

О МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ
МОЛЕКУЛ В ПЛАЗМЕ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА ПРИ ДВУХ РАЗЛИЧНЫХ
СПОСОБАХ ОТБОРА ПРОБЫ

В. И. Волченков, Н. П. Егоров,

В. Н. Комаров, С. Е. Купчинов, В. Н. Очкин

УДК 541.15

Проведено сравнение результатов измерений концентрации молекул CO и CO₂, H₂O, H₂, и NO в тлеющем газовом разряде при отборе частиц непосредственно из плазмы и в ее послесвечении. Результаты для CO и CO₂ практически совпадают. Измерения концентрации других молекул могут различаться, что связано с протеканием реакции в послесвечении.

I. Изучению химических превращений под действием электрического разряда посвящено большое число работ (см., напр., /1,2/). При этом все методы анализа состава плазмы, за исключением спектральных, требуют отбора проб и являются по сути своей контактными. Спектральные методы несут информацию о концентрации молекул в каких-либо выделенных энергетических состояниях и поэтому их применимость в условиях неизотермической плазмы в ряде случаев проблематична.

Один из важных вопросов при анализе контактным способом - вопрос о том, насколько полным является соответствие состава изучаемой плазмы составу анализируемой пробы.

В подавляющем большинстве случаев анализ состава газа контактными методами производится либо после выключения разряда, либо вне его зоны, куда продукты реакций попадают или с потоком газа (при непрерывной прокачке) или в результате диффузионных процессов.

В настоящей работе проводится сравнение результатов масс-спектрометрических измерений концентраций нейтральных частиц при отборе непосредственно из плазмы газового разряда и спустя неко-

торое время после его включения. Измерения проводились в условиях, характерных для активных сред молекулярных электроразрядных ИК лазеров низкого давления.

2. Экспериментальная установка состоит из квадрупольного масс-спектрометра КМ-1 и двух последовательно соединенных газонесущей линией разрядных трубок (которым ниже приписываются номера 1 и 2).

Наличие в системе напуска газов двух линий позволяет быстро изменять концентрацию какого-либо компонента в исходной смеси. Перед поступлением в разрядные трубки газ проходит через осушители. В условиях измерений при давлении газовой смеси $P = 4$ тор скорость потока составляла 1,5 м/сек, а при $P = 2$ тор — 1 м/сек. Перепад давления между трубками 1 и 2 не превышал 4%.

В стенке трубки 1, проходящей непосредственно через камеру дифференциальной откачки КМ-1, имеется отверстие, закрываемое шлифом, дно которого представляет собой диафрагму диаметром 100 мкм в пирексовой пленке толщиной 40 мкм. Если разряд осуществляется в трубке 2, расположенной на расстоянии 1 м перед трубкой 1 по потоку газа, то через эту же диафрагму отбираются частицы после выхода из плазмы. Длина зоны разряда, по которой проходит газ через трубку 2, равна зоне разряда в трубке 1 до диафрагмы (электроды в обоих случаях вынесены в боковые отрезки), т.е. времена пребывания газа в этих зонах совпадают.

Методика работы, схема и калибровка установки подробно описаны в работе /3/.

3. В исследуемой области давлений газовых смесей, при которых работают CO_2 -, CO - и N_2O -лазеры с продольным разрядом (порядка нескольких тор), длина свободного пробега частиц λ оказывается соизмеримой как с размером отверстия в пленке, так и с ее толщиной. Поэтому концентрации анализируемых частиц соответствуют зоне узкого пристеночного слоя. Особенностью этой области является интенсивная рекомбинация частиц на поверхности стенки. Последнее обстоятельство, однако, не приводит к заметной радиальной неоднородности химического состава плазмы. Действительно, характерное время рекомбинации $t_{\text{рек}}$ составляет /4,5/

$$t_{\text{рек}} \approx \frac{2R}{\bar{v}\gamma}, \quad (1)$$

где \bar{v} - средняя тепловая скорость движения частиц, R - радиус трубки, γ - коэффициент поверхностной рекомбинации. Время же установления радиального однородного состава t_D определяется диффузией

$$t_D \approx \frac{R^2}{2D} \quad (2)$$

где D - коэффициент диффузии.

