

Э. ТАММЕ, А. ШЕРМАН

ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ БОЛЬЦМАНА ДЛЯ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПО ЭНЕРГИЯМ В ГАЗОВОМ РАЗРЯДЕ

(Представил В. Хижняков)

1. Введение

Одной из главных задач при численном моделировании разряда в газовой смеси является решение уравнения Больцмана для функции распределения электронов по энергиям [1]. При большой величине напряженности электрического поля эта функция существенно отличается от бальцмановской. Константы скорости реакций, происходящих в разряде с участием электронов, определяются сверткой соответствующих сечений с функцией распределения. В результате эти константы, как показывает расчет [2-4], обладают сильной зависимостью от напряженности электрического поля и от концентрации возбужденных компонент плазмы. Среди этих констант выделим константы скорости важнейших реакций, приводящих к размножению и гибели электронов. Таким образом, правильность решения уравнения Больцмана является одной из главных предпосылок для создания надежной математической модели газового разряда.

В данной работе описывается алгоритм решения уравнения Больцмана, использовавшийся нами при создании кинетической модели газового разряда в смеси HCl/He/Ne [4-6]. В уравнении Больцмана учитываются процессы упругих, неупругих и сверхупругих столкновений электронов с атомами He, Xe и с молекулами HCl, а также электрон-электронные столкновения. Полученные модельные результаты по временному поведению возбужденных компонент плазмы разряда для смесей различного состава [5, 6] находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными по абсорбционному зондированию [7]. Это дает основание считать полученные с помощью предлагаемого алгоритма результаты достаточно надежными для рассматриваемого класса задач.

2. Уравнение Больцмана

Для интересующих нас газовых разрядов в смесях с давлением в несколько атмосфер время релаксации функции распределения электронов по энергиям к квазистационарному виду (меньше или порядка 100 пс [8]) значительно меньше типичных времен химической кинетики (~1-10 нс в нашем случае). Это дает возможность использовать квазистационарное уравнение Больцмана [1, 9] для релаксированной функции распределения $f(u)$

$$\frac{d}{du} \left[A(u) \frac{d}{du} f(u) + B(u) f(u) \right] + S(u) = 0, \quad (1)$$

где u — энергия электронов, эВ,

$$\begin{aligned}
 A(u) &= \frac{1}{3} E^2 u Q_{1m}^{-1}(u) + \frac{2mkT}{e} u^2 Q_{2m}(u) + 2\Gamma_{ee}[e]g(u), \\
 B(u) &= 2mQ_{2m}(u)u^2 + 3\Gamma_{ee}[e]h(u), \\
 S(u) &= \sum_{j=1}^7 \{c_j[(u+u_j)f(u+u_j)Q_j(u+u_j) - uf(u)Q_j(u)] - \\
 &\quad - c'_j[uf(u-u_j)Q_j(u) - (u+u_j)f(u)Q_j(u+u_j)]\}.
 \end{aligned} \tag{2}$$

Функция распределения удовлетворяет условию нормировки

$$\int_0^{\infty} u^{1/2} f(u) du = 1.$$

В (2) E — напряженность электрического поля, $c'_2 = c'_4 = c'_5 = c'_6 = 0$, $[e]$ — концентрация электронов, $c_1 = c_2 = [\text{Xe}]$, $c_3 = c_4 = [\text{He}]$ — концентрации атомов Хе и Не в основных состояниях, $c_5 = c'_1 \cdot g_{\text{Xe}} = [\text{Xe}^*]$, $c_6 = c'_3 \cdot g^{\text{He}} = [\text{He}^*]$ — концентрации Хе и Не в нижних метастабильных состояниях (соответственно 3P_2 , 3P_0 и 3S_1 , 1S_0), $g_{\text{Xe}} = 6$ и $g_{\text{He}} = 4$ — кратности вырождения этих состояний, $c_7 = [\text{HCl}]$, $c'_7 = [\text{HCl}(v)]$ — концентрации молекул HCl в основном и первом колебательно-возбужденном состояниях, $Q_j(u)$ и u_j — сечения и пороговые энергии соответствующих реакций: $j=1$ — возбуждение Хе в метастабильные состояния, $j=2$ — ионизация Хе из основного состояния, $j=3$ и 4 — аналогичные процессы для Не, $j=5$ и 6 — ионизация Хе* и Не* соответственно, $j=7$ — колебательное возбуждение HCl.

