

ДИНАМИКА КОНЦЕНТРАЦИИ МОЛЕКУЛ H_2O И O_2 В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ $\text{He} + \text{O}_2$

© 2026 г. А. В. Бернацкий^{а, *}, И. В. Кочетов^{а, б}, В. В. Лагунов^{а, **}, В. Н. Очкин^{а, ***}

^аФизический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, 119991 Россия

^бГосударственный научный центр РФ “Троицкий институт инновационных
и термоядерных исследований”, Троицк, Москва, 108840 Россия

*E-mail: bernatskiyav@lebedev.ru

**E-mail: lagunoww@yandex.ru

***E-mail: ochkinvn@lebedev.ru

Поступила в редакцию 18.03.2025 г.

После доработки 15.05.2025 г.

Принята к публикации 20.05.2025 г.

Исследовано поведение концентраций молекул воды и кислорода под действием тлеющего разряда постоянного тока в смесях He (0.5 мбар) + H_2O (0, 0.1, 0.25 мбар) + O_2 (0, 1, 2, 3 мбар) в кварцевой разрядной трубке при давлении несколько миллибар и временах порядка сотен секунд. Измерения концентраций проводились методом диодной лазерной спектроскопии поглощения, разработан спектрометр с внешним резонатором и двумя независимыми измерительными каналами, работающими одновременно, в областях спектра около 760 и 1390 нм. В результате эксперимента выявлен рост объемной плотности воды в разряде. Создана кинетическая 0D модель, включающая плазмохимические реакции, протекающие в объеме и на стенке разрядной трубки. На основе сопоставления экспериментальных и расчетных данных сделан вывод, что наиболее вероятным механизмом, приводящим к росту объемной плотности воды в разряде может быть реакция молекул воды, адсорбированных на поверхности, с атомарным кислородом, образующимся в разряде из молекулярного посредством диссоциации.

Ключевые слова: плазма, лазерная спектроскопия, плазмохимия

DOI: 10.56304/S207956292506003X

ВВЕДЕНИЕ

Неравновесная плазмохимия является основой большого количества современных технологий, таких как синтез и переработка разнообразных веществ, обработка поверхности материалов, производство печатных плат для микро- и нанoeлектронных устройств, а также создание различных видов газовых лазеров и многое другое [1]. Особое внимание уделяется методам диагностики плазменной среды, включая разработку способов анализа химического состава в широком диапазоне концентраций частиц разных типов [2]. Особую роль здесь играют методы спектроскопии [3], которые являются не инвазивными, то есть позволяют проводить анализ без необходимости отбора пробы вещества.

В данной работе методом диодной лазерной спектроскопии с внешним резонатором проводится одновременная диагностика поведения объемной плотности молекул воды и кислорода в плазме тлеющего разряда. Исследование именно этой пары молекул интересно тем, что они участвуют

во многих реальных плазменных процессах и присутствуют в составе плазмообразующих газов и как продукты преобразований иных, содержащих атомы кислорода и водорода, молекул и как объекты взаимных превращений в условиях плазмы [4]. Ранее нами проводились исследования поведения концентрации только молекулы O_2 в разряде $\text{He} + \text{O}_2$ [5].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Измерения проводились с использованием нового спектрометра с двумя независимыми оптическими трактами во внешнем резонаторе на основе дихроичной оптики [6], схема приведена на рис. 1. Спектрометр обеспечивал одновременные измерения поглощения в реальной плазме на уровне $\sim 10^{-7} \text{ см}^{-1}$, что для пары H_2O и O_2 соответствует чувствительности 10^{14} и 10^{15} см^{-3} , соответственно. Спектральное разрешение составляло $\sim 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Использована дихроичная оптика, реализовано мультиплексирование и демультим

