

# 不同电离度下大气等离子体粒子行为的数值模拟<sup>\*</sup>

庞学霞<sup>†</sup> 邓泽超 董丽芳

(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

(2007 年 10 月 8 日收到, 2008 年 4 月 9 日收到修改稿)

利用一个空间零维大气等离子体模型对其中的主要粒子在不同电离度情况下的变化规律进行了研究. 得到放电后不同初始电子密度下的电子寿命, 同时给出了主要带电粒子和中性粒子密度随时间的演化. 结果表明, 电子寿命随时间快速衰减, 电子寿命随电离度的增大而减小. 对一些重要的中性粒子(如 O, N, O<sub>3</sub> 和 NO)随电离度增大的行为进行了分析.

关键词: 电离度, 大气等离子体, 数值模拟

PACC: 5220, 9410F, 5265, 8670G

## 1. 引 言

近 10 年来, 由于成本低廉、使用方便等特点, 大气等离子体在工业、环境科学和国防领域得到了广泛的应用, 有关大气等离子体的研究引起了广泛的关注.

大气等离子体可由介质阻挡放电、电晕放电、微波放电等产生, 它还存在于自然的电离层中. 一般情况下, 能产生大气等离子体的气体放电可分为两类. 一类是在开放大气下产生的放电, 如接近地球表面或较高的高度发生的放电. 另一类是以空气为工作介质, 在封闭容器中的放电. 在开放大气环境下产生的等离子体可应用于人工电离区的产生<sup>[1]</sup>、隐形研究<sup>[2]</sup>、大气污染的监测与治理等领域. 实验室中产生的低气压等离子体也可以用于很多领域, 如除尘、消毒、材料的表面处理.

大气等离子体与大气环境有关, 而大气是一个非常复杂的化学系统, 其主要成分为 78% 的氮气、21% 的氧气、1% 的氩气和其他稀有气体(包括 He, H<sub>2</sub>, Ne, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 等等). 为了解放电以后大气等离子体中气体成分的变化情况, 人们常采用数值模拟手段对以上粒子及相关物理化学反应过程进行分析, 其中以 Vidmar<sup>[2]</sup>的工作最为突出. Vidmar 计算了电子密度在不同高度和不同初始电子密度情

况下的时间演化, 给出了以等离子体寿命作为高度函数的曲线. 欧阳建明等<sup>[3,4]</sup>在此基础上计算了大气和氩气等离子体中电子密度随时间的演化, 给出了一些主要负离子在地面和 60 km 高空的演化曲线. 在这些研究中, 研究者仅仅给出了放电发生以后大气等离子体中带电粒子的变化. 但是, 了解中性粒子的演化行为同样很重要, 所以本文在研究主要带电粒子行为的同时, 对一些中性粒子(如 O, N, O<sub>3</sub> 和 NO 等)的行为进行了分析.

在本文的工作中, 主要研究带电粒子和中性粒子在不同强度的窄脉冲放电过后的时间演化过程, 不同强度的脉冲放电在空气中可以产生不同的电离度. 对大气粒子的物理化学反应从反应开始到 10<sup>3</sup> s 进行了模拟. 大气化学程序已在当前的工作中编译完成, 并给出了低气压下的计算结果.

## 2. 模型和数值模拟

本文采用一个空间零维大气等离子体模型进行数值计算. 该模型包括了主要的物理化学反应, 而忽略了空间过程(如扩散和流动), 作为初始条件, 在中性气体中加入相同数量的电子和正离子, 随即发生的各种物理化学反应使各种粒子产生和消耗, 最终达到一定的平衡状态. 正离子只加入 O<sub>2</sub><sup>+</sup> 和 N<sub>2</sub><sup>+</sup>, 且 O<sub>2</sub><sup>+</sup> 与 N<sub>2</sub><sup>+</sup> 的比例和自然空气中氧气与氮气的比例

<sup>\*</sup> 河北大学自然科学基金(批准号 2006Q08)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: pangxuexia@hbu.edu.cn

相同. 加入的初始电子密度分别为  $10^7, 10^8, 10^9, 10^{10}, 10^{11}, 10^{12}, 10^{13}, 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . 在计算的过程中, 对空气中各种成分的时间演化进行了监控.

本工作分别对初始电子密度  $n_{e0}$  从  $10^7$  到  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  进行了模拟, 其他种类的中性粒子的初始密度可以从一些大气化学文献中查得<sup>[5]</sup>. 本文的模型考虑了 34 种反应物 (其中包括中性粒子、正离子和负离子) 和 145 种反应式. 程序中的速率系数来自于河北大学建立的低温等离子体原子分子反应数据库. 一些反应的速率系数是大气温度  $T_{\text{air}}$  或电子温度  $T_e$  的函数. 大气温度设置为  $253 \text{ K}$ <sup>[5]</sup>, 电子温度为  $2 \text{ eV}$  或  $23200 \text{ K}$ . 条件相当于隐形研究中  $60 \text{ km}$  高度的环境. 中性粒子的初始密度如下  $[O] = 1.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[O_2] = 1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[O_3] = 1.75 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[N] = 1.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ ,  $[N_2] = 5.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[NO] = 6.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ ,  $[NO_2] = 4.6 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ ,  $[CO_2] = 2.34 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[H_2O] = 3.528 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[H] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-3}$ ,  $[H_2] = 3.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ,  $[OH] = 8.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ,  $[He] = 3.773 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ .

采用四阶的龙格-库塔方法<sup>[6]</sup>来求解常系数非线性微分方程组. 反应速率方程如下<sup>[3,4]</sup>:

$$\frac{dy_i}{dt} = f_i(y_1, y_2, \dots, y_i) \quad (i = 1, 2, \dots, 34), \quad (1)$$

$$f_i = \sum_{l \geq j}^{34} n_{jl} k_{jl} y_j y_l + \sum_{m \geq l \geq j}^{34} n_{jlm} k_{jlm} y_j y_l y_m, \quad (2)$$

其中  $y_j$  表示第  $j$  种粒子的密度,  $f_i$  是与速率系数有关的粒子反应函数,  $k_{jl}$  和  $k_{jlm}$  分别是两体和三体反应的速率系数,  $n_{jl}$  和  $n_{jlm}$  是第  $i$  种粒子在每个反应中产生和消耗的整数系数, 当反应中生成  $i$  成分时取正值, 消耗  $i$  成分时取负值.

### 3. 模拟结果和讨论

数值模拟中得到了各种粒子的密度随时间的演化, 下面给出一些带电粒子和中性粒子的变化曲线.

电子是大气等离子体中最活跃的成分. 在某些应用中总希望得到较长的电子寿命, 如隐形研究中, 电子起到了吸收或反射电磁波的作用. 图 1 给出了不同电离度下电子密度随时间的演化, 初始电子密度  $n_{e0}$  分别为  $10^7, 10^8, 10^9, 10^{10}, 10^{11}, 10^{12}, 10^{13}, 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . 从图 1 可以看出, 电子密度随时间快速衰减.

假设电子密度遵从  $e$  指数衰减规律, 则有下列

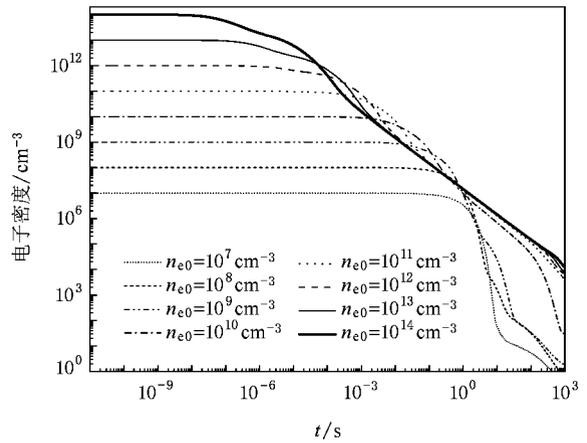


图 1 不同电离度下电子密度随时间的演化

关系:

$$n_e = n_{e0} e^{-t/\tau}, \quad (3)$$

其中  $\tau$  是电子寿命, 一般情况下可以引进

$$n_e = n_{e0}/e. \quad (4)$$

$n_e$  由计算得到的实际曲线得出,  $n_e$  对应的时间定义为电子寿命. 由此得到的电子寿命与初始电子密度之间的关系如图 2 所示. 电子寿命随着初始电子密度的增大而减小, 这与文献 2 的结论一致. 但是, 对于每一个电离度, 本文得到的电子寿命总是比文献 2 得到的电子寿命大 1 个数量级, 这可能是因为采用了与文献 2 不同的模型造成的. 从图 2 可以看出, 电子密度增加了 7 个数量级, 其寿命下降了 7 个数量级, 大致相当于  $\tau \propto 1/n_e$ , 这与二体碰撞模型一致. 但从图 1 可以看出, 对于给定的电离度, 电子密度的衰减并不完全符合  $e$  指数变化规律. 因此, 电子产生后随时间的变化规律不能简单由寿命决定.

