

УДК 533.9.082.76:541.124

ВЛИЯНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ НА ЗОНДОВЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНОМ ПОТЕНЦИАЛЕ В ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩЕЙ ПЛАЗМЕ

АРАВИН Г. С., ВЛАСОВ П. А., КАРАСЕВИЧ Ю. К.,
МАКОЛКИН Е. В., ПАНКРАТЬЕВА И. Л., ПОЛЯНСКИЙ В. А.

Зондовые измерения в химически реагирующей плазме позволяют получить информацию о некоторых параметрах среды, например об эффективной скорости ионизации [1, 2]. При атмосферном давлении в низкотемпературной плазме, содержащей электроотрицательные компоненты с заметным сродством к электрону (порядка или больше 1,5 эВ), могут возникать значительные концентрации отрицательных ионов. Влияние отрицательных ионов на вольт-амперную характеристику зонда (ВАХ) в случае, когда в плазме химические реакции считаются замороженными, исследовалось в [3, 4]. В данной работе получена ВАХ при отрицательных потенциалах зонда с учетом реакций ионизации и прилипания электронов для условий, когда характерные длины этих реакций порядка характерного размера возмущенной зондом области.

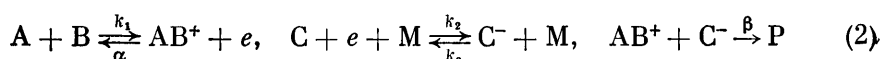
Образование заряженных частиц в многокомпонентной смеси молекулярных газов в диапазоне температур 1500–3000 К и давлении порядка атмосферного при отсутствии внешних электрических полей может происходить за счет различных процессов. Основными из них являются: термическая ионизация $A+M \rightleftharpoons A^++e+M$, ассоциативная ионизация $A+B \rightleftharpoons AB^++e$, которая может сопровождаться рядом промежуточных стадий с быстрыми процессами перезарядки; реакции прилипания электронов $C+e+M \rightleftharpoons C^-+M$, $CD+e \rightleftharpoons C^-+D$; ион-ионная рекомбинация $AB^++C^- \rightarrow$ нейтральные продукты. Все эти реакции могут приводить к образованию в плазме ионов многих сортов. При решении задачи о зонде можно использовать модели, описывающие среду с различной степенью подробности, записывая, например, уравнения для каждого сорта ионов. При этом уравнения будут содержать большой набор констант скоростей реакций, достоверные сведения о которых зачастую отсутствуют. Не всегда также бывает ясен механизм протекания химических процессов и, следовательно, ионный состав среды. Отметим, однако, что кинетическое моделирование ряда конкретных многокомпонентных газовых смесей с учетом перечисленных выше процессов показывает, что, как правило, вся совокупность различных реакций ионизации, перезарядки и прилипания электронов приводит в конечном итоге к образованию в среде преобладающих сортов ионов.

Ниже используется модель плазмы, содержащей по одному сорту положительных и отрицательных ионов с эффективными плотностями n_+ , n_- , электроны с плотностью n_e и нейтральные частицы. Для такой модели перечисленные выше процессы можно описать при помощи пяти эффективных параметров, так что скорости образования электронов ω_e , положительных ω_+ и отрицательных ω_- ионов запишутся в виде

$$\begin{aligned}\omega_e &= w + \gamma n_- - \alpha n_+ n_e - \chi n_e \\ \omega_+ &= w - \alpha n_+ n_e - \beta n_+ n_- \\ \omega_- &= \chi n_e - \gamma n_- - \beta n_+ n_-\end{aligned}\tag{1}$$

Здесь w — эффективная скорость образования электронов и положительных ионов в процессах термической и ассоциативной ионизации, α — коэффициент электрон-ионной рекомбинации, κ — частота прилипания электронов к электроотрицательным компонентам, γ — частота отлипания электронов, β — коэффициент ион-ионной рекомбинации. Использование такой модели эквивалентно предположению о том, что либо в смеси имеются преобладающие сорта положительных и отрицательных ионов и тогда все эффективные параметры относятся к этим сортам, либо кинетические и транспортные свойства образовавшихся положительно и, соответственно, отрицательно заряженных ионов одного порядка. В соотношениях (1) эффективные параметры w , γ , κ зависят от концентраций n_M нейтральных компонент. Предполагается, что зонд не вносит возмущений в распределения этих величин.

