

УДК: 539.141;537.868.531

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОЛИТНОГО КАТОДА В ПЛАЗМУ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА**Н.А.Сироткин, В.А.Титов**Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1, E-mail: tva@isc-ras.ru**Аннотация**

Ионное распыление раствора хлорида натрия моделировалось классическим методом молекулярной динамики. Экспериментально изучались процессы переноса в тлеющем разряде с электролитным катодом и их влияние на физические свойства плазмы.

Ключевые слова: плазма, электролит, катод, моделирование, перенос

раствора в газовую фазу под действием ионной бомбардировки жидкого катода.

Введение

Газовые разряды атмосферного давления с жидкими электролитными электродами представляют интерес как источники активных частиц для разнообразных плазмохимических приложений. Тлеющий разряд постоянного тока с электролитным катодом – простейший вариант комбинирования плазмы атмосферного давления с растворами [1]. В таком разряде неизбежно распыление жидкого катода с переносом компонентов раствора в плазму [2, 3]. В качестве меры эффективности этого процесса используют коэффициент переноса – величину, аналогичную коэффициенту катодного распыления и представляющую собой число частиц, переносимых из раствора в газовую фазу в расчете на один попадающий на поверхность раствора ион. Наряду с экспериментальными исследованиями полезную информацию о процессах ионного распыления жидких сред можно получить с использованием численного моделирования, в частности, методами молекулярной динамики. Так, в работе [4] проведено исследование распыления молекул воды из жидкой фазы под действием одного падающего иона с начальной энергией 50 – 500 эВ. В результате показано, что значение коэффициента переноса молекул воды в газовую фазу составляет от 100 до 500 молекул/ион, что согласуется с данными экспериментов, представленными в работе [2].

Цель настоящей работы – экспериментально и методом молекулярной динамики исследовать процессы переноса компонентов

Методики эксперимента и расчета

Молекулярно-динамическое моделирование выполнено с использованием программного пакета Gromacs 4.5.4 в полноатомном силовом поле OPLS-AA. Ячейка с периодическими граничными условиями содержала 8112 молекул воды (SPC/E модель), 80 ионов Na^+ и 80 ионов Cl^- , что соответствует концентрации раствора хлорида натрия $\approx 0,5$ моль/л. Размеры ячейки 4,9596 x 4,9596 x 9,9192 нм соответствовали плотности раствора 1026,8 кг/м³ при $T = 298$ К.

Над ячейкой располагался слой вакуума толщиной 80,0808 нм. Уравновешивание системы проводили в NVT-ансамбле на протяжении 500 пс с шагом по времени 1 фс. В качестве бомбардирующего иона был выбран ион с атомной массой 23 и зарядом +1. Моделировали процессы при падении на поверхность разного числа ионов: 1, 5, 8, 9, 13 и 20 с энергиями от 60 до 500 эВ. Моделирование проводили в NVE-ансамбле с использованием алгоритмов, представленных в работе [5]. Длины связей в молекулах были ограничены с помощью алгоритма LINCS. Для оценки погрешности проводили по 5 расчетов для каждой системы.

Экспериментально исследовали процессы переноса в разрядах с электролитными катодами, в качестве которых использовали растворы NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 с концентрациями 0,01-0,5 моль/л. Ток разряда составлял 10-70 мА, время экспериментов – 20 – 60 мин в зависимости от скорости распыления жидкого катода и накопления конденсата в ловушке.

Установка и детали экспериментов описаны в [2, 3]. Концентрацию катионов и анионов в конденсате определяли с использованием химических методов анализа и атомно-адсорбционной спектроскопии. По результатам измерений напряжения горения разряда в зависимости от межэлектродного расстояния находили напряженность поля в плазме и катодное падение потенциала. Характерные размеры разряда определяли по фотографиям, сделанным цифровой фотокамерой.

