

01;02;04

Увеличение константы скорости диссоциативного прилипания электронов к молекулам водорода за счет их колебательной накачки при течении в канале

© Ф.Г. Бакшт, В.Г. Иванов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 15 июля 1998 г.

Исследуется электронно-колебательная кинетика в потоке колебательно-возбужденного водорода, протекающего в канале. Показывается, что при соответствующей организации течения и надлежащем выборе материала стенок канала можно получить существенное увеличение константы $\langle K_{\text{ДА}} \rangle$ скорости диссоциативного прилипания (ДП) электронов к молекулам водорода. Эффект определяется средней колебательной энергией $\langle E_v^{(0)} \rangle$ молекул H_2 , поступающих в канал.

1. В [1] показано, что может быть достигнуто существенное увеличение константы ДП $\langle K'_{\text{ДА}} \rangle = \sum_v f'_v \cdot K_v(T'_e)$ за счет дополнительной колебательной накачки молекул H_2 в потоке водорода в канале, стенки которого находятся при комнатной температуре T и выполнены из материала с большим значением потенциального барьера для адсорбции H_2 . Здесь f'_v — нормированная на единицу колебательная функция распределения (КФР) молекул H_2 на выходе из канала; $K_v(T'_e)$ — константа ДП электрона к молекуле, возбужденной на уровень v [2,3]; T'_e — температура электронов в камере, куда истекает из канала колебательно-накаченный водород. Предполагается, что первоначальное колебательное возбуждение H_2 осуществляется в низковольтном Cs-H_2 разряде. Параметры плазмы такого разряда достаточно точно определяются теоретически [4]. В качестве материала стенок канала рассматривается грань монокристалла Cu (111) , для которой хорошо изучены вероятности адсорбции [5] и десорбции [6–8] молекул H_2 с

поверхности. В отличие от [1] расчеты выполнены с учетом конечной степени покрытия Θ стенок канала адсорбированными атомами Н.

2. Распределение концентраций N_{H_2} и N_H молекулярного и атомарного водорода по длине канала и КФР f_v молекул H_2 в канале определяются из уравнений (2)–(4) и (6) в [1], в которых потери на стенках колебательно возбужденного и атомарного водорода выражаются как N_v/τ_v и N_H/τ_H , где N_v — концентрации колебательно-возбужденных молекул в канале;

$$\tau_v = \frac{L^2}{\pi^2 D_{sd}} + \frac{L}{v_{H_2}} \frac{2 - \gamma_v}{\gamma_v}, \quad \tau_H = \frac{L^2}{\pi^2 D_{12}} + \frac{L}{v_H} \frac{2 - \gamma_H}{\gamma_H} \quad (1), (2)$$

— эффективные времена жизни частиц [1,9]; D_{sd} и D_{12} — соответственно коэффициент самодиффузии молекул H_2 и атомов Н в молекулах H_2 ;

$$\gamma_v(\Theta) = w_v(T)(1 - \Theta)^2, \quad \gamma_H(\Theta) = w_H(T) \cdot (1 - \Theta) + \sigma_{ER}^{(eff)} \cdot \sigma_H \Theta \quad (3), (4)$$

— соответственно доли возбужденных на уровень v молекул и атомов, исчезающих на поверхности стенок канала, от общего числа частиц, падающих на поверхность [6–7, 10–11]; $w_v(T)$ и $w_H(T)$ — вероятности прилипания возбужденной на уровень v молекулы H_2 [5] и атома Н к поверхности Cu(111) при температуре T газа в канале; $\sigma_H \cong 1.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ — плотность сорбционных центров на поверхности Cu(111) [12]; $\sigma_{ER}^{(eff)} \cong 5 \text{ \AA}^2$ — эффективное сечение поверхностной рекомбинации по механизму Илей–Райдила (И–Р) [6,7]. Считалось, что при $T \cong 300 \text{ K}$ $w_H \cong 1$ (ср. с [13]). Используемое значение $\sigma_{ER}^{(eff)}$ — результат обработки экспериментальных данных [12], выполненной в [7]. При указанных значениях w_H и $\sigma_{ER}^{(eff)}$, $\gamma_H(\Theta) \sim 1$ и $\tau_H \cong L^2/\pi^2 D_{12}$, т. е. τ_H практически не зависит от $\gamma_H(\Theta)$ и w_H .

