

Средняя энергия ионизации молекулы воды электронным ударом

© Ю.В. Ковтун

Национальный научный центр Харьковский физико-технический институт НАН Украины,
61108 Харьков, Украина
e-mail: Ykovtun@kipt.kharkov.ua

(Поступило в Редакцию 10 октября 2013 г. В окончательной редакции 23 октября 2014 г.)

Проведены расчеты и сравнение с литературными данными цены ионизации молекулы воды электронным ударом на основе двух моделей для одинаковых исходных данных. Результаты расчета показали, что цена ионизации для модели моноэнергетического пучка с $E = 1000$ eV составляет $W = 25.26$ eV; для модели, учитывающей функцию распределения электронов по энергиям в плазме с $R_e = 100$ eV, составляет $W = 16.85$ eV.

Введение

Исследование физических и химических процессов, происходящих в воде в различном ее агрегатном состоянии, при взаимодействии с частицами (электронами, ионами, фотонами и др.), представляет интерес для широкого круга физических и прикладных задач: в астрофизике [1,2], медицине и биологии [3–5], физике плазмы [6–13] и других областях науки и техники.

На сегодняшний день интенсивно ведутся исследования электрических разрядов в жидкости и над ее поверхностью, представляющие высокий интерес в физике низкотемпературной плазмы и ее прикладных технологиях [6]. Несмотря на более чем вековую историю исследований электрического разряда в жидкости [14], современные исследования характеризуются большим разнообразием экспериментальных устройств и широким диапазоном начальных экспериментальных условий [7,8]. Большой экспериментальный материал, полученный до настоящего времени по электрическому пробоя жидкостей, показывает, что существует несколько различных механизмов пробоя. Согласно [15], можно выделить четыре механизма инициирования разряда: 1) „пузырьковый“, 2) „микровзрывной“, 3) электротепловой, 4) ионизационный, при этом первые три идут путем образования плазменных каналов через газопаровую фазу.

Естественно, при разработке любой технологии с использованием электрических разрядов в жидкости и над ее поверхностью представляет интерес определение основных каналов энергозатрат и соответственно суммарных энергозатрат. Такая задача является достаточно сложной и в общем случае энергозатраты зависят от конкретных технологических условий. Однако один из основных каналов энергозатрат, а именно энергозатраты на создание плазмы, в принципе возможно определить. Такие оценки были сделаны, например, в [16], где были рассчитаны удельные энергозатраты для полной диссоциации и ионизации молекулы H_2O в адиабатическом приближении, согласно $\varepsilon_s = E_M N_A \rho / M$, $W_s = N_e \varepsilon_s / 3N_0$, где ε_s — удельная энергия образования плазмы, W_s — удельная энергия каналообразования, E_M — энергия

диссоциации и ионизации атомов одной молекулы вещества, N_A — число Авогадро, M — молекулярный вес, ρ — плотность, N_e — плотность электронов, N_0 — плотность нейтралов, и составили $W_s = 0.3–3$ J/cm³ при плотности электронов $10^{17}–10^{18}$ cm⁻³. Оценки энергозатрат на создание плазмы на основе экспериментальных данных, полученные в работах [10–13], дают величину $\sim (2–6) \cdot 10^{-2}$ J/cm³ при плотности электронов $\sim 10^{12}–10^{13}$ cm⁻³.

Одним из основных каналов энергозатрат являются энергетические затраты на ионизацию электронным ударом, или так называемая цена ионизации. Под ценой ионизации электронным ударом обычно понимают некоторое среднее значение энергии, затрачиваемой электроном на образование ион-электронной пары в веществе. Величина цены ионизации, естественно, не может быть меньше потенциала ионизации, который для воды в газовой фазе составляет 12.621 eV [17]. В жидкой фазе величина пороговой энергии ионизации связана с различными механизмами, приводящими к ионизации, такими как прямой вертикальный переход (Франка–Кондона), автоионизация и др., находится в диапазоне 8.5–10 eV и выше, причем фотоионизация может происходить при энергии возбуждения ~ 6.5 eV [18]. Поскольку образование плазменных каналов в основном происходит через ионизацию газопаровой фазы [15], то будем рассматривать величину цены ионизации для воды в газовой фазе.

На сегодняшний день имеется целый ряд моделей расчета цены ионизации, которые условно можно разделить на два основных подхода. В первом подходе, который имеет многолетнюю историю [19], величина цены ионизации определяется экспериментальным или расчетным путем при рассмотрении элементарных процессов, связанных с прохождением моноэнергетичного электронного потока (пучка) через среду. Первые расчеты в приближении водородоподобных атомов были проведены Bethe в 1930 году [20]. Более детальные расчеты с использованием модели Томаса–Ферми провел Bagge в 1937 году [21]. Такой подход широко используется в радиационной физике, химии, биологии и медицине [3,22],

Таблица 1.

№	Реакция	Процессы	E_{th}, eV	Литература
1	$e + H_2O \rightarrow e + H_2O$	Упругие столкновения	–	[17], [26]
2	$e + H_2O \rightarrow e + H_2O'$	Возбуждение вращательных уровней		[17], [27]
3	$e + H_2O \rightarrow e + H_2O''$	Возбуждение колебательных уровней		[17], [29]
4	$e + H_2O \rightarrow e + H_2O^*$	Возбуждение электронных уровней	7.14–12.06	[30–32]
5	$e + H_2O \rightarrow 2e + H_2O^+$	Ионизация	12.621	[26]
6	$e + H_2O \rightarrow 2e + OH^+ + H$	Диссоциативная ионизация	18.116	[26]
7	$e + H_2O \rightarrow 2e + OH + H^+$	То же	16.95	[26]
8	$e + H_2O \rightarrow 2e + O + H_2^+$	То же	20.7	[26]
9	$e + H_2O \rightarrow 2e + O^+ + H_2$	То же	19	[26]
10	$e + H_2O \rightarrow 3e + O^{2+} + H_2$	То же	54	[26]
11	$e + H_2O \rightarrow 3e + OH^+ + H^+$	То же	35	[37], [43]
12	$e + H_2O \rightarrow 3e + O^+ + H^+ + H$	То же	37	[43]

а также астрофизике [23]. Использование данного подхода вполне оправдано, когда основной вклад в ионизацию среды вносит поток (пучок) первичных электронов. Во втором подходе цена ионизации связана с элементарными процессами, происходящими в плазме, электроны которой имеют, например, максвелловскую функцию распределения по энергиям. В любом случае всегда требуется знание значений пороговой энергии и сечений элементарных процессов, которые, в свою очередь, влияют на конечную величину цены ионизации, что отмечалось ранее в [22], а расчет цены ионизации всегда представляет некоторое приближение к реальной величине.

