

平衡态和非平衡态等离子体的微观模型研究

臧春艳, 何俊佳, 程礼椿

(华中科技大学电气与电子工程学院, 湖北 武汉 430074)

Study on Microcosmic Models of Equilibrium and Non-equilibrium Plasma

ZANG Chun-yan, HE Jun-jia, CHENG Li-chun

(College of Electrical and Electronics Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

摘要: 总结和比较了当前主要的几种等离子体微观模型: Potapov 模型、Eindhoven 模型、基于动力学的模型和基于最小吉布斯自由焓原理的模型。前两种模型的理论依据都是道尔顿分压定律、质量作用定律、电荷准中性条件与化学计量平衡条件,但质量作用定律和配分函数的表达式不同;后两种一个是从化学反应动力学的角度,一个是从热力学和统计物理的基本定义出发,来描述等离子体的微观过程。分平衡态和非平衡态阐述了模型的变化;推荐了 Eindhoven 模型作为工程计算用的首选模型。

关键词: 等离子体; 微观模型; 平衡态

中图分类号: TM5012

文献标识码: A

Abstract: In this paper, several present microcosmic models of plasma. Potapov's model, Eindhoren model, the model based on dynamics, and the model based on minimum Gibbs free-enthalpy, are summarized and compared. The fundamentals of the first two models are Dalton's law, mass action law, charge neutral law and stoichiometric equilibrium condition. But they are different at the formula of mass action law and the partition equation. The last two models describe the microcosmic process of the plasma, based on the chemical reaction, and the basic definitions of thermodynamics and statistical physics, respectively. The variation of the models in the case of equilibrium and non-equilibrium condition is explained. And the Eindhoven's model is recommended to be adopted in engineering application.

Key words: plasma; microcosmic model; equilibrium

1 引言

为了对等离子体的宏观性质如温度、压力等有更本质的理解,对形成这些宏观性质的微观过程的研究是很有必要的^[1]。要将宏观性质和其微观过程

严格联系起来,必须考虑粒子的无规则运动状况和粒子之间的相互碰撞过程,涉及的参数包括电子数密度、重粒子数密度、电子温度、重粒子温度等。建立微观模型不仅可以求取这些参数,还可以获得对等离子体内部运动情况的详细认知,为人们深入了解等离子体的形成机理奠定微观理论基础。

热力学平衡态是指描述系统的宏观物理量不随时间变化,但组成系统的大量微观粒子仍在不停运动,只是这些微观粒子的平均效果不变而已。非平衡态则是指系统与外界的参量随时间变化。在等离子体内,中性粒子、电子及各类带电离子间的弹性和非弹性碰撞对等离子体的总体性质都会产生重要影响,即在不均匀或部分均匀的等离子体中造成粒子从高密度区向低密度区的扩散、能量从高温区到低温区的传递以及动量从高流速区到低流速区的转移。这些过程以及一些更复杂的过程统称输运现象^[2]。计算等离子体微观参数实际上是对等离子体输运特性的计算。根据对粒子碰撞过程的电、力作用的分析,可建立描述等离子体过程的模型。这方面现有的模型主要有 Potapov 模型^[3]、Eindhoven 模型^[3-4]、基于化学反应动力学的模型^[5]和基于最小吉布斯自由焓原理^[6]的模型等。

2 主要模型介绍

2.1 Potapov 模型

该模型主要理论依据为道尔顿分压定律、质量作用定律、电荷准中性条件和化学计量平衡条件。

道尔顿分压定律:设混合气体含有 N 个组元,各组元的摩尔数为 n_i ,混合气体的温度为 T ,体积为 V 。实验指出,混合气体的总压强等于各组元的分压强之和,即 $P = \sum_i P_i$ 。式中: P_i 是 i 组元的分压力,它是 n_i

收稿日期:2005-07-18; 修回日期:2005-09-08

作者简介:臧春艳(1978-),女,湖北宜昌人,博士在读,主要研究方向有电弧电接触、电工材料、高低压电器技术、绝缘在线监测、虚拟仪器等。

摩尔的*i*组元以化学纯的状态存在,与混合气体有相同*T*与*V*时所具有的压力。这个定律实际上未考虑等离子体内库仑力的作用引起的压力减小,即只适用于带电粒子密度较低,可视为理想气体的情况。