Значения эффективных параметров, входящих в (1), можно получить из анализа результатов кинетического моделирования ионно-молекулярных процессов в конкретных смесях. Далее, для того чтобы иметь аналитические выражения для эффективных параметров, входящих в (1), будем рассматривать следующую конкретную систему реакций:



Здесь k_i — константы скоростей прямых и обратных реакций, P — нейтральные продукты ион-ионной рекомбинации.

Эта система позволяет установить основные особенности работы зонда в реагирующих смесях с отрицательными ионами.

Уравнения, описывающие распределения плотностей заряженных частиц и электрического потенциала φ в окрестности цилиндрического зонда в приближении сплошной среды, представим в безразмерном виде

$$\frac{\delta_s}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} r^* j_s^* = \omega_s, \quad s = e, +, - \quad (3)$$

$$\frac{\epsilon}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} r^* \frac{\partial \varphi}{\partial r^*} = n_e^* + n_-^* - n_+^*$$

$$j_s^* = -\frac{\partial n_s^*}{\partial r^*} - \text{sign}(e_s) n_s^* \frac{\partial \varphi}{\partial r^*} \quad j^* = j_+^* - \frac{\delta_-}{\delta_+} j_-^* - \frac{\delta_e}{\delta_+} j_e^*$$

$$\omega_e^* = 1 + \gamma \tau n_-^* - n_e^* n_+^* - \kappa \tau n_e^* \quad \omega_+^* = 1 - n_e^* n_+^* - \frac{\beta}{\alpha} n_+^* n_-^* \quad (4)$$

$$\omega_-^* = \kappa \tau n_e^* - \gamma \tau n_-^* - \frac{\beta}{\alpha} n_+^* n_-^* \quad \kappa = k_2 n_M n_C, \quad \gamma = k_3 n_M$$

$$\epsilon = \frac{kT}{4\pi e^2 n_0 R^2}, \quad \delta_s = \frac{kT b_s \tau}{e R^2}, \quad s = e, +, - \quad (5)$$

$$r^* = \frac{r}{R}, \quad t^* = \frac{t}{\tau}, \quad n_s^* = \frac{n_s}{n_0}, \quad \varphi^* = \frac{e\varphi}{kT}$$

$$f_s^* = \frac{j_s^*}{j_{ds}^*}, \quad j^* = \frac{j}{j_{d+}}, \quad \tau = \frac{1}{(\alpha w)^{1/2}}, \quad n_0 = \left(\frac{w}{\alpha}\right)^{1/2}, \quad j_{ds}^* = \frac{kT b_s n_0}{R}, \quad s = e, +, - \quad (6)$$

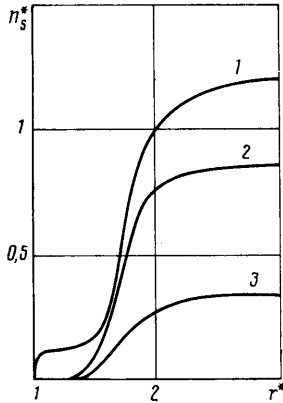
Здесь R — радиус зонда, b_s — коэффициент подвижности s — компоненты, T — температура, k — постоянная Больцмана, e_s — заряд частиц s — сорта, e — заряд протона, j_s^* , j^* — плотности токов компонент и суммарного тока, n_M, n_C — плотности нейтральных частиц, участвующих в реакциях (2). Считается, что $n_M, n_C = \text{const}$. При записи уравнений неравности компонент пренебрегается конвективным переносом тока на зонд. Параметры

δ_s имеют смысл отношения характерного времени развития химического процесса τ к характерному времени диффузии заряженных частиц $\tau_{ds}=R^2/D_s$, где $D_s=kTb_s/e$ — коэффициент диффузии компоненты s . Параметр ϵ в уравнении Пуассона представляет собой отношение квадрата характерной дебаевской длины $r_d^2=kT/4\pi e^2 n_0$ к квадрату радиуса зонда.