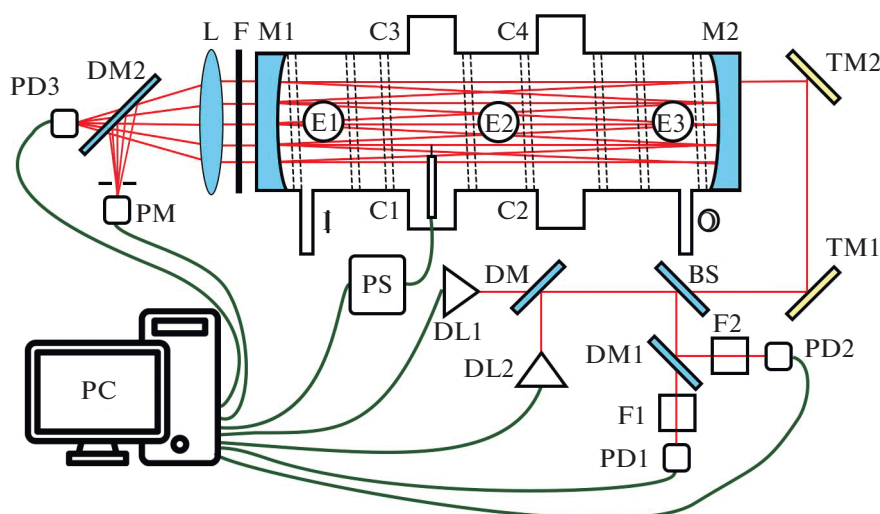


Рис. 1. Схема установки с двухканальным лазерным спектрометром. DL1,2 – диодные лазеры; PD1,2,3 – фотодиоды; PM – фотоумножитель; M – зеркала резонатора; TM – поворотные зеркала; BS – разделительная пластина; L – линза; F – фильтр для исключения свечения разряда; F1,2 – эталоны Фабри-Перо; DM – дихроичные зеркала; D – диафрагма; E1,2,3 – фланцы для высоковольтных вводов питания разряда; I, O – напуск и откачка газов; C1,2,3,4 – порты ввода зондов и эмиссионной диагностики (в данной работе не использовались); PS – блок питания и управления сигналами зондовой цепи; PC – компьютер с дополнительными многоканальными цифровыми платами; пунктирная линия – контур водяного охлаждения стенки трубки.

плексирование оптических сигналов с разделением по частоте. Оптические каналы (0.76 и 1.4 мкм) работают синхронно и позволяют исследовать коррелированное поведение молекул кислорода и воды в газовой и плазменной фазах.

Внешний кварцевый дихроичный резонатор спектрометра одновременно являлся газоразрядной трубкой с внутренним диаметром $d = 20$ мм и длиной $l = 50$ см. Три полых цилиндрических электрода E1, E2, E3 длиной 5 см и диаметром 2 см размещались в боковых патрубках на расстоянии 70 мм от центра каждого из электродов до оси трубки. Электроды располагались симметрично по длине трубки. Полная длина положительного столба составляла 54 см. При этом в трубке имелся балластный объем – участки, не заполненные плазмой (окончания каналов напуска, каналы эмиссионной и зондовой диагностики и т.д.). Наличие балластного объема учитывалось при плазмохимическом моделировании.

В качестве плазмообразующих использовались смеси He (0.5 мбар) + H_2O (0, 0.1, 0.25 мбар) + O_2 (0, 1, 2, 3 мбар). Ток разряда составлял 35 мА, напряжение разряда зависело от состава начальной смеси и лежало в пределах (0.7–1.7) кВ. Трехэлектродная конфигурация разрядного устройства позволяла измерять напряжение разряда при двух разных длинах столба и определять таким образом приэлектродные падения напряжений и аксиальное поле в столбе. В условиях проводимых исследований диапазон аксиальных полей в положительном столбе составлял (9–25) В/см, при-

электродных падений – (250–410) В. Охлаждение стенки разрядной трубки-спектрометра производилось с помощью тонкостенного силиконового шланга, плотно намотанного на трубку, через который пропусклась холодная вода с регулируемой скоростью протока. Температура стенки контролировалась термопарой в течение эксперимента и составляла 300 К.

Разработана и реализована многоканальная электронная система управления лазерами и регистрации сигналов на базе двух плат NI-6120 и специально разработанной в среде NI LabVIEW программы, которая позволяет одновременно и синхронно управлять токами инжекции двух лазеров, считывать и стабилизировать их температуру (термисторы, элементы Пельтье и цифровые ПИД-контроллеры), а также собирать и сохранять оптические сигналы с двух аналитических и двух опорных каналов.

