

ЭФФЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОННЫХ ПУЧКОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ЭЛЕКТРОЛИТА В УСЛОВИЯХ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

А.В. Хлюстова¹⁾, А.И. Максимов¹⁾, М.С. Хорев²⁾

¹⁾ Институт химии растворов РАН,

153045, Россия, Иваново, ул. Академическая, 1, kav@isc-ras.ru

²⁾ Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, Россия, Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

Работа рассматривает взаимодействие ионных пучков в условиях плазмы тлеющего разряда атмосферного давления с поверхностью жидкого электролита (водный раствор хлорида натрия). Отмечено, что увеличение концентрации растворенного вещества приводит к резкому изменению вида разряда: от «растекания» при низких концентрациях, до «формы дуги» при повышении концентрации в 2,5 раза. «Форма дуги» меняется без изменения внешних условий (ток, напряжение). Эти изменения происходят в течение 0,25 секунды. В работе представлены оценки положительных ионов, бомбардирующих поверхность жидкости, основным из которых является ион H_3O^+ . Сделаны оценки энергетических затрат на перенос одной молекулы воды из раствора в газовую фазу, которые оказались на 1-2 порядка меньше, чем для металлических катодов. Сделано предположение о состоянии вещества в тонком приповерхностном слое.

Введение

Взаимодействие плазмы или ионных пучков с поверхностью твердого тела (металлической или полупроводниковой) рассматривается очень подробно во многих литературных источниках [1-3]. Основные процессы, происходящие на поверхности можно отнести к нескольким процессам: 1) катодное распыление, 2) модификация поверхности, 3) напыление, 4) ионная имплантация, 5) травление и многим другим. Эти процессы описаны в литературе и более менее понятны. А теперь представим, что будет происходить с поверхностью (и с самой плазмой) если вместо твердого тела мы будем рассматривать жидкость, например, воду. Как известно, жидкость не имеет четкой границы газ-поверхность, в отличие от твердого тела.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились в ячейке с циркулирующей жидкостью. Конструкция ячейки позволяла предотвратить изменение межэлектродного расстояния за счет испарения раствора. Схема ячейки представлена на рис. 1.

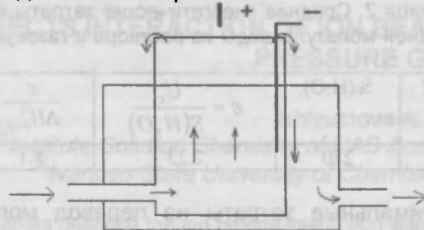


Рис. 1. Схема экспериментальной ячейки для изучения процессов, происходящих на границе плазма-раствор. Стрелками показано движение раствора в ячейке. Циркуляция раствора происходит при помощи перистальтического насоса. + - потенциальный электрод-анод, металлический катод обозначен знаком «минус»

В качестве электролитного катода использовался раствор NaCl с концентрацией 0,09 и 0,25 моль/л. металлический анод был выполнен из медной проволоки с диаметром 2 мм. Материал анода был выбран из условий устойчивости окис-

ленной формы к осыпанию (в отличие от молибдена, нержавеющей стали и алюминия). Рабочие токи разряда составляли 10-75 мА.

Результаты и обсуждения

Процессы в газовой фазе

При увеличении концентрации растворенного вещества от 0,09 моль/л до 0,25 происходят резкие изменения внешнего вида разряда. Если при концентрации NaCl 0,09 моль/л мы наблюдали картинку «растекания» разряда по поверхности электролитного катода (рис. 2), то при концентрации 0,25 моль/л разряд уже горит большей частью не на поверхности раствора, а в газовой фазе.

