

02;04;09;12

Получение атомарного водорода в высокочастотном газовом разряде и масс-спектрометрическая диагностика процесса

© Ю.А. Акулов, Б.А. Мамырин, П.М. Шихалиев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 7 марта 1996 г.)

Проблема получения и диагностики атомарного водорода рассматривается в настоящей работе в связи с подготовкой цикла экспериментов по изучению влияния изменения электронного окружения на время жизни β -активного ядра трития [1]. В первом из таких экспериментов предполагается исследовать эффект химического сдвига периода полураспада для пары атомарный-молекулярный тритий. Поскольку энергия диссоциации молекулярного трития близка к энергии диссоциации молекулярного протия и в то же время благодаря большей массе и меньшей подвижности атомарный тритий рекомбинирует медленнее, чем атомарный протий, то методика получения атомарного трития может быть отработана в экспериментах с протием (далее в тексте — водород).

Атомарный водород получают с помощью термической диссоциации в вольфрамовой печи [2], низкочастотного и высокочастотного газового разряда [3] или при помощи плазменной дуги [4]. В настоящей работе для получения атомарного водорода использовался метод высокочастотного газового разряда. Этот способ благодаря высокому КПД позволяет минимизировать прогрев разрядной ячейки и может осуществляться без введения электродов в разрядный объем, что обеспечивает высокую чистоту полученного атомарного водорода.

Проблемы, возникающие при стабилизации и регистрации атомарного водорода, связаны с его высокой химической активностью, в силу чего атомы быстро рекомбинируют на стенках разрядного объема и при столкновениях между собой. По этой причине большинство методов диагностики атомарного водорода основаны на измерениях вторичных эффектов, обусловленных наличием атомов водорода. Так, в ряде работ [3,5] в качестве детектора атомарного водорода использовалась химическая мишень из оксида молибдена. При попадании атомов водорода на такую мишень происходит восстановление оксида и изменение цвета мишени. Однако небольшой диапазон измерения плотности потока ($10^{13} - 10^{15}$ ат/с · см²) и низкая точность ($\pm 30\%$) ограничивают возможности данного метода. В работе [6] измерялись оптические спектры атомов водорода в конденсированной и газовой фазах, однако не установлена связь между концентрацией атомов водорода и интенсивностью линий оптических спектров. Перспективным представляется количественное определение атомов водорода методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В этом методе используется наличие неспарен-

ного электрона, обуславливающего парамагнетизм атома водорода, вследствие чего последний можно обнаружить методом ЭПР. Известны лишь работы, где методом ЭПР измерен атомарный водород в конденсированной фазе [3].

В настоящей работе проводились прямые масс-спектрометрические измерения атомарного водорода, полученного в высокочастотном газовом разряде. Экспериментальная установка (рис. 1) состояла из высокочастотного генератора *I* (1 МГц, 300 Вт), разрядной трубки *2*, масс-спектрометра МИ 1201 *3* и системы транспортировки атомарного водорода в масс-спектрометр. Материалы разрядной трубки и системы транспортировки должны иметь малые коэффициенты рекомбинации атомарного водорода на их поверхностях. Наименьшими коэффициентами рекомбинации обладают тефлон ($\sim 10^{-5}$) и молибденовое стекло ($\sim 10^{-3}$) [7]. В качестве разрядной ячейки использовалась трубка из молибденового стекла длиной 50 см с внутренним диаметром 10 мм и толщиной стенки 1 мм. Для транспортировки атомов водорода из разрядной трубки в масс-спектрометр использовалась тефлоновая трубка длиной 25 см и внутренним диаметром 3 мм. Атомы водорода из разрядного объема в тефлоновую трубку поступали через капиллярное отверстие ($d = 0.1$ мм, $l = 2$ мм) в тефлоновой пробке, вставленной герметично в разрядную трубку. При исходном давлении H_2 0.5 Тор обеспечивался режим молекулярного течения водорода через капилляр, величина потока водорода через ионный источник 7 масс-спектрометра составляла при этом $\sim 5 \cdot 10^{15}$ ат/с. Ионизация в источнике ионов осуществлялась электронным ударом, токи в пучках атомарных и молекулярных водородных ионов измерялись с помощью ВЭУ и цилиндров Фарадея δ .

