

УДК 537.525

## ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНЫХ ПРИМЕСЕЙ

В. В. Зайцев, С. Н. Виноградов

Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

*Широкое применение низкотемпературной плазмы, как источника атомарного водорода, обуславливает актуальность исследования кинетики диссоциации при различных парциальных давлениях.*

*Методом опорных линий исследована скорость диссоциации аргон плюс вода и аргон плюс хлор. Установлено, что определяющую роль дезактивации поверхности играет присутствие примесей паров воды и хлора.*

Получение атомов водорода в низкотемпературной плазме представляет практический интерес для проведения целевых плазмохимических процессов, поэтому определение количественных характеристик процессов диссоциации (степень диссоциации, концентрации атомов) и связи их с технологическими параметрами плазмы является актуальной задачей. Особый интерес представляет исследование влияния на степень диссоциации добавок электроотрицательных газов.

Исследования диссоциации водорода проводили ряд авторов [1–2], в этих же работах обсуждены и более ранние работы Вуда, Финча и других авторов. В настоящей работе обсуждаются систематические исследования степени диссоциации молекул водорода при различных условиях горения разряда в спектрально-чистом водороде и смесях водорода с парами воды и хлора. Исследования выполнялись методом опорных линий. Использование этого метода для фтора рассмотрено в работе [3], для плазмы водорода в смеси — в работе [1]. Исследования выполнялись с помощью экспериментальной установки на базе МДР-23. Применялись реакторы диаметром 1,4 и 4,2 см. Кинетические характеристики (функция распределения, константы скоростей процессов) взяты из работы [1]. В качестве опорных линий использовалась линия аргона с длиной волны  $\lambda = 750,4$  нм.

При возбуждении атомов однократными столкновениями с электронами отношение концентрации невозбужденных атомов водорода H и аргона Ar связано с измеренными отношениями интенсивностей линии I соотношением

$$\frac{[H]}{[Ar]} = \frac{I/I_{\lambda}(H)}{I/I_{\lambda}(Ar)} \times \frac{K_{Ar}^{(e)}}{K_H^{(e)}} \left[ 1 + \frac{\sum K_m^H(M)}{A_H} \right] \left[ 1 + \frac{\sum K_m^{Ar}(M)}{A_{Ar}} \right]^{-1}, \quad (1)$$

где  $K_i^{(e)}$  — коэффициенты скорости возбуждения линий атомов электронным ударом;

$A_i$  — вероятность перехода;

$K_M^{(i)}$  — коэффициент скорости тушения линий атома  $i$  столкновениями с молекулами сорта  $M$ .

Коэффициенты скорости возбуждения связаны с сечениями возбуждения соответствующих линий электронами  $\sigma_i^{(e)}$  и функцией распределения электронов по энергиям  $f_e(E_e)$

$$K_i^{(e)} = \sqrt{\frac{2E_e}{m_e}} \times \int_{E_{n,i}}^{\infty} f_e(E_e) \sigma_i^{(e)} dE_e, \quad (2)$$

где  $m_e$  — масса электрона;  
 $E_e$  — энергия электрона.

Нормировка имеет вид

$$\int_0^{\infty} f_e(E_e) \sqrt{E_e} dE_e = 1. \quad (3)$$

Ввиду подобия зависимостей сечения возбуждения атомов от энергий электронов и равенства порогов возбуждения для пары линий  $\text{HI}_{656,5 \text{ нм}} / \text{AgI}_{750,4 \text{ нм}}$  отношение коэффициентов возбуждения не должно зависеть от параметров плазмы [1].

$$K_{1,2}(656,5 / 750,4) = K_{\text{HI}_{656,6}}^{(e)} / K_{\text{AgI}_{750,4}}^{(e)} = \text{const} \quad (4)$$

Для определения абсолютных значений концентрации атомов водорода с использованием отношений (1)–(4) необходимо знать численное значение отношения скоростей возбуждения. Авторы работы [1] использовали расчеты по данным, где затабулированы результаты исследования метода Борна.

