

TERMODISOCIACIJA VODIKA V CELICI Z VROČO VOLFRAMSKO NITKO

Iztok Čadež, Institut za fiziku, P.P. 57, 11001, Beograd

HYDROGEN THERMODISSOCIATION IN GAS CELL CONTAINING HOT TUNGSTEN FILAMENT

ABSTRACT

The rate of the neutral hydrogen gas dissociation in a simple metallic gas cell is discussed. The atomization on the hot tungsten filament is the source of atoms while atom recombination occurs on the cool metal wall of the cell. The gas pressure in the present consideration is of the order of 10^{-2} mbar. The influence of sticking and recombination coefficients to the dissociation rate is elucidated.

POVZETEK

V tem prispevku je obravnavana stopnja disociiranosti nevtralnega vodika v enostavni kovinasti plinski celici. Atomizacija na vroči volframski nitki je izvir vodikovih atomov, medtem ko se le-ti istočasno tudi rekombinirajo na hladni steni celice. Tlak v tej celici je velikostnega reda 10^{-2} mbar. Razjasnjen je vpliv veznih in rekombinacijskega koeficienta glede na stopnjo disociiranosti vodika.

1 UVOD

Za bolj precizno razumevanje in modeliranje procesov v plazmi in na površinah postaja nujno potrebno vse bolj detajlno razumevanje posameznih procesov interakcije. Čeprav obstaja dosti informacij za posamezne procese z delci v osnovnih stanjih, pa je izredno malo znanega o ekscitiranih delcih. Ti so v mnogih primerih bistvenega pomena, ker pripeljejo ali do popolnoma novih reakcij in s tem pojavov ali bistveno spreminjajo verjetnosti posameznih procesov.

Za veliko različnih pojavov so temeljnega pomena tisti z molekulami in atomi vodika. Od vseh molekul v medzveznem prostoru so vodikove najbolj številne in mehanizem njihovega nastajanja je še zmeraj odprto vprašanje. Mislimo, da do njihovega naravnega nastanka pride z rekombinacijo atomov na površinah medzvezdnih delcev, prahu /1/. Nadalje, elementarni procesi v vodiku (posebno za njegove težje izotope) imajo izreden pomen za razumevanje in projektiranje nove generacije tokamak instalacij. Namreč, v mejni plazmi prihaja do nastajanja raznih molekul in med njimi so molekule vodika najbolj pomembne. Tako imajo že same medsebojne reakcije molekul in atomov v tem prostoru, še posebno reakcije z notranjimi stenami teh naprav, bistven pomen za razvoj teh velikih naprav. Vodik je zelo pogosto glavna ali zelo pomembna komponenta različnih tehnoloških plazem. Posebno velik pomen ima vodik pri obratovanju intenzivnih volumskih ionskih izvirov za negativne vodikove ione. Ti predstavljajo prvi element sistemov za pripravo intenzivnih, visokoenergijskih nevtralnih curkov za grejete fuzijske plazme. Tu je posebno pomembna vibracijska ekscitacija molekul vodika, kajti ravno ta je odgovorna za nastanek negativnih ionov /2/.

V tem prispevku je prikazan le en vidik raziskav elementarnih procesov nevtralnih atomov in molekul vodika v enostavni kovinski plinski celici. Te raziskave so do sedaj pokazale na izreden pomen vibracijske ekscitacije molekul vodika, ki nastanejo z rekombinacijo atomov na hladnih površinah kovin /3,4/. Bolj detajlno bo o problemu, ki ga tu obravnavamo, tj. o določanju stopnje disociacije vodika, govora v razpravi, ki je v pravi /5/.

2 TERMODISOCIACIJA V PLINU

Zaradi termičnega gibanja je vsak plin pri dani temperaturi delno disociiran. Posebno je pomembna, tako za astrofiziko kot tudi za fiziko plazme, termodisociacija vodika, to je reakcija:



ki je inducirana s termičnim gibanjem drugih delcev plina.

Stopnja disociacije se lahko izračuna z ravnotežno konstanto (K_{eq}), ki veže delne tlake atomarne, disociirane (p_1) in molekularne (p_2) komponente plina:

$$K_{eq} = \frac{p_1^2}{p_2 p_{st}} \quad (2)$$

Tako definirana ravnotežna konstanta je brezdimenzijska količina in se lahko dobi iz ravnotežne konstante pri standardnem tlaku ($p_{st} = 0,1 \text{ MPa}$) /6/. Ravnotežna konstanta ima enostavno aproksimativno eksponentialno odvisnost od temperature: $K_{eq} = A \cdot e^{-B'/T}$. Konstanti A in B' izračunamo za primer H_2 vodikove molekule v temperaturnem področju od 1000 do 3000 K, iz podatkov v literaturi /6/ imata naslednje vrednosti:

