

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

M. B. Zheleznyak,
A. Kh. Mnatsakanyan, S. V. Sizykh, Photo-ionization
of nitrogen and oxygen mixtures by radiation from a
gas-discharge,
TVT, 1982, Volume 20, Issue 3, 423–428

<https://www.mathnet.ru/eng/tvt6325>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you
have read and agreed to these terms of use
<https://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.9.169

April 30, 2025, 16:54:58



УДК 537.53

ФОТОИОНИЗАЦИЯ СМЕСЕЙ АЗОТА И КИСЛОРОДА ИЗЛУЧЕНИЕМ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА

Железняк М. Б., Мнацаканян А. Х., Сизых С. В.

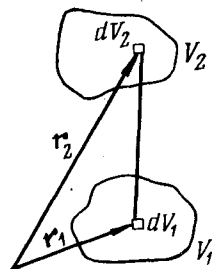
Рассмотрена фотоионизация смесей N_2-O_2 излучением электрического разряда, горящего в том же газе. Показано, что источником ионизирующих фотонов являются молекулярные полосы азота в вакуумном ультрафиолете. Установлено, что фотоэлектроны возникают в результате прямой ионизации молекул кислорода, которые определяют также поглощение ионизирующего излучения. Для расчета скорости фотоионизации получено аналитическое выражение, удовлетворительно согласующееся с экспериментальными данными.

Фотоионизация воздуха перед фронтом сильных ударных волн рассмотрена в [1]. Показано, что основным источником фотоэлектронов являются молекулы O_2 , найдена эффективная (усредненная по спектру) скорость фотоионизации, которая, как будет показано ниже, удовлетворительно описывает также результаты экспериментов в газовом разряде [2-6]. При этом предполагается, что источником ионизирующих фотонов являются молекулярные полосы N_2 в вакуумном ультрафиолете, что не противоречит экспериментальным данным. Найдены значения коэффициента, определяющего интенсивность ионизирующего излучения в воздухе.

В данной работе рассматривается случай, когда источником фотонов является слаботочный разряд¹ в смесях азота с кислородом. Показано, что и в этом случае фотоэлектроны возникают в результате прямой ионизации молекул O_2 .

Пусть в некоторой части V_1 объема (рис. 1), заполненного исследуемой смесью, газ может излучать. Запишем выражение для количества фотоэлектронов Q_ϕ , образовавшихся в единицу времени в объеме V_2 вследствие фотоионизации молекул

$$Q_\phi = \int_{V_1} dV_1 \int_{V_2} dV_2 \frac{1}{4\pi} \frac{\phi}{|r_1 - r_2|^2}, \quad (1)$$



$$\phi = \int d\nu \epsilon_\nu(r_1) k_\nu^\phi(r_2) \exp \left[- \int_{r_1}^{r_2} k_\nu(r) dr \right], \quad (2)$$

Рис. 1. Геометрия газового объема при расчете фотоионизации

где ϵ_ν — излучательная способность газа, определяющая число фотонов, испускаемых единицей объема в единицу времени в интервале частот $\nu - (\nu + d\nu)$; k_ν — коэффициент поглощения газа; k_ν^ϕ — коэффициент фотоионизации; r_1 и r_2 — радиус-векторы, определяющие положение элементарных объемов dV_1 и dV_2 ; интеграл в показателе экспоненты берется вдоль прямой, соединяющей элементарные объемы.

Чтобы использовать достаточно общее выражение для скорости фотоионизации (1), необходимо идентифицировать компоненты газовой смеси, ответственные за излучение, поглощение и фотоионизацию. Даже для би-

¹ Слаботочными будем называть такие разряды, где существенны только прямая ионизация и возбуждение электронным ударом и можно пренебречь нагревом газа. В этом случае коэффициент поглощения фотонов можно считать одинаковым как в области разряда, так и вне его.

