

КОНЦЕНТРАЦИИ СИНГЛЕТНОГО ДЕЛЬТА КИСЛОРОДА В ПОТОКОВОМ ПОСЛЕСВЕЧЕНИИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА В КИСЛОРОДЕ

А.А. Шепеленко, П.А. Михеев, А.И. Воронов, Н.В. Купряев.

Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН,
443011, Самара, ул. Ново-Садовая 221. shepelenko@fian.smr.ru, mikheyev@fian.smr.ru

Получение разрядным способом синглетного дельта кислорода $O_2(^1\Delta)$ с высокими относительными концентрациями представляет большой интерес как альтернатива химическому способу создания активной среды кислородно-йодного лазера. Неоднократные экспериментальные попытки до настоящего времени не принесли успеха, хотя в последние годы и появились обнадеживающие сообщения [1, 2, 3, 4]. Для выбора способа решения этой задачи, либо для заключения о принципиальной невозможности её решения, несомненно, требуется знать основные физические механизмы, определяющие возможные пределы наибольших концентраций. К настоящему времени не все такие механизмы известны. Сравнение результатов расчётов и экспериментов по измерению концентрации $O_2(a^1\Delta)$ в разрядной плазме говорит о том, что существуют существенные механизмы гибели молекул, отсутствующие в массивах плазмохимических процессов, обычно включаемых в кинетические модели [см., например, 5, 6].

Наши кинетические расчеты для экспериментов [7] показали, что при включении в модель процесса:



приведенного в книге [8], расчеты приводятся в хорошее соответствие с экспериментом во всем достаточно широком диапазоне условий по давлениям и по токам разряда. Этот процесс был введен в работе [9] и позволил авторам получить хорошее согласование расчетов и экспериментов для концентрации озона в разряде, контролируемом электронным пучком. Особенность этого процесса в том, что искомой тушащей частицей является сама молекула $O_2(a^1\Delta)$. Действие такого механизма должно проявляться не только во время воздействия разрядной плазмы на газ, но и в послесвечении. В случае разряда в быстром потоке такой процесс даст быстрый спад концентрации $O_2(a^1\Delta)$ в потоковом послесвечении, причём наиболее резкое снижение должно быть на участке газодинамического канала ближайшем к разряду. Для проверки такой зависимости требуются данные о концентрации $O_2(a^1\Delta)$ в канале в непосредственной близости от разряда. Концентрации $O_2(a^1\Delta)$ вдоль потока измерялись в работе [5], но для ВЧ разряда и только для расстояний от разряда, соответствующих транспортному времени более 1.5 мс.

В данной работе представляются результаты измерений концентрации $O_2(a^1\Delta)$ для разряда постоянного тока в высокоскоростном потоке кислорода. Целью экспериментов было определение зависимости концентраций $O_2(a^1\Delta)$ от расстояния вдоль потока в зоне потокового послесвечения, располагающейся в непосредственной близости от зоны возбуждения кислорода разрядом.

Схема устройства разрядной камеры и прилегающих к ней участков газодинамического канала показана на рис.1. Разряд постоянного тока в потоке кислорода создавался в разрядной трубке диаметром 3 см. Охлаждаемые водой электроды из меди имели полуцилиндрическую форму с внутренними рабочими поверхностями диаметром 18 мм. Межэлектродное расстояние составляло 7 см. Давление кислорода в зоне регистрации составляло 6 или 10 Тор, расход варьировался до максимальных 3.3 или 5 ммол/с, соответственно. При этом средняя массовая скорость потока составляла 30 м/с, а время транспорта газа через область разряда (в направлении Катод \rightarrow Анод) при наибольших расходах составляло ≈ 2.5 мс.

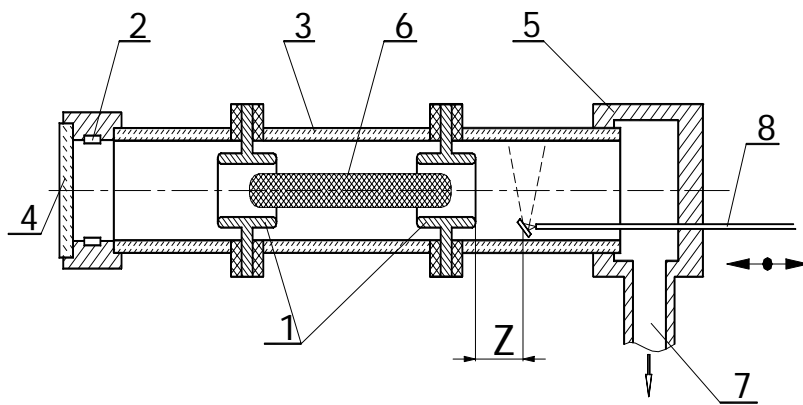


Рис. 1. Схема разрядной камеры и участка канала диагностики: 1 – электроды, 2 – сопловые отверстия для ввода газа, 3 – кварцевая трубка, 4 – смотровое окно, 5 – корпусной узел поворота потока, 6 – область разряда, 7 –откачка, 8 – перемещаемый световод.

