

## О МЕХАНИЗМАХ РОЖДЕНИЯ И ГИБЕЛИ МОЛЕКУЛ $O_2(^1\Delta)$ В КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА

А.А. Шепеленко, Е.В. Фомин

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

Физико-химические процессы в плазме разряда в кислородсодержащих газовых смесях активно исследуются в связи с использованием такой плазмы в плазмохимических технологиях. Многие из этих процессов играют важную роль и в физике атмосферы. Эти процессы являются определяющими также для задачи получения разрядным способом синглетного дельта кислорода  $O_2(^1\Delta)$  [1-5]. Создание кислорода, в котором свыше ~20% молекул находятся в метастабильном электронно-возбужденном состоянии  $O_2(^1\Delta)$ , представляет большой практический интерес. Достижение таких относительных концентраций с помощью разряда позволило бы создать электроразрядный кислородно-йодный лазер.

В настоящее время остаётся не установленным: какими основными механизмами, ограничиваются максимальные концентрации молекул  $O_2(^1\Delta)$  в разряде. Концентрации молекул  $O_2(^1\Delta)$ , получаемые расчётным моделированием кинетики компонентного состава разрядной плазмы [6-10], значительно – до 2-3 раз - отличаются от экспериментальных данных.

В данной работе даётся рассмотрение основных процессов гибели молекул  $O_2(^1\Delta)$  в плазме разряда в кислороде на основе кинетического моделирования и, в частности, указываются механизмы, которые имеют существенное значение, но не принимались во внимание в предшествующих работах.

Основной процесс рождения частиц  $O_2(^1\Delta)$  возбуждением молекул  $O_2(X)$  электронами плазмы, на наш взгляд, в моделях учитывается с достаточной точностью. Сечение этого процесса возбуждения измерено экспериментально, и константы скорости достаточно строго могут быть рассчитаны с использованием функции распределения электронов по энергиям, найденной из решения уравнения Больцмана. Необходимый для этого полный набор сечений существенных процессов опубликован в ряде работ. Эти сечения в большинстве известны с определённой неоднозначностью и у различных авторов несколько различаются. Но для процесса с порогом ~1эВ обычно это не приводит к большим расхождениям.

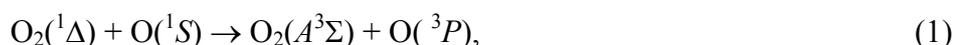
Хуже известны основные процессы гибели молекул  $O_2(^1\Delta)$ . В ряде работ, исследующих кинетику в кислородном разряде при средних давлениях  $P \sim 0,1-10$  Тор, учитывались следующие механизмы гибели молекул  $O_2(^1\Delta)$ : девозбуждение электронами плазмы, тушение атомами кислорода в основном состоянии  $O(^3P)$  и отрицательными атомарными ионами  $O^-$  [6, 7, 8]. При учете названных процессов расчётные концентрации молекул  $O_2(^1\Delta)$  оказываются более высокими, чем получается в эксперименте. В работе [8] отмечается, что расчётная концентрация частиц  $O_2(^1\Delta)$  приводится в соответствие с результатами измерений, если константу скорости тушения  $O_2(^1\Delta)$  атомами  $O(^3P)$  принимать на три порядка величины большей, чем имеющиеся оценки верхнего предела такой константы.

В литературе имеются предположения о существенности других тушащих процессов. Так авторы работы [10] предположили, что такими частицами являются колебательно возбужденные молекулы в основном электронном состоянии -  $O_2(X, v=6)$ . Они исходили из соображения, что искомые тушащие частицы должны образовываться в разряде со скоростью не ниже скорости образования частиц  $O_2(^1\Delta)$ . Из расчетов было получено, что соответствие с результатами измерений достигается, если значение константы скорости такого процесса составляет  $\sim 2.3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$  - разумное, но достаточно высокое значение. Другие подтверждения существования такого процесса, по нашим

сведениям, отсутствуют. В работе [11] основной тушащей частицей полагалась колебательно-возбужденная молекула озона. Однако при невысоких давлениях, как, например, в широко цитируемые экспериментах [12, 7], концентрации молекул озона слишком малы, чтобы эти частицы могли являться основными тушителями.

