Министерство образования и науки Российской Федерации

федеральное государственное автономное образовательное учреждение

высшего образования

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт – Физико-технический

Направление подготовки: Физика конденсированного состояния вещества Кафедра общей физики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

УДК <u>539.21</u>

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ41	Ван Яомин		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень,	Подпись	Дата
		звание		
Профессор	Тюрин Ю.И.	д.фм.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень,	Подпись	Дата	
		звание			
Доцент	Верховская Марина Витальевна	к.ф.н.			

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Федорчук Юрий Митрофанович	Д.Т.Н.		

допустить к защите:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень,	Подпись	Дата
	Лидер А.М.	званис		

РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ

Код результ	Результат обучения	Требования ФГОС, критериев и/или
ата	(Выпускник должен быть готов)	заинтересованных сторон
	Общекультурные (универсальные) компетен	нции
P1	Понимает необходимость самостоятельного обучения и повышения квалификации в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-7), критерий 5 АИОР
P2	Проявляет способность эффективно работать самостоятельно в качестве члена команды по междисциплинарной тематике, быть лидером в команде, консультировать по вопросам проектирования научных исследований, а также быть готовым к педагогической деятельности.	Требования ФГОС (ОК-6, ПК-11), критерий 5 АИОР
Р3	Умеет находить зарубежных и отечественных партнеров, владеет иностранным языком, позволяющим работать с зарубежными партнерами с учетом культурных, языковых и социально-экономических условий.	Требования ФГОС (ОК-2, ОК-4), критерий 5 АИОР
Р4	Проявляет понимание используемых методов, области их применения, вопросов безопасности и здравоохранения, юридических аспектов, ответственности за профессиональную деятельность и ее влияния на окружающую среду.	Требования ФГОС (ОК-3), критерий 5 АИОР
Р5	Следует кодексу профессиональной этики, ответственности и нормам научно-исследовательской деятельности.	Требования ФГОС (ОК-5), критерий 5 АИОР
Професси	юнальные компетенции	
P6	Проявляет глубокие естественнонаучные, математические профессиональные знания в проведении научных исследований в перспективных областях профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-1, ПК-1), критерий 5 АИОР
P7	Принимает участие в фундаментальных исследованиях и проектах в области физики низких температур, конденсированного состояния и материаловедения, а также в модернизации современных и создании новых методов изучения механических, электрических, магнитных и тепловых свойств твердых, жидких и газообразных веществ.	Требования ФГОС (ПК-2), критерий 5 АИОР
P8	Способен обрабатывать, анализировать и обобщать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в профессиональной деятельности, осуществлять презентацию научной деятельности.	Требования ФГОС (ПК-4), критерий 5 АИОР
P9	Способен применять полученные знания для решения	Требования ФГОС (ПК-3),

	нечетко определенных задач, в нестандартных ситуациях,	критерий 5 АИОР
	использует творческий подход для разработки новых	
	оригинальных идей и методов исследования в области	
	физики конденсированного состояния, низких температур	
	и сжижения природного газа.	
P10	Способен планировать проведение аналитических имитационных исследований по профессиональной деятельности с применением современных достижений науки и техники, передового отечественного и зарубежного опыта в области научных исследований, умеет критически оценивать полученные теоретические и экспериментальные данные и делает выводы, знает правовые основы в области интеллектуальной	Требования ФГОС (ОК-4, ПК-6, ПК-7, ПК-8, ПК-9), критерий 5 АИОР
	собственности.	
P11	Умеет интегрировать знания в различных и смежных областях научных исследований и решает задачи, требующие абстрактного и креативного мышления и оригинальности в разработке концептуальных аспектов проектов научных исследований.	Требования ФГОС (ОК-5, ПК-10), критерий 5 АИОР

Министерство образования и науки Российской Федерации

федеральное государственное автономное образовательное учреждение

высшего образования

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт – Физико-технический

Направление подготовки(специальность) – Физика конденсированного состояние Кафедра – Общей физики

УТВЕРЖДАЮ:

(Дата)

Зав. кафедрой

(Подпись)

ΦИО

(Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

Студенту:

Группа 0БМ41

Тема работы:

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДЫХ ТЕЛ.