Авторы работы [2] вычисляли данные коэффициенты в смеси в зависимости от параметров  $E/N$  путем решения кинетического уравнения Больцмана. Результаты расчетов приведены в таблице.

$E/N \times 10^{16}$ , В·см <sup>2</sup>	Коэффициент возбуждения	
	линии аргона ( $\lambda = 750,4 \text{ нм}$ )	линии водорода ( $\lambda = 656,3 \text{ нм}$ )
17	$5,16 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$
23	$5,29 \cdot 10^{-10}$	$7,33 \cdot 10^{-10}$

После вычисления значений коэффициентов скорости возбуждения линий Ag и  $\text{H}_\alpha$  можно получить абсолютные значения концентрации атомов водорода. Упрощая формулу (1), запишем

$$[\text{H}] = [\text{Ag}] \cdot \frac{I/I_\lambda(\text{H}_\alpha)}{I/I_\lambda(\text{Ag})} \cdot \frac{K_{\text{Ag}}^{(e)}}{K_{\text{H}_\alpha}^{(e)}} \quad (5)$$

Теперь определим степень диссоциации водорода, как

$$\gamma = \frac{[H]}{[H_2]} \cdot 100 \% \quad (6)$$

В процессе исследований установлено, что при всех параметрах плазмы концентрация аргона, равная 3 %, не оказывала влияние на кинетику диссоциации и физические параметры плазмы. Методом опорных линий были определены концентрация атомов и степень диссоциации молекул водорода при изменении тока разряда от 1 до 25 мА и давления водорода от 0,1 до 5 торр. В ходе исследований влияния примесей паров воды и хлора изменялся как парциальный состав газа (от 0 до 80 % примесей), так и суммарное давление газа так же, как и в чистом водороде. Применение реакторов с различными диаметрами позволило установить, что рекомбинация атомов в плазме в исследуемых условиях осуществляется в основном на поверхности реактора, и объемными процессами рекомбинации можно пренебречь. Изменение концентрации аргона от следов регистрации излучения аргона на больших коэффициентах усиления схемы до 10 % и выше показало, что изменение физических параметров плазмы и вторичные процессы становятся существенными при концентрациях аргона 5 % и более.

График зависимости  $I(i)$  представлен на рис. 1, а, б. Из графиков видно, что интенсивности линий водорода растут с увеличением тока разряда. Причем в интервале (0—30) мА можно выделить две области: первая (0—16) мА — это область линейной зависимости, вторая (17—30) мА — область нелинейной зависимости. Здесь наблюдается иногда резкий рост относительных интенсивностей линий  $H_\alpha$  и  $H_\beta$  с увеличением тока разряда.

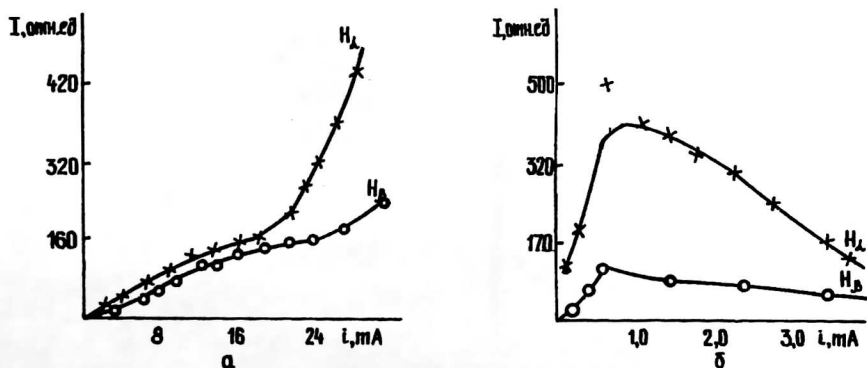


Рис. 1. Зависимость интенсивности излучения линии водорода в разряде;  $R = 0,7$  см: а — от тока; б — от давления газа

Первый участок роста относительных интенсивностей линий  $H_\beta$  и  $H_\alpha$  можно связать с тем, что при некотором уменьшении напряженности электрического поля и констант скоростей возбуждения линейно увеличивается концентрация электронов в соответствии с выражением

$$i = n_e e v_{др}, \quad (7)$$

где  $n_e$  — концентрация электронов;  
 $e$  — заряд электрона;  
 $v_{др}$  — скорость дрейфа.

