

一维大气等离子体化学过程数值模拟

欧阳建明^{1)†} 邵福球¹⁾ 王 龙²⁾ 房同珍²⁾ 刘建全¹⁾

1) 国防科学技术大学理学院, 长沙 410073)

2) 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2005 年 6 月 22 日收到, 2006 年 3 月 20 日收到修改稿)

用数值模拟方法研究了低空及高空环境下, 大气等离子体的化学反应及一维扩散过程. 推导了三组分(电子和正负离子)的双极扩散公式, 观察了扩散过程中不同组分的空间分离, 以及扩散和化学反应对电子数密度演化的贡献.

关键词: 大气等离子体, 化学过程, 数值模拟

PACC: 9410F, 5265

1. 引言

近年来, 大气等离子体得到迅速的发展. 大气等离子体的产生不需要真空设备, 成本低廉使用方便. 大气环境下产生的等离子体一般为冷等离子体, 电子温度较高, 而整体温度较低. 近年来发展了微波等离子体、射频等离子体枪、介质阻挡放电、沿面放电等技术, 广泛用于化工、材料、医疗、国防等领域.

大气是一个非常复杂的介质, 主要成分为约 78% 的氮, 21% 的氧和约 1% 的氩, 还有少量的二氧化碳和一定量的水. 此外还含有许多种的化合物, 在高空还可能有一定量的离子和电子.

等离子体在大气中产生以后会与大气成分发生复杂的物理化学反应. 属于物理过程的有激发、电离、复合、分解、电荷交换等. 属于化学过程的有各种氧化还原反应. 还可能产生各种分子团簇. 这样的物理化学反应使气体的演化和成分更为复杂. 大气等离子体区别于一般实验室等离子体的一个主要特征是负离子的形成. 在大气环境下, 电子一旦产生, 就很快通过两体或三体反应附着在氧分子上形成负离子. 当然负氧离子还通过各种反应生成其他种类的负离子. 所以大气等离子体的负电载体中负离子占了很大比例^[1].

等离子体在大气中除了上述的物理化学反应之外, 还会发生扩散和漂移等空间过程, 这些过程也可

能对其中的大气化学过程产生一定影响. 本文在零维大气等离子体物理化学过程模拟模型^[1,2]的基础上, 综合考虑了一维扩散以及电场漂移等空间过程, 分别对低空和高空一维大气等离子体中的物理化学过程进行数值模拟与分析. 跟踪各种成分粒子数密度随时间和空间的变化, 得到粒子, 特别是带电粒子, 数密度随时间的演化规律以及随空间的分布规律. 观察到扩散过程中不同组分的空间分离, 分析扩散和化学反应对电子数密度演化的贡献. 结果对应用于等离子体隐身的大气等离子体的理论研究和实际应用都具有重要意义.

2. 理论基础及模型

我们的模型是一个一维模型, 在零维模型^[1,2]的基础上加入扩散和漂移等空间过程. 假设在本底空气中产生一定数密度的等离子体, 初始时刻电子为主要带负电粒子, O_2^+ 和 N_2^+ 为主要带正电粒子, 正负电荷相同. 各种离子之间发生复杂的物理化学过程, 各粒子本身也发生扩散作用, 由于正负粒子的扩散系数不同, 因此带电粒子还会产生电场, 发生漂移.

2.1. 物理化学模型

模型中的粒子成分和化学反应式基于零维模型^[1]. 模型中考虑了 34 种反应物(如表 1), 其中含有中性粒子, 带正电粒子(正离子、水合正离子),

† E-mail: oyjmoyjm@sohu.com

带负电粒子(电子、负离子、水合负离子);共计 145 个化学反应式,主要由文献中查得^[3-5]。

表 1 主要反应物列表

中性粒子	带正电粒子	带负电粒子
O, O ₂ , O ₃ , N, N ₂ , NO, NO ₂ , CO ₂ , H ₂ O, H, H ₂ , OH, He	O ⁺ , O ₂ ⁺ , O ₄ ⁺ , N ₂ ⁺ , N ₄ ⁺ , NO ⁺ , H ₂ O ⁺ , H ₃ O ⁺ , O ₂ ⁺ ·H ₂ O, H ₃ O ⁺ ·OH, H ₃ O ⁺ ·H ₂ O	e ⁻ , O ₂ ⁻ , O ₃ ⁻ , O ₄ ⁻ , CO ₃ ⁻ , CO ₄ ⁻ , O ₂ ⁻ ·H ₂ O, CO ₃ ⁻ ·H ₂ O, CO ₄ ⁻ ·H ₂ O