Результаты и их обсуждение

Эксперименты показали, что перенос нелетучего растворенного вещества при ионной бомбардировке жидкого катода происходит с нарушением стехиометрии. Для катионов металлов существуют пороговые значения тока разряда и концентрации раствора-катода, которые отвечают появлению линий атомов металлов в спектрах излучения разряда и накоплению соответствующих катионов в конденсате. Оказалось, что пороговые значения тока уменьшаются с ростом концентрации

раствора-катода (рис. 1). Кроме того, согласно экспериментальным данным, значения тока разряда, при котором катионы начинают обнаруживаться в конденсате, зависят от атомной массы металла.

Экспериментальные данные позволяют говорить о наличии корреляции между свойствами ионов металлов в растворе, пороговым током и концентрацией появления излучения соответствующего металла в зоне плазмы (катиона металла в конденсате): увеличение массы катиона приводит к возрастанию пороговых характеристик. Это соответствует изменению чисел гидратации соответствующих ионов в водном растворе [6].

1. Полученные коэффициенты переноса для катионов растворенной соли представлены на рис. 2. С ростом мощности, рассеиваемой в катодной области разряда, коэффициент переноса катионов возрастает.

2. Для достаточно широкого диапазона концентраций растворов наблюдается корреляция между коэффициентом переноса растворенного вещества и его мольной долей в растворе (рис. 3).

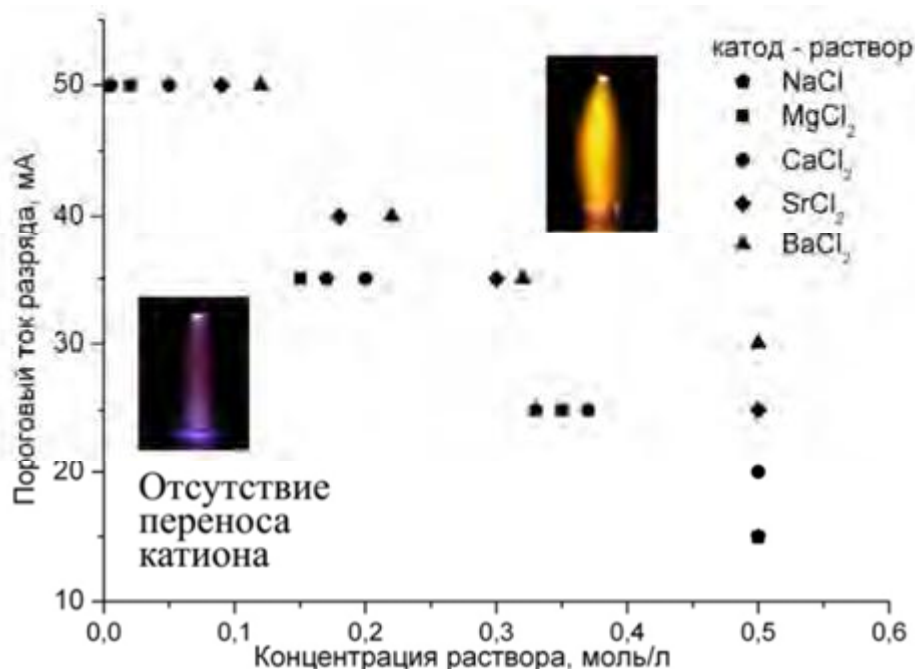


Рис. 1 – Связь между концентрацией раствора-катода и пороговым током появления линий излучения металлов в плазме