Таким образом, представляет интерес проведение расчета и сравнение цены ионизации молекулы воды электронным ударом на основе двух моделей (двух подходов) с использованием одинаковых исходных данных, тем более что такие расчеты в литературных источниках отсутствуют. Настоящая работа является продолжением начатых ранее исследований [9–13].

1. Элементарные процессы, происходящие при столкновении электронов с молекулой воды

Столкновение электрона с молекулой в отличие от столкновения с атомом характеризуется большим числом возможных процессов, приводящих к потере энергии налетающего электрона [24,25]. Поэтому рассмотрим более детально процессы столкновения электрона с молекулой воды.

Упругие столкновения электронов с молекулами всегда имеют место, поскольку данный процесс не имеет порогового характера в отличие от других процессов. Экспериментально измеренные значения сечений упругих столкновений по целому ряду работ обобщены и представлены в виде рекомендованных данных в [17,26].

Возбуждение колебательных уровней играет существенную роль в разрядах в среде молекулярных газов,

будучи одним из главных механизмов передачи энергии от электронов молекулам. При низких энергиях электронов, как показывает расчет, проведенный в [27], преобладает потеря энергии электронов на возбуждение вращательных уровней над потерями за счет упругих соударений. Естественно, что учесть все переходы в молекуле воды на сегодняшний день не представляется возможным; по данным работы [28] молекула воды имеет 12248 колебательно-вращательных и 107 колебательных уровней, а поскольку нет полного набора сечений возбуждения уровней, то были выбраны только имеющиеся и рекомендованные в литературе: для вращательных уровней [17,27] (расчетные данные на основе метода R -матриц) и колебательных уровней [17,29] (экспериментальные данные).

Электронные переходы в молекуле могут происходить в результате как внутреннего (испускание излучения), так и внешнего возмущения (электронного удара, поглощения излучения), при этом расстояние между ядрами и скорость относительного движения их изменяются незначительно (принцип Франка–Кондона) [25]. Экспериментально измеренные энергии возбуждения 25 электронных уровней и соответственно сечения возбуждения этих уровней были взяты из работ [30–32]. Сечения возбуждения ввиду малости экспериментальных точек были аппроксимированы эмпирической формулой, предложенной в работе [33]. Возбуждение электронных уровней \tilde{a}^3B_1 (7.14 eV), \tilde{A}^1B_1 (7.49 eV), \tilde{b}^3A_1 (9.93 eV) и \tilde{B}^1A_1 (10.14 eV) приводит к диссоциации молекулы воды (с энергией диссоциации $D(H-OH) = 5.0992$ eV [17]) по нескольким каналам [34] на H и OH ($X^2\Pi_i$), с возбужденными вращательно-колебательными уровнями [35].

Первому потенциалу ионизации молекулы H_2O соответствует энергия 12.621 eV [17], равная переходу из основного электронного состояния \tilde{X}^1A_1 молекулы H_2O на \tilde{X}^2B_1 молекулярного иона H_2O^+ . Процесс диссоциативной ионизации молекулы воды протекает по нескольким каналам [36] с образованием ионных и нейтральных фрагментов (табл. 1), имеющих различную пороговую энергию E_{th} [17]. Процесс образования более

одного однократно ионизованного иона в фрагментах диссоциативной ионизации может происходить как через автоионизацию [37,38], так и через образование двукратно ионизированной молекулы H_2O^{2+} с последующим ее распадом [39]. Порог образования двух ионов в фрагментах диссоциативной ионизации по данным работы [40] составляет 35 eV. В работе [41] обобщены теоретические и экспериментальные данные ряда работ относительно энергии вертикального перехода из основного состояния $\tilde{X}^1A_1 \text{H}_2\text{O}$ на $\tilde{X}^3B_1 \text{H}_2\text{O}^{2+}$, которая находится в диапазоне энергий 39.1–40.1 eV. Энергия тройной ионизации молекулы H_2O по данным работ [40,42] находится на уровне 75 eV. Вклад многократной ионизации молекулы H_2O в полное количество образованных ионов при энергии электронов 30–200 eV составляет [42] 0–4.8% при двукратной ионизации, 0–0.09% при трехкратной ионизации. Значения сечения ионизации и диссоциативной ионизации, полученные экспериментально, взяты из работ [26,37,43].

Наряду с диссоциативной ионизацией возможен также процесс диссоциативного прилипания и полярной диссоциации. Процесс диссоциативного прилипания [44] приводит к потерям электронов наряду с рекомбинацией и диффузией, и в дальнейшем этот процесс в расчетах учитываться не будет. Полярной диссоциацией [36] также будем пренебрегать ввиду отсутствия сечений данного процесса.

2. Цена ионизации молекулы воды электронным ударом

2.1. Цена ионизации молекулы воды для модели, рассматривающей прохождение моноэнергетического электронного потока (пучка) через среду

При прохождении моноэнергетического потока (пучка) электронов через среду энергия электронов расходуется в упругих и неупругих столкновениях с молекулой. При этом рассматривается полная потеря энергии моноэнергетического электронного потока (пучка) в среде в результате ионизационных каскадов. Среднюю энергию, затрачиваемую на образование ион-электронной пары или цену ионизации W , определяют из соотношения [3]

$$W = \frac{E}{\langle N_i \rangle}, \quad (1)$$

где $\langle N_i \rangle$ — среднее число образованных ионов при столкновении электронов с молекулой.

В настоящее время предложен целый ряд различных моделей расчета W цены ионизации моноэнергетическим пучком [22,45], основанных на: решении уравнения Fowler, методе деградационного спектра Spencer–Fano, методе последовательных поколений Green–Barth, методе Монте Карло (MC), приближения непрерывного замедления (CSDA) и ряде других. Анализ результатов

расчета величины W для нескольких моделей был проведен в работе [45], который показал, что анализируемые модели дают близкие по величине значения W для молекулы водорода.

