

# РЕКОМБИНАЦИЯ В НЕИДЕАЛЬНОЙ ИОННОЙ ПЛАЗМЕ ПОСЛЕСВЕЧЕНИЯ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА

*Р. Х. Амиров\**, *А. В. Ланкин\*\**, *Г. Э. Норман\*\*\**

*Объединенный институт высоких температур Российской академии наук  
127412, Москва, Россия*

*Московский физико-технический институт  
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 8 ноября 2012 г.  
после переработки 4 апреля 2014 г.

Представлены результаты для скорости рекомбинации в ионной плазме, полученные обработкой данных экспериментальных исследований послесвечения газового разряда в среде фтора и гексафторида серы. Дано теоретическое объяснение замедления скорости рекомбинации плазмы в таких средах по мере повышения степени их кулоновской неидеальности. Рассмотрен дополнительный фактор подавления рекомбинации — сольватация ионов. Показано, что в случае плазмы послесвечения разряда в среде фтора процесс рекомбинации носит двухстадийный характер с промежуточным образованием неустойчивых рыхлых ионных пар, образованных ион-молекулярными кластерами. В среде гексафторида серы процесс образования таких пар не оказывает существенного влияния на скорость рекомбинации.

DOI: 10.7868/S004445101408015X

## 1. ВВЕДЕНИЕ

При импульсных разрядах в плотных электроотрицательных средах в результате прилипания электронов за времена порядка нескольких наносекунд образуется ионная плазма. Характерное время жизни такой системы может составлять десятки микросекунд или больше. Процессы рекомбинации ионов существенны при восстановлении электрической прочности после пробоя элегаза (гексафторида серы, SF<sub>6</sub>) [1, 2] и трансформаторного масла [3] в высоковольтном оборудовании, при релаксации после импульсного разряда в воде [4–10], при инициации химических лазеров [11], при разрядах в воздухе [12–14] и др. На стадии распада плазмы разряда в таких средах может образовываться сильнонеидеальная ионная плазма [2]. Процессы рекомбинации должны учитываться при описании состава, кинетики химических процессов и гидродинамики плазмы, особенно в случае быстропротекающих сильнонеравновесных процессов.

Известно, что при средних давлениях газа константа  $k$  трехчастичной рекомбинации ионов при их низкой концентрации удовлетворительно описывается моделью Натансона [15], являющейся развитием модели Томсона. Но при возрастании концентрации ионов взаимодействие между ними перестает быть кулоновским и определяется распределением плотности заряда, имеющим сложную зависимость [16], т. е. возникает эффект ионной экранировки. В работе [17] методом Монте-Карло был проведен расчет константы рекомбинации при  $T = 300$  К для трехчастичной реакции  $F^- + Kr^+ + Ar$  при давлениях 0.4–10 атм и при  $n_i = 10^{13}$ – $10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Учет эффекта ионной экранировки основывался на использовании потенциала Дебая–Хюккеля. При этом впервые было показано, что начиная с  $n_i \approx 10^{13}$  см<sup>-3</sup>, т. е. при параметре неидеальности больше 0.2, с ростом концентрации ионов происходит снижение константы скорости рекомбинации, причем с понижением давления эффект усиливается. Так, отношение  $k(n_i < 10^{13} \text{ см}^{-3})/k(n_i = 10^{15} \text{ см}^{-3}) \approx 1.5$ – $2.0$  при  $P = 1$ – $2$  атм и равно 4–5 при  $P = 0.4$ – $0.6$  атм. Отметим, что в [16] показано, что использование потенциала Дебая–Хюккеля в [17] является не корректным. В работе [18] показано, что при высоких давлении-

\*E-mail: amirovravil@yandex.ru

\*\*E-mail: Alex198508@yandex.ru

\*\*\*E-mail: norman@ihed.ras.ru

ях, когда коэффициент рекомбинации определяется формулой Ланжевена  $k = 4e\pi(u_i^+ + u_i^-)$  [19], концентрация ионов не влияет на коэффициент рекомбинации ( $u_i^+$  и  $u_i^-$  — подвижности положительных и отрицательных ионов).

В работе [16] была развита микроскопическая теория рекомбинации на основе решения уравнения Больцмана и Пуассона и показано, что  $k$  зависит от плотности и концентрации ионов и уменьшается при концентрациях выше  $10^{14}$  см<sup>-3</sup> при комнатных температурах. На основе подхода из [16] в работе [20] при расчетах методом Монте-Карло получено уменьшение  $k$  при  $n_i \approx 10^{15}$  см<sup>-3</sup> и  $P < 1$  атм, т. е. когда параметр неидеальности ионной плазмы был около 0.9. В работе [21] экспериментальные данные по динамике флуоресценции эксимеров в смесях Ag + Kr + F были объяснены на основе решения системы кинетических уравнений, в которой учитывалось уменьшение константы рекомбинации. Для процессов  $F^- + Kr^+ + Ag$  и  $F^- + Kr_2^+ + Ag$  авторы работы [21] использовали константы рекомбинации, в четыре раза меньшие, чем в [22], объясняя это влиянием эффекта экранировки. В работе [23] также был развит теоретический подход к рассмотрению ион-ионной рекомбинации в холодном газе при высоких концентрациях ионов. Также отмечалось снижение  $k$  по сравнению с результатами работы [17]. Влияние эффектов ион-ионной экранировки, или, что то же самое, эффектов слабой неидеальности плазмы на скорость рекомбинации учитывалось в работе [23] введением дебаевской активности  $\gamma$  по аналогии с электролитами.

В работе [24] отмечалось, что не существует ясности о механизме влияния повышенной концентрации ионов на скорость рекомбинации. Вопрос о рекомбинации ионов при их высокой концентрации в молекулярных газах, где возможно образование кластерных ионов [25], также остается открытым. Так, еще в работе [26] предсказывалось существенное замедление рекомбинации ионов в кластерной плазме.

Отметим, что экспериментальные методы исследования трехчастичной ион-ионной рекомбинации относятся к случаю низкой степени ионизации и при концентрации ионов менее  $10^8$  см<sup>-3</sup> [16]. В то же время ион-ионная рекомбинация определяет распад плазмы с высокой концентрацией сильноэлектроотрицательных газов, таких как SF<sub>6</sub> и F<sub>2</sub>, в которых благодаря высокой скорости прилипания электронов к молекулам [16], в раннем послесвечении образуется ион-ионная плазма. Рекомбинация ионов фтора является одним из каналов образования атомарного фтора [27]. Скорость образова-

ния атомарного фтора является важным фактором, определяющим КПД импульсных химических HF- и DF-CO<sub>2</sub>-лазеров на цепных реакциях [28]. Изучение рекомбинации ионов в SF<sub>6</sub> важно для определения скорости восстановления диэлектрических свойств соединения SF<sub>6</sub>, которое используется как газовый изолятор [29].

Процессы рекомбинации в ионной плазме имеют ряд особенностей, отличающих их от рекомбинации в электрон-ионной плазме. Концентрация ионов в ионной плазме практически всегда мала по сравнению с концентрацией нейтральной компоненты, и столкновения ионов с нейтральными молекулами существенно преобладают над столкновениями между заряженными частицами [30]. Данное обстоятельство в сочетании со сравнительно низкими значениями температуры такой системы создает условия для формирования сложных кластерных ионов [25]. Влияние перечисленных факторов может менять характер зависимости скорости рекомбинации от степени неидеальности в случае ионной плазмы по сравнению с электрон-ионной. Наконец, если в электрон-ионной плазме для осуществления акта рекомбинации пара частиц должна передать избыток энергии окружающей среде, то в случае ионной плазмы такая необходимость отсутствует. Достаточным условием рекомбинации двух противоположно заряженных ионов является их сближение на расстояние, когда возможен туннельный перенос электрона с отрицательного иона на положительный [30].

Различные сочетания перечисленных факторов могут давать различные механизмы рекомбинации в ионной плазме. При очень низких значениях плотности системы преобладают парные процессы, в которых сближение ионов происходит по баллистическим траекториям.

