

## О РАСЧЕТЕ ДИФФУЗИОННОГО ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

Ю. З. Ионих

Анализируются решения стационарного и нестационарного уравнения диффузии для возбужденных атомов, находящихся в камере цилиндрической формы при произвольном распределении источников возбуждения по радиусу и наличию отражения атомов от стенки и тушения их в объеме. Среднее время жизни атомов в данной точке зависит, помимо размеров камеры, коэффициента диффузии и вероятности объемного тушения, также от коэффициента отражения атомов от стенки, расстояния точки от оси, радиального профиля источников, времени (для нестационарной задачи). В частных или предельных случаях некоторые из этих зависимостей отсутствуют, но в общем случае все они существенны. В меньшей степени зависят от параметров задачи время жизни, характеризующее среднюю концентрацию возбужденных атомов, а для нестационарного случая — время жизни, отвечающее основной диффузионной моде. Полученные результаты могут быть использованы для расчета времени жизни метастабильных атомов и метастабильных или колебательно возбужденных молекул, возбуждаемых электрическим разрядом, оптически или пучком частиц.

Для метастабильных атомов и молекул, а также для колебательно возбужденных молекул, находящихся в газе или в плазме, обычными являются условия, когда за время своей жизни возбужденная частица вследствие теплового движения проходит расстояние, сравнимое с характерными размерами системы. Поэтому при анализе поведения этих частиц необходимо рассматривать процесс их диффузии.

Удобной количественной характеристикой диффузионного процесса является скорость диффузионных потерь частиц в данной точке или обратная ей величина — диффузионное время жизни частиц  $\tau_d$ . Очень часто для величины  $\tau_d$  используют следующее выражение:

$$* \tau_d = \frac{\Lambda^2}{D}, \quad (\text{А})$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $\Lambda$  — так называемая диффузионная длина камеры. Если, помимо разрушения при ударах о стенку трубки, есть еще разрушение в объеме с вероятностью в единицу времени  $l$ , то для полной скорости потерь частиц ( $\tau^{-1}$ ) используют соотношение

$$\tau^{-1} = \tau_d^{-1} + l, \quad (\text{Б})$$

где под  $\tau_d$  понимают диффузионное время при отсутствии разрушения в объеме.

На самом деле оба эти равенства справедливы лишь при некоторой определенной геометрии источника возбуждения частиц и, кроме того, при достаточно малой вероятности отражения возбужденных частиц от стенки. В общем случае эти равенства не верны, и для каждой конкретной задачи величины  $\tau$  и  $\tau_d$  надо находить специально.

Хотя эти положения довольно очевидны, соотношениями (А) и (Б) пользуются широко, и часто без каких-либо обоснований.



В настоящей работе рассмотрен вопрос о влиянии на время жизни долгоживущих частиц радиального распределения источников возбуждения и вероятности отражения частиц от стенки. Рассмотрены три задачи: стационарная — в отсутствие объемного разрушения частиц ( $l=0$ ); стационарная — при наличии объемного разрушения с одинаковой во всех точках скоростью ( $l=\text{const}$ ); нестационарная — при наличии объемного разрушения ( $l=\text{const}$ ).

Частично эти вопросы рассматривались в ряде работ [1-6]. В работах [1, 2] решается уравнение диффузии для стационарного разряда в предположении отсутствия отражения возбужденных частиц от стенки. Относительно радиального распределения возбуждения делается предположение, выполняющееся при небольших давлениях газа в разряде, когда отсутствует контракция. В работе [3] уравнение диффузии для стационарного разряда решается численно, и определяется поток частиц на стенку при различных предположениях о процессах их разрушения. В работах [4-6] рассматривается диффузия частиц в послесвечении разряда, причем в [4, 5] анализируется влияние граничных условий на диффузионный распад в далеком послесвечении, когда становится несущественным начальное пространственное распределение частиц. В работе [6], напротив, изучается влияние начального распределения на процессы диффузии в раннем послесвечении, при этом отражением от стенок пренебрегается.