Согласно [5], w_v и $1/\tau_v$ отличны от нуля лишь для $v \geq 5$. В противоположность этому десорбция со стенок колебательно возбужденных молекул H_2 как по механизму И–Р [6], так и по механизму Ленгмюра–Хиншельвуда (Л–Х) [8] происходит в диапазоне колебательных чисел $1 \leq v \leq 4$ (при десорбции по Л–Х КФР определяется из принципа детального равновесия). Вследствие сравнительно больших заселенностей N_v и частых переходов на нижних уровнях $v \leq 4$ десорбция колебательно-возбужденных молекул со стенок мало влияет на КФР в канале. Это влияние учитывалось приближенно в предположении, что

десорбирующиеся молекулы равномерно распределяются по ширине L канала. Степень покрытия Θ определялась из уравнения

$$\left[2 \sum_v N_v / \tau_v(\Theta) + N_H / \tau_H \right] L = 2L \cdot (N_H / \tau_H) \cdot \sigma_{ER}^{(eff)} \sigma_H \Theta / \gamma_H(\Theta) + 2\delta_{LH} \Theta^2. \quad (5)$$

Левая часть (5) — это количество атомов H , адсорбирующихся в единицу времени на стенках в расчете на единицу длины канала. Правая часть (5) — удвоенное количество молекул H_2 , десорбирующихся с обеих стенок канала по механизмам И-Р и Л-Х. При определении константы δ_{LH} скорости десорбции по Л-Х использованы экспериментальные данные [8].

3. На рис. 1 изображены КФР $f_v^{(0)}$ молекул H_2 в разряде, т.е. на входе в канал (кривые 1–3), и соответствующие КФР f_v' на выходе из канала (кривые 1'–3'). Через $N_{H_2}^{(0)}$, $N_H^{(0)}$, $N_{Cs}^{(0)}$, T_0 и j_s обозначены концентрации H_2 , H , полная концентрация Cs , температура газа в разряде и плотность тока эмиссии. Кривым 1–3 соответствуют разные напряжения $U = \varphi_1 - \varphi_2$ на разряде и соответственно разные величины электронной температуры T_e и средней колебательной энергии $\langle E_v^{(0)} \rangle$ молекул H_2 [1]. Длина h канала выбрана примерно оптимальной для наибольшего увеличения константы ДП $\langle K_{DA} \rangle$. Существенно, что $h \gg V \bar{\tau}_v$, где $\bar{\tau}_v$ — характерное время колебательного девозбуждения уровней, а V — гидродинамическая скорость в канале. Поэтому система уравнений (4) в [1], из которой находятся N_v , содержит малые параметры перед производными. Это приводит к тому, что f_v' не зависит от начальной КФР $f_v^{(0)}$, а определяется только колебательной энергией $\langle E_v^{(0)} \rangle$ на входе в канал (см. [14]). Чтобы показать это, на рис. 1 приведен результат расчета, в котором начальная КФР $f_v^{(0)}$ заменена на обрезанное распределение Больцмана для $0 \leq v \leq 4$ (прямая 1B) с той же колебательной энергией $\langle E_v^{(0)} \rangle$, что и $f_v^{(0)}$ (кривая 1). Получающееся при этом на выходе канала колебательное распределение (кривая 1'B) практически совпадает с точной расчетной кривой 1'.

На рис. 2 приведены константы ДП $\langle K_{DA}^{(0)} \rangle = \sum_v f_v^{(0)} K_v(T_e')$ (кривые 1–3), соответствующие исходной КФР $f_v^{(0)}$, и константы $\langle K'_{DA} \rangle$