Световое излучение от разрядной трубки через световод подавалось на кремниевый фотодиод, чувствительный к линиям серии Бальмера спектра атомарного водорода. Передний фронт сигнала от фотодиода, соответствующий началу разряда, определял положение нуля на шкале времени при изучении динамики прохождения атомов водорода от разрядной трубки до источника ионов масс-спектрометра. Сигнал фотодиода использовался также для определения статистического веса возбужденной компоненты атомов водорода при высокой степени диссоциации молекул H_2 .

На рис. 2 показана зависимость ионного тока H^+ в масс-спектрометре от поглощаемой в разрядной трубке

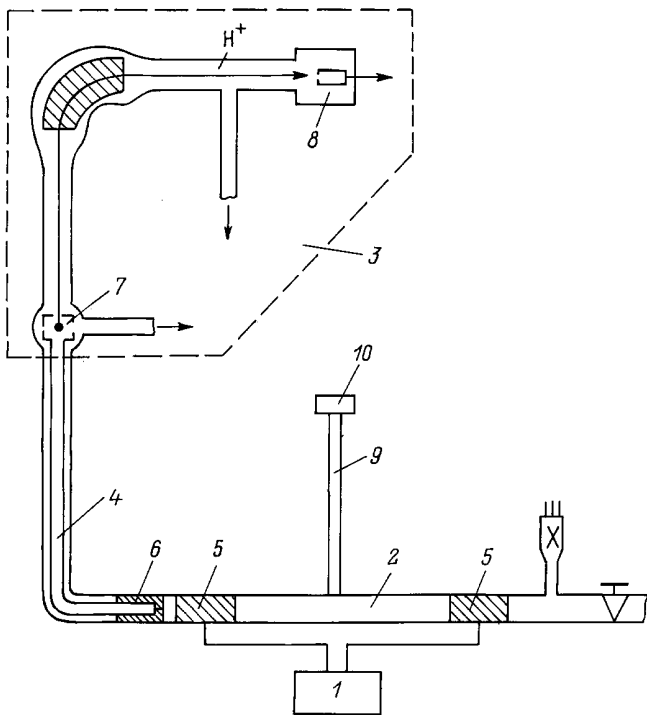


Рис. 1. Экспериментальная установка. 1 — высокочастотный генератор, 2 — разрядная трубка, 3 — масс-спектрометр МИ 1201, 4 — тefлоновая трубка-атомовод, 5 — кольцевые электроды, 6 — тefлоновая пробка с капиллярным отверстием, 7 — источник ионов, 8 — вторично-электронный умножитель и цилиндр Фарадея, 9 — световод, 10 — фотодиод.

мощности. Зажигание разряда происходит при мощности ~ 5 Вт. При значениях мощности 40–60 Вт кривая зависимости выходит на плато, что соответствует практически полной диссоциации молекулярного водорода. Поскольку при давлениях 0.1–0.5 Тор рекомбинация атомарного водорода происходит в основном на стенках разрядной трубки, то, уменьшая коэффициент рекомбинации атомов на стенках, можно добиться высокой степени диссоциации при меньших значениях поглощаемой в разряде мощности. Уменьшить вероятность рекомбинации атомов водорода на стенках можно при помощи специальных покрытий, таких как метафосфорная кислота, тетраборат калия или диметилхлорсилан [3]. Однако из-за требования высокой чистоты водорода в эксперименте по измерению химических сдвигов постоянной β -распада мы не подвергали стенки разрядной трубки какой-либо химической обработке.

Мощность, поглощаемая в разряде, определялась путем прямого калориметрического измерения. Для этого разрядная трубка помещалась в термостат с вакуумной тепловой изоляцией и зеркальной внутренней поверхностью. Излучение атомарного водорода в области спектра близкого вакуумного ультрафиолета поглощалось стенками разрядной трубки, а в видимой и инфракрасной областях спектра отражалось стенками термостата.

Изменение температуры в термостате фиксировалось с помощью специального термометра, шкала которого градуировалась по мощности с помощью эталонного нагревателя, помещаемого в термостат.