По мере повышения плотности происходит увеличение роли многочастичных процессов, в результате чего рекомбинация начинает протекать преимущественно через промежуточное образование ионной пары, которая по мере своей эволюции постепенно отдает энергию окружающей среде, а ионы в ней сближаются вплоть до того момента, пока расстояние между ними не станет меньше критического. Такой механизм рекомбинации ионов оказывается близок к механизму столкновительной рекомбинации в электрон-ионной плазме. В разреженной идеальной плазме этот процесс хорошо изучен и определяется трехчастичными столкновениями пары заряженных частиц с третьей, заряженной или нейтральной [25, 30]. Однако для сильнонеидеальной плазмы такое приближение уже не справедливо, и процесс

рекомбинации определяется не тройными столкновениями, а взаимодействием частиц с коллективным микрополем плазмы. При этом зона многочастичных флуктуаций  $\Delta E$ , разделяющая по энергии области парных состояний и свободных электронов [31], становится больше температуры. Это приводит к снижению скорости рекомбинации [32–37].

Очевидно, что данный эффект не является характерной особенностью исключительно электронно-ионной плазмы, а должен быть присущ любой системе заряженных частиц. Однако в случае ионной плазмы описание процесса рекомбинации осложняется тем, что практически всегда она имеет существенную концентрацию нейтральных молекул. С одной стороны, это приводит к появлению влияния ион-молекулярных столкновений на формирование зоны  $\Delta E$ , а с другой ведет к возможности формирования ион-молекулярных кластеров [25]. Сольватация ионов может стать другим фактором, снижающим скорость рекомбинации.

При высоких плотностях, в третьем режиме, процессом, лимитирующим скорость рекомбинации, становится уже не передача энергии от пары ионов к среде, а сам процесс сближения ионов, идущий по диффузионному механизму. Кинетика такого процесса может быть описана моделью Ланжевена [30].

В данной работе рассмотрены особенности рекомбинации во втором из перечисленных режимов. Пример гексафторида серы позволил показать роль  $\Delta E$  в подавлении рекомбинации в неидеальной ионной плазме, а пример плазмы фтора — роль сольватации ионов. В разд. 2 представлены данные эксперимента, описывающие процесс рекомбинации в плазме послесвечения разряда во фторе и в гексафториде серы, и сделаны оценки ионного состава. На основании этих оценок в разд. 3 сформулирована модель ионной плазмы для исследования рекомбинации в неидеальной ионной плазме [36, 37] и проведены вычисления скорости рекомбинации. Эти результаты применены к описанию рекомбинации плазмы в послесвечении разряда в гексафториде серы. В разд. 4 сделан анализ влияния формирования ион-молекулярных кластеров на процесс рекомбинации в ионной плазме и предложена модель, позволяющая объяснить данные эксперимента для разряда во фторе в слабонеидеальном случае.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

### 2.1. Обработка экспериментальных данных

Коэффициенты рекомбинации ионной плазмы определялись по временному ходу концентрации

ионов в распадающейся плазме из измерений проводимости. В эксперименте определялась проводимость плазмы послесвечения мощного наносекундного разряда в  $\text{SF}_6$  при давлениях  $P = 60\text{--}400$  мм рт. ст. и в  $\text{F}_2$  при  $P = 60\text{--}250$  мм рт. ст. В качестве разрядного устройства использовалась сапфировая трубка с внутренним диаметром 18 мм и длиной 16.5 см. Амплитуда напряжения высоковольтного наносекундного разряда, регистрируемая с помощью емкостного делителя на высоковольтном электроде, составила 125 кВ, а амплитуда тока, измеренная с помощью шунта расположенного непосредственно вблизи разрядной трубки, в зависимости от давления менялась от 2.8 кА до 1.0 кА. Длительность разряда составляла около 35 нс с передним фронтом в 2 нс и задним 10–15 нс. Синхронизованные измерения напряжения и тока позволили определить энерговклад в разрядный промежуток, характерную концентрацию электронов в разряде и оценить температуру плазмы в позднем послесвечении [2]. Так, для разряда в  $\text{SF}_6$  энерговклад менялся от 5.2 до 12.2 Дж в зависимости от давления [2].

Концентрацию электронов в разряде можно оценить по формуле

$$n_e = \frac{J}{eV_{dr}(E_f/P)S_0}, \quad (1)$$

где  $V_{dr}$  — дрейфовая скорость электронов,  $S_0$  — площадь поперечного сечения разрядной трубки,  $e$  — заряд электрона. При величине тока наносекундного разряда  $J \approx 1.0\text{--}2.8$  кА и характерной приведенной напряженности электрического поля  $E_f/P \approx 30\text{--}130$  В/см·мм рт. ст. на основе известных данных по скорости дрейфа электронов в  $\text{F}_2$ ,  $\text{SF}_6$  вычисленная концентрация электронов составляла  $5 \cdot 10^{14}\text{--}10^{15}$  см $^{-3}$  [2]. Близкие цифры дают оценки из их энерговклада [23]. При выключении разряда электроны в неупругих столкновениях остывают за единицы и доли наносекунд и эффективно вступают в реакции прилипания. Так, оценка характерного времени прилипания при давлениях свыше 50 мм рт. ст. для  $\text{SF}_6$  дает значения менее  $10^{-9}$  с при значениях константы скорости прилипания в послесвечении разряда  $(2.2\text{--}3.1) \cdot 10^{-7}$  см $^3$ /с [19].

Методика определения проводимости ионной плазмы, образующейся после окончания наносекундного разряда, заключалась в подаче на разрядный промежуток зондирующих слаботочных импульсов тока такой длительности, чтобы падение напряжения  $U_1$  на приэлектродных областях из-за образования объемного заряда значительно усту-

пало напряжению  $U$  на разрядном промежутке, которое и измерялось. При этом напряженность поля, создаваемая в плазме, не должна приводить к разрушению отрицательных ионов.

Если принять  $U_1 < 0.1U$ , то условие для длительности зондирующего импульса определяется выражением  $t < 1.4 \cdot 10^{-7} \sqrt{L/ju_i}$ , где  $L$  — длина разрядного промежутка в см,  $u_i$  — подвижность ионов в  $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ , а  $j$  — плотность тока в зондирующем импульсе в  $\text{А}/\text{см}^2$  [2]. Как показывают оценки, для рассматриваемого диапазона параметров длительность зондирующего импульса не должна превышать 1 мкс. При протекании ионного тока с  $j < 10 \text{ мА}/\text{см}^2$ , что выполнялось в эксперименте, и концентрации ионов  $n_i \geq 10^{13} \text{ см}^{-3}$  величина приведенной напряженности  $E_f/n_a$  в столбе плазмы удовлетворяет неравенству

$$E_f/n_a \leq j/en_i u_i N \approx 10^{-16} \text{ В} \cdot \text{см}^2, \quad (2)$$

где  $n_a$  — концентрация нейтральных молекул. При таких значениях  $E_f/n_a$  концентрация электронов по крайней мере на пять порядков уступает концентрации ионов и вкладом электронов в проводимость можно пренебречь, учитывая их подвижность [38].

Измерения проводимости проводились при времени послесвечения  $\tau = 2 \cdot 10^{-6} - 10^{-5} \text{ с}$ . Так как исследовалось позднее послесвечение, когда основная доля ионов уже прорекомбинировала, предположение о величине температуры плазмы, определяемой из полного энерговклада, на исследуемых стадиях распада плазмы является корректным [2]. Влияние на проводимость высокой концентрации ионов рассчитывалось с помощью учета ион-ионных столкновений наряду со столкновениями с молекулами газа и с релаксационной поправкой, учитывающей неидеальность ионной плазмы [39]. При определении концентрации ионов учитывался их характерный состав. В случае гексафторида серы учитывалось, что на наблюдаемых стадиях послесвечения плазмы существенный вклад в проводимость вносит ион  $\text{F}^-$ . Это объясняется более высокой подвижностью иона  $\text{F}^-$  и высокой долей этих ионов, образующихся при разряде [2, 23]. Для получения констант рекомбинации ионов использовались экспериментальные данные, опубликованные в работах [2, 33, 40, 41]. Результаты представлены в табл. 1.

