

УДК 541.127

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГАЗОВОЙ СМЕСИ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕРОЯТНОСТИ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ Н, О И N НА КВАРЦЕ

© 2022 г. С. Н. Козлов^{1*}, Б. Е. Жестков²

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

²Центральный аэрогидродинамический институт им. Н.Е. Жуковского, Жуковский, Россия

*E-mail: kozlovse@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.04.2022;

после доработки 29.04.2022;

принята в печать 20.05.2022

Проведены экспериментальные исследования процессов гетерогенной рекомбинации атомов Н, О и N на кварце при давлениях в реакторе, близких к атмосферному на высотах 60–70 км. Дано описание экспериментальной установки для определения эффективной вероятности γ гетерогенной рекомбинации атомов с применением резонансно-флуоресцентной спектроскопии. Методика измерений позволяет одновременно попарно регистрировать концентрации атомов Н, О, N с чувствительностью 10^8 – 10^{14} частиц/см³. Особое внимание уделено влиянию состава смеси газов, температуры и давления на величину вероятности рекомбинации атомов на кварцевых поверхностях образца и реактора. Получены экспериментальные данные по вероятностям рекомбинации атомов N, H, O на нагреваемой поверхности образца кварца в диапазоне температур 293–965 К. Предложены вероятные механизмы процесса рекомбинации, связанные с определенными поверхностными активными центрами. Определены диапазоны изменения энергий активации по вероятностям протекающих процессов рекомбинации.

Ключевые слова: гетерогенная рекомбинация атомов, резонансно-флуоресцентная спектроскопия, кварцевый реактор, вероятность рекомбинации, перекрестная рекомбинация, поверхностный активный центр, центр катализа.

DOI: 10.31857/S0207401X22110061

ВВЕДЕНИЕ

При взаимодействии диссоциированного газа с твердой поверхностью гетерогенная рекомбинация атомов является одним из основных процессов. Она играет важную роль в ряде химических технологий и процессов теплообмена с окружающей средой при орбитальном движении и при входе в плотные слои атмосферы аэрокосмических аппаратов [1–13]. Рекомбинация на поверхности космического аппарата атомов, образующихся в сильной головной ударной волне, может приводить к значительному увеличению теплового потока (до четырех раз) [7]. Использование на таких объектах в качестве внешнего теплозащитного покрытия материалов с низкой каталитической активностью к рекомбинационным процессам позволяет существенно снизить тепловой поток. В связи с этим технология производства теплозащитных покрытий для космических аппаратов предполагает создание поверхностной боросиликатной пленки, состоящей в основном (94%) из SiO₂ и обладающей низкой ка-

талитической активностью. Поэтому исследования реакций рекомбинации атомов водорода, кислорода и азота на кварцевой поверхности представляют большой интерес для получения экспериментальных данных и создания математических моделей теплообмена в различных ситуациях полета и вхождения аэрокосмических аппаратов в плотные слои атмосферы.

В верхних слоях атмосферы, кроме основных компонентов O, O₂ и N₂, присутствуют другие газы, но в гораздо меньших количествах. Среди их многочисленного разнообразия можно выделить легкие водородсодержащие газы H, H₂, CH₄, NH₃, H₂O, связанные с работой двигателей, поэтому присутствие весомого количества атомарного водорода в экспериментах можно считать обоснованным. На высотах 200–500 км в атмосфере преобладает атомарный кислород и его рекомбинация вносит существенный вклад в теплообмен летательных аппаратов. В верхних слоях атмосферы присутствуют также мельчайшие частицы пыли природного и антропогенного происхож-

дения, включая частицы двуокиси кремния — продукта вулканической деятельности и пустынных песчаных бурь, и эрозийные частицы самих аппаратов от газодинамического воздействия атмосферы. Данные газы и частицы влияют на формирование структуры поверхности аэрокосмических аппаратов, входящих с большой скоростью в атмосферу Земли.

В результате соударений и трения мельчайших частиц о поверхность теплозащитного слоя летательного аппарата, покрытого тонкой пленкой SiO_2 , влияния температуры и состава атмосферы, на поверхности образуются и стабилизируются дефекты различных типов. К таким дефектам относятся поверхностные радикалы, парамагнитные центры $\equiv\text{Si}^\cdot$ и $\equiv\text{Si}-\text{O}^\cdot$ — продукты гомолитического разрыва силоксановых связей и диамагнитные центры, включающие двухкоординированные атомы кремния $=\text{Si}$: [14–16]. Парамагнитные центры могут вступать в реакции с молекулами окружающей газовой атмосферы, в том числе и воды. Диамагнитные центры, концентрация которых обычно более чем на порядок выше парамагнитных, являются активными акцепторами свободных радикалов из газовой фазы [14–16]. Изученные свойства структурных образований на поверхности кварца позволяют предложить более вероятные механизмы взаимодействия системы газ–поверхность, опираясь на формализованные механизмы процессов гетерогенной рекомбинации Ленгмюра–Хиншельвуда и Райдила–Или (Eley–Rideal).

