

02; 04; 11

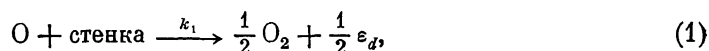
© 1990 г.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА РЕКОМБИНАЦИИ СВОБОДНЫХ АТОМОВ КИСЛОРОДА $O(^3P)$ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА

Е. Е. Антонов, В. И. Попович

Обнаружена зависимость скорости гетерогенной рекомбинации атомов $O(^3P)$ от концентрации подвижных ионов щелочных металлов вблизи поверхности стекла, что может быть связано с эффективной передачей энергии, выделяющейся в акте рекомбинации, ионной подсистеме стекла. Установлен механизм влияния плазмы на скорость этой реакции. Предложен механизм тепловой неустойчивости, связанной с влиянием плазмы на скорость рекомбинации атомов $O(^3P)$.

При комплексном изучении положительного столба тлеющего разряда в кислороде в ряде работ было обнаружено, что скорость гетерогенной реакции рекомбинации атомов кислорода $O(^3P)$ на стеклянной стенке разрядной трубки



где ϵ_d — энергия диссоциации молекулы O_2 , значительно превышает соответствующую величину, измеренную вне плазмы [1-3].

Целью настоящей работы являлось детальное исследование этого эффекта и определение возможного механизма влияния плазмы на величину константы k_1 .

Эксперименты проводились в разряде постоянного тока в кислороде. Разрядная трубка длиной 50 см и радиусом 1 см была изготовлена из молибденового стекла. Давление кислорода P в разрядной трубке изменялось в пределах $7.5 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-2}$ Па, разрядный ток 10—120 мА. Блок-схема экспериментальной установки показана на рис. 1. В разрядную трубку вдоль оси вводились медь-константановые термопары. Одна из термопар помещалась в тонкостенный герметичный капилляр из кварцевого стекла, а другая — в капилляр из молибденового стекла марки С52-1, широко используемого в лабораторной практике. Спай термопары имел плотный контакт со стеклом. Концентрация атомарного кислорода измерялась калориметрическим зондом [4]. Потенциал пространства вблизи термопар относительно общего провода можно было изменять с помощью дополнительного источника напряжения U_a . Во время измерений температуры газа в разряде термопарой, помещенной в капилляр из стекла С52-1, наблюдалось явление «зажигания поверхности» капилляра: при плавном увеличении разрядного тока или давления скачкообразно повышалась температура поверхности на 50—100 К (рис. 2). Одновременные измерения температуры термопарой, помещенной в кварцевый капилляр, показали, что температура газа на оси разряда никаких скачков не испытывает. Таким образом, повышение температуры стеклянного капилляра может быть связано только с экзотермической гетерогенной реакцией на его поверхности.

Основными активными частицами в разряде в кислороде, которые могут участвовать в таких реакциях, являются метастабильные атомы $O(^3P)$, $O(^1D)$, $O(^1S)$, метастабильные молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, колебательно-возбужденные молекулы $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, озон, положительные и отрицательные ионы кислорода

O^+ , O_2^+ , O^- , O_2^- . Оценки, проведенные с использованием известных данных в литературе констант гетерогенных реакций и констант дезактивации этих частиц на стекле [5-7], показали, что при реальных концентрациях активных частиц ни одной из этих реакций нельзя объяснить наблюдаемый разогрев поверхности

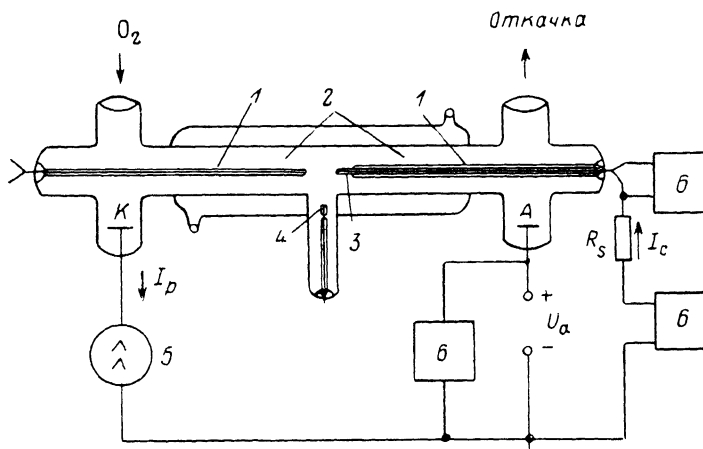


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки.