	A	B' [K]
$\text{H}_2 \leftrightarrow \text{H} + \text{H}$:	$1,3827 \cdot 10^6$	53890,4

Na primer, da je celotni tlak $p_c = p_2 + p_1 = 5 \cdot 10^{-2}$ mbar, kar je značilna vrednost, pomembna za pričujočo razpravo, dobimo za temperature 1400, 2200 oziroma 3000 K delni tlak disociirane komponente vodika p_1 $4 \cdot 10^{-5}$, $2,7 \cdot 10^{-2}$ oziroma $4,99 \cdot 10^{-2}$ mbar.

Za kvantitativno karakterizacijo stopnje disociiranosti plina je bolj praktično uporabljati parameter α , ki ga definiramo kot količnik pogostosti trkov molekul (Z_2) in atomov (Z_1) z enotno površino, ki je obdana z opazovanim plinom:

$$\alpha = \frac{Z_2}{Z_1} \quad (3)$$

Torej je $\alpha = \infty$ za nedisociiran (nizke temperature) in $\alpha = 0$ za popolnoma disociiran, atomaren, plin. Iz kinetične teorije plina je $Z_i = z_i p_i$, $z_i = (2 \pi M_i k T_i)^{-1/2}$ in indeksom $i=1,2$ za atome oziroma molekule (v nadaljnjem besedilu bo vedno z indeksom "1" označena količina, vezana na atom, in z "2" na molekulo). Pogostnost trkov Z_i je podana v enoti $m^{-2}s^{-1}$. Parameter α je posebno praktičen, kadar so interakcije s površinami pomembne za konkreten primer, in še posebno, če je raziskava interakcij s površinami cilj dela. Za primer molekule H_2 je $M_2/M_1 = 2$ in v celem nadaljnjem besedilu bo uporabljena predpostavka, da sta si temperaturi obeh komponent plina enaki: $T_1 = T_2 = T$. Za vodik torej velja naslednja zveza med parametrom α in količnikom delnih tlakov:

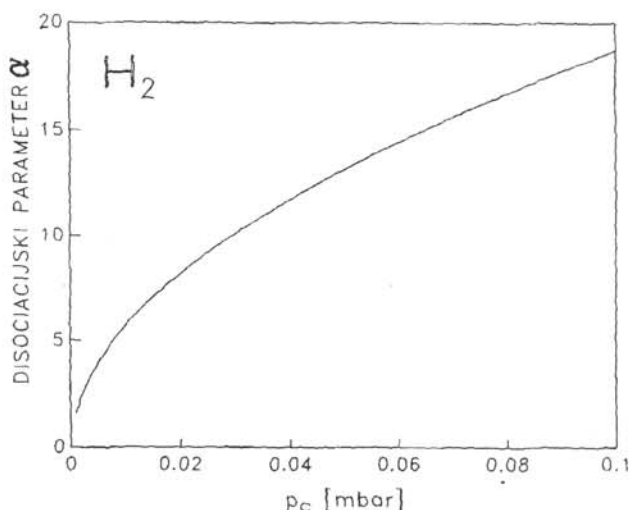
$$\alpha = \frac{p_2 \sqrt{M_1 T_1}}{p_1 \sqrt{M_2 T_2}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \quad (4)$$

Iz osnovne definicije parametra α dobimo enostavno zvezo med delnimi tlaki p_i in celotnim tlakom p_c :

$$p_1 = p_c / (1 + \sqrt{2} \alpha) \quad (5)$$

$$p_2 = p_c \cdot \sqrt{2} \cdot \alpha / (1 + \sqrt{2} \alpha)$$

Na sliki 1 je prikazana odvisnost parametra α od celotnega tlaka pri temperaturi 1800 K.



Slika 1. Ravnotežna disociacija vodika za $T = 1800 K$ v odvisnosti od celotnega tlaka

Delni rezultati detaljne analize hitrosti reakcij disociacije molekul vodika v odvisnosti od notranje vibracijsko - rotacijske ekscitacije so podani v literaturi /7/. Isti avtor je analiziral tudi vpliv trojnih trkov na reakcijo disociacije molekul in inverzno reakcijo, tj. rekombinacijo atomov.