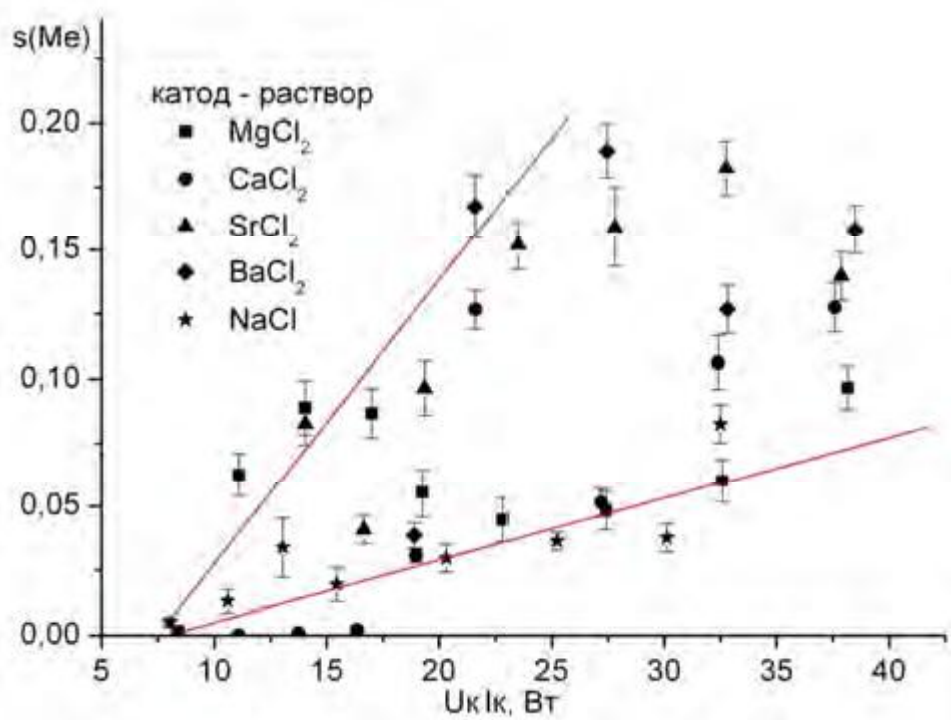


Рис. 2 – Зависимость коэффициента переноса компонентов растворенного вещества от мощности, рассеиваемой в катодной области разряда

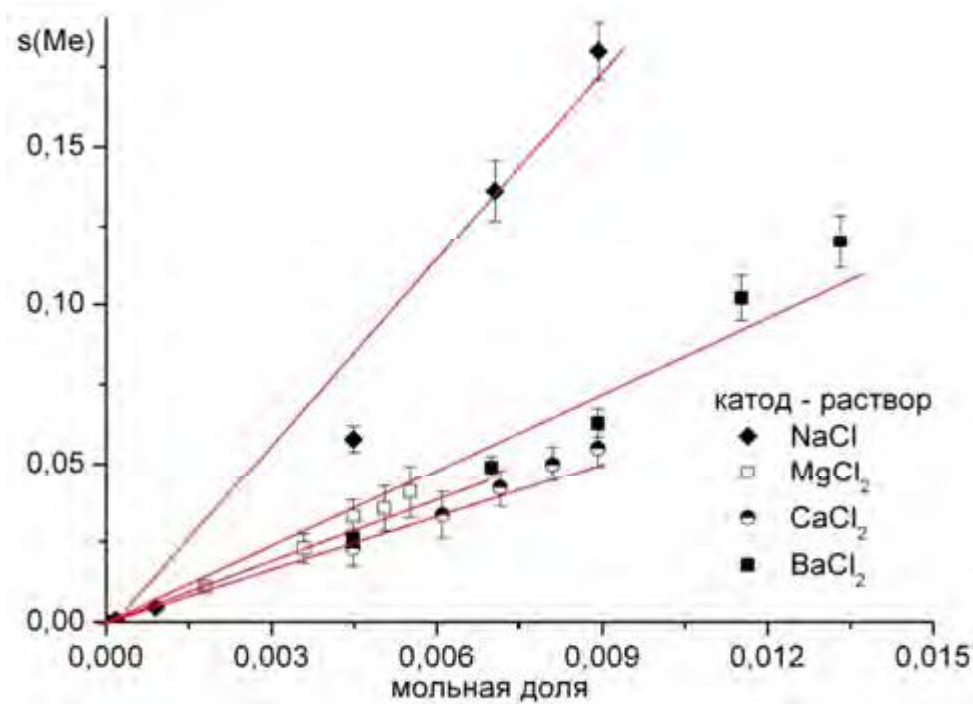


Рис. 3 – Зависимость коэффициента переноса растворенного вещества от его мольной доли в растворе