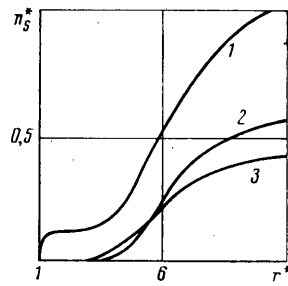
Граничные условия для уравнений (3) берутся в виде

$$r^*=1, \quad n_s^*=0, \quad \varphi^*=\varphi_p^*, \quad s=e, +, - \quad r^*=r_m^*, \quad \varphi^*=0, \quad \frac{\partial n_s^*}{\partial r^*}=0 \quad (r_m^* \gg 1) \quad (7)$$

Задача (3), (7) решалась численно на основе метода, развитого в [5]. Основные допущения, сделанные при постановке задачи, а также особенности решения краевой задачи для системы получающихся разностных



Фиг. 1



Фиг. 2

уравнений описаны в [1, 5]. Значение r_m^* в (7) выбиралось так, чтобы дальнейшее увеличение r_m^* не изменяло (при заданной точности) решение.

Распределения концентраций заряженных частиц в окрестности зонда для двух различных соотношений между равновесными значениями n_e и n_- представлены на фиг. 1, 2 (1 — n_+^* , 2 — n_-^* , 3 — n_e^*). Расчеты приведены для следующих значений параметров: $\epsilon=3,7 \cdot 10^{-4}$, $\delta_+=\delta_-=6,7 \cdot 10^{-2}$, $\delta_e=67$, при этом $w=10^{17} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, $\alpha=10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ (фиг. 1); $\epsilon=3,7 \cdot 10^{-2}$, $\delta_+=\delta_-=6,7$, $\delta_e=6,7 \cdot 10^3$, $w=10^{13} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, $\alpha=10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ (фиг. 2). Для обоих вариантов потенциал зонда $\varphi=-9 \text{ В}$, температура газа 1750 К .

В зависимости от значения w протяженность слоя объемного заряда у поверхности зонда меняется от $0,5R$ до $5R$, а размер всей возмущенной области составляет $2-10R$. Заметим, что известные из литературы аналитические и численные решения задачи о зонде соответствуют в основном предельным случаям, когда размер слоя объемного заряда либо мал по сравнению с радиусом зонда, либо, наоборот, значительно его превосходит.

Задача (3), (7) содержит пять параметров, характеризующих ионизационные процессы, и три коэффициента переноса (эффективные коэффициенты подвижности b_e, b_+, b_-). Для рассматриваемых ниже условий величина $b_e \gg b_+, b_-$, а коэффициенты b_+, b_- одного порядка. Расчеты показывают, что при отрицательном потенциале зонда варьирование коэффициента b_- в пределах порядка практически не влияет на величину зондового тока. В дальнейшем считается, что $b_- = b_+ = b$.

Численное решение задачи (3), (7) позволяет найти при заданном потенциале зонда распределения величин $n_e^*, n_+^*, n_-^*, \varphi^*$ в возмущенной зондом области и вычислить ток на зонд для каждого набора задаваемых параметров (иначе говоря, решить прямую задачу). Однако основная

цель состоит в решении обратной задачи, т. е. в разработке методики определения параметров плазмы по экспериментальным данным о токе на зонд. В работе эта цель достигается путем построения на основе численного решения зависимости зондового тока от параметров, входящих в задачу. Такие сведения позволяют получить необходимую информацию о свойствах плазмы. Указанная зависимость ищется в классе степенных функций путем варьирования входящих в задачу величин. Рассматривается следующий диапазон изменения параметров. Значения эффективных коэффициентов, описывающих гибель заряженных частиц (коэффициента электрон-ионной рекомбинации α и ион-ионной рекомбинации β), а также значение параметра w , описывающего процессы химической и термической ионизации, при значении температуры от 1000 до 3500 К и при давлениях порядка атмосферного лежат в диапазонах [6–9]

$$10^{-8} \leq \alpha \leq 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}, \quad 5 \cdot 10^{-9} \leq \beta \leq 5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}, \quad 10^{12} \leq w \leq 10^{17} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$$