3 TERMODISOCIACIJA NA VROČI POVRŠINI

Termodisociacija v nevtralnem plinu je v normalnih razmerah ponavadi bolj malo verjetna zaradi nezadostno visokih temperatur. Pomembna je kot proces v plinih v astrofiziki kot tudi pri gorenju. Če so v plinu prisotni naelektrni delci, kot je to primer v plazmi, je stanje bistveno bolj zapleteno. Tu ni mogoče enostavno razlikovati termodisociacije, ki se dogaja pod vplivom termalnih trkov nevtralnih delcev od procesov disociacije, ki jih povzročajo naelektrni delci. Slednji imajo ponavadi večjo energijo od termične, pa so zaradi tega tudi bolj učinkoviti povzročitelji disociacije.

Drugače kot pri omenjenem stanju, ko prevladujejo volumski procesi, je termodisociacija praktično pomembna v primeru, ko vročo površino obkroža nevtralni plin, ki pa sam nima posebno visoke temperature. To je na primer običajno stanje, ki so ga raziskovali v začetku tega stoletja v zvezi z žarnicami, in ki je pripeljala Langmuir-a, pionirja teh raziskav, do vrste zanimivih rezultatov /8/, ki imajo velik tehnološki pomen.

Termodisociacijo plina na vroči površini, ali kot pravimo v tem primeru atomizacijo molekul, lahko kvalitativno ovrednotimo z upoštevanjem kinetike samega procesa, brez detaljnega vpogleda v bistvo procesov na površini. V tem primeru je to bistvo elementarnih procesov vključeno parametrsko z odgovarjajočima količinama: z veznima (sticking) koeficientoma (s_1 in s_2) in z verjetnostjo desorpcije (d_1 in d_2) ter s parametri stanja na površini: površinska koncentracija adsorbiranih delcev (N_{a1} in N_{a2}) in pokritostjo (coverage) površine $\vartheta = N_a/N_s$ (N_s - površinska gostota mogočih mest za adsorpcijo). V nadaljnjem bomo temperaturo okoliškega plina označili s T' , temperaturo površine pa s T (enako, kot z indeksi za atome in molekule bodo tudi količine, vezane na temperaturo plina, označene z " ' " ; količine, povezane s temperaturo površine, pa bodo brez posebne oznake). Pričujoča razprava je majhna posplošitev razprave o atomizaciji na površinah, ki jo najdemo pri Brennan-u /9/.

Opazujemo vročo površino kovine, ki kemisorbira vodik. Vzemimo, da je temperatura površine T in predstavljamo si, da na sami površini obstaja dvodimenzionalni plin, katerega temperatura je enaka tisti na površini. Okoliški plin označimo s temperaturo T' in celotnim tlakom $p_c = p_1 + p_2$, ki ga eksperimentalno merimo. Atomi in molekule plina se pri trku s površino nanjo lepijo z odgovarjajočima veznima koeficientoma s_1 in s_2 . Ti predstavljajo verjetnost, da se delec, katerega srednja energija je določena s temperaturo T' , veže s površino zadosti dolgo časa, da pride do celotne izmenjave energije s površino. Na njej namreč obstajajo adsorbirani atomi in molekule (pri medsebojnih trkih adsorbiranih atomov prihaja do rekombinacije in nastajanja molekul) in ti desorbirajo s površine z ustrežno verjetnostjo d_1 oz. d_2 . Desorpcijo lahko označimo s pretokom delcev, ki zapuščajo enotino površino: $D_i = d_i N_{ai}$, $i=1,2$. V ravnotežnem primeru je celotni pretok delcev, recimo atomov, ki se vežejo na površino, enak tistemu, ki jo zapuščajo:

$$s_1' Z_1' + 2 s_2' Z_2' = D_1 + 2 D_2 \quad (6)$$

V posebnem primeru, ko je $T=T'$, površina ne vpliva na medsebojne odnose koncentracij atomarne in molekulske komponente in je zato $s_1 Z_1 = D_1$ in $s_2 Z_2 = D_2$.

Osnovna predpostavka pri obravnavi neravnotežnega, splošnega primera je, da vedno obstaja nek ekvivalentni celotni tlak p_{ceq} , ki bi s temperaturo plina T formiral isto stanje na površini, kakor je to v opazovanem primeru (celotni tlak p_c in temperatura T' plina ter temperatura površine T). Ko ta ekvivalentni tlak določimo, je enostavno izračunati pretok desorbiranih atomov oziroma molekul iz razmerja:

