

РАВНОВЕСИЯ И ПРОЦЕССЫ В ДИССОЦИИРОВАННОМ ВОЗДУХЕ

Б. М. Смирнов *

*Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
125412, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 1 марта 2024 г.,
после переработки 28 июня 2024 г.
Принята к публикации 8 июля 2024 г.

Для атмосферного воздуха как смеси молекулярных газов, находящихся в термодинамическом равновесии, представлен алгоритм вычисления плотности атомов и молекул в случае разделения областей диссоциативного перехода для каждой из компонент. Результат сравнивается с приближением, для которого парциальные давления азота и кислорода не зависят от температуры. Ионизационное равновесие при температурах ниже 7000 К происходит через образование молекулярного иона NO^+ , а при более высоких температурах доминирует образование атомных ионов кислорода и азота. Показано, что при давлении порядка атмосферного с точностью выше 10 % при анализе ионизационного равновесия вплоть до полной ионизации воздуха можно пренебречь электронно-возбужденными состояниями атомов. Для анализа плазмы воздуха в проводящем канале молнии использование результатов, а также экспериментальных данных показывает, что прохождение основного электрического тока на стадии возвратного удара отделено по времени от последующего расширения нагретого канала. Показано, что температура плазмы проводящего канала между соседними вспышками, а также перед прохождением основного электрического тока составляет примерно 4 кК. Эта температура поддерживается небольшими внешними электрическими полями.

DOI: 10.31857/S0044451024110154

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к свойствам диссоциированного и ионизованного воздуха при атмосферном и близком к нему давлении возникал многократно в последнее столетие в связи с атмосферными процессами, при использовании воздуха в химическом производстве и процессах обработки материалов струей воздуха, истекающей из проточного плазмотрона, при электрическом и лазерном возбуждении воздуха, а также при анализе прохождения космических аппаратов и космических тел через атмосферу. На одно этих явлений — прохождение электрического тока через проводящий канал молнии, мы будем далее ориентироваться.

При возбуждении атмосферного воздуха до его диссоциации и ионизации, частичной или полной, в нем при определенных условиях устанавливается термодинамическое равновесие по отношению к

его компонентам, хотя это равновесие может относиться к ограниченной области пространства (локальное термодинамическое равновесие) и поддерживаться в течение ограниченного времени. Характер этого равновесия может меняться в процессе эволюции возбужденного воздуха в зависимости от внешних условий и процессов, определяющих развитие возбужденного воздуха. Тем не менее при анализе состояния возбужденного воздуха его параметры в данный момент времени можно выразить через температуру и давление.

При этих условиях в первом приближении степень диссоциации и ионизации возбужденного воздуха определяется формулой Саха [1, 2] в соответствии с параметрами молекул, атомов и ионов азота и кислорода. При этом в силу большого статистического веса состояний непрерывного спектра заметная диссоциация газа начинается при температурах, которые, будучи выражены в единицах энергии, оказываются на порядок величины ниже энергий диссоциации молекул воздуха. То же относится к ионизации атомного газа. Исходя из этого полу-

* E-mail: bmsmirnov@gmail.com

чим, что диссоциация молекул воздуха становится заметной при температурах в несколько тысяч градусов, а ионизация атомов начинается с десятка тысяч градусов. Однако в диссоциированном воздухе возникает новый канал ионизации, связанный с образованием молекулярного иона NO^+ из атомов азота и кислорода [3, 4] в силу высокой энергии диссоциации этого молекулярного иона. Поэтому начальная ионизация воздуха в процессе повышения температуры сопровождается диссоциацией молекул азота.

Характер термодинамического равновесия в воздухе выбирает простой алгоритм вычисления термодинамических параметров горячего воздуха, но до появления персональных компьютеров такие вычисления были громоздкой вычислительной задачей. Поэтому параметры равновесного возбужденного воздуха обычно представлялись в виде таблиц или аппроксимированных функций [5–8]. Теперь такие расчеты доступны для современных персональных компьютеров, и в данной статье будут проанализированы алгоритмы для анализа диссоциативного и ионизационного равновесий в равновесном возбужденном воздухе.

Темой данной статьи является анализ процессов, протекающих в плазме воздуха. При высокой степени ионизации плазма, создаваемая внешним электрическим полем, является нестабильной в силу токово-конвективной неустойчивости. Эта неустойчивость имеет ту же природу, что и в случае использования магнитного поля для стабилизации плазмы [9, 10]. Именно, возмущение температуры, приводящее к возмущению скорости расширения плазмы, создает вихри, которые разрушают плазму. Соответственно, время развития токово-конвективной неустойчивости немного превышает характерное время перемещения плазмы, в нашем случае время расширения проводящего канала молнии. Для установления термодинамического равновесия в такой плазме необходимо, чтобы за это время упругие столкновения между атомами и электронами привели к термодинамическому равновесию внутри атомной и электронной подсистем. Равновесие между атомной и электронной подсистемами является результатом неупругих столкновений электронов с атомами азота и кислорода, отвечающих переходам между состояниями тонкой структуры атомов и ионов.

Анализ плазмы, образуемой при прохождении электрического тока через газ, упрощается в случае термодинамического равновесия в ней. В данной статье это используется для анализа прохождения через атмосферу электрического тока молнии.

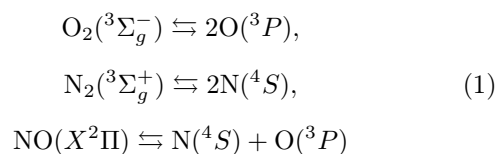
Молния — сложное физическое явление, отдельные аспекты которого подробно исследованы в последнее столетие. В силу сложности понимание основных элементов этого явления следует из экспериментальных исследований, и далее на основе их и общих физических принципов проводятся оценки и создаются модели, позволяющие более глубоко понять физическую природу отдельных аспектов этого явления.

В данной статье результаты, полученные из анализа равновесного горячего воздуха, используются для исследования двух стадий прохождения электрического тока молнии по проводящему каналу молнии. Это относится к стадии возвратного удара, когда по проводящему каналу протекает максимальный электрический ток, а сам канал расширяется и распадается. Другая стадия связана с промежутком времени между соседними вспышками молнии. Это время определяется перемещением заряда на нижнем краю облака. Именно, разделение заряда в облаке создает атмосферное электрическое поле и вызывает последующий разряд молнии. Связывая разные параметры рассматриваемых процессов, можно оценить параметры плазмы в промежутке времени между соседними вспышками молнии, а также напряженность внешнего электрического поля, которое должно поддерживать плазму проводящего канала молнии до следующей вспышки.

2. ДИССОЦИАТИВНОЕ РАВНОВЕСИЕ В НАГРЕТОМ ВОЗДУХЕ

Рассматривая диссоциативное равновесие в воздухе при давлении порядка атмосферного и при высоких температурах вплоть до 30 кК, максимальной температуре в проводящем канале молнии, представим сначала алгоритм вычисления в общем случае, который может быть использован и для других газовых смесей. При этом будем считать, что атомы и молекулы находятся в основных электронных состояниях, и в случае воздуха используем значения их параметров, представленные в таблице.