В данной работе делается попытка более общего подхода к решению задачи, при этом основное внимание уделяется вопросу о расчете времени жизни возбужденных частиц. Решение проводится для объема, имеющего форму бесконечно длинного кругового цилиндра. Этот случай чаще всего встречается на практике. Качественные результаты, полученные в данной работе, сохраняют силу для объема произвольной формы. Коэффициент диффузии при расчетах принимается одинаковым для всех точек объема. Это предположение, сильно упрощающее вычисления, в большинстве газоразрядных задач приближенно выполняется.

### Стационарная задача при отсутствии объемных потерь

Пусть возбужденные частицы создаются в объеме, имеющем форму бесконечного цилиндра радиуса  $a$ . Источник возбуждения создает в единицу времени в единице объема  $\gamma$  частиц, причем  $\gamma$  зависит только от расстояния  $r$  до оси цилиндра. Стационарное уравнение диффузии для возбужденных частиц выглядит в этом случае так:

$$D \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{dn}{dr} \right) + \gamma(r) = 0, \quad (1)$$

где  $n$  — концентрация частиц. Это уравнение справедливо для точек объема, отстоящих от границ объема, а также от точек, в которых функция  $\gamma(r)$  испытывает скачок, на расстояние порядка и больше нескольких длин свободного пробега частиц ( $\lambda$ ).

При наличии частичного отражения возбужденных молекул от стенки граничное условие запишется следующим образом [7]:

$$an(a) + an'(a) = 0, \quad (2)$$

где

$$\alpha = \frac{1 - R}{1 + R} \frac{av}{2D}, \quad (3)$$

$v$  — средняя тепловая скорость частиц,  $R$  — коэффициент отражения ( $1 - R$  — коэффициент аккомодации, или вероятность гетерогенной релаксации). По поводу граничного условия необходимо сделать два замечания.



1. Поскольку уравнение диффузии несправедливо в непосредственной близости от границы, условие (2) относится к кривой  $n(r)$ , экстраполированной из внутренних точек объема к границе. Другими словами, если бы уравнение диффузии выполнялось до самой границы, то решение его при  $r=a$  подчинялось условию (2). Действительная же кривая  $n(r)$  вблизи стенки не удовлетворяет условию (2), как не удовлетворяет и уравнению (1).

2. Граничное условие в форме (2), если его понимать в смысле предыдущего замечания, является логически непротиворечивым и используется при рассмотрении разнообразных диффузионных задач в том числе о диффузии медленных нейтронов в реакторах [8]. Частный случай этого условия при  $R=0$  дает  $n(a)$ , практически совпадающее с экстраполированным из внутренних областей решением кинетического уравнения для  $n(r)$  [9]. В некоторых работах, например по диффузии электронов в разряде, используется полученное в работе [10] граничное условие несколько другого вида. Однако вывод его в [10] страдает некоторой непоследовательностью. Можно показать, что фактически оно совпадает с условием (2), переписанным для точки  $r=a-\lambda$ .

Решение уравнения (1), удовлетворяющее граничному условию (2), таково:

$$n(r) = \frac{1}{D} \int_r^a \frac{dr'}{r'} \int_0^{r'} \gamma(r'') r'' dr'' + \frac{1+R}{1-R} \frac{2}{av} \int_0^a \gamma(r') r' dr'. \quad (4)$$

Второе слагаемое правой части — это значение  $n$  при  $r=a$ ,  $n(a)$ . При  $R=0$   $n(a)$  имеет наименьшее значение, причем в этом случае для точек, удаленных от стенки на расстояние, большое по сравнению с  $\lambda$ ,  $n(r) \gg n(a)$ . Это значит, что для этих внутренних точек при  $R \ll 1$  граничное условие (2) фактически переходит в нулевое

$$n(a) = 0,$$

и вторым слагаемым в (4) можно пренебречь. При увеличении  $R$   $n(a)$  растет, одновременно происходит смещение всей кривой параллельно себе на величину, пропорциональную полному числу возбуждений на единицу длины и не зависящую от радиального распределения источников возбуждения. При  $R \rightarrow 1$   $n(r) \rightarrow n(a) = \text{const}$ .