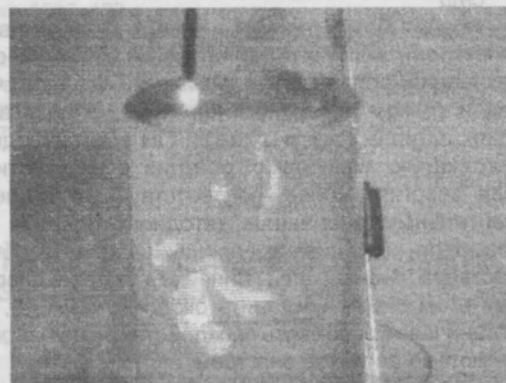


Рис. 2. Вид тлеющего разряда при «растекании».

При этом размер разряда может изменяться в 2 и даже в 3,5 раза, без заметного изменения по току и напряжению. В таких случаях, ток меняется, максимум на 3 мА. Заметных скачков по напряжению замечено не было. Вид разряда представлен на рисунках 3-4. Следует отметить, что временной промежуток между картинками составляет 0,04 секунды (два кадра подряд из видео ряда). Резкое изменение формы разряда предполагает наличие обратной связи между свойствами электролитного катода и разрядом.

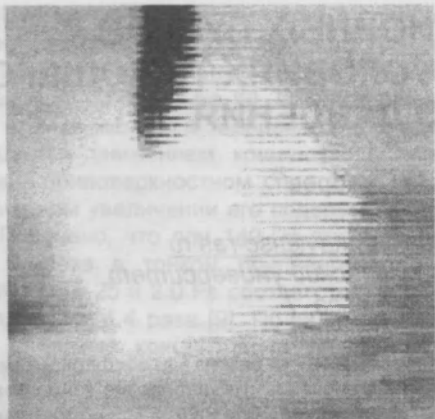


Рис. 3. Общий вид тлеющего разряда с электролитным катодом.

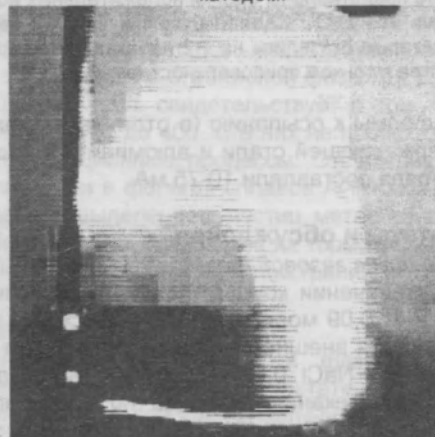


Рис. 4. Вид тлеющего разряда с электролитным катодом в условиях NaCl конц. 0,09 моль/л.

Процессы в приповерхностном слое жидкости

Ионная бомбардировка поверхности раствора (электролитного катода) приводит к химической активации, образованию химически активных частиц в тонком поверхностном слое. Образование таких активных частиц как H , OH , e_{solv} приводит к протеканию химических реакций с их участием. При энергиях ионов, соответствующих экспериментальным значениям катодного падения потенциала, глубина их проникновения в объем раствора очень мала. Линейная потеря энергии при этом может составить около 10 эВ/Å [4], что ограничивает область воздействия глубиной в несколько десятков ангстрем.

Сопоставление распыления растворителя под действием тлеющего разряда с хорошо изученным классическим распылением металлов под действием ионной бомбардировки затруднено двумя факторами. Во-первых, нам не известен основной положительный ион, бомбардирующий поверхность электролита. Во-вторых, мы знаем только средние значения катодного падения потенциала у электролитных катодов, но не знаем реального энергетического распределения бомбардирующих катод ионов. Поэтому приводимые ниже оценки нужно рассматривать как ориентировочные.

