

УДК 537.523

КОНСТАНТА СТОЛЕТОВА И ЭФФЕКТИВНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЫ ДВУХАТОМНОГО ГАЗА

У. Юсупалиев

Используя опытные данные по статическому электрическому пробую газа, на основе методов теории размерности установлена зависимость эмпирической константы Столетова от характеристик газа. Показано, что величина этой константы в 2.72 раза больше энергии, затраченной электронами на ионизацию одной частицы (атома и молекулы) газа. На основе анализа элементарных процессов с участием метастабильных уровней молекул и атомов при оптимальном условии размножения электронов в двухатомном газе сделан вывод о том, что средняя энергия, затраченная электронами на ионизацию одной молекулы, представляет собой эффективный потенциал ионизации молекулы газа.

Как известно, ионизационная способность электронов в рамках феноменологической модели Таунсенда для статического электрического пробоя

$$\eta = \alpha/E = \left(\frac{p}{E}\right) A_p \exp\left(-\frac{B_p}{E/p}\right) \quad (1)$$

является функцией величины E/p и имеет максимум при $(E/p)_m = B_p$, где α – первый ионизационный коэффициент Таунсенда, E – напряженность электрического поля, $A_p \left[\frac{1}{\text{м} \cdot \text{Па}}\right]$ и $B_p \left[\frac{\text{В}}{\text{м} \cdot \text{Па}}\right]$ – эмпирические постоянные, зависящие от рода газа [1–8]. Максимальное значение ионизационной способности при $(E/p)_m$ равно $\eta_{\max} = \frac{A_p}{2.72 B_p}$, не зависит от материала электрода и определяется только характеристиками газа. Считается, что значение $(E/p)_m$ характеризует оптимальное условие для размножения электронов, поскольку на ионизацию газа электронами тратится минимальная энергия [2]. Значение этой минимальной энергии прямо пропорционально величине $St \equiv (1/\eta_{\max}) = 2.72 \frac{B_p}{A_p}$, которая называется константой Столетова, постоянной для каждого газа [2–8]. По физическому смыслу постоянная

A_p представляет собой предел, к которому стремится величина α/p при увеличении E/p , а постоянная B_p пропорциональна “эффективному” ионизационному потенциалу частицы газа, учитывающему потери на возбуждение [2]. Несмотря на большое количество работ по исследованию электрического пробоя в газах [1–9], до сих пор не установлена зависимость константы Столетова от характеристик газов. Это можно сделать на основе анализа элементарных процессов, которыми сопровождается электрический пробой, и уравнений эволюции пробоя в электрическом поле. Однако, вследствие большого числа зависимостей между микроскопическими величинами и электромагнитными полями, эта проблема не имеет простого решения. В связи с этим целью данной работы является установление таких зависимостей на основе методов теории размерности.

Процесс ионизации атомов (молекул) происходит вследствие столкновения их с электронами, которые в электрическом поле набирают необходимую энергию. Поэтому в неизвестные формулы для размерных постоянных A_p и B_p должны входить фундаментальные характеристики электрона, а именно – масса m и заряд e электрона, так как кинетическую энергию электрон набирает в электрическом поле. Далее, постоянные A_p и B_p различны для различных газов, и это означает, что величины A_p и B_p должны, помимо характеристик электрона, зависеть также от характеристик газа, которые определяют электрический пробой. Такими характеристиками газа являются первый потенциал ионизации атомов I_1 , потенциал диссоциации молекул D , потенциалы возбуждения атомов и молекул E^* , величины $\xi_e(\sigma_e) = \nu_e/p$ и $\xi_{ue}(\sigma_{ie}) = \nu_{ue}/p$, где ν_e – частота упругих столкновений электронов с тяжелыми частицами, ν_{ue} – частота возбуждения электронами атомов (молекул), σ_e и σ_{ie} – сечения ионизации и возбуждения атома (молекулы) электронами. Кроме того, в размерности эмпирической постоянной B_p присутствует размерность электрического напряжения, которую можно получить только из размерности электрического заряда и энергии. Для заданного газа величина B_p фиксирована, и поэтому величины электрического заряда и энергии должны быть постоянными. Таковыми в процессе электрического пробоя являются заряд электрона e и энергия I_{eff} , затраченная электронами на ионизацию одной частицы газа. Поскольку процесс ионизации частиц газа сопровождается возбуждением атомов и молекул, диссоциацией молекул, ионизацией атомов, то величина I_{eff} является функцией от потенциалов ионизации атомов I_1 и диссоциации молекул D , потенциалов возбуждения атомов и молекул E^* :

$$I_{\text{eff}} = f(D, I_1, E^*). \quad (2)$$

Из проведенного анализа следует, что размерные постоянные A_p и B_p определяются следующим набором определяющих параметров:

$$m, I_{\text{eff}}, \xi_e(\sigma_e), \xi_{ue}(\sigma_{ie}), \\ m, e, I_{\text{eff}}, \xi_e(\sigma_e), \xi_{ue}(\sigma_{ie})$$