质量作用定律:主要表现为 Saha 方程(电离)和 Guldberg-Waage 方程(解离)。

Saha 方程:设有电离反应 $A_r \leftrightarrow A_{r+1} + e - E_{I,r}$ ($r=0,1,2,\dots$) ($E_{I,r}$ 为电离能),则各种粒子数密度之间的关系满足: $\frac{n_{r+1}n_e}{n_r} = \frac{2Z_{r+1}}{Z_r} \cdot \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \exp(-\frac{E_{I,r} - \Delta E_{I,r}}{kT})$, 需要说明的是, $\Delta E_{I,r}$ 为粒子相互作用而引起的电离能降低,在有些近似计算中也可忽略。

Guldberg-Waage 方程:设有解离反应 $AB \leftrightarrow A + B - E_d$ (E_d 为解离能),则各种粒子数密度之间的关系满足: $\frac{n_A n_B}{n_{AB}} = \frac{Z_A Z_B}{Z_{AB}} \cdot \frac{(2\pi m_A m_B kT)^{3/2}}{m_{AB} h^2} \cdot \exp(-\frac{E_d}{kT})$, 特别当同核双原子分子分解为两个原子时,方程式为: $A_2 \leftrightarrow A + A - E_d$, 解离方程可简化为: $\frac{n_A^2}{Z_{A_2}} = \frac{(\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{Z_A^2}{Z_{A_2}} \cdot \exp(-\frac{E_d}{kT})$ 。

电荷准中性条件:由于等离子体是准中性的,即对外界表现为不带电,故正负离子所带电荷总数要相等。用公式表示就是 $\sum_i q_i n_i^+ = n_e^- + \sum_j q_j n_j^-$ (q_i, q_j 为对应离子所带电荷数)。

化学计量平衡条件:根据质量守恒定律,解离和电离反应前后各元素的摩尔数之比应为一常量。即

$$\frac{\sum_l n_s}{\sum_m n_p} = C. \text{ 式中: } n_s \text{ 为与第 } s \text{ 种元素有关的 } l \text{ 种成分的粒子数密度; } n_p \text{ 为与第 } p \text{ 种元素有关的 } m \text{ 种成分的粒子数密度; } C \text{ 为常数。}$$

以上可组成平衡态等离子体微观模型的基本方程。考虑双温度情况,即非平衡态等离子体中电子的温度 T_e 与重粒子的温度 T_h 不相同,取比值 $\theta = T_e/T_h$ ($\theta=1$ 时为平衡态)。对解离方程 $c \leftrightarrow a+b$ 应用 Guldberg-Waage 方程有:

$$\frac{n_a n_b}{n_c} = \frac{Z_a^* Z_b^*}{Z_c^*} \left(\frac{2\pi k T_h}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{m_a m_b}{m_c} \right)^{3/2} \exp(-\frac{E_d}{k T_h})$$

对电离方程 $\alpha^+ \leftrightarrow \alpha^{(z+1)+} + e^-$ 应用 Saha 方程有:

$$n_\alpha \left[\frac{n_{\alpha^{(z+1)+}}}{n_{\alpha^+}} \right]^{1/\theta} = 2 \left[\frac{Z_{\alpha^{(z+1)+}}}{Z_{\alpha^+}} \right]^{1/\theta} \left(\frac{2\pi n_e k T_e}{h^2} \right)^{3/2} \exp(-\frac{E_{I,\alpha} - \Delta E_{I,\alpha}}{k T_{ex}})$$

式中: T_{ex} 为粒子 α^+ 的激发温度,其值与决定输运过程的主要粒子碰撞方式有关,具体计算方法见文[3]。 $\Delta E_{I,\alpha}$ 是电离能的下降值(修正值); z 为粒子所带电荷数,且

有: $\Delta E_{I,\alpha} = (z+1) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\lambda_d}$ 。 λ_d 为德拜长度,计算式为:

$$\lambda_d^{-2} = \frac{e^2}{\epsilon_0 k} \left[\frac{n_e}{T_e} + \sum_{i \neq e} \frac{z_i^2 n_i}{n_i} \right] \quad (\nu \text{ 为粒子总种类数})$$

