

ДВОЙНОЙ РАЗРЯД В ПОТОКЕ КИСЛОРОДА И КОНЦЕНТРАЦИИ ПОЛУЧАЕМОГО В НЁМ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА

© 2005 А.А. Шепеленко, П.А. Михеев, А.И. Воронов, Н.В. Купряев

Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

Экспериментально исследовался двойной тлеющий разряд постоянного тока между коаксиальными электродами с поперечным протоком газа как средство для получения синглетного кислорода (СК). Отличительной чертой изученного двойного разряда является сильное влияние первого по потоку разряда на второй, так что второй разряд становится несамостоятельным. Получены вольтамперные характеристики и измерены концентрации СК в диапазоне давлений 6-12 тор. Показано, что первый разряд воздействует на второй таким образом, что напряжённость электрического поля E в плазме и, соответственно, параметр E/N (N концентрация частиц в плазме) уменьшается. При давлении кислорода 10 тор E/N уменьшался от $\sim 31 \cdot 10^{-17}$ В·см² до $\sim 25 \cdot 10^{-17}$ В·см². Синглетный кислород нарабатывался эффективнее, когда электрическая мощность (за вычетом вложенной в приэлектродные области) вкладывалась в газ одним разрядом, а не двумя последовательно расположенными.

Введение

Успешное развитие химических кислородно-йодных лазеров привлекает большой интерес к электроразрядному способу получения синглетного дельта кислорода $O_2(^1\Delta)$. Создание электроразрядного генератора позволило бы, заменив им химический генератор, устранить главный недостаток таких химических лазеров – необходимость работы с ядовитыми и агрессивными веществами. В настоящее время проведен ряд исследований, направленных на получение в разряде необходимых концентраций синглетного кислорода [1–4]. Концентрации синглетного кислорода (СК), требующиеся для достижения инверсии населенности атомов йода, $\sim 17\%$ при температуре 295 К - в разрядах в чистом кислороде пока не достигнуты. При использовании разряда в кислородосодержащих газовых смесях недавно были достигнута инверсия атомарного йода и даже получена лазерная генерация [5,6].

Требуемые концентрации СК в разряде могут быть получены при высоких энергозатратах. Это показывают оценки, и подтверждается результатами [5,6], где инверсия достигалась при энергозатратах более ~ 40 кДж/моль. В теоретических работах получено также, что эффективность образования молекул $O_2(^1\Delta)$ в разряде определяется значением приведенной напряженности поля – E/N и, как

предсказывают расчеты, наибольшей эффективности должна быть при значениях $E/N \sim (10-15) \cdot 10^{-17}$ В·см². Эти значения E/N ниже, чем обычные значения в самостоятельных разрядах, поэтому представляют интерес несамостоятельные разряды, в которых E/N могут быть значительно снижены. Один из способов организации несамостоятельного разряда – использование дополнительного разряда, создающего ионизацию для основного.

Теоретические модели, построенные для объяснения основных закономерностей образования СК в разряде и предсказания возможных наибольших концентраций СК, остаются не достаточно полными и подтвержденными экспериментально. Главное их ограничение в недостатке знаний по совокупности физико-химических процессов и константам их скоростей, существенно влияющих на концентрации СК в разряде. Так, сравнение результатов моделирования и экспериментальных данных показывает расхождения, особенно большие при больших давлениях и энергозатратах, где различия могут быть двух-трех кратными [7]. Поэтому актуальным остаётся получение экспериментальных данных, позволяющих проверять качественное и количественное соответствие теоретических моделей.

В данной работе экспериментально исследован двойной разряд постоянного тока

поперечный потоку газа с электродами коаксиальной геометрии как средство создания СК. Измерены характеристики такого разряда в кислороде при давлениях от 6 до 12 Тор и зависимости концентраций СК, образующегося в таком разряде.

Описание эксперимента

Основная особенность исследуемого двойного разряда состоит в том, что верхний по потоку (первый) разряд существенно воздействует на нижний по потоку (второй) так, что второй разряд становится несамостоятельным. Первый разряд создаёт в газе электронно- и колебательно-возбужденные молекулы и атомы, которые выносятся газовым потоком в область второго разряда. В газе, втекающем во второй разрядный промежуток, остаются и заряженные частицы, вследствие неполной рекомбинации плазмы за время транспорта газа от первого разряда до второго. Таким образом, второй разряд существует при наличии в газе некоторой начальной ионизации. Некоторый вклад в ионизацию газа во втором разряде вносит, вероятно, и УФ излучение первого разряда. Такая внешняя предионизация, как предполагалось, должна приводить к снижению приведенного электрического поля в плазме – E/N - по сравнению с самостоятельным разрядом, и, соответственно, к уменьшению средней энергии электронов. Следовательно, рассматриваемый двойной разряд интересен как вариант, предположительно благоприятный, для полу-

чения синглетного кислорода. Он позволяет создавать разряд с внешним источником предионизации простыми техническими средствами.