Утверждена приказом директора (дата, номер)

Ван Яомин

Срок сдачи студентом выполненной работы:

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	1. Вакуумная установка.
(наименование объекта исследования или	2. Система получения, очистки и хранения газов.
проектирования; производительность или нагрузка;	3. Установка для получения водородной (кислородной)
режим работы (непрерывный, периодический,	плазмы.
циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия;	4. Анализатор спектров оптического излучения,
требования к продукту, изделию или процессу; особые	спектрометр IHR320.
требования к особенностям функционирования	5. Система регистрации: ПЗС матрица ССD (ALTA U47,
(эксплуатации) объекта или изделия в плане	Charge-coupled device), многоканальный фотоэлектронный
безопасности эксплуатации, влияния на окружающую	умножитель VSE-FM16
среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).	6. Кристаллофосфоры CaO-Bi ^{3+,} Zn_2SiO_4 -Mn ²⁺ и
	ZnS-Tm ^{3+.}

Перечень подлежащих	1. Сведения о взаимодействии водорода и кислорода		
исследованию, проектированию и	с поверхностью твердых тел (литературный обзор)		
разработке вопросов	2. Методы определения параметров взаимодействия		
(аналитический обзор по литературным источникам с	газов (сечения реакций, энергии активации десорбции,		
целью выяснения достижений мировой науки техники в	энергии связи атомов с поверхностью, эффективность		
рассматриваемой области; постановка задачи	энергообмена на поверхности) (литературный обзор)		
исследования, проектирования, конструирования;	3. Разработка программы для математической		
содержание процедуры исследования, проектирования,	обработки экспериментальных данных. Моделирование		
конструирования; обсуждение результатов	процессов возбуждения ГХЛ.		
выполненной работы; наименование дополнительных	4. Изучение оптических спектров люминесценции		
разделов, подлежащих разработке; заключение по	кристаллофосфоров CaO-Bi $^{3+}$, Zn $_2SiO_4$ -Mn $^{2+}$, ZnS-Tm 3 c		
работе).	помощью спектрометра IHR320CCD и ПЗС матрицы		
	ALTA U47, Charge-coupled device) при оптическом и		
	атомарном возбуждении.		
	5. Экспериментальное и теоретическое изучение		
	кинетик люминесценции кристаллофосфоров CaO-Bi ³⁺ ,		
	Zn_2SiO_4 - Mn^{2+} и ZnS - Tm^3 с помощью ФЭУ		
	6. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и		
	ресурсосбережение		
	7. Социальная ответственность		
Перечень графического материала			

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы				
Раздел	Консультант			
5. Финансовый менеджмент,	Верховская Марина Витальевна			
ресурсоэффективность и				
ресурсосбережение				
6. Социальная	Федорчук Ю.М.			
ответственность				
Раздел на иностранном языке	Демьяненко Наталья Владимировна			
(Приложение А)				
Названия разделов, которые	Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном			
языках:				
Литературный обзор				

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Тюрин Ю.И.	д.фм.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ41	Ван Яомин		

«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО	
0БМ41	Ван Яомин	

Институт	ФТИ	Кафедра		КОФ
Уровень образования	Магистр	Направление/	Физика	конденсированного
		специальность	состояния	

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ):

Материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих 2. Нормы и нормативы расходования ресурсов

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1.Планирование процесса управления НТИ: бюджет НИ, календарный план график проведения НИОКР, сырье материалы, покупные изделия и полуфабрикаты, группировка затрат по статьям

2. Определение ресурсной финансовой, экономической эффективности

Перечень графического материала:

Диаграмма Ганта

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Верховская Марина Витальевна	к.ф.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ41	Ван Яомин		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА

«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
0БМ41	Ван Яомин

Институт	ФТИ	Кафедра	КОФ
Уровень образования	Магистр	Направление/	Физика конденсированного состояния
		специальность	вещества

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:
1. Описание рабочего места (рабочей зоны, технологического процесса, механического
оборудования) на предмет возникновения:
– вредных проявлений факторов производственной среды
(производственный шум, микроклимат, освещенность)
– опасных проявлений факторов производственной среды (электрической, пожарной
природы)
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:
1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в
следующей последовательности:
 физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой;
 действие фактора на организм человека;
– приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на
соответствующий нормативно-технический документ);
 предлагаемые средства защиты
(сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства)
2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой произведённой среды в
следующей последовательности
 механические опасности (источники, средства защиты;
 термические опасности (источники, средства защиты);
– электробезопасность
пожаробезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства
пожаротушения)
3. Охрана окружающей среды:
 Переработка и утилизация образующихся отходов
4. Защита в чрезвычайных ситуациях:
 перечень возможных ЧС на объекте;
– ЧС природная ;
– сильной морозж
– ЧС техническая;
 предполагаемая диверсия.

