

А.А. ГЕНЕРАЛ, Ю.О. ШПЕНИК

Інститут електронної фізики НАН України

(Вул. Університетська, 21, Ужгород 88017; e-mail: heneral-andrij@rambler.ru)

МОДЕЛЮВАННЯ ГАЗОВОГО РОЗРЯДУ В ПАРАХ ВОДИ

УДК 621.327

Представлено результати дослідження газорозрядної плазми парів води. Швидкість утворення збуджених радикалів OH^ ($A^2\Sigma^+$) в розряді в парах води значно вище швидкостей утворення випромінювальних станів атомів водню і кисню. Згідно з оцінками оптимальні для збудження смуг радикала OH^* значення E/N (тут E – напруженість електричного поля, N – концентрація частинок газу) становлять 300–400 Тд.*

Ключові слова: газований розряд, радикал, константа швидкості

1. Вступ

Не тільки лазери, а і джерела спонтанного ультрафіолетового (УФ) випромінювання знаходять все більш широке застосування в екології, мікроелектроніці, медицині та ін. [1].

Найбільш потужними і ефективними некогерентними джерелами випромінювання в УФ-діапазоні спектра є ртутні лампи [2].

Разом з ртутними все більший інтерес становлять і УФ-випромінювачі на парах води, оскільки у них використовується екологічно чисте і недороге робоче середовище. Тому актуальним є дослідження параметрів таких джерел випромінювання [3–6]. Головна перевага цих випромінювачів, у порівнянні з ртутьвмісними лампами – відсутність ртуті в робочому середовищі, а отже відсутній шкідливий вплив на навколишнє середовище в процесі їх подальшої утилізації.

Збудження пари води можна здійснити за допомогою різного типу електричних розрядів при різних тисках газових сумішей. Як правило, використовується тліючий розряд постійного струму, високочастотні і надвисокочастотні розряди низького тиску. Для отримання великої імпульсної потужності УФ-випромінювання пари води перспективним є застосування бар'єрного [7, 8] розря-

ду, який забезпечує найвищі середні потужності УФ-випромінювання. Під час роботи випромінювача з відкритими електродами продукти деструкції молекул води взаємодіють з металевими електродами, що в газостатичних умовах роботи приводить до зменшення ресурсу роботи такого УФ-випромінювача. Тому для газорозрядних ламп з відкритими електродами доводиться використовувати безперервне оновлення робочого середовища (прокачування парів води уздовж газорозрядної трубки). У газостатичних же умовах можливе використання бар'єрного розряду.

Характерні параметри плазми бар'єрного розряду: ступінь іонізації газу 10^{-4} –1, напруженість електричного поля до 100 кВ/см, енергія електронів до 20 еВ, концентрація електронів 10^{12} – 10^{15} см $^{-3}$, типові тиски газу до 10^5 Па та вищі, типові значення приведенного електричного поля до 600 Тд, де $1 \text{ Td} = 10^{-21} \text{ В}\cdot\text{м}^2$ [7].

У даній роботі проведено теоретичне вивчення характеристик та параметрів електронів бар'єрного розряду в парах води для роботи [8] з метою покращення енергетичних характеристик газорозрядної плазми.

2. Теорія і умови розрахунків

Для розрахунків функцій розподілу електронів за енергіями (ФРЕЕ), середньої енергії та транс-

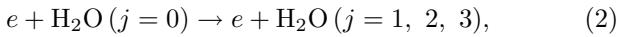
портних коефіцієнтів електронів, констант швидкостей пружних та непружних взаємодій електронів з атомами, втрат енергії електронів була використана програма Bolsig+, детально описана в [9]. Програма Bolsig+ може бути використана для розрахунку транспортних коефіцієнтів електронів і констант швидкостей, які необхідні для моделювання газових розрядів у рамках гідродинамічних моделей [9].

Для розрахунку ФРЕЕ у розряді в парах води заздалегідь було підготовлено файл з перерізами процесів пружних і непружних взаємодій з молекулами води. Враховувалися такі процеси:

1. Передача імпульсу при зіткненні електронів з молекулами води:

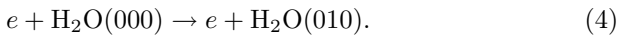
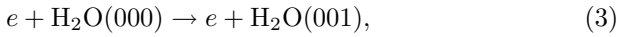
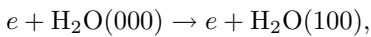


2. Обертальне збудження молекул води:

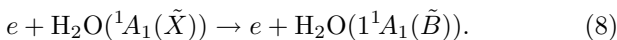
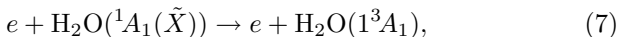
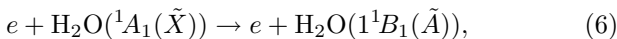
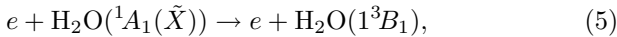


де j – обертальне квантове число.

