

04;07;12

Источник ультрафиолетового излучения на парах воды

© А.А. Генерал,¹ С.В. Автаева²

¹ Институт электронной физики НАН Украины,
88017 Ужгород, Украина
e-mail: heneral-andrij@rambler.ru

² Киргизско-Российский славянский университет,
720021 Бишкек, Кыргызстан
e-mail: s_avtaeva@krsu.edu.kg

(Поступило в Редакцию 6 августа 2009 г.)

Представлены результаты исследования емкостного разряда на парах воды. Разряд является эффективным экологически чистым источником УФ-излучения гидроксила $\text{OH} (A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi\text{-переход})$ в диапазоне длин волн 280–330 нм. Показано, что при $E/N < 210 \text{ Td}$ сильное влияние на характеристики разряда оказывает диссоциативное прилипание электронов, при $E/N > 210 \text{ Td}$ ионизация превалирует над прилипанием. Скорость образования возбужденных радикалов $\text{OH}^*(A^2\Sigma^+)$ в разряде в парах воды существенно выше скорости образования излучающих состояний атомов водорода и кислорода. С ростом E/N отношение интенсивности полос радикала OH к интенсивности атомных линий водорода серии Бальмера уменьшается. Согласно оценкам, оптимальные для возбуждения полос радикала OH значения E/N составляют $\sim 250\text{--}400 \text{ Td}$.

Введение

В последнее время возрастает интерес к источникам ультрафиолетового (УФ) излучения в диапазоне длин волн 200–400 нм. Например, спонтанное излучение ХеСl-эксилампы с максимумом излучения на $\lambda = 308 \text{ nm}$ и лазерное излучение N_2 -лазера на $\lambda = 337.1 \text{ nm}$ используются для лечения кожных заболеваний [1,2]. Предприняты первые удачные попытки применения низкоинтенсивного N_2 -лазера при лечении туберкулезной хронической лимфаденопатии [3]. Это стало стимулом для исследования излучательных характеристик плазмы разного типа электрических разрядов и создания новых источников спонтанного излучения, в частности, эксимерно-галогенных ламп, которые являются экологически безопаснее, нежели ртутьсодержащие лампы. На данном этапе создано немало образцов эксиламп, в основном на двойных газовых смесях, в которых излучают эксимерные молекулы галогенидов инертных газов. Тем не менее задача поиска оптимального химического состава экологически безопасных рабочих смесей и способов их накачки для получения максимальных КПД и мощности излучения продолжает оставаться актуальной. В работах [1–5] проводились исследования с использованием разных разрядов и способов накачки в основном и использованием инертных газов с молекулами OH при давлении порядка 1–40 кПа. Поскольку гидроксил OH является химически активной частицей, которая в разрядах с присутствием электродов в газоразрядной зоне вступает в химические реакции с материалом электродов, ресурс работы такого источника излучения снижается вследствие эрозии электродов.

В связи с этим нами проведены исследования источника излучения на парах воды с использованием безэлектродного емкостного разряда (ЕР) низкого дав-

ления. В лампах с использованием ЕР исключен контакт между электродами и рабочей смесью, что позволяет надеяться на большой ресурс работы такого источника УФ-излучения. Параметр E/N изменяется от 2 до 500 Td ($1 \text{ Td} = 1 \cdot 10^{-21} \text{ V} \cdot \text{m}^2$), где E — напряженность электрического поля, N — концентрация молекул водяного пара.

1. Техника эксперимента

Источник излучения создан на основе вакуумно-плотной газоразрядной трубки (ГРТ) из плавленого кварца с внутренним диаметром 12 мм и длиной промежутка между электродами 20 см. ГРТ работала в режиме непрерывной откачки. Остаточное давление составляло 5–7 Па. Дистиллированная вода находилась в отдельном отростке, присоединенном к ГРТ. Давление паров воды составляло 150 Па. Электроды для возбуждения ЕР были изготовлены из танталовой фольги шириной 6 см и размещались на внешней поверхности газоразрядной трубки. Вывод излучения осуществлялся через кварцевые окна, пропускавшие порядка 75% излучения на длине волны 200 нм.