1 — медь-константановые термопары, 2 — кварцевый капилляр, 3 — капилляр из стекла С52-1, 4 — калориметр, 5 — источник тока, 6 — приборы Ш301.

капилляра. Отметим, что величины константы скорости рекомбинации атомов кислорода $O(^3P)$ на поверхности стекла, полученные в разных работах, значительно различаются. В оценках использовалось значение $k_1 = 1.5$ см/с [4, 7]. Однако в ряде работ [1-3] наблюдалось значительное увеличение константы k_1 в разряде. Так, результаты работы [1] дают $k_1 = 10^2$ см/с.

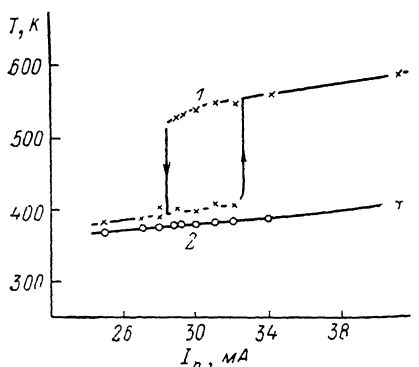


Рис. 2. Зависимость показаний термопар, помещенных в капилляр из стекла С52-1 (1) и из кварца (2), от разрядного тока.

$$P = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ Па.}$$

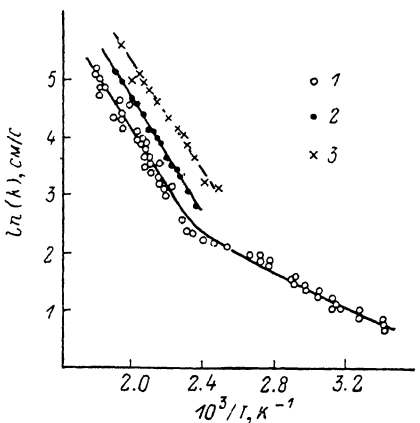


Рис. 3. Зависимость величины константы скорости гетерогенной рекомбинации свободных атомов $O(^3P)$ на стекле С52-1 от температуры.

1 — измерения вне плазмы; 2, 3 — в плазме.

Для выяснения этого вопроса нами были измерены значения константы скорости рекомбинации атомов $O(^3P)$ на стеклянной поверхности (стекло марки С52-1), граничащей с плазмой, а также вне плазмы. В плазме величина константы определялась из теплового баланса для стеклянного капилляра. При этом температура газа измерялась с помощью термопары, помещенной в капилляр из кварцевого стекла. Вне плазмы константа определялась по распределению концентрации атомов $O(^3P)$ вдоль цилиндрической стеклянной трубки, со-

единенной с разрядной трубкой [7]. Предполагалось, что распределение формируется за счет процессов диффузии и рекомбинации атомов $O(^3P)$ на стенках.

Типичные результаты измерений представлены на рис. 3. Обращает на себя внимание излом температурной зависимости $\ln k_1 = f(1/T)$ в области $1/T \sim \sim 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, который свидетельствует о существовании в исследованном диапазоне температур двух различных механизмов рекомбинации: «медленного» и «быстрого». Естественно связать «зажигание поверхности» стеклянного капилляра с включением «быстрого» механизма рекомбинации атомов $O(^3P)$ на поверхности стекла при $T > 400 \text{ K}$.

Отметим, что стекло марки С52-1, являющееся диэлектриком с униполярной катионной проводимостью, при этих температурах обладает заметной объемной электропроводностью. Носителями тока в таком стекле являются подвижные ионы щелочных металлов $[\vec{Na}^+]$ и $[\vec{K}^+]$. Величина электропроводности σ пропорциональна концентрации подвижных ионов в стекле и зависит от температуры стекла T следующим образом [8]:

$$\sigma \sim \begin{cases} [\vec{Na}^+] = [Na^+] \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \\ [\vec{K}^+] = [K^+] \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right), \end{cases} \quad (2)$$

где $[Na^+]$, $[K^+]$ — полные концентрации ионов в стекле; E_1 , E_2 — соответствующие энергии активации носителей тока.