Исследованию процесса гетерогенной рекомбинации атомов посвящен ряд работ [1–10, 17–21]. Однако данные по вероятности гетерогенной рекомбинации, даже для основных материалов, весьма ограничены и их разброс велик. По-видимому, определяющими здесь являются не полностью воспроизводимые условия эксперимента, в которых эти данные получены. Недостаточно исследованы зависимости вероятности гетерогенной рекомбинации от температуры поверхности, состава и давления реагирующей среды. Поэтому в реальных условиях речь может идти только о наблюдаемой вероятности гетерогенной рекомбинации.

Кварц SiO_2 является одним из химически инертных материалов. Тем не менее, его поверхность обладает некоторой каталитической активностью, которая зависит не только от способа получения, но и от условий обработки кварца. Весьма важным является состояние поверхности, в частности, ее загрязнение, наличие и состояние адсорбционных слоев. Поэтому весьма актуальным является изучение гетерогенной рекомбинации в контролируемых условиях. Кроме того, в литературе практически нет сведений о взаимном влиянии процессов гетерогенной рекомбинации

атомов N, H и O, происходящих одновременно на одной и той же поверхности [21]. Часть таких процессов на поверхности кварцевого реактора при горении водород-кислородных смесей весьма схожа по своей природе с гетерогенными процессами рекомбинации активных частиц. Первые исследования взаимного влияния процессов рекомбинации атомов были проведены нами [21, 22] при изучении гетерогенной рекомбинации атомов N, O и H. В работе [22] было обнаружено значительное увеличение наблюдаемого времени жизни атомов H и O над кварцевой поверхностью при включении в процесс гетерогенной рекомбинации атомарного азота. Этот факт объяснили выбросом в объем сорбированных атомов H и O при протекании на поверхности сильной экзотермической реакции рекомбинации с образованием прочной молекулы N_2 .

Среди всех изученных материалов наибольшей каталитической активностью обладают металлы и, несколько меньшей — их окислы. Каталитические материалы проявляют свои свойства очень избирательно, например, материал кварц проявляет инертность в отношении реакции гетерогенной рекомбинации, но катализирует гетерогенную реакцию окисления водорода, что необходимо учитывать при описании пределов воспламенения водорода [23]. Материал MgO значительно меньше катализирует реакцию окисления водорода, но весьма активен при катализе гетерогенной рекомбинации атомов.

Вероятность гетерогенной рекомбинации (γ) может быть определена по величине теплового потока или по изменению концентрации атомов в проточных и замкнутых системах. Наиболее часто эти методы применяют в экспериментах при значениях γ , равных соответственно $1-10^{-2}$, $10^{-2}-10^{-4}$, $10^{-4}-10^{-6}$. В большинстве работ гетерогенную рекомбинацию атомов исследовали в проточных системах с генерацией атомов в тлеющем ВЧ- и СВЧ-разрядах. Детектирование атомов проводили методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), абсорбционной спектроскопии, резонансно-флуоресцентной спектроскопии (РФС) и каталитическими зондами. Вероятность гетерогенной рекомбинации в этих экспериментах определяли по спаду концентрации атомов в потоке диссоциированного газа через цилиндрическую трубку (образец). В данном случае для определения концентрации атомов внутри образца использовано следующее выражение:

$$n = n_0 \exp(-\gamma c l / v d). \quad (1)$$

Здесь n_0 и n — концентрации атомов на входе в трубку и на расстоянии l от входа, $c = (8kT/\pi m)^{1/2}$ — тепловая скорость атомов, d — диаметр трубки, v — скорость газа в трубке. Предполагается, что измене-

Таблица 1. Параметры счетчиков-фотоприемников

Регистрируемый атом	Газ наполнитель, об. %	Рабочий газ, об. %	Потенциал ионизации, Эв	Материал входного окна	Газовый фильтр	Общее давление, кПа	Полоса пропускания, нм
H	Ar, 90	NO, 10	9.22	MgF ₂	O ₂	29.3	121.0–122.0
N	Ar, 98%	C ₂ H ₅ Br, 2	10.33	MgF ₂	–	29.3	113.0–120.5
O	Ar, 90%	NO, 10	9.22	CaF ₂	–	29.3	125.0–134.5

ниями давления и температуры газа вдоль трубки можно пренебречь. Выражение (1) справедливо для достаточно низких значений давления и γ , удовлетворяющих условию из работы [3]: $\gamma P(\text{Па})d(\text{см}) \ll 0.2$. При более высоких значениях γ скорость процесса рекомбинации ограничивается диффузией частиц к стенкам и выражение (1) дает завышенную величину спада концентраций атомов вдоль трубки. Вклад процессов объемной рекомбинации атомов (за счет тримолекулярных реакций) при давлениях 10–100 Па невелик и им можно пренебречь. Подробный обзор методов можно найти в работах [24, 25].

С развитием резонансно-флуоресцентной спектроскопии (РФС) появилась возможность прямого получения информации о концентрациях атомов в диапазоне от 10^8 до 10^{14} частиц/см³ в условиях опытов. Подбирая материал реактора с малым коэффициентом рекомбинации на поверхности, можно получить систему с очень малой константой гетерогенной гибели атомов [22, 26]. Вводя исследуемый образец в реактор и измеряя изменившуюся константу гетерогенной гибели, можно определить вероятность рекомбинации атомов на поверхности исследуемого материала. Поскольку механизмы процессов на поверхности с участием атомов недостаточно изучены, здесь отождествляются понятия гетерогенной рекомбинации атомов с исчезновением их из объема за счет контакта с поверхностью. Поскольку атомы регистрируются в объеме реактора, нельзя не учитывать влияния объемных реакций на исчезновение и появление атомарных частиц. Степень влияния газового состава в реакторе, температуры и давления на определение вероятности гетерогенной рекомбинации атомов и является предметом обсуждения в данной статье. Эти данные нужны для модельных расчетов условий теплообмена с окружающей средой тел, входящих в атмосферу Земли с гиперзвуковой скоростью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка и методика исследований

Кратко изложим основные подходы в методе резонансно-флуоресцентной спектроскопии ато-

мов [21], используемого для экспериментального определения вероятности их рекомбинации на поверхности кварца.