Реализованная схема разрядной системы с двумя разрядными промежутками коаксиальной геометрии показана на рис. 1. Разрядные промежутки образованы двумя изолированными внешними электродами и одним общим внутренним электродом. Газовый поток, формировался входным сопловым аппаратом, и протекал через разрядные промежутки последовательно. В зависимости от соплового аппарата, направление скорости потока задавалось либо вдоль оси – “прямой” поток, либо по спирали вокруг внутреннего электрода – “вихревой” поток. Внутренний электрод имел диаметр 1 см, наружные – 2,9 см. Расстояние между внешними электродами было либо 5 см, либо 2,5 см, длина катодов вдоль оси – 2,2 см. Концентрации $O_2(^1\Delta)$ измерялись, как и в предшествующих экспериментах [1], по интенсивности эмиссионного излучения на длине волны 1,27 мкм, соответствующей переходу молекул $O_2(^1\Delta)$ в основное состояние.

Результаты измерений и обсуждение

Эксперименты показали, что, как и ожидалось, напряжение нижнего по потоку (второго) разряда, в случае горения первого разряда, было значительно ниже, чем в случае горения только одного второго разряда. Это

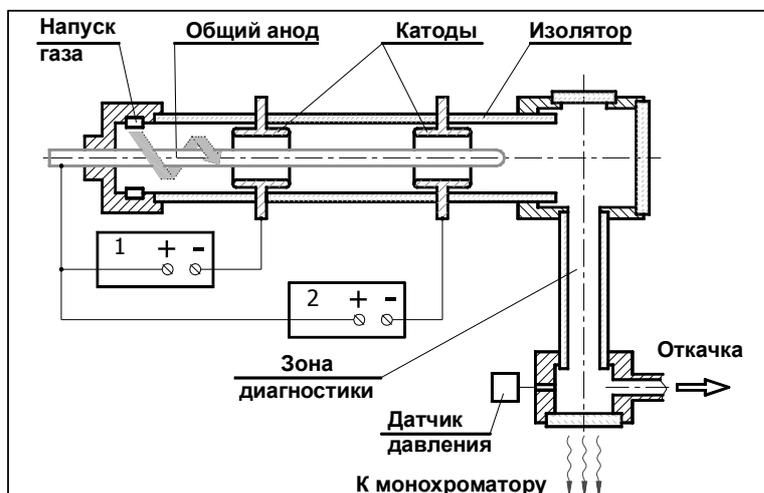


Рис. 1. Конструктивная схема разрядной камеры с двойным разрядом и канала диагностики

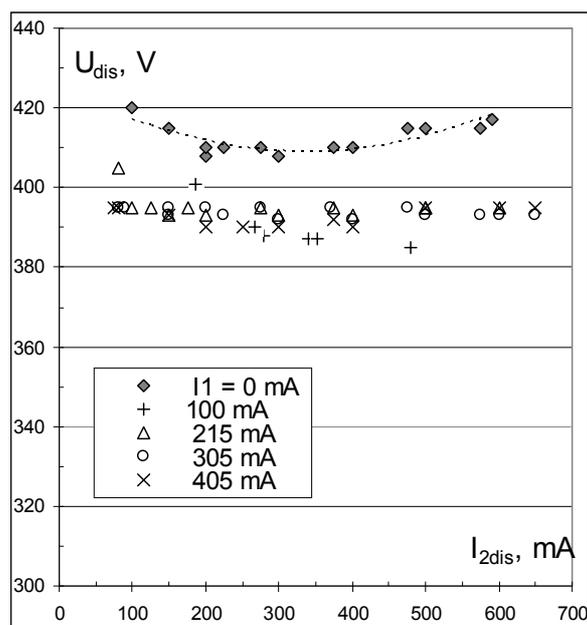


Рис. 2. ВАХ нижнего по потоку (2-го) разряда при различных токах первого разряда в кислороде при давлении 10 Тор и расходе 5.9 ммол/с: расстояние между 1-м и 2-м разрядами 2.5 см; время транспорта газа ~ 2 мс, поток вихревой

видно из рис. 2, на котором показаны вольт-амперные характеристики разряда, нижнего по потоку газа. Отметим, что такое снижение U_{dis} не связано с нагревом газа первым разрядом. В этом нетрудно убедиться и по рис. 2, замечая, что четырёхкратное увеличение тока первого разряда, от ~ 100 мА до 405 мА, и, соответственно, практически 4-х кратное увеличение вкладываемой в первый разряд мощности не приводило к значительному изменению напряжения на втором разряде. В то же время, добавление первого разряда, даже с наименьшим током, приводит к значительному снижению напряжения второго разряда, следовательно, и средней напряженности поля.