нарных смесей возможно несколько вариантов. В работе [1] показано, что в смеси $N_2 - O_2$ поглощение ионизирующего излучения и фотоионизация определяются молекулярным кислородом. В этом случае для коэффициентов поглощения k_v и фотоионизации k_v^ϕ имеем

$$k_v = \kappa_v p_{O_2}, \quad k_v^\phi = \xi_v k_v, \quad (3)$$

где p_{O_2} — парциальное давление кислорода в смеси; κ_v — сечение поглощения ($\text{см}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$). Множитель $\xi_v \leq 1$ (эффективность фотоионизации) равен отношению числа возникших фотоэлектронов к полному числу поглощенных квантов с частотой ν .

Прямая фотоионизация кислорода возможна излучением с длинами волн $\lambda \leq 1025 \text{ \AA}$ [7], тогда как холодный азот сильно поглощает излучение с $\lambda < 980 \text{ \AA}$ [8]. Таким образом, имеется область спектра $980 < \lambda < 1025 \text{ \AA}$, в которой поглощение и ионизация связаны с молекулярным кислородом.

Несмотря на то, что молекулы азота являются источником ионизирующего излучения в интервале $980 < \lambda < 1025 \text{ \AA}$, их вклад в поглощение в данном участке спектра несуществен. Это является следствием существенно неравновесных условий и объясняется следующим образом. В разряде с небольшими плотностями тока температура заселения колебательных уровней азота невелика и практически все молекулы находятся на колебательном уровне $\nu'' = 0$ основного состояния $X^1\Sigma_g^+$. Столкновения с электронами заселяют колебательные уровни ν' излучающих состояний $b^1\Pi_u$, $b'^1\Sigma_u^+$, $c'^1\Sigma_u^+$, и в результате радиационных переходов $\nu' \rightarrow \nu''$ формируется спектр излучения. Концентрация молекул на уровнях $\nu'' \neq 0$ мала и поглощение с них несущественно. Уровень $X^1\Sigma_g^+(\nu'' = 0)$ начинает поглощать излучение с $\lambda \approx 980 \text{ \AA}$, что соответствует разности энергии между нижними колебательными уровнями основного и излучающих состояний. Таким образом, возникающие в результате радиационных переходов $\nu' \rightarrow \nu''$ фотоны с $\lambda > 980 \text{ \AA}$ не поглощаются азотом и могут ионизовать кислород.

В области фотоионизации k_v сильно и немонотонно зависит от частоты, а ξ_v [7] и ϵ_ν имеют более слабую частотную зависимость¹. Вычисляя приближенно [1] интеграл по частоте в (2), для ϕ при отсутствии зависимости k_v от координаты получим

$$\phi = f \xi q(r_1), \quad f = \frac{\exp(-\kappa_{\min} p_{O_2} r) - \exp(-\kappa_{\max} p_{O_2} r)}{r \ln(\kappa_{\max} / \kappa_{\min})}, \quad (4)$$

$q = \int_{\Delta\nu} \epsilon_\nu d\nu$ (5) — интегральная излучательная способность; $\kappa_{\max} = 2$, $\kappa_{\min} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ — максимальные и минимальные сечения поглощения O_2 в интервале $980 - 1025 \text{ \AA}$ [9, 10]; $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$; ξ — средняя эффективность фотоионизации.

Значение q определяется интенсивностью источника ионизирующего излучения. Имеющаяся в литературе информация [11, 12] свидетельствует о том, что наиболее вероятным источником ионизирующего излучения являются молекулярные полосы азота в вакуумном ультрафиолете. Эти полосы определяются радиационными переходами с возбужденных состояний $b^1\Pi_u$, $b'^1\Sigma_u^+$, $c'^1\Sigma_u^+$ в основное состояние $X^1\Sigma_u^+$ и занимают широкий спектральный интервал, включающий область прямой фотоионизации O_2 $980 - 1025 \text{ \AA}$.