Линейный рост концентрации электронов при возбуждении радиационных переходов бальмеровской серии электронным ударом и приводит к экспериментально отличающейся зависимости практически при всех давлениях (0,5—4 торр). Отклонение от линейной зависимости и наличие вторых участков с ростом интенсивности регистрируемого излучения может быть связано с тем, что рост концентрации электронов приводит к увеличению доли безызлучательных переходов.

Зависимость интенсивности излучения в относительных единицах от давления газа в разряде  $I(p)$  представлена на рис. 1, б. Из графиков видно, что в интервале давлений (0,1—4 торр) четко можно выделить две области: область роста и область спада относительных интенсивностей линий  $H_\alpha$  и  $H_\beta$ . Причем при токе разряда  $I = 5$  мА максимум  $I/I_0$  приходится на  $p = 0,2$  торр, а при  $I = 15$  мА он смещается в сторону больших давлений ( $p = 0,5$  торр).

Как отмечалось выше, в исследуемом интервале параметров возбуждение излучательных переходов бальмеровской серии осуществляется электронным ударом с константой скорости, определяемой выражением

$$K = \int \sigma(\epsilon) f(\epsilon) d, \quad (8)$$

где  $n_e$  — концентрация электронов;

$N_{H_2}$  — концентрация молекул водорода;

$\sigma(\epsilon)$  — сечение процесса;

$f(\epsilon)$  — функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ).

С ростом давления в исследуемом интервале параметров уменьшаются напряженность электрического поля и скорость дрейфа электронов в водороде, деформируется ФРЭЭ, уменьшается доля высокоэнергетичных электронов. Концентрация электронов в водороде с ростом давления, как показывают исследования, увеличивается незначительно.

Конкуренция двух этих процессов в выражении для скорости возбуждения будет

$$\Gamma = \left[ \int \sigma(\epsilon) f(\epsilon) d \right] n_e N_{H_2}, \quad (9)$$

а именно: слабое увеличение концентрации электронов и уменьшение константы скорости возбуждения и обуславливает, как правило, экстремальную зависимость  $I(p)$ .

Зависимость степени диссоциации водорода от тока разряда  $\gamma(I)$  представлена на рис. 2, а. Рост степени диссоциации с увеличением тока и наличие трех участков на графиках связано, как отмечалось выше, с линейным ростом концентрации электронов с увеличением тока разряда (7). Замедление роста степени диссоциации на втором участке можно связать с влиянием константы скорости, которая уменьшается с ростом тока разряда, а некоторый рост степени диссоциации при больших токах (третий участок) связан с обычно реализуемым постоянством констант скорости возбуждения при растущей концентрации электронов.

На рис. 2, б представлена зависимость степени диссоциации от давления газа в разряде. Эту зависимость можно объяснить конкуренцией двух процессов, а именно слабым ростом концентрации электронов с ростом давления и уменьшением константы скорости возбуждения.

На рис. 3 представлены зависимости степени диссоциации водорода от процентного содержания примесей паров воды и хлора (тройная смесь  $H_2 + 3\% Ag + n\% H_2O$  (см. рис. 3, а) и  $H_2 + 3\% Ag + n\% Cl$  (см. рис. 3, б).