Используя кривые зависимости степени диссоциации от мощности разряда, можно оценить эффективность использования энергии, определяемую как число актов диссоциации на единицу поглощенной энергии. В данном случае она оказалась равной $1.8 \cdot 10^{-2}$ актов диссоциации на 1 эВ, что хорошо согласуется с вычисленным в [3] значением эффективности использования энергии для разрядной ячейки из молибденового стекла $2 \cdot 10^{-2}$, но ниже полученного там же экспериментального значения $5.8 \cdot 10^{-2}$. Увеличение эффективности использования энергии в [3] наблюдалось после того, как стенки разрядной ячейки были подвергнуты химической обработке с целью уменьшения коэффициента рекомбинации атомов водорода.

В геометрии нашей разрядной ячейки разряд устойчиво горел при расстоянии между электродами от 5 до 50 см; поглощаемая мощность при этом была пропорциональна указанному расстоянию.

Поскольку в экспериментах по измерению химических сдвигов периода полураспада требуется вполне определенно идентифицировать состояние электронного окружения ядра трития, то необходимо определить веса возбужденной и ионизированной компонент атомов водорода в разряде. Используя значения поглощенной мощности, энергии возбуждения, концентрации и времени жизни атомарного водорода, можно оценить стационарную долю возбужденных состояний при степени диссоциации 60–95% как $\sim 10^{-5}$. Доля возбужденных состояний оценивалась также по амплитуде сигнала фо-

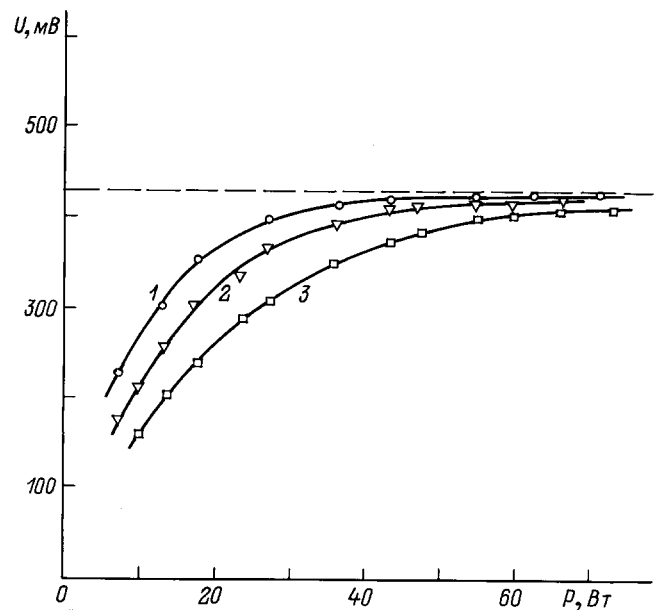


Рис. 2. Зависимость ионного тока H^+ в масс-спектрометре от поглощаемой в разрядной трубке мощности. $P, \text{Тор}$: 1 — 0.1, 2 — 0.5, 3 — 1.0.

тодиода, пропорциональной интенсивности линий серии Бальмера в излучении разряда, и была равна в этом случае $\sim 4 \cdot 10^{-6}$. Доля ионизированных состояний, оцененная исходя из значения среднего тока, протекающего через разряд, и значений подвижности носителей зарядов, равнялась $\sim 10^{-5}$. Таким образом, стационарные статистические веса возбужденных и ионизированных состояний по сравнению с весом основного состояния атомов водорода в газовом разряде при указанных значениях степени диссоциации пренебрежимо малы и не могут повлиять на точность измерения химического сдвига периода полураспада трития, обусловленного различием структуры доступного β -электрону фазового пространства и достигающего по предварительным теоретическим оценкам 0.1–0.5% для невозбужденных атомной и молекулярной систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 95-03-09329).

Список литературы

- [1] Акулов Ю.А., Мамырин Б.А., Шихалиев П.М. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 18. С. 72.
- [2] Grosser J., Haberland H. // Chem. Phys. Lett. 1930. Vol. 7. P. 442.
- [3] Басс А., Бройда Г. Образование и стабилизация свободных радикалов. М.: ИЛ, 1962.
- [4] Way K.R., Yang S., Stwalley W.C. // Rev. Sci. Instr. 1936. Vol. 47. P. 1049.
- [5] Леонас В.Б. // УФН. 1964. Т. 82. С. 287.
- [6] Bass A.M., Broida H.P. // Phys. Rev. 1956. Vol. 101. P. 1740.
- [7] Berg H., Klepner D. // Rev. Sci. Instr. 1961. Vol. 33. P. 248.