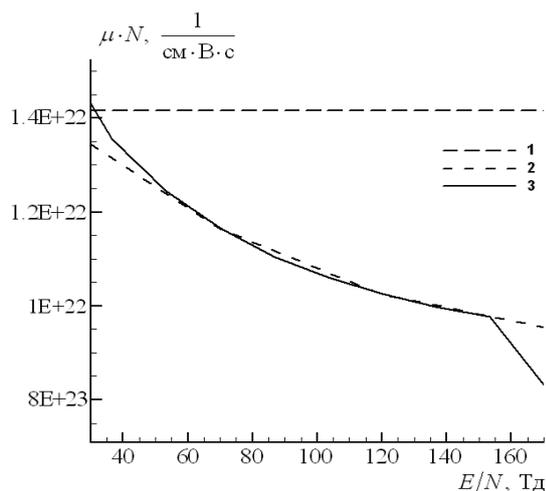


Рис. 4. Значения коэффициентов подвижности: 1 – значения из работы [14]; 2 – данный расчет; 3 – данные программы BOLSIG+

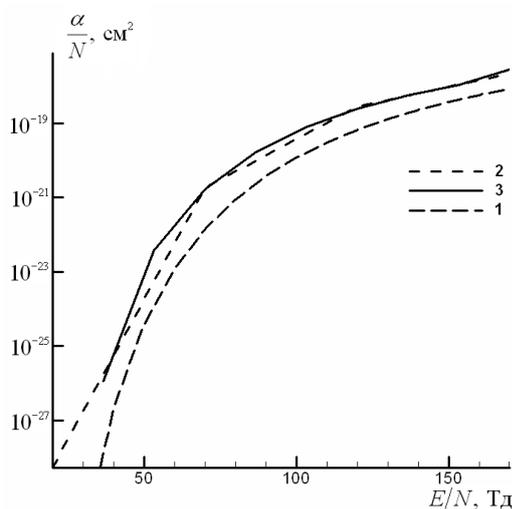


Рис. 5. Значения 1-го коэффициента Таунсенда: 1 – значения из работы [14]; 2 – данный расчет; 3 – данные программы BOLSIG+

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из решения уравнения Больцмана для ФРЭЭ рассчитаны кинетические параметры плазмы в тлеющем разряде (подвижность и температура электронов, коэффициент ионизации), которые используются в диффузионно-дрейфовой модели [15–17]. Полученные в работе значения 1<sup>го</sup> коэффициента Таунсенда почти на порядок отличаются от полуэмпирических данных. Рассчитаны концентрации колебательно-возбужденных молекул азота. Показано что для плазмы в условиях, характерных для положительного столба тлеющего разряда, доля колебательно-возбужденных молекул составляет более 60 %.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований РАН. Автор благодарит С.Т. Суржикова за руководство работой.

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

$P, C, T$  – давление, плотность и температура газа;  
ФРЭЭ – функция распределения электронов по энергиям  
 $\sigma$  – сечение возбуждения колебательного или электронного уровня

$N_e$  – концентрация электронов

Индексы:

$m, n$  – номера колебательных уровней молекул азота

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энгель А. Ионизованные газы. М.: Издательство физико-математической литературы, 1959. 332 с.
2. Цендин Л.Д. Нелокальная кинетика электронов газоразрядной плазме. // УФН. 2010. Т.180. № 2.
3. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
4. IST Lisbon database of cross-sections: <http://www.lxcat.laplace.univ-tlse.fr>
5. Dyatko N.A., Kochetov I.V., Napartovich A.P. Electron energy distribution function in decaying nitrogen plasmas // J. Phys. D: Appl. Phys. 1993. V26.
6. Schwartz R.N., Slawsky Z.I., Herzfeld K.F. Calculation of vibrational relaxation times in gases// J. of chem. phys. 1952. V.20 №10.
7. Keck J., Carrier G. Diffusion theory of nonequilibrium dissociation and recombination// J. of chem. phys. 1965. V.43. №7.
8. Русанов В.В., Силаков В.П., Чеботарев А.В. Кинетические характеристики процесса нагрева молекулярного азота, протекающего во время неравновесного электрического разряда и в послеразрядный период // М.: препринт ИПМ им. М.В.Келдыша РАН. 2004.
9. Капителли М. Неравновесная колебательная кинетика.//М.: Мир. 1989. 392с.
10. Sherman B. The Difference-Differential Equation of Electron Energy Distribution in a Gas // J.Math. Analysis and Application. 1960. №1, p.342.
11. Frost L.S., Phelps A.V. Rotational Excitation and Momentum Transfer Cross Sections for Electrons in H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> from Transport Coefficients //Phys. Rev. 1962. V.127. №5.
12. Бодронов А.В., Верещагин К.А., Гордеев О.А., Смирнов В.В., Шахатов В.А. О возможности локальной невозможной диагностики электронного компонента в плазме тлеющего разряда в азоте методом спектроскопии КАРС// ТВТ. 1996. Т.34. №5. с. 666.
13. BOLSIG+ 2005 CPAT: <http://www.codiciel.fr/plateforme/plasma/bolsig/bolsig.php>
14. Браун С. Элементарные процессы в плазме газового разряда. М.: Изд-во литературы в области атомной науки и техники, 1961. 323 с.
15. Surzhikov S.T. Computational Physics of Electric Discharges in Gas Flows. Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston. 2013. p. 428.
16. Surzhikov S.T., Shang J.S. Two-component Plasma Model for Two-dimensional Glow Discharge in Magnetic Field // J. Of Computational Physics. 2004. V. 199. p. 437.
17. Суржиков С.Т. Численный анализ структуры двух типов тлеющих разрядов // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2008. Т.7. <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2008-09-01-029.pdf>