Диссоциативное равновесие в воздухе описывается уравнениями



и ведет к следующему соотношению между плотно-

Таблица. Параметры молекулярных частиц, представляющих интерес для равновесия в горячем воздухе [11]

Параметр	$N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$NO(X^2\Pi_{1/2})$	$NO^+(X^2\Sigma^+)$
$B, \text{см}^{-1}$	1.998	1.445	1.672	1.43
$\hbar\omega, \text{см}^{-1}$	2359	1580	1904	2377
$D, \text{эВ}$	9.58	5.12	6.50	10.85
$J_m, \text{эВ}$	15.58	12.07	9.26	—
$J_a, \text{эВ}$	14.53	13.62	—	—

стями молекул и атомов в соответствии с формулой Саха [1, 2]

$$f(T) \equiv \frac{[X]^2}{[X_2]} = \frac{1}{2} \frac{g_a^2}{g(X_2)} \frac{g_c(X-X)}{g_m} \exp\left(-\frac{D}{T}\right), \quad (2)$$

$$g_c(X-X) = \left(\frac{\mu T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2},$$

$$g_m = \frac{T}{B} \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T}\right)\right]^{-1}.$$

Здесь $[X]$ — плотность атомов X , g_a и $g(X_2)$ — статистические веса электронных состояний атома X и молекулы X_2 соответственно, $g_c(X-X)$ — статистический вес для непрерывного спектра двух атомов X , g_m — статистический вес вращательного и колебательного состояний молекулы X_2 . При этом коэффициент $1/2$ учитывает симметрию молекулы X_2 , μ — приведенная масса атомов, равная половине массы атома, B — вращательная постоянная, $\hbar\omega$ — энергия колебательного возбуждения молекулы, D — энергия диссоциации молекулы X_2 . Значения последних трех параметров, а также потенциалов атомов J_a и молекул J_m приведены в таблице.

Для простоты будем считать, что воздух состоит из двух компонент — азота и кислорода, причем концентрации ядер азота c_N и кислорода c_O равны соответственно $c_N = 0.79$ и $c_O = 0.21$ в каждом макроскопическом элементе воздуха. В соответствии с уравнением состояния воздуха как газа для полной плотности N атомных частиц имеем

$$N(T) \equiv [N_2] + [N] + [O_2] + [O] = \frac{p}{T} \quad (3)$$

В дополнение к этому, поскольку при диссоциации относительное число ядер для каждой компоненты сохраняется в каждом элементе воздуха, имеем следующее соотношение:

$$\frac{2[N_2] + [N]}{2[O_2] + [O]} = \frac{c_N}{c_O}. \quad (4)$$

Раскрывая уравнение (2) отдельно для диссоциативного равновесия в азоте и кислороде, получим

следующие уравнения:

$$f_N(T) \equiv \frac{[N]^2}{[N_2]} = \xi_N \sqrt{T} B_N [1 - \exp(-\hbar\omega_N/T)] \exp(-D_N/T), \quad (5)$$

$$f_O(T) \equiv \frac{[O]^2}{[O_2]} = \xi_O \sqrt{T} B_O [1 - \exp(-\hbar\omega_O/T)] \exp(-D_O/T),$$

где

$$\xi_N = g(N)^2/g(N_2) = 16,$$

$$\xi_O = g(O)^2/g(O_2) = 27,$$

$g(X)$ — статистический вес частицы X , отвечающий ее электронному состоянию, а индексы указывают молекулы, к которым относятся рассматриваемые величины. Объединяя формулы (3), (4) и (5), определим далее плотности атомов и молекул азота и кислорода в переходной области температур, где происходит переход к диссоциированному воздуху.

Четыре уравнения, (3), (4) и (5) позволяют определить четыре плотности атомных частиц, именно, $[N]$, $[N_2]$, $[O]$, $[O_2]$. Анализ этой системы уравнений упрощается, поскольку области температур для диссоциативного перехода кислорода и азота разделены. Действительно, переход кислорода в диссоциированное состояние происходит при температурах, при которых атомы азота практически отсутствуют в термодинамически равновесном воздухе, а диссоциация азота происходит при температурах, при которых молекулы кислорода в равновесном воздухе практически отсутствуют. Это позволяет исключить из рассмотрения второе уравнение (5) при анализе диссоциативного равновесия азота, а также первое уравнение (5) при анализе диссоциативного равновесия кислорода. В результате имеем

$$c_N N = (1 + c_O)[N_2] + [N], \quad [O_2] \ll [O],$$

$$c_O N = [O_2] + (1 + c_O)[O]/2, \quad [N] \ll [N_2]. \quad (6)$$

Решая систему уравнений (5) и (6) отдельно для азота и кислорода в областях диссоциативного пере-

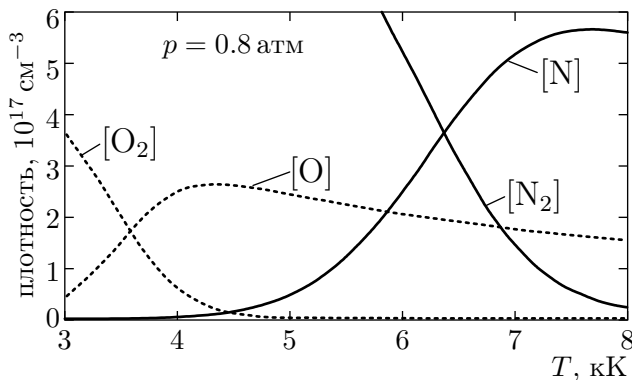


Рис. 1. Температурные зависимости плотности атомов и молекул азота и кислорода в равновесном горячем воздухе при давлении $p = 0.8$ атм в соответствии с формулами (7)

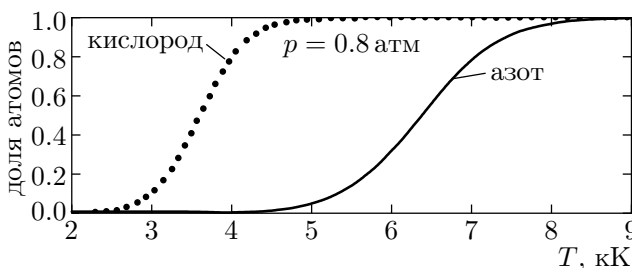


Рис. 2. Температурные зависимости долей атомов азота $C_N(T)$ и кислорода $C_O(T)$, определяемых формулами (8), в равновесном горячем воздухе при давлении $p = 0.8$ атм