### 2.2. Ионный состав

*Гексафторид серы.* Согласно известным экспериментальным данным [42], основным положительным ионом в послесвечении плазмы  $\text{SF}_6$  является ион

**Таблица 1.** Константы ион-ионной рекомбинации  $\Gamma = (4\pi n_i/3)^{1/3} e^2/k_B T$  и  $k$

$n_i, \text{см}^{-3}$	$\Gamma$	$k, 10^{-8} \text{см}^3/\text{с}$
$\text{F}_2 (P = 60 \text{ Торр}, T = 300 \text{ К})$		
$4.061 \cdot 10^{12}$	0.143	7.23
$8.235 \cdot 10^{12}$	0.181	6.88
$1.625 \cdot 10^{13}$	0.227	6.40
$4.137 \cdot 10^{13}$	0.310	5.51
$\text{F}_2 (P = 100 \text{ Торр}, T = 500 \text{ К})$		
$1.317 \cdot 10^{13}$	0.127	2.60
$2.634 \cdot 10^{13}$	0.160	2.48
$5.300 \cdot 10^{13}$	0.202	2.33
$1.041 \cdot 10^{14}$	0.253	2.13
$1.294 \cdot 10^{14}$	0.272	2.05
$\text{SF}_6 (P = 250 \text{ Торр}, T = 415 \text{ К})$		
0	0	0.764
$1.193 \cdot 10^{14}$	0.319	0.764
$1.370 \cdot 10^{14}$	0.334	0.756
$2.442 \cdot 10^{14}$	0.405	0.620
$3.350 \cdot 10^{14}$	0.450	0.590
$5.229 \cdot 10^{14}$	0.522	0.487
$1.101 \cdot 10^{15}$	0.669	0.335
$2.202 \cdot 10^{15}$	0.843	0.189

$\text{SF}_5^+$ . Основными отрицательными ионами являются  $\text{SF}_6^-$ ,  $\text{SF}_5^-$ ,  $\text{SF}_4^-$  и  $\text{F}^-$ ; процесс образования этих ионов идет в раннем послесвечении по мере остывания электронов, сечения реакций приводятся в [19]. Доля ионов фтора после окончания разряда может составлять по оценкам 30% от общего количества отрицательных ионов с учетом сечения образования ионов и данных работы [43] о значительной доле отрицательных ионов фтора, образующихся при пробое.

Результаты работы [23] показывают, что на относительно поздних стадиях послесвечения экспериментальные данные не могут быть объяснены на основе каналов рекомбинации типа  $\text{SF}_n^- + \text{SF}_5^+$ . Если при расчете принять основным этот канал, то получаемые в результате коэффициенты рекомбинации при низких давлениях на поздних стадиях распада, когда эффекты ионной экранировки (неидеальности плазмы) не играют роли, меньше чем коэффициенты парной нейтрализации.

На наблюдаемых стадиях послесвечения плазмы спад проводимости в SF<sub>6</sub> обусловлен рекомбинацией с участием иона F<sup>-</sup>. Это объясняется более высокой подвижностью иона F<sup>-</sup>, высокой долей этих ионов, образующихся при разряде, и тем, что из-за малой массы иона F<sup>-</sup> по сравнению с массой молекулы SF<sub>6</sub> для рекомбинации иона F<sup>-</sup> следует ожидать более низкой скорости рекомбинации по сравнению с ионами типа SF<sub>n</sub><sup>-</sup> [18]. Так, в работе [23] учет влияния сильной разности масс на рекомбинацию по каналу F<sup>-</sup> + SF<sub>5</sub><sup>+</sup> проводился по модели, предложенной в работе [18]. Это приводит к уменьшению константы рекомбинации в 3.3 раза по сравнению с моделью Натансона [44].

*Фтор.* При рассматриваемых в эксперименте давлениях и временах послесвечения спад проводимости плазмы F<sub>2</sub>, из которой определялась константа рекомбинации, определяется только процессами с участием ионов фтора [2]. Основным положительным ионом является при этом F<sub>2</sub><sup>+</sup> [27, 45, 46], концентрация которого превышает концентрацию F<sup>+</sup>. Основным отрицательным ионом является F<sup>-</sup> [27, 45–47]. При определении константы рекомбинации как в случае SF<sub>6</sub>, так и F<sub>2</sub> температура рекомбинирующей плазмы принималась отличной от комнатной и определялась теплоемкостью газа и удельным энергокладом в наносекундный разряд, который сильно зависел от давления газа [2].

Отметим, что в данном случае рассматривается газовая среда умеренной плотности с давлением в несколько сотен торр и слабополярные газы, что исключает возможность различных автоионизационных процессов, которые могут иметь место в жидких средах и флюидах высокой плотности. Это позволяет не учитывать данное явление как при анализе результатов экспериментальных измерений, так и в теоретических моделях этих процессов.

### 3. ВЛИЯНИЕ НЕИДЕАЛЬНОСТИ

#### 3.1. Молекулярно-динамическая модель рекомбинации ионной плазмы

При моделировании рекомбинации ионов в неидеальной плазме можно использовать метод классической молекулярной динамики (МД). Он может быть успешно применен как при рассмотрении равновесной среды, где, в частности, он позволяет определять характер ограничения статистической суммы атома и ионизационное равновесие [31, 48], так и при

описании релаксации неравновесной среды и вычислении скорости рекомбинации [32, 49–51].

При этом для моделирования подсистемы заряженных частиц был использован ограниченный на некоторой глубине кулоновский потенциал с отталкиванием на малых расстояниях. Поскольку преимущественно рассматривается среда с достаточно высокой степенью неидеальности, экранирование в ней происходит на расстоянии в несколько средних межчастичных расстояний, а это позволяет использовать при моделировании сравнительно небольшое количество ионов — порядка нескольких сотен. Дальнейшее его увеличение нецелесообразно, и повышение точности расчета достигается усреднением по ансамблю конфигураций, полученных из независимых начальных условий. Граничные условия полагались периодическими.

Концентрация нейтральных молекул в ионной плазме на многие порядки превышает концентрацию ионов. Прямое моделирование движения нейтральной компоненты требует описание систем с объемом ячейки в несколько длин свободного пробега молекул. Это потребовало бы рассмотрения нескольких сотен миллиардов частиц, что на текущем техническом уровне невозможно. Поэтому для описания взаимодействия ионов с молекулами использовалась косвенная модель, описывающая это взаимодействие как ряд столкновений ионов с частицами фонового газа. При этом распределение молекул фонового газа по скоростям принимали максвелловским, корреляциями между нейтральными и заряженными частицами пренебрегали, а рассеяние считали сферически-симметричным в системе центра масс. В таких предположениях вероятность столкновения частиц в единицу времени может быть рассчитана по формуле

$$p = 0.5\sigma n_a \bar{V} \left[ \exp(-x^2) + 0.5\pi^{1/2} \operatorname{erf}(x)/x \right] + \sigma n_a V_0 \operatorname{erf}(x), \quad (3)$$

где  $\sigma$  — сечение столкновения ионов с молекулами,  $V_0$  — скорость иона,  $M$  — масса молекулы фонового газа,  $x = \sqrt{MV_0^2/2k_B T}$ ,  $T$  — температура фонового газа,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $\bar{V} = \sqrt{8k_B T/\pi M}$  — средняя скорость молекулы фонового газа. При моделировании произведение  $\sigma n_a$  было выбрано 12.45 мкм<sup>-1</sup>.

Было проведено прямое МД-моделирование с учетом ион-молекулярных столкновений по формуле (3). Для вычисления скорости рекомбинации использовалась процедура, состоящая из двух этапов. На первом система приводилась в состояние равно-

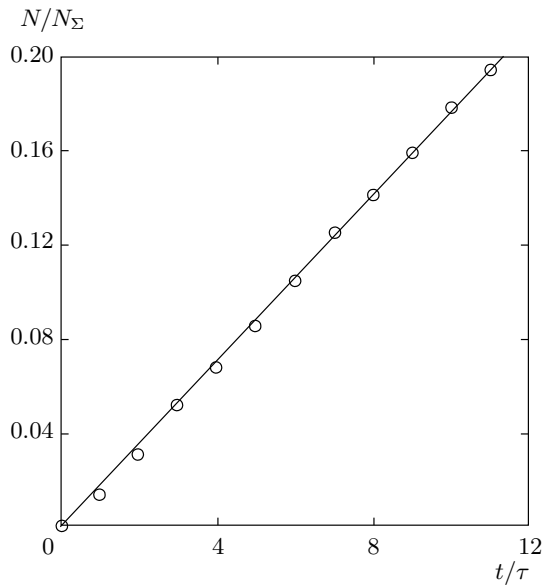


Рис. 1. Зависимость доли пар в МД-ячейке от времени при  $\Gamma = 0.5$ ;  $\tau = \sqrt{\pi m_- / e^2 n_i}$

веса. На втором в системе осуществлялся поиск связанных ионных пар согласно алгоритму, описанному в работе [31], а затем проводилось их исключение путем выполнения следующих действий:

1) строилась сравнительно короткая молекулярно-динамическая траектория, на которой отыскивались ионные пары, существовавшие в начальный момент времени и сохранившиеся вдоль всей траектории;

2) скорости частиц, образующих эти пары, увеличивались, а скорости оставшихся частиц системы уменьшались так, чтобы полная кинетическая энергия всех частиц системы сохранялась неизменной;

3) полученное в результате этапов 1 и 2 конечное состояние траектории использовалось в качестве начальных условий для повторения этапов 1 и 2.