- разработка превентивных мер по предупреждению ЧС;
- разработка мер по повышению устойчивости объекта к данной ЧС;

разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий

- 5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:
- специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;

организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны

Перечень графического материала:

- 1. Схема размещения светильников в помещении
- 2. План эвакуации рабочих помещений;

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень,	Подпись	Дата
		звание		
Профессор	Федорчук Юрий Митрофанович	Д.Т.Н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ41	Ван Яомин		

Министерство образования и науки Российской Федерации

федеральное государственное автономное образовательное учреждение

высшего образования

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт – Физико-технический Направление подготовки – Физика конденсированного состояния Уровень образования – Магистр Кафедра – Общей физики Период выполнения – (осенний / весенний семестр 2015/2016 учебного года)

Форма представления работы:

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДЫХ ТЕЛ.

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН

выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:	12.06.2016
--	------------

Дата	Название раздела (модуля) /	Максимальный
контроля	вид работы (исследования)	балл раздела (модуля)
28.02.16.	1. Литературный обзор	10
15.03.16	2. Методика эксперимента	20
30.03.16	3. Результаты и их обсуждение	30
15.04.16	4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность	15
	и ресурсосбережение	
30.04.16	5. Социальная ответственность	15
15.05.16	6. Раздел, выполненный на иностранном языке	10

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень,	Подпись	Дата
		звание		
Профессор	Тюрин Ю.И.	д.фм.н.		

СОГЛАСОВАНО:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень,	Подпись	Дата
		звание		
Общей физики	Лидер А.М.	к.ф-м.н		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 122 с., 23 рис., 10 табл., 46 источников, 1 приложение. Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Office Word 2010.

<u>Ключевые слова:</u> Поверхность, люминесценция, твердые тела, адсорбция атомов, рекомбинация атомов. Моделирование. Темновые паузы. Нестационарные процессы.

Изучена люминесценция кристаллофосфоров CaO-Bi³⁺, Zn₂SiO₄-Mn²⁺ и ZnS-Tm³⁺ при возбуждении атомарным кислородом (CaO-Bi³⁺, Zn₂SiO₄-Mn²⁺,) и водородом (ZnS-Tm³⁺).

Цель работы: исследование процессов в неравновесных системах газ-твердое тело и определение параметров этого взаимодействия (сечения, энергии активации, энергии связи, эффективность энергообмена) на основе регистрации характеристик гетерогенной хемилюминесценции (ГХЛ); разработка нестационарных методов определения параметров взаимодействия газ-твердое тело с использованием явления ГХЛ.

В процессе исследования проведены: эксперименты по возбуждению и стимуляция люминесценции кристаллофосфоров атомарным кислородом;

исследования нестационарных и неравновесных процессы в системах газ-твердое тело;

моделирование механизмов рекомбинации атомов водорода при участии колебательно-возбужденных молекул.

В результате исследований разработана программа для определения параметров взаимодействия газ-поверхность с использованием численных методов решений кинетических дифференциальных уравнений для определения интенсивности хемилюминесценции и их сопоставления с экспериментальными данными. Изучена люминесценция кристаллофосфоров CaO-Bi³⁺, Zn₂SiO₄-Mn²⁺ и ZnS-Tm³⁺, возбуждаемая атомарным кислородом и водородом (ГХЛ_{О,Н}) с использованием нестационарных люминесцентных методов темновых паузи скачков концентрации атомов. Оптимизированы методы основанные на явлении ГХЛ_{ОН} для определенния констант скорости адсорбции и ударной рекомбинации атомов О,Н, скорости десорбции молекул О₂, H₂, теплоты десорбции атомов кислорода с поверхности виллемита, оксида кальция и сульфида цинка. С использованием метода «темновой» паузы получена скорость рекомбинации адсорбированных атомов по механизму Лэнгмюра -Хиншелвуда.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: Остаточный вакуум 1,3.10⁻⁶ Па (Высоковакуумная система откачки состоит из форвакуумного спирального (ISP-250C) и турбомолекулярного насосов (ТМР-303М).