$$Q_{1m}(u) = [\text{He}]Q_{m,\text{He}}(u) + [\text{Xe}]Q_{m,\text{Xe}}(u),$$

$$Q_{2m}(u) = [\text{He}]Q_{m,\text{He}}(u)/M_{\text{He}} + [\text{Xe}]Q_{m,\text{Xe}}(u)/M_{\text{Xe}},$$

$Q_{m,\text{He}}$, $Q_{m,\text{Xe}}$ — сечения упругих столкновений электронов с соответствующими атомами, M_{He} и M_{Xe} — их массы. Влияние упругих столкновений электронов с молекулами HCl в интересующих нас смесях с малым содержанием этого компонента мало и поэтому не учитывается в (1), (2) (сечение для этого процесса можно найти в [10]; литературные источники по сечениям остальных реакций приведены в [4]). Кулоновские интегралы $g(u)$ и $h(u)$ определяются формулами [9]

$$\begin{aligned}
 g(u) &= \int_0^u x^{3/2} f(x) dx + u^{3/2} \int_u^{\infty} f(x) dx, \quad h(u) = \int_0^u x^{1/2} f(x) dx, \\
 \Gamma_{ee} &= \frac{e^2}{24\pi\epsilon} \ln \frac{12\pi \left(\frac{2}{3} \epsilon \bar{u} e\right)^{3/2}}{e^3 [e]^{1/2}},
 \end{aligned} \tag{3}$$

$\bar{u} = \int_0^{\infty} u^{3/2} f(u) du$ — средняя энергия электронов, m и e — их масса и заряд, ϵ — диэлектрическая проницаемость вакуума, k — постоянная Больцмана, $T = 300$ К — температура газа. Благодаря слабой зависимости кулоновского логарифмического фактора Γ_{ee} от концентрации электронов $[e]$ и их средней энергии \bar{u} , в расчетах использовалось фиксированное значение $\Gamma_{ee} = 3,16 \cdot 10^{-17}$ Дж²·м²/К², соответствующее типичным для рассматриваемых разрядов условиям: $[e] \approx 10^{15}$ см⁻³, $\bar{u} \approx 3,5$ эВ.

Функция распределения электронов по энергиям, найденная из урав-

нения Больцмана (1), используется для вычисления констант скорости реакций с участием электронов,

$$k_j = \left(\frac{2e}{m}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} Q_j(u) u f(u) du, \quad (4)$$

входящих в кинетические уравнения, и других величин, характеризующих газовый разряд (см. [4]).

3. Алгоритм решения уравнения Больцмана

Для приближенного решения уравнения Больцмана (1), (2) и вычисления констант реакций (4) нами была составлена на языке ФОРТРАН подпрограмма VOLTZ. В качестве основы использовался алгоритм, описанный в [1]. Для контроля точности и выбора наилучшего способа решения были составлены несколько вариантов этой подпрограммы и проведены с ними численные эксперименты. Удовлетворительные результаты получены подпрограммой, написанной на основе следующего алгоритма.

Рассмотрим вначале уравнение Больцмана (1), (2) без слагаемых, описывающих электрон-электронные столкновения и содержащих кулоновские интегралы $g(u)$ и $h(u)$. Способом, описанным ниже, выбираем максимальную энергию, до которой производится счет, $u_m \leq 50$ эВ и решаем это уравнение на отрезке $0 \leq u \leq u_m$, причем считаем, что $f(u) = 0$ при $u > u_m$ *. Уравнение (1) дискретизируем стандартным способом. Выбираем узлы

$$u_0 = 0, \quad u_l = u_{l-1} + \Delta u_l, \quad l = 1, 2, \dots, 104,$$

где $\Delta u_l = \Delta/2$ при $l = 1, \dots, 8$ и $\Delta u_l = \Delta$ при $l = 9, \dots, 104$; $\Delta = u_m/100$. Приближенные значения решения $f_l = f(u_l)$ находятся из системы линейных уравнений

$$(A_l - B_{l-1})f_{l-1} - (A_{l+1} + A_l)f_l + (A_{l+1} + B_{l+1})f_{l+1} + S_l = 0, \\ \text{при } l = 1, \dots, 7, 9, \dots, 104, \quad (5)$$

$$(A_l - 2B_{l-1})f_{l-1} - (2A_{l+1} + A_l - 1,5B_l)f_l - (2A_{l+1} + B_{l+1})f_{l+1} + 1,5S_l = 0, \\ \text{при } l = 8,$$