Наши предыдущие исследования [5] показали, что центры адсорбции на стенке разрядной трубки активируются разрядом, а их дезактивация требует либо продолжительного вакуумирования (~10 ч), либо введения в трубку дополнительных газов. Поэтому, с целью поддержания повторяющихся условий эксперимента, перед каждым циклом измерений зависимостей концентраций молекул от времени стенка трубки подготавливалась разрядом в смеси 0.5 мбар He + 0.1 мбар H_2O + 1 мбар O_2 , который горел в течение 10 мин при токе 35 мА, после чего производилась откачка системы длительностью 10 мин до остаточного давления 10^{-4} мбар.

Затем в системе формировалась смесь, но уже интересующего состава. Изменения концентраций молекул воды и кислорода в разрядной трубке проводились с интервалом 15 с на этапах заполнения вакуумной системы (0–30 с), горения разряда при токе 35 мА (30–150 с) и после его выключения (150–210 с).

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В плазмохимической модели учитываются процессы с участием электронов — возбуждение электронных и колебательных уровней молекул, электронных уровней атомов, диссоциация молекул, диссоциативное прилипание электронов к молекулам, ионизация, диссоциативная ионизация молекул кислорода. В кинетическую схему включены как химические реакции в газовой фазе, так и гетерогенные процессы на стенках разрядной трубки. Включены процессы с участием ионов, в частности процессы отлипания электронов от отрицательных ионов. В наряду с объемной гибелью электронов включены процессы амбиполярного дрейфа заряженных частиц на стенке разрядной трубки. Более детальное описание модели приведено в работе [6].

В эксперименте балластный объем в два раза превосходил объем, занятый разрядом, поэтому при моделировании было использовано приближение постоянного давления газа. Для решения описанной системы уравнений использовался пакет программ Chemical WorkBench (CWB 4.4.29305, www.kintech.ru) [7, 8].

СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ С РЕЗУЛЬТАТАМИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

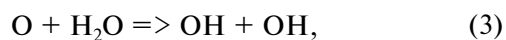
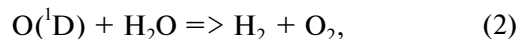
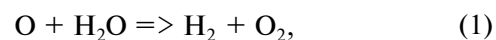
Анализ экспериментальных данных показал, что во всех исследуемых газовых смесях, включая и смеси не содержащие пары воды, происходит нарушение баланса концентрации молекул H_2O в объеме на стадии горения тлеющего разряда (в течение 120 с) — их концентрация растет на стадии разряда по закону близкому к линейному. Как показывает опыт наших предыдущих исследований [9, 10] в разряде, не содержащем в стартовой смеси O_2 (и H_2O) появление молекул H_2O после включения разряда не наблюдается. Можно предложить несколько механизмов, приводящих к этому явлению: выделение водорода из металлических электродов в результате их нагрева на стадии разряда и химические реакции атомарного кислорода с молекулами воды, адсорбированной на поверхности.

На рис. 2 и 3 показаны результаты измерения (кривые с маркерами) динамики поведения концентраций молекул H_2O и O_2 на стадиях до разря-

да, во время разряда и после выключения разряда. Различные кривые соответствуют разным начальным давлениям O_2 (1, 2 и 3 мбар) для смесей с He, когда начальное давление паров H_2O равно нулю. Из рис. 2 видно, что во время горения тлеющего разряда 120 с происходит рост концентрации молекул H_2O до $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. После окончания разряда происходит скачкообразное увеличение концентрации молекул воды, связанное с охлаждением газа в зоне разряда и приходом холодного газа из балластного объема.

Известно, что растворимость водорода в металле сильно меняется для различных материалов [11]. Наличие слоев или монослоев воды на поверхности присуще многим материалам [12–15]. Поэтому в качестве наиболее вероятного механизма был выбран механизм, приводящий к дисбалансу водорода в газовой фазе во время разряда, и были выбраны реакции атомарного кислорода с молекулами воды на поверхности.