Чистота газов: использовали газ: H₂, O₂ (99%). Свободные атомы для возбуждения люминесценции получали диссоциацией очищенного молекулярного водорода и кислорода в безэлектродной плазме ВЧ разряда. Доля примесей не превышала 1%.

Для генерации атомов водорода и кислорода использован высокочастотный генератор (ГВЧ-12М1), степень атомизации молекулярных газов ~10% при давлении в разрядной трубке 10⁻² -10⁻³ Торр.

Свечение люминофора проходит через спектрометра IHR320. Прибор iHR320 — это платформа для проведения спектроскопических измерений, Конструкция самого спектрометра и прилагаемых дополнительных принадлежностей, а также функциональные возможности программного обеспечения позволяют адаптировать прибор к любым экспериментам. (Точность установки длины волны \pm 0.20 нм, Скорость сканирования 159 нм/сек) спектр ГХЛ записывается пзс матрицей ССD (ALTA U47, Charge-coupled device). (1024 x 1024 array, 13 x 13 micron pixels, Exposure Time 30 milliseconds to 183 minutes (2.56 microsecond increments)

Интенсивность свечения люминофоров регистрировалась ФЭУ(VSE-FM16) (чувствительность фотокатода>25мкА/лм)

Степень внедрения: люминесцентные методы исследования взаимодействия поверхности твердых тел со свободными атомами (H, O), и молекулами кислорода и ряда кислородсодержащих частиц внедрены в ряде научных лабораторий России, Украины, Латвии. Спектрально-кинетические, температурные и релаксационные характеристики ГХЛ позволяют in situ, не внося возмущений в изучаемую систему, определять параметры взаимодействия газ-поверхность и объем-поверхность для различных систем газ-твердое тело.

Область применения: Методы, ГХЛ привлекают к себе внимание принципиально новыми механизмами аккомодации твердым телом энергии

гетерогенных химических реакций и процессов неупругого рассеяния атомных частиц поверхностью, а также как тонкий и чувствительный инструмент изучения электронных, ионных и атомно-молекулярных процессов на поверхности с новыми возможностями научно-практических приложений в таких областях науки и техники, как каталитическая химия, физика поверхности, физика низкотемпературной плазмы, микроэлектроника.

Основанные на явлении ГХЛ, дают чувствительный инструмент изучения химического состава поверхности, эффективности электронных излучательных процессов на поверхности, механизмов переноса энергии и процессов деградации поверхности.

Экономическая эффективность значимость работы

Объяснение и моделирование подобных режимов актуально для гетерогенного катализа, для решения проблем повышения стабильности работы водородного мазера, управления процессами роста кристаллов и пленок при послойной молекулярно-лучевой эпитаксии, для увеличения срока службы защитных покрытий спускаемых космических аппаратов и др.

В будущем планируется провести найти «оптимальные» условия проведения нестационарных экспериментов, позволяющие идентифицировать механизмы возбуждения и определить параметры и константы взаимодействия газ-поверхность, поверхность-объем.

Вв	едение17
1.	Модели взаимодействия газ-твердое тело с возбуждением ГХЛ 20
	1.1 Механизм ГХЛ на поверхности твердых тел
	1.2 Кинетическая модель адсорбции и рекомбинации атомов на поверхности
	1.3 Метод определения параметров из кинетических кривых
2.	Метод определение параметров процессов возбуждения РРЛо при участии
неі	йтральной и заряженной форм адсорбции в гетерогенных системах
газ	з-твердое тело
	2.1 Экспериментальные результаты. Кислород
	2.2 Математическое моделирование и определение параметров для
	кинетических кривых
	2.3 Расчет параметров химических реакций 39
	2.4 Изучение темновых пауз – «выключение» атомов над образцом Δj = - j. 42
	2.5 Результаты моделирования кинетической кривой интенсивности
	люминесценции CaO:Bi и Zn ₂ SiO ₄ :Mn, возбуждаемой атомарным
	кислородом
3.	Люминесценция ZnS-Tm в атомарном водороде
	3.1 Экспериментальные и теоретические результаты
	3.2 Модель возбуждения ГХЛ с участием нейтральных форм адсорбции 50
	3.3 Модель механизма рекомбинации атомов водорода при участии
	колебательно-возбужденных молекул 53