Излучательная способность газа ϵ_ν должна определяться при решении уравнений кинетики для заселенностей излучающих состояний, в которых необходимо учесть радиационное высвечивание и процессы возбуждения и тушения уровней электронами и молекулами. Полная информация о всех указанных процессах в литературе отсутствует, поэтому для определения величины q приходится в значительной степени опираться на эксперимен-

¹ В данном случае речь идет о слабом изменении интенсивности колебательно-вращательных линий внутри каждого интервала монотонного изменения k_v .

тальные данные. В частности, в [4] показано, что интенсивность ионизирующего излучения описывается выражением типа Штерна — Фольмера

$$q = \frac{p_\tau}{p + p_\tau} q_0, \quad (6)$$

где p — полное давление газа; p_τ — параметр, возникающий, как обычно, при учете тушения тяжелыми частицами¹ (для воздуха $p_\tau = 30$ мм рт. ст. [4]); q_0 — излучательная способность в отсутствие тушения.

При рассмотрении процессов фотоионизации в газовых разрядах обычно вводят параметр ω , определяющий количество ионизирующих фотонов, порождаемых электроном на пути в 1 см в отсутствие процессов тушения. Величины q_0 и ω связаны следующим соотношением:

$$q_0 = n_e v_d \omega, \quad (7)$$

где n_e и v_d — концентрация и дрейфовая скорость электронов. Можно показать, что в случае прямого возбуждения излучающих состояний электронами величина ω/p зависит только от отношения E/p (E — напряженность электрического поля).

Энергия уровней N_2 , переходы с которых дают ионизирующее излучение, близка к энергии ионизации молекул O_2 . Поэтому удобно пользоваться отношением ω/α (α — первый коэффициент ионизации Таунсенда), которое слабо зависит от E/p . Тогда с учетом (7) получим

$$Q_\psi = \int_{V_1} dV_1 \alpha v_d n_e \int_{\Omega} d\Omega \int_{R_1(\Omega)}^{R_2(\Omega)} dr \frac{\psi}{4\pi} \frac{p_\tau}{p + p_\tau}, \quad (8)$$

$$\psi = \frac{\omega}{\alpha} \xi f, \quad (9)$$

где Ω — зависящий от положения dV_1 телесный угол, в котором излучение из элемента объема dV_1 попадает в объем V_2 ; $R_1(\Omega)$ и $R_2(\Omega)$ — расстояние от dV_1 до точек пересечения вектора, имеющего направление Ω с ограничивающей объем V_2 поверхностью. Введенная таким образом функция ψ определяет вероятность появления фотоэлектрона на расстоянии r от объема dV_1 вследствие одного акта ионизации в этом объеме. Нетрудно убедиться, что ψ/p_{O_2} зависит только от произведения $p_{O_2} r$, а при фиксированном составе смеси ψ/p зависит от pr .

Проведем сопоставление скорости фотоионизации, рассчитанной по (8), (9), с экспериментальными данными. В качестве источника излучения использовался коронный разряд [2, 3, 5], несамостоятельный разряд в однородном электрическом поле [4] и искровой разряд [6]. В этих экспериментах найдена зависимость ψ/p от pr для различного содержания кислорода в смеси N_2-O_2 . Кроме того, в качестве конечных результатов обработки экспериментов приводится величина $\kappa = d[\ln(\psi/p)]/d(pr)$, соответствующая в приближении серого газа не зависящему от частоты сечению поглощения. Поскольку κ отнесено к полному давлению газа, в кислородно-азотных смесях значения κ существенно зависят от процентного содержания O_2 при одинаковых pr .

Согласно (4), (9), необходимо ввести параметр

$$\kappa_{O_2} = -d[\ln(\psi/p_{O_2})]/d(p_{O_2} r), \quad (10)$$

учитывающий, что за поглощение ответственна лишь одна компонента смеси. Тогда построенные по экспериментальным данным значения κ_{O_2} должны совпадать при одинаковых $p_{O_2} r$.

¹ $p_\tau = (n_0 \tau \langle \sigma v \rangle)^{-1}$, где n_0 — концентрация молекул при давлении 1 мм рт. ст.; τ — радиационное время жизни; σ — сечение тушения; v — относительная скорость сталкивающихся частиц.

