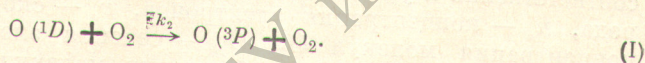


КОЭФФИЦИЕНТЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АТОМОВ $O(^1D)$ И $O(^1S)$ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ В КИСЛОРОДЕ

Е. А. Королева и Л. Э. Хворостовская

В работе на основании выполненных измерений составлены уравнения баланса для уровней $O(^3P)$, $O(^1D)$ и $O(^1S)$ в тлеющем разряде в кислороде. Оценены коэффициенты скорости следующих реакций дезактивации: $O(^1D) + O_2 \rightarrow k = (3.0 \pm 0.5) \times 10^{-11}$ см³/сек.; $O(^1S) + O_2 \rightarrow k = (5 \pm 3) \cdot 10^{-13}$ см³/сек. и $O(^1S) + O_3 \rightarrow k = (8 \pm 3) \times 10^{-10}$ см³/сек. Дан метод определения степени диссоциации кислорода по электрическим и оптическим характеристикам разряда. Рассмотрены возможные ошибки предыдущих работ по определению коэффициентов дезактивации в разряде.

В предыдущей работе [1] на основании электрических и оптических измерений в тлеющем разряде в O_2 была получена величина коэффициента дезактивации $O(^1D)$ молекулами O_2 , $k_2 = 3 \cdot 10^{-11}$ см³/сек.



В настоящей работе мы попытаемся составить уравнения баланса для уровней 1S и 3P атомарного кислорода и определить коэффициенты дезактивации состояния $O(^1S)$.

Результаты эксперимента

Результаты оптических измерений интенсивностей $\lambda = 6300 \text{ \AA}$ ($^3P_2 - ^1D_2$) и $\lambda = 5577 \text{ \AA}$ ($^1D_2 - ^1S_0$) в области давлений $p = 0.1 \div 7$ мм рт. ст. были приведены ранее [1]. Там же приводились результаты зондовых измерений концентраций и температур электронов n_e и T_e в области давлений $p = 0.5 \div 2.5$ мм рт. ст. и токов $i = 100 \div 200$ ма. В настоящей работе измерение электрических характеристик разряда с помощью ленгмюровских характеристик продолжено до 0.1 мм рт. ст. Во всех случаях, когда имеющиеся зависимости скорости электронов v_e от E/p [2, 3] позволяли сделать это, концентрации электронов дополнительно оценивались по току разряда. Обычно между n_e , рассчитанными по E/p и по зондовым характеристикам, наблюдалось хорошее согласие (табл. 1).

В области, где зондовое определение T_e применимо, в нашей работе при $p < 1$ мм рт. ст., ход $T_e(p)$ хорошо повторяет ход зависимости $E/p(p)$. Поскольку при $p > 1$ мм рт. ст. бегущие страты искажают ход зондовых характеристик, а при $p > 2.5$ мм рт. ст. однозондовые измерения затруднены, мы воспользовались зависимостями $(D/\mu)(E/p)$ из [2, 3], по которым оценили среднюю энергию электронов для $p > 1$ мм рт. ст. В тех случаях, когда можно сравнить T_e , определенные по зондовым характеристикам и рассчитанные по E/p , было получено хорошее согласие.

Температура газа в разряде принималась равной 500° К.