	3.4 Нестационарные люминесцентные методы определения элементарны	IX
	стадий и констант гетерогенных химических реакций	59
4.	Экспериментальная установка исследовании химической реакции н	ła
по	оверхности твердых тел по методам люминесценции	54
	4.1 Вакуумная система:	57
	4.2 Системы нагрева и контроля температуры образцов:	57
	4.3 ВЧ генератор для возбуждения плазмы:	59
	4.4 Источник молекулярного кислорода и водорода:	59
	4.5 Системы регистрации интенсивности свечении:	70
5.	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсоснабжение 7	12
	5.1 Планирование управления научно-техническим проектом	12
	5.2 Бюджет научного исследования	74
	5.3 Бюджет научного исследования	75
	5.3.1 Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты	15
	5.3.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научнь	IX
	(экспериментальных) работ7	77
	5.3.3 Основная заработная плата 7	77
	5.3.4 Дополнительная заработная плата 7	79
	5.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления) 7	79
	5.3.6 Накладные расходы 8	30
	5.4 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта 8	30
6.	Социальная ответственность	36
	6.1 Анализ выявленных вредных факторов проектируемо	ой

производственной среды
6.2 Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной
среды
6.2.1 Электробезопасность
6.2.2 Пожаровзрывобезопасность
6.3 Охрана окружающей среды96
6.4 Защита в чрезвычайных ситуациях96
6.5 Правовые вопросы обеспечения безопасности
ВЫВОДЫ
Литература100
Приложение А 104

Введение

Успехи на каждом этапе развития науки о поверхности отражали появление новых методов изучения поверхности, адсорбатов, границ раздела.

Благодаря тому, что гетерогенные хемилюминесцентные (ГХЛ) реакции обладают селективностью и высокой чувствительностью к типу поверхности и сорту возбуждающего газа использование оптических методов для изучения неравновесных систем газ-твердое тело, открывает новые аналитические возможности в физике поверхности, химии, плазмохимии, технологии полупроводников и люминофоров, в решение экологических проблем. Кроме того, явлении гетерогенной хемилюминесценции В процессе высокоэнергетической электронной аккомодации твердым телом энергии гетерогенных химических реакций, протекающих на его поверхности, переносе этой энергии к центрам свечения твердого тела или локализация её непосредственно в адсорбционном комплексе с последующей излучательной релаксацией разнообразные заложенены возможности осуществления экспресс-методов анализа [1].

Уникальные возможности открывает явление ГХЛ для изучения механизмов атомно-молекулярных взаимодействий на поверхности твердых тел и эффектов, связанных с возбуждением твердых тел атомными частицами сверхнизких энергий.

Основой данных эффектов служит процесс высокоэнергетической аккомодации в неравновесных гетерогенных системах газ-твердое тело. В

случае высокоэнергетической аккомодации передача твердому телу энергии адсорбции и рекомбинации атомных частиц осуществляется при участии энергоемких электронных и ионных состояний кристалла. Аккомодация высокоэнергетична в масштабе энергии фононов твердого тела и локальных колебаний внутримолекулярных и адсорбционных связей.

Наряду одноквантовой колебательно-фононной, С механизмами колебательно-электронной И колебательно-колебательной релаксации возбужденных состояний на поверхности твердого тела, твердое тело может захватить значительную часть энергии в процессах адсорбции, рекомбинации и химических иных превращений на поверхности В многоквантовых колебательно-электронных переходах [2].

Люминесцентные свойства кристаллов до сих пор являются предметом многочисленных исследований [3]. Особые физические и химические свойства поверхности твердых тел постоянно привлекают к себе внимание многих разделов физики, химии, физики поверхности и других наук. На стыке различных научных подходов и целей в изучение поверхности зарождаются новые научные направления и связанные с ними научные и технические приложения для изучения особых свойств, явлений и процессов, происходящих на поверхности [4]. В настоящее время люминесценция широко применяется для анализа физико-химических свойств веществ. Она является основой кристаллографических и масс-спектральных исследований, а также метода лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния света [5].

