

## ДЕГРАДАЦИОННЫЙ СПЕКТР ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАНЕ

© 2023 г. В. П. Коновалов<sup>a, b, \*</sup><sup>a</sup> Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия<sup>b</sup> Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

\*e-mail: konovalov.vp@mipt.ru

Поступила в редакцию 26.09.2022 г.

После доработки 14.11.2022 г.

Принята к публикации 01.12.2022 г.

Выполнены численные расчеты нестационарной неравновесной функции распределения электронов в газе метане  $\text{CH}_4$ , возбуждаемом источником высокоэнергичных электронов с начальной энергией 1 кэВ. Были учтены основные элементарные процессы взаимодействия электронов с молекулами метана. Вычислены доли потерь энергии электронов на ионизацию, диссоциацию и возбуждение различных уровней молекул, позволяющие определять скорости неупругих процессов взаимодействия электронов с молекулами метана  $\text{CH}_4$ .

*Ключевые слова:* функция распределения электронов, метан

DOI: 10.31857/S0367292122601175, EDN: MYYWKM

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных задач неравновесной плазмохимии является теоретическое моделирование взаимодействия высокоэнергичных электронов с газом, которое ведет к эффективной ионизации, диссоциации и возбуждению различных дискретных уровней молекул. В возбужденном подобным способом газе скорости химических реакций могут существенно возрасти, что является весьма важным эффектом для плазмохимической технологии [1] и экологии [2].

Корректный расчет скоростей этих процессов является сложной и трудоемкой задачей, требующей численных методов исследования. Обусловлено это тем, что в результате взаимодействия первичных электронов с молекулами газа формируется сильно неравновесное распределение электронов по энергиям (называемое деградационным спектром электронов), которое определяет величины скоростей различных процессов и зависит как от различных сечений столкновения электронов с частицами газа, так и от состава газа. Специальный интерес в настоящее время представляет плазмохимическая обработка углеводородных газов, в особенности метана, в холодной электронно-пучковой плазме [3, 4]. В исследовании [5] предложен расчет кинетики образования конечных продуктов многочисленных химических реакций в метане на основе начальных распределений по составу первичных радикалов и ионов, образующихся под действием электронного пучка.

Целью настоящей работы является проведение численных расчетов деградационного спектра электронов в газе метане  $\text{CH}_4$  для того, чтобы непосредственно вычислить доли потерь энергии электронов на ионизацию, диссоциацию и возбуждение различных уровней молекулы, а также определить скорости начальных процессов в этом газообразном углеводороде при воздействии внешнего ионизатора.

2. КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ  
ДЛЯ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
ЭЛЕКТРОНОВ

В реальных технологических условиях внешний источник ионизации является неоднородным и неизотропным. Однако распределение по кинетическим энергиям образующихся вторичных электронов может быть приблизительно рассмотрено отдельно от пространственного распределения внешнего энерговклада, если полагать рассеяние вторичных электронов изотропным во всех процессах взаимодействия с молекулами, и если длина свободного пробега вторичных электронов значительно меньше размера неоднородности газовой плотности. В подобных условиях распространяющиеся от внешнего источника первичные высокоэнергичные электроны задают пространственное распределение энергии в газе, а функция распределения вторичных электронов с небольшой энергией в каждой точке пространства оказывается локальной.

Деградационный спектр электронов и скорости электронных процессов в газе могут быть найдены на основе численного решения кинетического уравнения Больцмана для функции распределения электронов по энергиям. Распределение электронов по энергиям предполагается локальным, такое предположение обычно приемлемо в условиях, когда длина свободного пробега электронов в пороговой области энергий меньше характерного размера неоднородности газовой плотности. Подобные условия обычно реализуются в не слишком разреженных газах, типичных для плазмохимических технологий.

Кинетическое уравнение для функции распределения электронов по энергиям  $f(\epsilon, t)$  в пространственно-однородной газовой среде учитывает разнообразные процессы с участием электронов, и представляет собой сложное интегро-дифференциальное уравнение со сдвинутыми аргументами. Уравнение имеет следующий общий вид [6, 7]

$$\rho \frac{\partial f}{\partial t} = St_m f + \sum_{(r,v,j)} St_k f + \sum_i St_i f + s - a,$$

где члены правой части описывают:  $s$  – скорость образования первичных электронов вследствие воздействия внешнего источника ионизации газа;  $a$  – скорость исчезновения свободных электронов в реакциях их прилипания к молекулам газа;  $St_i f$  – интегралы столкновений электронов с молекулами газа.