$$s_1' Z_1' + 2 s_2' Z_2' = s_1 Z_1 + 2 s_2 Z_2, \quad (7)$$

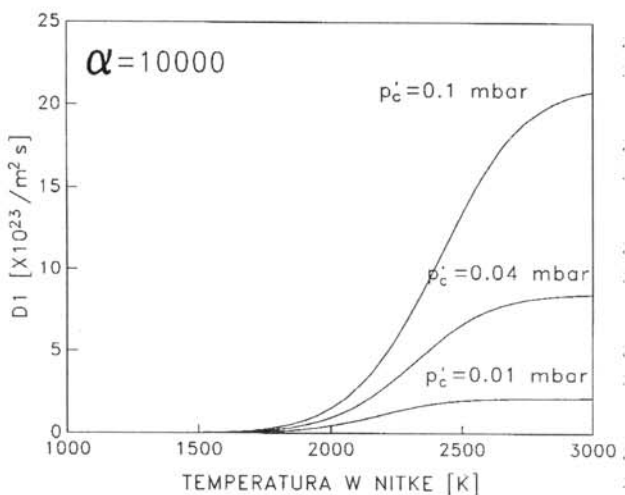
pri čemer se leva stran enačbe nanaša na realne razmere okoliškega plina, desna pa na ekvivalentne (p_{ceq}, T). Z upoštevanjem zgoraj omenjenih predpostavk dobimo z enostavno algebro izraz za pretok desorbiranih atomov: $D_1 = s_1 Z_1$. V primeru, da je plin delno disociiran, s parametrom disociacije α , dobimo za D_1 naslednji izraz:

$$D_1 = \frac{s_1^2 p_{st} K_{eq}}{4 s_2 (k M_1 T \pi)^{1/2}} \left(\sqrt{1 + \Delta} - 1 \right), \quad (8)$$

pri čemer je:

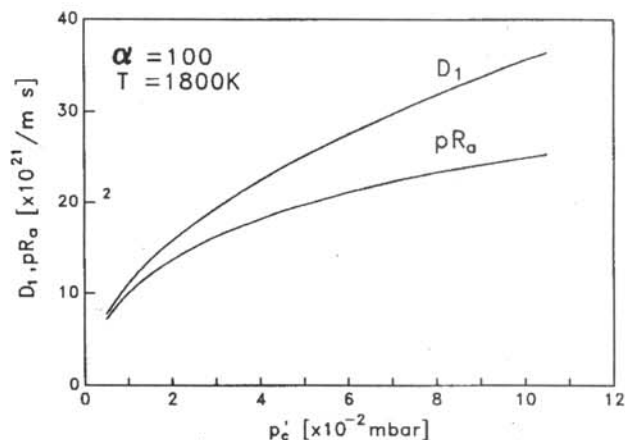
$$\Delta = \frac{4 s_2 (s_1/\alpha + 2 s_2) (T/T')^{1/2}}{s_1^2 p_{st} K_{eq}} p_c \quad (9)$$

Delni tlak p_2 izračunamo iz celotnega tlaka p_c in α iz enačbe (5). Čista produkcija atomov na enotino površino je enaka razliki $pR_a = D_1 - s_1' Z_1'$, ker je prvi člen pretok desorpcije in drugi izguba atomov zaradi vezave na površino.



Slika 2. Odvisnost D_1 od temperature površine T

Na sliki 2 je prikazana odvisnost pretoka desorbiranih atomov s površine volframa od temperature za tri različne vrednosti celotnega tlaka, za $\alpha = 10^4$ in $T' = 300$ K. Na sliki 3 pa je prikazano, kako se D_1 in pR_a spreminjata v odvisnosti od celotnega tlaka p_c .



Slika 3. Odvisnost D_1 in pR_a od celotnega tlaka p_c ; $T = 1800$ K; vrednosti α in veznih koeficientov so enake kot na sliki 2.

Zanimiv je poseben primer, ko je $\Delta \gg 1$, kar je pogosto izpolnjeno za tlake, ki jih tu obravnavamo. V tem primeru je D_1 približno enak:

$$D_1 = D_1^\infty \left[\left(1 + \frac{s_1'}{2\alpha s_2} \right) \left(\frac{\sqrt{2} \alpha}{1 + \sqrt{2} \alpha} \right) \right]^{1/2} \quad (10)$$

kjer D_1^∞ ustreza popolnoma nedisociiranemu plinu, $\alpha = \infty$:

$$D_1^\infty = s_1 \left(\frac{s_1'}{s_2} \right)^{1/2} (p_{st} K_{eq}/2)^{1/2} \cdot (T'/T)^{1/4} Z_1' \sqrt{p_c} \quad (11)$$