где $f_{105} = 0$, $A_l = A(u_l - \Delta u_l/2)/(\Delta u_l)^2$, $B_0 = 0$, $B_l = 0,5B(u_l)/\Delta u_l$, $S_l = S(u_l)$. В выражении $S_l = S(u_l)$ значения $f(u_l + u_j)$ и $f(u_l - u_j)$ аппроксимируются с помощью линейной интерполяции значений функции f в двух узлах, между которыми находятся соответственно $u_l + u_j$ и $u_l - u_j$. Функции $Q_{1m}(u)$, $Q_{2m}(u)$ и $Q_j(u)$, $j = 1, \dots, 7$, хранятся в памяти ЭВМ в виде массивов значений на некотором базисном множестве точек; выбор нужного значения осуществляется также с помощью линейной интерполяции.

Так как система (5) однородна, одно значение f_l можно зафиксировать. Мы приняли $f_{104} = 10^{-25}$ и решали систему (5) методом Гаусса, предварительно преобразовав ее матрицу к верхнему треугольному виду. При этом учитывались нули в левом нижнем углу.

Длина отрезка u_m выбиралась следующим образом. При первом обращении к VOLTZ принималось $u_m = 50$ эВ. Если при решении системы (5) некоторое значение f_l получается отрицательным или больше 10^{25} ,

* Функция $f(u)$ достаточно быстро стремится к нулю при $u \rightarrow \infty$, что позволяет использовать это приближение в интегралах типа (4) при условии $u_m \gg u$.

u_m уменьшается в $2^{1/3}$ раз и система решается снова. Это повторяется до тех пор, пока все $f_i \leq 10^{25}$. При решении уравнения Больцмана совместно с системой кинетических уравнений, описывающих плазмо-химические процессы в разряде, и с уравнениями электрической цепи возникает необходимость в повторном обращении к BOLTZ с несколько измененными значениями напряженности поля E и концентраций компонент. В этом случае на первом шаге u_m принимается равным последнему значению из предыдущего обращения и при необходимости уменьшается в последующих шагах описанным выше образом. Если же $f_0 \leq 10^7$ и $u_m < 50$ эВ, то u_m увеличивается в $2^{1/3}$ раза. Таким образом, $u_m \leq 50$ эВ выбирается так, чтобы $10^{32} < f_0/f_{104} \leq 10^{50}$.

После решения системы (5), используя формулу Симпсона, функция распределения $f(u)$ нормируется и вычисляются константы скорости реакций k_j .

Проверка показала, что получаемые таким путем значения констант скорости имеют относительную погрешность менее 5%. Лишь в случае малых k_j (менее 10^{-15} см³/с) погрешность несколько больше. Погрешность определялась сравнением с k_j , получаемыми при увеличении числа интервалов деления вдвое и при той же точке изменения шага $u_m/25$.

В численных экспериментах шаг изменялся и в других местах. Кроме того, делались попытки изменить шаг дважды и трижды в интервале (0, u_m), но существенного уменьшения погрешности при приблизительно том же числе уравнений и неизвестных достигнуто не было.

Рассмотрим теперь уравнение Больцмана (1), (2) с учетом электрон-электронных столкновений. Так как в этом случае уравнение нелинейно, то для его решения использовался следующий итерационный метод. На первом шаге электрон-электронные столкновения не учитывались и система (5) решалась описанным выше способом. Пользуясь полученным нормированным решением составлялись, используя для интегрирования формулу трапеции, таблицы функций $g(u)$ и $h(u)$. С их помощью вычислялись новые коэффициенты A_i и B_i , система (5) решалась снова, определялась новая нормированная функция распределения, составлялись новые таблицы функций $g(u)$ и $h(u)$ и т. д. Для контроля сходимости итерационной процедуры использовались вычисляемые на каждом шаге константы k_j , средняя энергия \bar{u} и подвижность электронов. Как показал расчет, такой итерационный метод при используемых нами начальных данных сходился довольно быстро.

4. Численные результаты

Приведем в виде таблиц некоторые численные результаты, полученные подпрограммой BOLTZ. Расчет проводился для смеси HCl/He/He = 1/10/920 при общем давлении 2,2 атм. Концентрация возбужденных компонент и электронов изменялась, причем предполагались выполненными соотношения $[Xe^*] = 10[He^*] = 0,2 [HCl(v)]$. Для выяснения роли сверхупругих и электрон-электронных столкновений уравнение Больцмана (1) решалось в трех вариантах. В варианте А эти процессы не учитывались (т. е. слагаемые, содержащие c'_j и Γ_{ee} в (1), (2) игнорировались). В варианте В не учитывались электрон-электронные столкновения. В варианте С принимались во внимание и сверхупругие, и электрон-электронные столкновения, причем предполагалось, что $[e] = [Xe^*]$. Для решения уравнения Больцмана (1) на ЭВМ ЕС-1060 требовалось в случае варианта А менее 0,5 сек, в случае варианта В около 2 сек и в случае варианта С от 6 до 30 сек в зависимости от числа итераций.