В уравнении использована нормировка

$$\int_0^\infty f(\epsilon, t) \rho(\epsilon) d\epsilon = n(t), \quad \rho(\epsilon) = \epsilon^{1/2},$$

где  $\epsilon$  – кинетическая энергия электронов,  $t$  – время,  $n$  – концентрация электронов. Распределение Максвелла с температурой электронов  $T_e$  выражается в этом случае формулой  $f_M(\epsilon) = 2n \exp(-\epsilon/T_e) / (\pi T_e)^{3/2}$ .

Кинетическое уравнение учитывает процессы взаимодействия электронов с молекулами – упругие столкновения ( $m$ ), неупругое возбуждение ( $k$ ) и ионизацию ( $i$ ) молекул. Суммируются интегралы возбуждений вращательных ( $r$ ), колебательных ( $v$ ) и электронных ( $j$ ) состояний молекул. Интегралы столкновений выражаются через соответствующие частоты столкновений электронов с молекулами  $\nu$ , характеризующие скорость данного электронного элементарного процесса и равные  $\nu(\epsilon) = N\nu(\epsilon)\sigma(\epsilon)$ , где  $N$  – концентрация частиц, с которыми сталкивается электрон, масса  $m$ , и скорость электрона  $v(\epsilon) = (2/m)^{1/2} \epsilon^{1/2}$ , а также  $\sigma(\epsilon)$  – сечение данного процесса.

В кинетическом уравнении не учитывались электрон-электронные и электрон-ионные столкновения, включая электрон-ионную рекомбинацию, а также удары второго рода, что оправдано для характерного случая начала ионизации в нейтральном газе. Если не принимать во внимание столкновения электронов с возбужденными молекулами (удары второго рода), то интегралы неупругих столкновений, связанные с возбуждением молекул, можно представить в форме, одинаковой для вращательных, колебательных и электронных уровней

$$St_k f = f(\epsilon + \epsilon_k, t) \rho(\epsilon + \epsilon_k) \nu_k(\epsilon + \epsilon_k) - f(\epsilon, t) \rho(\epsilon) \nu_k(\epsilon),$$

$$\nu_k(\epsilon) = N\nu(\epsilon) \sigma_k(\epsilon),$$

где  $\epsilon_k, \sigma_k$  – порог и сечение  $k$ -го процесса неупругого возбуждения.

Сумма ионизационных интегралов учитывает образование ионов в различных возбужденных состояниях, каждый ионизационный интеграл столкновений имеет вид

$$St_i f = \int_0^\infty f(\epsilon_p, t) \rho(\epsilon_p) \nu_{ii}(\epsilon_p, \min(\epsilon, \epsilon_p - \epsilon_i - \epsilon)) d\epsilon_p - f(\epsilon, t) \rho(\epsilon) \nu_i(\epsilon),$$

$$\nu_{ii}(\epsilon_p, \epsilon_s) = N\nu(\epsilon_p) \sigma_{ii}(\epsilon_p, \epsilon_s), \quad \nu_i(\epsilon) = N\nu(\epsilon) \sigma_i(\epsilon),$$

$$\sigma_i(\epsilon_p) = \int_0^{(\epsilon_p - \epsilon_i)/2} \sigma_{ii}(\epsilon_p, \epsilon_s) d\epsilon_s,$$

где  $\epsilon_i$  и  $\sigma_i$  – потенциал и сечение ионизации;  $\sigma_{ii}(\epsilon_p, \epsilon_s)$  – дифференциальное сечение ионизации,  $\epsilon_p, \epsilon_s$  – соответственно энергии первичного и вторичного электронов. Особенностью элементарного акта ионизации является образование двух электронов в различных областях энергии, при этом вторичным считается электрон с меньшей энергией, поэтому  $\epsilon_p \geq \epsilon_i + 2\epsilon_s$ , и диапазон энергий вторичных электронов  $0 \leq \epsilon_s \leq (\epsilon_p - \epsilon_i)/2$ .