Процедуры 1–3 повторялись до тех пор, пока не удавалось получить начальные условия, не содержащие связанных ионных пар.

В дальнейшем проводился расчет МД-траектории и устанавливалась зависимость  $N(t)$  числа ионных пар от времени. Найденная зависимость близка к линейной (рис. 1), а скорость  $K$  столкновительной рекомбинации вычислялась из производной зависимости доли пар в системе от времени в нуле:

$$K = \frac{1}{N_\Sigma} \frac{dN}{dt}, \quad (4)$$

где  $N_\Sigma$  — исходное число ионов одного знака. Величина  $K$  оказалась зависящей от отношения масс

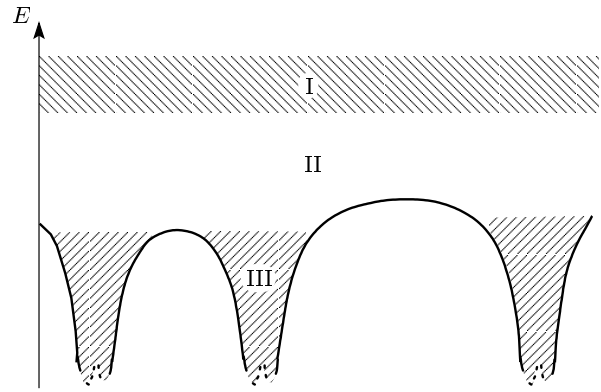


Рис. 2. Схема состояний иона в плазме: I — свободные ионы; II — локализованные ионы; III — парные состояния

отрицательных и положительных ионов и величины  $\sigma n_a$  в формуле (3) и не зависящей от радиуса короткодействующего отталкивания между положительными и отрицательными ионами. Были проведены тестовые расчеты для нескольких значений этих параметров.

В случае, когда фон нейтральных молекул не учитывается, а масса положительных ионов много больше массы отрицательных, численные результаты могут быть аппроксимированы аналитически, как и в случае электрон-ионной плазмы [32, 36, 37]:

$$K = k(\Gamma, T) n_+ n_-^2, \quad (5)$$

$$k(\Gamma, T) = \begin{cases} k_0(T, P), & \Gamma < \Gamma_0, \\ \beta k_0(T, P) \exp(-A\Gamma), & \Gamma > \Gamma_0, \end{cases}$$

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

где  $n_+ = n_- = n_i$  — концентрации положительных ( $n_+$ ) и отрицательных ( $n_-$ ) ионов,  $k_0(T, P)$  — константа скорости рекомбинации в пределе идеальной плазмы [25, 30],  $T$  — температура плазмы,  $\Gamma = (4\pi n_i / 3)^{1/3} (e^2 / k_B T)$  — параметр неидеальности,  $m_-$  — масса отрицательного иона. Результаты моделирования позволили определить значения  $C = 1.4$ ,  $A = 4.5$  и границы  $\Gamma_0 = 0.5$ , при которой скорость рекомбинации начинает отличаться от  $k_0(T, P)$ . Параметр  $\beta = 9.5$  выбран, чтобы обеспечить непрерывность зависимости  $k(\Gamma)$ .

Характер рекомбинации существенно меняется при переходе от идеальной плазмы к неидеальной. Это связано с формированием зоны многочастичных флуктуаций  $\Delta E \approx 2n_i^{1/3} e^2$  [31], разделяющей области свободных и парных связанных состояний (рис. 2). Экспоненциальный характер подавления

рекомбинации при  $\Gamma > \Gamma_0$  объясняется тем, что диффузионный механизм рекомбинации меняется на прыжковый при  $\Delta E > k_B T$ . Переход частиц из зоны свободных состояний в область связанных оказывается подавлен, что приводит к тому, что процесс рекомбинации осуществляется исключительно за счет сравнительно редких столкновений свободных частиц с сильной передачей энергии, что ведет к существенному снижению скорости рекомбинации в такой системе. Из рис. 2 видно, почему значения  $K$  при  $\Delta E > k_B T$  оказались не зависящими от радиуса короткодействующего отталкивания между положительными и отрицательными ионами. «Узким горлом» является интервал  $\Delta E$ , а что происходит в глубине кулоновских воронок уже не существенно.

Расчеты для реальных отношений масс ионов и с учетом соотношения (3) показали, что аналитический вид зависимости  $K(\Gamma)$  остается тем же, что и в формуле (5). Меняются только значения  $A$ ,  $\Gamma_0$ ,  $\beta$  (и, соответственно,  $\Delta E$ ) и вид  $k_0(T, P)$ .

### 3.2. Роль слабого дальнегодействующего ион-молекулярного притяжения

Выражение (3) учитывает сильное короткодействующее отталкивательное взаимодействие ионов с молекулами. Наряду с ним действует дальнеедействующее притяжение, слабое по сравнению с  $T$ . Оно увеличивает  $\Delta E$  по сравнению с  $\Delta E \approx 2n_i^{1/3} e^2$ .

В модели Ликальтера [52] оценка вклада  $\Delta$  в величину  $\Delta E$  вследствие взаимодействия ионов с нейтральным газом дается в виде

$$\Delta/T = 8\pi B n_a (\alpha e^2 / 2T)^{3/4}, \quad (6)$$

где  $B$  — константа порядка двух,  $\alpha$  — поляризуемость частиц газа.

Помимо поправки Ликальтера [52], полученной через значение второго вириального коэффициента, существует более ранняя модель Смирнова [53], построенная в приближении среднего поля. В соответствии с ней снижение потенциала ионизации и, следовательно, дополнительный вклад в ширину зоны многочастичных флуктуаций равен

$$\Delta = 2\pi n_a \alpha e^2 (1/r_{a+} + 1/r_{a-}), \quad (7)$$

где  $r_{a+}$ ,  $r_{a-}$  — эффективные радиусы ион-молекулярного взаимодействия для положительного и отрицательного ионов, по сути представляющие собой свободные параметры модели.

Величина  $\Delta E$  в ионной плазме есть сумма вклада кулоновской неидеальности [31, 32, 36, 37] и вкла-

да  $\Delta$  ион-молекулярного взаимодействия. Член в показателе экспоненты в выражении (5) линейно зависит от  $\Delta E$ . Соотношение (5) с учетом (6) можно обобщить в форме

$$k'(P, T, \Gamma) = \begin{cases} k_0(T), & \Gamma < \Gamma_0, \\ \beta k_0(T) \exp[-0.5A(2\Gamma + \Delta/T)], & \Gamma > \Gamma_0. \end{cases} \quad (8)$$

Положение точки  $\Gamma_0$  смены механизма рекомбинации определяется условием равенства  $\Delta E$  и температуры [32, 36, 37], что позволяет связать  $\Gamma_0$  и  $\Delta/T$ :

$$\Delta/T = 1 - 2\Gamma_0. \quad (9)$$

### 3.3. Идеальная плазма

В ионной плазме, где концентрация нейтральных молекул сильно превышает концентрацию ионов, процесс трехчастичной рекомбинации определяется столкновениями ионов с молекулами, что в пределе идеальной плазмы дает соотношение [25, 30]:

$$K = \tilde{k}_0(T, P) n_+ n_- n_a, \quad (10)$$

где  $\tilde{k}_0(T, P)$  — константа скорости процесса рекомбинации, которая зависит только от давления нейтрального газа и температуры. В случае относительно разреженного газа значение  $\tilde{k}_0(T, P)$  может быть вычислено с помощью формулы Бейтса–Фланери [24]

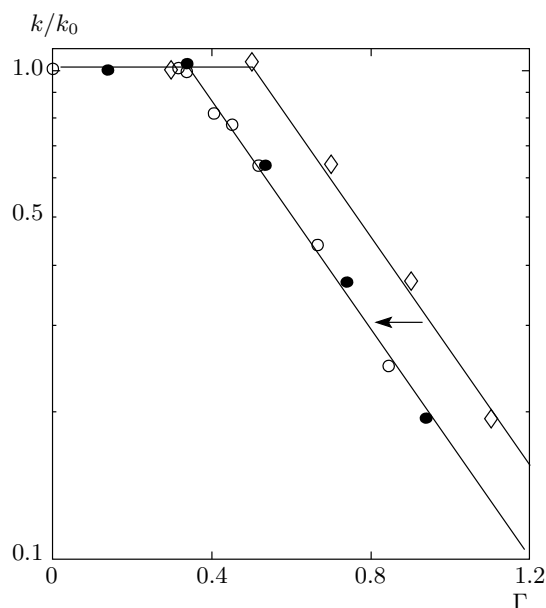
$$\tilde{k}_0(T) = \frac{D e^7 \sqrt{\alpha}}{T^3} \left( \frac{1}{\sqrt{\mu_{13}}} + \frac{1}{\sqrt{\mu_{23}}} \right), \quad (11)$$

где  $\mu_{13}$  и  $\mu_{23}$  — приведенные массы положительного иона и нейтральной частицы, а также отрицательного иона и нейтральной частицы,  $D = 3.5 \pm 0.9$  — коэффициент пропорциональности.

