

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

Yu. P. Korchevoi, V. N. Makarchuk, Effect of gas temperature on rate of production of molecular-ions in a potassium plasma,
TVT, 1982, Volume 20, Issue 3, 418–422

<https://www.mathnet.ru/eng/tvt6323>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use

<https://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.14.84

April 19, 2025, 02:00:04



УДК 533.93

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ГАЗА НА СКОРОСТЬ
ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ В КАЛИЕВОЙ ПЛАЗМЕ***Корчевой Ю. П., Макаручук В. Н.*

Исследовано влияние температуры насыщенного пара на скорость генерации ионов K_2^+ , K_3^+ , K_4^+ , K^- и K_2^- в разрядной калиевой плазме в области давлений 10^{-3} – 10^{-1} мм рт. ст. Показано, что нагрев нейтрального компонента приводит к резкому уменьшению доли молекулярных ионов (как положительных, так и отрицательных). Обнаруженный эффект обусловлен большой ролью нейтральных молекул в образовании указанных частиц. Из температурной зависимости скорости генерации ионов K_3^+ в режимах прямой ионизации нейтральных тримеров определена энергия связи молекулы K_3 : $D_3 = (0,63 \pm 0,04)$ эВ.

Экспериментальные исследования процессов образования положительных и отрицательных молекулярных ионов в плазме щелочных металлов свидетельствуют о большой роли нейтральных атомов и молекул в образовании и разрушении щелочных кластеров. Это обусловлено прежде всего тем, что при низких степенях ионизации плазмы концентрации нейтральных частиц намного превышают концентрации ионов и возбужденных атомов и молекул. Многообразие плазмохимических реакций и отсутствие их констант скоростей могут создавать трудности в однозначной идентификации процессов генерации молекулярных ионов. В большой степени такая неоднозначность связана с отсутствием непосредственных экспериментов, подтверждающих влияние того или иного сорта частиц на скорость образования кластеров в низкотемпературной плазме щелочных металлов. Исследования последних лет [1] убедительно свидетельствуют о большой роли многоатомных заряженных комплексов на формирование транспортных свойств плотной плазмы, что также стимулирует проведение экспериментов, позволяющих установить превалирующие механизмы их образования.

Цель данной работы — исследование влияния температуры газа на скорость образования положительных и отрицательных молекулярных ионов в газоразрядной плазме низкого давления и выяснение роли нейтральных молекул калия в процессах генерации калиевых кластеров в неравновесных условиях.

Методика эксперимента. Схематически экспериментальная установка показана на рис. 1. Разрядная трубка из молибденового стекла диаметром 2 см соединялась с камерой однополюсного радиочастотного масс-спектрометра через диафрагму в виде платинового зонда с отверстием 30 мкм, впаянного в стенку разрядной трубки. Давление паров калия задавалось температурой отростка с жидким калием. Значения давлений p и разрядных токов I_p приведены в подписях к рис. 2–4. Двухсекционная конструкция термостата позволяла нагревать разрядный объем до 450°C при постоянном давлении насыщенного пара. Температура нейтрального газа в разрядной трубке принималась равной температуре стенки, измеряемой термопарой. Разрядный промежуток снабжался набором зондов для определения параметров плазмы. Детектором ионов служил вторичный электронный умножитель ВЭУ-1А. Для увеличения чувствительности измерительного тракта при регистрации отрицательных ионов использовалась модуляция ионного пучка с последующим усилением ВЭУ и синхронным детектированием на частотах (0,2–3) кГц. Чувствительность измерительной схемы составляла $\sim 10^{-18}$ А для положительных ионов и $\sim 5 \cdot 10^{-17}$ А для отрицательных. Ионные токи положительных частиц определялись