Экстраполяцией зависимостей потенциала в столбе разряда от длины зоны плазмы

к нулевому межэлектродному расстоянию найдены значения катодного падения потен-

циала (рис. 4), величина которого в разряде с электролитным катодом значительно выше значений нормального катодного падения в тлеющем разряде с металлическими катодами. Кроме того, на величину катодного падения оказывает влияние потенциал ионизации атома металла, раствор соли которого играет роль катода. Так, при использовании растворов

хлоридов натрия и калия наблюдаются более низкие значения катодного падения по сравнению с разрядами, где в качестве катодов использовали дистиллированную воду или растворы хлоридов щелочноземельных металлов. Во всех случаях с ростом тока величина катодного падения уменьшается.

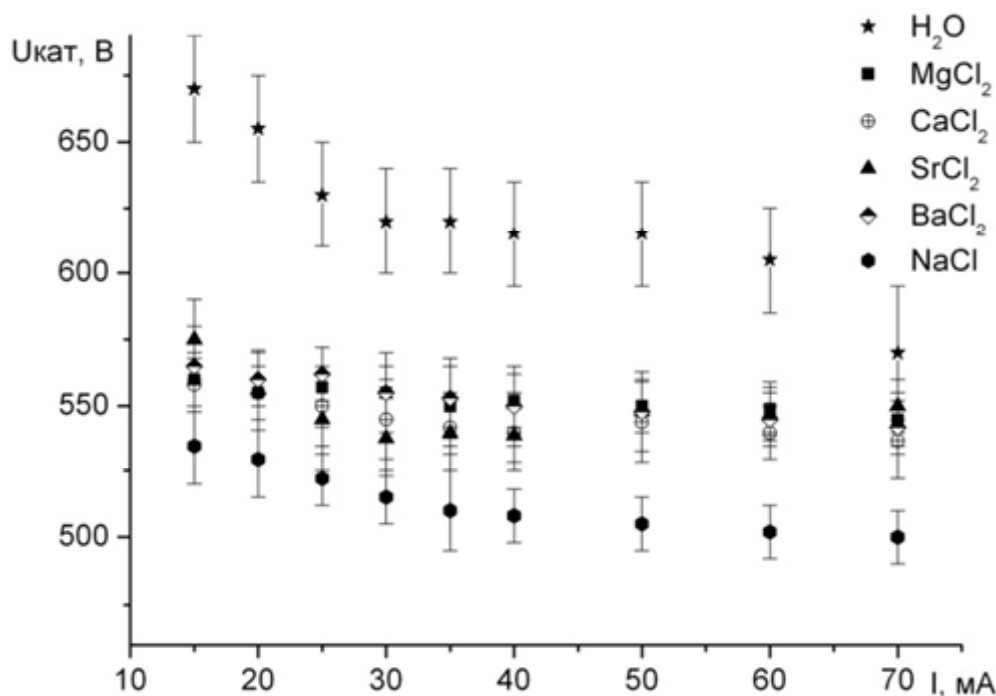


Рис. 4 – Катодное падение потенциала в тлеющем разряде с электролитными катодами

Напряженность поля в плазме составляет 0,5 – 1,2 кВ/см, рост тока разряда вызывает к уменьшению напряженности поля. Напряженность поля в разряде с катодом из воды выше, чем с катодами из растворов солей. Вероятно, это связано с влиянием на баланс зарядов легко ионизируемых атомов металлов, попадающих газовую фазу вследствие распыления жидкого катода. Для катодов – растворов MgCl₂ и NaCl плотность тока в катодной области практически не изменяется с увеличением тока разряда, тогда как для растворов хлоридов кальция, стронция и бария наблюдается скачкообразное изменение плотности тока в катодной области при пороговом токе появления атомов металлов в плазме.