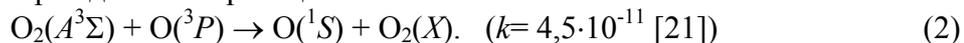
В работах последних лет приводится более ста процессов для молекулярных, атомарных и ионных кислородных частиц [10, 13]. Наши расчеты позволяют заключить, что существенное влияние на кинетику частиц  $O_2(^1\Delta)$ , в дополнение к девозбуждению электронами плазмы, оказывают следующие механизмы гибели:

1. Первый – это тушение возбужденными метастабильными атомами кислорода  $O(^1S)$  [14]. Роль частиц  $O(^1S)$  в кинетике  $O_2(^1\Delta)$  оказывается существенной, несмотря на то, что их прямое рождение электронами при столкновениях с молекулами  $O_2(X)$  происходит со скоростями на порядки величины меньшими, чем скорости образования частиц  $O_2(^1\Delta)$ . Для частицы  $O(^1S)$  известны три реакции тушения  $O_2(^1\Delta)$ , константы скоростей которых очень высоки и составляют  $\sim 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с. Наиболее значительна реакция:



с константой  $1,3 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с [15]. (Под состоянием  $O_2(A^3\Sigma)$  здесь понимается совокупность близких по энергии состояний  $O_2(A^3\Sigma_u, A^3\Delta_u, c^1\Sigma_u)$ .)

Образование частиц  $O(^1S)$  в результате столкновений электронов с молекулами  $O_2(X)$  в типичных условиях плазмы положительного столба разряда (при  $E/N = 40-80$  Тд и средней энергии электронов 1,5-3 эВ) происходит с очень малой скоростью. (Здесь и далее иллюстрирующие значения приводятся для условий эксперимента [12].) Однако, частицы  $O(^1S)$  эффективно рождаются в реакции:



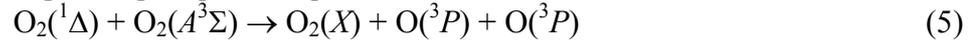
Процесс (2) интересен тем, что в нём возбужденные атомы  $O(^1S)$  создаются частицей  $O_2(A^3\Sigma)$ , а именно эти частицы образуются в реакции (1). Поэтому, погибнув в процессе (1) при тушении молекулы  $O_2(^1\Delta)$ , частица  $O(^1S)$  вновь рождается в процессе (2). В результате этой последовательности процессов (1) и (2) частица  $O(^1S)$  воспроизводится, хотя при этом тушится молекула  $O_2(^1\Delta)$ . Атомы  $O(^3P)$ , участвующие в процессе (2), весьма эффективно нарабатываются электронами в процессах диссоциативного прилипания и прямой диссоциации молекул  $O_2(X)$ .

Для частиц  $O(^1S)$  и  $O_2(A^3\Sigma)$  процессы (1, 2) в разрядной плазме являются, как показывают кинетические расчёты, основными каналами гибели ( $\sim 50$  и  $30$  % от суммарной скорости потерь соответственно). В образовавшейся циклической цепочке процессов (1)-(2)-(1)-... гибнут только молекулы  $O_2(^1\Delta)$ , остальные участвующие частицы воспроизводятся. Основным поставщиком активных частиц-тушителей в циклическую цепочку, восполняющим потери частиц  $O(^1S)$  и  $O_2(A^3\Sigma)$  через другие каналы, является процесс:  $O_2(X) + e \rightarrow O_2(A^3\Sigma) + e$ . (3) Процесс (3) имеет невысокий порог  $\sim 4,5$  эВ и большую константу скорости  $\sim 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с, поэтому даёт довольно высокие скорости рождения  $O_2(A^3\Sigma)$ .

Отметим, что описанные реакции тушения частиц  $O_2(^1\Delta)$  атомами  $O(^1S)$ , учитывались в работе [10] с константами из работы [16]. Но по более поздним данным авторов [15] эти константы следует 3-хратно уменьшить.

2. Другой важный канал гибели молекул  $O_2(^1\Delta)$  – это тушение частицами  $O_2(A^3\Sigma)$ . В работе [15] экспериментально показано, что константа скорости тушения частиц  $O_2(A^3\Sigma)$  частицами  $O_2(^1\Delta)$  составляет  $8,1 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с. Реакционные каналы и доли выхода продуктов, к сожалению, не определены. Не известно, какая часть от этой константы соответствует процессам, в которых  $O_2(^1\Delta)$  тушится, но она, вероятно, должна быть близкой к 1. Рассматривая все гипотетические реакции, в которых сумма энергий

продуктов не больше энергии исходных частиц, можно заключить, что только две из этих реакций удовлетворяют критерию сохранения спина:



Так как состояния  $\text{O}_2(A^3\Sigma)$  имеют энергию близкую к диссоционному порогу, то такие частицы должны легко диссоциировать, поэтому более вероятным нам представляется процесс (5). В наших расчётах принималось, что доли для процессов (5) и (6) составляют 0.9 и 0.1, соответственно. Результаты расчетов с такими константами представлены ниже. Расчёты показывают, что роль частиц  $\text{O}_2(A^3\Sigma)$  в тушении молекул  $\text{O}_2(^1\Delta)$  оказывается значительной, даже если долю процесса (5) предполагать в 2-3 раза меньшей.