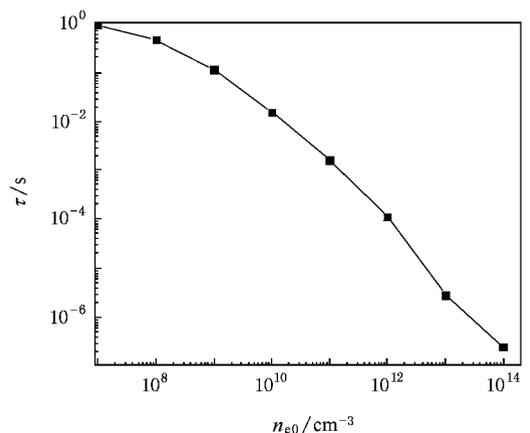


图 2 电子寿命与初始电子密度的关系

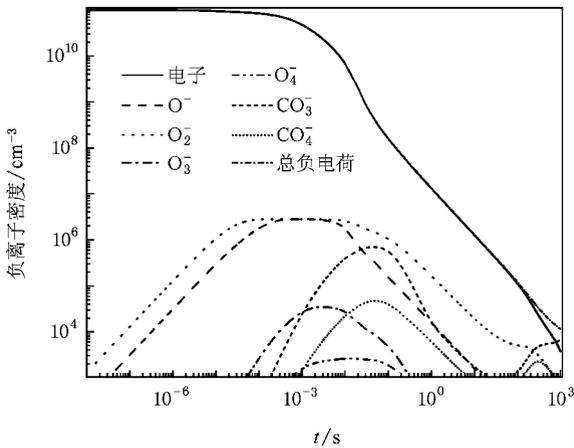
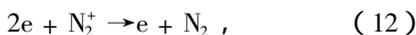
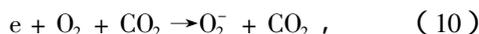
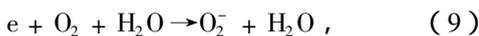
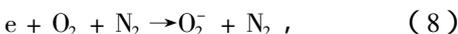
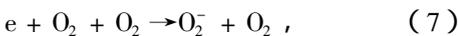
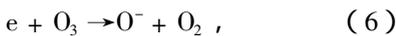
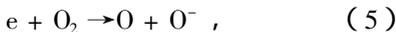


图3 初始电子密度为  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  时主要负离子密度随时间的演化

图3给出了初始电子密度为  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  时主要负离子密度随时间的演化情况. 在一个放电脉冲过后产生的大气等离子体中, 电子是主要的负电粒子, 它将很快与中性氧分子碰撞并被附着, 产生  $\text{O}^-$  和  $\text{O}_2^-$ , 继而产生其他负离子. 从图3可以看出, 在长达  $100 \text{ s}$  时间内, 电子密度比其他的负离子或它们的总密度都要大若干个数量级; 在其他负离子中,  $\text{O}^-$  和  $\text{O}_2^-$  是  $60 \text{ km}$  高度的主要成分, 它们的密度在  $10^{-5}$ — $10^{-2} \text{ s}$  达到极大值, 约为  $10^6$ — $10^7 \text{ cm}^{-3}$ . 较重的负离子 ( $\text{CO}_3^-$  和  $\text{CO}_4^-$ ) 和其他负离子在  $10^{-2}$ — $10^{-1} \text{ s}$  时达到极大值. 从密度演化规律上看,  $\text{O}^-$  和  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^-$  和  $\text{CO}_4^-$  的变化趋势很相近. 占统治地位的负电粒子在进化顺序上为电子、 $\text{CO}_3^-$ , 但  $\text{CO}_3^-$  的最高密度比电子小4个数量级.

下面列出主要的电子消耗反应:



反应式(5)–(15)的反应速率系数依次为  $k_5 = 1.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_6 = 9.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,

$k_7 = 1.8 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_8 = 1.0 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_9 = 1.4 \times 10^{-29} \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{10} = 3.3 \times 10^{-30} \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{11} = 1.0 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{12} = 2.2 \times 10^{-28} \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{13} = 1.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{14} = 2.2 \times 10^{-28} \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{15} = 1.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . 由反应式(5)–(15)可知, 一部分的负电荷由电子转移到了  $\text{O}^-$ , 另一部分负电荷转移到了  $\text{O}_2^-$ , 其余的被  $\text{O}_2^+$  和  $\text{N}_2^+$  中和. 在反应初期, 电子在  $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$ , 特别是  $\text{O}_2$  上的附着反应是主要的, 又由于  $\text{O}^-$  和  $\text{O}_2^-$  的初始密度很小, 尽管它们的消耗速率系数要比产生速率系数大若干个数量级, 其消耗依然很微弱. 因此, 在反应初级阶段  $\text{O}^-$  和  $\text{O}_2^-$  的密度会快速增长. 当其消耗与产生平衡时, 有一个峰值出现. 随着电子密度的迅速衰减,  $\text{O}^-$  和  $\text{O}_2^-$  的产生小于消耗, 它们的密度又呈现出衰减趋势.

图4给出了当负电荷从电子转移到  $\text{O}^-$  和  $\text{O}_2^-$  之后主要的负离子进化行为.