соответственно. Применяя стандартные методы теории размерности, получим следующие формулы для размерных постоянных A_p и B_p :

$$A_p = a_p \sqrt{\frac{m \xi_v \xi_{uc}}{I_{eff}}}, \quad (3)$$

$$B_p = b_p \sqrt{\frac{m \xi_v \xi_{uc} I_{eff}}{e^2}}, \quad (4)$$

где a_p, b_p – безразмерные коэффициенты, величины которых определяются из опытных данных для A_p и B_p . В работе [10] из сравнения опытных данных получено, что $a_p \approx 1.0$.

Сравнивая (3) и (4) и вспоминая определение St , получим связь между величинами B_p и A_p :

$$\frac{B_p}{A_p} = b_p \left(\frac{I_{eff}}{e} \right) = \frac{St}{2.72}, \quad (5)$$

Мы видим, что постоянные B_p и A_p в эмпирической формуле Таусседа [2–7], оказываются, связаны между собой. Отношение B_p/A_p имеет размерность электрического напряжения. Таким образом, константа Столетова St прямо пропорциональна энергии ($b_p I_{eff}$), затраченной электронами на ионизацию одной частицы газа.

Далее, используя соотношение (5), получим следующую формулу для минимального напряжения электрического пробоя $U_{\text{ВМН}}$:

$$U_{\text{ВМН}} = \frac{2.72 B_p}{A_p} \ln(1 + 1/\gamma) = St \cdot \ln(1 + 1/\gamma) = 2.72 b_p \left(\frac{I_{eff}}{e} \right) \ln(1 + 1/\gamma), \quad (6)$$

где γ – коэффициент вторичной эмиссии электронов с катода. Другими словами, для выбранного материала катода ($\gamma = \text{const}$) минимальное значение напряжения электрического пробоя $U_{\text{ВМН}}$ определяется энергией ($b_p I_{eff}$), затраченной электронами на ионизацию одной частицы газа. Таким образом, задача определения значения константы Столетова St свелась к определению величины этой энергии.

Подобная задача определения энергии, затраченной электронами на ионизацию одной частицы газа, возникает при определении величины предельных температур $T_{\text{ЛМ}}$ импульсных высоковольтных излучающих разрядов в газах порядка атмосферного давления и выше. Так, в работе [11], используя опытные данные для условия достижения предельной температуры таких разрядов в инертных газах, установлена следующая закономерность:

$$\frac{\theta_{\text{ЛМ}}}{I_1 + I_2} \approx 0.074, \quad (7)$$

где $\theta_{\text{ЛМ}} = kT_{\text{ЛМ}}$; k – постоянная Больцмана, I_1, I_2 – первый и второй потенциалы ионизации атома газа. Вследствие существования предельной температуры импульсных высоковольтных излучающих разрядов в двухатомном газе (азоте, воздухе) можно предположить, что такая

закономерность также должна выполняться и для этого газа. Значение величины I_1 также необходимо при рассмотрении энергетического баланса таких разрядов в плотном двухатомном газе для определения энергии, затраченной на ионизацию заданной массы газа. Однако вследствие отсутствия в литературе данных по величине I_1 для двухатомного газа возникает вопрос: какую величину следует брать для первого потенциала ионизации атома молекулы I_1 ? Естественно, потенциал ионизации I_1 для молекулы следует называть эффективным, так как для него выполняется соотношение (2), и соответственно для него вводим следующее обозначение $I_{\text{eff}1}$. Ниже покажем, что константа St определяется первым эффективным потенциалом ионизации двухатомной молекулы.