Для расчета цены ионизации молекулы воды моноэнергетическим пучком используем модель на основе CSDA, предложенную в [46,47]. В данной модели цена ионизации молекулы электронным ударом с учетом ионизации вторичными электронами определяется из соотношения

$$W(E) = \frac{E}{\sum_n N_{i,n}(E)}, \quad (2)$$

где E — энергия первичных электронов, eV; $N_{i,n}(E)$ — число ионов образованных n -й генерацией электронов ($n = 0$ первичные электроны). Число ионов, образованных первичными электронами:

$$N_{i,0}(E) = \int_{E_{iz}}^E \frac{\sigma_i^{\text{tot}}(E)}{L(E)} dE, \quad (3)$$

где $\sigma_i^{\text{tot}}(E)$ — интегральное сечение ионизации, cm^2 ; $L(E)$ — функция полных энергетических потерь ($L(E) = -(dE/ndx)$, где n — число частиц, dE/dx — тормозная способность), $\text{cm}^2 \cdot \text{eV}$. Функция $L(E)$ является суммой произведений сечений процессов и энергетических потерь по всем каналам потерь и определяется как

$$\begin{aligned} L(E) = & \sum_i \sigma_{r,i} E_{r,i} + \sum_j \sigma_{v,j} E_{v,j} \\ & + \sum_k \sigma_{\text{exc},k} E_{\text{exc},k} + \sum_n \sigma_{iz,n} E_{iz,n} \\ & + \sigma_{\text{elas}} \frac{3m_e}{m_M} E + \int_0^{(E-E_{iz})/2} \varepsilon \sigma(E, \varepsilon) d\varepsilon, \quad (4) \end{aligned}$$

где $\sigma_{r,i}$, $\sigma_{v,j}$, $\sigma_{\text{exc},k}$, $\sigma_{iz,n}$, σ_{elas} — соответственно сечения возбуждения вращательных, колебательных, электронных уровней молекулы, ионизации (диссоциативной ионизации), упругого столкновения, cm^2 ; $E_{r,i}$, $E_{v,j}$, $E_{\text{exc},k}$, $E_{iz,n}$ — соответственно энергии возбуждения вращательных, колебательных, электронных уровней молекулы, ионизации (диссоциативной ионизации), eV; m_e , m_M — массы электрона и молекулы; $\sigma(E, \varepsilon)$ — дифференциальное сечение ионизации, cm^2/eV ; ε — энергия вторичных электронов, eV. Последний член уравнения (4) учитывает энергию, которая остается у выбитого из молекулы электрона в процессе ионизации (диссоциативной ионизации), величина которой лежит в пределах от 0 до $E - E_{iz}$ [24,25]. Часть выбитых (вторичных) электронов с энергией, превышающей E_{iz} , также участвуют в процессе ионизации и, в свою очередь, образуют новое поколение вторичных электронов. Число ионов, образованных за счет ионизации вторичными электронами,

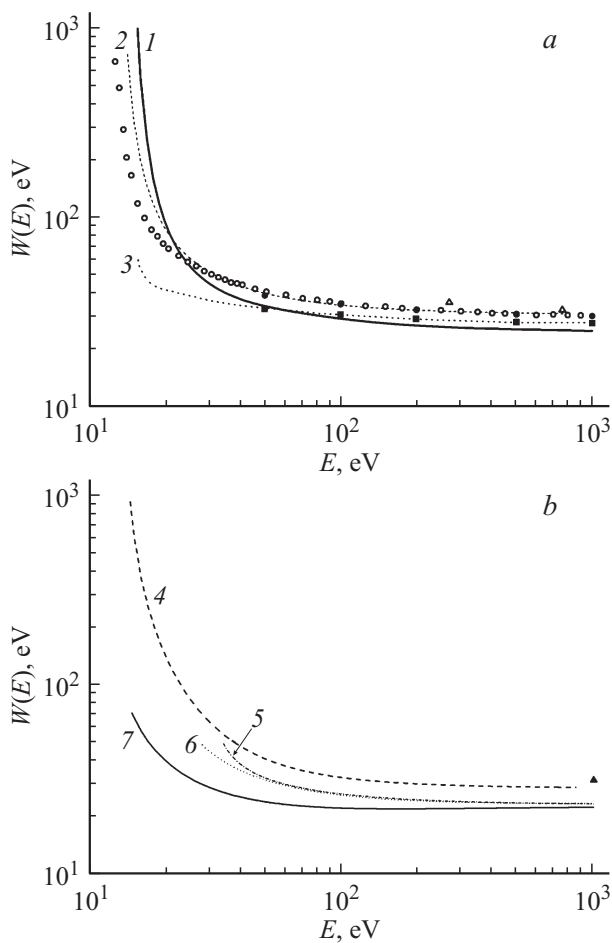


Рис. 1. Зависимость цены ионизации молекулы воды от начальной энергии электронов; *a* — данные для газообразного состояния воды: 1 — результаты расчета настоящей работы, 2 — модель CSDA [51], 3 — модель MC [52], ■ — модель MDEV [53], ● — модель CSDA [53]. Экспериментальные данные: ○ — [54], △ — [55]. *b* — расчетные данные для жидкого состояния воды: 4 — модель CSDA [51], 5 — модель MC код NOREC [56], 6 — модель MC код PARTRAC [56], 7 — модель MC код RETRACKS [57], ▲ — модель MC [58].

определяется как

$$N_{i,1}(E) = \int_{E_{iz}}^{(E-E_{iz})/2} n(E, \varepsilon) N_{i,0}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (5)$$

$$N_{i,2}(E) = \int_{3E_{iz}}^{(E-E_{iz})/2} n(E, \varepsilon) N_{i,1}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (6)$$

где $n(E, \varepsilon)$ — количество вторичных электронов с энергией ε , образованных первичными электронами с энергией E , определяемое как

$$n(E, \varepsilon) = \int_{2\varepsilon+E_{iz}}^E \frac{\sigma(E, \varepsilon)}{L(E)} dE. \quad (7)$$

Дифференциальное сечение $\sigma(E, \varepsilon)$ ионизации воды определялось из соотношения, полученного в рамках модели двойных столкновений Бете (ВЕВ model) [48]:

$$\sigma(E, \varepsilon) = 4\pi a_0^2 N(R/B)^2 \times \sum_{n=1}^3 F_n \left[\left(\frac{\varepsilon}{B} + 1 \right)^{-n} + \left(\frac{E-\varepsilon}{B} \right)^{-n} \right], \quad (8)$$

где N — число электронов на уровне, R — энергия Ридберга, a_0 — радиус Бора, B — энергия связи электрона в подоболочке, $F_1 = -(F_2/(E/B) + 1)$, $F_2 = 2 - Q/(E/B) + (U/B) + 1$, $F_3 = Q \ln(E/B)/(E/B) + (U/B) + 1$, U — средняя кинетическая энергия электрона, Q — параметр $Q \approx 1$. Атомные данные для молекулы воды (N, B, U), используемые в расчете, взяты из работы [49]. Полученные на основе ВЕВ-модели расчетные значения дифференциального сечения ионизации воды находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными работы [50].