模型中所考虑的方程组如下:

$$\frac{dy_i}{dt} = B_{i1} + B_{i2} \quad i = 1, 2, \dots, 34, \quad (1)$$

其中 B_{i1} 为粒子间的反应项^[3]; B_{i2} 为粒子本身的扩散和漂移项。

$$B_{i1} = y_i \sum_{j=1}^{34} n_{ij} k_{ij} y_j + y_i \sum_{m=1}^{34} \sum_{j=1}^{34} n_{ijm} k_{ijm} y_j y_m, \quad (2)$$

其中 y_i 为第 i 成分的数密度; k_{ij} 为第 i 种成分和第 j 种成分的反应数率, j 的取值与具体的反应相关^[1]; n_{ij} 是一个系数, 当反应生成 i 成分时取 1, 消耗 i 成分时取 -1。(2)式前一项表示二体反应, 后一项表示三体反应。

我们的扩散模型假设为简化的一维平面扩散模型, 如图 1 所示, 在平板处产生一定数密度的等离子体, 各成分(主要是带电成分)一致向 x 方向扩散。对于某些应用, 例如等离子体隐身, 平板处假设为机体, 平板以外为本底大气。

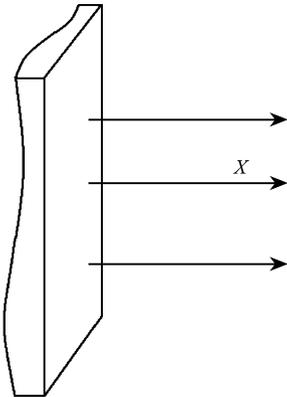


图 1 一维平面扩散模型示意图

由于我们所考虑的成分中有正离子、负离子和电子三类带电粒子, 其中各种离子的扩散系数基本相同, 电子由于较轻, 扩散较快。两体的双极扩散公式不再适用, 必须采用三组分的双极扩散公式。

2.2. 三组分的双极扩散公式

我们的模型中考虑的带电粒子都是带一个电荷

的粒子。粒子的扩散速率是与质量相关的, 模型中考虑的主要离子质量相差不超过一个量级, 因此离子的扩散速率相近, 从而可以将所有正离子和所有负离子各视为一体, 一同扩散。加上电子, 其扩散即为三组分的双极扩散。

一般扩散方程可表述如下^[6]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma_i = 0, \quad (3)$$

Γ_i 为第 i 种粒子的通量, $\nabla \cdot \Gamma_i$ 即为(1)式中的 B_{i2} :

$$\Gamma_i = \pm \mu_i n E - D_i \nabla n, \quad (4)$$

其中 D_i 为第 i 种粒子的扩散系数; μ_i 为第 i 种粒子的迁移率。二者由爱因斯坦关系相联系, 即

$$\mu = |q| D / kT. \quad (5)$$

双极扩散中假设

$$\Gamma_+ = \Gamma_- + \Gamma_e, \quad (6)$$

$$n_+ = n_- + n_e, \quad (7)$$

其中 Γ_+ 为正离子通量; Γ_- 为负离子通量; Γ_e 为电子通量。 n_+ 为总的正离子数密度; n_- 为总的负离子数密度; n_e 为电子数密度。

由(4)式和(6)(7)式可得到 E 的表达式

$$E = \frac{(D_+ - D_e)}{2\mu_+ n_- + (\mu_e + \mu_+) n_e} \nabla n_e, \quad (8)$$