Важным свойством кинетического уравнения для функции распределения электронов по кинетическим энергиям  $f(\epsilon, t)$  с приведенными выше интегралами является его линейность, – функция распределения электронов пропорциональна интенсивности внешнего источника ионизации и обратно пропорциональна суммарной концентрации молекул. При этом естественным физическим параметром, описывающим воздействие на газ стационарного источника высокоэнергичных электронов, является величина мощности источника, приходящаяся на одну молекулу газа.

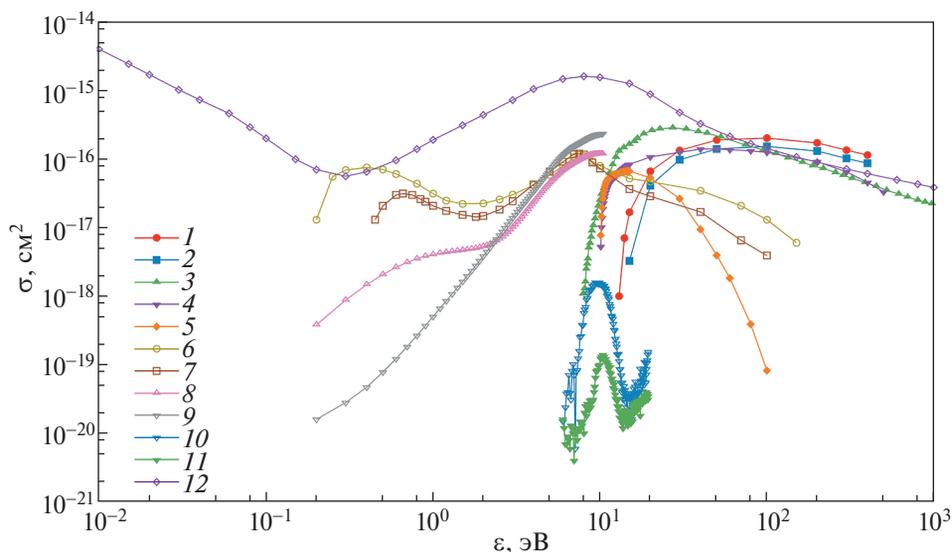


Рис. 1. Сечения элементарных процессов взаимодействия электронов с молекулами метана  $\text{CH}_4$  (нумерация процессов по табл. 1).

### 3. ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ ДЕГРАДАЦИОННОГО СПЕКТРА ЭЛЕКТРОНОВ

Для решения кинетического уравнения необходим корректный подбор сечений многочисленных элементарных процессов столкновений электронов с молекулами газа. При проведении компьютерных расчетов в настоящей работе были отобраны как наиболее существенные для кинетики электронов и отдельно учитывались следующие элементарные процессы взаимодействия электронов с молекулами метана  $\text{CH}_4$

- упругие столкновения;
- возбуждение двух групп вращательных уровней молекулы;
- возбуждение двух групп колебательных уровней молекулы;
- возбуждение трех групп электронных уровней, включая последующую диссоциацию молекулы по различным каналам;
- ионизация и диссоциативная ионизация молекулы;
- два процесса диссоциативного прилипания электрона к молекуле.

Подбор сечений был выполнен, в основном, по обновляемой сводной базе экспериментальных данных LXCAT [8], собирающей результаты различных исследований. Учитываемые в расчетах элементарные процессы взаимодействия электронов с молекулами метана  $\text{CH}_4$  представлены в табл. 1, где указаны исходные ссылки на данные по сечениям элементарных процессов. Для сравнительного анализа эти сечения показаны

в совокупности на рис. 1 (нумерация процессов по табл. 1). Экспериментальные данные для дифференциального сечения ионизации в метане [15] были аппроксимированы аналитической формулой Брейта–Вигнера

$$\sigma_{ii}(\epsilon_p, \epsilon_s) = \frac{\sigma_i(\epsilon_p)}{\arctg\left(\frac{\epsilon_p - \epsilon_s - 2\epsilon_*}{2\Gamma}\right) + \arctg\left(\frac{2\epsilon_*}{\Gamma}\right)} \times \left[ \frac{\Gamma}{(\epsilon_s - 2\epsilon_*)^2 + \Gamma^2} \right],$$

где  $\epsilon_*$  – точка резонанса, а  $\Gamma$  – его ширина.