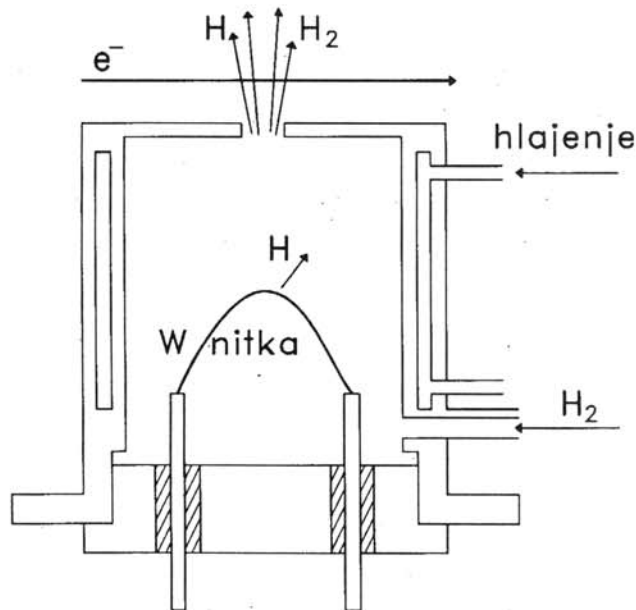
Izraz (11) je enak kot v literaturi /9/, enačba 46.

Iz enačbe (10) je razvidno, da je odvisnost D_1 od α majhna, razen kadar je $s_2' \ll s_1'$. Iz iste enačbe tudi sledi, da se D_1 spreminja približno s kvadratnim korenem tlaka p_c in da je močno odvisen od temperature površine zaradi takšne odvisnosti K_{eq} . Čeprav D_1 ni posebno močno odvisen od α , to ne velja za pR_a , zaradi skoraj linearne odvisnosti Z_1 od α .

4 STOPNJA DISOCIACIJE PLINA V CELICI Z VOLFRAMSKO NITKO

V tem prispevku nas predvsem zanima stopnja disociiranosti vodika, ki polagoma priteka v kovinsko celico, ki je shematično prikazana na sliki 4. V celici je vroča volframska nitka ($\phi = 0,4$ mm, dolžina ~ 7 cm), ki se lahko uporabno, tj. z električnim tokom, segreje

do poljubne temperature, tja do 3000 K (temperatura taljenja volframa je okoli 3700 K). Celica je cilindrične oblike, ima majhno centralno odprtino ($\phi = 4$ mm), ki jo veže z visokim vakuumom. Narejena je iz nerjavečega jekla, njene stene so hlajene s pretokom zraka, vode ali drugega hladilega sredstva.



Slika 4. Celica s parcialno disociiranim vodikom

V celici, ki je prikazana na sliki 4, se atomizirajo molekule vodika na vroči površini nitke, kar povzroča delno disociacijo plina. Istočasno lahko pride pri interakciji atomov vodika s hladnimi površinami sten do rekombinacije dveh atomov in nastanka molekul. Medtem ko je pri interakciji z vročo površino desorpcija molekul čisto termodinamični proces, pa prihaja v ravnotežnem primeru pri nižjih temperaturah do novih elementarnih procesov rekombinacije, tako da je v tem primeru enačba (6), ki definira ravnotežje procesov adsorpcije in desorpcije na površini, naslednja:

$$s_1' Z_1' + 2 Z_2' = D_1' + 2 D_2' + R', \quad (12)$$

pri čemer je R' pretok molekul, ki nastanejo z rekombinacijo na površini kot rezultat trka atoma s površino: $R' = k_r' \cdot \vartheta' \cdot Z_1'$ (k_r' - verjetnost rekombinacije, ϑ' - prekritost površine z adsorbiranimi delci). Obstajata dva skrajna modela za opis procesa rekombinacije: Eley-Rideal-ov in Langmuir-Hichelwood-ov. Pri prvem se rekombinacija dogaja v direktem, binarnem trku atoma, ki pri tem s površine iztrga adsorbirani atom in na ta način nastane prosta molekula, ki zapusti površino. V drugem primeru atom začasno obliči na površini, vendar po nekem času, ko je difundiral po površini, "najde" drug atom, in če so izpolnjeni določeni energijski pogoji, jo zapuščata skupaj kot prosta molekula. Bolje razumevanje procesa rekombinacije z analizo vibracijske porazdelitve nastalih molekul je v bistvu osnovni cilj raziskav, od katerih je en del opisan v tem prispevku. Na tem mestu o detajlih rekombinacije ne bo govora, čeprav ta proces bistveno vpliva na stopnjo disociacije plina. Za sedaj

je dovolj, da proces rekombinacije smatramo za parametričnega na tak način, da izrazimo koeficient rekombinacije:

$$\gamma = \frac{\text{pretok novonastalih molekul}}{\text{pretok vpadnih atomov}} \quad (13)$$