其中 D_+ 和 μ_+ 为离子的扩散系数和迁移率; D_e 和 μ_e 为电子的扩散系数和迁移率。由于 $D_+ \ll D_e$, $\mu_+ \ll \mu_e$, 上式可简化为

$$E = - \frac{D_e}{2\mu_+ n_- + \mu_e n_e} \nabla n_e. \quad (9)$$

将所求电场代入通量公式即可求得各带电粒子通量

$$\Gamma_e = - \mu_e n_e \frac{D_e}{2\mu_+ n_- + \mu_e n_e} \nabla n_e - D_e \nabla n_e, \quad (10)$$

$$\Gamma_{i+} = \mu_+ n_i \frac{D_e}{2\mu_+ n_- + \mu_e n_e} \nabla n_e - D_+ \nabla n_i, \quad (11)$$

$$\Gamma_{i-} = - \mu_- n_i \frac{D_e}{2\mu_+ n_- + \mu_e n_e} \nabla n_e - D_- \nabla n_i. \quad (12)$$

我们的初始条件中给出了电子和离子的温度, 由(5)式可将以上方程组化为

$$\Gamma_e = -D_e T_i n_e \frac{D_e}{2D_+ T_e n_- + D_e T_+ n_e} \nabla n_e - D_e \nabla n_e, \quad (13)$$

$$\Gamma_{i+} = D_+ T_e n_i \frac{D_e}{2D_+ T_e n_- + D_e T_+ n_e} \nabla n_e - D_+ \nabla n_i, \quad (14)$$

$$\Gamma_{i-} = -D_+ T_e n_i \frac{D_e}{2D_+ T_e n_- + D_e T_+ n_e} \nabla n_e - D_+ \nabla n_i. \quad (15)$$

$\nabla \cdot \Gamma_i$ 即为(1)式中的 B_{i2} , 结合(1)(2)式即可得到所要模拟的方程组.

3. 结果与分析

3.1. 模拟条件

由于我们的模拟模型中含有 34 种成分和 145 个反应方程式, 有些成分反应项非常复杂, 可能包含有近百项, 因此隐式的差分方法较难实现. 我们用 FTCS 网格差分方法^[7]对方程组进行数值模拟, 并对精度和稳定性加以控制.

模拟分为低空与高空两部分, 其中低空模拟中选取地面附近为模拟环境, 压强为 10^5 Pa, 大气温度为 291K^[4]; 高空模拟选取 60km 高空作为模拟环境, 压强 20Pa, 大气温度 253K^[4]; 电子温度均为 2eV, 约合 23200K, 离子温度 500K. 地面模拟空间步长为 0.02cm, 高空模拟为 0.1cm. 高空模拟中, 电子扩散系数为 1.76×10^7 cm²/s^[8], 等离子体中各种离子扩散系数相差不大, 设为 300 cm²/s; 为便于分析, 低空模拟取相同值, 比实际值大.

选取 100 个网格进行模拟, 初始时刻在第一个空间格点上产生有一定数密度的等离子体. 低空(地面附近, 压强 10^5 Pa)模拟中加入 1×10^{13} cm⁻³ 的正负电荷, 负电荷为电子, 正电荷为 O_2^+ 和 N_2^+ , 其中 O_2^+ 数密度为 2.1×10^{12} cm⁻³, N_2^+ 为 7.9×10^{12} cm⁻³, 比例与空气中氧气分子与氮气分子的比例相当. 高空(60km, 压强 20Pa)模拟中, 电子数密度为 1×10^{12} cm⁻³, O_2^+ 为 2.1×10^{11} cm⁻³, N_2^+ 为 7.9×10^{11} cm⁻³. 空间第一点其他粒子初始数密度与空间其他点的粒子初始数密度与本底空气相同^[4,5]. 通过数值模拟, 跟踪各种粒子, 特别是带电粒子随时间和空间的演化规律.

3.2. 模拟结果与分析

图 2 给出了地面附近零维(反应)和一维等离子体中电子数密度随时间的演化图, 初始粒子数密度相同, 横坐标为时间, 纵坐标为粒子数密度, 同取对数坐标. 实线为一维等离子体中电子衰减曲线, 短线为只考虑空间过程的电子衰减曲线, 点线为零维过程的电子衰减曲线. 从图中可以看出, 零维反应所导致的衰减, 明显比空间过程导致的电子数密度的减少快得多. 零维大气等离子体中电子寿命为 3.8×10^{-8} s, 而一维大气等离子体中电子寿命为 2.8×10^{-8} s. 零维电子数密度在 1μ s 前呈指数衰减, 在 1μ s 附近存在有一个拐点. 一维过程的电子衰减曲线在 1μ s 附近也存在有类似拐点. 产生原因与零维过程有关^[1]: 反应开始阶段, 负电荷从电子转移到 O_2^- 等非含 C 负离子使得后者在 1μ s 以前达到极大值, 同时, 负电荷从非含 C 负离子转移到含 C 负离子使得其在 1μ s 附近达到极大值, 负电荷交换反应达到平衡状态, 这使得电子等非含 C 带负电粒子数密度随时间衰减减缓, 出现拐点. 空间过程对低空环境下大气等离子体中的化学过程具有一定影响, 在 1μ s 时刻使得电子数密度较零维过程小一个数量级.