Достоверность экспериментальных данных по сечениям элементарных процессов ограничена, и неточность некоторых сечений может составлять десятки процентов. Кроме того, экспериментальные данные могут отсутствовать в области больших энергий. Для проведения компьютерных расчетов недостаточные данные по сечениям были восполнены в области энергий до 1 кэВ как численные аппроксимации – при отсутствии экспериментальных данных зависимость конкретного сечения от энергии представлялась кусочно-непрерывной степенной функцией с эмпирически заданными значениями в нескольких характерных точках энергии электрона. Экспериментальные данные сечений ионизации (процессы 1, 2), диссоциации (процессы 4, 5) и колебательного возбуждения (процессы 6, 7) были продолжены асимптотически до энергии 1 кэВ по рис. 1. Сечения возбуждения вращательных уровней (процессы 8, 9) были аппроксимированы как

**Таблица 1.** Распределение энерговклада деградационного спектра электронов по процессам столкновений электронов с молекулами метана  $\text{CH}_4$ 

П.п.	Электронный процесс	Сечение, ссылка	Потенциал $\epsilon_k$ [эВ]	Доля $p_k$ [%]	Энергетическая цена, $U_k$ [эВ]
1	Ионизация молекулы: недиссоциативная $e^- + \text{CH}_4 \Rightarrow e^- + e^- + \text{CH}_4^+$	[9]	12.9	28.9	44.6
2	диссоциативная $e^- + \text{CH}_4 \Rightarrow e^- + e^- + \text{H} + \text{CH}_3^+$	[9]	14.3	21.5	66.5
3	Возбуждение уровней молекулы: электронных уровней $e^- + \text{CH}_4 \Rightarrow e^- + \text{CH}_4^* (\text{elec})$	[10]	7.9	17.3	45.7
4	с последующей диссоциацией $e^- + \text{CH}_4 \Rightarrow e^- + \text{CH}_3 + \text{H}$	[11, 12]	10.0	13.0	76.9
5	с последующей диссоциацией $e^- + \text{CH}_4 \Rightarrow e^- + \text{CH}_2 + \text{H} + \text{H}$	[11, 12]	10.0	3.83	261
6	колебательных уровней $e^- + \text{CH}_4 \Rightarrow e^- + \text{CH}_4^* (v = 2, 4)$	[9, 13]	0.162	3.43	4.72
7	колебательных уровней $e^- + \text{CH}_4 \Rightarrow e^- + \text{CH}_4^* (v = 1, 3)$	[9, 13]	0.362	8.41	4.30
8	вращательных уровней $e^- + \text{CH}_4 \Rightarrow e^- + \text{CH}_4^* (j = 3)$	[14]	0.10	1.38	7.24
9	вращательных уровней $e^- + \text{CH}_4 \Rightarrow e^- + \text{CH}_4^* (j = 4)$	[14]	0.10	2.03	4.93
10	Прилипание к молекуле: диссоциативное $e^- + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}^-$	[14]	6.0	0.08	$7.5 \times 10^3$
11	диссоциативное $e^- + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{H}_2 (\text{H} + \text{H}) + \text{CH}_2^-$	[14]	6.0	0.02	$3.0 \times 10^4$
12	Упругое столкновение $e^- + \text{CH}_4 \Rightarrow e^- + \text{CH}_4$	[9]	0.0	0.155	

функции, ниспадающие до значения  $10^{-18} \text{ см}^2$  при энергии 100 эВ и практически исчезающие при энергии 1 кэВ. Сечения диссоциативного прилипания (процессы 10, 11) считались пренебрежимо малыми при энергиях выше 20 эВ. Следует отметить, что используемый набор сечений столкновений электрона с молекулой метана не был верифицирован путем сравнения расчетных и имеющихся экспериментальных данных по транспортным и кинетическим коэффициентам электронов в постоянном электрическом поле.