Согласно результатам молекулярно-динамического моделирования под действием падающих ионов происходит распыление как растворителя (воды), так и растворенного вещества. Моделирование показывает, что моле-

кулы воды, распыляемые одним падающим ионом с энергией 250 эВ, существуют в газовой фазе преимущественно в виде мономеров, но при распылении ионами с начальной энергией 500 эВ в газовой фазе наблюдаются димеры, тримеры и более крупные кластеры. При бомбардировке раствора одним ионом переход в газовую фазу растворенного вещества (катионов натрия и анионов хлора) не наблюдается, однако при одновременном падении на поверхность 8 ионов происходит перенос в газовую фазу двух катионов натрия и двух анионов хлора в виде ионных пар в составе водного кластера. Увеличение числа падающих ионов до 9 увеличивает число распыленных частиц до трех катионов натрия и трех анионов хлора, а при 20 падающих ионах – до 7 катионов и 7 анионов. При распылении раствора 13-ю падающими ионами наблюдается перенос растворенного вещества в газовую фазу не только в виде ионных пар в составе водных кластеров,

но и в виде одиночных гидратированных катионов и анионов. При бомбардировке поверхности 20 падающими ионами с энергией 60 эВ до 30% ионов распыляется раздельно в гидратированном состоянии (рис. 5).

На основании результатов, полученных методом молекулярной динамики, были сделаны оценки коэффициентов переноса натрия и хлора. Расчетные коэффициенты переноса в сравнении с экспериментальными данными приведены в таблице 1. Видно, что величина рассчитанного коэффициента переноса для

анионов Cl^- близка к экспериментальному значению, тогда как рассчитанный коэффициент переноса катионов Na^+ выше экспериментального на порядок величины. Это различие, вероятнее всего, объясняется наличием сильного электрического поля у поверхности катода, которое препятствует попаданию выбиваемых ионов натрия в зону плазмы. Возможно, с этим же связано и нарушение стехиометрии при переносе компонентов растворенного вещества.

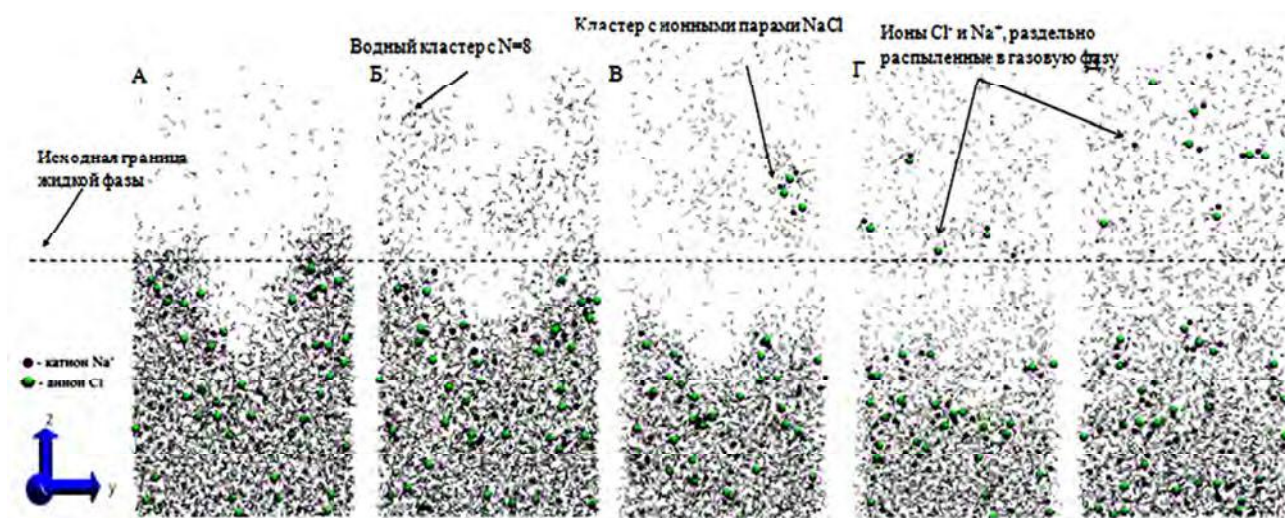


Рис. 5 – Результаты молекулярно-динамического моделирования: состояние ячейки после распыления А) одним, Б) пятью, В) девятью, Г) тринадцатью Д) двадцатью падающими ионами