Для возбуждения ЕР использовался генератор с резонансным перезарядом накопительной емкости 1650 pF (или 680 pF) и тиратроном ТГИ1-2000/35 в качестве коммутатора. Частота повторения импульсов составляла 2–10 kHz, напряжение на выпрямителе — 2–4 кВ. Для регистрации спектральных характеристик лампы использовались монохроматом MS 7504i и фотоумножитель PMT R928. Основные узлы экспериментальной установки для исследования спектральных и энергетических характеристик разряда представлены на рис. 1.

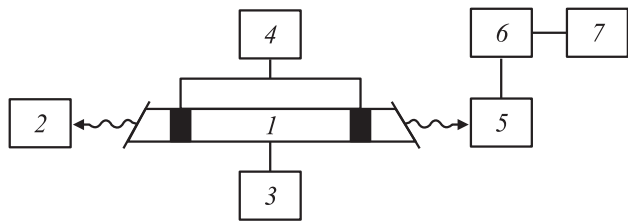


Рис. 1. Экспериментальная установка для исследования характеристик емкостного разряда в парах воды: 1 — газоразрядная трубка; 2 — фотоприемник; 3 — система откачки и напуска газа; 4 — источник питания; 5 — монохроматор; 6 — фотоэлектронный умножитель; 7 — осциллограф.

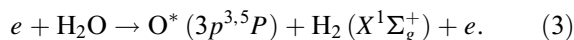
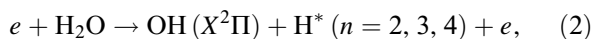
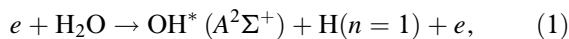
2. Результаты и обсуждение

В спектре излучения ЕР на парах воды наблюдаются интенсивные полосы гидроксила $\text{OH}(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi\text{-переход})$ в области 280–330 nm и линии атомарного водорода серии Бальмера (H_α и H_β с максимумами на 656.3 и 486.1 nm соответственно). В области 390–550 nm наблюдалась широкая полоса излучения, которую, вероятно, можно отнести к излучению молекул $\text{H}_2\text{O}(\tilde{C} \rightarrow \tilde{H}\text{-переход})$ [6], излучение разряда в области 540–588 nm, возможно, принадлежит молекулярному водороду H_2 .

На рис. 2 приведен участок спектра ЕР в диапазоне длин волн от 250 до 350 nm, наблюдаемый при давлении паров воды 150 Pa, частоте повторения импульсов 5 kHz и напряжении на выпрямителе 3 kV.

Увеличение накопительной емкости с 680 до 1650 pF приводит к возрастанию интенсивности излучения полос радикала OH^* в области 280–330 nm примерно в 1.5 раза. При увеличении частоты повторения импульсов от 2 до 10 kHz интенсивность излучения возрастала по линейному закону. Для ЕР на парах воды в УФ-области спектра была достигнута максимальная средняя мощность излучения 45 mW с излучающей поверхностью площадью $\sim 90 \text{ cm}^2$.

С целью повышения эффективности излучения созданного источника излучения на полосах радикала OH^* были рассчитаны константы скорости возбуждения излучающих состояний $\text{OH}^*(A^2\Sigma^+)$, $\text{H}^*(n = 2, 3, 4)$, $\text{O}^*(3p^3P, 3p^5P)$ в зависимости от величины приведенного электрического поля E/N . В разрядах в парах воды возбужденные состояния $\text{OH}^*(A^2\Sigma^+)$, $\text{H}^*(n = 2, 3, 4)$, $\text{O}^*(3p^3P, 3p^5P)$ образуются преимущественно в процессах диссоциативного возбуждения при столкновении электронов с молекулами воды [7]:



Константы скорости (1)–(3) рассчитывались усреднением сечений соответствующих реакций по функции распределения энергии электронов (ФРЭЭ). Для расчета ФРЭЭ в парах воды использовалась программа

BOLSIG+ [8], сечения элементарных процессов столкновений электронов с молекулами воды взяты из [7,9]. Вид ФРЭЭ в разряде в парах воды в зависимости от E/N приведен на рис. 3.