Следовательно, для достоверного расчёта концентрации молекул  $\text{O}_2(^1\Delta)$  необходимо с достаточной точностью рассчитывать концентрации частиц  $\text{O}_2(A^3\Sigma)$ . К сожалению, информация о процессах с участием этих частиц весьма ненадёжна. Плохо известны даже сечения возбуждения электронами этих состояний из состояния  $\text{O}_2(X)$ , так как большинство авторов считает, что возбуждение этих состояний даёт диссоциацию. Однако ясно, что при возбуждении электронами состояний  $\text{O}_2(A^3\Sigma)$  определенная часть молекул должна оставаться в связанном состоянии. Эта часть в соответствии с принципом Франка-Кондона небольшая, но, тем не менее, этого достаточно, чтобы обеспечить значительные скорости рождения [6]. Существенные скорости образования частиц  $\text{O}_2(A^3\Sigma)$  должны давать и каналы возбуждения электронами из состояний  $\text{O}_2(^1\Delta)$  и  $\text{O}_2(^1\Sigma)$ . Для процесса из  $\text{O}_2(^1\Delta)$  сечения предлагались в [6, 17], но эти данные - лишь оценочные предположения. Для  $\text{O}_2(^1\Sigma)$  данные отсутствуют. Мало данных и по реакциям  $\text{O}_2(A^3\Sigma)$  с тяжелыми частицами.

3. В большинстве работ по моделированию кинетики в разрядной плазме [6, 7, 8] не учитываются и механизм гибели частиц  $\text{O}_2(^1\Delta)$  тушением на стенках разрядной трубки. Гетерогенным тушением пренебрегать вполне естественно, так как высокая устойчивость к столкновениям со стенками – это хорошо известное свойство частиц  $\text{O}_2(^1\Delta)$ . Для кварцевой поверхности при комнатной температуре вероятность тушения составляет около  $5 \cdot 10^{-6}$ . Однако результатами экспериментов [18] было показано, что вероятность тушения на поверхностях сильно зависит от температуры. Поэтому в условиях разряда, когда стенки разрядной трубки нагреваются, ситуация может изменяться. При учете температурной зависимости для вероятности тушения, полученной в [18], вклад этого процесса, как показали наши расчёты, становится вполне заметным. Но и при таком учёте гетерогенное тушение, возможно, недооценивается, так как вероятность тушения зависит от состояния поверхности (например, обработки, очистки) и в присутствии плазмы она, вероятно, возрастает.

Относительная роль различных процессов гибели частиц  $\text{O}_2(^1\Delta)$  иллюстрируется таблицей, в которой представлены результаты расчета для условий экспериментов [7, 12].

Параметры разряда следующие: радиус разрядной трубки  $R = 0,8$  см, давление кислорода  $P = 2,5$  Тор, ток  $i = 80$  мА, приведённое электрическое поле  $E/N = 42$  Тд, температура газа  $T_g = 526$  К. Измеренные концентрации:  $[\text{O}_2(^1\Delta)] = 3,1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $[\text{O}] = 4,1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Без учета описанных здесь 2-го и 3-го механизмов расчетные значения:  $5,7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ; с учётом:  $5,1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и  $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Расхождение расчетных и экспериментальных значений становится больше при увеличении давления. При включении в кинетическую схему всех вышеописанных процессов тушение соответствие улучшается для всего набора экспериментальных данных [7, 12]. Расхождения, тем не менее, значительны, поэтому вопрос о механизмах гибели молекул  $\text{O}_2(^1\Delta)$  остаётся, по нашему мнению, открытым.

Таблица.

Скорости гибели частиц  $O_2(^1\Delta)$  для условий эксперимента [7, 12]:  
 $R_{\text{трубки}} = 0,8 \text{ см}$ ,  $P = 2,5 \text{ Тор}$ ,  $i = 80 \text{ мА}$ ,  $E/N = 41,7 \text{ Тд}$ ,  $T_r = 526 \text{ К}$ .