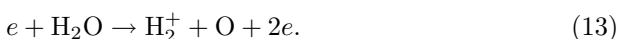
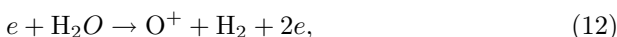
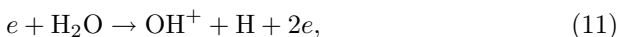
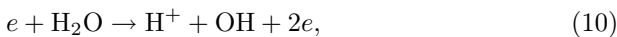
3. Коливальні збудження:



4. Електронне збудження чотирьох нижніх електронних станів молекули води:



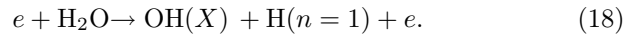
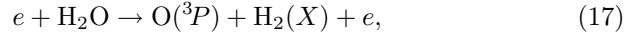
5. Іонізація з утворенням позитивних іонів H_2O^+ , H^+ , OH^+ , O^+ , H_2^+ :



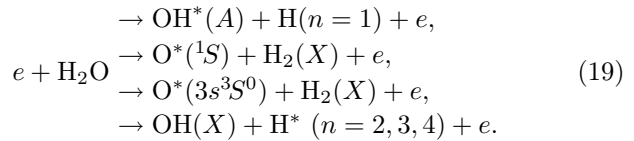
6. Дисоціативне прилипання з утворенням негативних іонів OH^- , H^- , O^- :



7. Дисоціація по каналах:



8. Дисоціативне збудження по каналах:



Для процесів (1)–(4), (9)–(22) використовувалися залежності перерізів від енергії електронів, рекомендовані в роботі [10]. Для електронного збудження (5)–(8) використовувалися теоретично розраховані перерізи з роботи [11]. Оскільки в літературі перерізи дисоціації по каналу $e + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}(X) + \text{H}(n = 1) + e$ не було знайдено, то були використані перерізи, як і для процесу $e + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}(^3P) + \text{H}_2(X) + e$.

У програмі Bolsig+ ФРЕЕ розраховується в стаціонарному локальному наближенні розв'язанням кінетичного рівняння Больцмана в двочленному наближенні [9].

Після розв'язання кінетичного рівняння Больцмана середня енергія електронів розраховується згідно з співвідношенням: $\bar{\varepsilon} = \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} F_0 d\varepsilon$, де $\varepsilon = (u/\gamma)^{1/2}$ – кінетична енергія електрона, $\gamma = (2e/m)^{1/2}$, e , m та u – заряд, маса та швидкість електрона, F_0 – ізотропна частина ФРЕЕ, яка нормується співвідношенням: $\int_0^\infty \varepsilon^{1/2} F_0 d\varepsilon = 1$.

Нормовані транспортні коефіцієнти електронів розраховуються за формулами [9]: $\mu N = -\frac{\gamma}{3} \times \int_0^\infty \frac{\varepsilon}{\sigma_m} \frac{\partial F_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon$, $DN = -\frac{\gamma}{3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon}{\sigma_m} F_0 d\varepsilon$.

Дрейфова швидкість електронів u визначається виразом $u = \mu E = \mu N \frac{E}{N}$. Тут μ та D – рухливість та коефіцієнт дифузії електронів, N – концентрація атомів, $\sigma_m = \sum_j x_j \sigma_j$, σ_j – ефективний переріз передачі імпульса при пружних зіткненнях електронів з атомами та молекулами, x_j – мольна частина j -го компонента газової суміші.