Излучение резонансных переходов атомов азота, водорода и кислорода лежит в спектральной области вакуумного ультрафиолета. Для атомов азота это переход при $\lambda = 120$ нм ($^4P-^4S$), для водорода (линия L_{α}) – $\lambda = 121.6$ нм (переход $^2P-^2S$), для кислорода – $\lambda = 130.2$ и 130.5 нм (переход $^3S-^3P$). Для возбуждения резонансных переходов в атомах в экспериментах применяли газоразрядные источники резонансного излучения, с возбуждением от СВЧ-генератора. В качестве приемников резонансного излучения атомов использовали счетчики Гейгера–Мюллера в режиме счета фотонов в спектральной области вакуумного ультрафиолета. Для регистрации излучения частиц применяли счетчики одинаковой конструкции [21], но наполненные разными рабочими газами и с разной входной оптикой. Параметры счетчиков-фотоприемников представлены в табл. 1.

“Плато” пропорционального счета в предразрядном режиме для счетчиков соответствует напряжению на электродах ионизационной камеры 1050–1250 В. В этом режиме количество импульсов напряжения, снимаемых с нагрузки счетчика, пропорционально числу случаев ионизации поглощенными фотонами и слабо зависит от анодного напряжения [27]. Регистрацию импульсного сигнала счетчиков мы осуществляли в режиме счета отдельных фотонов и с помощью преобразователя частоты в напряжение, а обработку и анализ проводили с применением ПО “Power-Graph Professional” (Сиссарг, РФ) и аналого-цифрового преобразователя Е14-440 (L-CARD, РФ).

Кварцевый реактор

Для проведения исследований был создан статический реактор из кварца с малой гетерогенной рекомбинацией атомов на поверхности (см. рис. 1). Реактор имеет форму цилиндра внутренним диаметром 50 мм и длиной 150 мм и кварцевую “рубашку” для водяного охлаждения стенок. Исследуемую поверхность в виде кварцевой трубки внешним диаметром 8.3 мм вводили в реактор на глубину 55 мм. Противоположный конец трубки

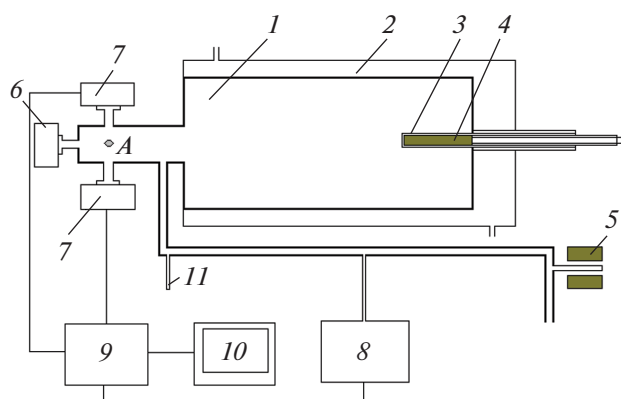


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – кварцевый реактор; 2 – кварцевая “рубашка” для охлаждения стенок реактора; 3 – исследуемый образец; 4 – нагреватель; 5 – резонатор СВЧ-генератора; 6 – источник резонансного излучения; 7 – приемники резонансного излучения; 8 – датчик давления; 9 – электронный блок обработки сигналов; 10 – компьютер системы регистрации; 11 – кварцевый отросток реактора для вымораживания продуктов реакции. Точкой А обозначено место регистрации исследуемых атомов.

был припаян к внешней поверхности тела реактора. Внутри исследуемого образца помещается электрический нагреватель с температурой нагрева до 1000 К. Для очистки стенок от загрязнений внутреннюю полость реактора обрабатывали хромпиком и плавиковой кислотой (HF) и после каждой обработки многократно промывали дистиллированной водой. Вакуумные уплотнения на входных окнах реактора были изготовлены из тефлона, а сами окна – из материала MgF_2 . Давление в реакторе регистрировали манометром абсолютного давления Varatron чувствительностью 0.1 Па фирмы MKS Instruments (USA). С остальной вакуумной системой реактор соединялся через тефлоновые вакуумные краны и стеклянные ловушки, помещенные в жидкий азот.

Таким образом, атомы в реакторе контактируют только с материалами, вероятность рекомбинации на которых мала (кварц, стекло, тефлон, MgF_2), причем 96% всей поверхности составляет кварц. Атомы генерируются (см. рис. 1) в разряде резонатора 5 СВЧ-генератора и диффундируют в реактор. Перед опытами поверхность реактора в течение долгого времени дополнительно обрабатывали воздействием потоков атомов H, N и O в больших концентрациях, равных 10^{14} – 10^{15} частиц \cdot см $^{-3}$ в среде He. После такой обработки эффективная вероятность рекомбинации составляла для атомов N, O и H величину, равную $\sim 10^{-6}$ при комнатной температуре. На фоне такой малой вероятности гибели можно с достаточной точностью определять вероятности рекомбинации атомов на образце кварца во всей области рабочих температур (300–965 К).