Для расчета цены ионизации использовался набор сечений процессов, представленных в табл. 1, кроме сечений диссоциативной ионизации с образованием двух ионов и O^{2+} во фрагментах диссоциации (строки 10–12 табл. 1), поскольку в данном случае неизвестна энергия двух выбитых электронов. Уравнения (2)–(8) решались численно. Численное интегрирование производилось по методу Ромберга. Интегральные уравнения Вольтерра решались методом конечных сумм. Результаты расчета представлены на рис. 1. Там же приведены литературные данные цены ионизации воды как для газообразной [51–55], так и для жидкой фаз [51,56–58]. Проведенный расчет показал, что для энергии электронов 1000 эВ цена ионизации молекулы воды составляет $W = 25.26$ эВ.

2.2. Цена ионизации молекулы воды для модели, учитывающей функцию распределения электронов по энергиям

В частично ионизированной плазме необходимо учитывать все процессы, связанные с прямыми, каскадными, безызлучательными переходами [59], и цена ионизации при этом зависит не только от температуры, но и от плотности электронов. В работе [60] проведен расчет цены ионизации водородоподобных ионов в оптически тонкой плазме. При этом показано, что при низких температурах цена ионизации увеличивается вследствие увеличения радиационных потерь, но рост уменьшается с увеличением электронной плотности из-за подавления излучательных каналов. В высокотемпературных режимах цена ионизации слабо зависит от температуры. Для молекул расчет цены ионизации с учетом всех перечисленных переходов сильно усложняется. Поэтому воспользуемся моделью, предложенной в [61], которая дает приемлемое приближение к экспериментальным

результатам, полученным в ряде работ [62–64]. В данной модели не учитываются каскадные и безызлучательные переходы, а учитывая результаты работы [60], следует ожидать, что расчетная величина цены ионизации может быть вполне адекватной для плазмы с низкой плотностью электронов. Итак, цену ионизации атома можно определить из соотношения [61]

$$W(T_e) = E_{iz} + \sum_i E_{exc,j} \frac{K_{exc,i}(T_e)}{K_{iz}(T_e)} + \frac{K_{elas}(T_e)}{K_{iz}(T_e)} \frac{3m_e}{m_M} T_e, \quad (9)$$

где $E_{exc,i}$ — энергия возбуждения, eV; T_e — средняя температура электронов, eV; K_{iz} , $K_{exc,i}$, K_{elas} — константа скорости соответственно ионизации, возбуждения и упругих процессов, cm^3/s . Для молекулы, учитывая процессы диссоциативной ионизации, уравнение (7) можно записать в виде

$$W(T_e) = \sum_j E_{iz,j} \frac{K_{iz,j}(T_e)}{K_{iz}(T_e)} + \sum_i E_{exc,i} \frac{K_{exc,i}(T_e)}{K_{iz}(T_e)} + \frac{K_{elas}(T_e)}{K_{iz}(T_e)} \frac{3m_e}{m_M} T_e, \quad (10)$$

где $E_{exc,i}$ и $K_{exc,i}$ — энергии и константы скорости процессов возбуждения вращательных, колебательных и электронных уровней молекулы; $E_{iz,j}$ и $K_{iz,j}$ — энергия и константа скорости диссоциативной ионизации. Константа скорости процесса соответственно равна

$$K(T_e) = \langle \sigma(E)v_e \rangle = \left(\frac{2e}{m_e} \right)^{1/2} \int_0^\infty \sigma(E) E^{1/2} f(E) dE, \quad (11)$$

где $\sigma(E)$ — сечение процесса, v_e — скорость электрона, $f(E)$ — функция распределения электронов по энергии.

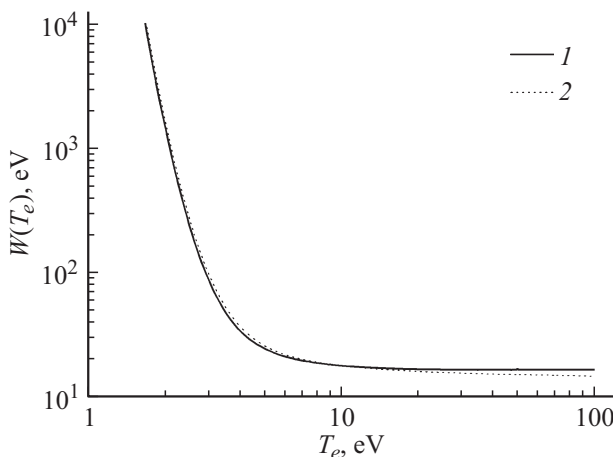


Рис. 2. Зависимость цены ионизации молекулы воды от температуры электронов (функция распределения электронов по энергиям максвелловская): 1 — с учетом энергий и сечений диссоциативной ионизации (10), 2 — без учета диссоциативной ионизации (9).

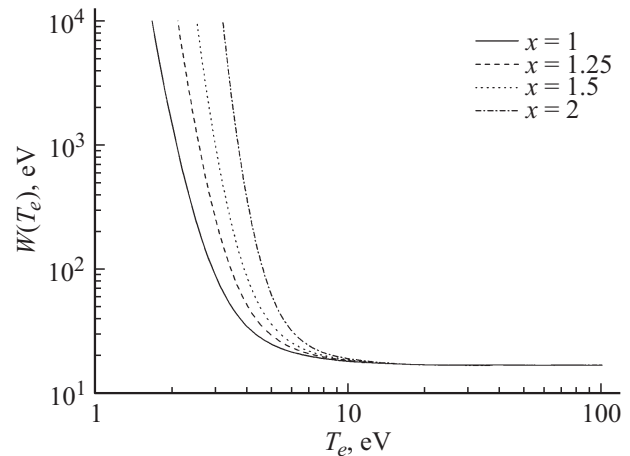


Рис. 3. Зависимость цены ионизации молекулы воды от температуры электронов для различных функций распределения электронов по энергиям: $x = 1$ функция Максвелла, $x = 2$ функция Дрювестейна.