Как видно из табл. 1 и 2, вклад сверхупругих и электрон-электронных столкновений весьма существен при напряженностях электрического

Функция распределения электронов по энергиям $f(u)$ при $[\text{Xe}^*] = 10^{15} \text{ см}^{-3}$

Напря- жен- ность поля, кВ/см	Вари- ант	$u, \text{эВ}$						
		0,5	3	5	10	15	20	40
$E=4$	A	0,13	0,086	0,050	0,073	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-20}$
	B	0,13	0,086	0,050	0,074	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-13}$
	C	0,16	0,085	0,046	0,072	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-13}$
$E=2$	A	0,37	0,10	0,021	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-12}$	10^{-42}
	B	0,34	0,10	0,022	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-15}$
	C	0,34	0,09	0,029	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-15}$
$E=1$	A	0,98	0,009	$3 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-22}$	10^{-34}	0
	B	0,97	0,015	$8 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-14}$
	C	0,60	0,058	$9 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-15}$

Таблица 2

Константы скорости реакций $\text{Xe} + e \rightarrow \text{Xe}^* + e(k_1)$, $\text{Xe} + e \rightarrow \text{Xe}^+ + 2e(k_2)$,
 $\text{Xe}^* + e \rightarrow \text{Xe}^+ + 2e(k_5)$

	$E,$ кВ/см	$[\text{Xe}^*] = 0$	$[\text{Xe}^*] = 10^{14} \text{ см}^{-3}$			$[\text{Xe}^*] = 10^{15} \text{ см}^{-3}$		
			A	B	C	A	B	C
$k_1,$ $\text{см}^3/\text{с}$	4	$3,9 \cdot 10^{-10}$	$3,9 \cdot 10^{-10}$	$3,9 \cdot 10^{-10}$	$3,9 \cdot 10^{-10}$	$3,7 \cdot 10^{-10}$	$3,7 \cdot 10^{-10}$	$4,0 \cdot 10^{-10}$
	2	$5,5 \cdot 10^{-12}$	$5,4 \cdot 10^{-12}$	$5,4 \cdot 10^{-12}$	$8,3 \cdot 10^{-12}$	$4,8 \cdot 10^{-12}$	$5,9 \cdot 10^{-12}$	$3,4 \cdot 10^{-11}$
	1	$3 \cdot 10^{-19}$	$3 \cdot 10^{-19}$	$3 \cdot 10^{-14}$	$3 \cdot 10^{-14}$	$3 \cdot 10^{-19}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-12}$
$k_2,$ $\text{см}^3/\text{с}$	4	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$
	2	$8 \cdot 10^{-14}$	$8 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	$6 \cdot 10^{-14}$	$3,3 \cdot 10^{-13}$	$3,3 \cdot 10^{-12}$
	1	$5 \cdot 10^{-26}$	$5 \cdot 10^{-26}$	$6 \cdot 10^{-15}$	$6 \cdot 10^{-15}$	$4 \cdot 10^{-26}$	$5 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-13}$
$k_5,$ $\text{см}^3/\text{с}$	4	$7,0 \cdot 10^{-8}$	$7,1 \cdot 10^{-8}$	$7,0 \cdot 10^{-8}$	$6,9 \cdot 10^{-8}$	$6,9 \cdot 10^{-8}$	$6,9 \cdot 10^{-8}$	$6,5 \cdot 10^{-8}$
	2	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$
	1	$4 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$

поля $|E| < 4$ кВ/см и при концентрациях возбужденных компонент и электронов, превосходящих 10^{14} см^{-3} . Такие условия реализуются на определенных стадиях разряда. По сравнению с вариантом А константы скорости отмеченных и ряда других реакций в варианте С при указанных условиях возрастают на несколько порядков. В проведенных нами расчетах разрядов в данной смеси такие изменения констант реакций приводят к существенному изменению временного хода концентраций компонент и к увеличению мгновенных значений некоторых из них в несколько раз **.