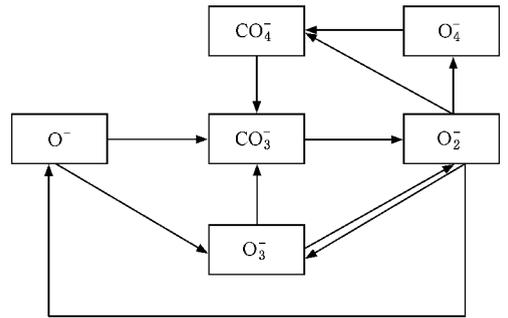
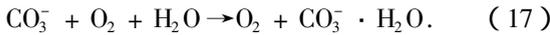
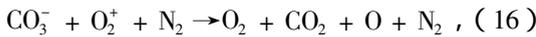


图4 主要的负离子进化图

图4表明  $\text{O}^-$  和  $\text{O}_2^-$  的密度在形成峰值过后迅速减小, 这将造成  $\text{CO}_3^-$  和  $\text{CO}_4^-$  的密度快速增大. 同时, 因为负电荷从  $\text{CO}_4^-$  单方向转移到  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^-$  的密度明显比  $\text{CO}_4^-$  的密度大, 由于反应时间的延迟造成了  $\text{CO}_3^-$  密度出现第二次增长. 同样原因,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$  和  $\text{CO}_4^-$  的密度也可能存在第二次增长. 但是,  $\text{O}^-$  和  $\text{O}_2^-$  密度的演化还与电子密度有关, 所以  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^-$  和  $\text{CO}_4^-$  的密度是否都形成了第二次增长应看电离度的大小, 在此不做深入讨论.

图5给出了不同电离度下  $\text{CO}_3^-$  密度随时间的演化. 从图5可以看出, 在  $\text{O}^-$  的影响下  $\text{CO}_3^-$  的密度先增大, 达到峰值后再减小. 当  $n_{e0} < 10^9 \text{ cm}^{-3}$  时,  $\text{CO}_3^-$  密度峰值随初始电子密度的增大而增大, 且峰

值出现的时刻随初始电子密度的增大而提前。 $\text{CO}_3^-$  的主要消耗反应为



反应式(16)(17)的反应速率系数依次为  $k_{16} = 1.0 \times 10^{-25} \times \left(\frac{300}{T_{\text{air}}}\right)^{2.5} \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_{17} = 1.0 \times 10^{-28} \times \left(\frac{300}{T_{\text{air}}}\right)^{2.5} \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . 由于消耗反应((16)和(17)式)当初始电子密度  $n_{e0} > 10^9 \text{ cm}^{-3}$  时, $\text{CO}_3^-$  密度在第一个峰值消减下去之后又出现了第二个峰值.

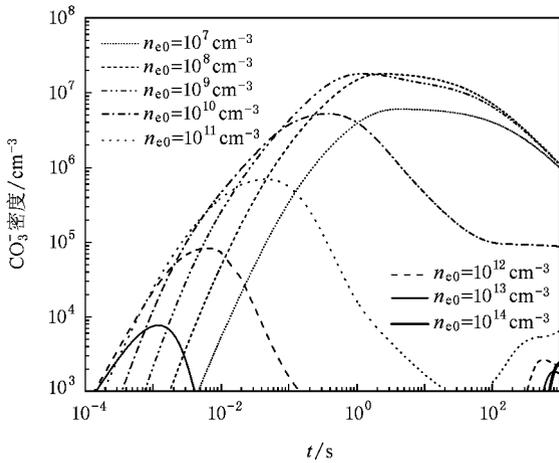


图5 不同电离度下  $\text{CO}_3^-$  密度随时间的演化

正离子密度的时间演化要比负离子复杂. 放电脉冲过后会产生大量的  $\text{N}_2^+$  和  $\text{O}_2^+$ , 这些正电荷通过复杂的物理化学反应传递给其他粒子. 图6给出了初始电子密度为  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  时主要正离子密度随时间的演化情况. 从图6可以看出, 主要的正离子进化顺序为  $\text{N}_2^+ \rightarrow \text{O}_2^+ \rightarrow \text{NO}^+$ . 当  $t < 5 \times 10^{-6} \text{ s}$  时,  $\text{N}_2^+$  在正离子中的密度最大. 在  $5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-2} \text{ s}$  之间时,  $\text{O}_2^+$  的密度最大. 约在  $2 \times 10^{-2} \text{ s}$  时,  $\text{NO}^+$  的密度增长到最大值( $10^9 \text{ cm}^{-3}$  左右), 并且开始成为主要的正离子.  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$  的密度均小于  $10^3 \text{ cm}^{-3}$ .

$\text{N}_2^+$  是反应初期最多的正离子, 大量的正电荷将从  $\text{N}_2^+$  转移到  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{N}_4^+$  和  $\text{NO}^+$  如下列反应:

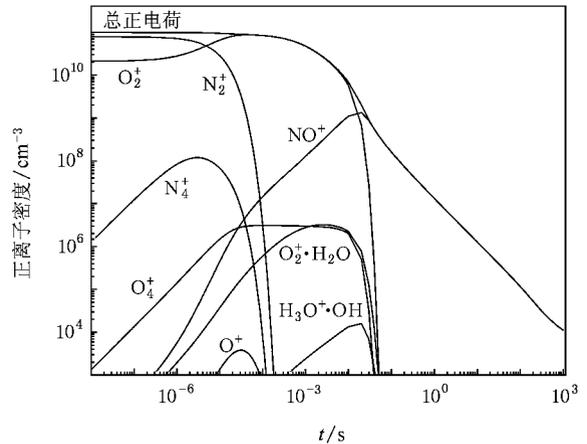
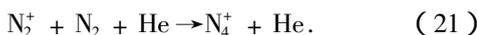
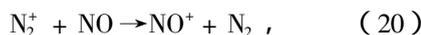
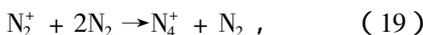