Функцию распределения электронов по энергии, согласно [65], можно представить в виде выражения

$$f(E) = c_1 E^{1/2} \exp(-c_2 E^x), \quad (12)$$

где $c_1 = (x/E^{3/2})((\Gamma(\xi_2))^{3/2}/(\Gamma(\xi_1))^{5/2})$, $c_2 = (1/E^x) \times (\Gamma(\xi_2)/\Gamma(\xi_1))^x$, $\xi_1 = 3/2x$, $\xi_2 = 5/2x$, $\Gamma(\xi)$ — гамма функция, x — параметр распределения, при значениях $x = 1$ или $x = 2$ функция распределения становится соответственно максвелловской или Дрювестейна. В реальных экспериментальных условиях функция распределения электронов по энергии может значительно отличаться от выбранных, но из-за малочисленных литературных данных, как экспериментальных [7], так и расчетных, остановимся в качестве первого приближения на распределениях, задаваемых уравнением (12).

Для расчета цены ионизации использовался набор сечений процессов, представленный в табл. 1. Результаты расчета приведены на рис. 2 и 3. Как видно из рис. 2, использование формулы (9), не учитывающей энергию и сечения диссоциативной ионизации, дает несколько завышенное значение в области температур до 10 eV и несколько заниженное значение цены ионизации при температурах выше 10 eV, чем результаты расчета по формуле (10). Для максвелловской функции распределения электронов по энергиям и температуры $T_e = 100$ eV цена ионизации молекулы воды составляет $W = 16.85$ eV (формула (10)) и $W = 15.09$ eV (формула (9)). Расчет цены ионизации молекулы воды от температуры электронов по формуле (10) для различных функций распределения электронов по энергии (рис. 3) показал, что изменение функции распределения от максвелловской к функции Дрювестейна приводит к значительному росту цены ионизации при температурах меньше 10 eV. При более высоких температурах электронов цена ионизации слабо зависит от использованных в расчете функций распределения и для функции Дрювестейна составляет $W = 16.84$ eV ($T_e = 100$ eV).

3. Обсуждение полученных результатов

Проведенные расчеты для двух моделей с использованием одинаковых исходных данных (рис. 1–3) показали, что зависимость цены ионизации молекулы воды от энергии (температуры) электронов имеет общую тенденцию к увеличению цены ионизации с уменьшением энергии (температуры) электронов. Такая зависимость является вполне предсказуемой, поскольку с уменьшением энергии электронов уменьшается вероятность прямой ионизации молекулы электронным ударом, которая по сути дела связана с сечением ионизации. Поскольку ионизация имеет пороговый характер, то, естественно, сечение ионизации начинает рост с энергии электронов, равной потенциалу ионизации, достигает максимума при энергии, в несколько раз превышающей потенциал ионизации, и постепенно спадает при увеличении энергии электронов [24,25]. При этом ход кривой цены ионизации связан с сечением ионизации, что очень характерно при использовании модели с моноэнергетическим электронным потоком (пучком), где максимум цены ионизации наблюдается при энергии электронов, близкой к потенциалу ионизации. В дальнейшем при увеличении энергии электронов, учитывая вклад только первичных электронов, зависимость цены ионизации от энергии электронов имела бы минимум (в максимуме сечения ионизации) и последующий постепенный рост. Поскольку в данном случае учитывался вклад вторичных электронов, то цена ионизации достигает некоторого значения и при увеличении энергии электронов в дальнейшем слабо изменяется (рис. 1), на что обращалось внимание и ранее, например в [22,66]. Для модели, учитывающей функцию распределение электронов по энергиям в плазме, ход кривой цены ионизации (рис. 2, 3) имеет зависимость, аналогичную рассмотренной выше. Учет функции распределения электронов по энергиям в плазме в отличие от модели с моноэнергетическим электронным потоком (пучком) дает несколько более низкую величину цены ионизации, при этом существенный рост цены ионизации наблюдается при температуре электронов несколько ниже потенциала ионизации (в данном случае ~ 10 eV, см. рис. 2, 3). Это связано с уменьшением числа электронов, способных для прямой ионизации молекулы, и соответственно ростом радиационных потерь. Однако в низкотемпературной области существенным параметром, влияющим на цену ионизации, является плотность электронов, с ростом которой происходит уменьшение величины цены ионизации [60].

На рис. 4 представлена сводка данных цены ионизации молекулы воды, полученных при использовании моделей с моноэнергетическим электронным потоком (пучком) для газообразного и жидкого состояний воды [51–53,56–58,66–74]. В качестве сравнения там же на рис. 4, а представлено значение цены ионизации для плазмы с $T_e = 100$ eV. Анализ данных, представленных

на рис. 4, показывает следующее: среднее значение цены ионизации воды в газообразном состоянии для энергии электронов $E = 1$ keV составляет $W_{\text{mean}} = 29.26$ eV, при этом разброс данных от среднего значения находится в пределах от -13.7 до $+18.6\%$; для энергии электронов $E > 1$ keV величина W_{mean} равна 30.3 eV и соответственно разброс данных находится в пределах от -5.6 до $+14.5\%$; для жидкого состояния воды $W_{\text{mean}} = 23.66$ eV ($E > 1$ keV), а разброс данных находится в пределах от -29.8 до $+31\%$. Как видно, разброс данных от среднего значения для энергий порядка 1 keV и более составляет менее ± 20 и $\sim +30\%$ соответственно для газообразного и жидкого состояний воды. Минимальные значения отличаются от максимальных (рис. 4) для газообразного состояния воды не более чем на 30%, а для жидкого состояния не более 50%. Учитывая тот факт, что на величину цены ионизации влияют использованные для расчетов модели и сечения элементарных процессов, которые могут достаточно сильно отличаться, такое различие данных, полученных разными авторами, является вполне удовлетворительным. Стоит отметить, что при расчетах цены ионизации для жидкого состояния воды существенную роль на ее величину играет выбранная модель жидкой воды. Так, например, по данным работы [73] величина W для жидкой воды и энергии электронов $E = 10$ keV составляет 22.1 eV, а с учетом коллективных возбуждений плазмонного типа 16.6 eV. Для полноты картины отметим, что цена ионизации, полученная в работе [75], при прохождении потока позитронов в жидкой воде составляет 50 eV ($E = 10$ keV).