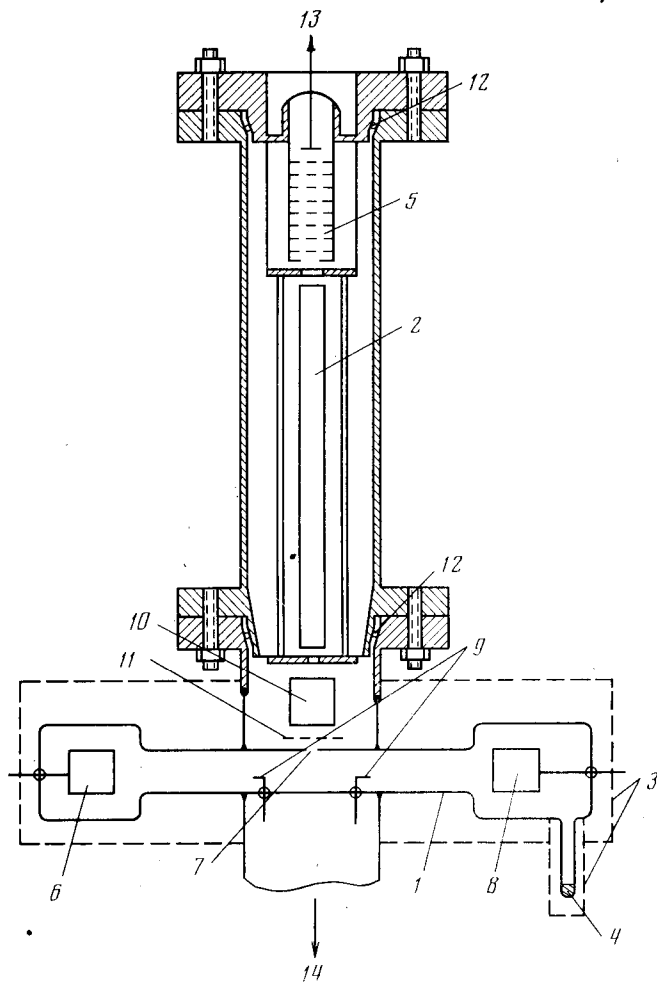


Рис. 1. Схема масс-спектрометрической установки: 1 — разрядная трубка; 2 — датчик масс-спектрометра; 3 — термостат; 4 — отросток с жидким калием; 5 — ВЭУ-1А; 6 — катод; 7 — диафрагма; 8 — анод; 9 — зонды; 10 — фокусирующая система; 11 — ускоряющий электрод; 12 — вакуумное уплотнение; 13 — к усилителю; 14 — к высоковакуумному насосу

при плавающем потенциале диафрагмы по отношению к плазме, а отрицательных — при потенциале, близком к потенциалу пространства.

Результаты и обсуждение. 1. Положительные ионы. На рис. 2 приведены отношения плотностей стеночных токов молекулярных ионов K_n^+ ($n=2, 3, 4$) к плотности тока атомарных ионов в зависимости от температуры газа. С точностью до постоянного множителя эти отношения равны отношениям концентраций частиц в плазме. Отношение I_n^+/I_1^+ полагалось равным единице при температуре газа, равной температуре отростка с жидким металлом. Здесь же приведены зависимости концентраций атомов и нейтральных димеров от температуры в соответствии с соотношением [2]

$$n_2 \sim n_1^2 T^{1/2} \exp(D_2/kT), \quad (1)$$

где n_1 — концентрация атомов; n_2 — концентрация димеров; T — температура газа; D_2 — энергия диссоциации молекулы K_2 .

Из рисунка видно, что доля молекулярных ионов в разряде резко падает с ростом температуры газа (рис. 2, кривые 2—5). Исключением является зависимость I_2^+/I_1^+ , полученная при низком давлении (кривая 1).

Приведенные температурные зависимости хорошо согласуются с результатами [3] и находят разумное объяснение в рамках предложенных в ней механизмов образования и разрушения калиевых кластеров в раз-