配分函数 Z_i^* 按下列分类求取:

原子(单原子分子): $Z_i^* = [Z_i^*(T_e)]^\theta = [Z_i^{im}(T_e)]^\theta$

双原子分子: $Z_i^* = [Z_i^e(T_e)]^\theta [Z_i^v(T_h)]^\theta [Z_i^r(T_h)]^\theta$

多原子分子: $Z_i^* = Z_i^v(T_h) Z_i^r(T_h) = Z_i^{im}(T_h)$

具体求解配分函数的方法见文[7]。在求解微观参数时,除联立各 Guldberg-Waage 方程与 Saha 方程外,还需要 3 个独立方程即电荷准中性方程、道尔顿分压方程和化学计量平衡条件。

2.2 Eindhoven 模型

该模型主要理论依据也是道尔顿分压定律、质量作用定律、电荷准中性条件和化学计量平衡条件。但与 Potapov 模型不同的是关于配分函数的定义。

考虑双温度情况,即非平衡态等离子体中电子的温度 T_e 与重粒子的温度 T_h 不相同。类似模型 1), 对应有 Guldberg-Waage 方程:

$$\frac{n_a n_b}{n_c} = \frac{Z_a Z_b}{Z_c} \left(\frac{2\pi k T_h}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{m_a m_b}{m_c} \right)^{3/2} \exp(-\frac{E_d}{k T_h})$$

Saha 方程: $n_e \frac{n_{\alpha^{(z+1)+}}}{n_{\alpha^+}} =$

$$2 \frac{Z_{\alpha^{(z+1)+}}}{Z_{\alpha^+}} \left(\frac{2\pi m_e k T_e}{h^2} \right)^{3/2} \exp(-\frac{E_{I,\alpha} - \Delta E_{I,\alpha}}{k T_{ex}})$$

配分函数 Z_i 按下列分类求取:

原子(单原子分子): $Z_i = Z_i^e(T_e) = Z_i^{im}(T_e)$

双原子分子: $Z_i = Z_i^e(T_e) Z_i^v(T_h) Z_i^r(T_h)$

多原子分子: $Z_i = Z_i^v(T_h) Z_i^r(T_h) = Z_i^{im}(T_h)$

与 Potapov 模型相比较,Eindhoven 模型的 Saha 方程少了指数项 $1/\theta$,相应配分函数的指数项 $1/\theta$ 也去掉了。具体求解时也需连立电荷准中性方程、道尔顿分压方程和化学计量平衡条件。平衡态时,只需令 $T_e = T_h = T$ 即可获得等离子体微观模型的基本方程组。

2.3 基于化学反应动力学的模型

该模型的主要理论依据是玻尔兹曼输运方程和化学反应的 Arrhenius 定理。

玻尔兹曼输运方程:是非平衡态分布函数 f 所满足的方程式。它假定分子间相互作用处于 (x, y, z, v_x, v_y, v_z) 的六维空间中,作用于一个分子的外力为 $mF(mX, mY, mZ)$, m 为分子质量。对分布函数的碰撞变化率作唯象性讨论,可得:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} +$$

$$X \frac{\partial f}{\partial v_x} + Y \frac{\partial f}{\partial v_y} + Z \frac{\partial f}{\partial v_z} = -\frac{f-f^{(0)}}{\tau_0}$$

以上就是玻尔兹曼输运方程,其中 $f^{(0)}$ 为局部平衡的分布函数, τ_0 为弛豫时间。

Arrhenius 定理;反映一定浓度下化学反应速率对温度的依赖关系,该定理常表达为 $k=Ae^{-E/T}$ (这为指数式,也有对数式与微分式等其它形式)。式中: A 与 E 均为与浓度和温度无关的常数,分别称为指数前因子与活化能。