Из соотношения (4) и из уравнения стационарности

$$n(r) = \tau_d \gamma(r) \quad (5)$$

находим диффузионное время жизни атомов  $\tau_d$

$$\tau_d = \tau_d^0 + \tau_d^a, \quad (6)$$

где

$$\tau_d^0 = \frac{1}{D} \frac{1}{\gamma(r)} \int_r^a \frac{dr'}{r'} \int_0^{r'} \gamma(r'') r'' dr'', \quad \tau_d^a = \frac{1+R}{1-R} \frac{2}{av} \frac{1}{\gamma(r)} \int_0^a \gamma(r') r' dr'. \quad (7)$$

Величина  $\tau_d^0$  есть  $\tau_d$  при нулевом граничном условии, т. е. практически при  $R \ll 1$ .  $\tau_d^0$  зависит, кроме  $D$  и  $a$ , еще от  $r$ . Зависимость от  $r$  пропадает только в одном случае — при

$$\gamma(r) = \gamma_0 J_0\left(\frac{r}{\Lambda}\right), \quad (8)$$

где  $\gamma_0$  — константа,  $J_0$  — функция Бесселя нулевого порядка первого рода,  $\Lambda = a/2.405$ . При этом для  $\tau_d^0$  получается известное выражение

$$\tau_d^0 = \frac{\Lambda^2}{D}.$$

$\gamma(r)$  вида (8) получается в теории положительного столба Шоттки и приближенно справедливо в разряде при  $ap \sim 0.1$  см·кПа. При более



низком давлении газа, когда становится существенным отражение электронов от стенки, а также при оптическом возбуждении,  $\gamma(r)$  меняется медленнее, чем  $J_0(r/\Delta)$ . В этом случае  $\tau_d^0$  стремится к нулю с приближением к стенке. Наоборот, при большом давлении из-за контракции разряда  $\gamma(r)$  может спадать с ростом  $r$  значительно более резко, чем  $J_0(r/\Delta)$ . Здесь  $\tau_d^0$  неограниченно растет при удалении от оси. Это же происходит при возбуждении атомов узким пучком частиц.

Кроме того,  $\tau_d^0$  при фиксированном  $r$  зависит от вида функции  $\gamma(r)$ . Например,  $\tau_d^0$  на оси меняется от  $a^2/4D$  до 0 при переходе от равномерного распределения возбуждения ( $\gamma(r) = \text{const}$ ) к источнику с бесконечно малой шириной радиального профиля ( $\gamma(r) = \gamma_0 \delta(r)/r$ ).

Для ненулевого граничного условия (т. е. при  $R > 0$ ) зависимость  $\tau_d$  от  $r$  отсутствует, когда  $\gamma(r)$  таково:

$$\gamma(r) = \gamma_0 J_0\left(\mu_1 \frac{r}{a}\right), \quad (9)$$

где  $\mu_1$  — наименьший положительный корень уравнения

$$aJ_0(\mu) = \mu J_1(\mu). \quad (10)$$

В этом случае

$$\tau_d = \frac{1}{\mu_1^2} \frac{a^2}{D}.$$

Однако поскольку фактически вид  $\gamma(r)$  не зависит от  $a$ , рассмотренная ситуация может реализоваться лишь случайно и интереса не представляет. Исключением может быть случай, когда одновременно выполняются соотношения

$$1 - R \ll 1, \quad \gamma(r) = \text{const}. \quad (11)$$

Тогда

$$\tau_d = \tau_d^a = \frac{2}{1-R} \frac{a}{v}, \quad (12)$$

т. е. не зависит от  $r$ .

При выполнении только первого из соотношений (11)  $\tau_d = \tau_d^a$ , но зависит при этом от  $r$  и от вида  $\gamma(r)$ , однако не зависит от коэффициента диффузии, а также от давления газа  $p$  (при условии независимости  $R$  от  $p$ , что может и не выполняться [11]).