Уравнение баланса для уровня $O(^1D)$

$$n_1 n_e \langle v_e Q_{12} \rangle + N n_e \langle v_e Q \rangle = n_2 N k_2 \quad (1)$$

Таблица 1

Концентрация электронов в разряде в $O_2(n_e \cdot 10^{-10})$

мм рт. ст.	i , ма	n_e^* , cm^{-3}	n_e^{**} , cm^{-3}	мм рт. ст.	i , ма	n_e^* , cm^{-3}	n_e^{**} , cm^{-3}
0.1	{ 100 150	0.08 0.19	— —	1.5	{ 100 150 200	0.50 — —	0.49 1.0 1.5
0.25	{ 100 150 200	0.09 0.22 0.28	— — —	2.0	{ 100 150	1.0 1.0	1.0 1.5
0.35	{ 100 150 200	0.12 0.28 0.48	— — 0.45	2.5	{ 100 150 200	2.2 3.3 5.5	2.4 3.6 4.5
0.4	{ 100 150 200	0.24 0.35 0.47	— — 0.55	4.0	{ 100 150 200	— — —	2.0 3.5 4.4
0.5	{ 100 150 120	0.28 0.41 0.51	0.27 0.41 0.59	6.0	{ 100 150 200	— — —	2.5 3.8 5.0
1.0	{ 100 150 200	0.35 0.42 0.65	0.34 0.49 0.65				

* Определены по зондовым характеристикам.

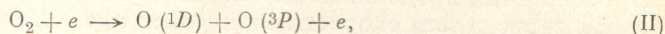
** Рассчитаны по E/p .

было подробно рассмотрено нами ранее [1]. Индексы 1, 2 и 3 относятся соответственно к уровням 3P , 1D_2 и 1S_0 , n — концентрации атомов кислорода, n_e — концентрация электронов, v_e — скорость электронов, N — концентрация молекул O_2 , Q_{ik} — сечения электронных ударов, Q — сечение диссоциативного возбуждения молекулы O_2 .

Для расчета интегралов типа $\langle v_e Q \rangle$ были использованы сечения электронного возбуждения молекулы кислорода из [4], Q_{ik} , рассчитанные в [5], и электронные температуры, полученные из однозондовых характеристик в предположении максвелловского распределения электронов по скоростям.

Коэффициент дезактивации $O(^1D)$ молекулами кислорода k_2 определялся нами в предположении малой концентрации n_1 нормальных атомов кислорода. В настоящей работе мы предлагаем метод независимого определения концентрации n_1 , который дает возможность определить k_2 для всего диапазона давлений из уравнения (I).

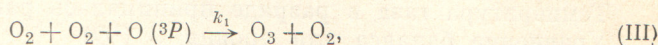
Теперь рассмотрим уравнение баланса для основного уровня атомарного кислорода. Уровень $O(^3P)$ заселяется в основном за счет процесса возбуждения молекул O_2 электронным ударом с последующей диссоциацией



а также за счет дезактивации $O(^1D)$ молекулами O_2 (I).

Разрушение уровня, как показано в работах [6, 7], идет за счет рекомбинации на стенках разрядной трубки с вероятностью $70 \div 100\%$, а так как скорость гетерогенной реакции $K = \gamma A / (\gamma + A)$, где A — вероятность диффузии, а $\gamma = \epsilon v / 4$ (ϵ — вероятность рекомбинации), при $\gamma \gg A$ равна A , то основным процессом, уносящим $O(^3P)$ из объема, является диффузия к стенке.

С увеличением давления в разрядной трубке большая доля приходится на соударения в объеме, в частности, заметную роль начинает играть образование O_3 , которое, как мы предполагаем, идет по следующей схеме:



Если предположить, что именно этими двумя реакциями определяется концентрация озона в разряде, то уравнение баланса для него запишется

$$N^2 n_1 k_1 = N_{O_3} n_1 k_5, \quad (2)$$

где N_{O_3} — концентрация молекул O_3 , а k_1 и k_5 — скорости реакций (III) и (IV) [8, 9].

Видно, что $O(^3P)$ участвует и в (III), и в (IV), т. е. на основании (2) можно написать, что уход $O(^3P)$ определяется величиной, пропорциональной $2N^2 k_1$.