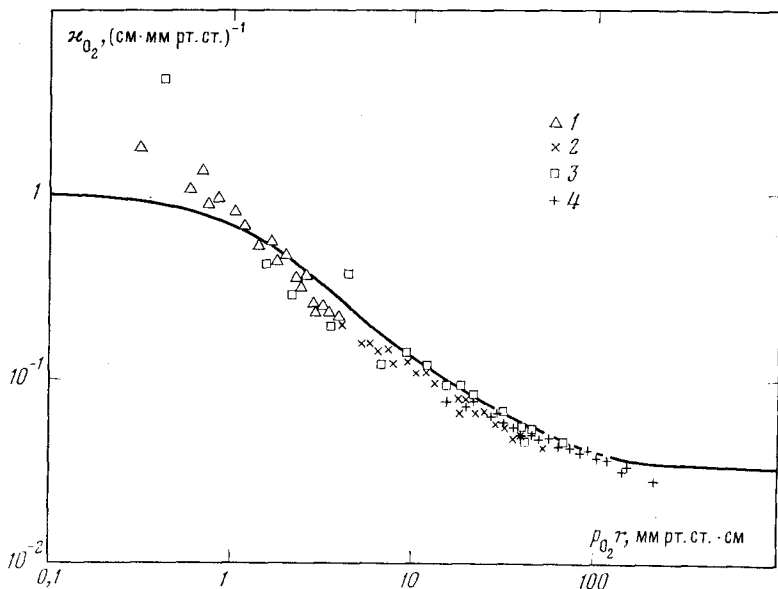


Рис. 2. Зависимость эффективного сечения поглощения кислорода в смеси $N_2 - O_2$ от $p_{O_2}r$ при различном процентном содержании O_2 : 1 — 1,1%; 2 — 11,7; 3 — 21,2; 4 — 50. Точки — обработка экспериментов [2–6], кривая — расчет по (9), (10)

Результаты такого построения по данным [2–6] представлены на рис. 2, и, как видно, для широкого интервала значений $p_{O_2}r$ и процентного содержания O_2 точки действительно группируются достаточно плотно. Следовательно, поглощение излучения и фотоионизация определяются только кислородом, что подтверждают предположения, сделанные при выводе (8), (9). Совпадение точек на рис. 2 свидетельствует также о слабой зависимости спектрального распределения источника излучения от состава газа (при изменении содержания кислорода от 1 до 50%). На рис. 2 приведены значения κ_{O_2} , рассчитанные по (9), (10). Как видно, они удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Некоторое расхождение при малых $p_{O_2}r$, возможно, связано с возрастающей погрешностью измерений, на что указывалось в работе [5].

Излучательные характеристики источника ω/α можно определить из сопоставления экспериментальных значений ψ/p_{O_2} и выражения (9). Заме-

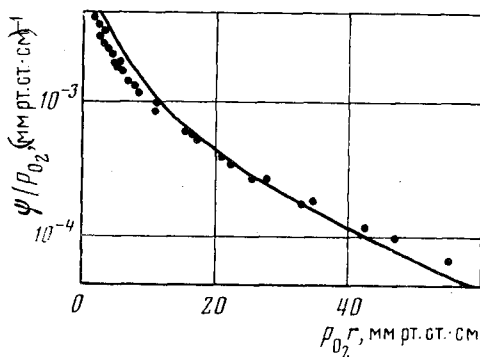


Рис. 3. Зависимость функции ψ/p_{O_2} от $p_{O_2}r$ при $E/p=100$ В/см·мм рт. ст. Точки — эксперимент [4], кривая — расчет по (9)

тим, что в рамках рассматриваемого приближения удается определить лишь произведение $\xi\omega/\alpha$, которое и требуется в приложениях. На рис. 3 в качестве примера представлены экспериментальные [4] и расчетные значения ψ/p_{O_2} для разряда в однородном электрическом поле ($E/p=100$ В/см·мм рт. ст.) в воздухе. Параметр $\xi\omega/\alpha$, соответствующий расчетной кривой, приведен в таблице, где даны также значения этого параметра для воздуха при других E/p , полученные аналогичной обработкой эксперимента.