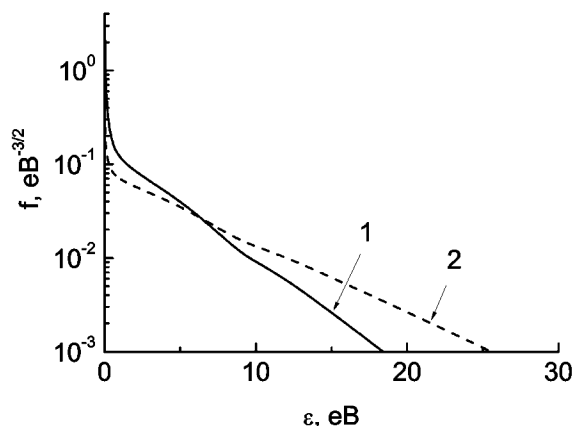


Рис. 1. ФРЕЕ в розряді в парах води: 1 – 300 Тд; 2 – 500 Тд

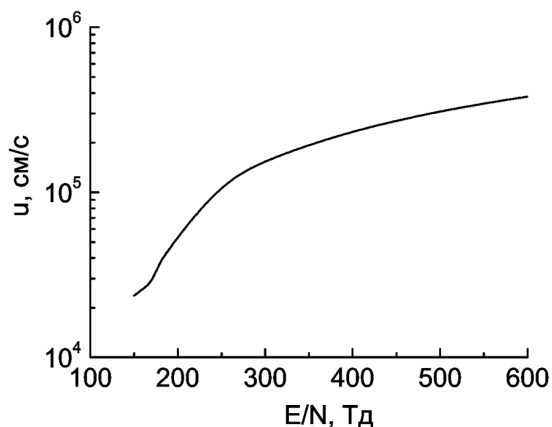


Рис. 2. Дрейфова швидкість електронів у розряді в парах води як функція приведенного електричного поля E/N

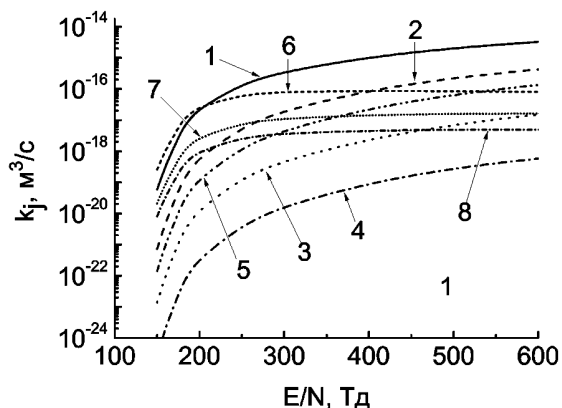


Рис. 3. Константи швидкостей дисоціації, іонізації і дисоціативного прилипання електронів. Тут наведено константи швидкостей для таких іонів: 1 – H_2O^+ , 2 – OH^+ , 3 – H_2^+ , 4 – O^+ , 5 – H^+ , 6 – H^- , 7 – O^- , 8 – OH^-

Константи швидкостей елементарних процесів розраховувалися як $k_k = \gamma \int_0^\infty \varepsilon \sigma_k F_0 d\varepsilon$, де σ_k – ефективний переріз непружного зіткнення.

Втрати енергії електронами $\eta_k = \frac{\delta \varepsilon_k}{\delta \varepsilon_k}$ розраховувалися як $\eta_k = \frac{k_k n x_j N \Delta \varepsilon_k}{\sum_{k,j} k_k n x_j N \Delta \varepsilon_k}$, де $\delta \varepsilon_k$ – втрати енергії електронами в k -му процесі, $\sum_k \delta \varepsilon_k$ – сумарні втрати енергії електронами, $\Delta \varepsilon_k$ – порогова енергія для непружного процесу та $\Delta \varepsilon_k = \frac{2m}{M_j} \bar{\varepsilon}$ для пружних зіткнень, M_j – маса j -го компонента газової суміші.

3. Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведено ФРЕЕ у розряді в парах води при значеннях приведенного електричного поля E/N 300 і 500 Тд. Як видно з рисунка, ФРЕЕ при енергіях електронів до 0,5 еВ ФРЕЕ близька до максвелівської, відхилення ФРЕЕ від максвелівської росте із збільшенням енергії електронів. Зі зростанням E/N нахил ФРЕЕ зменшується, що свідчить про зростання температури електронів. При енергіях електронів менших за 0,5 еВ нахил ФРЕЕ дуже великий, тобто для цього діапазону енергій електронів характерна дуже низька температура і середня енергія.