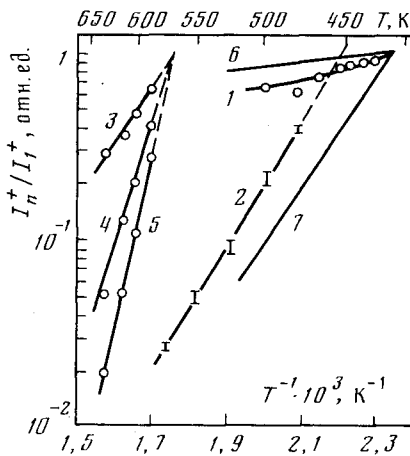


Рис 2

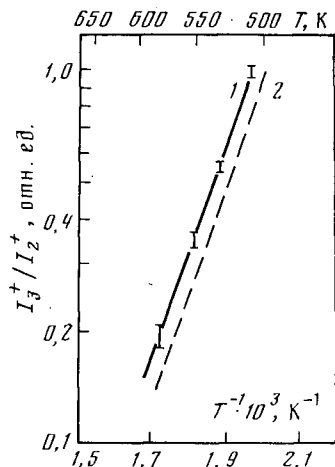


Рис 3

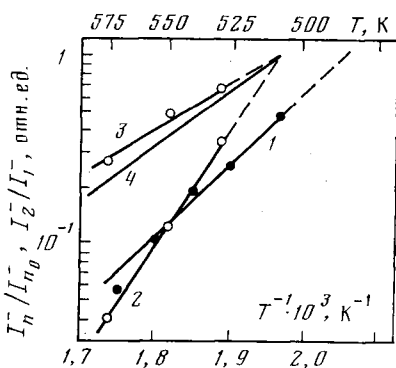


Рис 4

Рис. 2. Зависимость изменения доли положительных ионов в составе плазмы от температуры газа: 1 - I_2^+ / I_1^+ ($p = 7,3 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., $I_p = 30$ мА); 2 - I_3^+ / I_1^+ ($p = 2,4 \cdot 10^{-3}$, $I_p = 10, 15, 20$); 3 - I_2^+ / I_1^+ ($p = 0,14$, $I_p = 300$); 4 - I_3^+ / I_1^+ (0,14; 300); 5 - I_4^+ / I_1^+ (0,14; 300); 6 - относительная концентрация атомов; 7 - димеров [2]

Рис. 3. Зависимости I_3^+ / I_2^+ (1) и n_2 (2) от температуры при $p = 1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., $I_p = 75, 100, 150$ мА

Рис. 4. Изменение доли отрицательных ионов K^- и K_2^- в зависимости от T : 1 - I_1^- / I_{10}^- ($p = 1,2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., $I_p = 20$ мА); 2 - I_2^- / I_{20}^- ($2,6 \cdot 10^{-2}$, 300); 3 - I_2^- / I_1^- ($2,6 \cdot 10^{-2}$, 300); 4 - $n_2 = f(T)$

рядной плазме. Действительно, в [3] установлено, что наиболее быстрым процессом образования калиевых кластеров при давлениях $\geq 0,01$ мм рт. ст. является процесс ионно-молекулярного обмена



скорость которого пропорциональна концентрации нейтральных димеров. Поскольку n_2 с увеличением температуры газа экспоненциально уменьшается, то и скорость образования молекулярных ионов с ростом температуры должна вести себя аналогично. Этот факт убедительно иллюстрируется сопоставлением зависимостей 3—5, 7 на рис. 2.

Проанализируем экспериментальные данные для давлений $\sim 10^{-3}$ мм рт. ст. В [3, 4] установлено, что при таких давлениях паров и малых плотностях разрядного тока ($\leq 0,3$ А/см²) наиболее вероятным каналом образования атомарных ионов и кластеров K_3^+ в калиевом разряде является ионизация нейтральных атомов и тримеров плазменными электронами. Это в большой степени связано с тем, что электроны при таких режимах разряда имеют довольно высокую (для щелочной плазмы) температуру T_e , превышающую 1 эВ. При максвелловском распределении электронов по энергиям и $kT_e \ll U$ (U — энергия ионизации) скорость генерации ионов за счет прямой ионизации