На рис. 4 представлены константы скорости диссоциативного возбуждения (1)–(3) для состояний радикала $\text{OH}^*(A^2\Sigma^+)$ и атомов $\text{H}^*(n = 2, 3, 4)$ и $\text{O}^*(3p^3P, 3p^5P)$. Из рисунка видно, что в диапазоне изменения E/N от 200 до 1000 Td константа скорости возбуждения состояния $\text{OH}^*(A^2\Sigma^+)$ на $\sim 1\text{--}2$ порядка превышает константы скорости возбуждения состояний $\text{H}^*(n = 2, 3)$ и на $\sim 2\text{--}3$ порядка — константы скорости возбуждения состояний $\text{H}^*(n = 4)$ и $\text{O}^*(3p^3P, 3p^5P)$. С ростом E/N константы скорости диссоциативного возбуждения всех шести состояний увеличиваются, что обусловлено ростом средней энергии электронов (рис. 5). Константа скорости реакции (1) с ростом E/N до ~ 250 Td быстро увеличивается, при дальнейшем увеличении E/N темп ее роста заметно

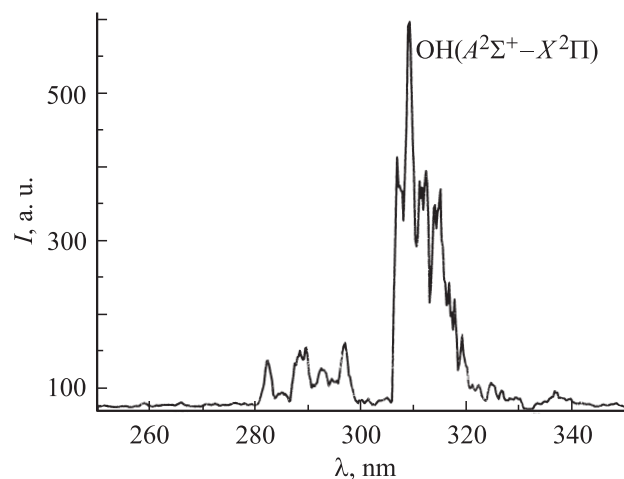


Рис. 2. Спектр излучения емкостного разряда в парах воды при давлении 150 Pa, частоте 5 kHz и токе 0.09 A.

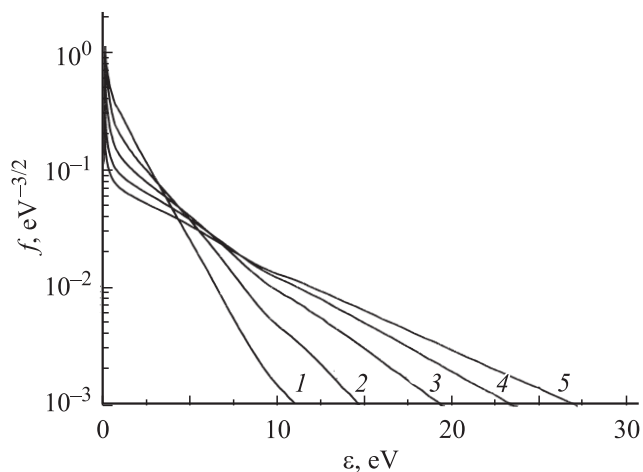


Рис. 3. Вид ФРЭЭ в разряде в парах воды в зависимости от E/N : 1 — 150, 2 — 200, 3 — 300, 4 — 400 и 5 — 500 Td.