图6 初始电子密度为  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  时主要正离子密度随时间的演化

反应式(18)–(21)的反应速率系数依次为  $k_{18} = 6.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_{19} = 5.0 \times 10^{-29} \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_{20} = 4.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_{21} = 5.0 \times 10^{-29} \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . 较少的正电荷从  $\text{N}_2^+$  转移到  $\text{O}^+$ , 其余的正电荷在反应过程中被电子和  $\text{O}_2^-$  中和, 如反应式(12)和(13). 因此,  $\text{N}_2^+$  的密度随时间快速衰减, 由于电子消耗反应((12)式), 电离度越大,  $\text{N}_2^+$  的密度衰减得越快.

在反应初期,  $\text{O}_2^+$  的密度仅比  $\text{N}_2^+$  的密度小, 因为转移反应((18)式),  $\text{O}_2^+$  密度随时间的演化是先增长再减小.  $\text{O}_2^+$  所携带的正电荷大部分转移给了  $\text{O}_4^+$ ,  $\text{O}_2^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NO}^+$ , 其余的正电荷被  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_3^-$ ,  $\text{O}_4^-$ ,  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{CO}_4^-$  和  $\text{O}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  以及电子和  $\text{O}_2^-$  中和, 因此,  $\text{O}_2^+$  的密度也快速衰减. 同样, 由于电子消耗反应((14)式),  $\text{O}_2^+$  的密度随着电离度的增大衰减速率变快. 但是, 反应式(18)决定了  $\text{N}_2^+$  的密度比  $\text{O}_2^+$  的密度在相同条件下衰减得更快, 如图6所示.

氧原子与  $\text{N}_2^+$  碰撞, 或氮原子与  $\text{O}_2^+$  碰撞, 或两个  $\text{N}_2$  与  $\text{O}^+$  碰撞均能生成  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}^+$  的密度也很大. 本文的模型中,  $\text{NO}^+$  可被电子和其他负离子中和, 且  $\text{NO}$  是主要的生成物. 电子在反应初期是主要的反应物, 当电子密度迅速衰减下去后, 其他负离子(如  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_3^-$ ,  $\text{O}_4^-$ ,  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{CO}_4^-$ ,  $\text{O}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ )是反应过程中的主要成分. 图7给出了不同电离度下  $\text{NO}^+$  密度随时间的演化情况. 一个放电脉冲过后, 因为电子消耗反应中((5)(13)和(15)式)有大量氧原子和氮原子生成,  $\text{NO}^+$  的密度快

速增长,又因为继而产生负离子的中和作用, $\text{NO}^+$ 的密度迅速衰减。 $\text{NO}^+$ 的最大密度随着初始电子密度的增大而增大,且 $\text{NO}^+$ 密度达到峰值的时刻随着初始电子密度的增大而提前。

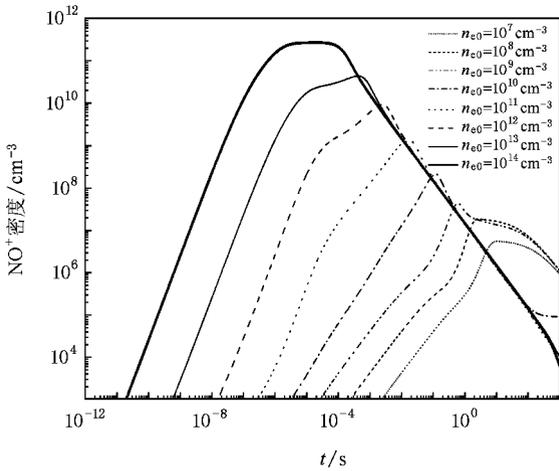


图7 不同电离度下 $\text{NO}^+$ 密度随时间的演化

反应式(5)(13)和(15)表明,在反应初期有大量的氮原子和氧原子产生,这两种粒子对于其他的反应很重要。氧原子是产生臭氧的重要反应物,它强烈地影响 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}^+$ 和 $\text{H}$ 的生成以及 $\text{NO}$ 和 $\text{NO}_2$ 之间的转换。氮原子是消耗臭氧的重要反应物,也是产生 $\text{NO}^+$ 、 $\text{NO}$ 和 $\text{NO}_2$ 的重要反应物。不同电离度下的氧原子密度和氮原子密度随时间的演化情况分别示于图8和图9中。