да для каждой из этих компонент, для плотностей атомов в этих областях получим

$$\begin{aligned}
 [N] &= \sqrt{\frac{f_N^2}{4(1+c_O)^2} + \frac{f_N c_N N}{1+c_O}} - \frac{f_N}{2(1+c_O)}, \\
 [N_2] &= \frac{c_N N}{1+c_O} - \frac{[N]}{1+c_O}, \quad [N] \ll [N_2], \\
 [O] &= \sqrt{\frac{(1+c_O)^2 f_O^2}{4} + f_O c_O N} - \frac{(1+c_O)f_O}{2}, \\
 [O_2] &= c_O N - (1+c_O)[O]/2, \quad [O] \gg [O_2].
 \end{aligned} \quad (7)$$

На рис. 1 представлена зависимость плотности атомов кислорода и азота от температуры в равновесном горячем воздухе при давлении $p = 0.8$ атм в области диссоциативного перехода для соответствующей компоненты. Это давление для стандартной атмосферы, т. е. для атмосферы с усредненными параметрами по времени и земному шару, реализуется на высоте $h = 2$ км. Относя результаты конкретных расчетов к этому давлению, тем самым мы ориентируемся на горячий равновесный воздух, образуемый на указанной высоте при прохождении электрического тока через атмосферу в канале линейной молнии. Последующие конкретные расчеты относятся именно к этому давлению.

Введем доли атомов C_N и C_O для соответствующих компонент как относительное число атомов данного сорта в соответствии с выражениями

$$C_N(T) = \frac{[N]}{[N] + [N_2]}, \quad C_O(T) = \frac{[O]}{[O] + [O_2]}, \quad (8)$$

где выражения для плотностей атомов и ионов даются формулами (7). На рис. 2 приводятся температурные зависимости степени диссоциации азота и кислорода в горячем воздухе.

Отметим, что представленный алгоритм для определения степени диссоциации молекул в смеси газов справедлив в случае, если диссоциативный переход для каждой из его компонент происходит в разных температурных областях. При этом атомы и молекулы находятся в основных электронных состояниях, что справедливо для температур диссоциативного перехода азота и кислорода. Кроме того, полученные результаты подтверждают общие положения для характера перехода равновесного молекулярного газа в диссоциированное состояние, согласно которому этот переход происходит при температурах, выраженных в энергетических единицах, которые при давлении воздуха порядка атмосферного на порядок величины меньше энергии диссоциации молекулы. Это связано с большим статистическим весом состояний непрерывного спектра молекулярного газа.

Представленные выше точные решения для плотности атомов и молекул азота и кислорода справедливы в ограниченной области температур. Удобно использовать приближенный метод, когда взаимодействие между компонентами отсутствует, т. е. вклад в полное давление газа со стороны каждой компоненты не зависит от температуры. Это приближение соответствует замене точного соотношения (4) следующими:

$$\begin{aligned}
 c_N N &= [N] + [N_2], \\
 c_O N &= [O] + [O_2].
 \end{aligned}$$

Это для плотностей атомов вместо (6) дает

$$\begin{aligned}
 [N] &= \sqrt{f_N^2/4 + f_N c_N N} - f_N/2, \\
 [O] &= \sqrt{f_O^2/4 + f_O c_O N} - f_O/2.
 \end{aligned} \quad (9)$$

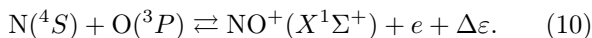
Как видно, взаимодействие между компонентами в процессе диссоциативного перехода происходит в результате изменения вклада в давление за счет разных компонент в процессе диссоциации каждой из них. В случае воздуха имеем, что вклад кислорода в давление меняется от 21 % для молекулярного

кислорода до 35 % для диссоциированного кислорода и молекулярного азота. При этом приближенный метод определения степени диссоциации, в котором пренебрегается взаимодействием между компонентами через их вклад в давление, дает близкие к точному значения плотностей атомов в равновесном атмосферном воздухе.

Оценим точность приближенного метода, сравнивая парциальное давление азота при температурах, при которых плотности атомов кислорода или азота равны. В первом случае парциальное давление азота для приближенного решения уравнений (9) при температуре, при котором кислород диссоциирован наполовину, в $(1 + c_O/3)$ ниже точного, а при температуре, при которой азот диссоциирован наполовину, в $(1 + c_O/2)$ выше, чем дает точное решение. Отсюда точность приближенного метода оценивается в 10 %.

3. ИОНИЗАЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ В ВОЗДУХЕ С УЧАСТИЕМ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ

Ионизационный переход в равновесном воздухе ожидается при более высоких температурах, чем диссоциативный переход, поскольку потенциалы ионизации атомов заметно превышают энергии диссоциации молекул. Однако в воздухе как в многокомпонентной системе существует дополнительный канал ионизации, связанный с образованием молекулярного иона окиси азота [3, 4]. Этот канал ионизации реализуется при более низких температурах, чем в случае чистого азота или кислорода. Этот канал отвечает процессу



При этом энергия перехода $\Delta\varepsilon$ для рассматриваемого процесса в случае основного состояния участвующих в нем частиц может быть найдена двумя способами:

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon &= J(NO) - D(NO) = \\ &= J(O) - D(NO^+) = 2.77 \text{ эВ}, \end{aligned} \quad (11)$$

где $J(NO) = 9.264 \text{ эВ}$ — потенциал ионизации молекулы NO, $D(NO) = 6.497 \text{ эВ}$ — энергия диссоциации молекулы NO, $J(O) = 13.62 \text{ эВ}$ — потенциал ионизации атома кислорода, $D(NO^+) = 10.85 \text{ эВ}$ — энергия диссоциации молекулярного иона NO^+ [11]. Как видно, энергия (11) заметно меньше, чем энергии диссоциации и потенциалы ионизации атомных частиц, образуемых в воздухе. Поэтому ионизация

на основе канала (10) происходит при температурах, приводящим к диссоциации молекул воздуха. Кроме того, только Σ -состояние молекулярного иона NO^+ может участвовать в этом процессе, что соответствует основному электронному состоянию образующих его атома азота и иона кислорода.

Основываясь на равновесии процесса (10) в горячем воздухе и на распределении Больцмана для плотностей участвующих в нем атомных частиц и считая, что образование молекулярного иона NO^+ не влияет на плотность атомов, для равновесия в процессе (10) имеем

$$\frac{[NO^+]N_e}{[N][O]} = \frac{g_m g_c(e-NO^+)}{g g_c(N-O)} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{T}\right). \quad (12)$$

Здесь $[N]$, $[O]$, $[NO^+]$ — текущие плотности указанных атомных частиц, N_e — плотность электронов, g — комбинация статистических весов для электронных состояний атомных частиц, участвующих в процессе (10), g_m — статистический вес вращательного и колебательного состояний молекулярного иона окиси азота, выражающийся через ее параметры в соответствии с формулой (2), g_c — статистический вес состояний непрерывного спектра для атомных частиц, указанных в скобках.