Воздействие первого разряда на второй приводило, как видим, к существенному уменьшению средней по длине промежутка напряженности электрического поля в плазме E . Соответственно, уменьшался и параметр E/N и, средняя энергия электронов, по сравнению с их значениями при самостоятельном разряде. Так, например, при самостоятельном горении среднее значение параметра E/N в кислороде при давлении 10 Тор составляло по оценкам $\sim 31 \cdot 10^{-17}$ В·см². При несамостоятельном горении значение параметра

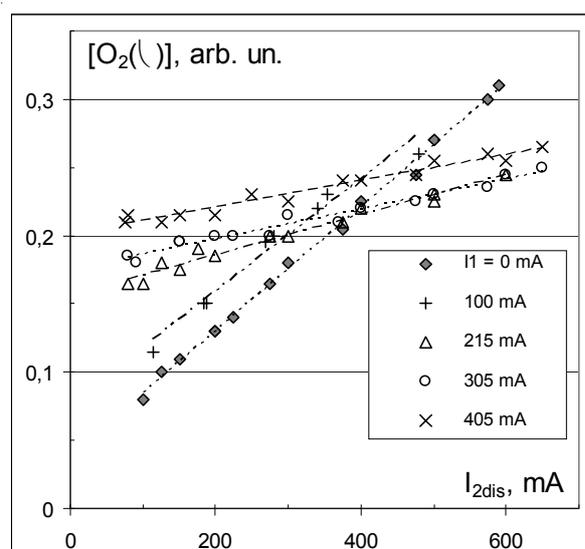


Рис. 3. Зависимости концентрации $O_2(^1D)$ от тока 2-го разряда при различных токах 1-го разряда: O_2 при давлении 10 Тор; Параметры системы - как на рис. 2

ра E/N снижалось до $\sim 25 \cdot 10^{-17}$ В·см². Указанные значения E/N рассчитывались по напряжению на разряде с вычитанием приэлектродных падений потенциала, используя значения приэлектродных падений потенциала по известным данным для кислорода. Катодное падение потенциала (для катода из меди данные отсутствуют) принималось равным 300 В и анодное - 20 В. Близкие результаты дали и оценки усреднённых значений E/N по напряжению на разряде для набора давлений - 6, 8, 10 Тор - в предположении, что приэлектродные падения потенциала и значения E/N не зависят от давления.

Показанное уменьшение E/N в случае воздействия первого разряда на второй физически обусловлено, вероятно, тем, что второй разряд горит в среде, содержащей возбужденные молекулы и атомы, которые имеют потенциал ионизации меньший, чем кислород в основном состоянии. Так, в продуктах первого разряда имеются в значительном количестве не только молекулы кислорода в состоянии $O_2(^1\Delta)$, потенциал ионизации которых ниже, чем у $O_2(X)$, на ~ 1 эВ, но и молекулы $O_2(^1\Sigma)$, с энергией возбуждения $\sim 1,63$ эВ.

Концентрации СК были измерены как для самостоятельного горения второго разряда, так и при горении двух разрядов (рис. 3). Результаты показывают, что характер зависи-

мостей концентрации СК от тока второго разряда, в случае воздействия на него первого разряда, изменяется.

Концентрация СК в газе после второго разряда, если его токи были невелики, как и ожидалось, была больше, если горел и первый разряд. Она, очевидно, и должна быть больше, так как в этом случае газ, втекающий во второй разряд, уже содержит СК, произведенный в первом разряде. Отметим, что концентрации СК за время транспорта газа от конца первого разряда до второго, по данным наших предшествующих экспериментов [8], должна снижаться незначительно. Поэтому можно сравнить концентрацию, получаемую при горении двух разрядов, с суммой концентраций, соответствующих значениям тока первого и второго разрядов. Оказалось: двойной разряд даёт концентрацию СК меньшую, чем сумма концентраций от каждого из разрядов в отдельности. Аналогичные данные измерений для давлений 6 и 8 Тор дают такой же вывод. Таким образом, включение первого разряда, в дополнение к горящему второму, даёт приращение концентрации СК гораздо меньшее, чем на величину, которую производит один первый разряд.