Залежність дрейфової швидкості u електронів від приведенного електричного поля E/N показана на рис. 2. Зростання електричного поля приводить до збільшення дрейфової швидкості і середньої енергії електронів. Зростання дрейфової швидкості зі збільшенням E/N пояснюється збільшенням направленої швидкості електронів, яку вони мають на довжині вільного пробігу. Оскільки при розсіюванні електронів на молекулах води електрони втрачають направлену швидкість і енергія, пов'язана з їх спрямованим рухом, перетворюється в енергію хаотичного теплового руху електронів, то середня енергія електронів також збільшується зі зростанням E/N .

При $E/N < 150$ Тд середня енергія електронів не перевищує 0,2 еВ. Це досить низькі значення енергії електронів, недостатні для підтримки необхідного ступеня іонізації плазми, відповідно підтримання розряду в парах води при цих значеннях E/N , мабуть, неможливо. У низькотемпературній газорозрядній плазмі типова середня енергія електронів 1–3 еВ.

На рис. 3 наведено константи швидкості дисоціації, іонізації і дисоціативного прилипання залежно

від E/N . Константа швидкості дисоціації молекул води має найбільше значення при всіх E/N , що пов'язано з великою величиною перерізу дисоціації (величина перерізу в максимумі $2,1 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$) і малим значенням порогової енергії (5,1 eV).

У даній моделі бар'єрного розряду в парі води враховане утворення п'яти позитивних іонів і трьох негативних іонів. Позитивні іони утворюються в процесах іонізації молекул води (9)–(13) [10]. При всіх E/N константа швидкості іонізації молекули води з утворенням іона води істотно вище констант швидкостей процесів іонізації (10)–(13), які супроводжуються дисоціацією молекули води, що зумовлено більш високими пороговими енергіями процесів (10)–(13) і меншими величинами їх перерізів. Константи швидкостей утворення іонів зменшуються в ряду H_2O^+ , OH^+ , H^+ , O^+ , H_2^+ . Тобто головним первинним позитивним іоном плазми бар'єрного розряду в парі води є іон H_2O^+ . Зі зростанням E/N константи всіх процесів іонізації збільшуються. Відмінності в константах швидкостей зменшуються зі збільшенням приведенного електричного поля.

Негативні іони утворюються в реакціях дисоціативного прилипання (14)–(16). Константи швидкостей утворення негативних іонів досягають максимуму в діапазоні $E/N \sim 400\text{--}600 \text{ Тд}$, а потім починають повільно зменшуватися.

На рис. 4 показані відношення констант швидкостей утворення негативних і позитивних іонів до константи швидкості утворення іона H_2O^+ залежно від E/N , звідки видно динаміку утворення і зникнення іонів залежно від величини прикладеного поля і концентрації парів води. При $E/N < 170 \text{ Тд}$ швидкості утворення позитивних і негативних іонів близькі, що, мабуть, повинно приводити до малої концентрації електронів у плазмі і, як наслідок, низької провідності плазми. При $E/N > 170 \text{ Тд}$ розрив між сумарними константами швидкостей іонізації і дисоціативного прилипання починає швидко збільшуватися. Плазма стає електропозитивною і її провідність швидко зростає наскільки швидкість утворення електронів набагато перевищує швидкість утворення негативних іонів.

Частки втрат енергії електронами від сумарних втрат при зіткненні з молекулами води в процесах різних типів залежно від E/N наведено на рис. 5. Представлені сумарні втрати при пружних зіткненнях (1), на збудження обертальних рівнів (2), ко-

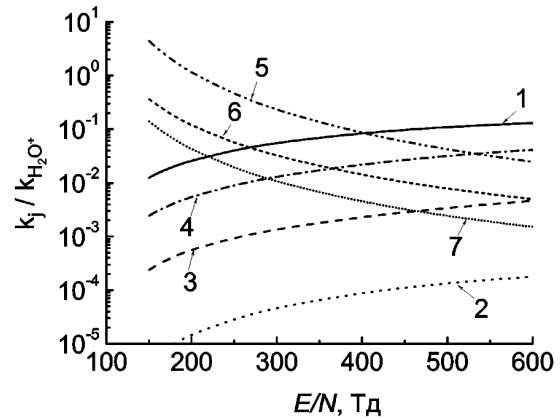


Рис. 4. Відношення констант швидкостей утворення позитивних і негативних іонів у розряді в парах води до константи швидкості утворення іона H_2O^+ залежно від E/N : 1 – OH^+ , 2 – H_2^+ , 3 – O^+ , 4 – H^+ , 5 – H^- , 6 – O^- , 7 – OH^-