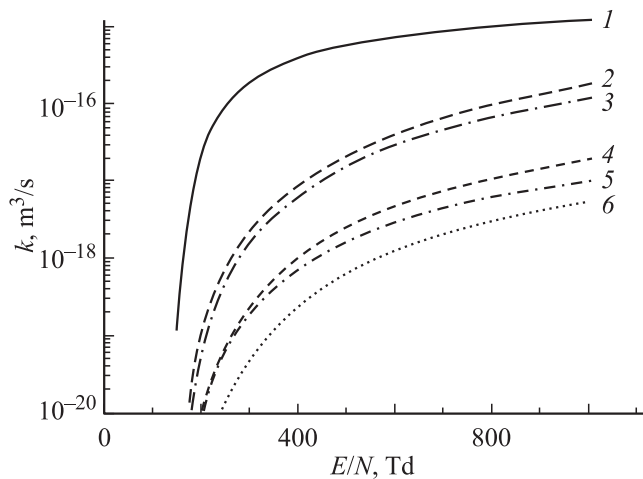


Рис. 4. Константы скорости диссоциативного возбуждения радикалов OH и атомов H и O при столкновениях электронов с молекулами воды в зависимости от E/N : 1 — $\text{OH} (A^2\Sigma^+)$, 2 — $\text{H} (n=2)$, 3 — $\text{H} (n=3)$, 4 — $\text{H} (n=4)$, 5 — $\text{O}^* (3p^3P)$, 6 — $\text{O}^* (3p^5P)$.

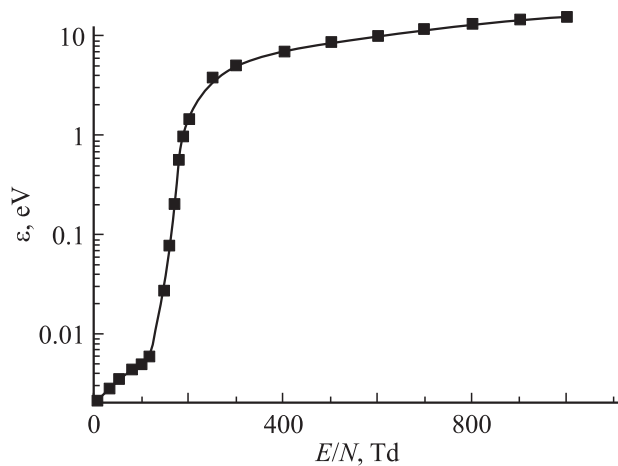


Рис. 5. Средняя энергия электронов в разряде в парах воды в зависимости от E/N .

снижается. Следует ожидать, что при $E/N > 250 \text{ Td}$ увеличение напряжения импульсов, подаваемых на электроды EP , будет менее эффективным. С ростом E/N интенсивность линий водорода серии Бальмера будет увеличиваться быстрее по сравнению с ростом интенсивности полос радикала OH^* .

На рис. 6 показаны суммарные константы скорости ионизации с образованием положительных ионов пяти видов (H_2O^+ , H^+ , OH^+ , O^+ , H_2^+) и диссоциативного прилипания электронов с образованием отрицательных ионов трех видов (H^- , O^- , OH^-) при столкновении электронов с молекулами воды. Как видно из рисунка, при $E/N < 210 \text{ Td}$ суммарные константы скорости образования положительных и отрицательных ионов близки. При $E/N \geq 210 \text{ Td}$ суммарная константа скорости ионизации превышает суммарную константу скорости диссо-

циативного прилипания электронов, разрыв между константами быстро увеличивается с ростом E/N . Следовательно, в плазме паров воды при $E/N < 210 \text{ Td}$ значения концентрации положительных и отрицательных ионов должны быть близки, а концентрация электронов — низкой, соответственно низкой будет и проводимость плазмы.

При $E/N \geq 210 \text{ Td}$ плазма становится электроположительной и ее проводимость быстро растет с ростом E/N . Таким образом, приведенное электрическое поле $\sim 210 \text{ Td}$ является критическим для разряда в парах воды, режим горения разряда должен резко меняться. Экспериментальная регистрация этого эффекта представляет определенные трудности, поскольку электрическое поле в разряде неоднородно. Как видно из рис. 4, средняя энергия электронов при $E/N < 160 \text{ Td}$ не превышает 0.1 eV .

Низкая средняя энергия электронов связана с эффективной потерей энергии медленными электронами на возбуждение нижних вращательных энергетических уровней молекул воды (сечение для перехода $J' = 0 \rightarrow J'' = 1 \sim 0.22 \cdot 10^{-12} - 0.63 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$ в диапазоне энергий электронов $0.01 - 0.1 \text{ eV}$ [7]; здесь J — вращательное квантовое число). В диапазоне $E/N < 210 \text{ Td}$ — это основной канал потерь энергии электронами. Начиная с ~ 250 и до $\sim 500 \text{ Td}$ основными каналами потерь энергии электронами являются возбуждение электронных состояний молекул воды и их диссоциация. При $E/N > 250 \text{ Td}$ потери энергии электронов на упругие столкновения с молекулами воды, вращательное, колебательное и электронное возбуждение молекул воды, прилипание электронов и на диссоциативное возбуждение радикалов OH^* с ростом E/N уменьшаются, потери энергии электронов на ионизацию и диссоциативное возбуждение атомов H^* и O^* увеличиваются.