Тогда уравнение баланса для нормальных атомов кислорода $O(^3P)$ будет выглядеть следующим образом:

$$N n_e \langle v_e Q \rangle + N n_2 k_2 = n_1 \frac{5.8D}{pa^2} + 2N^2 n_1 k_1, \quad (3)$$

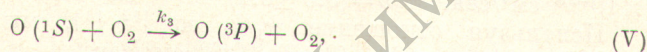
где Q — сечение процесса (II), D — коэффициент диффузии атомов [10], a — радиус разрядной трубки.

Используя (4), мы получим уравнение

$$2N n_e \langle v_e Q \rangle + n_1 n_e \langle v_e Q_{12} \rangle = n_1 \frac{5.8D}{pa^2} + 2N^2 n_1 k_1. \quad (4)$$

В правую и левую части уравнения (4) входят, кроме n_1 , либо экспериментально измеренные величины, либо известные сечения процессов. Таким образом, по (4) мы можем определить n_1 для наших условий (рис. 1).

Основным процессом заселения $O(^1S)$ является заселение электронным ударом из состояния $O(^3P)$. Основными же процессами разрушения уровня являются процессы дезактивации молекулами O_2 и O_3 и диффузия $O(^1S)$ к стенкам



k_3 и k_4 — скорости реакций (V) и (VI) соответственно.

Уравнение баланса для уровня $O(^1S)$ можно записать следующим образом:

$$n_1 n_e \langle v_e Q_{13} \rangle = n_3 N k_3 + n_3 N_{O_3} k_4 + n_3 \frac{5.8D_3}{a^2 p}. \quad (5)$$

Коэффициент диффузии D_3 измерен в работе [11], концентрация O_3 из (2) может быть выражена как

$$N_{O_3} = N^2 \frac{k_1}{k_5},$$

тогда (5) принимает вид

$$n_1 n_e \langle v_e Q_{13} \rangle = n_3 N k_3 + n_3 N^2 \frac{k_1}{k_5} k_4 + n_3 \frac{5.8D_3}{a^2 p}. \quad (5')$$

Очевидно, что с ростом давления роль процесса дезактивации озоном будет возрастать квадратично.

Перепишем (5') в виде

$$\frac{n_1 n_e \langle v_e Q_{13} \rangle - n_3 \frac{5.8D_3}{a^2 p}}{n_3} = N^2 \frac{k_1}{k_5} k_4 + N k_3 \quad (5'')$$

и введем обозначения

$$\frac{n_1 n_e \langle v_e Q_{13} \rangle - n_3 \frac{5.8D_3}{a^2 p}}{n_3} = y, \quad \frac{k_1}{k_5} k_4 = a, \quad k_3 = b. \quad (6)$$

Тогда уравнение (5'') принимает вид

$$y = aN^2 + bN. \quad (7)$$

Рассчитав y для различных условий в разряде, мы можем построить зависимость $y=f(N)$, которая в нашей схеме должна аппроксимироваться параболой типа (7) с постоянными коэффициентами a и b , причем величина y должна зависеть только от давления газа в разрядной трубке.

Кривая $y=f(N)$ приведена на рис. 2. Три значения y при каждом N соответ-

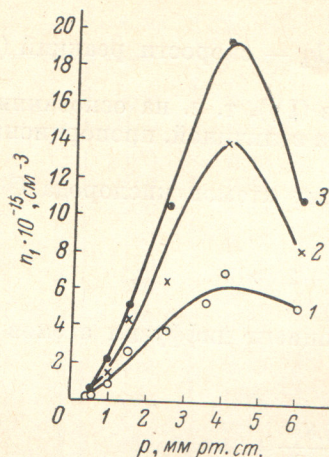


Рис. 1. Зависимость концентрации нормальных атомов от условий разряда.

i , ма: 1 — 100, 2 — 150, 3 — 200.

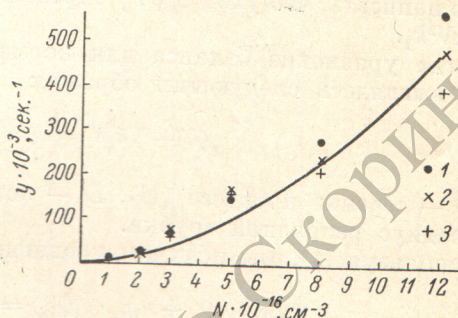


Рис. 2. Вид функции $y=f(N)$.