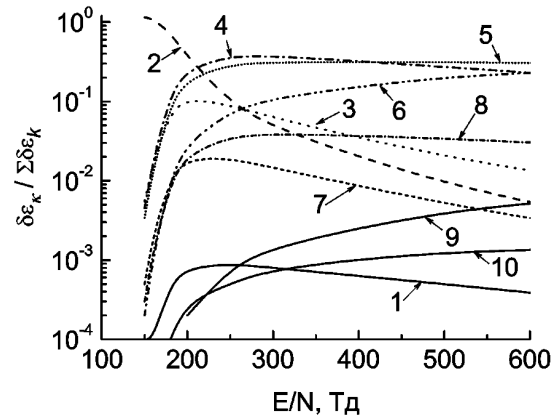


Рис. 5. Втрати енергії електронами при зіткненнях з молекулами води залежно від E/N

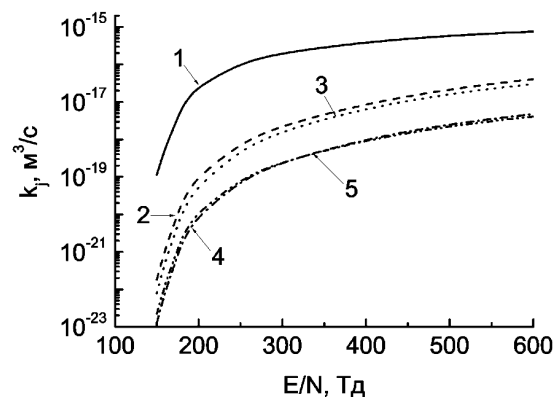


Рис. 6. Константи швидкостей дисоціативного збудження радикалів OH^* , атомів H^* і O^* : 1 – $\text{OH}^*(A^2\Sigma^+)$, 2 – $\text{H}^*(n=2)$, 3 – $\text{H}^*(n=3)$, 4 – $\text{H}^*(n=4)$, 5 – $\text{O}^*(3s^3S_0)$

ливальних рівнів молекул води в основному стані (3), електронних рівнів (4), підсумовування втрат у процесах дисоціації (5), іонізацію (6), дисоціативне прилипання (7), дисоціативне збудження радикалів OH^* (8), дисоціативне збудження атомів водню H^* (9) та атомів кисню O^* (10) залежно від приведенного електричного поля.

Як видно з рисунка, при $E/N < 170$ Тд переважають втрати енергії електронів на збудження обертальних станів молекул води. При низьких енергіях електронів цей процес йде дуже ефективно і велика частина енергії, одержуваної електронами від електричного поля, витрачається на збудження обертальних рівнів. Зі збільшенням E/N втрати енергії електронами на збудження обертальних станів молекул води швидко зменшуються і починаючи приблизно з 200 до 500 Тд основними каналами втрати енергії електронами є збудження електронних станів молекул води та їх дисоціація. Так, при $E/N = 400$ Тд приблизно 36% енергії електронів витрачається на електронне збудження молекул води, стільки ж – на дисоціацію, 16% – на іонізацію, 4% – на дисоціативне збудження радикалів OH^* , 4% – на збудження коливань молекул H_2O , 2% – на збудження обертальних рівнів молекул H_2O , 1% – на дисоціативне прилипання електронів і менше відсотка на дисоціативне збудження атомів водню H^* та кисню O^* й пружне розсіяння електронів.

При $E/N \sim 600$ Тд втрати енергії електронами на іонізацію порівнюються з втратами на збудження електронних станів.

Втрати енергії електронами в інших процесах, таких як збудження обертальних і коливальних станів, дисоціативне прилипання, дисоціативне збудження і пружні зіткнення при $E/N > 170$ Тд не перевищують 10% і із зростанням E/N зменшуються.

На рис. 6 показані константи швидкостей дисоціативного збудження радикалів OH^* , атомів H^* та O^* . Як видно з рисунка, константа швидкості дисоціативного збудження радикалів OH^* більш ніж на порядок перевищує константи швидкості дисоціативного збудження атомів H^* ($n = 2$) та H^* ($n = 3$) і майже на два порядки – атомів водню H^* ($n = 4$) та кисню O^* .

Із зростанням приведенного електричного поля E/N константи швидкостей дисоціативного збудження станів водню H^* ($n = 2$), H^* ($n = 3$) та

H^* ($n = 4$) зростають швидше порівняно з константою швидкості дисоціативного збудження радикала OH^* . Це означає, що зі зростанням E/N інтенсивність ліній водню серії Бальмера буде збільшуватися швидше порівняно зі зростанням інтенсивності смуг гідроксиду OH^* .