Концентрация $O_2(a^1\Delta)$ измерялась по интенсивности эмиссионного излучения на длине волны 1.27 мкм. Регистрировалось излучение, испускаемое под прямым углом к направлению течения газа. Световой поток отбирался с помощью световода со световым диаметром 0.8 мм, затем пропускался через монохроматор с полосой пропускания 23.5 нм и регистрировался ИК фотодиодом. Числовая

апертура световода составляла 0.24 рад, поэтому излучение собиралось из области конусообразной формы с диаметрами от 0.8 мм до ~8 мм на удаленной от приёмного торца стороне. Приёмный торец световода перемещался вдоль направления течения газа на 8 см, и измерения проводились с шагом 1 см.

Ближайшая к разряду точка находилась на расстоянии 1 см от нижней по потоку кромки анода, что при максимальном расходе соответствует транспортному времени (для холодного газа, то есть без учета ускорения газа нагревом в разряде) ≈ 0.34 мс.

Результаты измерений для давления 6 Тор и ряда расходов при фиксированном токе разряда приведены на рис.2. Они показывают, что снижение концентрации $O_2(a^1\Delta)$ от ближайшей к разряду точки до нижней точки, то есть на расстоянии 6 см, при максимальном расходе находилось в пределах погрешности значений, составлявшей $\pm 8\%$. (Эта погрешность обусловлена шумами фотоприёмника, хаотическими колебаниями расхода газа и тока разряда.) Тем не менее, можно по усредненным значениям уверенно определять снижение концентрации $O_2(a^1\Delta)$ даже на максимальном расходе. Это снижение составляло $\approx 6\%$ при времени транспорта газа от первой точки до последней ≈ 0.8 мс (с учетом ускорения газа нагревом в разряде). Время транспорта газа без разряда ≈ 1.7 мс. Температура газа оценивалась экстраполяцией от значений, полученных для нескольких токов по разрешенным вращательным спектрам перехода $O_2(b^1\Sigma) \rightarrow O_2(X)$. При расходах, пониженных в 2.5 раза и в 7 раз, относительное снижение концентрации на этих же расстояниях достигало $\approx 26\%$ и 33% , соответственно.

Как видно из рис.2, концентрации $O_2(a^1\Delta)$ при пониженном расходе значительно ниже, чем при максимальном, уже в точке ближайшей к разряду. Но удельный энерговклад при пониженном расходе в несколько раз выше, чем при максимальном. По расчётам, при максимальном расходе концентрация $O_2(a^1\Delta)$ не успевает выйти на стационарное максимальное значение за время прохождения газом области

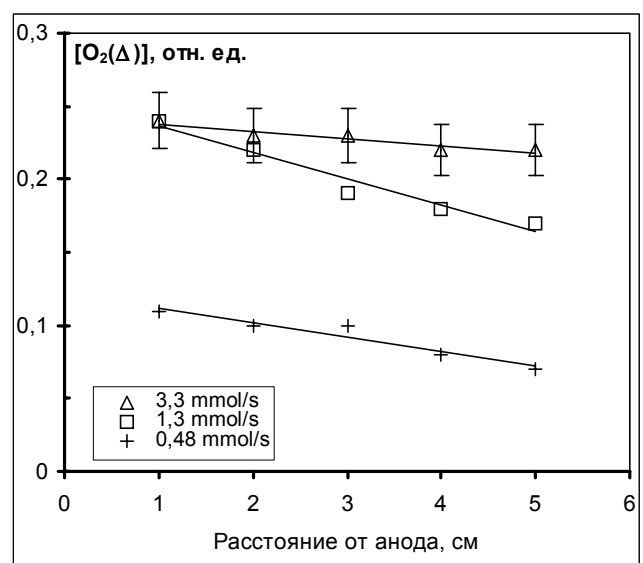


Рис. 2. Изменение концентрации молекул $O_2(a^1\Delta)$ вдоль потока в газе, вытекающем из области разряда. Разряд в кислороде при давлении 6 Тор, ток 490 мА.