$$R_n = q_n v_e n_e n_n (U + 2kT_e) \exp(-U/kT_e), \quad (3)$$

где q_n — сечение процесса вблизи порога ионизации; v_e — тепловая ско-

рость электронов; n_e , n_n — соответственно концентрация электронов и нейтральных частиц. При низких давлениях насыщенного пара и малых I_p скорость гибели ионов определяется в основном амбиполярной диффузией и пропорциональна плотности стеночного тока. В стационарном разряде отношение I_3^+/I_1^+ равно отношению R_3/R_1 . Отметим, что нагрев газа при постоянных p и I_p не приводит к изменению отношения E/n_1 (E — напряженность аксиального электрического поля в плазме, измеряемая двумя зондами). Это дает возможность пренебречь изменением T_e . Таким образом, I_3^+/I_1^+ зависит только от концентраций тримеров и атомов и не зависит от параметров плазмы. При низких степенях ионизации ($\leq 0,01\%$) и $p \sim 10^{-3}$ мм рт. ст. можно предположить, что нейтральные атомы, димеры и тримеры находятся в термодинамическом равновесии. Тогда для n_3 справедливо

$$n_3 \sim n_1^3 T \exp(D_3/kT), \quad (4)$$

где D_3 — энергия, выделяющаяся при слипании трех атомов в молекулу K_3 . Воспользовавшись постоянством давления и соотношением $p = n_1 kT$ (поскольку $n_2, n_3 \ll n_1$), из (3) и (4) найдем

$$I_3^+/I_1^+ = AT^{-1} \exp(D_3/kT), \quad (5)$$

где $A = \text{const}$. Из (5) следует экспоненциальное уменьшение доли ионов K_3^+ при увеличении температуры газа, что хорошо согласуется с экспериментальной кривой 2 на рис. 2. Используя экспериментальные значения I_3^+/I_1^+ и T , из (5) можно определить энергию D_3 .

Отметим, что приравнивание температуры газа в разряде температуре стенки разрядной трубки не совсем корректно, поскольку газ может нагреваться разрядным током. Этот эффект может быть источником ошибок при определении энергии диссоциации по формуле (5). Для устранения неопределенности в абсолютном значении газовой температуры аналогичным методом определена энергия диссоциации молекулы K_2 , значение которой известно. Для этого воспользуемся тем фактом, что при давлении пара $\sim 0,01$ мм рт. ст. основным каналом образования кластеров K_3^+ является процесс (2), а основным каналом потерь — диффузия на стенку [3]. Характерной особенностью процесса (2) является то, что его константа скорости не зависит от параметров плазмы. Это значительно упрощает анализ экспериментальных результатов. Приравняв скорость процесса (2) скорости гибели ионов за счет диффузии, получаем, что отношение I_3^+/I_2^+ пропорционально концентрации димеров. На рис. 3 приведена зависимость $I_3^+/I_2^+ = f(T)$, из которой видно, что в пределах экспериментальных ошибок она совпадает с зависимостью $n_2 = f(T)$ (штриховая прямая). Оценка энергии диссоциации молекулы K_2 из соотношения (1) и экспериментальных данных рис. 3 дает величину $D_2 = (0,50 \pm 0,02)$ эВ, хорошо согласующуюся с литературными данными. Это позволяет сделать вывод, что отличие газовой температуры от температуры стенки незначительно и не влияет на точность определения D_3 . Из экспериментальных данных рис. 2 и соотношения (5) $D_3 = (0,63 \pm 0,04)$ эВ.

Рассмотрим поведение температурных зависимостей, относящихся к положительным димерам. В [5] из анализа закономерностей изменения концентрации молекулярных ионов K_2^+ от параметров плазмы в области давлений $10^{-3} - 10^{-2}$ мм рт. ст. и плотностях разрядного тока $\leq 0,3$ А/см² предположено, что существенный вклад в скорость генерации K_2^+ вносит прямая ионизация нейтральных димеров. Однако величина сечения процесса, полученная из экспериментальных данных, оказалась неоправданно высокой. В [5] этот факт объясняется неточностью значений абсолютных концентраций молекул K_2 в насыщенных парах калия. В случае справедливости предположения о преобладающем вкладе прямой ионизации в скорость генерации K_2^+ отношение I_2^+/I_1^+ с ростом температуры газа должно спадать аналогично концентрации димеров (рис. 2, кривая 7). Однако в эксперименте этого не наблюдается (рис. 2, кривая 1). Слабую зависимость скорости генерации положительных димеров от температуры газа в реализованных режимах разряда могут иметь лишь процессы ассоциативной ионизации с участием атомов. Анализируя результаты [5], можно предположить, что возможным механизмом образования K_2^+ могут быть процессы типа