Отримані в даній роботі результати можна використати для моделювання кінетики плазми бар'єрного розряду в парах води.

4. Висновки

Розрахунки констант швидкостей процесів зіткнення електронів з молекулами води, виконані на основі розв'язання кінетичного рівняння Больцмана показали, що збуджені радикали $\text{OH}^*(A^2\Sigma^+)$ у розряді в парах води утворюються в процесі дисоціативного збудження при зіткненнях електронів з молекулами води. Швидкість утворення радикалів $\text{OH}^*(A^2\Sigma^+)$ в розряді в парах води суттєво вища за швидкості утворення випромінюючих станів атомів водню та кисню.

Згідно з оцінками, константа швидкості дисоціативного збудження радикала $\text{OH}^*(A)$ зростає із зростанням приведенного електричного поля, а відносні втрати енергії електронів на збудження радикала $\text{OH}^*(A^2\Sigma^+)$ досягають максимуму при ~ 350 Тд.

Оптимальні для збудження смуг $\text{OH}^*(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$ у розряді в парі води значення приведенного електричного поля становлять 300–400 Тд, оскільки зростання константи швидкості дисоціативного збудження молекул гідроксиду $\text{OH}^*(A^2\Sigma^+)$ при $E/N > 400$ Тд сповільнюється, а втрати енергії електронами на збудження молекул $\text{OH}^*(A^2\Sigma^+)$ досягають максимуму.

Автори висловлюють щире подяку кандидату фізико-математичних наук О.І. Гомонаю за допомогу та цінні поради під час написання даної роботи.

1. М.И. Ломаев, В.С. Скакун, Э.А. Соснин, В.Ф. Тарасенко, Д.В. Шитц, М.В. Ерофеев, УФН **173**, 201 (2003).
2. U. Gross, A. Ubelis, and P. Spietz, J. Phys. D **33**, 1588 (2000).
3. А.Я. Вуль, С.В. Кидалов, В.М. Миленин, Н.А. Тимофеев, М.А. Ходорковский, Письма в ЖТФ **25**, 10 (1999).
4. А.К. Шуайбов, И.В. Шевера, А.А. Генерал, ЖПС **73**, 831 (2006).

5. F. Morozov, R. Kruchen, T. Ottenhal, and A. Ulrich, Appl. Phys. Lett. **86**, 011502 (2005).
6. А.К. Шуайбов, А.А. Генерал, В.А. Кельман, И.В. Шевра, Письма в ЖТФ **34**, 6 (2008).
7. Э.А. Соснин, М.В. Ерофеев, С.М. Авдеев, А.Н. Панченко, Квантовая электроника **36**, 981 (2006).
8. А.А. Генерал, Ю.В. Жменяк, В.А. Кельман, Ю.О. Шпеник, Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика **29**, 249 (2011).
9. G.J.M. Hagelaar and L.C. Pitchford, Plasma Sources Sci. Technol. **14**, 722 (2005).
10. Y. Itikawa and N. Mason, J. Phys. Chem. Ref. Data **34**, 1 (2005).
11. J.D. Gorfinkiel, L.A. Morgan, and J. Tennyson, J. Phys. B **35**, 543 (2002).

Одержано 22.06.12

А.А. Генерал, Ю.О. Шпеник

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА
В ПАРАХ ВОДЫ

Резюме

Представлены результаты исследования газоразрядной плазмы паров воды. Скорость образования возбужденных

радикалов $\text{OH}^*(A^2\Sigma^+)$ в разряде в парах воды значительно выше скоростей образования излучающих состояний атомов водорода и кислорода. Согласно оценкам оптимальные для возбуждения полос радикала OH^* значения E/N составляют 300–400 Тд.

A.A. General, Yu.O. Shpenik

MODELING OF GAS DISCHARGE
IN WATER VAPOR

S u m m a r y

The results of our study of a gas-discharge plasma in water vapor are reported. The generation rate of excited $\text{OH}^*(A^2\Sigma^+)$ radicals in the water vapor discharge turns out significantly higher than the formation rate of emitting states of hydrogen and oxygen atoms. According to our estimations, the optimum value of E/N -ratio between the electric field strength E and the concentration of gas particles N for the excitation of radical OH^* bands equals $(300 \div 400) \times 10^{-21} \text{ V} \cdot \text{m}^2$.