На основании имеющихся в литературе расчетов функций распределения электронов по энергиям в электрических полях [13] и сечений возбуждения уровней азота $c_4^4\Sigma_u^+$, $b^4\Pi_u$, $b^4\Sigma_u^+$ [14] для воздуха

$E/p, В / \text{см} \cdot \text{мм рт. ст.}$	30	50	100	200
$\xi\omega/\alpha$	$5 \cdot 10^{-2}$ ¹	0,12	$8 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$

¹ Оценка.

оценена величина W , определяющая число фотонов, порождаемых электроном на пути в 1 см. Оказалось, что доля фотонов, попадающих в интервал 980–1025 Å ($\beta = \xi\omega/W$), практически не зависит от E/p и равна $\approx 0,2$. Поскольку величина β определяется, главным образом, вероятностями радиационных переходов между уровнями, то отсутствие зависимости β от E/p подтверждает предположение о том, что источником ионизирующего излучения являются полосы N_2 . Полученное при сравнении с экспериментом для $E/p = 50-200$ В/см·мм рт. ст. значение β использовано и для $E/p = 30$ В/см·мм рт. ст. Соответствующее значение $\xi\omega/\alpha$ приведено в таблице.

Кроме рассмотренной выше прямой фотоионизации O_2 , возможна также ионизация с участием возбужденных электронных состояний молекул. При этом предлагается, что ионизация происходит в два этапа: возбужденная в результате поглощения излучения молекула ионизируется далее либо при поглощении еще одного фотона, либо при реакции с другими молекулами с образованием комплексного иона. В соответствии с механизмом ионизации такого рода, предложенного в [15], электроны в воздухе могут возникать в результате реакции



В холодном газе вследствие малости кинетической энергии сталкивающихся частиц реакция (11) идет только в том случае, если возбужденные молекулы O_2^* находятся на уровнях, расположенных выше потенциала появления иона O_4^+ . Такие состояния молекул возникают при поглощении излучения в спектральном интервале $\lambda \approx 1025-1070$ Å¹, где сечения поглощения O_2 в минимумах примерно на порядок меньше сечений в области прямой ионизации [9]. Большинство полос в указанном интервале длин волн сильно диффузно, что, по мнению авторов [9, 10], связано с преддиссоциацией



Излучение молекулярных полос O_2 в рассматриваемом спектральном интервале в газовом разряде не обнаружено [17], что указывает на малость времени распада возбужденных молекул по сравнению с радиационным временем жизни. Таким образом, количество электронов, получающихся в результате реакции (11), определяется конкуренцией процессов (11), (12) и тушения возбужденных уровней O_2^* тяжелыми частицами. Поскольку константы скоростей указанных процессов в настоящее время неизвестны, то получение количественных результатов не представляется возможным. Тем не менее, при больших давлениях кислорода и на расстояниях, значительно превышающих длину пробега фотонов в области прямой фотоионизации O_2 , реакция (11) может оказаться существенной. Однако такие условия в данной работе не рассматриваются.

Вне рассмотренной выше области $p_{O_2} r \leq 100$ мм рт. ст.·см функциональная зависимость $\psi(p_{O_2} r)$ становится существенно иной. Исследования в воздухе при $p_{O_2} r \approx 100-1000$ мм рт. ст.·см [4] указывают на значительное уменьшение сечения поглощения ионизирующего излучения κ_{O_2} , которое при $p_{O_2} r = 1000$ равно $2,5 \cdot 10^{-4}$ (см·мм рт.ст.)⁻¹, что примерно на два порядка меньше величины $\kappa_{мин}$ в области прямой фотоионизации кислорода.