Статистический вес вращательного и колебательного состояний молекулярного иона NO^+ определяется формулой

$$g_m = \frac{T}{B} \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega/T)}, \quad (13)$$

где вращательная постоянная B и энергия $\hbar\omega$ возбуждения колебаний в молекуле приведены выше в таблице. Для статистического веса состояний непрерывного спектра имеем следующие выражения в соответствии с формулой Саха:

$$\begin{aligned} g_c(e-NO^+) &= \xi T^{3/2}, \\ g_c(N-O) &= \left(\frac{\mu}{m_e}\right)^{3/2} \xi T^{3/2}, \\ \xi &= \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}, \end{aligned} \quad (14)$$

где m_e — масса электрона. Комбинация статистических весов для электронных состояний атома азота $N(^4S)$, иона кислорода $O^+(^4S)$ и электрона $g_e = 2$, которые участвуют в рассматриваемом равновесии, составляет

$$g = \frac{g(N)g(O)}{g(NO^+)g_e} = 18,$$

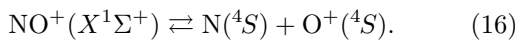
где в скобках указаны частицы, к электронным состояниям которых относится статистический вес.

Учитывая квазинейтральность плазмы воздуха ($[\text{NO}^+] = N_e$), на основании формулы (12) для плотности электронов в равновесном горячем воздухе в рассматриваемой области температур в соответствии со схемой (10), в том числе в случае, если ион NO^+ является промежуточным продуктом данного процесса, получим

$$N_e = \sqrt{\frac{g_m}{18} \left(\frac{m_e}{\mu}\right)^{3/2}} [\text{N}][\text{O}] \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{2T}\right). \quad (15)$$

Здесь $\mu = 7.5$ ат. ед. — приведенная масса атомов азота и кислорода. Формула (15) дает плотность электронов при относительно низкой температуре, когда воздух частично диссоциирован и ионизация соответствует схеме (10).

Очевидно, что при более высоких температурах имеет место распад молекулярных ионов NO^+ с образованием атомных ионов кислорода, который происходит по схеме



При этом диссоциация молекулярного иона окиси азота происходит при относительно высокой температуре в равновесном воздухе в силу большой энергии диссоциации молекулярного иона, причем диссоциативное равновесие между атомными и молекулярными ионами в горячем равновесном воздухе определяется формулой (2)

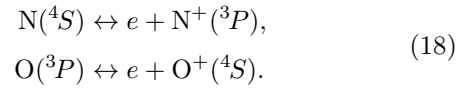
$$\frac{[\text{O}^+][\text{N}]}{[\text{NO}^+]} = \frac{g'g_c(\text{N-O}^+)}{g_m} \exp\left(-\frac{D}{T}\right), \quad (17)$$

$$g_c(\text{N-O}^+) = \left(\frac{\mu}{m_e}\right)^{3/2} \xi T^{3/2},$$

где статистический вес g_m молекулярного иона дается формулой (13). Параметры молекулярного иона NO^+ , взятые из таблицы, равны $B = 1.43 \text{ см}^{-1}$ — вращательная постоянная, $\hbar\omega = 2377 \text{ см}^{-1}$ — энергия колебательного возбуждения, $D = 10.85 \text{ эВ}$ — энергия диссоциации молекулярного иона, $g' = 16$ — комбинация статистических весов атомных частиц, относящаяся к их электронному состоянию, $\mu = 7.5$ ат. ед. — приведенная масса атомов азота и кислорода.

Как следствие процессов (10) и (16), максимальная плотность молекулярных ионов NO^+ отвечает температуре 6750 К при давлении горячего воздуха $p = 0.8$ атм и составляет $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. При этом равенство плотностей молекулярных ионов NO^+ и атомных ионов O^+ реализуется при температуре 7200 К.

При высоких температурах основным сортом ионов в плазме воздуха являются атомные ионы. Соответствующие ионизационные процессы равновесия отвечают схемам



Тогда формула Саха [1, 2] ведет к следующему соотношению между плотностями электронов, ионов и атомов кислорода в предположении, что атомы и ионы находятся в основных электронных состояниях:

$$\begin{aligned} \frac{N_e[\text{O}^+]}{[\text{O}]} &= F_{\text{O}}(T), \\ F_{\text{O}}(T) &= \frac{g_e g(\text{O}^+)}{g(\text{O})} \xi \exp\left(-\frac{J_{\text{O}}}{T}\right). \end{aligned} \quad (19)$$

Здесь $[\text{O}]$ и $[\text{O}^+]$ — плотности атомов и ионов кислорода соответственно, статистические веса этих атомных частиц равны

$$g(\text{O}) = 9, \quad g(\text{O}^+) = 4, \quad g_e = 2.$$

Далее $J_{\text{O}} = 13.62 \text{ эВ}$ — потенциал ионизации атома кислорода согласно данным таблицы. Отметим, что ионизационное равновесие (17) может быть получено как произведение распределений (12) и (15). Это означает, что ионизационное равновесие (10) с повышением температуры переходит в равновесие, описываемое вторым уравнением формулы (18). Подобно уравнению (19) для кислорода, для азота имеем

$$\begin{aligned} \frac{N_e[\text{N}^+]}{[\text{N}]} &= F_{\text{N}}(T), \\ F_{\text{N}}(T) &= \frac{g_e g(\text{N}^+)}{g(\text{N})} \xi \exp\left(-\frac{J_{\text{N}}}{T}\right). \end{aligned} \quad (20)$$

В это уравнение включены те же параметры, что и в уравнении (19), но они относятся к азоту.

Наряду с этим имеем условие квазинейтральности плазмы, которое описывается уравнением

$$N_e = [\text{N}^+] + [\text{O}^+] + [\text{NO}^+]. \quad (21)$$

К этому следует добавить уравнение для полного давления возбужденного воздуха, а также уравнение сохранения относительной массы азота и кислорода в любом макроскопическом объеме, которые аналогичны формулам (3) и (4) для диссоциативного равновесия и имеют вид

$$\begin{aligned} N(T) &= [\text{N}] + [\text{N}^+] + [\text{O}] + [\text{O}^+] + N_e, \\ \frac{[\text{N}] + [\text{N}^+]}{[\text{O}] + [\text{O}^+]} &= \frac{c_{\text{N}}}{c_{\text{O}}}. \end{aligned} \quad (22)$$

В результате мы получаем пять уравнений (19)–(22),

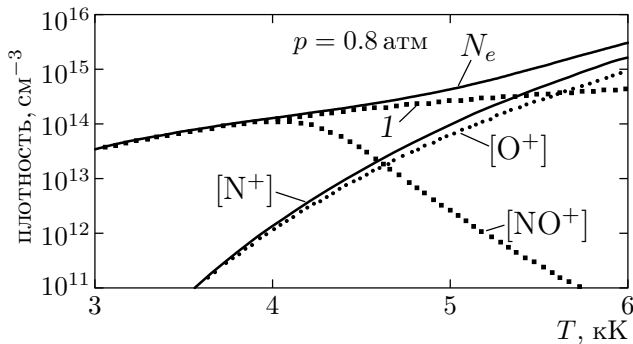


Рис. 3. Температурные зависимости плотности заряженных атомных частиц в равновесном горячем воздухе, отвечающие низкотемпературной части ионизационного равновесия. Цифрой 1 отмечена плотность электронов, возникающих в результате образования ионов $[NO^+]$

которые определяют пять плотностей частиц $[N]$, $[N^+]$, $[O]$, $[O^+]$, N_e . Тем самым на основе указанных уравнений можно определить плотности атомных частиц, находящихся в равновесном частично ионизованном воздухе.