Данные по следующим реакциям, протекающим в газовой фазе представлены в [16–19]:



Литературные данные для аналогичные гетерогенных процессов, где молекулы воды адсорбированы на поверхности, отсутствуют. Поэтому нами в кинетическую схему были добавлены эти четыре реакции. Каждая реакция характеризовалась вероятностью, которая не зависела от газового состава и температуры. Анализ результатов расчета показал, что поведение расчетных кривых динамики концентрации молекул H_2O практически не зависит от продуктов реакции. Для наилучшего согласия между расчетной и экспериментальной кривыми динамики поведения концентрации H_2O во время разряда достигается для вероятности реакции $\gamma = 10^{-5}$ для реакций (1) или (3) и $\gamma = 1.7 \cdot 10^{-2}$ для реакций (2) или (4). Удается так же получить разумное согласие при задании определенной скорости выделения водорода из металлического электрода. Сопоставляя расчетные и экспериментальные данные, мы пришли к выводу, что в рамках простой гетерогенной модели не можем отдать однозначного предпочтения ни одному из предложенных механизмов. Поэтому мы ограничились расчетам с использованием реакции (1).

Аналогичные сопоставления нами были выполнены для смесей, содержащих разное давление паров воды. Наблюдается качественное согласие расчетных и экспериментальных результа-

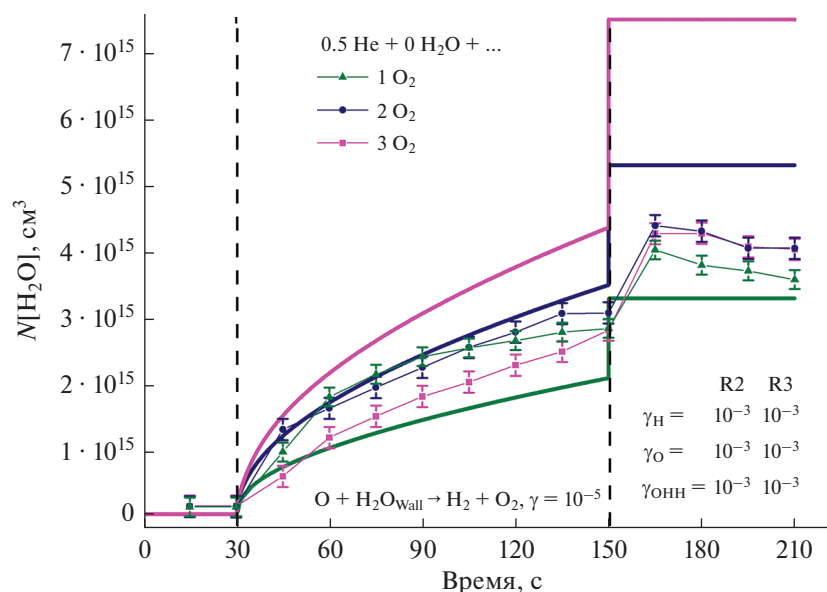


Рис. 2. Сопоставление экспериментальных (сплошные линии с маркерами) и расчетных динамик концентрации молекул H_2O для различных начальных давлений O_2 (без добавления паров воды в исходную смесь).

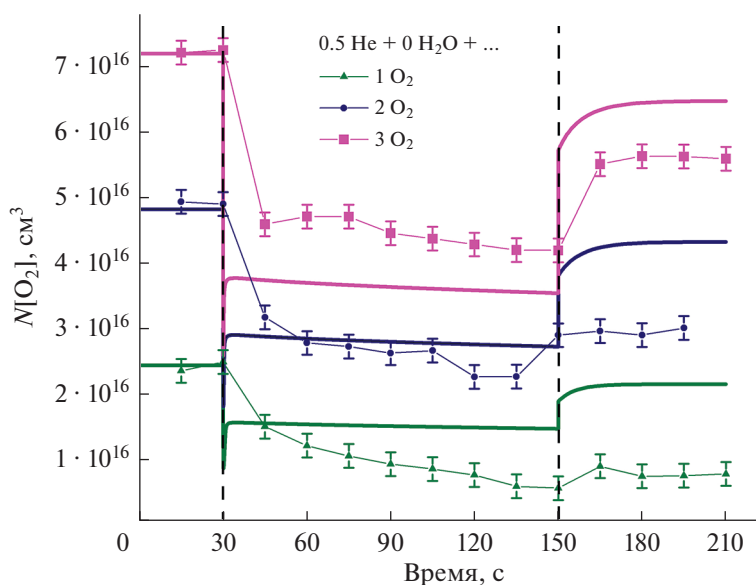


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных (сплошные линии с маркерами) и расчетных динамик концентрации молекул O_2 для различных начальных давлений O_2 (без добавления паров воды в исходную смесь). В эксперименте после выключения разряда концентрация O_2 меньше, чем в расчете.