Концентрация СК в зависимости от тока второго разряда возрастала практически линейно, как в случае горения только одного второго разряда, так и в случае двойного разряда. Но, как видно из рис. 3, наклон графика уменьшается в случае горения первого разряда. Приращение концентрации СК с ростом тока (вкладываемой мощности) второго разряда становится тем меньше, чем больше ток первого разряда. В результате - концентрация СК, достигавшаяся при больших токах второго разряда, в случае горения первого разряда оказывалась (при равных значениях тока) даже меньшей, чем в случае отсутствия первого разряда.

Мощность, вкладываемая в два разряда, последовательно воздействующих на протекающий газ, оказывается не аддитивной в отношении концентрации СК, получаемой от действия двух разрядов. На рис. 4 показаны значения концентрации СК, рассчитанные суммированием измеренных концентраций СК от первого разряда и рассчитанных кон-

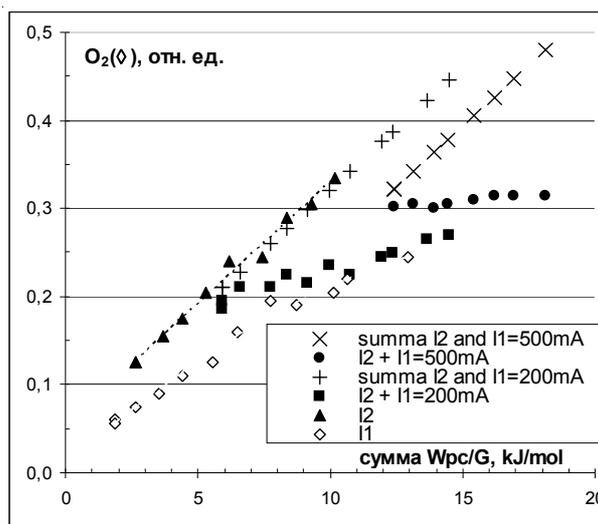


Рис. 4. Концентрации O₂(¹D) в зависимости от энерговыклада в газ:

для самостоятельного горения только первого разряда – I₁, только второго – I₂, двойного разряда при токах первого 200 мА и 500 мА; показаны также расчетные концентрации при аддитивном сложении значений – измеренных для первого разряда, при токах 200 и 500 мА, и рассчитанных для измеренного энерговыклада второго разряда

центраций СК от второго разряда. Последние рассчитывались для измеренного энерговыклада во второй разряд по эмпирической зависимости от энерговыклада в газ (то есть после вычитания мощности в приэлектродных областях). Иными словами, принималось, что во втором разряде СК производится с той же зависимостью, как и при самостоятельном горении.

На рис. 4 приведены также и соответствующие результаты измерений. Как видим, и значения концентраций СК в эксперименте значительно ниже, чем было бы при аддитивном сложении, и рост концентраций СК в зависимости от энерговыклада во второй разряд в эксперименте намного меньший, чем был бы при аддитивном действии разрядов. (Отметим, что в данных экспериментах измеренные концентрации СК, получаемые от первого разряда, оказались заметно меньшими, чем от второго разряда, в отличие от результатов [8], где были изменены концентраций вдоль потока в канале со стенками из стекла.)

Таким образом, мощность, вкладываемая в газ одним разрядом, даёт более эффективное образование O₂(¹Δ), чем такая же суммарная мощность, вложенная последователь-

но в два разряда. Нетрудно видеть, что этот эффект не обусловлен влиянием нагрева газа в первом разряде.

Результаты также показывают, что снижение параметра E/N в плазме второго разряда и, соответственно, уменьшение средней энергии электронов в плазме, обусловленное воздействием на него первого разряда, не приводит к возрастанию эффективности наработки СК.

Описанный эффект уменьшения концентрации СК, получаемой от двух разрядов, по сравнению с суммой концентраций от каждого из разрядов в отдельности, видимо, объясняется ускоренным тушением молекул $O_2(^1\Delta)$, наработанных в первом разряде, на их пути ко второму разряду. Так, СК может тушиться на металлической поверхности анода. Активными тушителями из второго разряда могут быть ионы, диффундирующие в промежуток между разрядами. Концентрация СК может уменьшаться также воздействием УФ излучения из катодной области, переводящего молекулы O_2 в состояния, являющиеся сильными тушителями СК. Однако, названные механизмы потерь СК, по нашим оценкам, количественно явно не достаточны для объяснения получаемого результата. Еще сложнее, по-видимому, причина уменьшения скорости роста концентрации СК при увеличении тока (энерговклада) второго разряда по мере увеличения тока первого разряда. Для выяснения физических механизмов описанных эффектов требуются дальнейшие исследования. Представляется, что поиск ответа на вопросы, поставленные описанными экспериментами, может дать новое знание о важнейших процессах образования и гибели молекул $O_2(^1\Delta)$ в разряде.