На рис. 3 приведены плотности электронов и ионов при относительно невысоких температурах, при которых диссоциация молекул азота не закончилась и основной или заметный вклад в ионизацию создается через образование молекулярных ионов $[NO^+]$. Плотность электронов за счет этого канала, как и плотность молекулярных ионов $[NO^+]$, на несколько порядков величины меньше плотности электронов при высоких температурах в силу малости параметра m_e/μ в формуле (15).

На рис. 4 представлены температурные зависимости плотности электронов, ионов и атомов в случае ионизационного равновесия (18). При этом ис-

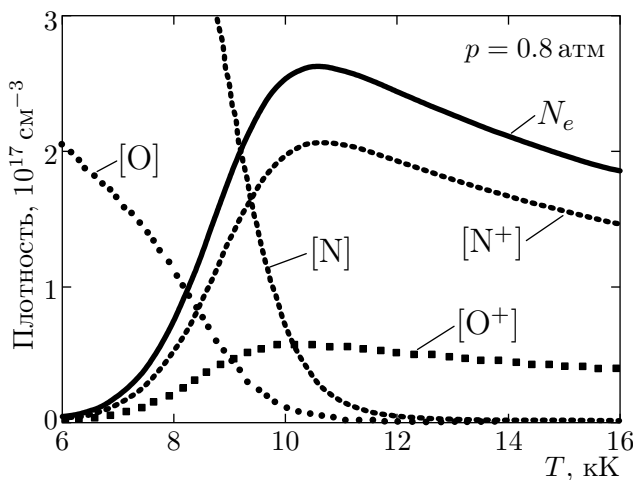


Рис. 4. Температурные зависимости плотностей атомов и ионов азота и кислорода, а также плотности электронов в равновесном ионизованном воздухе, рассчитанные по формулам (20), (21), (22) и (23) при давлении воздуха $p = 0.8$ атм

пользуется предположение, в рамках которого взаимодействием между компонентами пренебрегается. Тогда суммарная плотность ионов и атомов азота равна $c_N N$, а суммарная плотность ионов и атомов кислорода равна $c_O N$, так что второе уравнение формулы (22) автоматически выполняется. Это позволяет расцепить систему пяти уравнений, разделив ее на две независимые системы двух уравнений, отдельно для азота и кислорода. Соответственно плотности ионов азота и кислорода равны

$$\begin{aligned} [N^+] &= c_N \sqrt{F_N^2 + N F_N} - c_N F_N, \\ [O^+] &= c_O \sqrt{F_O^2 + N F_O} - c_O F_O. \end{aligned} \quad (23)$$

Отметим, что рассмотренный метод основан на предположении, что в ионизационном равновесии участвуют атомы и ионы в основном состоянии. Учет возбужденных электронных состояний атомов и ионов ведет к замене в соответствующих формулах статистических весов атомов и ионов в основных состояниях статистическими суммами, причем роль возбужденных состояний в ионизационном равновесии возрастает по мере роста температуры. Однако при температурах, при которых происходит ионизационный переход, учет роли возбужденных электронных состояний атомов и ионов приводит к увеличению их статистических весов на несколько процентов, что не превышает точности приведенных расчетов.

Как следует из рис. 3 и 4, первая стадия ионизационного равновесия происходит при температурах диссоциативного перехода через образование молекулярного иона NO^+ . Соответственно, плотность ионов и электронов при этих температурах невелика. В частности, максимальная плотность молекулярных ионов NO^+ равна примерно 10^{14} см^{-3} . При более высоких температурах, когда ионизационное равновесие определяется ионизацией атомов, плотности электронов и ионов возрастают на три порядка величины.

Отметим, что, рассматривая ионизационное равновесие в воздухе, мы ориентируемся на плазму проводящего канала молнии, максимальная температура которой может достигать 30 кК. В области высоких температур эта плазма становится полностью ионизованной. Более того, начиная примерно с температуры 28 кК в этой плазме доминируют двухзарядные ионы.

4. ПЛАЗМА ПРОВОДЯЩЕГО КАНАЛА МОЛНИИ

При проведении данного анализа мы считали, что в плазме воздуха поддерживается термодина-

мическое равновесие. Однако при заметной степени ионизации плазмы в ней возникает токово-конвективная неустойчивость [9,10], если плазма создается электрическим током. Эта неустойчивость возникает при малой степени ионизации, при которой взаимодействие между заряженными частицами доминирует. Практически ионизованный воздух стабилен при степени ионизации менее 1 % [12]. При более высокой степени ионизации возможна стабилизация плазмы в струе, истекающей из плазматрона [13, 14]. В других случаях имеем дело с импульсной плазмой, которая существует ограниченное время, но при достаточной плотности плазмы в ней устанавливается термодинамическое равновесие за более короткое время.

При этом в случае плазмы воздуха важную роль в установлении равновесия играют неупругие столкновения с участием ионов и атомов, в результате которых изменяется их электронное состояние при сохранении структуры электронной оболочки. В случае столкновения атомов и ионов в воздухе при атмосферном и близком к нему давлении характерное время установления этого равновесия оценивается как порядка 1 мкс. Поэтому, если характерное время изменения параметров плазмы превышает эту величину, в процессе эволюции плазмы поддерживается термодинамическое равновесие.

Действительно, в плазме воздуха при температуре в несколько тысяч градусов неупругие переходы при столкновении атомов и ионов происходят в результате пересечения соответствующих электронных термов сталкивающихся частиц [15, 16]. Сечение неупругого перехода σ составляет величину порядка атомной, $\sigma \sim 10^{-16} \text{ см}^2$, так что характерное время установления одинаковых газовой и электронной температур $\tau \sim (Nv\sigma)^{-1} \sim 10^{-6} \text{ с}$, где $N \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ — характерная плотность сталкивающихся атомных частиц (атомов и ионов) при атмосферном давлении и рассматриваемых температурах, $v \sim 10^5 \text{ см/с}$ — характерная скорость этих частиц.

Рассматривая эволюцию плазмы воздуха при атмосферном и сравнимом с ним давлении, имеем, что если заметное изменение ее состояния происходит за времена, превышающие микросекунды, можно считать, что в каждый момент времени в ней поддерживается термодинамическое равновесие, где газовая и электронная температуры одинаковы. Тогда характер эволюции плазмы воздуха описывается изменением температуры T плазмы, ее давления и состава. При этом мы ориентируемся на плазму проводящего канала молнии.