разряда. И при понижении расхода для фиксированного тока концентрация $O_2(a^1\Delta)$ должна бы возрастать. Как видим, эксперимент показывает, что реально характер зависимостей качественно другой и для понимания ситуации не достаточно только экспериментов при фиксированном токе. На рис. 3 показаны зависимости концентрации $O_2(a^1\Delta)$ от тока в ближайшей к разряду точке для давления 6 Тор. На графиках по точкам проведены линии – для упрощения прямые, а для расходов 3.3 и 0.18 ммол/с аппроксимирующие полиномы. Данные показывают, что зависимости имеют качественно различающиеся области, как по токам, так и по расходам.

Зависимость от тока при всех расходах имеет резко различающиеся области. Начиная от малых токов $[O_2(a^1\Delta)]$ возрастает по мере увеличения тока, причём практически линейно. Затем, начиная с некоторого значения тока, концентрации уменьшаются, причём тоже практически линейно. Характер зависимостей различный для больших (рис.3а) и малых (рис.3б) расходов. Для больших расходов, в области роста $[O_2(a^1\Delta)]$ от тока, концентрация больше, если расход меньше. Это подтверждает ожидавшееся по расчетам увеличение концентрации, обусловленное возрастанием времени воздействия разряда на газ. После излома концентрация падает с ростом тока тем медленнее, чем больше расход. Для малых расходов – рис.3 б) – влияние расхода

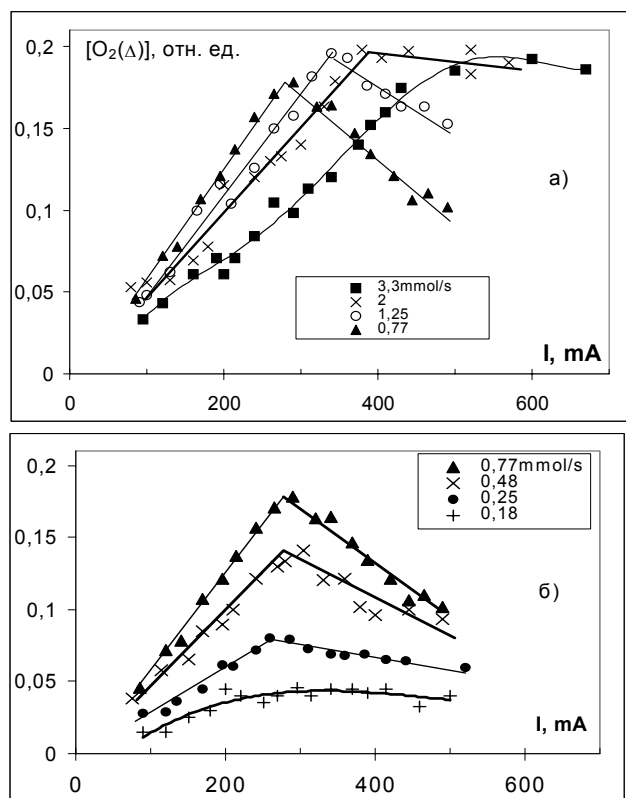


Рис. 3. Зависимости концентрации $O_2(a^1\Delta)$ от тока при давлении 6 Тор для ряда расходов (указаны на графиках).

противоположное: в области роста $[O_2(a^1\Delta)]$ от тока концентрация тем выше, если больше расход. И после излома, спад концентрации при росте тока происходит тем быстрее, чем больше расход.

Для давления 10 Тор зависимости имеют аналогичный вид. Они отличаются от показанных на рис.3 только тем, что в зависимости от тока переход от участка роста к участку падения происходит более плавно.

Отметим, что отклонение точек от плавных практически прямолинейных линий на графиках для зависимости от тока не всегда является случайным, но нередко имеет и объективную физическую причину. Она состоит в том, что разряд имеет неоднородности вдоль тока, видимые визуально по свечению, с размерами ~1-2 см. При изменении тока они изменяют размер, передвигаются вдоль разрядного промежутка, и дают небольшие волнообразные вариации получаемых концентраций $O_2(a^1\Delta)$. При этом имеются небольшие гистерезисные явления, проявляющиеся даже на вольтамперных характеристиках

Обсуждение результатов.