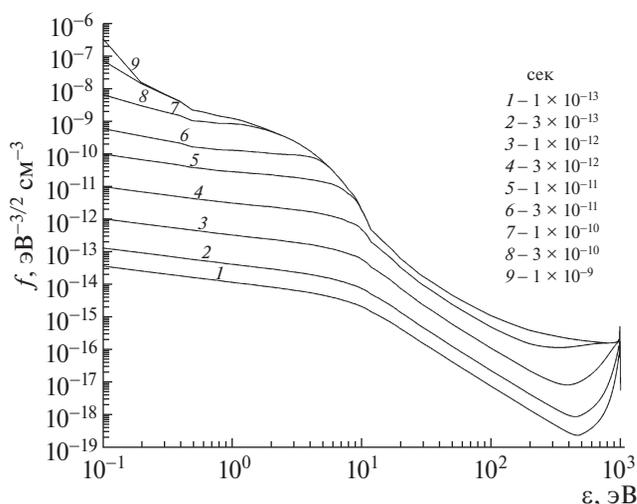
При формировании деградационного спектра в разных диапазонах энергии электронов доминируют разные элементарные процессы столкнове-

ния электронов с молекулами. В области энергий от порогов ионизации до первоначальной энергии электронов источника главными являются процессы ионизации и возбуждения электронных уровней молекул. В области пороговых энергий возбуждения внутренних уровней молекул существенны, в первую очередь, возбуждения электронных и колебательных уровней, возбуждение же вращательных уровней не столь важно из-за относительной малости вращательного кванта. Процессы диссоциативного прилипания электронов к молекулам, которые важны для определения концентрации электронов, практически не влияют на расчет деградационного спек-

тра электронов вследствие относительной малости сечения прилипания. Поэтому полуэмпирическое продление сечения конкретного элементарного процесса в область энергий, где экспериментальные данные отсутствуют, может быть оправдано, если этот элементарный процесс не является основным в этой области энергий и подавляется другими элементарными процессами при формировании функции распределения электронов.

Конкретный расчет неравновесной функции распределения электронов (деградационного спектра) проведен для газа метана  $\text{CH}_4$  при нормальных условиях — давлении 1 атм и температуре 290 К. В качестве характерного источника первичных высокоэнергичных электронов  $s(\epsilon, t)$  для расчетов выбран стационарный источник гауссовской формы с начальной энергией 1 кэВ и незначительной дисперсией, т.е. практически моноэнергичный источник. Его интенсивность соответствовала одному первичному электрону с энергией один килоэлектрон-вольт, возникающему в одном кубическом сантиметре объема газа в одну секунду.

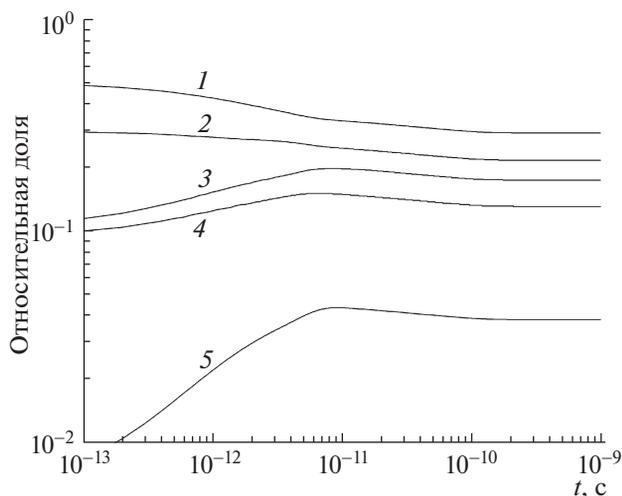
Если энергия первичного электрона достаточно велика и превосходит несколько сотен электрон-вольт, то процесс дифференциальной ионизации молекулы электронным ударом имеет ярко выраженный резонансный характер, и с большей вероятностью рождается вторичный электрон, обладающий сравнительно малой энергией. При этом оказываются важными два обстоятельства: во-первых, образующийся вторичный электрон, как правило, обладает небольшой энергией — порядка энергии электронного возбуждения молекулы; во-вторых, энергия образующегося вторичного электрона слабо зависит от энергии первичного. Вследствие этого процесс передачи энергии от источника ионизации в газ можно качественно представить следующим образом: первичные высокоэнергичные электроны производят, главным образом, ионизацию и рожают низкоэнергичные вторичные электроны, которые, в свою очередь, расходуют ее в основном на возбуждение молекул и не способны к их ионизации. Поэтому форма деградационного спектра электронов в пороговой области энергий, которая наиболее важна для формирования скоростей неупругих электронных процессов, оказывается практически не зависящей от энергии источника первичных электронов, если она превосходит приблизительно 300 эВ [6]. Это важное обстоятельство подтверждается непосредственными численными расчетами деградационного спектра электронов в различных газах. При меньших энергиях источника деградационный спектр электронов, вообще говоря, теряет универсальность и будет определяться конкретным видом источника первичных электронов.