В МД-расчетах были получены значения  $k_0(T, P)$  того же порядка, что с помощью формулы (11). Их уточнение представляет отдельную задачу, выходящую за рамки данной работы ввиду сложности МД-вычислений для идеальных газов. Поэтому ниже приводится относительная зависимость константы скорости от кулоновской неидеальности среды.

### 3.4. Рекомбинация в плазме гексафторида серы

Результаты сравнения моделирования с экспериментальными данными разд. 2 показаны на рис. 3.



**Рис. 3.** Отношение константы скорости рекомбинации в плазме послесвечения разряда в  $\text{SF}_6$  к константе скорости рекомбинации в пределе идеальной плазмы:  $\circ$  — эксперимент;  $\diamond$  — моделирование без поправки Ликальтера;  $\bullet$  — моделирование с поправкой Ликальтера

Как численный расчет, так и результаты измерений дали для больших значений  $\Gamma$  экспоненциальный спад с одним и тем же показателем  $A = 2.8$ . При моделировании это же значение было получено для реальных масс ионов  $\text{SF}_5^+$  и  $\text{F}^-$  с учетом фонового взаимодействия (3). Этим объясняется отличие от  $A = 4.5$ , указанного в (5). Уменьшение  $A$ , вероятно, обусловлено тем, что процесс рекомбинации в сильнонеидеальной ионной плазме связан с процессом столкновений частиц с большой передачей энергии. При этом если относительный вклад таких столкновений в случае, когда взаимодействие частиц описывается потенциалом Кулона, сравнительно невелик, то при столкновении с молекулами нейтральной компоненты их вероятность оказывается существенно больше.

Моделирование для реальных масс ионов  $\text{SF}_5^+$  и  $\text{F}^-$  с учетом фонового взаимодействия (3) сместило влево точку смены механизмов рекомбинации и излома зависимости, но недостаточно для согласия с экспериментом. Необходим учет поправки  $\Delta$ . Выбор значений  $\Gamma_0 = 0.34$ , т. е.  $\Delta/T = 0.32$  обеспечивает идеальное согласие (рис. 3).

При использовании (7) это соответствует  $r_{a^+} = r_{a^-} = 7.25 \text{ \AA}$  в предположении равенства этих

радиусов. Для среды элегаза это значение оказывается заметно больше радиуса вандерваальсовского взаимодействия для молекулы  $\text{SF}_6$ , равного  $3.1 \text{ \AA}$ , но достаточно близко к ожидаемому расстоянию в ион-молекулярных комплексах, содержащих в качестве одного из компонентов гексафторид серы. Однако точность модели [53] невелика в силу отсутствия в ней учета корреляций частиц вблизи иона. Кроме того, априорный выбор эффективного радиуса ион-молекулярного взаимодействия достаточно произволен.

Применение более строгой модели [52] предпочтительнее. Величине  $\Delta/T = 0.32$  в рамках приближения (6) соответствует  $B = 1.5$ , что полностью соответствует рекомендованному в [52] значению около двух. Таким образом, выражения (6) и (7) хорошо описали весь набор экспериментальных данных из табл. 1 для процесса рекомбинации в послесвечении газового разряда в гексафториде серы.

#### 4. ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ, ПЛАЗМА ФТОРА

Если в случае плазмы послесвечения газового разряда в гексафториде серы выражение (8) позволяет дать удовлетворительное объяснение данных эксперимента, то в случае плазмы послесвечения разряда во фторе [2, 40] это не удастся. Отклонение константы скорости рекомбинации от ее величины  $k_0$  для идеальной плазмы наблюдается при низких значениях параметра неидеальности, что не позволяет аппроксимировать эти данные зависимостью в форме (8) при любом выборе параметра  $\Delta$ .

Объяснение этих данных может быть сделано, если учесть, что в ионной плазме, где концентрация молекул на порядки величины превышает концентрацию ионов, быстро образуются наиболее устойчивые ионные кластеры  $\text{F}^-(\text{F}_2)_{12}$  и  $\text{F}_2^+(\text{F}_2)_{12}$  с плотной икосаэдрической упаковкой. Для вычисления скорости рекомбинации таких кластеров надо рассчитать характерные времена  $\tau_r$  — спонтанного мономолекулярного распада изолированной кластерной пары  $\text{F}^-(\text{F}_2)_{12}\text{F}_2^+(\text{F}_2)_{12}$  в продукты рекомбинации и  $\tau_i$  — обратной ионизации пары в свободные кластерные ионы  $\text{F}^-(\text{F}_2)_{12}$  и  $\text{F}_2^+(\text{F}_2)_{12}$  и ввести соответствующую поправку в (5).

##### 4.1. Спонтанный распад изолированной кластерной пары

1. На первом этапе определяется потенциал взаимодействия иона фтора с молекулой фтора. Кван-



товые расчеты систем  $F^-F_2$  и  $F_2^+F_2$  проведены в приближении теории функционала плотности с использованием пакета CPMD [54] в базисе плоских волн с  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$  до 90 Ry, что соответствует 389220 плоским волнам. Семь валентных электронов учитываются явно, а электроны кора — эффективно через форму выбранного псевдопотенциала. Обменно-корреляционный функционал выбран в форме обобщенно-градиентного функционала PBE. Расчет проводился в изолированной кубической ячейке, размер ребра  $l$  которой брался от 1 до 20 Å. Был найден усредненный по направлениям сферически-симметричный потенциал  $U(r)$ , состоящий из короткодействующей части и дальнодействующей поляризационной части, зависящей от расстояния как  $r^{-4}$ . Результат аппроксимирован формулой

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] - \frac{\alpha}{r^4}, \quad (12)$$

где  $\epsilon = 1.46$  эВ,  $\sigma = 2.48$  Å,  $\alpha = 10.29$  эВ·Å<sup>4</sup> для иона  $F^-$  и  $\epsilon = 1.9$  эВ,  $\sigma = 2.5$  Å,  $\alpha = 10.29$  эВ·Å<sup>4</sup> для  $F_2^+$ .

В связи с дискуссией [55] относительно устойчивости иона  $F^-$  в DFT-расчетах были проведены тестовые расчеты параметров атома фтора и отрицательного иона фтора в той же постановке. При  $l > 8$  Å значения энергии как для атома фтора, так и для его отрицательного иона выходят на константу, не зависящую от размера ячейки. Значение энергии иона фтора лежит ниже энергии атома фтора на 4.7 эВ, что даже несколько выше справочного значения 3.4 эВ.

2. Найденный потенциал (12) использован в расчетах равновесной структуры и устойчивости кластеров  $F_2^+(F_2)_n$ ,  $F^-(F_2)_n$  и их связанных пар при различных температурах. Применен классический метод молекулярной динамики. Взаимодействие молекул фтора между собой описывалось потенциалом Ленарда-Джонса с параметрами  $\epsilon = 0.0097$  эВ,  $\sigma = 3.65$  Å. Диаграммы энергий кластеров с различным числом присоединенных молекул и энергия присоединения следующей молекулы представлены на рис. 4, а значения энергий даны в табл. 2.