Ядром тлеющего разряда с электролитным катодом является неравновесная струя пара, выходящая из области катодного пятна. Используя

значения измеренных потоков «распыляемого раствора», оценку температуры газа в зоне плазмы и предполагая, что площадь сечения струи пара равна видимой площади катодного пятна, несложно оценить линейную скорость струи, которая составляет 10^2 - 10^3 см/с . Все ионизационно-рекомбинационные процессы формируются в этой струе. В случае разбавленных растворов основной компонент струи – вода. Содержание молекул исходного плазмообразующего газа в струе определяется газодинамикой потока. Таким образом, состав положительных ионов в ядре разряда будет определяться набором основных ионных процессов с участием молекул воды. В парах воды первичные положительные ионы H_2O^+ , вступают в быстрые реакции, приводящие к образованию гидратированных ионов вида $H_2O^+ \cdot nH_2O$. Как показано в [3, 5], скорости процессов $H_3O^+ \cdot nH_2O + H_2O \rightarrow H_3O^+ \cdot (n+1)H_2O$ значительно превышают скорости рекомбинационных и диффузионных процессов с участием указанных ионов, поэтому состав гидратированных ионов можно рассчитывать, рассматривая взаимодействующую систему как равновесную. Соответствующие расчеты, проведенные для рассматриваемых условий с температурой газа 2000 K , показали, что основным положительным ионом в ядре положительного столба тлеющего разряда является ион $H_3O^+ \cdot H_2O$.

Таблица 1. Содержание гидратированных ионов (по отношению к H_3O^+) в тлеющем разряде с электролитным катодом при температуре 2000 K . [3].

H_3O^+	$H_3O^+ \cdot H_2O$	$H_3O^+ \cdot 2H_2O$	$H_3O^+ \cdot 3H_2O$
1	0.3	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-5}$

В качестве оценки энергии ионов, бомбардирующих поверхность раствора, возьмем 500 эВ , соответствующие минимальному из экспериментальных значений катодного падения потенциала. Воспользовавшись значениями коэффициентов переноса воды в разных растворах при токе разряда 20 mA , оценим средние затраты энергии на перенос одной молекулы воды из раствора в газовую фазу (таблица 2).

Таблица 2. Средние энергетические затраты на перенос одной молекулы воды из раствора в газовую фазу.

$U_c, \text{ V}$	$S_0(H_2O)$	$\epsilon = \frac{U_c}{S(H_2O)}$	$\frac{\epsilon}{\Delta H_{\text{исп}}^*}$
500	220	2.23	5.1

Минимальные затраты на перевод молекул воды в газовую фазу получаются при квазиравновесном процессе испарения. С ростом температуры термодинамическая теплота испарения уменьшается и в критической точке обращается в нуль [5]. При температурах 0°C , 40°C и 100°C энергия, необходимая для перевода одной молекулы воды в газовую фазу составляет соответственно 0.466 ; 0.448 и 0.420 эВ . Взяв среднюю температуру раствора в условиях эксперимента равной 40°C , получим отношения оцененных затрат энергии к термодинамическим, приведенные в таблице 2. Полученные величины очень малы по сравнению с затратами на выбивание одного

атома металла из металлического катода (50-300 эВ/атом).

Катодное пятно тлеющего разряда с электролитным катодом подвергается стационарному воздействию с очень высокой плотностью энерговыделения. Стационарность воздействия отличает его от импульсных разрядов в растворах или от радиационно-химических систем. В нашем случае площадь катодного пятна составляет около 0.03 см^2 при токе 20 мА и катодном падении потенциала около 500 В. Это дает поверхностную плотность энерговыделения $\sim 300 \text{ Вт/см}^2$. При энергии протонов 500 эВ их пробег в жидкой воде составляет около 0.03 мкм [6]. Пробег гидратированного иона гидроксония, по-видимому, будет еще меньше. Таким образом, объем раствора, в котором выделяется энергия разряда, близок к 10^7 см^3 , а плотность энергии не менее $\sim 10^8 \text{ Вт/см}^3$. Естественно, что при таком энергокладе состояние тончайшего поверхностного слоя раствора не может быть эквивалентно нормальному состоянию воды.