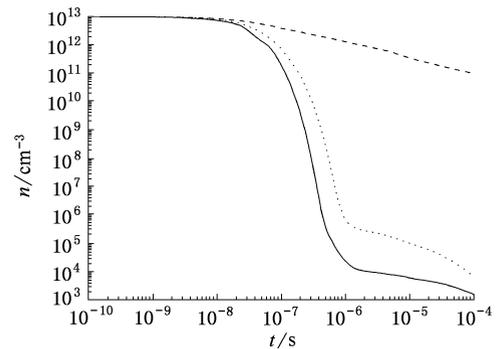


图 2 地面附近零维和一维等离子体中电子数密度随时间的演化图(实线为一维等离子体过程, 短线为一维空间过程, 虚线为零维过程, 下同)

图 3 给出了不同时刻(0.03 μ s, 0.055 μ s, 0.16 μ s)电子和负离子随空间的分布. 反应开始后电子会发生附着反应生成负离子. 此外, 由于电子较轻, 扩散系数较离子高几个数量级, 因此电子空间扩散较正粒子快, 这就在正负电荷间产生有电场, 这个电场漂移作用又使得电子扩散减慢, 正电荷扩散加快, 同时对负离子具有排斥作用. 负离子数密度在 0.055 μ s 时刻在 $x = 0.02$ cm 处达到极大值, 2.7×10^{12} cm⁻³.