Т а б л и ц а 1

Константы статического электрического пробоя в газе
и характеристики молекул и атомов

Газ	A_p , 1/(см Торр)	B_p , В/(см Торр)	V^* , эВ	D , эВ	I_1 , эВ	$I_{\text{eff}1}$, эВ	E^* , эВ
$H_2 (X^1\Sigma_g^+)$	10.60	350	33.0	4.48		15.95	
H					13.56		
N_2	8.8	275	32.2	9.76		16	$(A^3\Sigma_u^+)$ 6.22 ^M
N					14.53		(^2P) 3.58 ^M
$O_2 (b^1\Sigma_g^+)$	7.7	203.5	26.4	5.12		14.2	$(b^1\Sigma_g^+)$ 1.64 ^M
O					13.62		(^1D) 1.97 ^M
Воздух	8.6	254	29.5		–	15.35	
He (1^1S_0)	1.82	50	28.0		24.59		$(2^3S_1)^M$ 19.82 $(2^1S_0)^M$ 20.6
Ne (1^1S_0)	4.00	100	25.0		21.56		(3^3P_2) 16.62 ^M ; 16.70 ^M
Ar (1^1S_0)	12	180	15.0		15.76		$(4^3P_2^0)$ 11.55 ^M ; 11.72 ^M
Kr (1^1S_0)	14.50	220	15.2		14.00		9.91 ^M ; 10.50 ^M
Xe (1^1S_0)	26	350	13.5		12.13		8.32 ^M ; 9.40 ^M
Hg (1^1S_0)	20	370	19.0		10.44		4.60 ^M ; 5.40 ^M

Естественно, величина энергии, затраченной электронами на ионизацию одной частицы газа, зависит от типа элементарных процессов, происходящих при электрическом пробое газа. А тип элементарных процессов, в свою очередь, зависит от структуры энергетических уровней атомов и молекул. Рассмотрение таких процессов начнем с атомарного газа.

Атомарный газ. Для одноатомных газов в таблице 1 приведены значения величин B_p , A_p , $V^* = eB_p/A_p$, определенные из усредненных опытных данных работ [1–9], а также величины

I_1 и E^* [12, 13]. Из нее видно, что для инертных газов и ртути величины отношения $\frac{(eB_p/A_p)}{I_1}$ составляют 1.08–1.16 и 1.82 соответственно. Близость величины отношения $\frac{(eB_p/A_p)}{I_1}$ для инертных газов связана с идентичностью структуры их энергетических уровней: первые возбужденные (резонансные, метастабильные) уровни располагаются высоко – ближе к их потенциалу ионизации. А у атома ртути его резонансные и метастабильные уровни расположены низко (их величины составляют 0.4–0.6 от энергии ионизации I_1).

Анализ энергетических уровней атомов показывает, что величина отношения $\frac{I_1}{E_{av}^*}$ практически такая же, что и для отношения $\frac{(eB_p/A_p)}{I_1}$, где E_{av}^* – средняя энергия возбуждения. Поэтому для энергии, затраченной электронами на ионизацию одного атома газа, получим следующую формулу:

$$(eB_p/A_p) = b_p I_{eff} \approx \left(\frac{I_1}{E_{av}^*} \right) I_1. \quad (8)$$

Усреднение энергетических уровней проведено согласно методу, предложенному в работе [14]: в один уровень объединяется группа энергетически близких состояний. Этот объединенный уровень имеет статистический вес $g_k = \sum g_i$ и среднюю энергию $E_{av} = \frac{\sum g_i \cdot E_i^*}{\sum g_i}$.

Двуатомный газ. 1. Молекулярный азот. Определим величину энергии, затраченной на ионизацию одной молекулы азота N_2 , рассматривая элементарные процессы, происходящие при электрическом пробое в азоте.

Если предположить, что сначала молекула азота N_2 из основного состояния ($X^1\Sigma_g^+$) диссоциирует, а затем также из основного состояния ($^4S_{3/2}$) ионизируются её атомы $2N$, то затраты энергии электронами на ионизацию одной молекулы азота равны

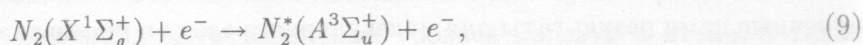
$$E_{зат} = D + 2I_N \approx 38.82 \text{ эВ},$$

что больше опытного значения величины $(eB_p/A_p) \approx 32.0$ эВ. Отсюда следует, что для получения опытного значения величины (eB_p/A_p) мы должны рассмотреть такие элементарные процессы, в которых участвуют возбужденные молекулы и атомы, так как для их ионизации электронами тратится энергия меньше, чем потенциал ионизации.