№	Реакция	$k$ , $\text{см}^3/\text{с}\cdot\text{с}^{-1}$	Скорость, $\text{см}^{-3}/\text{с}$	%	Источник
1	$e + O_2(^1\Delta) \rightarrow O_2(X) + e$	$1,2 \cdot 10^{-09}$	$1,6 \cdot 10^{17}$	28,2	$f(E/N)$
2	$e + O_2(^1\Delta) \rightarrow O_2(b^1\Sigma) + e$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{16}$	3,5	$f(E/N)$ *
3	$e + O_2(^1\Delta) \rightarrow O_2(A^3\Sigma) + e$	$4,8 \cdot 10^{-10}$	$6,1 \cdot 10^{16}$	10,9	$f(E/N)$ *
4	$e + O_2(^1\Delta) \rightarrow O + O + e$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{15}$	0,4	$f(E/N)$ *
5	$e + O_2(^1\Delta) \rightarrow O + O^-$	$3,8 \cdot 10^{-11}$	$4,9 \cdot 10^{15}$	0,9	$f(E/N)$
6	$O_2(^1\Delta) + O_2(A^3\Sigma) \rightarrow O_2(X) + O + O$	$0,9 \cdot 8,1 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^{17}$	31,0	[15] **
7	$O_2(^1\Delta) + O \rightarrow O_2(X) + O$	$7,0 \cdot 10^{-16}$	$1,4 \cdot 10^{16}$	2,5	[13]
8	$O_2(^1\Delta) + O(^1S) \rightarrow O_2(b^1\Sigma) + O(^1D)$	$3,6 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{16}$	2,2	[15]
9	$O_2(^1\Delta) + O(^1S) \rightarrow O_2(A^3\Sigma) + O$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$4,5 \cdot 10^{16}$	7,9	[15]
10	$O_2(^1\Delta) + O(^1S) \rightarrow O + O + O$	$3,4 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{16}$	2,1	[15]
11	$O_2(^1\Delta) + O^- \rightarrow O + O_2^-$	$3,2 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{16}$	2,9	[19]
12	$O_2(^1\Delta) + O^- \rightarrow O_3 + e$	$3,0 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{16}$	2,7	[20]
13	$O_2(^1\Delta) + w \rightarrow O_2(X)$	3,7	$1,9 \cdot 10^{16}$	3,3	[18]
14-17	$O_2(^1\Delta) + Ч \rightarrow \dots$ , где $Ч = O_2(X), O_2(^1\Delta), O_3, O_2^-$		$\Sigma = 6,5 \cdot 10^{15}$	$\Sigma = 1,4$	
	Суммарная скорость		$5,6 \cdot 10^{17}$	100	

[\*] – по оценкам данной работы, [\*\*] – пояснения в тексте.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 02-02-17172). Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП “Интеграция”, контракт № А0056.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Torchin L., Jegou R., Brunet H. // *J. Chem. Phys.* 1983. V.79. № 4. P. 2100.
2. Васильева А.Н., Гришина И.А., Клоповский К.С. и др. // *Физика плазмы.* 1985. Т.11. № 2. С.221.
3. Бляблин А.А., Васильева А.И., Ковалев А.С., Лопавев Д.В. // *Физика плазмы.* 1989. Т.15. № 8. P.1012.
4. Schmiedberger J., Takahashi S., Fujii H. // *Proc. SPIE* 1997. V. 3092. P.694.
5. Шепеленко А.А., Михеев П.А., Купряев Н.В., Воронов А.И. // *Известия Академии Наук. Серия физическая.* 2000. Т. 64. № 7. С. 1259.
6. Laska L., Masek K., Ruzicka T. // *Czech. J. Phys.* 1979. V.B 29. P. 498.
7. Gousset G., Touzeau M., Vialle M., Ferreira CM. // *Plasma Chemistry and Plasma Processing.* 1989. V.9. № 2, P.189.
8. Рыбкин В.В., Бессараб А.Б., Максимов А.И. // *ТВТ.* 1995. Т.33. № 2. С.185.
9. Gordiets B., Ferreira C.M., Nahorny J., et. al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1996. V. 29. 1021.
10. Рыбкин В.В., Бессараб А.Б., Максимов. // *ТВТ.* 1996. Т.34. № 2. С.181.
11. Клоповский К.С., Ковалев А.С. и др. // *Физика плазмы.* 1992. Т.18. N12. С.1606
12. Gousset G., Panafieu P. et. al. // *Plasma Chem. Plasma Proc.* 1987.V.7. N 4. P.409.
13. Kossyi I.A., Kostinsky A.Yu., Matveyev A.A., Silakov V.P. // *Plasma Sources Sci. Technol.* 1992.V.1. P.207.
14. Шепеленко А.А. В кн.: *Х конф. по физике газового разряда. Часть 1. Рязань. 2000.* С.86.
15. Kenner R.D., Ogryzlo E.A. // *Can. J. Chem.* 1983. V.61. P.921.
16. Kenner R.D., Ogryzlo E.A., Wassel P.T. // *Nature.* 1981. V.291. P.398.
17. Masek K., Laska L., Ruzicka T. // *Czech. J. Phys.* 1978. V.B 28. P. 1321.
18. Рыскин М.Е., Шуб Б.Р. // *Химическая физика.* 1982. №2. С.212.
19. Бычков В.Л., Юровский В.А. // *ФВТ.* 1993. Т. 31. № 1. С. 8.
20. Смирнов Б. М. *Ионы и возбуждённые атомы в плазме* // М.: Атомиздат, 1974.
21. Stott I.P. Trush BA. *Proc. Roy. Soc.* 1989. A424. P.1