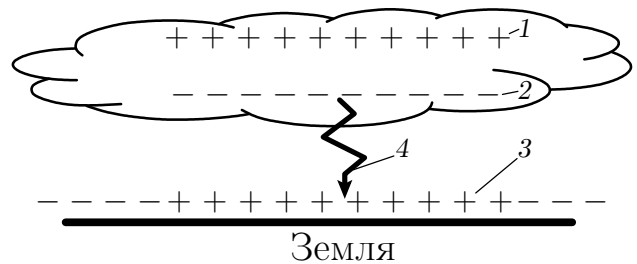


Рис. 5. Состояние атмосферы, приводящее к формированию молнии: 1, 2 — области, содержащие микрокапли воды указанного знака заряда; 3 — индуцируемый электрический заряд на поверхности Земли под действием заряда нижнего края облака; 4 — перенос заряда с нижнего края облака на поверхность Земли

Используем результаты рассмотрения равновесного атмосферного воздуха при высоких температурах для анализа плазмы проводящего канала молнии. Молния как одна из стадий атмосферного электричества является сложным явлением [17–24] и начинается с формирования электрического поля кучевого облака в результате дрейфа заряженных микрокапель воды [25] к поверхности Земли под действием ее гравитационного поля. Это ведет к разделению зарядов в кучевом облаке, так что на нижнем крае кучевого облака формируется чаще отрицательный заряд, который в силу высокой проводимости поверхности Земли индуцирует на ней положительный заряд, как показано на рис. 5. Этот характер переноса электрического заряда от нижнего края облака к поверхности Земли возможен в теплое время года, когда заряженные капли на нижнем крае облака теряют свой заряд в результате испарения молекулярных ионов. Тогда заряд нижнего края облака определяется молекулярными ионами, чаще отрицательно заряженными, так что дрейф заряда к поверхности Земли под действием ее гравитационного поля прекращается [26].

Рассматривая перенос заряда от облаков на поверхность Земли как глобальный процесс, будем считать, что, согласно измерениям [27], электрический потенциал U предгрозовых облаков составляет $U = 20\text{--}100 \text{ МВ}$. При этом типичная напряженность электрического поля в предгрозовую погоду составляет $E_0 = 300 \text{ В/см}$ [28–30], и как видно, эта напряженность поля может поддерживаться при расстоянии между облаками и поверхностью Земли в несколько километров. Далее, эта напряженность электрического поля отвечает плотности заряда на нижнем краю облака и наведенному на поверхности Земли, который составляет порядка 10^8 е/см^2 . Поскольку типичный заряд, переносимый средней

молнией, оценивается как $Q = 20$ Кл [17], имеем, что характерный размер облака, обеспечивающий перенос заряда для средней молнии, составляет порядка 10 км.

Первой стадией прохождения электрического тока молнии между облаком и поверхностью Земли является лидер — волна ионизации, которая создает проводящий канал между ними. На следующей стадии, при возвратном ударе, в течение короткого времени, порядка 1 мкс, переносится основная часть заряда и создается горячая равновесная плазма воздуха внутри проводящего канала молнии. Релаксация этой плазмы сопровождается охлаждением и разлетом плазмы, что описывается соответствующими моделями [31–33] с использованием предположения, что действие внешних полей на этой стадии развития молнии не существенно. В силу геометрии распределения электрического заряда (см. рис. 5) в результате импульса тока переносится только часть заряда, и электрический ток запирается, когда у горла проводящего канала скапливается достаточный положительный заряд в виде положительных ионов.

Однако этот заряд мал по сравнению с зарядом нижнего края облака, и поэтому, когда он растечется в пространстве, может произойти новая вспышка молнии, которая отличается от первой вспышки тем, что вместо ступенчатого лидера (stepped leader) проводящий канал создается стреловидным лидером (dart leader) в слабопроводящем воздухе. Очевидно, при отсутствии внешнего поля проводящий канал распадается за времена менее миллисекунды, и последующий перенос заряда из облаков на поверхность Земли мог бы произойти по новому проводящему каналу. Тем самым между соседними вспышками плазма проводящего канала поддерживается внешним полем. Нашей задачей является оценить параметры плазмы проводящего канала в промежутки времени между соседними вспышками молнии.

В силу сложности молнии как физического явления, экспериментальные результаты являются основой для понимания этого явления, и поэтому на рис. 6 приводятся данные по релаксации плазмы проводящего канала молнии, полезные для этой цели. При этом температура восстанавливается из отношения интенсивностей спектральных линий, относящихся к мультиплету, который находится в оптической области спектра и включает спектральные переходы для двухзарядных ионов. Поскольку плотность двухзарядных ионов резко падает по мере удаления от центра проводящего канала, приводимая

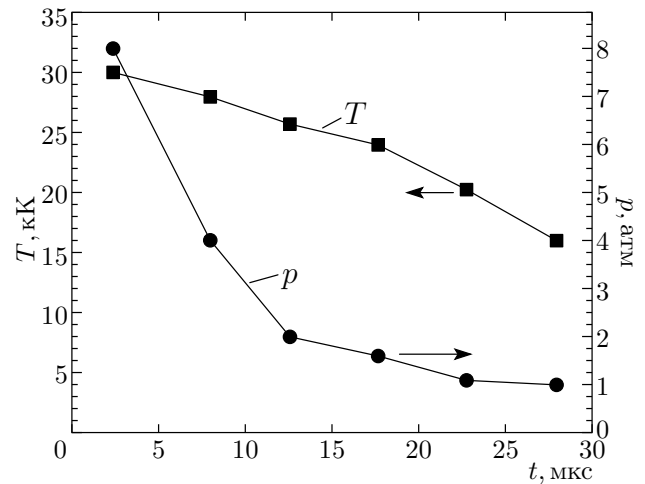


Рис. 6. Характер изменения температуры плазмы проводящего канала молнии и изменения давления в процессе ее релаксации на стадии возвратного канала [34]

температура относится к центру проводящего канала. Давление воздуха восстанавливается из ширины спектральных линий.