Skozi celico, ki smo jo predstavili, teče stalen pretok plina in v njej je celoten tlak v področju do 100 mbar. V konkretnem primeru je pretok vodika do 25 sccm. Pri tako majhnih tlakih in temperaturah plina niti rekombinacija niti disociacija pri medsebojnih trkih prostih delcev ni verjetna. Tako je torej v celici, o kateri govorimo, edino možna atomizacija na vroči nitki in rekombinacija na površinah sten, kar določa ravnotežno stanje disociacije plina. Osnovna enačba, ki definira časovno odvisnost prostorske gostote atomov N_1 , se glasi:

$$\left[\frac{dN_1}{dt} \right] = \left[\frac{dN_1}{dt} \right]_{AN} - \left[\frac{dN_1}{dt} \right]_{iz} - \left[\frac{dN_1}{dt} \right]_{RS} \quad (14)$$

pri čemer je prvi člen na desni strani prispevek k atomski koncentraciji pri atomizaciji na nitki (površina A_f), drugi označuje iztok atomov skozi centralno odprtino (površina A_o) v vakuum in tretji predstavlja izgubo atomov zaradi rekombinacije na stenah (površina A_s). Posamezni členi so:

$$\left[\frac{dN_1}{dt} \right]_{AN} = (D_1 - s_1' Z_1') A_f / V_s \quad (15)$$

$$\left[\frac{dN_1}{dt} \right]_{iz} = Z_1' A_o / V_s \quad (16)$$

$$\left[\frac{dN_1}{dt} \right]_{RS} = \gamma A_s Z_1' / V_s \quad (17)$$

V_s je volumen celice. V ravnotežnem stanju je časovna odvisnost koncentracije atomov enaka nič, tako da za ta primer dobimo zvezo med veličinami:

$$D_1 = (\gamma A_s + A_o + s_1' A_f) Z_1' \quad (18)$$

Če v enačbo (18) vstavimo izraz (8) za D_1 in jo rešimo po α , dobimo izraz za ravnotežni parameter disociacije α_{eq} :

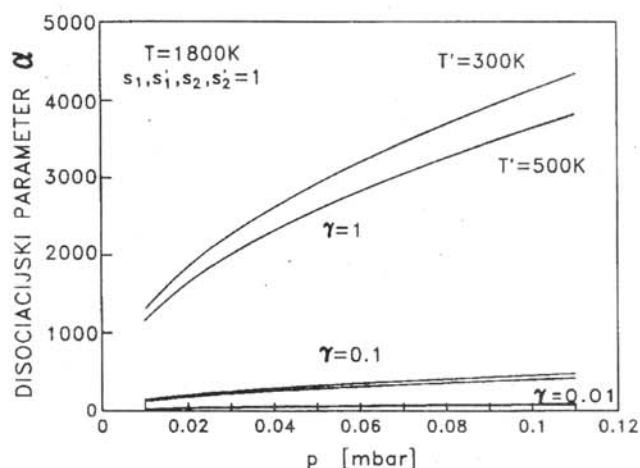
$$\alpha_{eq} = \frac{b}{2a} \left[\left(1 - \frac{4a}{b^2} (c - d p_c) \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (19)$$

pri čemer so a , b , c in d v zgornji enačbi:

$$\begin{aligned} a &= 4 s_2' \\ b &= 2 \sqrt{2} s_2' + 2 s_1' \\ c &= \sqrt{2} s_1' \end{aligned} \quad (20)$$

$$d = \frac{4 s_2 (\gamma A_s + A_o + s_1 A_f)^2}{s_1^2 p_{st} K_{eq} A_f^2} (T/T')^{1/2}$$

Na sliki 5 je prikazana odvisnost ravnotežne stopnje disociacije α_{eq} od celotnega tlaka, izračunana iz enačbe (19). Prikazane so odvisnosti za tri različne vrednosti koeficientov rekombinacije: 1, 0,1 in 0,001, in dve temperaturi nevtralnega plina: 300 K in 500 K. Za primer je vzeta značilna temperatura nitke 1800 K in predpostavka, da so vsi vezni koeficienti enaki ena. Iz slike je razvidno, da obstaja močna odvisnost stopnje disociiranosti plina α_{eq} od rekombinacijskega koeficienta γ , kar pomeni, da je ta parameter možno določiti iz odgovarjajočih meritev. Iz prikazanih rezultatov je razvidno, da α_{eq} raste s kvadratnim korenom celotnega tlaka. Tu je še potrebno povedati, da je odvisnost od temperature vroče površine nitke tudi zelo močna, tako da je precizno določanje tega parametra zelo pomembno.