Результаты моделирования показывают, что последовательное присоединение молекул к иону как  $F^-$ , так и  $F_2^+$  вплоть до  $n = 12$  является существенно экзотермическим процессом, сопровождающимся выделением энергии порядка электронвольта, что намного превосходит тепловую энергию молекул газа и должно обеспечивать их высокую устойчивость и конденсацию молекул в них. Исключение составляет кластер  $F^-(F_2)_{11}$ , где десять молекул образуют внутренний слой, а одиннадцатая вытесняется

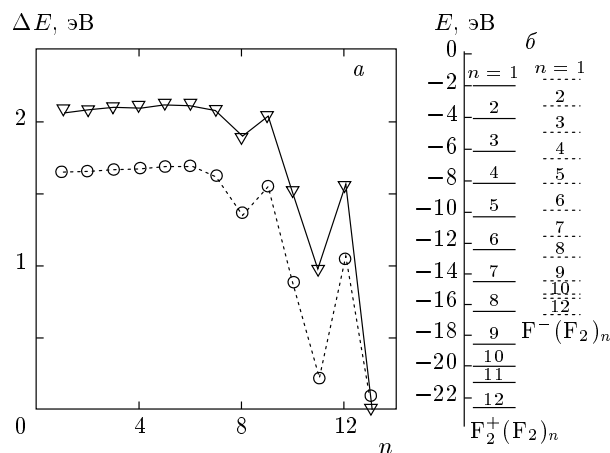


Рис. 4. а) Энергия последовательного присоединения молекул к кластеру в процессах  $F^-(F_2)_{n-1} + F_2 \rightarrow F^-(F_2)_n$  (○) и  $F_2^+(F_2)_{n-1} + F_2 \rightarrow F_2^+(F_2)_n$  (▽). б) Диаграмма энергий кластеров  $F_2^+(F_2)_n$  и  $F^-(F_2)_n$

Таблица 2. Энергия кластеров, формируемых ионами  $F^-$  и  $F_2^+$

n	Энергии кластеров, эВ	
	$F^-(F_2)_n$	$F_2^+(F_2)_n$
1	-1.65	-2.074
2	-3.303	-4.15
3	-4.972	-6.243
4	-6.643	-8.336
5	-8.33	-10.448
6	-10.018	-12.557
7	-11.635	-14.631
8	-12.995	-16.516
9	-14.543	-18.542
10	-15.427	-20.047
11	-15.645	-21.002
12	-16.702	-22.558

во внешний. Энергия присоединения одиннадцатой молекулы к кластеру, содержащему десять молекул, при этом сопровождается аномально низким выделением энергии 0.28 эВ. Однако дальнейшее присоединение двенадцатой молекулы уже снова превращает структуру в однослойную шаровую и сопровождается

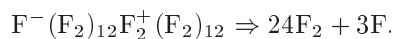
ся выделением энергии 1.06 эВ, намного превышающей тепловую.

При этом энергия присоединения молекулы для кластеров, образуемых ионом  $F_2^+$ , несколько больше, чем для иона  $F^-$ , вплоть до  $n = 12$ . Дальнейшее присоединение частиц к таким кластерам, образующим шаровую структуру с икосаэдрической упаковкой из двенадцати молекул, приводит к формированию только двухслойных кластеров с очень низкой энергией присоединения следующей молекулы, соизмеримой с тепловой.

С учетом того, что геометрическое сечение кластера — величина примерно  $26 \text{ \AA}^2$ , время прилипания следующего атома в условиях, соответствующих экспериментальным данным, не должно превышать 5 нс, что намного меньше характерного времени рекомбинации ионов.

В силу этого надо ожидать, что в системе ионов в среде фтора должны формироваться преимущественно однослойные кластеры с икосаэдрической упаковкой, содержащие двенадцать присоединенных молекул, т. е.  $F^-(F_2)_{12}$  и  $F_2^+(F_2)_{12}$ . Энергия связи пары  $F^-(F_2)_{12}F_2^+(F_2)_{12}$  равна  $E_0 = 1.4$  эВ.

**3.** Несмотря на положительную энергию связи ( $E_0 \gg k_B T$ ), кластерная пара  $F^-(F_2)_{12}F_2^+(F_2)_{12}$  является метастабильной относительно мономолекулярного распада. Ионы  $F^-$  и  $F_2^+$  могут преодолеть разделяющий их потенциальный барьер и рекомбинировать с распадом кластеров и образованием двух быстрых атомов фтора,



Процесс носит флуктуационный характер и может быть рассчитан МД-методом. В расчете определяется время жизни изолированной кластерной пары относительно спонтанного распада. Процесс распада носит стохастический характер, так как время памяти [56] при численном интегрировании много меньше времени жизни. Поэтому для выяснения кинетики распада ионной кластерной пары при каждой температуре проводилась серия МД-расчетов времен жизни кластерных пар по отношению к распаду в продукты рекомбинации. Полученные при этом средние значения времен жизни  $\tau_r$  для нескольких значений температуры представлены на рис. 5. Вычисленная зависимость описывается соотношением Аррениуса, т. е. может быть записана в виде

$$\tau_r^{-1} = k_r [c^{-1}] = B \exp(-E_r/RT), \quad (13)$$

где предэкспоненциальный множитель  $B = 1.9 \cdot 10^{17} \text{ c}^{-1}$ , а энергия активации  $E_r = 1$  эВ.

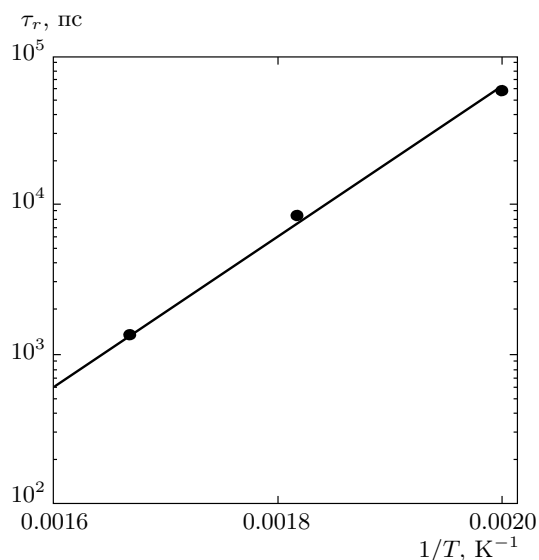


Рис. 5. Зависимость времени жизни рыхлой ионной пары  $F^-(F_2)_{12}F_2^+(F_2)_{12}$  от обратной температуры

Отметим, что она оказалась близкой к энергии связи 1.3 эВ молекулы с ионом в кластере. Это, вероятно, связано с тем, что распад кластерной пары идет по механизму отрыва одной из молекул кластера.

В тех случаях, когда оказывается возможен иной механизм распада, энергия активации может отличаться от величины энергии связи молекулы с ионом в кластере. Расчеты, аналогичные описанным выше, показали, что при распаде кластерных пар, содержащих ион фтора в среде гексафторида серы, он происходит безактивационным образом. В этом случае оказывается возможным прохождение иона между молекулами, образующими оболочку кластера, из-за сильного отличия радиуса взаимодействия иона фтора с молекулой  $SF_6$  от радиуса взаимодействия двух молекул  $SF_6$  между собой. Поэтому  $\tau_r(T) \rightarrow 0$ ,  $k(\Gamma, T) \rightarrow k'$ , и процесс рекомбинации может быть описан соотношением (8).

#### 4.2. Обратная ионизация кластерной пары в свободные кластерные ионы

**1.** Выше шла речь об изолированной кластерной паре. При ее нахождении в ионной плазме она может не успеть спонтанно рекомбинировать, до того как столкновения с окружающими частицами приведут к ее обратному распаду на два иона. Для вычисления характерного времени  $\tau_i$  обратной ионизации пары в свободные кластерные ионы можно прирав-

нять кинетическую и термодинамическую константы равновесия реакции

$$F^-(F_2)_{12}F_2^+(F_2)_{12} \Leftrightarrow F^-(F_2)_{12} + F_2^+(F_2)_{12}.$$

В кинетическом подходе уравниваются между собой числа кластерных пар, образующихся и распадающихся в единицу времени,

$$n_p/\tau_i = kn^+n^-, \quad (14)$$

где  $n_p$  и  $n^+$ ,  $n^-$  — соответственно концентрации кластерных пар и кластерных ионов,  $k$  — константа рекомбинации (8). В термодинамическом подходе в случае неидеальной плазмы связь между концентрацией кластерных ионов и пар может быть выражена соотношением

$$K_{eq} = \frac{\gamma_+\gamma_-}{\gamma_p} \frac{n^+n^-}{n_p}, \quad (15)$$

где  $K_{eq}$  — константа термодинамического равновесия,  $\gamma_+$ ,  $\gamma_-$  и  $\gamma_p$  — коэффициенты активности соответственно положительных ионов, отрицательных ионов и ионных пар. Поскольку данные эксперимента [2, 40] относятся к невысоким плотностям газа и относительно низким значениям параметра неидеальности кулоновской подсистемы, коэффициент активности «рыхлых» пар можно принять равным единице  $\gamma_p = 1$ , а для оценки коэффициента активности заряженных частиц использовать дебаевское приближение:

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

Таким образом, задача определения  $\tau_i$  свелась к расчету константы равновесия.