Величина γ , известная из литературных данных для различных частиц, лежит в пределах 10^{-4} + 10^{-6} (например, для рекомбинации атомов кислорода на стекле $\gamma \sim 10^{-4}$ /6,7/). Поэтому в изучаемых условиях

$$t_{\text{рек}} \gg t_D \quad (3)$$

и, следовательно, пристеночная область отражает состав во всем сечении трубки. Сказанное справедливо в отношении частиц, время жизни которых $\bar{\tau}$ в объеме плазмы

$$\bar{\tau} \gg t_D \quad (4)$$

(в наших условиях $t_D \sim 10^{-2}$ сек, $t_{\text{рек}} \geq 1$ сек)

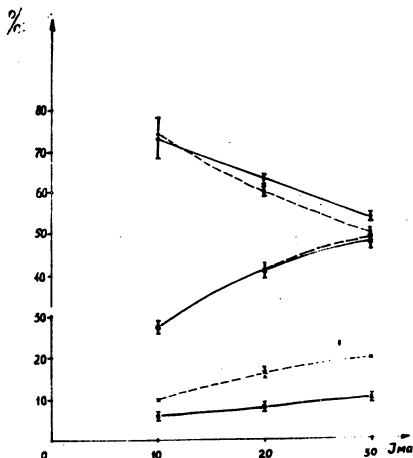
Для короткоживущих частиц соотношение (4) может не выполняться. Концентрация таких частиц, определенная при отборе через отверстие в стенке, вообще говоря, может быть существенно иной, чем во внутренних областях плазмы.

При прохождении частиц через канал диафрагмы химические реакции также не могут изменить соотношения между концентрациями частиц различного сорта. Легко оценить, исходя из измеренных величин потоков частиц через диафрагму, что время их пребывания в канале $\tau_k \leq 10^{-6}$ сек. Это существенно меньше времени, характерного даже для самых быстрых реакций радикалов при пониженном давлении.

После выхода частиц из зоны канала они проходят путь до ионизационной камеры при давлении $\leq 10^{-4}$ тор без столкновений.

4. На рисунках I-3 приведены зависимости концентраций ряда продуктов от тока разряда в смесях $\text{CO}_2\text{-He}$ (I:10), CO-He-O_2 (I:10:0,06) и $\text{N}_2\text{O-He}$ (I:4), типичных для работы CO_2 -, CO - и N_2O -лазеров соответственно.

Результаты представлены для двух различных способов отбора пробы. В случае разрядов в смесях $\text{CO}_2\text{-He}$ и CO-He результаты измерений для компонентов CO и CO_2 оказываются практически

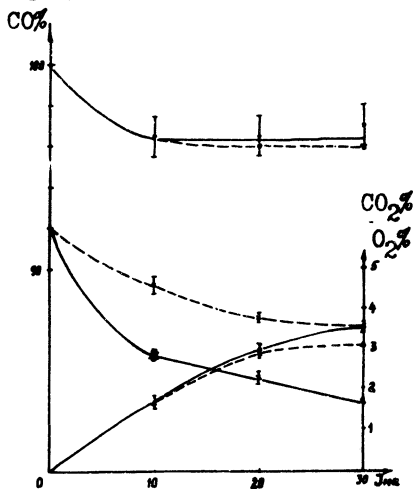


Р и с.1. Зависимости концентраций молекул (в % от исходной концентрации CO_2) от тока разряда в смеси $\text{CO}_2\text{-He}$ (1:10). Давление 2 тор
 — — — — — концентрации при отборе из плазмы; - - - - - концентрации в послесвечении; . - CO_2 ; □ - CO ; x - O_2

ки (в пределах точности измерений $\pm 2\%$) совпадающими. Это подтверждает возможность измерений концентраций CO и CO_2 после воздействия разряда, отмеченную в /8/ на основании косвенных соображений.