** Отметим, что при моделировании разряда в рассматриваемой газовой смеси приходится пренебрегать вкладом сверхупругих и электрон-электронных столкновений при напряженностях поля $|E| < 1$ кВ/см. Слагаемые в (1), (2), описывающие электрон-электронные столкновения, получены в предположении малости передаваемого при столкновении импульса [11]. При малых $|E|$ и \bar{u} Γ_{ee} в (3) становится отрицательным, что свидетельствует о нарушении этого условия. В этой же области изменения E слагаемые, связанные со сверхупругими соударениями, приводят к неустойчивости алгоритма решения уравнения Больцмана. Заметим, однако, что временные интервалы, в течение которых в реальном разряде $|E| < 1$ кВ/см, коротки (~ 1 нс) в представляющих интерес стадиях разряда. Это позволяет надеяться, что вносимые таким приближением искажения малы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смит К., Томсон Р. Численное моделирование газовых лазеров. М., «Мир», 1981.
2. Maeda, M., Takahashi, A., Mizunami, T., Miyazoe, Y. Jap. J. Appl. Phys., **21**, № 8, 1161—1169 (1982).
3. Демьянов А. В., Кочетов И. В., Напартович А. П., Старостин А. Н., Таран М. Д. Препринт ИАЭ-4093/12. М., 1985.
4. Мийдла П., Тамме Э., Шерман А. Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., **35**, № 1, 77—85 (1986).
5. Sherman, A., Muidla, P., Tamme, E. XVII Intern. Conf. Phenomena in Ionized Gases, Contributed Papers, Budapest (Hungary), 1985, 849—850.
6. Мийдла П. Х., Пеет В. Э., Соркина Р. А., Тамме Э. Э., Трещалов А. Б., Шерман А. В. Квантовая электроника (в печати).
7. Peet, V. E., Tsarenko, S. A., Sorkina, R. A., Treshchalov, A. B. 3rd Symp. Optical Spectroscopy, Abstracts of Invited Lectures and Posters. Reinhardsbrunn (GDR), 1984, 32.
8. Johnson, T. H., Palumbo, L. J. Hunter II, A. M. J. Quant. Electron., **QE-15**, № 5, 289—301 (1979).
9. Shlie, L. A. J. Appl. Phys., **47**, № 4, 1398—1407 (1976).
10. Гальцев В. Е., Демьянов А. В., Кочетов И. В., Певгов В. Г., Шарков В. Ф. Препринт ИАЭ-3156. М., 1979.
11. Смирнов Б. М. Физика слабоионизованного газа. М., «Наука», 1972.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
16/XII 1985

E. TAMME, A. SERMAN

BOLTZMANNI VÖRRANDI NUMBRILINE LAHENDAMINE ELEKTRONIDE JAOTUSFUNKTSIOONI LEIDMISEKS GAASLAHENDUSES

On kirjeldatud kiiret algoritmi Boltzmanni võrrandi lahendamiseks elektronide jaotusfunktsiooni leidmisel gaaslahenduses. Elektronide elastsete ja mitteelastsete põrgete kõrval gaasi aatomite ja molekulidega on Boltzmanni võrrandis arvestatud ülielastsete ja elektron-elektron-põrgete panust. Gaasisegu HCl/Xe/He=1/10/920, $p=2,2$ atm näite varal demonstreeritakse, et piirkonnas, kus elektrivälja tugevus $|E| < 4$ kV/cm ning ergastatud komponentide ja elektronide kontsentratsioon ületab 10^{14} cm⁻³, etendavad kaks viimast protsessi olulist osa, põhjustades mõnede reaktsioonide kiiruse konstantide kasvu mitme suurusjärgu võrra.

E. TAMME, A. SHERMAN

NUMERICAL SOLUTION OF THE BOLTZMANN EQUATION FOR ELECTRON DISTRIBUTION FUNCTION IN GAS DISCHARGE

A fast algorithm of solving the Boltzmann equation for the electron distribution function in gas discharge is described. Besides the processes of elastic and inelastic collisions of electrons with atoms and molecules, superelastic and electron-electron collisions are taken into account. The algorithm uses the Gauss' method of matrix equation solution. By making use as an example HCl/Xe/He gas mix (1/10/920, $p=2.2$ atm) it is shown that in the region of electrical intensities $|E| < 4$ kV/cm and concentrations of excited components and electrons exceeding 10^{14} cm⁻³, the last two processes play significant role, increasing rate constants of some important reactions up to some orders of magnitude.