где K^* — возбужденный атом калия с энергией возбуждения порядка энергии ионизации молекулы K_2 . О правдоподобности сделанного предположения свидетельствуют результаты [6], где на установке с двухкамерным масс-спектрометром зафиксированы молекулярные ионы K_2^+ , образующиеся при ассоциации высоковозбужденных атомов с атомами в основном состоянии. Следует отметить, что процесс (6) так же, как и прямая ионизация, не объясняет однозначно поведения кривой I на рис. 2, поскольку при доминирующем вкладе этого процесса в скорость образования ионов K_2^+ зависимость $I_2^+/I_1^+=f(T)$ должна была бы следовать за концентрацией атомов (кривая b , рис. 2). По-видимому, в реализованных плазменных условиях скорость образования молекул K_2^+ определяется суммой скоростей прямой ионизации и ассоциативных процессов. Причем вклад прямой ионизации более существен при низких температурах газа, а его скорость составляет 10–15% от суммарной вблизи температуры жидкости. В [5] измеренная в сходных режимах разряда скорость генерации ионов K_2^+ полностью отнесена на счет процесса прямой ионизации димеров электронами, что привело, примерно, к десятикратному завышению сечения этого процесса.

2. Отрицательные ионы. На рис. 4 приведены результаты определения зависимости доли отрицательных ионов от температуры газа. Значения тока $I_{n_0}^-$ ($n=1,2$) соответствуют температуре капли жидкого металла. Данные этого рисунка свидетельствуют об уменьшении роли как атомарных, так и молекулярных отрицательных ионов в ионизационном балансе разрядной плазмы с ростом температуры газа. Довольно сильное уменьшение концентрации отрицательных ионов с возрастанием температуры позволяет предположить, что в их образовании большую роль играют нейтральные молекулы.

В [7] установлено, что наиболее вероятным процессом образования ионов K^- при давлении $\sim 0,01$ мм рт. ст. и плотности разрядного тока $\leq 0,3$ А/см² является диссоциативное прилипание электронов к молекуле K_2 . Полностью проанализировать зависимость концентрации отрицательных ионов от температуры газа на основании уравнения баланса довольно сложно, поскольку в образовании и разрушении ионов K^- участвуют сразу несколько объемных процессов [7]. Однако прямая I на рис. 4, хорошо коррелирующая с зависимостью $n_2=f(T)$ (прямая 4), свидетельствует о заметном вкладе процесса диссоциативного прилипания электрона в скорость образования ионов K^- .

Уменьшение доли отрицательно заряженных димеров (прямые 2, 3) обусловлено тем, что они образуются преимущественно при ионно-молекулярном обмене [7]



Небольшое отличие наклона прямой 3 от прямой 4 обусловлено, по-видимому, уменьшением скоростей процессов разрушения K_2^- при увеличении температуры нейтралов.

Резюмируя результаты проведенных экспериментов, можно заключить, что увеличением температуры газа в разрядной плазме приводит к резкому уменьшению доли молекулярных ионов как положительных, так и отрицательных. Это обусловлено большой ролью нейтральных молекул в образовании молекулярных ионов.

Институт электродинамики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
11.V.1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Лагарьков А. Н., Якубов И. Т. Химия плазмы. Вып. 7/Под ред. Б. М. Смирнова; М.: Атомиздат, 1980, с. 75.
2. Смирнов Б. М. Физика слабоионизованного газа. М.: Наука, 1972, с. 239.
3. Корчевой Ю. П., Макаручук В. Н. — Укр. физ. ж., 1980, т. 24, № 6.
4. Корчевой Ю. П., Лукашенко В. И., Лукашенко С. Н., Хилько И. Н. — ТВТ, 1977, т. 15, № 1, с. 8.
5. Корчевой Ю. П., Хилько И. Н. — ЖТФ, 1978, т. 48, № 1, с. 80.
6. Курьянов С. Е., Перов А. А., Славик В. Н. — Письма в ЖТФ, 1975, т. 1, № 11, с. 526.
7. Корчевой Ю. П., Макаручук В. Н. — Укр. физ. ж., 1979, т. 24, № 7, с. 897.