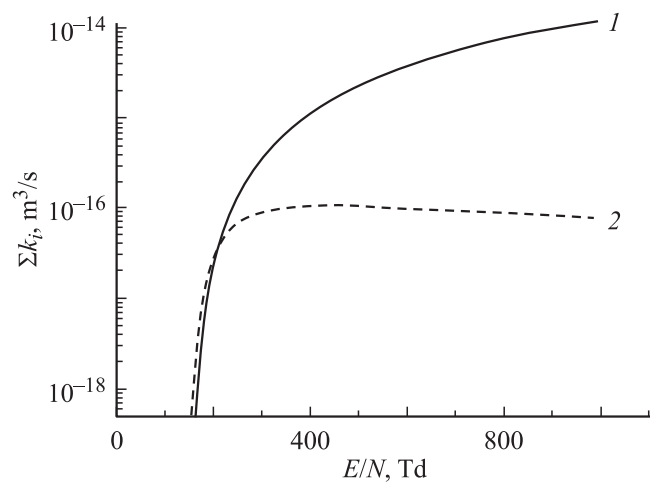


Рис. 6. Суммарные константы скорости образования положительных и отрицательных ионов в разряде в парах воды в зависимости от E/N : 1 — ионизация, 2 — диссоциативное прилипание.

Считая диссоциативное возбуждение единственным каналом образования излучающих частиц и предполагая их радиационный распад (при давлении паров воды 150 Па это предположение выполняется), используя уравнения баланса для числа излучающих частиц и соотношения для интенсивности атомарных линий и молекулярных полос, нетрудно получить оценки для отношения интегральной интенсивности полос $\text{OH} (A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$ к интенсивности линии H_α и интенсивностей линий H_α и H_β в зависимости от E/N :

$$\frac{I_{\text{OH}}}{I_{\text{H}\alpha}} = \frac{\lambda_{\text{H}\alpha}}{\lambda_{\text{OH}}} \cdot \frac{k_{\text{OH}}(E/N)}{k_{\text{H}(n=3)}(E/N)A_{\text{H}\alpha}\tau_{\text{H}(n=3)}}, \quad (4)$$

$$\frac{I_{\text{H}\alpha}}{I_{\text{OH}}} = \frac{\lambda_{\text{H}\beta}k_{\text{H}(n=3)}(E/N) \cdot \tau_{\text{H}(n=3)}A_{\text{H}\alpha}}{\lambda_{\text{H}\alpha}k_{\text{H}(n=4)}(E/N) \cdot \tau_{\text{H}(n=4)}A_{\text{H}\beta}}. \quad (5)$$

Здесь I_{OH} — интегральная интенсивность полос $\text{OH}^* (A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$, $I_{\text{H}\alpha}$, $I_{\text{H}\beta}$ — интенсивность атомарных линий H_α и H_β , $k_k(E/N)$ — константа диссоциативного возбуждения, τ_k — время жизни излучающих состояний, λ_{km} — длина волн и A_{km} — вероятность соответствующих переходов. Поскольку состояние $\text{OH}^* (A^2\Sigma)$ распадается только в одно состояние $\text{OH}^* (X^2\Pi)$, произведение вероятности перехода $\text{OH}^* (A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$ на время жизни состояния $\text{OH}^* (A^2\Sigma)$ равно единице. При расчетах использовались вероятность переходов и время жизни энергетических уровней атомов водорода из [10].