**2.** В случае идеального газа эта константа равновесия может быть представлена в виде

$$K_{eq} = \left(\frac{2\pi k_B T \mu}{h^2}\right)^{3/2} \frac{Z_+^{in} Z_-^{in}}{Z_p^{in}}, \quad (16)$$

где  $\mu$  — приведенная масса ионов,  $h$  — постоянная Планка,  $Z_+^{in}$ ,  $Z_-^{in}$  — статистические суммы внутренних колебательно-вращательных степеней свободы соответственно положительного и отрицательного кластерных ионов,  $Z_p$  — статистическая сумма внутренних степеней свободы рыхлой ионной пары. Статистическая сумма ионной пары может быть представлена как  $Z_p = Z_p^{Cl} Z_p^+ Z_p^-$ , где  $Z_p^{Cl}$  — статистическая сумма колебаний двух кластерных ионов, составляющих пару,  $Z_p^+$  и  $Z_p^-$  — колебательно-вращательная статистическая сумма положительного и отрицательного ионов, составляющих

пару. При оценке константы равновесия различием между  $Z_+^{in}$ ,  $Z_-^{in}$  и  $Z_p^+$ ,  $Z_p^-$  пренебрежем, положив  $Z_+^{in} = Z_p^+$  и  $Z_-^{in} = Z_p^-$ . В этом случае соотношение (16) принимает вид

$$K_{eq} = \left(\frac{2\pi k_B T \mu}{h^2}\right)^{3/2} \frac{1}{Z_p^{Cl}}. \quad (17)$$

Вычисление  $Z_p^{Cl}$  может быть выполнено в квазиклассическом приближении. Для этого выберем модельный потенциал взаимодействия двух кластерных ионов:

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

где  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная,  $E_0 = 1.4$  эВ — энергия связи кластерных ионов в паре. В этом случае  $Z_p^{Cl}$  можно представить в виде

$$Z_p^{Cl} = \frac{e^6 \mu^{3/2}}{32\sqrt{2}\epsilon_0^3 h^3} \times \int_{-E_0}^{-\Delta E} \left[|\epsilon|^{-5/2} - |E_0|^{-5/2}\right] \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right) d\epsilon, \quad (18)$$

где  $\Delta E$  — параметр, ограничивающий вклад состояний с малой энергией связи. Результат слабо зависит от  $\Delta E$ . Для оценки примем  $\Delta E = 2GT$  по аналогии с электрон-ионной плазмой [32, 36, 37]; другие варианты ограничения можно найти в работах [48, 57]. Учитывая (17) и (18), получим окончательное выражение:

$$K_{eq} = 128\epsilon_0^3 e^{-6} \frac{(\pi k_B T E_0)^{3/2}}{F(\Gamma, T, E_0)}, \quad (19)$$

где

$$F(\Gamma, T, E_0) = \int_{-1}^{-2\Gamma k_B T/E_0} \left[|x|^{-5/2} - 1\right] \times \exp\left(-\frac{E_0 x}{k_B T}\right) dx. \quad (20)$$

**3.** Из выражения (14) получим связь между константами скорости обратной ионизации рыхлой пары и рекомбинации:

$$k_i = k'K \quad (21)$$

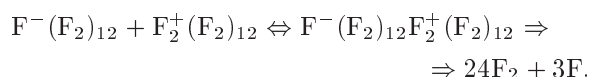
в идеальной плазме и

$$k_i = \tau_i^{-1} = k'K\gamma_p/\gamma_+\gamma_- \quad (22)$$

в неидеальной.

### 4.3. Скорость рекомбинации

Кластерная пара может либо распадаться обратно на составляющие свободные кластерные ионы, либо трансформироваться в плотную ионную пару с последующей рекомбинацией ионов  $F_2^+$  и  $F_2^-$  внутри пары. Таким образом, механизм рекомбинации имеет сложный характер и протекает через промежуточное обратимое образование рыхлой кластерной ионной пары по механизму



Выражение (8) описывает только первую стадию процесса рекомбинации кластерных ионов с образованием рыхлой ионной пары. Итоговая скорость рекомбинации в этом случае ниже, чем предсказывает формула (8) и описывается соотношением

$$k = \frac{k'}{1 + \tau_r/\tau_i}, \tag{23}$$

где  $k'$  — скорость рекомбинации кластерных ионов в рыхлую ионную пару,  $\tau_r$  и  $\tau_i$  — найденные нами характерные времена рекомбинации и обратной ионизации пары в свободные кластерные ионы. Учитывая выражения (13), (19), (22), (23), получим

$$k(\Gamma, T) = k' [1 + k'K\tau_r(T)\gamma_{\pm}^{-2}]^{-1} = k' [1 + k'K\tau_r(T) \exp(\sqrt{6}\Gamma^{3/2})]^{-1}, \tag{24}$$

где  $k'$  определяется соотношением (8). Сравнение константы скорости рекомбинации в плазме послесвечения разряда во фторе, рассчитанной согласно выражению (24) с использованием параметров кластера, полученных в рамках молекулярно-динамических расчетов, с результатами измерений представлены на рис. 6. На нем видно хорошее согласие между предложенной моделью и экспериментом. Результаты для температур 300 и 500 К и давлений 100 и 60 Торр оказываются достаточно близкими.

Другим примером влияния образования кластеров может стать релаксация плазменного канала, возникшего после импульсного разряда в воде. Рекомбинация, наблюдавшаяся в работах [4–7], оказалась затянутой еще больше, чем предсказывает выражение (5) [36]. Разницу можно, вероятно, отнести на счет гидратации зарядов. В этом случае предположительно действуют оба фактора подавления рекомбинации: неидеальность и сольватация.

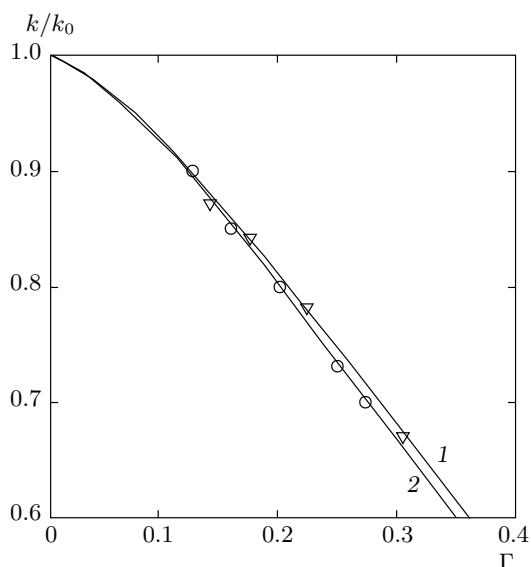


Рис. 6. Отношение константы скорости рекомбинации в плазме послесвечения разряда в  $F_2$  к константе скорости рекомбинации в пределе идеальной плазмы. Результаты измерений из табл. 1:  $\circ$  —  $P = 100$  Торр,  $T = 500$  К;  $\nabla$  —  $P = 60$  Торр,  $T = 300$  К. Кривые — расчет по формуле (22) для  $T = 300$  К (1) и  $T = 500$  К (2)

### 5. ВЫВОДЫ

Представлены экспериментальные данные для процесса рекомбинации в слабоионизованной неидеальной (гексафторид серы) и идеальной (фтор) ионной плазме послесвечения газового разряда, а также их теоретическое объяснение. Показано замедление скорости рекомбинации в таких средах по сравнению со стандартными формулами для идеальной плазмы. Величина замедления возрастает по мере роста значения параметра неидеальности.

1) При рассмотрении гексафторида серы развит МД-подход, учитывающий, наряду с ион-ионными взаимодействиями, сильные близкие столкновения с нейтральными молекулами в фоновом режиме. Этот фактор, равно как и отношение масс положительных и отрицательных ионов, существенно повлияли на рассчитанную скорость рекомбинации. Слабое дальнедействующее ион-молекулярное притяжение учтено в вириальном приближении.