通常的化学反应式可表示为 $\sum_{\gamma} -\nu_{j\gamma} M_{\gamma} \leftrightarrow \sum_{\gamma} \nu_{r\gamma} M_{\gamma}$, 式中: M_{γ} 为参加化学反应的粒子; $\nu_{j\gamma}$ 为前向化学反应中 M_{γ} 按化学计量组成的系数; $\nu_{r\gamma}$ 为逆向化学反应中 M_{γ} 按化学计量组成的系数。方程式左边的系数都取负号,右边的系数都取正号。用 ξ 来表征化学反应的进行程度, ξ 的变化率可用前向反应率系数 k_f 和逆向反应率系数 k_r 表示为: $\frac{d}{dt} \xi = \prod_{\gamma} n_{\gamma}^{\nu_{j\gamma}} k_f - \prod_{\gamma} n_{\gamma}^{\nu_{r\gamma}} k_r$ 。式中: n_{γ} 是粒子 M_{γ} 的密度。 k_f 和 k_r 可根据一种 Arrhenius 典型关系有 $k_x = CT^{\eta} e^{-\epsilon/kT}$ (下标 x 表示 f 或 r), 式中: C, η, ϵ 为常数,可从实验数据中获得。

对于单反应的等离子体,上述方程是它的动力学模型的主要方程。由于该方程是基于玻尔兹曼输运方程的,所以也能适用于多温度的情形。对于多温度系统,整个系统达到稳态并不意味着每个反应都达到平衡。它的平衡是一种“动态平衡”,所以对于有 L 个反应的多温度系统来说,它的主要动力学方程为:

$$\frac{d}{dt} n_{\gamma} = 0 = \sum_{j=0}^L -\nu_{j\gamma} \frac{d}{dt} \xi_j \quad (\gamma=1, \dots, N)$$

式中: $\nu_{j\gamma}$ 表示第 γ 种粒子在反应 j 中的前向和逆向按化学计量组成的系数之和。平衡态时,式中的 $\frac{d}{dt} \xi_j$ 均为零。具体求解时,还必须联立两个限制条件:道尔顿分压定理和电荷准中性条件。

2.4 基于最小吉布斯自由焓原理的模型

“自由焓”这一名词是对比“自由能”来取名的,也即热力学中的吉布斯函数。从其热力学定义式 $G = H - TS = U + pV - TS = F + pV$ 可看出, G 是从系统的焓 H 中减去束缚能 TS (T 为系统温度, S 为系统的熵)后的那部分焓,或者是自由能 F 与 pV (p 为气体压力, V 为气体体积)组成的焓,故叫“自由焓”。系统在温度和压力不变的情形下,对于各种可能的变动,平衡态的吉布斯函数最小,这就是吉布斯函数判据,也是该模型的理论依据。

多温度等离子体中吉布斯自由焓的定义由 André 等人给出,公式如下:

$$G = \sum_{i=0}^{\infty} n_i \left[\mu_i^{\circ} + RT_m \ln \left(\frac{p}{p^{\circ}} \right) + RT_m \ln \left(\frac{n_i T_m}{\sum_{k=1}^N n_k T_{mk}} \right) \right]$$

式中: n_i 为粒子数密度, μ_i° 为 i 类粒子在压力 p° 下的化学势, T_m 为粒子 i 的输运温度(平衡态时 $T_m = T$), p 为气体总压力, R 是理想气体常数。

为建立数学模型,将吉布斯函数用 Taylor 展开式处理,令向量 $\vec{Y}(y_1, y_2, \dots, y_N)$ 里的每一项 y_i 对应等离子体里一种粒子的起始摩尔数。为了简化数学近似,引进一个新函数 $E(Y)$:

$$E(Y) = \sum_{k=1}^N y_i \left[C_i + RT_m \ln \left(\frac{y_i T_m}{\sum_{k=1}^N n_k T_{mk}} \right) \right] = \sum_{k=1}^N f_i$$

式中: $C_i = \mu_i^{\circ} + RT_m \ln \left(\frac{p}{p^{\circ}} \right)$, y_i 的值与 n_i 成正比,且满足条件:①无论 i 大小如何, y_i 总为正数;②必须满足元素种类数守恒以及电荷准中性条件。这些条件用方程表示就是: $\sum_{i=1}^N a_{ij} y_i = b_j$ ($j=1, \dots, m$)。其中: m 为混合气体中化学元素总数,包括电子(其下标为 1); a_{ij} 为粒子 i 中化学元素 j 的数目; b_j 为化学元素 j 的总原子摩尔数。因此对电荷准中性条件有 $b_1 = 0$, a_{i1} 为各粒子所带电荷数。