Определение вероятности гетерогенной рекомбинации атомов

После выключения СВЧ-генератора концентрация атомов в реакторе падает по экспоненциальному закону:

$$n \sim \exp(-t/\tau) = \exp(-kt), \quad (2)$$

где

$$k = (c\gamma/d)(1 + d/2L). \quad (3)$$

Здесь γ – вероятность гетерогенной рекомбинации; c – средняя тепловая скорость движения атома; d , L – диаметр и длина реактора. В эксперименте измеряется характерное время жизни атомов, равное $\tau = k^{-1}$.

Для длинного цилиндрического реактора $L \gg d$ константа рекомбинации атомов на поверхности реактора равна $k = c\gamma/d$ [28]. Искомая вероятность гетерогенной рекомбинации на стенках реактора описывается уравнением $\gamma = d/c\tau$.

Если в реактор вносится дополнительная поверхность (вводится исследуемый образец), то суммарная эффективная гибель атомов возрастает. В этом случае

$$1/\tau_{ef} = c(\gamma + \gamma_0\alpha)/d, \quad (4)$$

где γ_0 – вероятность рекомбинации на поверхности образца; α – доля площади образца по отношению к площади стенок реактора. Эта формула верна в предположении, что диффузия не является лимитирующей стадией в процессе рекомбинации. Данное условие выполняется при низких давлениях и не слишком больших значениях γ .

Оценим время диффузии атомов к месту регистрации в рабочих условиях опытов при давлении 10 Па по формуле $t = L^2/D$, где $D = 0.3$ – коэффициент диффузии при давлении в 1 атм для диффузии атомов O в O_2 [29], L – среднее расстояние от места регистрации до середины реактора. Для $L = 15$ см, получаем время диффузии $t < 0.075$ с. При характерном времени процесса $t \sim 0.15$ с диффузия атомов не будет лимитировать процесс и, более того, ее влиянием можно пренебречь. В наших конкретных условиях доля поверхности образца составляла $\alpha = 4.4 \cdot 10^{-2}$. Рабочая формула для определения вероятности рекомбинации с учетом выражения (4) выглядит следующим образом:

$$\gamma_0 = d/c\alpha\tau_{ef} - \gamma/\alpha. \quad (5)$$

Если использовать в вычислениях константы скорости гибели атомов, то рабочую формулу применительно к нашему реактору представим в виде

$$\gamma_0 = d(k_{ef} - k_p)/1.14c\alpha, \quad (6)$$

где k_{ef} – измеряемая константа гибели атомов; k_p – константа скорости гибели атомов на стенках реактора при комнатной температуре 293 К.

Неравномерность температуры поверхности образца не превышала 15° . Температуру измеряли хромель-алюмелевой дифференциальной термопарой. При градуировке нагревателя термопару вводили через специальное устройство в торцевое окно реактора. Спай термопары мог быть прижат к поверхности образца в любой ее точке. При проведении экспериментов использовали градуировочную зависимость температуры поверхности образца от тока накала нити нагревателя, снятую при давлении в реакторе 10 Па.

Предварительную обработку реактора активными частицами проводили следующим образом (см. рис. 1): в реактор вводили разные смеси газов: смесь 1% O_2 в He при давлениях 20–300 Па, чистый N_2 , смесь 2% $O_2 + 2\% H_2$ в N_2 при давлениях 20–300 Па. Под воздействием СВЧ-разряда в кварцевом отростке реактора формировались атомы O , H или N . Затем реактор откачивали до нужного давления, выключали СВЧ-генератор и регистрировали спад концентраций атомов O , H или N . По концентрационным кривым определяли характерное время жизни каждого типа атомов и по формуле (5) вычисляли эффективную вероятность гетерогенной рекомбинации.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Эксперименты по определению вероятности рекомбинации проводили при температурах 293–965 К. Рабочие газовые смеси в реакторе были следующие: смесь № 1 – чистый N_2 ; смесь № 2 – 5% O_2 в N_2 ; смесь № 3 – 5% $O_2 + 7\% H_2$ в N_2 и He в равных долях; смесь № 4 – 1.2% O_2 в N_2 и He в равных долях; смесь № 5 – 2% H_2 в N_2 и He в равных долях. Давление смесей варьировали в интервале 10–100 Па. Такой выбор рабочих смесей был обусловлен попыткой оценить влияние данных молекулярных атмосферных газов в разных сочетаниях на эффективный процесс рекомбинации атомов. Экспериментально определенный аппаратный временной предел измерения минимального характерного времени жизни атомов составлял 0.15 с.