Ранее нами в [12,13] на основе экспериментальных данных были проведены оценки цены ионизации молекулы воды в импульсном электрическом разряде путем измерения удельных энергозатрат на создания плазмы заданной плотности ($1.8 \cdot 10^{13}$ cm $^{-3}$), величина которой меняется от 222 до 92.6 eV/particle в зависимости от энергии электронов плазмы (50–70 eV). Эти данные лежат в стороне от результатов расчетов, проведенных в настоящей работе. Расхождения результатов расчетов и оценок [12,13] составляют для модели с моноэнергетическим потоком электронов 3–6.5 раза, а для модели, учитывающей функцию распределения электронов по энергиям, 5.5–13 раз. Различие экспериментальных и расчетных данных связано одновременно с несколькими факторами, влияющими как на экспериментальные данные, так и на расчетные. Во-первых, это связано с точностью проведенных оценок в работах [12,13], состоящих из погрешности определения удельных энергозатрат и измерений плотности методом СВЧ-интерферометрии. Во-вторых, в эксперименте всегда существует целый ряд процессов, происходящих в плазме, таких как ионизация, рекомбинация, диффузия, перезарядка и др., которые являются основными частями, влияющими на конечную величину энергетических затрат на создание плазмы, что в полной мере не учтено в настоящих расчетах. В третьих, в реальных условиях плазменного эксперимента в процессе образования плазмы участвуют не только молекула H $_2$ O, но и продукты ее диссоциации

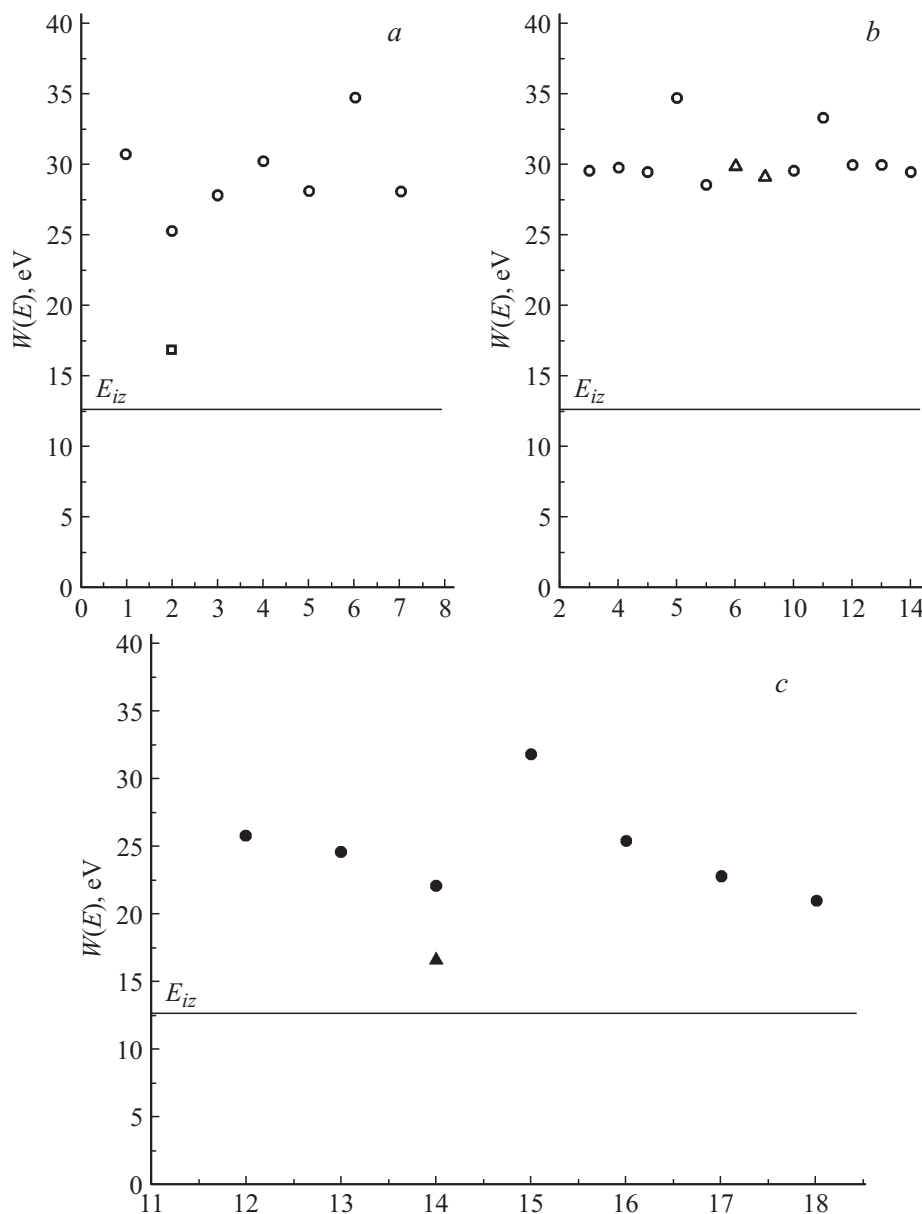


Рис. 4. Сводка данных для цены ионизации молекулы воды для газообразного состояния воды (\circ , \triangle , \square) и энергии электронов $E = 1$ keV (*a*), $E > 1$ keV (*b*); для жидкого состояния воды (\bullet , \blacktriangle) и энергии электронов $E > 1$ keV (*c*) для различных расчетных и экспериментальных моделей, нумерация которых указана по оси абсцисс; 1 — модель CSDA [51], 2 — результаты расчета настоящей работы; \circ — моноэнергетический пучок, \square — для плазмы с $T_e = 100$ eV, 3 — модель MDEV [53], 4 — модель CSDA [53], 5 — аналитическая формула [53], 6 — [66], 7 — модель MC [52], 8 — β -ray (^{63}Ni) [67], 9 — β -ray (^{63}Ni) [68], 10 — ICRU Report [69], 11 — [70], 12 — модель MC [71], 13 — модель MC [72], 14 — модель MC [73], 15 — модель MC [58], 16 — модель MC код NOREC и PARTRAC [56], 17 — модель MC код RETRACKS [57], 18 — модель MC код Geant4-DNA [74].