令向量 $\vec{X}(x_1, x_2, \dots, x_N)$ 里的每一项 x_i 代表 y_i 代的新值。其公式为:

$$x_i = -\frac{f_i}{RT_{mk}} + y_i \frac{\sum_{k=1}^N T_{mk} x_k}{\sum_{k=1}^N T_{mk} y_k} + \frac{y_i}{RT_m} \sum_{j=1}^m \pi_j a_{ij}$$

式中: π_j 为拉格朗日乘子。结合拉格朗日多项式、电荷准中性条件和化学计量平衡条件,要达到吉布斯函数判据,应使 $\vec{X} - \vec{Y}$ 不断收敛至二者相等。

化学势 μ_i° 的计算式为:

$$\mu_i^{\circ} = -RT_m \ln \left[\frac{Z_{tr}^i(T_m)}{N} \right] - RT_m \ln Z_i^i(T_m) - RT_m \ln Z_{v_i}^i(T_m) - RT_m \ln Z_{r_i}^i(T_m) + e_i^{\circ}$$

式中: $Z_{tr}^i, Z_{v_i}^i, Z_{r_i}^i$ 分别为平动、电子、振动和转动配分函数; T_v 为振动温度; T_r 为旋转温度; e_i° 为粒子 i 在 300 K 和压力 p° 下的形成焓。对重粒子有 $T_v = T_h$, 对电子有 $T_v = T_e$ 。

至于配分函数,可按公式 $Z_i = Z_{tr}^i \times Z_{int}^i$ 和 $Z_{int}^i = \sum_r$

$g_e \exp \left(-\frac{hcT_e^i}{kT} \right) \sum_{v=0}^{v_{max}(e)} \exp \left(-\frac{hcG_v^i(v)}{kT} \right) \times \sum_{J=0}^{J_{max}(e)} \left(\frac{2J+1}{\sigma_1} \right) \exp \left(-\frac{hcF_v^i(J)}{kT} \right)$ 求得。式中: g_e 为电子状态的统计权重; c 为真空中的光速; $F_v(J)$ 为旋转量子数 J 与振动量子数 v 对应的旋转光谱能量; $G_v(v)$ 为振动量子数 v 与电子状态 e 对应的振动光谱能量,此处的 T_e 为电子状态对应的电子光谱能量。但上式关于内配分函数的求取只适于平衡态双原子分子,具体参数如 $F_v^i(J), G_v^i(v), T_e^i$ 等需从光谱数据获得^[8]。至于非平衡态的内配分函数的计算情况可见 André 和

Aubreton 等人的相关文章^[9-10],其方法各不相同。

3 模型评述

Potapov 模型和 Eindhoven 模型都是基于热力学和统计物理的。其中 Potapov 模型提出较早,它的主要特点是原理明晰、计算较简单,在平衡态时计算结果和其它模型相同,但当等离子体中的重粒子温度偏离电子温度较多时,结果的误差较其它方法大一些;后续研究发现 Potapov 模型不能很好地解释极端情况如电子数密度 n_e 很高或很低时,分解和电离的规律和 θ 无关,这样就不能应用于多温度等离子体情况。而 Eindhoven 模型的实质是对 Potapov 模型的修正,与 Potapov 模型相比较,Eindhoven 模型的 Saha 方程少了指数项 $1/\theta$,相应配分函数的指数项 θ 也去掉了。它继承了 Potapov 模型原有的优点,并可以推广到多温度等离子体的参数计算中,计算量也不是很大,较适于实际等离子体输运特性的计算。

基于动力学的模型准确度最高,但其方程式中 k_f 和 k_r 不易求取,因为某些原始数据实际上是难于获得的;该方程的难点在于确定前向、后向反应的动力学各项特征数据。这也正是前面两种模型应用较普遍的原因。但是在很多情况下,如果定义了反应温度,前向和后向反应系数之间基于配分函数的关系还是可以确定的,这样只需确定 k_f 和 k_r 中的任何一个,另一个可据关系式求出。不过值得注意的是,虽然 k_f 和 k_r 名义上与两个温度都有关,但是根据对具体化学反应式的分析,有时它们主要是某一温度的函数,从而可以简化计算的复杂度。