Обозначения те же, что и на рис. 1. i , ма: 1 — 100, 2 — 150, 3 — 200.

ствуют токам 100, 150 и 200 ма. Видно, что точки близки между собой, а кривая хорошо аппроксимируется параболой с $a=(2.7 \pm 1.2) \times 10^{-29}$ см³/сек. и $b=(5.3 \pm 3.4) \cdot 10^{-13}$ см³/сек.

Используя отношение k_1/k_3 из [12, 13], мы получили $k_3=(5 \pm 3) \times 10^{-13}$ см³/сек. и $k_4=(8 \pm 3) \cdot 10^{-10}$ см³/сек.

Обсуждение результатов

В предыдущей работе [1] мы оценили коэффициент дезактивации $O(^1D)$ молекулами кислорода k_2 в интервале давлений 0.5 ÷ 1.5 мм рт. ст. в предположении малости n_1 . В настоящей работе мы получили возможность независимо определить n_1 из уравнения (4). Расчет в области 0.4 ÷ 6 мм рт. ст. подтвердил наши предположения и дал возможность расширить расчет k_2 на всю область эксперимента.

В работе получены следующие значения коэффициентов дезактивации метастабильных уровней 1S и 1D :

$$k_2 = (3.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{сек.},$$

$$k_3 = (5 \pm 3) \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{сек.}, \quad k_4 = (8 \pm 3) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{сек.}$$

При сравнении этих констант скоростей с результатами, полученными в других разрядных работах [14–16] (табл. 1), мы видим, что работа Квайфта и Вегарда [14], пересмотренная Хантеном и МакЭлроем [15], дает заниженные коэффициенты дезактивации. Это происходит, возможно, потому, что используя для расчетов параметр $Q=I/I_0$, где I — наблюдаемая интенсивность соответствующего перехода, а I_0 — та же интенсивность в отсутствие тушения, авторы принимали I_0 равной интенсивности разрешенной линии 5555 Å ($3p^3P_2 - 7s^3S_0$), считая, что давление влияет на эту интенсивность так же, как оно влияло бы на интенсивность линии 5577 Å в отсутствие тушения, что неочевидно, так как процессы, происходящие на верхних уровнях OI , требуют дополнительного изучения.

Отсутствие в работе [16] уравнений баланса не дает возможности составить ясное представление о причинах расхождения результатов. Ясно, однако, что завышение коэффициента дезактивации $O(^1S)$ вызвано предположением о том, что O_2 является основной дезактивирующей частицей.

Также неясно, как учитывали авторы вклад диссоциативного возбуждения молекул O_2 в заселении $O(^1D)$, которое могло привести к снижению коэффициента дезактивации $O(^1D)$ по крайней мере на порядок.

Табл. 2 дает сравнение коэффициентов дезактивации, найденных в нашей работе, с предыдущими результатами. Как видно, наши результаты

Таблица 2

Константы скоростей дезактивации ($см^3/сек.$): $O(^1D) + O_2 (k_2)$,
 $O(^1S) + O_2 (k_3)$ и $O(^1D) + O_3 (k_4)$

	Работы по фотолизу	Работы по разряду	Настоящая работа
k_2	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \cdot 10^{-11} [17] \\ (6 \pm 3) \cdot 10^{-11} [18] \\ (5 \pm 2) \cdot 10^{-11} [23] \\ 2.4 \cdot 10^{-10} [24] \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \cdot 10^{-15} [14, 15] \\ 5 \cdot 10^{-12} [16] \\ — \\ — \end{array} \right.$	$(3.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-11}$ — — —
k_3	$\left\{ \begin{array}{l} 3.6 \cdot 10^{-13} [19] \\ (2.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-13} [20] \\ 1.4 \cdot 10^{-13} [21] \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \cdot 10^{-15} [14, 15] \\ 3 \cdot 10^{-11} [16] \\ — \end{array} \right.$	$(5 \pm 3) \cdot 10^{-13}$ — —
k_4	$(5.8 \pm 1) \cdot 10^{-10} [22]$	—	$(8 \pm 3) \cdot 10^{-10}$