ОН, Н, О, H_2 и химических реакций, например H_2O_2 . В воде также всегда могут присутствовать в различной концентрации растворенный газ, металлы и соли. В дальнейшем, по-видимому, в расчетах требуется учитывать многокомпонентный состав воды, который, в свою очередь, влияет на величину энергетических затрат на создание плазмы. В четвертых, естественно, в расчетах невозможно учесть полный набор каналов, приводящих к диссоциации, диссоциативной ионизации, ввиду отсутствия полных данных в литературе. Учет в дальнейшем

дополнительных каналов потерь энергии электронов должен, по-видимому, привести к некоторому увеличению расчетных значений цены ионизации. В пятых, в модели, рассматривающей прохождение моноэнергетического потока (пучка) электронов через среду, не учтено влияние степени ионизации среды на величину цены ионизации. Поскольку сечение кулоновских столкновений высокое, то с увеличением степени ионизации вклад кулоновских столкновений будет значительным в общую величину цены ионизации, учет которого будет

Таблица 2.

Диапазон энергий, eV	k_0	k_1	k_2	k_3	k_4
15–1000	24.425	13.146	1.044	$-5.947 \cdot 10^3$	13.537

Таблица 3.

Функция распределения	Диапазон температур, eV	k_0	k_1	k_2	k_3	k_4
Максвелла	3–100	11.823	2.6	4.87	$1.858 \cdot 10^3$	-37.222
Дрьюестейна	4–100	6.921	3.447	10.032	-224.496	3.066

проведен при последующих расчетах. В шестых, выбранные для расчета функции распределения электронов по энергиям в плазме в принципе могут и не наблюдаться в условиях реального эксперимента. Как отмечалось ранее в [9–11], основной вклад в ионизацию может давать группа горячих электронов. Учет более реальной функции распределения в дальнейших расчетах может привести к лучшему согласию эксперимента с расчетом.

Таким образом, с учетом приведенных выше дополнительных факторов, влияющих на значение цены ионизации, в последующих расчетах и экспериментах позволит, по-видимому, в будущем получить лучшее согласие между расчетами и экспериментом.

Заключение

1. Проведенные расчеты для двух моделей с использованием одинаковых исходных данных показали, что зависимость цены ионизации молекулы воды от энергии (температуры) электронов имеет общую тенденцию к увеличению цены ионизации с уменьшением энергии (температуры) электронов.

2. Расчет в рамках модели, рассматривающей прохождение моноэнергетического электронного потока (пучка) с энергией 15–1000 eV через среду, показал, что для энергии электронов 1000 eV цена ионизации молекулы воды составляет $W = 25.26$ eV.

3. Рассмотрена модель, учитывающая функцию распределения электронов по энергиям в интервале температур 2–100 eV для функций распределений Максвелла и Дрьюестейна. При этом расчет показал, что в области высоких температур используемые функции распределения слабо влияют на конечную величину цены ионизации, которая составляет $W = 16.85$ eV при $T_e = 100$ eV.

Приложение

Полученные в настоящей работе расчетные значения цены ионизации молекулы воды были аппроксимиро-

ваны эмпирическим выражением (П1), значения коэффициента k представлены в табл. 2 для моделей с моноэнергетическим электронным потоком (пучком) и в табл. 3 для модели, учитывающей функции распределения электронов по энергиям в плазме.

$$W(E) = \frac{E k_0}{E - k_1} + \frac{E k_2}{E + k_1} + \frac{E - k_3}{(E - k_4)^3}. \quad (\text{П1})$$

Список литературы

- [1] Larsson M., Geppert W.D., Nyman G. // Rep. Prog. Phys. 2012. Vol. 75. P. 066 901.
- [2] Savin D.W., Brickhouse N.S., Cowan J.J. et al. // Rep. Prog. Phys. 2012. Vol. 75. P. 036 901.
- [3] Hobbie R.K., Roth B.J. Intermediate Physics for Medicine and Biology. Fourth Edition. Springer, 2007. 616 p.
- [4] Бяков В.М., Степанов С.В. // УФН. 2006. Т. 176. С. 487.
- [5] Liu D.X., Bruggeman P., Iza F. et al. // Plasma Sources Sci. T. 2010. Vol. 19. P. 025 018.
- [6] Samukawa S., Hori M., Rauf S. et al. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2012. Vol. 45. P. 253 001.
- [7] Bruggeman P., Leys C. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2009. Vol. 42. P. 053 001.
- [8] Yang Y., Fridman A., Cho Y.I. // Adv. Heat Transfer. 2010. Vol. 42. P. 179.
- [9] Скибенко Е.И., Юферов В.Б., Буравиллов И.В., Пономарев А.Н. // ЖТФ. 2006. Т. 76. С. 133.
- [10] Скибенко Е.И., Юферов В.Б., Буравиллов И.В., Пономарев А.Н. // ЖТФ. 2007. Т. 77. С. 19.
- [11] Skibenko E.I., Yufarov V.B., Buravilov I.V. et al. // UJP. 2008. Vol. 53. P. 356.
- [12] Скибенко Е.И., Ковтун Ю.В., Скибенко А.И., Юферов В.Б. // Материалы XV Междунар. конф. Физика импульсных разрядов в конденсированных средах. Николаев, 2011. С. 70.
- [13] Скибенко Е.И., Ковтун Ю.В., Скибенко А.И., Юферов В.Б. // ЖТФ. 2012. Т. 82. С. 31.
- [14] Edmondson T.W. // Phys. Rev. 1898. Vol. 6. P. 65.
- [15] Ушаков В.Я., Климкин В.Ф., Коробейников С.М., Лопатин В.В. Пробой жидкостей при импульсном напряжении / Под ред. В.Я. Ушакова. Томск: НТЛ, 2005. 488 с.
- [16] Ушаков В.Я. Импульсный электрический пробой жидкостей. Томск: ТГУ, 1975. 256 с.
- [17] Itikawa Y., Mason N. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. Vol. 34. P. 1.
- [18] Elles C.G., Jailaubekov A.E., Crowell R.A., Bradforth S.E. // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 125. P. 044 515.
- [19] Valentine J.M., Curran S.C. // Rep. Prog. Phys. 1958. Vol. 21. P. 1.
- [20] Bethe H. // Annalen der Physik. 1930. Vol. 397. P. 325.
- [21] Bagge E. // Annalen der Physik. 1937. Vol. 422. P. 72.
- [22] Алхазов Г.Д. // ЖТФ. 1971. Т. 41. С. 2513.
- [23] Wedlund C.S., Gronoff G., Liliensten J. et al. // Ann. Geophys. 2011. Vol. 29. P. 187.
- [24] Хастед Дж. Физика атомных столкновений. М.: Мир, 1965. 710 с.
- [25] Meccu Г., Бархон Е. Электронные и ионные столкновения. М.: ИЛ, 1958. 604 с.
- [26] Shirai T., Tabata T., Tawara H. // Atom. Data Nucl. Data. 2001. Vol. 79. P. 143.