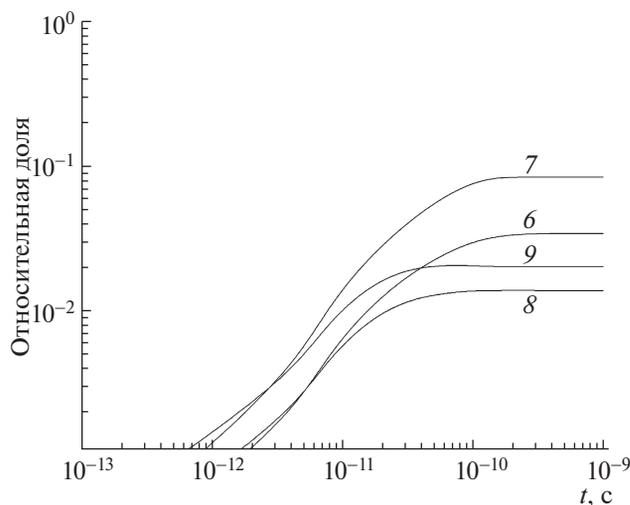
**Рис. 2.** Нестационарная функция распределения электронов по энергиям  $f(\epsilon, t)$  в метане  $\text{CH}_4$  в последовательные моменты времени (в секундах, снизу вверх): 1 —  $10^{-13}$ ; 2 —  $3 \times 10^{-13}$ ; 3 —  $10^{-12}$ ; 4 —  $3 \times 10^{-12}$ ; 5 —  $10^{-11}$ ; 6 —  $3 \times 10^{-11}$ ; 7 —  $10^{-10}$ ; 8 —  $3 \times 10^{-10}$ ; 9 —  $10^{-9}$ .

Область энергий электронов, в которой рассчитывался деградационный спектр, простирается от энергии первичных высокоэнергичных электронов порядка 1 кэВ до подпороговой энергии 0.1 эВ, и содержит четыре порядка величины. В компьютерном расчете использовалась линейная шкала по энергии и линейная шкала по времени, причем шаг по времени должен быть меньше времени релаксации функции распределения в газе заданного давления. Достоверность расчета контролировалась сохранением баланса энергии электронов, который выполнялся с точностью около 1%.

Результаты расчета функции распределения электронов по энергии  $f(\epsilon, t)$  (деградационного спектра) в различные моменты времени по мере ее установления, представлены на рис. 2. Деградационный спектр электронов в наиболее важной пороговой области энергий (1–10 эВ) устанавливается заметно медленнее, чем в области высоких энергий (100–1000 эВ). Образно говоря, установление деградационного спектра электронов во времени начинается с его энергетического “хвоста”. Характерное время полного установления деградационного спектра электронов в газе атмосферного давления — одна наносекунда. Начальная динамика энерговклада деградационного спектра электронов в основные неупругие процессы взаимодействия электронов с молекулами метана  $\text{CH}_4$  представлена на рис. 3, 4 (нумерация процессов по табл. 1). По мере установления деградационного спектра возрастает значение неупругих электронных процессов возбуждения мо-



**Рис. 3.** Относительные доли энерговклада деградационного спектра электронов в процессы ионизации и возбуждения электронных уровней молекул метана  $\text{CH}_4$ : 1 – недиссоциативная ионизация; 2 – диссоциативная ионизация; 3 – возбуждение электронных уровней; 4, 5 – диссоциация через возбуждение электронных уровней.