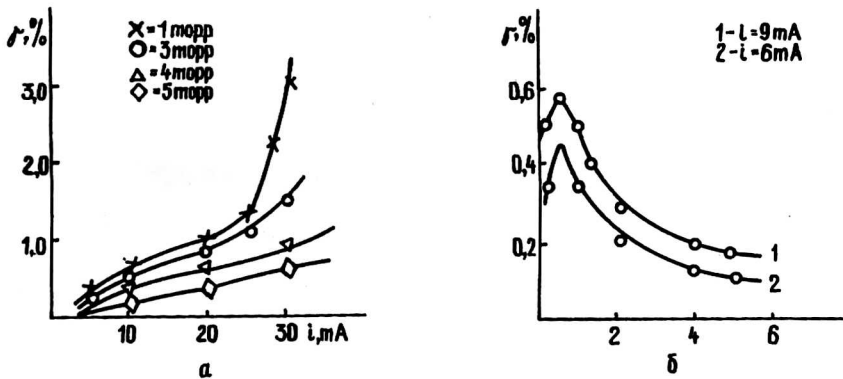


Рис. 2. Зависимость степени диссоциации водорода в смеси  $\text{H}_2 + 3\% \text{ Ar}$  в разряде,  $R = 2,1 \text{ см}$ :  
 а — от тока; б — от газа

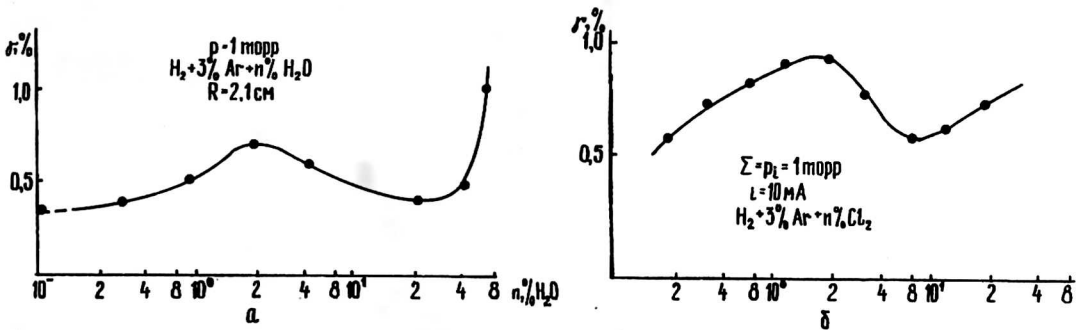


Рис. 3. Зависимость степени диссоциации водорода:  
 а — от концентрации паров водорода; б — от содержания хлора в смеси

Полученные зависимости согласуются с литературными данными, в которых первый максимум связан с изменением физических параметров плазмы.

При малых концентрациях примесей изменяется функция распределения и растет константа скорости диссоциации, при больших концентрациях — отравление активных центров на внутренней поверхности реактора и увеличение степени диссоциации за счет увеличения коэффициента рекомбинации.

### Литература

1. Светцов В. И., Рыбкин В. В., Чесноков Т. А. и др. // Химия высоких энергий. 1988. Т. 22. № 6. С. 187.
2. Иванов Ю. И., Рытова Н. И., Солдатова И. В. и др. // Там же. № 4.
3. Виноградов Г. К., Словецкий Д. И., Федосеева Т. В. // Теплофизика высоких температур. 1983. Т. 21. № 4. С. 652.

Работа доложена на 2-м Международном симпозиуме по теоретической и прикладной плазмохимии (ISTAPC-95)

## **THE DISSOCIATION OF HYDROGEN MOLECULES IN PRESENCE OF ELECTRONEGATIVE ADMIXTURES**

**V. V. Zaitsev, S. N. Vinogradov**

Ivanovo State Academy of Chemistry and Technology

*The wide application of low temperature plasma, that is source of atomic hydrogen, makes the investigations of kinetics of dissociation under different partial pressures very important. The dissociation rates of Argon and water mixtures and Argon Chlorine mixtures were investigated. Was stated, that the considerable role in surface deactivation plays the presence of water and Chlorine steams.*