Slika 5. Odvisnost stopnje disociacije plina od celotnega tlaka za tri vrednosti koeficienta rekombinacije in dve temperaturi plina

Medsebojna povezava veznih koeficientov in rekombinacijskega (izrazi za parametre a, b, c in d - enačba (20)), pomeni, da je mogoče določiti enega od teh parametrov, če so drugi znani, in če α_{eq} izmerimo. Odvisnost α_{eq} od znanih geometričnih parametrov kovinske celice in od kontroliranih temperatur ter tlaka, kaže, da so eksperimenti s to kovinsko celico lahko zelo različni in s tem tudi zanimivi kot fizikalni problem. Tudi njegove aplikativne implikacije so pomembne.

5 MERJENJE STOPNJE DISOCIACIJE Z ELEKTRONSKO IONIZACIJO

Določanje stopnje disociiranosti plina v celici ni zelo enostavno. Za to analizo je razvita /5/ metoda, ki je osnovana na merjenju ionizacije plina, ki skozi centralno odprtino v celici izteka v visoki vakuum. Na razdalji 5 do 10 mm od odprtine je elektronski curek dobro definirane in spremenljive energije. Pravokotno na smer

elektronskega curka detektiramo ione, ki nastanejo zaradi trkov elektronov z atomi oziroma z molekulami plina, izhajajočega iz celice. S kvadrupolnim filtrom ločimo ione H^+ od istočasno prisotnih H_2^+ in jih detektiramo z elektronskim multiplikatorjem.

Preseki za ionizacijo atoma in molekule vodika so znani iz literature /10/ in njihove vrednosti predstavljajo osnovo za kvantitativno metodo določanja α . Presek za ionizacijo atoma vodika ima prag pri 13,61 eV in narašča približno linearno z energijo elektronov (z naklonom $5,45 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ eV}^{-1}$). Ionizacija molekule vodika ima prag pri 15,42 eV (ko pride do nastanka H_2^+ iona) in naslednjega pri 18,08 eV, ki odgovarja disociativni ionizaciji, oziroma ki pripelje do nastanka H^+ iona. Presek za disociativno ionizacijo raste z energijo elektronov z naklonom $0,15 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ eV}^{-1}$. Ker sta oba procesa nastajanja H^+ iona precej vsak sebi in tudi zato, ker je presek za molekule veliko (42-krat) manjši kot za atome, je mogoče določiti stopnjo disociacije enostavno z merjenjem relativnega naklona toka H^+ ionov oziroma spremembe naklonov na odgovarjajočih pragovih. Količnik teh naklonov, pomnožen z 42, daje količnik koncentracij molekul in atomov v centru interakcij. Če predpostavimo enako temperaturo oziroma srednjo hitrost obeh vrst delcev, tedaj je ta količnik tudi enak količniku delnih tlakov, kar nam končno po enačbi (4) daje tudi stopnjo disociacije α .

Analize točnosti določanja α z opisano metodo kot tudi sistematične napake, ki so možne, ne bomo tu opisovali. Sama metoda je zadosti prožna, da omogoča tudi drugačne variante, recimo določanje koncentracije molekul z detektiranjem H_2^+ ionov ali določanje prostorske porazdelitve iz celice izhajajočih delcev.

6 ODVISNOST STOPNJE DISOCIACIJE OD KOEFICIENTA REKOMBINACIJE IN KOEFICIENTOV LEPLJENJA

Na sliki 6 je prikazan primer eksperimentalnega določanja odvisnosti α od celotnega tlaka v celici. Temperatura nitke je bila 1800 K, notranja površina celice pa neparjena z volframom. Ugotavljamo, da α raste približno s kvadratnim korenom iz celotnega tlaka. V primeru, da je celotni tlak zadosti velik, kar v našem primeru je, dobimo iz enačbe (19) aproksimativno enačbo za α_{eq} :

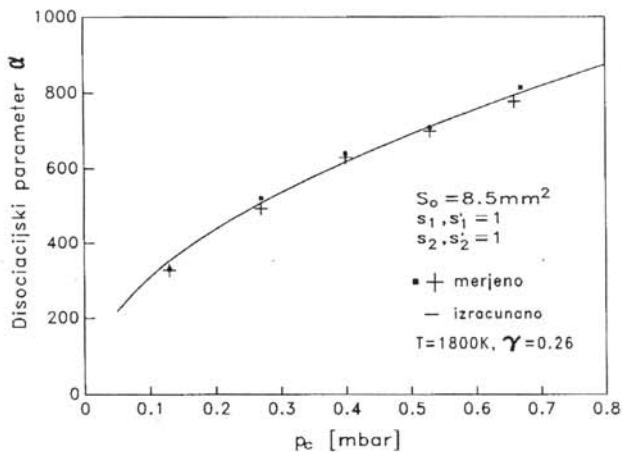
$$\alpha_{eq} = \left(\frac{d}{a} p_c \right)^{1/2} = C_{exp} p_c^{1/2} \quad (21)$$