тов. Однако в эксперименте наблюдается более сильное увеличение концентрации паров воды, чем в эксперименте (см., например, рис. 2).

На рис. 3 представлено сопоставление экспериментальных (сплошные линии с маркерами) и расчетных динамик концентрации молекул O_2 для различных начальных давлений O_2 (без добавления паров воды в исходную смесь). Наблю-

дается качественное согласие экспериментальных кривых с расчетными. Однако в эксперименте после выключения разряда концентрация O_2 меньше, чем в расчете.

Наблюдаемое различие по динамике поведения концентраций молекул H_2O и O_2 на наш взгляд объясняется использованием упрощенной гетерогенной модели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведено одновременное измерение содержания молекул воды и кислорода в неравновесной плазме положительного столба тлеющего разряда низкого давления во влажном гелии. Для прямых измерений их концентраций создан двухканальный диодный лазерный спектрометр с внешним аналитическим резонатором на основе дихроичной оптики с полностью цифровым управлением и сбором данных. Чувствительность по концентрациям O_2 и H_2O составляет 10^{15} и 10^{14} см $^{-3}$ соответственно. Разработана детальная плазмохимическая модель, включающая гетерогенные реакции, для описания проходящих процессов.

Обнаружен дисбаланс водорода в газовой фазе во время разряда (увеличение концентрации молекул H_2O). Для объяснения наблюдаемого дисбаланса предложена гетерогенная реакция атомов кислорода, образующихся на стадии разряда, с молекулами воды, адсорбированными на поверхности. Получено качественное согласие по динамике изменения концентраций H_2O и O_2 .