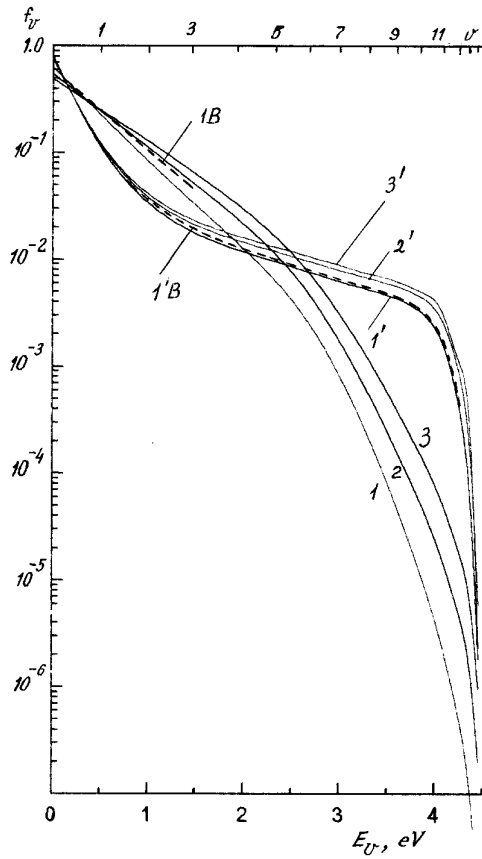


Рис. 1. Колебательные функции распределения молекул H_2 на входе в канал $f_v^{(0)}$ (1–3) и на выходе из канала $f_v'(I' - 3')$. $1B$ и $1'B$ — распределение Больцмана на входе в канал и соответствующее ему колебательное распределение на выходе из канала. $L = 0.3$ см, $h = 3$ см, $T = 0.03$ эВ. Параметры разряда: $N_{\text{H}_2}^{(0)} = 10^{16}$ см $^{-3}$, $N_{\text{Cs}}^{(0)} = 10^{14}$ см $^{-3}$, $T_0 = 0.06$ эВ, $j_s = 10$ А/см 2 . 1 — $T_e = 0.53$ эВ, $\langle E_v^{(0)} \rangle = 0.303$ эВ, $n_e = 5.8 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$, $\varphi_1 = 3.01$ В, $\varphi_2 = 1.09$ В. $N_{\text{H}}^{(0)} = 4.0 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$. 2 — $T_e = 0.75$ эВ, $\langle E_v^{(0)} \rangle = 0.411$ эВ, $n_e = 7.25 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$, $\varphi_1 = 6.13$ В, $\varphi_2 = 2.04$ В. $N_{\text{H}}^{(0)} = 1.85 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$. 3 — $T_e = 1.0$ эВ, $\langle E_v^{(0)} \rangle = 0.496$ эВ, $n_e = 8.8 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$, $\varphi_1 = 8.96$ В, $\varphi_2 = 2.91$ В. $N_{\text{H}}^{(0)} = 3.43 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$.

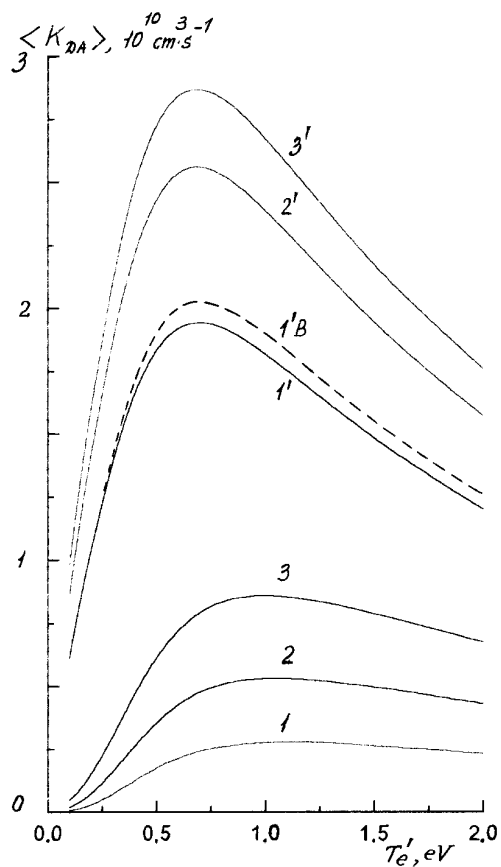


Рис. 2. Зависимость констант скорости диссоциативного прилипания от температуры T_e' электронов в камере: 1-3 — $\langle K_{DA}^{(0)} \rangle$; 1'-3' — $\langle K'_{DA} \rangle$; 1'B — значение $\langle K'_{DA} \rangle$ на выходе из канала, соответствующее начальному распределению Больцмана 1B на рис. 1. Параметры разряда те же, что на рис. 1.