На рис. 2 приведена хронограмма регистрации концентрации атомарного водорода при установке перед фотоприемниками газового кислородного фильтра. Оценим эффективность кислородного фильтра при поглощении излучений на линиях атомарного азота (120 нм), водорода (121.6 нм) и кислорода (130 нм). Коэффициенты поглощения излучения молекулярным кислородом, соответствующим этим линиям составили 200, 0.4, 10 $атм^{-1} \cdot см^{-1}$ соответственно [30]. Будем пользоваться законом Ламберта–Бера для молекулярных систем: $I = I_0 e^{-kpl}$, где I – интенсивность прошедшего излучения; I_0 – интенсивность падающего излучения; k – коэффициент поглощения,

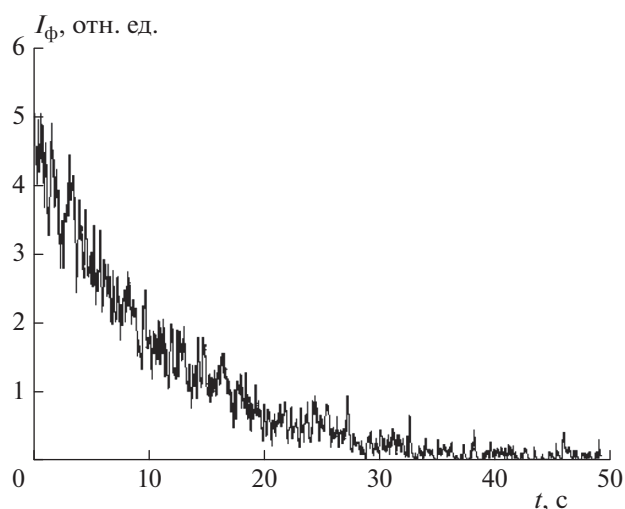


Рис. 2. Хронограмма регистрации зависимости концентрации атомарного водорода при отключении СВЧ-генератора в смеси № 5; $T = 293$ К.

$атм^{-1} \cdot см^{-1}$; $p = 0.1$ – давление молекулярного газа, $атм$; $l = 5$ – длина оптического пути, $см$. В результате излучение атомов азота поглощается полностью, атомов водорода ослабляется в 1.22 раз, атомов кислорода – в 150 раз.

На рис. 3 представлены зависимости эффективной вероятности рекомбинации атомарного водорода от температуры и состава смеси при давлении 50 Па. Из рисунка видно, что эффективная (наблюдаемая) вероятность рекомбинации атомов водорода значительно увеличивается при появлении в смеси молекулярного кислорода (кривая 2, смесь № 3). Это происходит за счет объемной реакции $H + O_2 \rightarrow OH + O$ вблизи нагретого образца кварца.

На рис. 4 представлены зависимости вероятности гетерогенной рекомбинации атомарного водорода от температуры и состава смеси при давлении 100 Па с теми же смесями, что и на рис. 3. Точки на кривых 1 и 2 соответствуют смеси № 5, только экспериментальные точки на кривой 1 получены в опытах с вымораживанием продуктов реакции. Точки, отмеченные на кривых 1 и 2 рис. 4, близки к результатам, расположенным на кривой 1 рис. 3. Точки 3 на рис. 4, не объединенные общей кривой, соответствуют необъясненным пока механизмам действия объемных и поверхностных реакций на концентрацию атомарного водорода при данном давлении в смеси № 3. Реакции на поверхности в зависимости от температуры могут увеличивать число активных поверхностных центров, пригодных для гетерогенной рекомбинации атомов водорода. При больших температурах эти центры могут распадаться, несколько уменьшая эффективную вероятность рекомбинации. Это частично объясняет снижение эффективной ве-

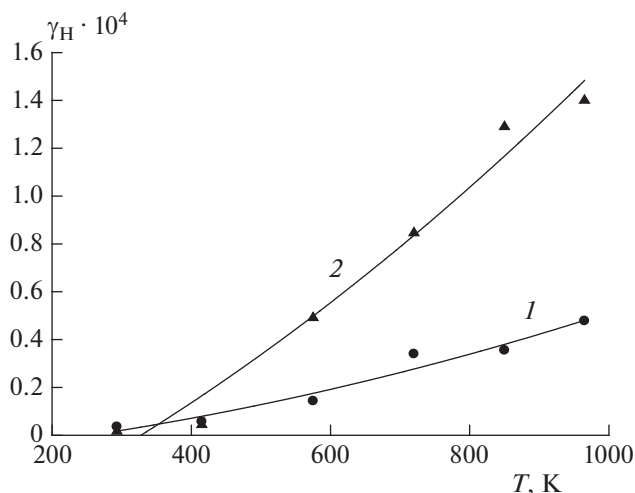


Рис. 3. Зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомарного водорода от температуры в двух разных по составу смесях при давлении $P = 50$ Па: 1 – смесь № 5, 2 – смесь № 3.

роятности рекомбинации водорода при температурах выше 850 К. Объемная реакция $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ “работает” на повышение эффективной рекомбинации атомов водорода, а реакции $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$ и $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ – на понижение. По данным зависимости вероятности рекомбинации атомов водорода от температуры была оценена энергия активации процесса в пределах 14.3–21.2 кДж/моль.