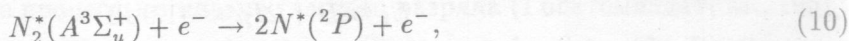
Анализ данных работ [5, 7, 12, 15, 16] показывает, что для электрического пробоя из возбужденных состояний частиц более важными являются их метастабильные уровни. Особенно важна роль метастабильных уровней молекул и атомов в смеси газов (в эффекте Пеннинга, смеси молекулярных газов) [7, 12]. При увеличении концентрации атомов в метастабильном состоянии в смеси газов наблюдается снижение величины напряжения электрического пробоя [7]. В работе [15] экспериментально исследовано влияние метастабильных уровней атомов на повторный электрический пробой в гелии. Показано, что наличие в газе метастабильных атомов (2^3S_1) с концентрацией 10^{11} см^{-3} при начальной концентрации атомов 10^{15}

см^{-3} облегчает повторный пробой газа. Высокая концентрация молекул азота в метастабильном состоянии $N_2^*(A^3\Sigma_u^+)$ порядка 10^{14} см^{-3} в слаботочном разряде экспериментально была обнаружена автором работы [16]. Из приведенных опытных фактов следует, что вследствие большого времени жизни метастабильные уровни молекулы должны играть одну из основных ролей при электрическом пробое. Поэтому рассмотрим элементарные процессы с участием метастабильных уровней молекул и атомов.

Прежде всего, электрон с большой вероятностью возбуждает низколежащий метастабильный уровень ($A^3\Sigma_u^+$) с энергией возбуждения $E^* = 6.2 \text{ эВ}$:



так как для этого элементарного процесса законы сохранения энергии и спина выполняются, и поэтому (с большой вероятностью) этот элементарный процесс является разрешенным. Молекулы в метастабильном состоянии $N_2^*(A^3\Sigma_u^+)$ могут быть образованы и при других процессах. С большой вероятностью эти возбужденные молекулы могут диссоциировать при столкновении с электроном, так как для этого электрону требуется кинетическая энергия всего лишь $D - E^* = 3.56 \text{ эВ}$ (D – потенциал диссоциации). При энергии электрона большей, чем $(D - E^*)$, атомы, возникающие при диссоциации такой молекулы, могут быть возбужденными

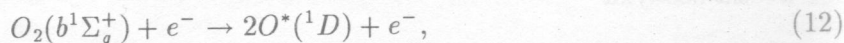


так как для процесса (10) выполняются законы сохранения энергии и спина. Для метастабильного атома азота $N^*(^2P)$ энергия возбуждения $E^*(^2P)$ составляет 3.58 эВ. Теперь для ионизации возбужденного атома $N^*(^2P)$ требуется энергия $(I_N - E^*)$, меньшая чем потенциал ионизации I_N ($I_N = 14.53 \text{ эВ}$). При таком механизме ионизации энергия, затраченная электронами на ионизацию одной молекулы азота, равна:

$$E_1 = D + 2[I_N - E^*(^2P)] \approx 31.72 \text{ эВ}, \quad (11)$$

что практически совпадает с экспериментальным значением $(eV_P/A_P) \approx 32.0$ (см. таблицу). Таким образом, при оптимальном условии размножения электронов ионизация молекулы азота N_2 может проходить с большей вероятностью по схемам (9) и (10).

2. *Молекулярный кислород.* При электрическом пробое образуются молекулы в метастабильном состоянии $O_2(b^1\Sigma_g^+)$. Эти молекулы при столкновении с электронами могут с большей вероятностью диссоциировать по следующей схеме:



так как для этого элементарного процесса выполняются законы сохранения энергии и спина (где $O(^1D)$ – метастабильные атомы с энергией $E^* = 1.97 \text{ эВ}$). Тогда, согласно (11), при

$D = 5.12$ эВ и $I_O = 13.6$ эВ получим

$$E_1 = D + 2[I_O - E^*(^1D)] \approx 28.4 \text{ эВ},$$

что практически не отличается от опытных данных величины $(eB_P/A_P) \approx 27.1$ эВ для молекулярного кислорода [2, 7–9].

3. *Воздух.* Сухой воздух в основном состоит из молекулярного азота (78%) и молекулярного кислорода (20.95%). Поэтому сухой воздух можно рассматривать как двухатомный газ. Для определения средней энергии, затраченной на ионизацию молекулы воздуха, используем полученные нами результаты для молекулярного азота и кислорода. С учетом их доли в сухом воздухе для искомой энергии получим следующее значение:

$$E_1 = 0.78D_{N_2} + 0.21D_{O_2} + 1.56[I_N - E^*(^2P)] + 0.42[I_O - E^*(^1D)] \approx 30.7 \text{ эВ}, \quad (13)$$

что близко к полученной по опытным данным величине (eB_P/A_P) , равное 29.5 эВ.