从图8和图9可以看出,在反应初期,氧原子和氮原子的密度增长很快,但是氧原子的密度增长相对较快。当 $n_{e0} > 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 时,因为 $\text{O}_2^+$ 和 $\text{N}_2^+$ 密度的快速增长影响了氧原子和氮原子的生成。另外,氧原子的产生几乎与其消耗相近,从而氧原子密度在最大值附近随时间演化形成的曲线平台变宽。同样的原因,当 $n_{e0} > 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 时氮原子密度在最大值附近随时间演化形成的曲线平台也开始变宽。但是与氧原子密度相比较,氮原子密度最大值附近的时间演化曲线平台宽度稍窄。因此,较高的电离度适合产生高密度的氧原子和氮原子。

在电子、 $\text{N}$ 和 $\text{NO}$ 的相互作用下,臭氧的密度持续减小,如图10所示。 $\text{NO}$ 是 $\text{N}$ 和臭氧反应的主要生成物,也是消耗臭氧的另一主要反应物。臭氧密度的时间演化线型可以分为三类。当 $n_{e0} = 10^7, 10^8, 10^9 \text{ cm}^{-3}$ 时为第一类,臭氧密度的减小近似地呈线性。

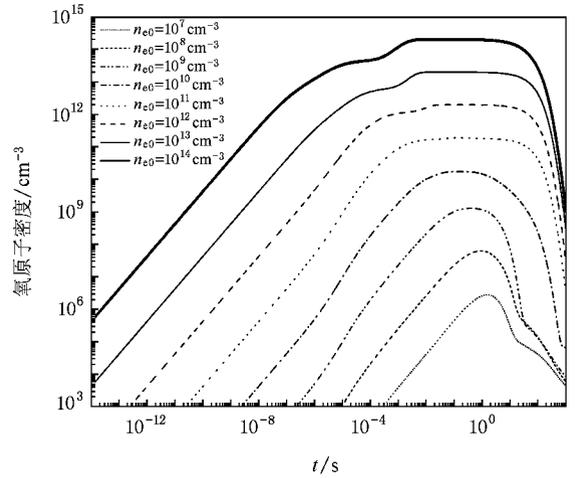


图8 不同电离度下氧原子密度随时间的演化

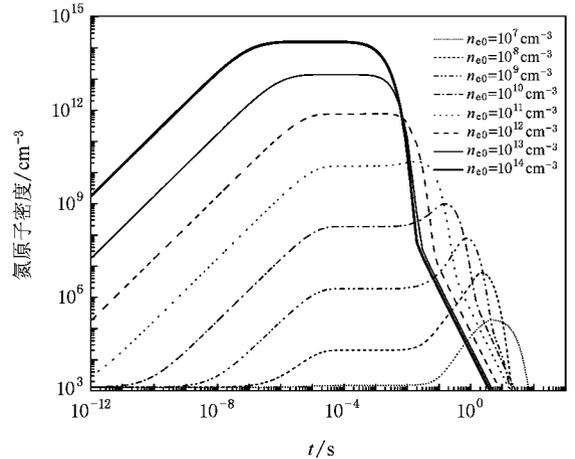


图9 不同电离度下氮原子密度随时间的演化

此时,电子寿命较长,消耗臭氧主要靠电子和随后所生成的 $\text{N}$ 和 $\text{NO}$ ,虽然此时 $\text{N}$ 和 $\text{NO}$ 的最大密度很小,但是从时间上看电子迅速衰减之后 $\text{N}$ 和 $\text{NO}$ 的密度开始快速增长,替代了电子对臭氧的消耗作用。当 $\text{N}$ 和 $\text{NO}$ 的最大密度随着电离度的增大而增大时,臭氧密度的衰减率增大。当 $n_{e0} = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 时为第二类,臭氧密度随时间的演化可以分为两个阶段。第一阶段从反应开始到1s左右,此阶段臭氧密度急剧下降,演化基本呈线性;第二阶段从1到1000s,此阶段臭氧密度衰减遵从 $e$ 指数的二阶(即 $N = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$ )衰减规律(主要参数见表1),且可以粗略认为,200s以后臭氧密度呈线性变化。当 $n_{e0} = 10^{11}, 10^{12}, 10^{13}, 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 时为第三类,臭氧密度随时间的演化可以分为四段,在此称之为A段、B段、C段和D段,并以 $n_{e0} = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 为例标注在图

10 的曲线上. 在 *A* 段和 *C* 段, 臭氧密度呈线性衰减且衰减速率比较小, 然而在 *B* 段和 *D* 段, 臭氧密度迅速减小. *A* 段、*B* 段和 *D* 段的形成原因是不难理解的, 但是 *C* 段的变化有些令人惊讶. 在 *C* 段, 不同电离度的臭氧密度先后达到一个相近的值. 对  $3 \times 10^{-3}$ —200 s 时间段进行放大的结果示于图 11. 从图 11 可以看出, 在此时间段不同电离度的臭氧密度的范围约为  $3.8 \times 10^8$ — $4.1 \times 10^8$   $\text{cm}^{-3}$ , 如此接近的数值在较大跨度的坐标系下(如图 10)不易分辨.