- [27] Itikawa Y, Mason N // Phys. Rep. 2005. Vol. 414. P. 1.
- [28] Tennyson J, Zobov N.F., Williamson R., Polyanskyb O.L. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2001. Vol. 30. P. 735.
- [29] Khakoo M.A., Winstead C., McKoy V. // Phys. Rev. A. 2009. Vol. 79. P. 052 711.
- [30] Thorn P.A., Brunger M.J., Teubner P.J.O. et al. // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 126. P. 064 306.
- [31] Thorn P.A., Brunger M.J., Kato H. et al. // J. Phys. B. At. Mol. Opt. Phys. 2007. Vol. 40. P. 697.
- [32] Thorn P., Campbell L., Brunger M. // PMC Phys. B. 2009. P. 1.
- [33] Lotz W. // Z. Physik. 1967. Vol. 206. P. 205.
- [34] Harb T., Kedzierski W., McConkey J.W. // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 115. P. 5507.
- [35] Kaijun Yuan, Lina Cheng, Yuan Cheng, et al. // J. Chem. Phys. 2009. Vol. 131. P. 074 301.
- [36] Завлонуло А.Н., Чумаев Ф.Ф., Шпенник О.Б. // ЖТФ. 2005. Т. 75. С. 19.
- [37] Scully S.W.J., Wyer J.A., Senthil V. et al. // Phys. Rev. A. 2006. Vol. 73. P. 040 701.
- [38] Sann H., Jahnke T., Havermeier T. et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. Vol. 106. P. 133 001.
- [39] Pedersen H.B., Domesle C., Lammich L. et al. // Phys. Rev. A. 2013. Vol. 87. P. 013 402.
- [40] Fremont F., Leclercq C., Hajaji A. et al. // Phys. Rev. A. 2005. Vol. 72. P. 042 702.
- [41] Truong S.Y., Yencha A.J., Juares A.M. et al. // Chem. Phys. Lett. 2009. Vol. 474. P. 41.
- [42] King S.J., Price S.D. // Int. J. Mass Spectrom. 2008. Vol. 277. P. 84.
- [43] Montenegro E.C. // J. Phys. Conf. Ser. 2009. Vol. 194. P. 012 049.
- [44] Haxto D.J., McCurdy C.W., Rescigno T.N. // Phys. Rev. A. 2007. Vol. 75. P. 012 710.
- [45] Garvey R.H., Green A.E.S. // Phys. Rev. A. 1976. Vol. 14. P. 946.
- [46] Khare S.P. // J. Phys. B. At. Mol. Opt. Phys. 1970. Vol. 3. P. 971.
- [47] Khare S.P. // Rad. Res. 1975. Vol. 64. P. 106.
- [48] Kim Y.-K., Rudd M.E. // Phys. Rev. A. 1994. Vol. 50. P. 3954.
- [49] Hwanga W., Kim Y.-K., Rudd M.E. // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 104. P. 2956.
- [50] Bolorizadeh M.A., Rudd M.E. // Phys. Rev. A. 1986. Vol. 33. P. 882.
- [51] Kutcher G.J., Green A.E.S. // Rad. Res. 1976. Vol. 67. P. 408.
- [52] Champion C. // Phys. Med. Biol. 2003. Vol. 48. P. 2147.
- [53] Green A.E.S., Jackman C.H., Garvey R.H. // J. Geophys. Res. 1977. Vol. 82. P. 5104.
- [54] Combecher D. // Rad. Res. 1980. Vol. 84. P. 189.
- [55] Stonell G.P., Marshall M., Simmon J.A. // Rad. Res. 1993. Vol. 136. P. 341.
- [56] Dingfelder M., Ritchie R.H., Turner J.E. et al. // Rad. Res. 2008. Vol. 169. P. 584.
- [57] Plante I., Cucinotta F.A. // New J. Phys. 2009. Vol. 11. P. 063 047.
- [58] Hamm R.N., Wright H.A., Katz R. et al. // Phys. Med. Biol. 1978. Vol. 23. P. 1149.
- [59] Барнет К., Харрисон М. Прикладная физика атомных столкновений. Плазма: / Пер. с англ. М.: Энергоатомиздат, 1987. 432 с.
- [60] McWhirter R.W.P., Heart A.G. // Proc. Phys. Soc. 1963. Vol. 82. P. 641.
- [61] Lee C., Lieberman M.A. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1995. Vol. 13. P. 368.
- [62] Young-Kwang Lee, Min-Hyong Lee, Chin-Wook Chung // Appl. Phys. Lett. 2009. Vol. 95. P. 111 501.
- [63] Ju-Hwan Ku, Young-Kwang Lee, Chin-Wook Chung // Phys. Plasmas. 2010. Vol. 17. P. 043 508.
- [64] Young-Kwang Lee, Ju-Hwan Ku, Chin-Wook Chung // Plasm. Sourc. Sci. T. 2011. Vol. 20. P. 015 005.
- [65] Gudmundsson J.T. // Plasm. Sourc. Sci. T. 2001. Vol. 10. P. 76.
- [66] LaVerne J.A., Mozumder A. // Rad. Res. 1992. Vol. 131. P. 1.
- [67] Adler P., Bothe H.K. // Z. Naturforschung A. 1965. Vol. 20. P. 1700.
- [68] Meisels G.G., Ethridge D.R. // J. Phys. Chem. 1972. Vol. 76. P. 3842.
- [69] ICRU Report 31, Washington, DC 1979.
- [70] Okazaki K., Sato S., Ohno S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1976. Vol. 49. P. 174.
- [71] Paretzke H.G., Turner J.E., Hamm R.N. et al. // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 84. P. 3182.
- [72] Turner J.E., Paretzke H.G., Hamm R.N. et al. // Rad. Res. 1982. Vol. 92. P. 47.
- [73] Kaplan I.G., Sukhonosov V.Ya. // Rad. Res. 1991. Vol. 127. P. 1.
- [74] Vassiliev O.N. // Phys. Med. Biol. 2012. Vol. 57. P. 1087.
- [75] Champion C., Le Loirec C. // Phys. Med. Biol. 2006. Vol. 51. P. 1707.