Измеренная нами зависимость $\lg \sigma = f(1/T)$ для стекла С52-1 оказалась прямолинейной $\lg \sigma = 2.9 - (4760/T)$, где σ — $[Om^{-1} \cdot m^{-1}]$, T — $[K]$, а соответствующая энергия активации для носителей тока $E = (91.1 \pm 0.5) \text{ кДж/моль}$. Этот факт свидетельствует о неизменном относительном вкладе ионов $[\vec{Na}^+]$ и $[\vec{K}^+]$ в процесс переноса зарядов или, что более вероятно, о доминировании одного из носителей.

В экспериментах было также установлено, что электрический ток, протекающий через стекло капилляра, может влиять на скорость рекомбинации свободных атомов $O(^3P)$ на поверхности. Заметим, что в этих экспериментах для исключения джоулева нагрева стекла электрический ток ограничивался дополнительным сопротивлением $R_s = 50 \text{ МОм}$ (рис. 1). Изменение температуры стекла (кривая С) и изменение тока через стекло капилляра I_c (кривая В) при различных напряжениях плазма—термопара (кривая А) для одного из режимов ($P = 3 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$, $I_p = 45 \text{ mA}$) показаны на рис. 4. Если ток I_c направить таким образом, чтобы ионы щелочных металлов двигались от спая термопары к плазме (рис. 4, режим I), то можно увеличить скорость экзотермической реакции рекомбинации $O(^3P)$ и разогреть капилляр. При этом в плазме вокруг термопары вследствие электролиза и испарения атомов появляется желтое свечение резонансно-возбужденного Na^* , что свидетельствует о доминирующей роли натрия в переносе тока. На рис. 3 приведена зависимость величины константы скорости реакции (1) от температуры поверхности, измеренная в плазме до (кривая 2) и после (кривая 3) «активации» поверхности стекла путем пропускания тока $I_c \sim 0.2 \text{ mA}$ в течение нескольких минут. Очевидна тенденция увеличения константы скорости k_1 при «активации», при этом скорость изменения величины k_1 зависит от температуры поверхности стекла и величины тока I_c .

Если ток I_c пропускать через стекло в противоположном направлении (рис. 4, режим II), то капилляр начинает быстро остывать, так как уменьшается скорость реакции (1), причем температура его поверхности может быть даже ниже, чем в случае полного отсутствия тока (рис. 4, режим III). При этом во всех случаях температура поверхности остается выше температуры окружающего газа.

Рассмотренные факты позволяют предположить, что скорость реакции (1) зависит от концентрации подвижных ионов щелочных металлов вблизи поверхности стекла. Тогда ускорение гетерогенной рекомбинации атомов $O(^3P)$ при $T > 400 \text{ K}$ может быть связано с эффективной передачей значительной доли химической энергии ионной подсистеме стекла.

Подобный эффект высокоэнергетической (ионной) аккомодации на границе газ—твердое тело наблюдался в ряде работ [9–11]. Явление высокоэнергетической аккомодации свободных атомов наглядно проявляется в люминесцентном свечении твердых тел, генерации неравновесных электронно-дырочных пар [11], сверхравновесной эмиссии ионов и электронов [9, 10].

В нашем случае обнаруженная зависимость константы скорости реакции (1) от концентрации подвижных ионов $[\vec{Na}^+]$ в стекле позволяет объяснить эффект влияния плазмы на скорость рекомбинации атомов $O(^3P)$. Для определенности предположим, что спай термопары имеет плазменный потенциал. Стеклоянная стенка, граничащая с плазмой, заряжается отрицательно относительно плазмы до плавающего потенциала. Возникающее поле вызывает диффузию подвижных ионов $[\vec{Na}^+]$ к поверхности стекла. Таким образом, увеличивается концентрация $[Na^+]$ и $[\vec{Na}^+]$ вблизи поверхности, что приводит к изменению свойств поверхности стекла и росту константы скорости k_1 . Предложенный механизм подтверждают измерения температуры газа термопарой, помещенной в капилляр из бесцелочного кварцевого стекла. Во всем изученном диапазоне параметров разряда никакого заметного отличия температуры кварцевого капилляра