На практике часто бывает достаточно ограничиться описанием поведения среднего, либо полного числа возбужденных частиц. В этих случаях целесообразно перейти от «локального» диффузионного времени  $\tau_d(r)$  к «интегральному» (по сечению), которое можно ввести следующим образом:

$$T_d = \frac{2\pi \int_0^a n(r) r dr}{2\pi \int_0^a \gamma(r) r dr} = \frac{N}{\Gamma}, \quad (13)$$

где  $N$  и  $\Gamma$  — соответственно полное число возбужденных частиц и возбуждений на единицу длины. Величина  $T_d$  характеризует диффузионные потери всей массы частиц.

Из равенств (13), (4) получаем

$$T_d = T_d^0 + T_d^a, \quad (14)$$



Введем теперь «интегральное» время жизни  $T$ , учитывающее разрушение атомов в объеме и на стенке

$$T = \frac{2\pi \int_0^a nr dr}{2\pi \int_0^a \gamma r dr} = \frac{N}{\Gamma},$$

где  $n$  берется из (17).

Равенство

$$T^{-1} = T_d^{-1} + l \quad (22)$$

в общем случае также не выполняется, если под  $T_d$  понимать диффузионное время, вычисленное в предположении отсутствия объемных потерь. Однако различие левой и правой частей (22) невелико, и ни при каких условиях, как показывает расчет, не превышает 15%.

### Нестационарная задача при наличии объемных потерь

Пусть в момент  $t=0$  источник возбуждения выключается. Тогда для  $t > 0$  диффузионное уравнение имеет такой вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial n}{\partial r} \right) - ln. \quad (23)$$

Будем по-прежнему считать скорость объемного разрушения  $l$  не зависящей от координаты  $r$ , а также от времени. Решение уравнения (23) в каждый момент времени должно удовлетворять граничному условию (2). Это следует из малости времени установления функции  $n(r)$  вблизи границы (время  $\sim \lambda/v$ ) по сравнению с временем установления  $n(r)$  в объеме ( $\sim a^2/D \approx (a/\lambda)^2 (\lambda/v)$ ). Кроме того, решение (23) удовлетворяет начальному условию

$$n|_{t=0} = n_0(r). \quad (24)$$

Функция  $n_0(r)$  в случае, когда длительность импульса возбуждения  $\Delta t$  велика по сравнению с временем  $T$ , есть решение (17) стационарного уравнения (16). В противоположном случае, когда  $\Delta t \ll T$ ,  $n_0(r)$  с точностью до коэффициента пропорциональности совпадает с  $\gamma(r)$

$$n_0(r) = \gamma(r) \Delta t. \quad (25)$$

Решение (23), удовлетворяющее (2) и (24), имеет следующий вид:

$$n(r, t) = \frac{2}{a^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\int_0^a n_0(r') J_0\left(\mu_k \frac{r'}{a}\right) r' dr'}{J_0^2(\mu_k) + J_1^2(\mu_k)} J_0\left(\mu_k \frac{r}{a}\right) e^{-\left(\mu_k^2 \frac{D}{a^2} + l\right)t}, \quad (26)$$

где  $\mu_k$  — расположенные в порядке возрастания положительные корни уравнения (10).

Время жизни возбужденных атомов по отношению к сумме процессов разрушения их на стенке и в объеме введем с помощью следующего соотношения:

$$-\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{\tau} n(r, t). \quad (27)$$

Два способа введения времени жизни — равенство (19) для стационарной задачи и (27) для нестационарной — дают одно и то же значение  $\tau$  для момента обрыва возбуждения.