на выходе из канала (кривые 1'-3'). Видно, что $\langle K'_{DA} \rangle$ существенно превышает $\langle K_{DA}^{(0)} \rangle$. Учет конечной величины Θ приводит к тому, что отношение $\langle K'_{DA} \rangle / \langle K_{DA}^{(0)} \rangle$ заметно превышает соответствующую величину,

найденную в [1]. Согласно сказанному выше, f'_ν и $\langle K'_{DA} \rangle$ зависят только от $\langle E_\nu^{(0)} \rangle$. Это существенно, так как ввиду отсутствия надежных данных о константах переходов между уровнями для больших ν , заселенности $N_\nu^{(0)}$ верхних уровней H_2 в разряде могут определяться со значительной погрешностью. В то же время колебательная энергия $\langle E_\nu^{(0)} \rangle$, сосредоточенная на нижних уровнях, определяется достаточно надежно. Чтобы оценить зависимость результатов от расчетных констант, нами были использованы константы ν - t обмена с атомами H из [15] (в отличие от предыдущих расчетов, где использовались данные [16]). Это привело к существенному увеличению $N_\nu^{(0)}$ для больших ν , но почти не отразилось не только на $\langle E_\nu^{(0)} \rangle$ и $\langle K'_{DA} \rangle$, но и на $\langle K_{DA}^{(0)} \rangle$ (при вычислении $\langle K_{DA}^{(0)} \rangle$ существенны лишь значения $f_\nu^{(0)}$ при $\nu \leq 7-8$).

Таким образом, показана возможность существенного увеличения константы ДП $\langle K_{DA} \rangle$ при соответствующей организации течения колебательно возбужденного водорода в канале.

Авторы благодарят С.М. Школьника за полезное обсуждение.

Работа выполнена при поддержке гранта INTAS № 94-316.

Список литературы

- [1] Бакшт Ф.Г., Иванов В.Г. // ЖТФ. 1998. Т. 68. В. 10. С. 10-19.
- [2] Wadehra J.M. // Phys. Rev. A. 1984. V. 29. N 1. P. 106-110.
- [3] Skinner D.A., Brunetau A.M., Berlemont P., Courteille C., Leroy R., Bacal M. // Phys. Rev. E. 1993. V. 48. N 3. P. 2122-2132.
- [4] Baksht F.G., Djuzhev G.A., Elizarov L.I., Ivanov V.G., Kostin A.A., Shkolnik S.M. // Plasma Sources. Sci. Technol. 1994. V. 3. N 2. P. 88-98.
- [5] Cacciatore M., Billing G.D. // Surf. Sci. 1990. V. 232. N 1/2. P. 35-50.
- [6] Persson M., Jackson B. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. N 2. P. 1078-1093.
- [7] Jackson B., Persson M. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. N 14. P. 6257-6269.
- [8] Anger G., Winkler A., Rendulic K.D. // Surf. Sci. 1989. V. 220. N 1. P. 1-17.
- [9] Ионих Ю.З. // О и С. 1981. Т. 51. В. 1. С. 76-83.
- [10] Pick M.A., Sonnenberg K. // J. Nuclear Materials. 1985. V. 131. P. 208-220.
- [11] Andrew P.L., Haasz A.A. // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. N 7. P. 2749-2757.
- [12] Rettner C.T. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. N 2. P. 383-386.
- [13] Bischler U., Sandl P., Bertel E. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. N 23. P. 3603-3606.

- [14] Бакиит Ф.Г., Дюжесв Г.А., Елизаров Л.И., Иванов В.Г., Никитин А.Г., Школьник С.М. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 22. С. 39–43.
- [15] Garcia E., Lagana A. // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 123. N 5. P. 365–370; J. Phys. Chem. 1986. V. 90. N 6. P. 987–989.
- [16] Schatz G.C. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 94. N 2. P. 183–187.