Как видим, результаты показывают, что быстрого снижения $[O_2(a^1\Delta)]$ на ближайшем к разряду участке канала не происходит; следовательно, нет сильного процесса самотушения молекул $O_2(a^1\Delta)$ с квадратичной по концентрации зависимостью скорости тушения. Исходя из значений энтальпий, можно заключить, что процесс (1) не проходит по энергетическому балансу начальных и конечных продуктов. Но это не является жестким запретом, так можно было бы предполагать, что частицы, участвующие в процессе тушения, точно не известны, а в действительности процесс такого типа идет,

например, с участием колебательно возбужденных молекул. Результаты эксперимента опровергают такие предположения. По крайней мере, процесса со столь высокой константой скорости $\sim 10^{-31}$ см³/с, как предполагалось в [9] и в [8], нет.

Приведенные данные позволяют получить приближенное значение для эффективной частоты потерь ν_{ef} молекул $O_2(a^1\Delta)$ в среде, вытекающей из области разряда:

$$\frac{1}{N_{O_2(\Delta)}} \frac{\partial N_{O_2(\Delta)}}{\partial t} = -k_{ef} N_x = -\nu_{ef},$$

где k_{ef} – эффективная константа скорости процесса 2-го порядка, в котором тушителями являются неизвестные частицы x с концентрацией N_x . По данным для 6 Тор и расхода 3.3 ммол/с имеем $\nu_{ef} \approx 75$ с⁻¹. Аналогично из данных работы [5] для ВЧ разряда при 10 Тор получаем $\nu_{ef} \approx 60$ с⁻¹. Как видим, значения оказываются близкими, хотя наши данные получены для более коротких значений времени от момента выхода газа из зоны разряда. В области разряда объёмные скорости гибели частиц по расчетам имеют, по меньшей мере, в 3-4 раза большие величины. Можно, по-видимому, заключить, что основные тушащие частицы существуют именно в плазме разряда, но отсутствуют в области потокового послесвечения.

Рост концентраций $O_2(a^1\Delta)$ при увеличении тока ограничивается резким изменением свойств разряда, происходящим при превышении некоторого значения тока. Причиной этого изменения является, по нашему предположению, явление контрагирования разряда. Оно проявляется в скачкообразном уменьшении диаметра токового канала и в соответствующем возрастании плотности электронов в приосевой области плазмы. Такой резкий переход наблюдался нами в близких условиях в разряде в сильно закрученном потоке [10]. При этом визуально наблюдалось появление в центре разрядной трубки розового свечения, источником которого, как показала спектроскопия, являются атомы кислорода. Свечение имело диаметр $\approx 1/3$ от внутреннего диаметра трубки, и интенсивность его увеличивалась в момент скачка на порядок величины. В представляемых здесь экспериментах с разрядом в прямом потоке такое свечение также появлялось, но переход был плавным. Можно предполагать, что контрагирование разряда связано с изменением относительной роли механизмов прилипания-отлипания электронов, так как при переходе, как показывают вольтамперные характеристики, происходит возрастание напряжения на разряде.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП “Интеграция”, контракт № А0056.

ЛИТЕРАТУРА

1. Велихов Е.П., Клоповский К.С., Ковалёв А.С. // ДАН СССР. 1983. Т.273. С.600.
2. Torchin L., Jegou R., Brunet H. // J. Chem. Phys. 1983. V.79(4). P. 2100.
3. Schmiedberger J., Takahashi S., Fujii H. // Proc. SPIE 1997. V. 3092. P.694.
4. Fujii H., Itami Sh., Kihara Y., et. al. // Proc. SPIE. 2000. V. 4065. P. 818.
5. Клоповский К.С., Ковалев А.С., Лопачев Д.В. и др. Физика плазмы. 1992. Т.18. С.1606.
6. Рыбкин В.В., Бессараб А.Б., Максимов А.И. // ТВТ. 1996. Т.34. № 2. С.181.
7. Gousset G., Panafieu P., Touzeau M. et. al. // Plasma Chem. Plasma Proc. 1987. V.7. N 4. P.409.
8. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: МГУ. 1998. С.471.
9. Fournier G, Lukas R., Pigache D. et.al. Bull. Amer. Phys. Soc. 1978. V.23. № 2. P. 146.
10. Михеев П.А., Шепеленко А.А., Воронов А.И., Купряев Н.В. Материалы конф. по физике низкотемпературной плазмы ФНТП-2001. Петрозаводск. 1-7 июля 2001г. Т.1. С. 216.