На рис. 5 представлена зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомов O от дав-

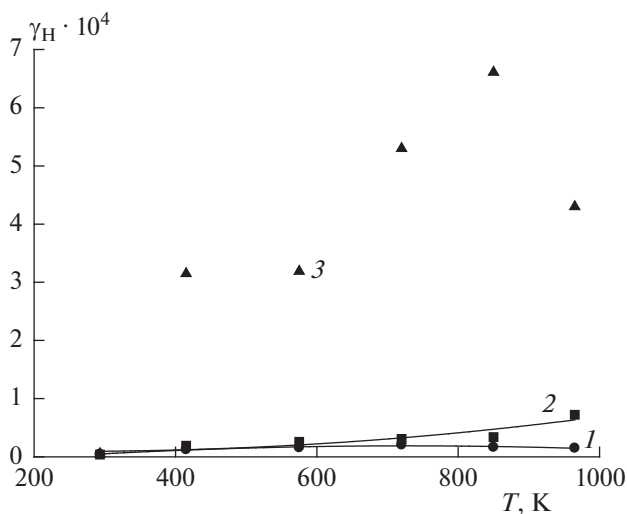


Рис. 4. Зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомарного водорода от температуры в двух разных по составу смесях при давлении $P = 100$ Па: 1 – смесь № 5 (опыты с вымораживанием), 2 – то же (опыты без вымораживания), 3 – смесь № 3.

ления при разных температурах в смеси № 2. Из рисунка видно, что эффективная вероятность рекомбинации возрастает с ростом температуры и давления, т.е. имеет место влияние реакций в объеме реактора на процесс рекомбинации. Основными объемными реакциями, влияющими на концентрацию атомарного кислорода, будут $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$, $\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}$ и из вторичных реакций – $\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$, $\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}$. Энергия активации процесса рекомбинации атомов O, оцененная по данным рис. 5, лежит в пределах 7.7–10.4 кДж/моль.

На рис. 6 представлены кривые зависимости вероятности рекомбинации атомов O от температуры в смесях № 2 (5% O_2 в N_2) и № 4 (1.23% O_2 в N_2). Разница в уровне концентрации кислорода в 40 раз (по давлению и процентному соотношению) обусловила различия в поведении кривых этой зависимости. В температурном диапазоне 400–850 К эффективная вероятность рекомбинации атомов кислорода снижается, а далее – растет. Предположительно здесь начинает сказываться неполная “заселенность” поверхности образца сорбированным атомарным кислородом и малая концентрация атомов в газовой фазе. Вследствие этого с ростом температуры уменьшается скорость рекомбинации до тех пор, пока не включается в реакцию кислород решетки кварца. Это происходит при температурах около 850 К.

На рис. 7 представлены зависимости вероятности гетерогенной рекомбинации атомарного азота от температуры и давления в рабочих смесях №№ 1, 2, 4. Из этого рисунка видно, что в чистом

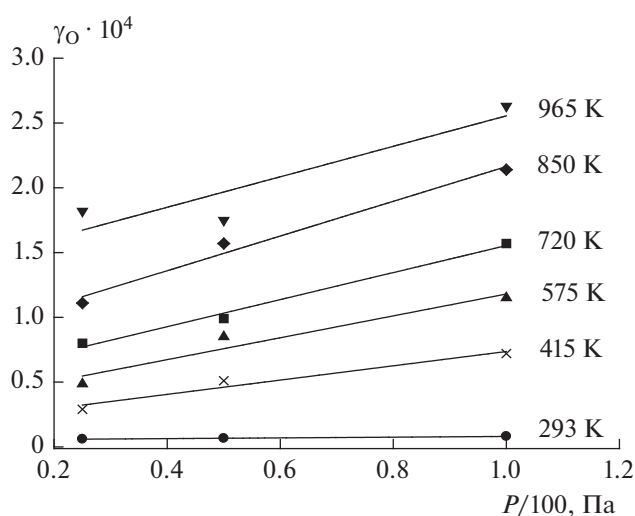


Рис. 5. Зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомарного кислорода от давления в смеси № 2 при разных температурах. Измерения проведены при давлениях 25, 50 и 100 Па.

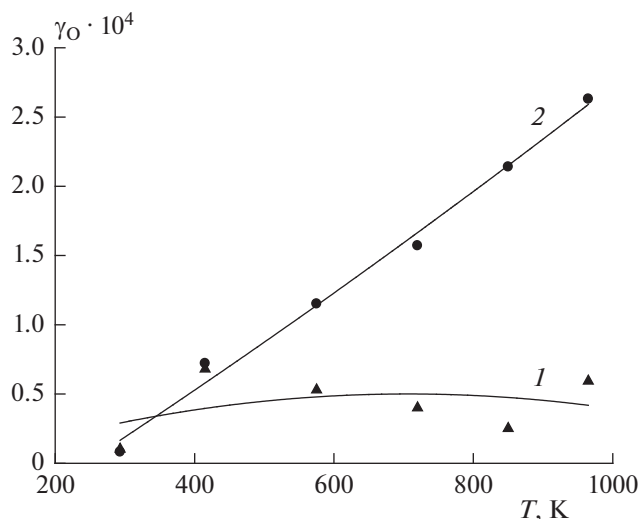


Рис. 6. Зависимости вероятности гетерогенной рекомбинации атомарного кислорода от температуры и давления в смеси № 4 при давлении 10 Па (кривая 1), и в смеси № 2 при давлении 100 Па (кривая 2).