**Рис. 4.** Относительные доли энерговклада деградационного спектра электронов в процессы возбуждения колебательных и вращательных уровней молекул метана  $\text{CH}_4$ : 6, 7 – возбуждение колебательных уровней; 8, 9 – возбуждение вращательных уровней.

лекул с невысокими порогами, и, таким образом, постепенно формируется распределение электронов в пороговой области энергий.

Следует отметить, что при возбуждении газа высокоэнергичным источником ионизации установление во времени концентрации электронов плазмы осуществляется сначала вследствие процессов прилипания электронов к молекулам, и затем процессов электрон-ионной рекомбинации, которые происходят на временах, значительно превосходящих время установления деградационного спектра электронов.

Относительная доля энерговклада  $p_k$ , приходящаяся на  $k$ -й неупругий процесс столкновения электронов с молекулами, явно выражается через деградационный спектр следующим интегралом

$$p_k = (2/m)^{1/2} \epsilon_k \int_{\epsilon_k}^{\infty} f(\epsilon) \epsilon \sigma_k(\epsilon) d\epsilon,$$

где  $f(\epsilon, t)$  – деградационный спектр электронов при мощности ионизатора в расчете на одну молекулу  $q = 1 \text{ эВ с}^{-1}$ ,  $\sigma_k(\epsilon)$  – сечение процесса, значение коэффициента  $(2/m)^{1/2} = 5.931 \times 10^7 \text{ см с}^{-1} \text{ эВ}^{-1/2}$ .

При торможении в газе высокоэнергичных электронов скорость  $k$ -го процесса взаимодействия электронов с молекулами удобно характеризовать такими величинами как доля мощности  $p_k$  внешнего ионизатора, расходуемая на  $k$ -й процесс, а также энергетической ценой  $U_k$ , определяющей среднюю энергию, затрачиваемую элект-

ронным каскадом на совершение единичного акта  $k$ -го процесса. В радиационной химии для характеристики скорости элементарного процесса принято использовать безразмерную величину  $G_k$ , определяющую число актов данного процесса на 100 эВ вложенной ионизатором энергии. Для неупругого электронного процесса возбуждения или ионизации молекулы, обладающего пороговой энергией  $\epsilon_k$ , величины  $U_k$  и  $G_k$  связаны с соответствующей долей мощности  $p_k$  простыми соотношениями (в скобках указаны единицы измерения)

$$U_k = \epsilon_k / p_k, \quad G_k = 100 / U_k \text{ [эВ]}, \\ p_k [\%] = G_k \epsilon_k \text{ [эВ]}$$

Найденное по рассчитанной функции распределения электронов по энергиям установившееся распределение энерговклада внешнего источника по различным неупругим процессам взаимодействия электронов с молекулами  $\text{CH}_4$  приведено в табл. 1.

Практически весь вклад в баланс энергии электронов деградационного спектра вносят неупругие процессы ионизации молекул и возбуждения их внутренних уровней электронными ударами. Согласно проведенным расчетам в установившемся распределении полная доля ионизации молекул метана  $\text{CH}_4$  составляет 50%, возбуждение всех электронных уровней молекулы – 34%, колебательных уровней – 12% и вращательных уровней – 3.5%. При этом общая доля второстепенных процессов – упругих столкновений и

прилипания электронов к молекулам – не существенна и составляет менее 1%.

Важная характеристика вещества, находящегося под воздействием внешнего ионизатора, – это энергетическая цена (энергия образования) электрон-ионной пары  $U_{ion}$ . При этом общая энергетическая цена образования электрон-ионной пары определяется соотношением  $U_{ion}^{-1} = \sum U_i^{-1} = \sum p_i/\epsilon_i$ , где суммируются все ионизационные процессы в веществе. Энергетическая цена образования электрон-ионной пары в метане  $CH_4$  по результатам численного расчета в настоящей работе оказывается равной  $U_{ion} = 26.7$  эВ.