Рассчитанные согласно [5] отношения $I_{\text{H}\alpha}/I_{\text{H}\beta}$ слабо зависят от E/N и близки к наблюдаемым экспериментально. Рассчитанные согласно (4) значения $I_{\text{OH}}/I_{\text{H}\alpha}$ превышают оценки, полученные на основе экспериментальных измерений интенсивности полос $\text{OH}^* (A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$ и линии H_α . Расчеты показывают, что с ростом E/N отношение значений интенсивности $I_{\text{OH}}/I_{\text{H}\alpha}$ быстро уменьшается, т.е. все больше энергии электронов расходуется на диссоциативное возбуждение атомов водорода и меньше — на возбуждение радикалов OH^* .

Вследствие больших значений сечений вращательного возбуждения молекул воды и прилипания к молекулам воды при $E/N < 150 \text{ Td}$ энергия и концентрация электронов малы для эффективного возбуждения полос OH^* . Пороговая энергия диссоциативного возбуждения $\text{OH}^* (A^2\Sigma)$ составляет 9.15 eV [7]. Как видно из рис. 3, с ростом E/N доля электронов, обладающих энергией, большей 9.15 eV, быстро увеличивается. Одновременно увеличивается доля электронов, способных при столкновении с молекулами водяного пара инициировать неупругие процессы с более высокими пороговыми энергиями, такие как ионизация и диссоциативное возбуждение излучающих состояний $\text{H}^* (n = 2, 3, 4)$ и $\text{O}^* (3p^3P, 3p^5P)$. По оценкам, оптимальные для возбуждения полос $\text{OH}^* (A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$ в разрядах в парах воды значения E/N составляют $\sim 250\text{--}400 \text{ Td}$. Данный вывод основан на том, что рост константы скорости диссоциативного возбуждения $\text{OH}^* (A^2\Sigma)$ при $E/N > 250\text{--}400 \text{ Td}$ резко замедляется, потери энергии

электронами на возбуждение $\text{OH}^* (A^2\Sigma)$ достигают максимума при $E/N \sim 300 \text{ Td}$ и при дальнейшем увеличении E/N уменьшаются, отношение значений интенсивности $I_{\text{OH}}/I_{\text{H}\alpha}$ быстро падает с ростом E/N .

Заключение

Представлены результаты исследования емкостного разряда на парах воды. В спектре излучения наблюдаются интенсивные полосы гидроксила $\text{OH} (A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$ -переход в области 280–330 nm. Возбужденные радикалы $\text{OH}^* (A^2\Sigma^+)$ в разряде в парах воды образуются в процессе диссоциативного возбуждения при столкновениях электронов с молекулами водяного пара, скорость образования радикалов $\text{OH}^* (A^2\Sigma^+)$ в разряде в парах воды существенно выше скорости образования излучающих состояний атомов водорода и кислорода. Согласно оценкам, оптимальные для возбуждения полос радикала OH значения приведенной напряженности электрического поля E/N составляют $\sim 250\text{--}400 \text{ Td}$. Плазма паров воды является перспективной, экологически чистой и недорогой рабочей средой для ламп, излучающих в спектральном диапазоне 200–350 nm.

Список литературы

- [1] Dmitruck V.S., Sosnin E.A., Obgol'tz I.A. // Proc. SPIE. 2006. Vol. 6263. P. 316–321.
- [2] Zimmer J.P. US Patent Appl. 20080172046. 08–06. 2007.
- [3] Bajpai A., Bhargova S., Gupta P.K., Kumar J.N. // Indian J. of Tuberculosis. 2006. Vol. 53. P. 229–231.
- [4] Вуль А.Я., Кидалов С.В., Миленин В.М. и др. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 1. С. 10–16.
- [5] Шуаибов А.К., Генерал А.А., Кельман В.А., Шевера И.В. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 14. С. 6–11.
- [6] Engel V., Meijer G., Bath A. et al. // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 87. P. 4310–4314.
- [7] Itikawa Y. and Mason N. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. Vol. 34. N 1. P. 1–22.
- [8] Hagelaar G.J.M. and Pytchford L.C. // Plasma Sources Sci. Technol. 2005. Vol. 14. P. 722–733.
- [9] Gorfinkiel J.D., Morgan L.A. and Tennyson J. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2002. Vol. 35. P. 543–555.
- [10] Груздев П.Ф. Вероятности переходов и радиационные времена жизни уровней атомов и ионов. М.: Энергоатомиздат, 1990. 220 с.