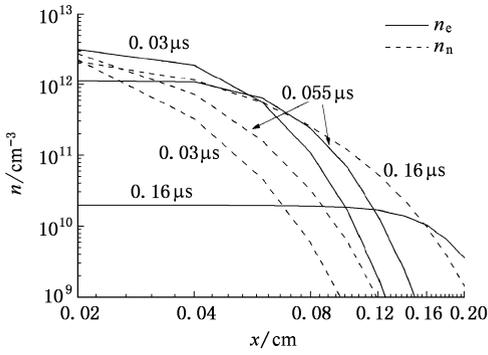


图 3 地面附近不同时刻电子 (n_e) 和负离子数密度 (n_n) 随空间分布图

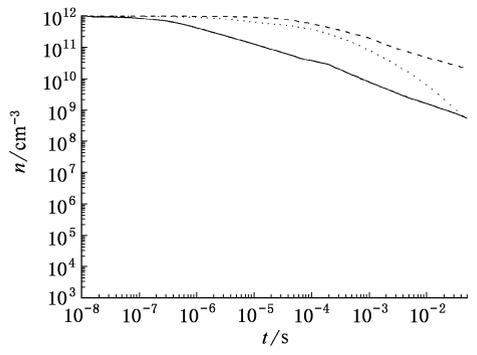


图 6 60km 高空零维和一维等离子体中电子数密度随时间的演化图

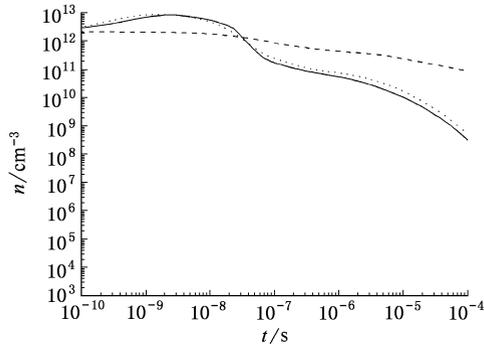


图 4 地面附近零维和一维等离子体中 O_2^+ 数密度随时间的演化图

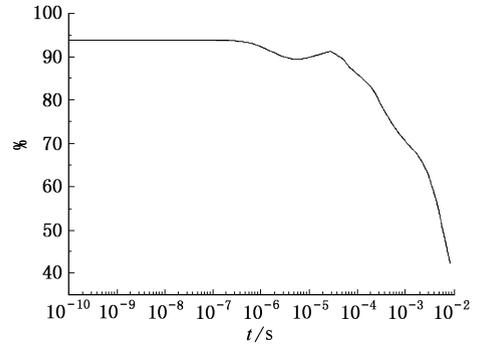


图 7 60km 高空一维等离子体中空间过程所导致电子数密度变化所占比例

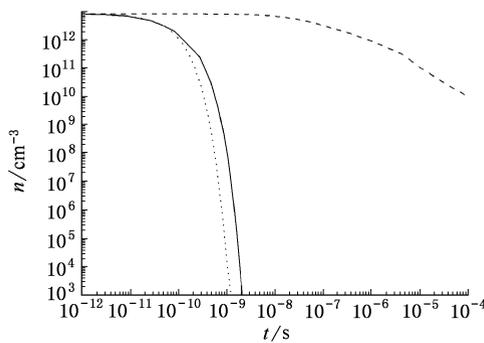


图 5 地面附近零维和一维等离子体中 N_2^+ 数密度随时间的演化图

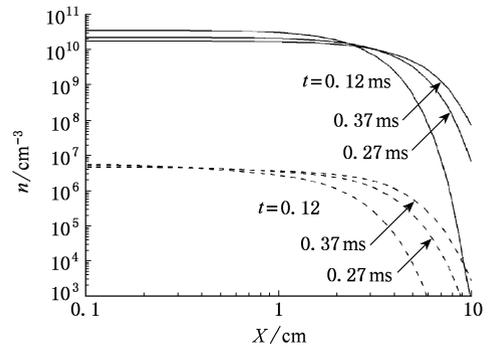


图 8 60km 高空不同时刻电子 (n_e) 和负离子数密度 (n_n) 随空间分布图

0.035 μ s 时刻之后由于化学反应和电场的影 响,负电荷开始发生空间分离.在离产生等离子体处较近的空间范围内,负离子数密度较电子大,而在较远的空间范围内,负离子数密度较电子小.

图 4 和图 5 给出了地面附近正离子 O_2^+ 和 N_2^+ 数密度随时间的演化图.从图中可以看出,一维等

离子体中 O_2^+ 和 N_2^+ 时间衰减曲线与零维过程相近.空间过程可能使得正离子衰减加快,在某些时间段也可能减缓正离子衰减.总的正电荷空间分布曲线与总的负电荷分布曲线一致.

图 6 给出了 60km 高空中产生等离子体空间点上电子数密度衰减曲线.高空环境下一维大气等离

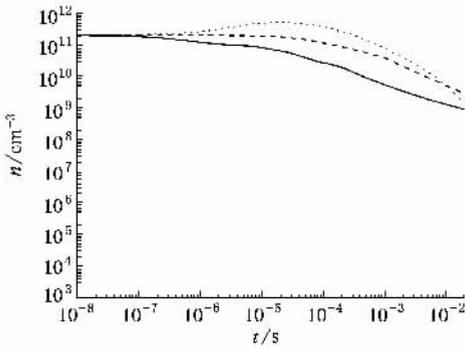


图 9 60km 高空零维和一维等离子体中 O_2^+ 数密度随时间的演化图

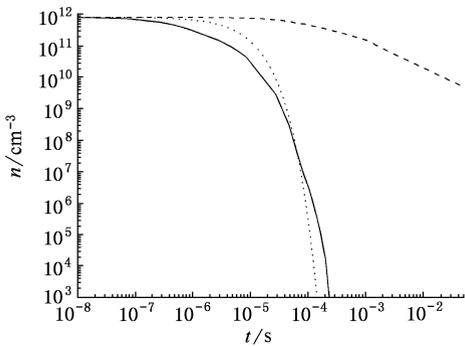


图 10 60km 高空零维和一维等离子体中 N_2^+ 数密度随时间的演化图

子体电子寿命约为 $1\mu s$, 而零维过程电子寿命达到约 $0.1ms$, 因此零维反应要经过较长的一段时间才会对电子衰减有明显的贡献. 模拟结果表明, 反应开始 $30\mu s$ 时间内, 空间过程对电子衰减的贡献在 90% 以上, 如图 7 所示. 随着化学反应的进行, 零维化学反应对电子衰减的贡献不断增加, 在 $5ms$ 时刻达到 50%, $10ms$ 时刻达到 60%. 如图 8 所示, 由于