Максимальное значение w соответствует быстрому процессу ассоциативной ионизации [7, 9], минимальное значение характеризует скорость относительно медленного процесса термической ионизации [9]. Параметры κ и γ , характеризующие скорости прилипания и отлипания электронов, зависят от концентрации содержащихся в плазме электроотрицательных элементов. Чтобы исследовать влияние отрицательных ионов на вольтамперную характеристику зонда, выбирался следующий диапазон изменения этих параметров:

$$15 \leq \kappa \leq 1,5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}; \quad 1,5 \leq \gamma \leq 1,5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$$

Указанным выше интервалам изменения кинетических параметров соответствует изменение отношения равновесных концентраций электронов и отрицательных ионов в пределах $4,3 \cdot 10^2 \geq n_e/n_- \geq 5,7 \cdot 10^{-5}$.

Коэффициент подвижности ионов b для газовых смесей при давлениях порядка атмосферного варьировался в интервале [10] $1 \leq b \leq 100 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Варьирование коэффициента подвижности электронов b_e практически не влияет на ток при отрицательных потенциалах.

Анализ численных расчетов показывает, что в логарифмическом масштабе зависимость тока на зонд от каждого из обсуждавшихся параметров является линейной и можно результаты численного решения аппроксимировать следующим корреляционным соотношением:

$$I = 5,49 \cdot 10^{-19} R^{0,44} L w^{0,68} \alpha^{-0,07} \beta^{-0,02} \gamma^{0,004} \kappa^{0,018} b^{0,6} T^{0,34} |\varphi_p|^{0,55} \quad (8)$$

Здесь I — полный ток на зонд в А, R , L — радиус и длина зонда в см, T — температура плазмы в К, φ_p — электрический потенциал зонда в В, размерности остальных величин указаны выше. Для получения зависимости от потенциала зонда величина φ_p менялась от -40 до -5 В, при этом в рассматриваемом интервале температур выполнялось неравенство $e|\varphi_p|/kT \gg 1$.

Соотношение (8) представляет собой ионную ветвь вольтамперной характеристики цилиндрического зонда в химически реагирующей равновесной плазме с отрицательными ионами. Из формулы (8) видно, что ток на зонд слабо зависит от параметров β , γ , κ , которые определяют равновесную концентрацию отрицательных ионов в плазме. Слабая зависимость тока имеет место также и от коэффициента электрон-ионной рекомбинации α . Следовательно, определение этих величин по ионной ветви ВАХ является некорректным и может приводить к большой погрешности.

Основным кинетическим параметром, определяющим зондовый ток, является скорость ионизации w . Пренебрегая в (8) зависимостью I от α , β , γ , κ , можно по величине I найти при известных величинах b , T значение параметра w . Кроме того, при известных значениях параметров w и T соотношение (8) можно использовать для получения сведений о величине эффективного коэффициента подвижности ионов.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что в химически реагирующей низкотемпературной плазме электрический зонд, находящийся под отрицательным потенциалом, практически нечувствителен к наличию в плазме отрицательных ионов. Этот вывод справедлив для достаточно широкого диапазона параметров: от условий, когда отрицательные ионы составляют в плазме малую примесь, до условий, когда малую примесь, наоборот, составляют электроны. Это обстоятельство не позволяет использовать ионную ветвь вольтамперной характеристики для определения квазинейтральной концентрации заряженных частиц в плазме, как это делается в случае, когда отрицательные ионы заведомо отсутствуют [4].

Зондовые измерения при отрицательных потенциалах можно использовать для получения информации о появившихся в плазме отрицательных ионах в тех случаях, когда концентрация электронов может быть определена независимым методом. Рассмотрим следующую схему проведения эксперимента.