В соответствии с данными рис. 6 время релаксации температуры плазмы проводящего канала молнии равно $\tau_T \approx 54$ мкс на первой стадии эволюции плазмы, а время релаксации давления равно $\tau_p \approx 9$ мкс. Отсюда следует, что первая стадия релаксации плазмы возвратного удара молнии определяется расширением плазмы, тогда как релаксация температуры происходит гораздо медленнее. При этом характерное время установления ионизационного равновесия может быть оценено для квазинейтральной плазмы при высоких температурах как характерное время трехчастичной рекомбинации, составляющей по порядку величины [35, 36]

$$\frac{1}{\tau_{ion}} = N_e^2 K_{ion}, \quad (24)$$

$$K_{ion} = \frac{e^{10}}{m_e^{1/2} T^{9/2}}.$$

Отметим, что в соответствии с характером трехчастичного процесса для плазмы, содержащей многозарядные ионы заряда Z , константа скорости тройной рекомбинации $K_{ion} \sim Z^3$. Степень ионизации

$$\zeta = \frac{N_e}{[N] + [O]}$$

равна 0.02 при температуре 10 кК и $\zeta \approx 1$ при температуре 15 кК. При рассматриваемом давлении $p = 0.8$ атм характерное время установления ионизационного равновесия составляет $\tau_{ion} \sim 10^{-5}$ с при температуре 10 кК и $\tau_{ion} \sim 5 \cdot 10^{-5}$ с при температуре 15 кК. Эти времена сравнимы со временем

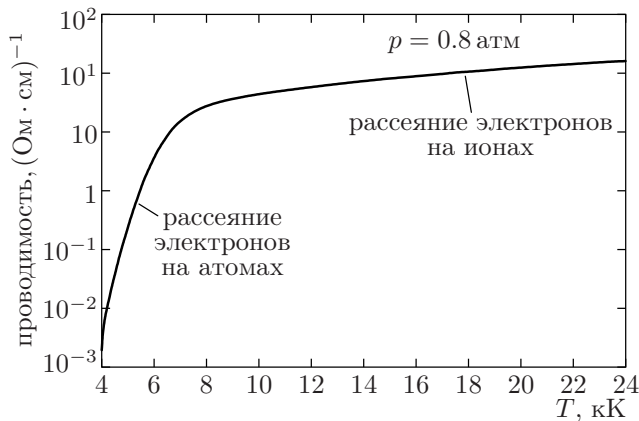


Рис. 7. Температурная зависимость проводимости равновесной плазмы

релаксации плазмы проводящего канала, образуемой при прохождении электрического тока на стадии возвратного удара.

Опишем эволюцию плазмы проводящего канала молнии на стадиях возвратного удара и непрерывного тока, т. е. между соседними вспышками, когда в плазме поддерживается термодинамическое равновесие. На этих стадиях имеем следующее уравнение для эволюции температуры:

$$Nc_p \frac{dT}{dt} = iE - \frac{Nc_p \Delta T}{\tau_T}, \quad (25)$$

где $c_p = 5/2$ — теплоемкость, приходящаяся на одну атомную частицу, N — суммарная плотность электронов, ионов и атомов, i — плотность электрического тока, E — напряженность электрического поля, ΔT — изменение температуры к данному моменту времени, τ_T — время релаксации температуры. К этому следует добавить закон Ома, имеющий вид

$$i = \Sigma E, \quad (26)$$

где E — напряженность электрического поля, которое поддерживает плазму, Σ — ее проводимость.

Поскольку плазма является равновесной, можно построить зависимость ее проводимости от температуры, $\Sigma(T)$, на основе стандартной процедуры [37], выражая проводимость плазмы через частоту столкновения электронов с нуклонами. Тогда при высоких температурах проводимость дается формулой Спитцера [38], которая учитывает только рассеяние электронов на ионах. При низких температурах проводимость плазмы определяется рассеянием электронов на атомах, причем измеренное диффузионное сечение столкновения электрона с атомом азота составляет $\sigma_{ea} \approx 2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ [39, 40] и слабо зависит от энергии электронов при энергии электрона порядка 1 эВ. На основе этого построим

представленную на рис. 7 зависимость проводимости равновесной плазмы от температуры для указанного давления.

Используем некоторые экспериментальные данные, относящиеся к плазме возвратного удара, в рамках модели, где равновесная плазма однородна внутри цилиндра радиуса R , а за пределами этого столба находится холодный воздух при рассматриваемом давлении $p = 0.8 \text{ атм}$. Будем считать, что на начальной стадии возвратного удара на плазму действует среднее электрическое поле, наблюдаемое в грозовую погоду, напряженность которого равна $E \approx 300 \text{ В/см}$ [28–30]. При высоких температурах проводимость плазмы воздуха атмосферного давления, как это следует из данных рис. 7, $\Sigma \sim 100 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Отсюда для плотности тока имеем $i \simeq 2 \cdot 10^4 \text{ А/см}^2$. Для молнии средней интенсивности пиковый электрический ток на стадии возвратного удара составляет 10–20 кА [17, 18]. Соответственно, радиус плазменного столба на первой стадии возвратного удара составляет около 1 см. Этот размер формируется в результате расширения плазмы, которое происходит со скоростью звука $c_s \sim 10^5 \text{ см/с}$ и совершается за время $\tau \sim R/c_s \sim 10 \text{ мкс}$. Это время соответствует времени релаксации давления плазмы.

Рассмотрим также стадию непрерывного тока между соседними вспышками молнии, время которого находится в промежутке между 0.01 и 0.1 с, а сила электрического тока на этой стадии для молнии средней интенсивности составляет 10–100 А. Поэтому, чтобы сохранить плазму до следующей вспышки, необходимо поддерживать плазму внешним электрическим полем. Поскольку радиус проводящего канала после окончания возвратного удара согласно моделям возвратного удара молнии [31–33] составляет примерно $R \sim 10 \text{ см}$, формула (26) дает $\Sigma \sim 10^{-3} \text{--} 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что соответствует температуре плазмы примерно 4–5 кК.

Очевидно, напряженность электрического поля, действующего на плазму проводящего канала молнии на стадии непрерывного тока, меньше ее средней величины в грозовую погоду, но превышает эту величину ($\sim 1 \text{ В/см}$) для спокойной атмосферы. При этом радиус проводящего канала значительно больше, чем на стадии возвратного удара, и из-за конвективного переноса в воздухе от него отрываются языки и струи. Однако электрический ток под действием внешнего электрического поля стабилизирует проводящий канал и поддерживает в нем подходящую проводимость и высокую температуру по сравнению с температурой окружающего возду-

ха. Отметим, что плотность электронов в проводящем канале на этой стадии превышает соответствующую величину для тлеющего разряда.

На основе данных рис. 6 можно также оценить температуру плазмы проводящего канала молнии перед прохождением основного импульса электрического тока. Длительность этого импульса относительно мала, и за время импульса ядра атомов и ионов не успевают заметно сдвинуться. Плотность атомов воздуха не изменяется. Для плазмы, характеристики которой представлены на рис. 6 энергия, вложенная в плазму, ведет к росту давления и температуры примерно в 8 раз. Соответственно, температура плазмы перед тем, как в нее вкладывается энергия электрического импульса, т. е. после прохождения лидера, составляет примерно 4 кК. Таким образом, использование экспериментальных данных для анализ равновесного атмосферного воздуха позволяет восстановить числовые параметры плазмы проводящего канала молнии.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитие компьютерной техники создает новые условия для решения физических задач, что приводит к переносу основной нагрузки с самого вычисления на алгоритм и точность расчета. В данной работе представлен алгоритм анализа диссоциативного и ионизационного равновесий в воздухе как двухкомпонентной молекулярной системы при давлении порядка атмосферного. В этом случае с точностью лучше 10 % можно считать, что атомные частицы, участвующие в равновесии, находятся в основном электронном состоянии.