高空环境下电子始终是主要的带负电粒子, 较负离子数密度至少高几个量级, 因此不会发生负电荷的空间分离. 图 9 和图 10 分别给出了 60km 高空中产生等离子体空间点上 O_2^+ 和 N_2^+ 数密度衰减曲线. 由于空间过程的影响, O_2^+ 数密度并没有像零维过程一样增加到极值再减小, 在零维过程 O_2^+ 数密度增加的时间段内 ($20\mu s$), O_2^+ 衰减减缓. 由于 N_2^+ 零维呈指数衰减, 生成 O_2^+ , 因此 $1\mu s$ 后主要是零维化学反应导致了 N_2^+ 衰减.

4. 结 论

在开放大气环境中, 等离子体形成后会发生化学反应, 同时也会产生空间的扩散和漂移. 由于电子和离子扩散系数不同, 导致了电荷的分离, 形成电场. 所形成的电场又会使得不同粒子趋于一致扩散. 空间过程对大气等离子体的物理化学过程会产生一定影响. 本文通过数值模拟的方法, 分别对低空和高空一维大气等离子体中的化学过程进行模拟与分析, 得到大气等离子体中各种粒子成分, 特别是对等离子体隐身起关键作用的带电粒子成分, 随时间的演化规律和随空间的分布规律.

低空环境下, 空间过程对大气等离子体中的化学过程具有一定影响, 在 $1\mu s$ 时刻使得电子数密度较零维过程小一个数量级. 负电荷(电子和负离子)会发生空间分离.

高空环境下, 在模拟的开始阶段, 空间过程是大气等离子体中发生的主要过程, 空间过程对电子衰减的贡献在 90% 以上. 化学反应在较长的时间后才会对电子衰减有影响, 并且最终成为引起电子衰减的主要因素.

- [1] Ouyang J M, Guo W, Wang L, Shao F Q 2005 *Chin. Phys.* **13** 2174
- [2] Ouyang J M, Guo W, Wang L, Shao F Q 2005 *Chin. Phys.* **14** 154
- [3] Vidmar R J 1990 SRI Final Rep For AFOSR/NP Contract F49620-85-K0013
- [4] Heicklen J 1976 *Atmospheric Chemistry* (New York: Academic Press)
- [5] Brasseur G and Solomon S 1984 *Aeronomy of the Middle Atmosphere*

(Boston: D. Reidel Publishing Company)

- [6] Francis F C 1974 *Plasma Physics and Controlled Fusion* (New York: Plenum Press)
- [7] Wang C Y, Wang Z H, Yang X H 2000 *Computational Techniques for Fluid Dynamics & parallel algorithm* (Changsha: NUDT Publish House) (in Chinese) [王承尧, 王正华, 杨晓辉 2000 计算流体力学及其并行算法(长沙:国防科技大学出版社)]
- [8] Earl W M, Edward A M 1973 *The Mobility and Diffusion of Ions in Gases* (New York: John Wiley & Sons)

Numerical simulation of chemical processes in one-dimensional atmospheric plasmas

Ouyang Jian-Ming^{1)†} Shao Fu-Qiu¹⁾ Wang Long²⁾ Fang Tong-Zhen²⁾ Liu Jian-Quan¹⁾

1) *National University of Defense Technology, Changsha 410073, China*

2) *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

(Received 22 June 2006 ; revised manuscript received 20 March 2006)

Abstract

We numerically simulated the chemical process and one-dimensional diffusion process in atmospheric plasmas. We deduced the three-component (electrons , positive ions and negative ions) ambipolar diffusion formulas , observed the spatial separation of various components in the diffusion process , and showed the influence of diffusion and chemical processes on the temporal evolutions of the electron number density .

Keywords : atmospheric plasma , chemical process , numerical simulation

PACC : 9410F , 5265

† E-mail : oyjmoyjm@sohu.com