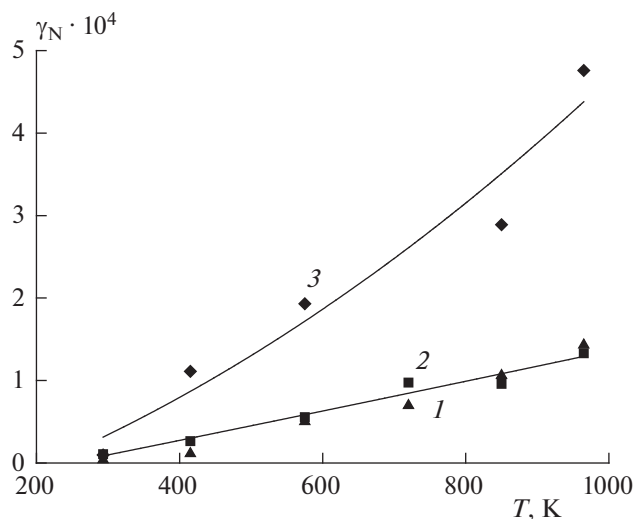


Рис. 7. Зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомарного азота от температуры в смеси № 4 при давлении $P = 10$ Па (кривая 1), в смеси № 1 при $P = 100$ Па (кривая 2), и в смеси № 2 при $P = 100$ Па (кривая 3).

азоте (кривая 2, смесь № 1) и в смеси с малым количеством кислорода (кривая 1, смесь № 4) поведение кривых практически одинаковое, несмотря на разницу в давлении смесей. И только результаты эксперимента на смеси № 2 (кривая 3) показывают влияние реакций, не относящихся к рекомбинации атомарного азота.

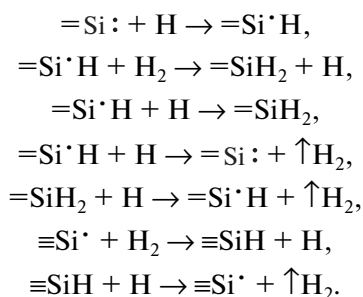
Рекомендуемый подход – отбор экспериментальных данных по значениям вероятности рекомбинации атомарных частиц атмосферных газов для модельных расчетов условий теплообмена тел, входящих в атмосферу, необходимо проводить с учетом влияния состава окружающей среды. Заметное влияние на значения вероятности рекомбинации атомов азота и водорода оказывает кислород.

Вероятные механизмы гетерогенной рекомбинации

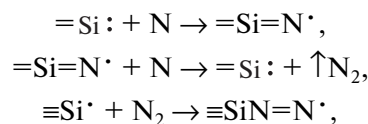
Поскольку объектом нашего исследования является поверхность кварца, отметим некоторые особенности химической структуры поверхности из SiO_2 . Ранее в работах [14, 15] в качестве центров гетерогенного катализа на кварцевой поверхности были идентифицированы и изучены следующие структурные дефекты: $\equiv\text{Si}^\cdot$, $\equiv\text{SiO}^\cdot$, $\equiv\text{SiOO}^\cdot$, $\equiv\text{Si}^\cdot\text{OH}$, $\equiv\text{Si}^\cdot\text{H}$, $\equiv\text{Si}=\text{O}$, $\equiv\text{Si}:$. Две или три связи перед знаком атома кремния означают тип связи атомов кремния с поверхностью. Часто такие связи обозначают через промежуточные группы структуры кварца ($\equiv\text{Si}-\text{O}$)₃Si[·] и ($\equiv\text{Si}-\text{O}$)₂Si:[·] – трех- и двухкоординированную связи атома кремния с поверхностью кварца.

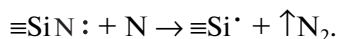
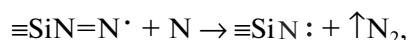
Рассмотрим диамагнитный центр $\equiv\text{Si}:$. Экспериментальные данные показывают, что он является основным хемосорбционно активным центром хемосорбции на поверхности кварца. Проявляя не слишком высокую химическую активность по отношению к насыщенным молекулам, он является активным акцептором низкомолекулярных свободных радикалов. Как было отмечено выше, концентрация диамагнитных центров более чем на порядок превышает концентрацию парамагнитных центров [16]. Атомарные компоненты газовой фазы N, H и O захватываются диамагнитным центром и этот процесс всегда экзотермический.

Реализация гетерогенного рекомбинационного процесса для атомов водорода предположительно может происходить по следующим схемам:

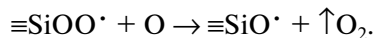
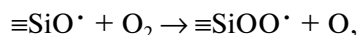
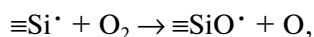
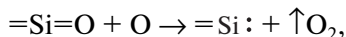
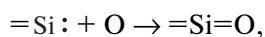


Процесс рекомбинации атомов азота можно представить как

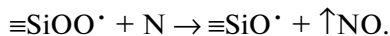
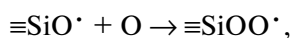
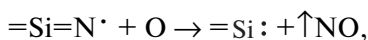
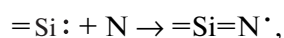
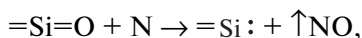
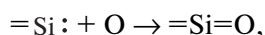




Для процесса рекомбинации атомарного кислорода можно предложить следующий механизм:



Механизм перекрестной гетерогенной рекомбинации между атомами N и O можно представить таким образом:



Далее реакции восстановления исходных поверхностных образований для протекания процесса рекомбинации многократно повторяются, пока не израсходуются атомарные частицы. Процесс гетерогенной перекрестной рекомбинации может быть экранирован газофазными реакциями образования $-\text{NO}$, $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ и $\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}$, вторая из которых менее вероятна, поскольку эта реакция эндотермическая. Так или иначе, экспериментальное подтверждение образования NO в продуктах реакции в настоящей работе зафиксировано.