хорошо совпадают с коэффициентами, полученными в работах по фотолизу [17-23], что в некоторой степени снимает вопрос о расхождении коэффициентов скоростей, полученных исследованием этих процессов при фотолизе различных газов и в электрическом разряде.

Таким образом, настоящая работа дает метод, позволяющий определить степень диссоциации в разряде O_2 и оценить коэффициенты скоростей трех реакций дезактивации.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность Ю. М. Кагану и В. Н. Конашенку за обсуждение результатов и ценные замечания.

Литература

- [1] Е. А. Королева, Л. Э. Хворостовская. Опт. и спектр., 33, 627, 1972.
- [2] С. Браун. Элементарные процессы в плазме газового разряда. Госатомиздат, М., 1961.
- [3] M. S. Naidu, A. N. Prasad. J. Phys. (Appl. Phys.), D3, 957, 1970.
- [4] R. D. Nake, A. V. Phelps. Phys. Rev., 158, 71, 1967.
- [5] K. Smith, R. J. W. Nefcy, P. G. Burke. Phys. Rev., 157, 51, 1967.
- [6] Е. Н. Еремин. Основы химической кинетики в газах и растворах. Изд. МГУ, 1971.
- [7] J. A. Riley, C. F. Giese. J. Chem. Phys., 53, 146, 1970.
- [8] С. Бенсон. Термохимическая кинетика. Изд. «Мир», М., 1971.
- [9] В. Н. Кондратьев. Константы скоростей газозаменных реакций. Справочник. Изд. «Наука», М., 1971.
- [10] R. S. Jolles, H. Wise. J. Chem. Phys., 48, 5109, 1968.
- [11] E. G. Zipf. Bull. Amer. Phys. Soc., 14, 264, 1969.
- [12] Y. D. Clark, I. T. N. Jones, R. P. Wayne. Proc. Roy. Soc., London, 317, 407, 1970.
- [13] Ю. В. Филиппов, М. П. Попович. Химия и физика низкотемпературной плазмы (Труды межвуз. конфер.), 271. Изд. МГУ, 1971.
- [14] H. G. Kvifte, L. Vegard. Geofys. Publikasjoner, 17, 3, 1947.
- [15] D. M. Hunt, M. B. McElroy. Rev. Geophys., 4, 303, 1966.
- [16] F. J. LeBlanc, N. P. Carleton, O. Oldenberg. Bull. Amer. Phys. Soc., 11, 503, 1966; J. Chem. Phys., 45, 2200, 1966.
- [17] R. A. Young, G. Black, T. G. Slinger. J. Chem. Phys., 49, 4758, 1968.
- [18] J. F. Noxon. J. Chem. Phys., 52, 1852, 1970.
- [19] S. V. Filseth, F. Shuhl, K. H. Welge. J. Chem. Phys., 52, 239, 1970.
- [20] E. C. Zipf. Bull. Amer. Phys. Soc., 12, 225, 1967.
- [21] R. A. Young, G. Black. J. Chem. Phys., 44, 3741, 1966.
- [22] G. London, R. Gilpin, H. J. Schiff, K. H. Welge. J. Chem. Phys., 54, 4512, 1971.
- [23] R. Gilpin, H. J. Schiff, K. H. Welge. J. Chem. Phys., 55, 1087, 1971.
- [24] D. Biedenka, J. Bair. J. Chem. Phys., 52, 6119, 1970.

Поступило в Редакцию 24 января 1972 г.