Как видно из (26, 27),  $\tau$  есть функция  $r$  и  $t$ , и вид ее зависит, в частности, от начального распределения атомов  $n_0(r)$ . Зависимость  $\tau$  от  $t$



означает неэкспоненциальный характер спада концентрации возбужденных частиц во времени. Кроме того, если обозначить через  $\tau_d$  «чисто диффузионное», т. е. отвечающее случаю  $l=0$ , время жизни частиц, то, как и в стационарной задаче,

$$\tau^{-1} \neq \tau_d^{-1} + l. \quad (28)$$

Зависимость  $\tau$  от  $r$  и  $t$  исчезает в частном случае, если

$$n_0(r) = n_0(0) J_0\left(\mu_1 \frac{r}{a}\right). \quad (29)$$

Тогда

$$\tau = \left(\mu_1^2 \frac{D}{a^2} + l\right)^{-1}, \quad (30)$$

временной спад концентрации экспоненциален, а неравенство (28) переходит в равенство. Начальное условие (29) практически может осуществляться в двух случаях: 1)  $\alpha \gg 1$ ,  $\gamma(r) = \gamma_0 J_0(r/\Lambda)$ , тогда  $\mu_1 = 2.405$ ; 2)  $\alpha \ll 1$ , тогда  $\mu_1^2 = 2\alpha$ .

Для достаточно далеких моментов времени послесвечения в сумме (26) остается лишь первый член, время жизни ( $\tau^\infty$ ) подчиняется равенству (30), не зависит от  $r$  и  $t$  и от начального условия для  $n$ . Соответствующее асимптотическое значение диффузионного времени  $\tau_d^\infty$  равно  $a^2/\mu_1^2 D$  и зависит от параметра  $\alpha$ . При  $\alpha \rightarrow \infty$   $\tau_d^\infty \rightarrow \Lambda^2/D$ , а при  $\alpha \rightarrow 0$   $\tau_d^\infty \rightarrow [(1+R)/(1-R)](a/v)$ . Для вычисления  $\tau_d^\infty$  можно пользоваться приближенным равенством

$$\tau_d^\infty \approx \frac{\Lambda^2}{D} + \frac{a}{v} \frac{1+R}{1-R}.$$

Наибольшая ошибка при использовании его 9%.

Время установления асимптотического режима («основной диффузионной моды») можно оценить, используя выражение (25) для  $n(r, t)$ . Такие оценки показывают, в частности, что независимо от начального распределения возбужденных частиц и коэффициента отражения уже через время  $\tau_d^\infty$  после начала распада диффузионное время  $\tau_d$  на оси разряда отличается от асимптотического значения  $\tau_d^\infty$  на величину, не превышающую 10%.

В заключение выражаю глубокую благодарность Е. Б. Александрову и Н. П. Пенкину за интерес к работе и полезные обсуждения.

#### Литература

- [1] В. Фабрикант. ЖЭТФ, 8, 549, 1938.
- [2] В. Фабрикант. ДАН СССР, 23, 224, 1939.
- [3] V. Martišovits, I. Košinár, Š. Veis. Proc. 12<sup>th</sup> ICPIG, pt. 1, 60, 1975.
- [4] В. Н. Лисицын, А. С. Проворов, В. П. Чеботаев. Опт. и спектр., 29, 226, 1970.
- [5] N. Sadeghi, J. C. Ребай-Реуголла. J. de Phys., 35, 353, 1974.
- [6] Т. П. Редько, А. М. Калинин. Опт. и спектр., 42, 618, 1977.
- [7] N. N. Semenov. Acta Phys. URSS, 18, 93, 1943.
- [8] Ф. Кап. Физика и техника ядерных реакторов. ИЛ, М., 1960.
- [9] А. Вейнберг, Е. Вигнер. Физическая теория ядерных реакторов. ИЛ, М., 1961.
- [10] В. Л. Грановский. ДАН СССР, 23, 880, 1939.
- [11] Ю. М. Гершензон, В. Б. Розенштейн, С. Я. Уманский. Гетерогенная релаксация колебательной энергии молекул. В сб.: Химия плазмы, вып. 4, 61 Атомиздат, М., 1977.
- [12] Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. «Наука», М., 1967.

Поступило в Редакцию 5 июня 1980 г.