Главная особенность таких превращений заключается в циклическом восстановлении активных центров, участвующих в наблюдаемом рекомбинационном процессе. Хотя в действительности этот процесс является результатом обменных реакций, происходящих между каталитически активными центрами на поверхности и компонентами газовой фазы.

ВЫВОДЫ

1. Применен реактор из кварца – материала с малой вероятностью гетерогенной рекомбинации атомов N, H, O на его поверхности ($\sim 10^{-6}$) для изучения вероятности гетерогенной рекомбинации атомарных газов на исследуемых образцах кварца при температурах 273–965 К.

2. Определены константы и вероятности гетерогенной рекомбинации атомов N, H, O на стенках реактора при 293 К и на образце кварца в различных рабочих газовых смесях при давлениях смеси в интервале 10–100 Па и диапазоне температур 293–965 К. Использование различных газо-

вых смесей позволяет выяснить особенности влияния атмосферных газов на процессы гетерогенной рекомбинации.

3. Предложены вероятные механизмы гетерогенных рекомбинационных процессов для атомов N, H и O на основе анализа литературных данных по изучению реакционных каталитических центров на кварцевой поверхности.

4. Определены эффективные энергии активации процессов рекомбинации атомов N, H, O в различных условиях в диапазоне температур 293–965 К. Значения энергии активации для атомов N лежат в пределах 8.0–14.9, для атомов O – в пределах 7.7–10.4, для атомов H – в пределах 14.3–21.2 кДж/моль.

5. Проведено сравнение полученных в настоящей работе экспериментальных данных по вероятностям и энергиям активации рекомбинации атомов с представленными в литературных источниках [3, 5, 7, 10, 20–22, 26], показавшее удовлетворительное согласие.

Работа выполнена по Программе совместных фундаментальных исследований в области авиационно-космических технологий ЦАГИ им. Н.Е. Жуковского и институтов РАН и при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (проект 20-01-00056-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковалев В.Л. Гетерогенные каталитические процессы в аэротермодинамике. М.: Физматлит, 2002.
2. Колесников А.Ф., Гордеев А.Н., Васильевский С.А. // Теплофизика высоких температур. 2016. Т. 54. № 1. С. 32.
3. Жестков Б.Е., Книпель А.Я. // Тр. ЦАГИ. 1981. Вып. 2111. С. 215.
4. Козлов С.Н., Жестков Б.Е., Александров Е.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 1. С. 53.
5. Козлов С.Н., Александров Е.Н., Жестков Б.Е. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 11. С. 2449.
6. Kim Y.C., Boudart M. // Langmuir. 1991. № 7. P. 2999.
7. Каблов Е.Н., Жестков Б.Е., Гращенков Д.В. и др. // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. № 6. С. 704.
8. Jumper E.J., Newman M., Seward W.A. et al. // AIAA Paper 93-0477.
9. Jumper E.J., Seward W.A. // J. Ther mophys. Heat Transfer. 1991. V. 5. № 3. P. 284.
10. Холодкова Н.В., Холодков И.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. № 2. С. 3.
11. Дохликова Н.В., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 6. С. 77.
12. Козлов С.Н. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 40.
13. Козлов С.Н., Тереза А.М., Медведев С.П. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 8. С. 34; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21080070>
14. Радциг В.А. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 2. С. 456.

15. *Бобышев А.А., Радциг В.А.* // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 7. С. 950.
16. *Радциг В.А., Козлов С.Н.* // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 1. С. 62.
17. *Berkowitz J.* The Structure and Chemistry of Solid Surfaces / Ed. Somorjai G.A. N.Y.: J. Wiley, 1969. Paper № 80.
18. *Marshall T.C.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 10. P. 2501.
19. *Васильевский С.А., Колесников А.Ф., Якушин М.И.* // Теплофизика высоких температур. 1993. Т. 31. № 3. С. 521.
20. *Жестков Б.Е., Козлов С.Н., Александров Е.Н.* // Теплофизика высоких температур. 2019. Т. 57. № 3. С. 361; <https://doi.org/10.1134/S0040364419030219>
21. *Александров Е.Н., Жестков Б.Е., Козлов С.Н.* // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 1. С. 45.
22. *Александров Е.Н., Дубровина И.В., Жестков Б.Е., Козлов С.Н., Макаров А.А.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 1. С. 110.
23. *Козлов С.Н., Маркевич Е.А., Александров Е.Н.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 4. С. 13.
24. *Кислюк М.У.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1973.
25. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. М.: Академ-книга, 2004.
26. *Козлов С.Н., Александров Е.Н., Жестков Б.Е., Кислюк М.У.* // Изв. АН СССР. 1987. № 11. С. 2449.
27. *Фюнфер Э., Нейерт Г.* Счетчики излучений. М.: Госатомиздат, 1961.
28. *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
29. *Fuller E.N., Schettler P.D., Giddings J.C.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1966. V. 58. № 5. P. 18.
30. *Калверт Дж., Питтс Дж.* Фотохимия. Пер. с англ. М.: Мир, 1968.