表 1 拟合函数  $N = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$  中的参数取值及误差

参数	$A_1/\text{cm}^{-3}$	$\tau_1/\text{s}$	$A_2/\text{cm}^{-3}$	$\tau_2/\text{s}$
取值	$1.15949 \times 10^{10}$	6.13726	$1.49271 \times 10^9$	127.88619
误差	$7.36439 \times 10^6$	0.00568	$1.73371 \times 10^6$	0.17264

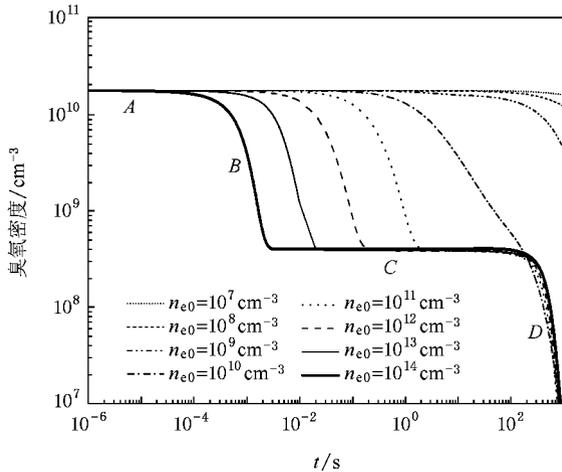


图 10 不同电离度下的臭氧密度随时间的演化

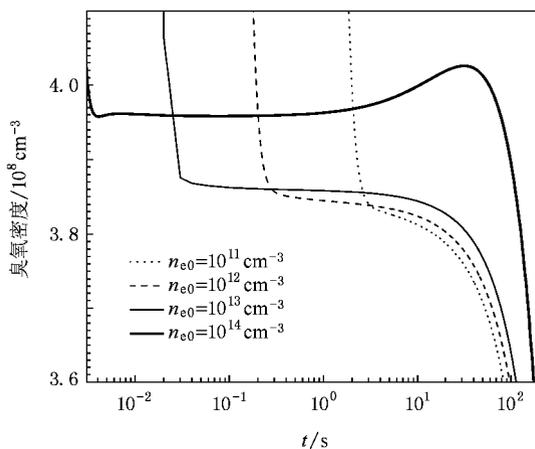


图 11  $n_{e0} = 10^{11}, 10^{12}, 10^{13}, 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  时臭氧密度在  $3 \times 10^{-3}$ —200 s 随时间的演化

为了寻找图 10 中 *C* 段形成的原因, 对所有臭氧的消耗和产生反应在  $t = 20$  s 时进行分析. 主要的臭氧消耗和产生反应如下:

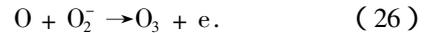
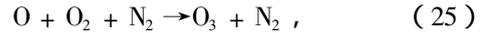
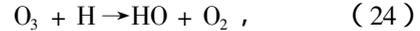
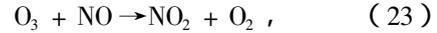


表 2 列出了  $n_{e0} = 10^{11}, 10^{12}, 10^{13}, 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  时主要的臭氧消耗和产生反应在  $t = 20$  s 时的贡献值, 结果表明: 此时臭氧的主要消耗反应是(22)(23)和(24)式, 即主要消耗臭氧的反应物为 O, NO 和 H. 臭氧的主要生成反应是(25)和(26)式, 即主要生成臭氧的反应物为 O,  $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$ . 可见反应式(22)和(25)对臭氧的消耗与产生起决定作用. 在 *C* 段, O, NO,  $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$  密度接近最大值, 且其演化占用的时间跨度比较大, 因此反应式(22)和(25)中各种反应物对臭氧的消耗与产生的影响比较稳定. 从表 2 中还可以看出, 臭氧的产生与消耗很接近, 这就造成了 *C* 段臭氧密度的时间演化曲线很平稳(图 10). 另一方面, 电离度的大小对  $\text{O}_2$  密度和  $\text{N}_2$  密度的时间演化影响不大, 对于不同的电离度, 其密度基本上在同一数量级上变化(均为  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\text{O}_2$  的密度为  $1.5 \times 10^{15}$ — $1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\text{N}_2$  的密度为  $5.7 \times 10^{15}$ — $5.855 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ). 在此, 可以粗略认为

$$n_{\text{O}_2}^\alpha \approx n_{\text{O}_2}^{\alpha'},$$

$$n_{\text{N}_2}^\alpha \approx n_{\text{N}_2}^{\alpha'},$$

其中  $\alpha, \alpha'$  为电离度. 由反应式(22)和(25)可以计算臭氧的净产量

$$k_{25} n_{\text{O}}^\alpha n_{\text{O}_2}^\alpha n_{\text{N}_2}^\alpha - k_{22} n_{\text{O}}^\alpha n_{\text{O}_3}^\alpha \approx 0,$$

$$k_{25} n_{\text{O}}^{\alpha'} n_{\text{O}_2}^{\alpha'} n_{\text{N}_2}^{\alpha'} - k_{22} n_{\text{O}}^{\alpha'} n_{\text{O}_3}^{\alpha'} \approx 0,$$

式中  $k_{22}$  和  $k_{25}$  分别为反应式(22)和(25)的反应速率系数. 由此可得

$$\frac{n_{\text{O}_3}^\alpha}{n_{\text{O}_3}^{\alpha'}} \approx 1.$$

造成 *C* 段不同电离度的臭氧密度近似相等.