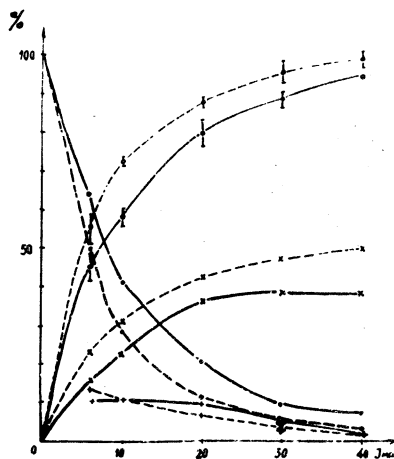
Заметные различия во всех исследованных случаях наблюдаются при измерениях концентраций молекулярного кислорода, а именно, концентрация O_2 выше при измерениях в послесвечении. Такой результат не является неожиданным, поскольку кислород в разряде частично диссоциирован /9/, а после выхода из разряда происходит быстрая рекомбинация атомов O , что также согласуется с результатом анализа возможных процессов, выполненных в работе /8/. Измерений концентрации атомарного кислорода в данной работе не проводилось из-за большого уровня осколков /10/.

При исследовании разряда в смеси N_2O-He наблюдаются различия концентраций всех регистрируемых компонентов (N_2O , N_2 , O_2 , NO) при разных способах измерений, которые находятся вне пределов



Р и с.2. Зависимости концентрации молекул (в % от исходной концентрации CO) в смеси $CO-He-O_2$ (1:10:0,06). Давление 4 тор.

— — — — — концентрации при обороте из плазмы; - - - - - концентрации в послесвечении; \bullet - CO , \times - O_2 ; Δ - CO_2



Р и с.3. Зависимости концентраций молекул (в % по отношению к исходной концентрации N_2O) от тока разряда в смеси N_2O-He (1:4). Давление 2 тор.

— — — — — концентрации при обороте из плазмы; - - - - - концентрации в послесвечении
 \bullet - N_2O , \circ - N_2 , \times - O_2 , $+$ - NO

точности измерений. Ясно, что в послесвечении такого разряда протекают реакции, изменяющие химический состав плазмы.

Таким образом, проведенные опыты показывают, что за исключением молекулярного кислорода, измерения концентраций стабильных в нормальных условиях молекул в CO - и CO_2 -лазерах, выполняемые вне зоны разряда или после его выключения, корректны и их результаты дают значения концентраций CO и CO_2 в плазме. В слу-

чае N_2O -лазера измерения вне зоны разряда имеют систематическую погрешность, величина которой видна из рис. 3.

Авторы приносят благодарность Н. Н. Соболеву за внимание к работе и ее обсуждения.

Поступила в редакцию
2 июля 1976 г.

Л и т е р а т у р а

1. Ф. Мак - Таггарт. Плазмохимические реакции в электрических разрядах. Атомиздат, М., 1972 г.
2. Л. С. Полак, А. А. Овсянников, Д. И. Словецкий, Ф. Б. Вурзель. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М., "Наука", 1975 г.
3. В. И. Волченко, Н. П. Егоров, В. Н. Комаров, С. Е. Куприянов, В. Н. Очкин, Н. Н. Соболев, Э. А. Трубочеев. ЖТФ, 46, № 12, 2541 (1976).
4. W. V. Smith. J. Chem. Phys., 11, 110 (1943).
5. J. E. Morgan, H. J. Schiff. J. Chem. Phys., 38, N 7, 1495 (1963).
6. S. Krongelb, M. W. P. Strauberg. J. Chem. Phys., 31, N 5, 1196 (1959).
7. A. L. S. Smith, J. M. Austin. J. Phys. B., Atom. Molec. Phys. 2, N 6, 191 (1974).
8. В. Н. Очкин. Труды ФИАН, 78, 3 (1974).
9. Э. А. Трубочеев, В. Н. Очкин, В. В. Азатын. Краткие сообщения по физике ФИАН № 3, 3 (1973).
10. Н. П. Егоров, В. Н. Комаров, С. Е. Куприянов. В кн. "Химия плазмы" под ред. Б. М. Смирнова, М., "Атомиздат", 1974 г., стр. 203.