4. *Молекулярный водород.* Из опытных данных следует, что $(eB_P/A_P) \approx 33.0$ эВ [2, 6–8]. Практически такое же значение получим, если энергию, затраченную на ионизацию одной молекулы водорода, определить следующим образом:

$$E_1 \approx D + 2I_H \approx 31.9 \text{ эВ}.$$

По-видимому, роль метастабильных уровней атомов водорода при электрическом пробое не велика.

Таким образом, при оптимальном условии размножения электронов величина энергии, затраченной на ионизацию одной молекулы двухатомного газа, является минимальной. При $(E/p) \neq (E/p)_m$ оптимальное условие размножения электронов нарушается, и потери энергии электронами на неупругие столкновения растут. Естественно это приводит к росту величины напряжения пробоя, что и наблюдается на опыте [1–8]. Поэтому эту минимальную величину энергии, затраченной на ионизацию одной молекулы двухатомного газа, можно рассматривать как эффективный потенциал ионизации молекулы электронами в разрядах. Тогда, если исходить из (11) и (13), за первый эффективный потенциал ионизации атома молекулы азота I_{eff1} следует принять значение, равное

$$I_{\text{eff1}} = \frac{1}{2}E_I = 0.5D + [I_N - E^*(^2P)] \approx \frac{eB_P}{2A_P} \approx 16 \text{ эВ},$$

а для атома воздуха –

$$I_{\text{eff1}} = \frac{1}{2}E_I = 0.390D_{N_2} + 0.105D_{O_2} + 0.78[I_N - E^*(^2P)] + 0.21[I_O - E^*(^1D)] \approx \frac{eB_P}{2A_P} \approx 15.35 \text{ эВ}.$$

Тогда соотношение (7) выполняется также и для молекулярного азота и для воздуха.

Итак, константа Столетова St для атомарного газа, первый потенциал ионизации атома и его энергетическая структура связаны следующим соотношением:

$$St = \frac{2.72}{e} \left(\frac{I_1}{E_{av}} \right) I_1.$$

Для двухатомного газа с первым эффективным потенциалом ионизации атома двухатомной молекулы I_{eff1} эта константа связана соотношением:

$$St = \frac{5.44}{e} I_{eff1}.$$

При этом величина I_{eff1} определяется потенциалом диссоциации молекулы D , первым потенциалом ионизации атома I_1 , энергиями метастабильных уровней молекул и атома, а также процентным содержанием сортов молекул в смеси газов (см. формулы (11) и (13)).

Считаю своим долгом выразить благодарность А.Ф. Александрову, А.А. Рухадзе, Л.С. Кузьменкову и В.Г. Еленскому за помощь в работе и ценные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Л. Леб, Основные процессы электрических разрядов в газах (ГИТТЛ, М.-Л., 1950).
- [2] A. von Engel, Ionized gases (Clarendon Press, Oxford, 1955).
- [3] С. Браун, Элементарные процессы в плазме газового разряда (Госатомиздат, М., 1961).
- [4] Gordon Francis, Ionization Phenomena in Gases (Butterworths Scientific Publications, London, 1960).
- [5] Н. А. Капцов, Электроника (ГИТЛ, М., 1953).
- [6] Д. Мик, Д. Крегс, Электрический пробой в газах (ИЛ, М., 1960).
- [7] Ю. П. Райзер, Физика газового разряда (Наука, М., 1987).
- [8] Ю. Д. Королев, Г. А. Месяц, Физика импульсного пробоя газов (Наука, М., 1991).
- [9] Б. А. Князев, Низкотемпературная плазма и газовый разряд (НГУ, Новосибирск, 2002).
- [10] У. Юсупалиев, Краткие сообщения по физике ФИАН, No. 2, 42 (2006).
- [11] У. Юсупалиев, Краткие сообщения по физике ФИАН, No. 9, 3 (2007).
- [12] Б. М. Смирнов, Возбужденные атомы. (Энергоиздат, М., 1982).
- [13] А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, Справочник по атомной и молекулярной физике (Атомиздат, М., 1980).
- [14] Л. М. Биберман, В. С. Воробьев, И. Т. Якубов, Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы (Наука, М., 1982).
- [15] В. М. Шибков, Л. В. Шибкова, Разряд в смеси инертных газов (Физматлит, М., 2005).
- [16] С. Kenty, J. Chem. Phys. **47**, 2545 (1967).

Институт общей физики
им. А.М. Прохорова РАН

Поступила в редакцию 1 октября 2007 г.