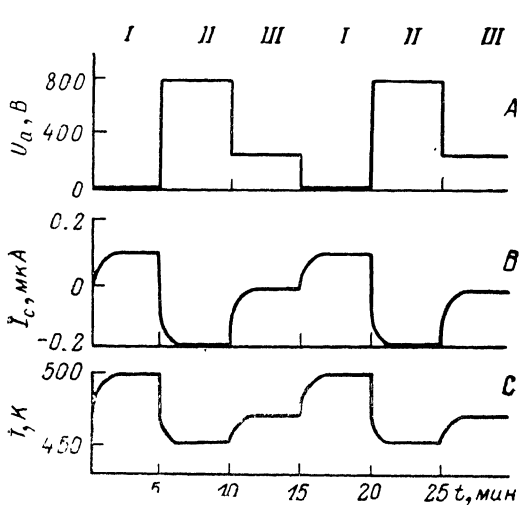
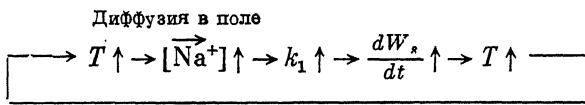


Рис. 4. Изменение температуры стекла (кривая C) и изменение тока через стекло капилляра (кривая B) при различных напряжениях плазма—термопары (кривая A).
 $P=3 \cdot 10^{-3}$ Па, $I_p=45$ мА.

от температуры газа не наблюдалось, так как в этом случае исключается рассмотренный выше механизм увеличения константы скорости реакции (1) вследствие значительно меньшей концентрации щелочных металлов в кварце.

Полученные данные позволяют предложить механизм развития тепловой неустойчивости, связанной с влиянием плазмы на скорость рекомбинации свободных атомов $O(^3P)$ на поверхности щелочного стекла



При возрастании температуры стекла увеличивается концентрация подвижных ионов $[\vec{Na}^+]$, которые под действием электрического поля диффундируют к поверхности стекла, граничащей с плазмой. Это приводит к увеличению скорости экзотермической реакции рекомбинации атомов $O(^3P)$ на поверхности стекла, увеличению энерговыделения $(dW_s)/(dt)$ и дальнейшему росту температуры стекла.

Таким образом, в работе обнаружена зависимость скорости гетерогенной рекомбинации свободных атомов $O(^3P)$ от концентрации подвижных ионов щелочных металлов вблизи поверхности стекла. Установлен механизм влияния плазмы на скорость этой реакции. Предложен механизм тепловой неустойчивости, связанной с влиянием плазмы на скорость рекомбинации атомов $O(^3P)$.

Список литературы

[1] *Dunken H., Tiller H. J.* // Z. Phys. Chem. 1970. Bd 244. N 5-6. S. 306—320.
 [2] *Hermoch V.* // Proc. 13th Intern. Conf. Phenomena Ionized Gases. Berlin, 1977. P. 251—252.
 [3] *Пенкин Н. П., Смирнов В. В., Цыгир О. Д.* // ЖТФ. 1982. Т. 52. Вып. 8. С. 1542—1548.
 [4] *Пенкин Н. П., Цыгир О. Д.* // Вестн. ЛГУ. 1973. Вып. 16. С. 34—43.

- [5] *Hartunian R. A., Thompson W. P., Safran S.* // *J. Chem. Phys.* 1965. Vol. 43. N 11. P. 4003—4006.
- [6] *Zipf E. C.* // *Can. J. Chem.* 1969. Vol. 47. N 10. P. 1863—1870.
- [7] *Melin G. A., Madix R. J.* // *Trans. Faraday Soc.* 1971. Vol. 67. N 577. P. 198—211.
- [8] *Мазурин О. В.* // *Тр. ЛТИ им. Ленсовета.* 1962. Вып. 62. С. 1—162.
- [9] *Горбачев А. Ф., Стыров В. В., Тюрин Ю. И.* // *Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по физике низкотемпературной плазмы.* 1987. Ч. I. С. 167—168.
- [10] *Стыров В. В.* // *Письма в ЖЭТФ.* 1972. Т. 15. Вып. 5. С. 242—245.
- [11] *Горбачев А. Ф., Стыров В. В., Толмачев В. М., Тюрин Ю. И.* // *ЖЭТФ.* 1986. Т. 91. Вып. 1 (4). С. 172—189.

Институт проблем энергосбережения
Отделение высокотемпературного
преобразования энергии АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
28 сентября 1989 г.