Torej, kot eksperimentalni rezultat dobimo konstanto C_{exp} , ki povezuje vezne in rekombinacijski koeficient s parametri celice in s temperaturo stene in nitke. Če vstavimo izraze za konstanti α in d, dobimo enačbo za γ_{exp} :

$$\gamma_{exp} = s_1 \frac{A_f}{A_s} \left(\frac{s_2 p_{st} K_{eq}}{s_2} \right)^{1/2} \left(\frac{T'}{T} \right)^{1/4}$$

$$C_{exp} = \frac{A_o}{A_s} - s_1 \frac{A_f}{A_s} \quad (22)$$

Iz tega lahko končno določimo ali vrednost rekombinacijskega koeficienta ali, če je le-ta znan, vrednosti veznih koeficientov. Sam izraz in metoda nam kažejo, da je s serijo eksperimentov pod različnimi pogoji mogoče dobiti različne medsebojne odnose med ustreznimi koeficienti. Tako je, recimo, z naparovanjem različnih kovin na notranje stene celice, možno določiti medsebojna razmerja rekombinacijskih koeficientov. Enako je mogoče z variranjem temperature nitke določiti vezne koeficiente s_1, s_2, s'_1 in s'_2 . Vsi ti štirje koeficienti veljajo za kombinacijo vodik - volfram. Z uporabo nitke iz, recimo, tantala, je mogoče določiti vezne koeficiente za to kovino ali pa je, kar je tudi zelo zanimivo, z vpuščanjem devterija namesto navadnega vodika mogoče določiti izotopno odvisnost vseh naštetih koeficientov.



Slika 6. Izmerjena odvisnost stopnje disociacije vodika v primerjavi z izračunano

7 SKLEP

V tem prispevku je pokazano, kako je mogoče z obravnavo v bistvu izredno enostavnega problema določiti pomembne parametre interakcije atomov vodika z površinam kovin. Z sistematičnim eksperimentalnim programom je mogoče določiti vrednosti veznih in rekombinacijskih koeficientov za razne kovine in za razne eksperimentalne parametre (temperatura in tlak). V tem prispevku so vse molekule obravnavane kot ena vrsta delcev, čeprav se z vključevanjem še njihove vibracijske ekscitacije, situacija še bistveno bolj popestri. Določanje vibracijske ekscitacije molekule in njenega pomena za različne reakcije je izredno pomemben cilj sedanjih raziskav.

8 LITERATURA

- /1/ Duley W.W. and Williams D.A., *Interstellar Chemistry*, Academic Press, London (1984)
- /2/ Bacal M. and Skinner D.A., *Comments At. Mol. Phys.*, 23, (1990), 283
- /3/ Hall R.I., Čadež I., Landau M., Pichou F. and Schermann C., *Phys. Rev. Lett.*, 60, (1988), 337
- /4/ Čadež I., Schermann C., Landau M., Pichou F., Popović D. and Hall R.I., *Z. Phys. Atom. Molec. Clusters*, 26, (1993), 328 (Suppl.: Proc. ISSPIC-6, Chicago, Sept.1992)
- /5/ Gough S., Čadež I., Schermann C., Landau M., Pichou F., Popović D. and Hall R.I., *Plasma Sources Sci. Technol.*, v pripravi
- /6/ JANAF Thermochemical Tables, Third Edition, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 14, (1985), Supplement No. 1
- /7/ Schwenke D., *J. Chem. Phys.*, 92, (1990), 7267
- /8/ Langmuir I., *General Electric Rev.*, 29, (1926), 153 in razprave, tu citirane
- /9/ Brennan D., *Heterogeneous Atomisation and Recombination*, in *Chemical Kinetics - 21*, Eds.: C.H. Bamford, C.F.H. Tipper and R.G. Compton, Elsevier, Amsterdam (1984), 151-234
- /10/ Crowe A. and McConkey J.W., *J. Phys. B.: At. Mol. Phys.*, 6, (1973), 2088; McGowan J.W. and Clarke E.M., *Phys. Rev.*, 167 (1968), 167

NOVI KNJIGI

1. **Vakuumska tehnika za srednješolske predavatelje**, urednik J. Gasperič, Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, junij 1993, 113 str., 84 slik

Knjigo lahko naročite na naslov:
 DVT Slovenije, Teslova 30, 61111 Ljubljana,
 ali po telefonu (061) 263 461
 (dr. Bojan Jenko, Andrej Pregelj)

2. Savo Spaič, **Metalografska analiza**

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo,
 Oddelek za montanistiko, Ljubljana 1993, 176 st.