基于最小吉布斯自由焓原理的模型,虽然准确度较高,但计算过程相对较繁琐。为完成计算,对每种粒子在压力 p° 下的焓、熵与定压热容量必须预先求出,显然这在一定程度上增加了计算的工作量。并且关于配分函数的计算公式并不唯一,使得计算结果出现一定的差异,不利于后续工作的开展,如与等离子体宏观参数相联系等。故该模型并不常用。

(上接第 415 页)

阻及变化范围,确定冲击电流回路中线性电阻的取值: $R_1=R_{pmax}+0.25(R_{pmax}+R_{pmin}),K=0.20\sim 0.5$ 。

(3)按照线性电阻 R_1 ,并根据线性 RLC 冲击电流发生回路参数与输出量之间的规律,选取冲击电流回路中电感 L 和电容 C 。

实践证明:上述设计原则可用于避雷器电阻片、压敏电阻和 SPD 的冲击电流回路的设计中。

参考文献:

[1] 陈景亮,姚学玲.压敏电阻限制电压测试回路参数的仿真计

4 结语

等离子体的微观模型对于人们深入了解等离子体内部信息有很大帮助,对研究等离子体的宏观过程也有辅助的作用,但长期以来这方面的研究比较零散。集中总结了几种主要的等离子体微观模型,介绍了其理论构架,阐述了在等离子体处于平衡态和不平衡态时模型的变化,对各模型进行了简要的分析比较,并推荐了 Eindhoven 模型作为工程计算中较适用的等离子体微观模型。

参考文献:

[1] 过增元.电弧和热等离子体[M].北京:科学出版社,1986.
 [2] 钱平凯.热力学与统计物理[M].北京:电子工业出版社,1991.
 [3] Gleizes A, Chervy B, Gonzalez J J. Calculation of A Two-temperature Plasma Composition: Bases and Application to SF₆[J]. J Physics D: Applied Physics, 1999(32): 2060-2067.
 [4] Yasunori Tanaka, Yasunobu Yokomizu, Takuji Matsubara, et al. Particle Component of Two-temperature SF₆ Plasma in Pressure Range from 0.1 to 1 Mpa [A]. Proc. of the 12th International Conference on Gas Discharge & Their Applications[C], Greifswald, Volume 2, 1997: 566-569.
 [5] Richley E, Tuma D T. On the Determination of Particle Concentrations in Multitemperature Plasmas [J]. J Applied Physics, 1982, 53(2): 8537-8542.
 [6] Aubreton J, Elchinger M F, Fauchais P. New Method to Calculate Thermodynamic and Transport Properties of A Multitemperature Plasma: Application to N₂ Plasma[J]. Plasma Chemical & Plasma Processing, 1998, 18(1): 1-27
 [7] 赵成大,梁春余.统计热力学导论[M].长春:吉林人民出版社,1983.
 [8] Huber K P, Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure IV [M]. Constant of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold, 1979.
 [9] Aubreton J, Fauchais P. Influence of the Potential Interaction on Transport Properties in Thermal Plasmas: Examples of Application are Made for Ar-H Mixture at Atmospheric Pressure[J]. Rev. Phys. Appl. 1983(18): 51-62.
 [10] André P, Abbaoui M, Lefort A, et al. Numerical Method and Composition in Multi-temperature Plasmas: Application to an Ar-H₂ Mixture[J]. Plasma Chem. Plasma Process. 1996, 16 (3): 379-398.

算[J]. 高电压技术, 2002, 28(12): 11-13.

[2] 陈景亮,姚学玲.冲击电流发生器回路的仿真计算[J]. 陶瓷避雷器, 2003, 3(4): 40-44.
 [3] IEC61643-1. Surge Protective Devices Connected to Low-voltage Power Distribution System Part 1: Performance Requirements and Testing Methods[S]. 1998.
 [4] IEC60-1. High-voltage Test Technique, Part 1: General Test Requirements[S]. 1989.
 [5] IEC60-2. High-voltage Test Technique, Part 1: Measuring System[S]. 1989.