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы приносят благодарность разработчиком программы CWB М.А. Деминскому и В.А. Хорькову за консультации по программному продукту и обсуждение результатов работы. Мы признательны Н.А. Дятко за помощь по вопросам кинетики электронов, И.В. Николаеву за консультации по технике диодной спектроскопии и И.П. Южаковой за участие в создании экспериментальной установки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Фортон В.Е. (гл. ред.), Очкин В.Н. (отв. ред.) Энциклопедия низкотемпературной плазмы Т. 3-2 Термодинамические, оптические и транспортные свойства низкотемпературной плазмы Ч. 1 Оптические свойства низкотемпературной плазмы. 2008. Москва: Янус-К.
2. Ochkin V.N. Spectroscopy of Low Temperature Plasma. 2009. Weinheim: Wiley-VCH.
3. Ochkin V.N. Spectroscopy of small gas components of a nonequilibrium low-temperature plasma // Phys.-Usp. 2022. V. 65. P. 1145–1178. <https://doi.org/10.3367/UFNe.2021.07.039026>
4. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. 1984. Москва: Наука.
5. Ochkin V.N., Lagunov V.V., Bernatskiy A.V. Influence of the surface state on the dynamics of the bulk density of O_2 molecules in mixtures with inert and molecular particles in gas and glow discharge // Appl. Phys. B. 2022. V. 128 (4). P. 75. <https://doi.org/10.1007/s00340-022-07800-3>
6. Bernatskiy A.V., Kochetov I.V., Lagunov V.V., Ochkin V.N. Parallel monitoring of the dynamics of oxygen and water molecule concentrations under the action of a glow discharge using diode laser spectroscopy // Phys. Wave Phenom. 2024. V. 32 (6). P. 410–422. <https://doi.org/10.3103/S1541308X24700419>
7. www.kintech.ru, CWB 4.4.29305.
8. Deminsky M., Chorkov V., Belov G., Cheshigin I., Knizhnik A., Shulakova E., Shulakov M., Iskandarova I., Alexandrov V., Petrusev A., Kirillov I., Srelkova M., Umanski S., Potapkin B. // Comput. Mater. Sci. 2023. V. 28. P. 169.
9. Bernatskiy A.V., Lagunov V.V., Ochkin V.N., Tskhai S.N. Study of water molecule decomposition in plasma by diode laser spectroscopy and optical actinometry methods // Laser Phys. Lett. 2016. V. 13 (7). P. 075702. <https://doi.org/10.1088/1612-2011/13/7/075702>
10. Bernatskiy A.V., Lagunov V.V., Ochkin V.N. Measurement of the concentration of isotopes of water molecules in a discharge in an inert gas with the addition of H_2O and D_2 vapours by external-cavity diode laser spectroscopy // Quantum Electron. 2019. V. 49 (2). P. 157–161. <https://doi.org/10.1070/QEL16819>
11. Писарев А.А. и др. Проницаемость водорода через металлы. Уч. пособ. 2008. Москва: МИФИ.
12. Розанов Л.Н. Время откачки вакуумных систем в квазистационарном режиме с учетом десорбционного газовыделения паров воды // Вакуумная техника и технология. 1991. Т. 1 (3). С. 41–43.
13. Rozanov L.N. The water outgassing rate of internal surfaces of vacuum systems // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 729. P. 012001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/729/1/012001>
14. Bernatskiy A.V., Ochkin V.N., Bafoev R.N., Antipenkov A.B. Dynamics of the water molecule density in a discharge chamber filled with a low-pressure humid gas // Plasma Phys. Rep. 2016. V. 42 (10). P. 990–995. <https://doi.org/10.1134/S1063780X16100019>
15. Bernatskiy A.V., Lagunov V.V., Ochkin V.N. Investigation of the interaction of water molecules with the surface of a quartz tube using laser spectroscopy // Phys. Wave Phenom. 2019. V. 27 (3). P. 165–177. <https://doi.org/10.3103/S1541308X19030014>
16. NIST, <https://kinetics.nist.gov/kinetics/>.
17. Karkach S.P., Oshero V.I. Ab initio analysis of the transition states on the lowest triplet H_2O_2 potential surface // J. Chem. Phys. 1999. V. 110 (24). P. 11918–11927. <https://doi.org/10.1063/1.479131>
18. Zellner R., Wagner G., Himme B. H_2 Formation in the Reaction of $O(1D)$ with H_2O // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 3196–3198.
19. Dunlea E.J., Ravishankara A.R. Measurement of the rate coefficient for the reaction of $O(1D)$ with H_2O and re-evaluation of the atmospheric OH production rate // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. P. 3333–3340.

Dynamics of Concentrations of H_2O and O_2 Molecules in a $\text{He} + \text{O}_2$ Glow Discharge

A. V. Bernatskiy^{1, *}, I. V. Kochetov^{1, 2}, V. V. Lagunov^{1, **}, and V. N. Ochkin^{1, ***}

¹*Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

²*SRC RF Troitsk Institute for Innovation and Fusion Research, Troitsk, Moscow, 108840 Russia*

**e-mail: bernatskiyav@lebedev.ru*

***e-mail: lagunoww@yandex.ru*

****e-mail: ochkinvn@lebedev.ru*

Received March 18, 2025; revised May 15, 2025; accepted May 20, 2025

Abstract—The behavior of water and oxygen molecule concentrations under the action of a direct current glow discharge in mixtures with helium in a quartz discharge tube at a pressure of several millibars and times of the order of hundreds of seconds was studied. Concentration measurements were performed by the method of diode laser absorption spectroscopy; a spectrometer with an external resonator and two independent measuring channels operating simultaneously in the spectral regions near 760 and 1390 nm was developed. During the experiment, a violation of the hydrogen balance in the gas phase was revealed. A kinetic 0D model was created, which included plasma-chemical reactions occurring in the volume and on the wall of the discharge tube. Based on a comparison of experimental and calculated data, a conclusion was made that the most probable mechanism for the violation of the hydrogen balance in the gas phase can be the reaction of atomic oxygen formed during the discharge with water molecules adsorbed on the surface of the tube.

Keywords: plasma, laser spectroscopy, plasma chemistry