2) Процесс рекомбинации ионов в плазме фтора замедлен сольватацией ионов и проходит через образование промежуточной пары кластерных ионов. Зависимость скорости рекомбинации от неидеальности при малых параметрах неидеальности  $\Gamma$  обуслов-

лена зависимостью равновесной концентрации рыхлых кластерных пар от коэффициента активности ионов, который определяется в этом случае значением  $\Gamma$ .

3) Предложены формулы, описывающие рекомбинацию ионной плазмы с учетом как неидеальности, так и сольватации. Формулы не содержат подгоночных параметров.

Влияние фактора сольватации будет иметь место и в диффузионном режиме. В этом случае складываются еще более благоприятные условия для формирования крупных сольватных оболочек, т. е. роль эффектов сольватации может существенно возрасти. При этом влияние формирования сольватных оболочек на скорость рекомбинации будет осуществляться не только вследствие образования промежуточной пары ионных кластеров, но и за счет влияния радиуса оболочки на подвижность ионного кластера в среде. Эффекты неидеальности в диффузионном режиме также будут иметь место, но, вероятнее всего, через влияние кулоновской неидеальности на подвижность ионов.

Авторы благодарят М. С. Апфельбаума, обратившего их внимание на еще один тип ионной плазмы (пробой в трансформаторном масле). Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты №№ 13-08-01022-а, 13-01-12070офи-м, 12-02-33170мол\_а\_вед) и программы РАН № 2 (координатор В. Е. Фортов). Расчеты проведены на вычислительном кластере МИРТ-60 МФТИ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Чунихин, М. А. Жаворонков, *Аппаратура высокого напряжения*, Энергоатомиздат, Москва (1985).
2. Р. Х. Амиров, Дисс. ... докт. физ.-матем. наук, ОИВТ РАН, Москва (2000).
3. М. С. Апфельбаум, *Электронная обработка материалов* **47**(1), 43 (2011).
4. О. А. Fedorovich and L. M. Voitenko, *Problems of Atomic Science and Technology, Ser. Plasma Phys.* **17**(1), 122 (2011).
5. О. А. Федорович, Л. М. Войтенко, *ВАНТ, сер. Плазменная электроника и новые методы ускорения*, вып. 7, № 4(68), 354 (2010).
6. О. А. Fedorovich, *Problems of Atomic Science and Technology No. 1*, 145 (2009).
7. О. А. Fedorovich and L. M. Voitenko, *Problems of Atomic Science and Technology No. 1*, 201 (2013).
8. V. I. Oreshkin, S. A. Chaikovsky, N. A. Ratakhin et al., *Phys. Plasmas* **14**, 102703 (2007).
9. S. Yatom, V. Vekselman, J. Gleizer, and Ya. E. Krasik, *J. Appl. Phys.* **109**, 073312 (2011).
10. D. Sheftman and Ya. E. Krasik, *Phys. Plasmas* **18**, 092704 (2011).
11. А. С. Башкин, В. Н. Игошин, А. Н. Ораевский, В. А. Щеглов, *Химические лазеры*, Наука, Москва (1982).
12. Н. Л. Александров, А. М. Напартович, *УФН* **163**(3), 1 (1993).
13. N. L. Aleksandrov, S. V. Kindysheva, M. M. Nudnova et al., *J. Phys. D* **43**, 255201 (2010).
14. A. V. Shavlov, *Phys. Lett. A* **373**, 3959 (2009).
15. Б. М. Смирнов, *Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме*, Атомиздат, Москва (1968).
16. *Газовые лазеры*, под ред. И. М. Мак-Даниеля, У. М. Нигэна, Мир, Москва (1986).
17. W. L. Morgan, B. L. Whitten, and J. N. Bardsley, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 2021 (1985).
18. D. K. Bates, *J. Phys. B* **15**, L119 (1982).
19. Г. Месси, *Отрицательные ионы*, Мир, Москва (1979).
20. W. L. Morgan, J. N. Bardsley, J. Lin, and B. L. Whitten, *Phys. Rev. A* **26**, 1696 (1982).
21. W. L. Morgan and A. Zoke, *Phys. Rev. A* **23**, 1256 (1985).
22. M. R. Flannery and T. P. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **33**, 574 (1978).
23. Р. Х. Амиров, Э. И. Асиновский, С. В. Костюченко, *ТВТ* **29**, 671 (1991).
24. M. R. Flannery, *J. Phys. B* **18**, L531 (1985).
25. Б. М. Смирнов, *Комплексные ионы*, Наука, Москва (1983).
26. И. П. Стаханов, *Письма в ЖЭТФ* **18**, 193 (1973).
27. R. Hoffland, M. L. Lunquist, A. Ching, and J. S. Whitter, *J. Appl. Phys.* **45**, 2207 (1974).
28. В. Я. Агроскин, Г. К. Васильев, В. И. Кирьянов, В. Л. Тальрозе, *Хим. физика* **2**, 1320 (1983).

29. *Gaseous Dielectrics II*, ed. by L. G. Christophorou, Pergamon Press, New York (1980).
30. А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, *Элементарные процессы в низкотемпературной плазме*. Энциклопедия низкотемпературной плазмы, под ред. В. Е. Фортова, Вводный том, кн. I, Москва (2000), с. 190.
31. A. V. Lankin and G. E. Norman, *J. Phys. A* **42**, 214032 (2009).
32. A. V. Lankin and G. E. Norman, *J. Phys. A* **42**, 214042 (2009).
33. Ю. К. Куриленков, *ТВТ* **18**, 1312 (1980).
34. Y. Nahn, *Phys. Lett. A* **231**, 82 (1993).
35. М. Ю. Романовский, *ЖЭТФ* **144**, 1230 (1998).
36. А. В. Ланкин, *ЖЭТФ* **134**, 1013 (2008).
37. A. Lankin and G. Norman, *Contrib. Plasma Phys.* **49**, 723 (2009).
38. Д. В. Сайерс, в сб. *Атомные столкновения*, под ред. Д. Бейтса, Мир, Москва (1964), с. 240.
39. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Физическая кинетика*, Наука, Москва (1979).
40. Р. Х. Амиров, Э. И. Асиновский, С. В. Костюченко, В. В. Марковец, *ТВТ* **25**, 793 (1987).
41. Р. Х. Амиров, Э. И. Асиновский, С. В. Костюченко и др., *Препринт ИВТАН № 8-200*, Москва (1986).
42. В. В. Савкин, *Дисс. . . . канд. физ.-матем. наук*, МФТИ, Москва (1983).
43. И. М. Бортник, А. Н. Кушко, А. Н. Лобанов, *ЖТФ* **55**, 1736 (1986).
44. Г. Л. Натансон, *ЖТФ* **29**, 1373 (1959).
45. H. L. Chen, R. E. Center, D. W. Trainor, and W. I. Fyfe, *J. Appl. Phys.* **48**, 2297 (1987).
46. M. J. Vasile and A. Comparative, *J. Appl. Phys.* **51**, 2503 (1980).
47. J. N. Bardsley and J. M. Waridehra, *J. Chem. Phys.* **78**, 7227 (1983).
48. A. Calisti and B. Talin, *Contrib. Plasma Phys.* **51**, 524 (2011).
49. G. Bannasch and T. Pohl, *Phys. Rev. A* **84**, 052710 (2011).
50. Yu. V. Dumin, *Plasma Phys. Rep.* **37**, 858 (2011).
51. А. А. Бобров, С. Я. Бронин, Б. Б. Зеленер и др., *ЖЭТФ* **139**, 605 (2011).
52. А. А. Ликальтер, *ЖЭТФ* **55**, 240 (1969).
53. Б. М. Смирнов, *ДАН СССР* **195**, 45 (1970).
54. CPMD. Car-Parrinello Molecular Dynamics. An *ab initio* Electronic Structure and Molecular Dynamics Program // URL [http://www.cpmc.org/cpmd\\_manual.html](http://www.cpmc.org/cpmd_manual.html).
55. N. Rösch and S. B. Trickey, *J. Chem. Phys.* **106**, 8940 (1997).
56. Г. Э. Норман, В. В. Стегайлов, *Математическое моделирование* **24**, 3 (2012).
57. M. Capitelli and D. Giordano, *Phys. Rev. A* **80**, 032113 (2009).