从以上所述可知, 在某些条件下臭氧的产生率只与电子密度有很弱的依赖关系.

表 2  $n_{e0} = 10^{11}, 10^{12}, 10^{13}, 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  时主要的臭氧消耗和产生反应在  $t = 20 \text{ s}$  时的贡献值(单位为  $\text{cm}^{-3}$ )

$n_{e0}/\text{cm}^{-3}$	$10^{11}$	$10^{12}$	$10^{13}$	$10^{14}$
$\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$	-9674.525	-10544.95	-1054421	-933522.7
$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	-82.25571	-43.17344	-1380.166	-215.6091
$\text{O}_3 + \text{H} \rightarrow \text{HO} + \text{O}_2$	-95.28680	-102.1213	-10289.25	-9856.278
$\text{O} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{N}_2$	9844.812	10689.42	1066082	943594.0
$\text{O} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_3 + \text{e}$	4.789324	0.6075672	6.258734	0.6633891
合 计	-2.466186	-0.2171728	-2.157266	0.07628910

## 4. 结 论

大气的成分很复杂,研究大气化学反应过程对大气污染的监测与治理、低压大气等离子体技术等领域都有实际意义.本文利用一个空间零维大气等离子体模型模拟了低气压下的大气化学反应过程,给出了主要的带电粒子和中性粒子成分密度的时间演化情况.研究表明:在低气压下,电子寿命随着电离度的增大而减小,占统治地位的负电粒子的进化顺序为电子、 $\text{CO}_3^-$ ,但  $\text{CO}_3^-$  的密度要比电子密度小

得多.正离子密度的时间演化在较长的反应时间内形成了复杂的正电荷背景,在时间顺序上占主要地位的正离子是  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{O}_2^+$  和  $\text{NO}^+$ .氧原子和氮原子是产生和消耗  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}^+$  和  $\text{NO}_2$  等的主要反应物.氧原子密度和氮原子密度在最大值附近时,时间演化曲线平台宽度随着电离度的增大而变大. $\text{NO}^+$  的最大密度随着电离度的增大而增大,在最大值附近时密度的时间演化曲线平台宽度也随着电离度的增大而变大.臭氧的密度随着电离度的增大而减小,过高的电子密度不利于臭氧的合成.

- [1] Gurevich V A, Borisov D N, Milikh M G 1997 *Physics of Microwave Discharges: Artificially Ionized Regions in the Atmosphere* (Netherlands: Gordon and Breach)
- [2] Vidmar R J 1990 *Plasma Cloaking: Air Chemistry Broadband Absorption, and Plasma Generation* (Washington: Bolling AFB)
- [3] Ouyang J M, Guo W, Wang L, Shao F Q 2004 *Chin. Phys.* **13** 2174

- [4] Ouyang J M, Guo W, Wang L, Shao F Q 2005 *Chin. Phys.* **14** 154
- [5] Heicklen J 1976 *Atmospheric Chemistry* (New York: Academic Press)
- [6] Zhang Y H, Xi M C, Chen C S 2000 *Numerical Method and Algorithm* (Beijing: Science Press) p153 (in Chinese)[张韵华、奚梅成、陈长松 2000 数值计算方法和算法(北京:科学出版社)第 153 页]

# Numerical simulation of particle species behavior in atmosphere plasmas with different ionization degree<sup>\*</sup>

Pang Xue-Xia<sup>†</sup> Deng Ze-Chao Dong Li-Fang

( *College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China* )

( Received 8 October 2007 ; revised manuscript received 9 April 2008 )

## Abstract

A zero-dimensional model is used for studying the behavior of main particle species in atmosphere plasmas with different ionization degrees. The electron lifetimes are obtained for different initial density in an afterglow plasma, and the temporal evolutions of the main charged and neutral species are presented. The results show that the electron number density decays fast, and the lifetimes decrease with ionization degree increasing. Some important neutral species such as O, N, O<sub>3</sub> and NO are also analyzed with ionization degree increasing.

**Keywords** : ionization degree, atmosphere plasma, numerical simulation

**PACC** : 5220, 9410F, 5265, 8670G

---

<sup>\*</sup> Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei University, China ( Grant No. 2006Q08 ).

<sup>†</sup> E-mail : pangxuexia@hbu.edu.cn