Воздействующее на газ внешнее интенсивное излучение любой природы (ультрафиолетовое, рентгеновское или гамма-излучение, продукты ядерных реакций, пучки быстрых частиц) является начальным источником рождающихся первичных высокоэнергичных электронов, которые затем в результате последующих многократных процессов ионизации молекул электронными ударами образуют электронный каскад, формируя таким образом деградационный спектр электронов. Можно разумно предположить, что характер начального источника ионизирующего излучения не существен для сформировавшегося деградационного спектра электронов, и, в частности, энергетическая цена образования электрон-ионной пары должна быть примерно одинаковой для различных типов внешнего ионизирующего излучения. Имеющиеся экспериментальные данные для энергии образования электрон-ионной пары в дейтеро-метане  $CD_4$  и метане  $CH_4$  под радиационным воздействием альфа-частиц дают практически одинаковое значение энергии образования электрон-ионной пары  $U_{ion} = 29$  эВ [16, 17]. Полученное в настоящем расчете несколько меньшее значение цены образования электрон-ионной пары можно объяснить имеющейся неопределенностью в используемых значениях сечений электронных процессов, а также их пороговых энергий.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате численных расчетов нестационарной неравновесной функции распределения электронов по энергии в газе метане  $CH_4$ , возбуждаемом источником высокоэнергичных электронов с начальной энергией 1 кэВ показано, что деградационный спектр электронов в наиболее важной области энергий порогов возбуждения и ионизации молекул метана устанавливается медленнее, чем в области высоких энергий. Основной энерговклад деградационного спектра электронов в газе приходится на процессы ионизации молекул и возбуждение их внутренних уровней –

электронных, колебательных и вращательных. Проведенный расчет энергетической цены образования электрон-ионной пары в метане  $CH_4$  удовлетворительно согласуется с имеющимися экспериментальными данными.

Результаты расчета деградационного спектра электронов в метане могут быть использованы при анализе плазмохимических процессов под воздействием на газ разнообразных источников высокоэнергичных электронов.

Автор выражает благодарность коллегам Л.М. Василяку, В.А. Панову и Д.В. Терешонку за интерес к работе и постоянные консультации. Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-30062).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. М.: Наука, 1986.
2. Мак-Ивен М., Филипс Л. Химия атмосферы. М.: Мир, 1978.
3. Шарафутдинов Р.Г., Константинов В.О., Федосеев В.И., Шукин В.Г. // Прикладная физика. 2017. Р. 13.
4. Kuznetsov D.L., Uvarin V.V., Filatov I.E. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2021. V. 54. P. 435203.
5. Gu W., Dibble T.S. // Int. J. Chem. Kinet. 2022. V. 54. P. 256. <https://doi.org/10.1002/kin.21555>
6. Александров Н.Л., Коновалов В.П., Сон Э.Е. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под ред. В.Е. Фортова. М.: Наука, 2000. Т. 1. С. 557.
7. Коновалов В.П. // Физика плазмы. 1992. № 11. С. 1461.
8. LXCAT database, [www.lxcat.net](http://www.lxcat.net), 2022.
9. Davies D.K., Kline L.E., Bies W.E. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. P. 3311.
10. Hayashi M. / Swarm Studies and Inelastic Electron-Molecule Collisions / Ed. by L.C. Pitchford, B.V. McKoy, A. Chutjian, and S. Trajmar. New York: Springer-Verlag, 1987.
11. Ohmori Y., Kitamori K., Shimozuma M., Tagashira H. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1986. V. 19. P. 437.
12. Nakano T., Toyoda H., Sugai H. // Japan J. Appl. Phys. 1991. V. 30. P. 2912.
13. Morgan W.L. // Plasma Chem. & Plasma Process. 1992. V. 12. P. 477.
14. Song M.Y., Yoon J.S., Cho H., Itikawa Y., Grzegorz P., Karwasz G.P., Kokoouline V., Nakamura Y., and Tennyson J. // J. Phys. & Chem. Ref. 2015. Data 44(2), 023101
15. Opal C.B., Beaty E.C., Peterson W.K. // Atom. Data. 1972. V. 4. № 1. P. 209.
16. Barabash A.S., Golubev A.A., Kazachenko O.V., Lobashev V.M., Ovchinnikov B.M., Stern B.E. // Nucl. Instr. Meth. 1983. A 206. P. 497.
17. Белогуров С.Г. Диссертация. М.: ИТЭФ, 2004.