Если при термодинамическом испарении при температуре 100°C средняя энергия молекулы воды в паровой фазе примерно на порядок величины меньше указанных выше затрат на фазовый переход, то при катодном распылении ситуация оказывается иной. В работе [7] экспериментально найдено, что в стационарном тлеющем разряде на неравновесное парообразование расходуется около 55% вкладываемой в разряд энергии. Это означает следующее. Согласно приведенным выше оценкам, кинетическая энергия, отвечающая движению потока как целого (линейная скорость 100-1000 см/с), мала по сравнению с внутренней энергией потока пара. На каждую молекулу в этом потоке приходится 2,5 эВ энергии, полученной от иона. Если учесть только поступательные степени свободы, то соответствующая температура пара превысит 2000К. Учет распределения энергии по другим степеням свободы уменьшит эту оценочную температуру. Однако, принимая во внимание большие энергии, реально приобретаемые ионами в катодной области, при-

дем к выводу, что температура тяжелых частиц в плазме 1300К, найденная из вращательной структуры спектра излучения плазмы, может соответствовать изначальной температуре струи пара, выходящей из катодного пятна. Но это значит, что температура частиц в самом катодном пятне должна быть столь же высокой. Если принять плотность вещества в катодной пленке равной плотности воды, то в ее активном объеме будет всего около $3 \cdot 10^{14}$ молекул. В то же время полный поток неравновесного испарения из катодного пятна при токе 20 мА составляет $9.8 \cdot 10^{19} \text{ с}^{-1}$. Это значит, что среднее время нахождения частиц в этом активном слое равно всего $3 \cdot 10^{14} / 9.8 \cdot 10^{19} \sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ с}$. В среднем каждая энергичная частица находится в горячем слое всего около трех микросекунд. Завершить картину дает возможность еще одна оценка. Из измерений в условиях тлеющего разряда с электролитными электродами известно, что стационарная концентрация сольватированных электронов в катодном слое может превышать 10^{-3} моль/л. это позволяет рассматривать состояние вещества в этом тонком поверхностном слое как неравновесную плотную плазму.

Список литературы

1. Плещивцев В. Н. Катодное распыление. М.: Атомиздат, 1968. – 366 с.
2. Арифов У. А. Взаимодействие атомных частиц с поверхностью твердого тела. М.: Наука, 1968. – 370 с.
3. Каминский М. Атомные и ионные столкновения на поверхности металла. – Мю: Мир, 1967. – 506 с.
4. Справочник физических величин. Под ред. Кикоина Н. К. М.: Атомиздат. – 1976. – 1008 с.
5. А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений. Л. Химия, 1987.-192 с.
6. Л. Т. Бугаенко, Н. Г. Кузьмин, Л. С. Полак Химия высоких энергий. М.: Химия,-1988
7. Janca J.; Kuzmin S.; Maximov A.; Titova J.; Czerlichowski A. // *Plasma Chem. Plasma Proc.* - 1999, vol 19, 53-67.

EFFECTS INTERACTION OF ION BEAMS WITH ELECTROLYTE SURFACE AT ATMOSPHERIC PRESSURE GLOW DISCHARGE CONDITIONS

Khlyustova A. V.¹⁾, Maximov A. I.¹⁾, Khorev M. S.²⁾

¹⁾Institute Solution Chemistry of RAS Academicheskaja str., 1, Ivanovo, 153045, Russia, kav@isc-ras.ru

²⁾Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Engels av., 7, Ivanovo, 153000, Russia

Authors describe the ion beams interaction with liquid electrolyte surface (water solution of sodium chloride) at conditions of atmospheric pressure glow discharge plasma. The glow discharge is ignited between metal anode and liquid electrolyte surface as cathode. It was noted that the increasing dissolved substance concentration leads to abrupt change of discharge view: from "spreading" at low concentration to "arc form" at 2.5 times concentration increasing. The "arc form" is changed without variation of voltage and current. The form changes occur during 0.25 second. It was assumed that there is the back connection between dissolved substances concentration and discharge properties. The estimations of positive ions bombarding liquid surface are presented. The main ion is H_3O^+ . The energetic expenditures on the one water molecule transfer from solution into gas phase were made. The values are 1-2 order less then expenditure for metallic cathode. The suggestion of liquid cathode state in the thin surface layer was made.