Наблюдаемое в экспериментах [4] значение κ_{O_2} не может быть связано с процессом (11), поскольку минимальные сечения поглощения O_2 в интервале 1025–1070 Å на порядок больше. По-видимому, процессы ионизации в данном случае определяются наличием незначительных органических

¹ Длинноволновый предел соответствует энергии разрыва связи $O_2^* - O_2$ в комплексном ионе, равной 0,44 эВ [16].

примесей с малым потенциалом ионизации [6]. В частности, излучение газового разряда в интервале длин волн 1100–1230 Å может поглощаться кислородом с сечениями [9], близкими к значениям ω_0 в эксперименте [4], и ионизовать органические примеси [18].

Авторы выражают благодарность Г. В. Найдису за полезные обсуждения.

Институт высоких температур
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
14.V.1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Железняк М. Б., Мнацаканян А. Х. Фотоионизация перед фронтом сильных ударных волн в воздухе. — ЖТФ, 1977, т. 47, № 12, с. 2497.
2. Przybylski A. Intensity and absorption coefficients of a gas-ionizing radiation emitted by gas discharge in O_2 and $N_2 - O_2$ mixtures. — Proc. IV th Int. Conf. Ionization Phenomena Gases, Uppsala, 1959, p. 215.
3. Przybylski A. Die gasionisierende Strahlung einer Entladung in $N_2 - O_2$ Gemischen. — Z. Naturforsch., 1961, B. 16a, S. 1232.
4. Teich T. H. Emission gasionisierende Strahlung aus Elektronenlawinen. — Z. Phys., 1967, B. 199, S. 378.
5. Pennney G. W., Hummert G. T. Photoionization measurements in air, oxygen and nitrogen. — J. Appl. Phys., 1970, v. 41, p. 572.
6. Seguin H. J., Tulip J., Mc Ken D. C. Ultraviolet photoionization in TEA lasers. — IEEE J. Quant. Electronics, 1974, v. QE-10, N 3, p. 311.
7. Dehmer P. M., Chupka W. A. High resolution study of photoionization processes in O_2 . — J. Chem. Phys., 1975, v. 62, N 11, p. 4525.
8. Carter V. L. High resolution N_2 absorption study from 730 to 980 Å. — J. Chem. Phys., 1972, v. 56, N 8, p. 4195.
9. Hudson R. D. Critical review of Ultraviolet photoabsorption cross-sections for molecules of astrophysical and aeronomic interest. — Rev. Geophys. Space Phys., 1971, v. 9, N 2, p. 305.
10. Ваганбе К. Поглощение коротковолнового излучения в верхней атмосфере. — В кн.: Исследование верхней атмосферы с помощью ракет и спутников. М.: ИЛ, 1961, с. 280.
11. Zipf E. C., McLaughlin R. W. On the dissociation of nitrogen by electron impact and e. u. v. photo-absorption. — Planet. Space Sci., 1978, v. 26, p. 449.
12. Sroka W. Lichtemission in vakuumultraviolet durch elektronenstossanregung in gasen. — Z. Naturforsch., 1969, B. 24a, S. 398.
13. Nishijima K., Kamikawaji T., Hara M. Analysis of transport coefficients for electrons in weakly ionized gases of $N_2 - O_2$ mixtures. — Technology report of Kyushu Univ., 1979, v. 52, p. 609.
14. Cartwright D. C. Rate coefficients for electronic excitation of N_2 by electrons. — J. Appl. Phys., 1978, v. 49, p. 3855.
15. Лозанский Э. Д., Фирсов О. Б. Теория искры. М.: Атомиздат, 1975.
16. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Спр. по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980.
17. Sroka W. Lichtemission im UV durch elektronenstossanregung in gasen. — Z. Naturforsch., 1968, B. 23a, S. 2004.
18. Seguin H. J., Mc Ken D., Tulip J. Photoabsorption and ionization cross-sections in a seeded CO_2 laser mixture. — Appl. Opt., 1977, v. 16, p. 77.