Пусть имеется газовая смесь, где протекает термическая или химическая ионизация с эффективной скоростью w , приводящей к образованию некоторой квазиравновесной концентрации электронов n_{e1} . Добавим в смесь малое количество электроотрицательного вещества с большим сродством к электрону. Изменение концентрации электронов до значения n_{e2} в результате этого может происходить по следующим причинам: изменяется механизм ионизации, т. е. меняется величина w , изменяется коэффициент электрон-ионной рекомбинации α , происходит прилипание электронов и, как следствие, начинает идти ион-ионная рекомбинация.

Сильное увеличение скорости электрон-ионной рекомбинации маловероятно, поскольку в молекулярных смесях преимущественно протекают быстрые процессы диссоциативной рекомбинации, скорости которых слабо зависят от сорта ионов [7]. Константа ион-ионной рекомбинации близка по величине к константе диссоциативной электрон-ионной рекомбинации [7]. Влияние этого процесса можно оценить после получения по излагаемой ниже методике информации о величине концентрации отрицательных ионов.

Использование зондовых измерений при отрицательных потенциалах дает возможность контролировать величину скорости ионизации w при добавлении электроотрицательной компоненты.

Если из зондовых измерений следует, что скорость ионизации осталась неизменной или возросла (нет падения зондового тока), а измеренная независимым способом концентрация электронов уменьшилась, то можно утверждать, что в системе образовались отрицательные ионы, концентрацию n_- которых можно оценить по соотношению $n_- \approx n_{e1} - n_{e2}$.

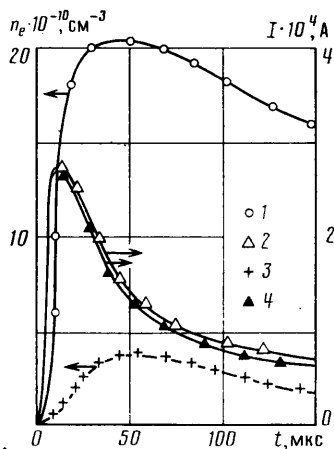
Предложенная методика проведения эксперимента осуществлялась на ударной трубе, устройство которой подробно описано в [1, 2].

Низкотемпературная плазма создавалась за фронтом отраженной ударной волны в ацетиленоокислородных смесях (коэффициент избытка окислителя — 1,7). Сильное разбавление аргоном (до 98%) обеспечивало условия за фронтом отраженной волны, близкие к изотермическим.

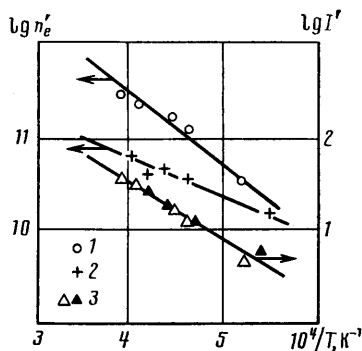
В опытах одновременно регистрировались зондовый ток при отрицательном потенциале зонда $\varphi_p = -9$ В и концентрация электронов при помощи СВЧ-интерферометра по методике, описанной в [1]. Эксперименты проводились в интервале температур $T = 1800 - 2600$ К при атмосферном давлении. В качестве источника электроотрицательных частиц к исходной смеси добавлялось малое количество (до 0,01%) паров CCl_4 .

На фиг. 3 представлены зависимости от времени концентрации электронов, измеренной СВЧ-интерферометром, и тока на зонд, измеренного одновременно в том же сечении ударной трубы (1, 2 — концентрация и ток в смеси без CCl_4 , 3, 4 — концентрация и ток с добавкой 0,01% CCl_4 , $T = 2400$ К, $p = 1$ атм). Быстрое достижение высоких значений концентрации