Таблица 1 – Коэффициенты переноса растворенного вещества, полученные методом молекулярной динамики, в сравнении с результатами экспериментов

Ион	Расчет методом молекулярной динамики				Эксперимент $C(\text{NaCl}) = 0.5$ моль/л, катодное падение $U=495 \pm 10$ В		
	8 ионов ($E_{\text{ион}}=300$ эВ)	9 ионов	13 ионов ($E_{\text{ион}}=200$ эВ)	20 ионов ($E_{\text{ион}}=60$ эВ)	$i=30$ мА	$i=40$ мА	$i=50$ мА
Na^+	0,250	0,333	0,307	0,350	$0,019 \pm 0,005$	$0,029 \pm 0,009$	$0,036 \pm 0,012$
Cl^-	0,250	0,333	0,307	0,350	$0,258 \pm 0,025$	$0,334 \pm 0,025$	$0,395 \pm 0,035$

Таким образом, результаты моделирования методом молекулярной динамики позволяют утверждать, что распыление раствора-катода под действием ионной бомбардировки может приводить к переносу в газовую фазу ионов растворенного вещества не только в виде сольватированных катионов и анионов, но и в виде ионных пар в составе водных кластеров.

Литература

1. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука, 2004.
2. Хлюстова А.В., Максимов А.И. Электронная обработка материалов. 2003. №1. с.44
3. Khlyustova A.V., Sirotkin N.A., Maximov A.I. High Energy Chem., v. 44, 2010, pp. 75-77

4. Никифоров А.Ю. Химия высоких энергий. 2008. т. 42, №3, с.1-5.

5. Domingues, H., Berkowitz, M.L., J. Phys. Chem., B, 2000, vol. 104, p. 5302.

6. Zhong-Zhi Yang and Xin Li J. Chem. Phys. 123, 094507 2005.

EXPERIMENTAL STUDY AND MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF THE TRANSFER OF LIQUID-CATHODE COMPONENTS TO THE GLOW DISCHARGE PLASMA

N.A.Sirotkin, V.A.Titov

G.A. Krestova Institute of Solution Chemistry RAN,
153045, Ivanovo, Akademicheskaya, 1, E-mail: tva@isc-ras.ru

Abstract

Ion sputtering of sodium chloride solution was simulated by classical molecular dynamics method. Transport processes in glow discharge - electrolyte cathode system and their effect on plasma physical properties were experimentally studied.

СОЛҒЫН РАЗРЯДТТЫ ПЛАЗМАДАҒЫ ЭЛЕКТРОЛИТТИ КАТОДТА КОМПОНЕНТТЕРДІҢ ТАСЫМАЛАНУЫНЫҢ МОЛЕКУЛЯЛЫҚ – ДИНАМИКАЛЫҚ МОДЕЛДЕУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ ЖҮРГІЗУ.

Н.А. Сироткин, В.А. Титов.

Г.А. Крестов атындағы химия ерітінділер институты РФА,
153045, Иваново қ., Академическая көш., 1, e-mail: tva@isc-ras.ru

Аннотация

Молекулярлық динамика негізінде классикалық әдіспен натрий хлорид ерітіндісінің иондық бүркеуінің моделі жасалынды. Солғын разрядтты плазмадағы электролитті катодта компоненттердің тасымалануының молекулярлық – динамикалық моделдеу және зерттеу жүргізу – эксперимент жүзінде жасалынды.