При наличии термодинамического равновесия в газовой или плазменной системе ее параметры могут быть выражены через давление и температуру. В данной работе рассмотрено поведение плазмы проводящего канала молнии как плазменного шнура, через который протекает электрический ток. В процессе эволюции в этой плазме более или менее поддерживается термодинамическое равновесие за исключением начальных стадий создания проводящего канала в результате распространения ступенчатого лидера.

Анализ экспериментальных данных с позиций равновесного возбужденного воздуха позволяет понять отдельные аспекты молнии как сложного физического явления. Получено, что после прохождения ступенчатого лидера плазма проводящего канала молнии, остающаяся позади него, должна поддерживаться внешним электрическим полем. Далее, релаксация плазмы проводящего канала молнии на

первой стадии возвратного удара после прохождения основного электрического тока молнии происходит в результате расширения плазмы, что соответствует релаксации давления. Далее релаксация температуры плазмы развивается за счет переноса тепла и излучения.

Молния — сложное физическое явление, свойства которого на каждой стадии своего развития зависят от разных факторов. Одной из особенностей молнии является повторение вспышек молнии с прохождением импульса электрического тока по одному и тому же проводящему каналу. Как следует из рис. 5, это возможно в результате перераспределения зарядов на нижнем краю облака при большом размере облака. Для этого необходимо отсутствие полной релаксации плазмы проводящего канала после возвратного удара, так что в промежутке времени между соседними вспышками проводящий канал поддерживается слабым электрическим током под действием внешнего электрического поля.

Отметим, что анализ свойств молнии с использованием экспериментальных данных проводится на основе простой модели, в которой проводящий канал молнии представляет собой шнур с более или менее однородной плазмой внутри него, тогда как за пределами шнура находится холодный воздух. Радиус шнура и параметры плазмы внутри него изменяются в процессе развития молнии. Теоретические модели описания отдельных стадий развития молнии используют другой подход. В основе этих моделей берутся условия, которые более или менее соответствуют реальным, и в рамках этих условий подробно исследуются свойства плазмы, включая их радиальное распределение в процессе эволюции плазмы. Как видно, эти подходы для анализа плазмы проводящего канала молнии дополняют друг друга. Добавим к этому, что представленные выше числовые параметры плазмы проводящего канала относятся к молнии средней интенсивности в соответствии с [17, 41].

ЛИТЕРАТУРА

1. M. H. Saha, Proc. Roy. Soc. A **99**, 135 (1921).
2. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, т. 1, Москва, Наука (1976).
3. N. L. Aleksandrov, E. M. Bazelyan, I. V. Kochevov, and N. A. Dyatko, J. Phys. D: Appl. Phys. **30**, 1616 (1997).
4. N. A. Popov, Plasma Phys. Rep. **29**, 695 (2003).

5. А. С. Предводителей, Е. В. Ступоченко, А. С. Плешанов и др., *Таблицы термодинамических функций воздуха* Москва, Изд-во АН СССР (1959).
6. Н. М. Кузнецов, *Термодинамические функции и адиабаты ударных волн воздуха при высоких температурах*, Москва, Машиностроение (1965).
7. И. В. Авилова, Л. М. Биберман, В. С. Воробьев и др., *Оптические свойства горячего воздуха*, Москва, Наука (1970).
8. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*. Справочник под ред. В. П. Глушко, Москва, Наука (1978–1983).
9. В. В. Kadomtsev and A. V. Nedospasov, *J. Nucl. Energy* **C1**, 230 (1960).
10. А. В. Недоспасов, *УФН* **116**, 643 (1975).
11. A. A. Radzig and B. M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions*, Berlin, Springer (1985).
12. B. M. Smirnov, *Plasma Processes and Plasma Kinetics*, Berlin, Wiley (2007).
13. М. Ф. Жуков, В. Я. Смоляков, Б. А. Урюков, *Электродуговые нагреватели газа (плазмотроны)*, Москва, Наука (1973).
14. Э. И. Асиновский, А. В. Кириллин, В. Л. Низовский, *Стабилизированные электрические дуги и их применение в теплофизическом эксперименте*, Москва, Физматлит (2008).
15. Б. М. Смирнов, *Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме*, Москва, Атомиздат (1968).
16. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин, *Кинетика и механизмы газофазных реакций*, Москва, Наука (1974).
17. M. A. Uman, *Lightning*, New York, McGraw Hill (1969).
18. M. A. Uman, *The Lightning Discharge*, New York, Academ. Press (1987).
19. E. M. Bazelyan and Yu. P. Raizer, *Lightning Physics and Lightning Protection*, Bristol, IOP Publ. (2000).
20. V. A. Rakov and M. A. Uman, *Lightning, Physics and Effects*, Cambridge, Cambridge Univ. Press (2003).
21. Ю. П. Райзер, *Физика газового разряда*, Долгопрудный, Интеллект (2009).
22. V. Cooray, *An Introduction to Lightning*, Dordrecht, Springer (2015).
23. V. A. Rakov, *Fundamental of Lightning*, Cambridge, Cambridge Univ. Press (2016).
24. V. Mazur, *Principles of Lightning Physics*, Bristol, IOP Publ. (2016).
25. Я. И. Френкель, *Теория явления атмосферного электричества*, Ленинград, ГИТТЛ (1949).
26. Б. М. Смирнов, *ЖЭТФ* **163**, 873 (2023).
27. K. Berger, *The Earth Flash*, in *Lightning*, ed. by R. H. Golde, London, Acad. Press (1977), p. 119.
28. G. A. Bazilevskaya, M. B. Krainev, and V. S. Makhmutov, *J. Atmos. Sol.-Ter. Phys.* **62**, 1577 (2000).
29. G. A. Bazilevskaya, *Space Sci. Rev.* **94**, 25 (2000).
30. J. R. Dwyer and M. Uman, *Phys. Rep.* **534**, 147 (2014).
31. A. H. Paxton, R. I. Gardner, and L. Baker, *Phys. Fluids* **29**, 2736 (1986).
32. N. L. Aleksandrov, E. M. Bazelyan, and M. N. Shneider, *Plasma Phys. Rep.* **26**, 893 (2000).
33. V. Cooray, M. Rubinstein, and F. Rahidi, *Atmosphere* **13**, 593 (2022).
34. R. E. Orville, *J. Atm. Sci.* **25**, 852 (1968).
35. N. D'Angelo, *Phys. Rev.* **121**, 501 (1961).
36. E. Hinnov and J. G. Hirschberger, *Phys. Rev.* **125**, 792 (1962).
37. Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, New York, Wiley (1986).
38. L. Spitzer, *Physics of Fully Ionized Gases*, New York, Wiley (1962).
39. L. G. H. Huxley, *Austral. J. Phys.* **10**, 240 (1957).
40. L. S. Frost and A. V. Phelps, *Phys. Rev.* **127**, 1621 (1962).
41. M. A. Uman, *About Lightning*, New York, Dover (1986).