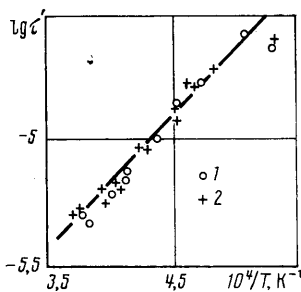
электронов в углеводородо-кислородных смесях связано с интенсивным протеканием процессов ассоциативной ионизации [11]. Видно, что максимум зондового тока совпадает с максимумом скорости появления электронов. Квазистационарные значения концентрации электронов и зондового тока достигаются за времена порядка 50 мкс. Добавление к смеси 0,01% CCl_4 приводит к резкому уменьшению концентрации электронов, а зондовый ток при этом практически не меняется. На основе изложенного выше можно утверждать, что в плазме с добавкой CCl_4 образуется значительная ($1,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$) концентрация отрицательных ионов. Этот эффект наблюдается и при других температурах. На фиг. 4 показана температурная зависимость значений концентрации электронов $n_e' = n_e/N$



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

(кривые 1 и 2; $N=1 \text{ см}^{-3}$) и зондового тока $I=I/I_0$ (кривая 3; $I_0=10^{-5} \text{ А}$) в точках максимума в ацетилено-кислородной смеси, содержащей (кривая 2) и не содержащей (кривая 1) CCl_4 . Видно, что при росте температуры различие в зондовых токах по-прежнему отсутствует, а эффект прилипания электронов усиливается. Это связано с увеличением при повышении температуры концентрации атомарного хлора в системе, обладающего высоким сродством к электрону (3,6 эВ).

На фиг. 5 представлена температурная зависимость периода индукции ионизации $\tau' = \tau_i/\tau_0$, полученная по методике [11] (I — ацетилено-кислородная смесь без CCl_4 , 2 — та же смесь с добавкой 0,01% CCl_4 , $\tau_0=1 \text{ с}$). Видно, что малая добавка CCl_4 не влияет на процессы окисления ацетилена и процессы ассоциативной ионизации.

Проведенные эксперименты подтверждают основной вывод, что ток на зонд, находящийся под отрицательным потенциалом, слабо реагирует на присутствие даже значительной концентрации отрицательных ионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аравин Г. С., Власов П. А., Карасевич Ю. К. и др. Зондовый метод диагностики в плотной нестационарной покоящейся плазме при наличии неравновесных химических процессов // Химические реакции в неравновесной плазме. М.: Наука, 1983. С. 70–89.
2. Аравин Г. С., Власов П. А., Карасевич Ю. К. и др. О применении импульсного зонда для диагностики плотной покоящейся плазмы при наличии химических реакций // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20. № 4. С. 70–77.
3. Вейли П., Турян К. Электростатические зонды в непрерывном режиме в присутствии отрицательных ионов. Численное решение // Ракетн. техника и космонавтика. 1973. Т. 11. № 9. С. 12–13.
4. Чан П., Тэлбот Л., Турян К. Электрические зонды в неподвижной и движущейся плазме: Теория и применение. М.: Мир, 1978. 201 с.
5. Панкратьева И. Л., Полянский В. А. Теория охлаждаемых электрических зондов в плотной плазме. Влияние термодиффузии // Изв. АН СССР. МЖГ. 1979. № 2. С. 103–112.
6. Месси Г. Отрицательные ионы. М.: Мир, 1979. 754 с.
7. Русанов В. Д., Фридман А. А. Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984. 415 с.
8. Физика ион-ионных и электрон-ионных столкновений/Под ред. Бруйара Ф., Мак-Гоуэна Дж. М.: Мир, 1986. 432 с.
9. Лаугон Дж., Вайнберг Ф. Электрические аспекты горения. М.: Энергия, 1976. 294 с.
10. Мак-Даниель И., Мэзон Э. Подвижность и диффузия ионов в газах. М.: Мир, 1976. 422 с.
11. Аравин Г. С., Власов П. А., Карасевич Ю. К. и др. Исследование механизма химической ионизации при высокотемпературном окислении метана в ударных волнах // Физика горения и взрыва. 1982. Т. 18. № 1. С. 49–57.

Москва

Поступила в редакцию
9.VII.1987