Заключение

Экспериментально определены вольтамперные характеристики двойного разряда постоянного тока в потоке кислорода и концентрации СК, получаемые в таком разряде. Показано, что влияние первого по потоку разряда на второй приводит к значительному снижению напряжения второго разряда, то есть к снижению среднего по длине разрядного промежутка значения напряженности

электрического поля и параметра E/N . Концентрации СК, получаемые в двойном разряде, оказываются более низкими, чем можно ожидать в предположении независимой наработки СК в газе последовательно двумя разрядами. В отношении образования СК мощность, вкладываемая в разряды, оказывается не аддитивной. Мощность, вкладываемая в газ одним разрядом, даёт более эффективное образование $O_2(^1\Delta)$, чем такая же суммарная мощность, вложенная последовательно в два разряда.

Работа выполнена при частичной поддержке Европейского офиса аэрокосмических исследований и разработок (проект EOARD 02 7001, контракт МНТЦ-2415Р).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шепеленко А.А., Михеев П.А., Воронов А.И., Купряев Н.В. Возбуждение метастабильных состояний кислорода разрядом в вихревом потоке // Известия академии наук, серия физическая. 2000. Т.64.№7.
2. Vasiljeva A.N., Klopovskiy K.S., Kovalev A.S. et.al. On the possibility of $O_2(a^1D_g)$ production by a non-self-sustained discharge for oxygen-iodine laser pumping. //J. Phys. D: Appl. Phys. 2004.V.37.
3. Ionin A.A., Klimachev Yu.M., Kotkov A.A. et.al. Non-self-sustained electric discharge in oxygen gas mixtures: singlet delta oxygen production //J. Phys. D: Appl. Phys. 2003.V.36.
4. Savin Yu.V., Goryachev L.V., Adamenko Yu.A. et.al. Singlet oxygen production and quenching mechanisms in travelling microwave discharges. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2004.V.37.
5. Carroll D.L., Verdeyen J.T., King D.M., et al. Measurement of positive gain on the 1315 nm transition of atomic iodine pumped by $O_2(a^1DD)$ produced in an electric discharge //Appl. Phys. Lett. 2004. V.85. N8.
6. Carroll D.L., Verdeyen J.T., King D.M., et al. Continuous-wave laser oscillation on the 1315 nm transition of atomic iodine pumped by $O_2(a^1DD)$ produced in an electric discharge //Appl. Phys. Lett. 2005. V.86.

7. Шепеленко А.А., Фомин Е.В. О механизмах рождения и гибели молекул $O_2(^1DD)$ в кислородной плазме разряда постоянного тока // В кн.: 3-й междунар. симпозиум по теор. и прикладной плазмохимии. Иваново: ИГХТУ. 2002. Т. 1.
8. Шепеленко А.А., Михеев П.А., Воронов А.И., Купряев Н.В. Концентрации синглетного дельта кислорода в потоковом послесвечении тлеющего разряда постоянного тока в кислороде // В кн.: 3-й междунар. симпозиум по теор. и прикладной плазмохимии. Иваново: ИГХТУ. 2002. Т.1.

DOUBLE DISCHARGE IN OXYGEN FLOW AND SINGLET OXYGEN CONCENTRATION PRODUCED BY IT

© 2005 A.A. Shepelenko, P.A. Mikheyev, A.I. Voronov, N.V. Kupryaev

Samara Branch of Physics Institute named for P.N. Lebedev of Russian Academy of Sciences

A transverse-flow double dc discharge with coaxial electrodes was studied experimentally as the means to produce singlet oxygen (SO). The distinctive feature of the investigated double discharge is that the upstream discharge (the 1-st) significantly affects the downstream discharge (the 2-nd), so that the second discharge becomes non-self-sustained. Current-voltage characteristics and SO concentrations have been measured at a pressure range of oxygen 6-12 Torr. It has been shown that the first discharge affects the second so, that the electric field strength in the plasma E and, consequently, the reduced electric field E/N decreases. At the pressure of oxygen 10 Torr E/N decreased from $\sim 31 \cdot 10^{-17} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$ down to $\sim 25 \cdot 10^{-17} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$. Electric power, loaded into the gas (without the power in the electrode regions) by one discharge, produced SO more efficiently than the sum of the powers loaded in series by two discharges.