Направлениями технических применений исследования процессов

протекающих на поверхности являются:

- 1. Создание материалов для микроэлектроники.
- 2. Технические устройства для хранения водорода в водородной энергетике.
- Разработка материалов для устройств в области ядерного и термоядерного синтеза.
- 4. Индустриальная каталитическая химия.

Целью магистерской диссертации является исследование процессов в гетерогенных системах газ-твердое тело и определение параметров этого взаимодействия (сечения, энергии активации, энергии связи, эффективность энергообмена) основе регистрации характеристик гетерогенной на хемилюминесценции. А также разработка нестационарных методов определения параметров взаимодействия газ-твердое тело с использованием явления ГХЛ.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

 проанализировать литературные данные в области исследований гетерогенной хемилюминесценции;

- подготовить к измерениям экспериментальную установку;

 осуществить измерение интенсивности свечении процессов взаимодействия атомов и молекул водорода (кислорода) тепловой энергии с поверхностью твердых тел и определить параметры люминесценции, возбуждаемой в ходе данного взаимодействия;

- разработать кинетическую модель данных процессов и микроскопический

механизма возбуждения свечения;

развить нестационарные методы определения параметров взаимодействия
 газ-твердое тело при ступенчатом изменении плотности потока атомов и
 температуры образца;

 анализ, моделирование и аналитическая аппроксимация экспериментальных результатов.

1. Модели взаимодействия газ-твердое тело с возбуждением ГХЛ

1.1 Механизм ГХЛ на поверхности твердых тел

Гетерогенная хемилюминесценция (ГХЛ)- люминесценция, возбуждаемая при протекании химических реакций на поверхности твердых тел [6, 10]. Наиболее изученными разновидностями ГХЛ являются: кандолюминесценция (КдЛ) [11], радикалорекомбинационная люминесценция (РРЛ) [8, 9] и адсорболюминесценция (АЛ) [10].

Процессы адсорбции и рекомбинации атомов на поверхности твердых тел сопровождаются значительным энерговыделением (в атомарном кислороде 5.2 эВ на элементарный акт, в атомарном водороде 4,5 эВ на элементарный акт) и приводят к возбуждению люминесценции в видимой спектральной области [11].

Образование на поверхности электронно-возбужденного состояния по адиабатическому пути реакции наиболее эффективно. Вероятность хемоэлектронного возбуждения на акт захвата равна

$$\eta = \frac{g_n \exp(-\frac{E_n}{kT})}{g}, g = \sum_i g_i \exp(-\frac{E_i}{kT})$$
(1)

Здесь g_i - фактор вырождения i-го терма, получающегося из g_i кратно вырожденной электронной конфигурации при бесконечном разделении реагентов.

Генерация электронно-возбужденных состояний по адиабатическому пути обеспечивается рекомбинацией Так реакции атомов кислорода. образование экспериментально наблюдалось электронно-возбужденных молекул O_2^e при рекомбинации атомов О на поверхности никеля. В спектрах люминесценции, сопровождающей рекомбинацию, наблюдаются строго запресоответствующие переходам $B^1 \sum_{g}^{+} \rightarrow \chi^3 \sum_{g}^{-}$ шенные полосы. герцберговские полосы $A^3 \sum_{g}^{+} \rightarrow \chi^3 \sum_{g}^{-}$ молекул O₂ [11]. Молекулы O₂ возбужденном состоянии при адиабатическом образуются В заходе изображающей точки ядер на термы $B^{1} \sum_{g}^{+}$, $A^{3} \sum_{g}^{+}$ в актах гетерогенной рекомбинации атомов поверхности никеля. Квазимолекулярное на рассмотрение справедливо и для молекулярного иона O^{2-,} адсорбированного на поверхности оксидов и ЩГК, где он образует изолированное состояние отрицательного иона.

При рекомбинации атома О с адсорбированным радикалом (О⁻)_s вероятен адиабатический заход на термы возбужденных электронных состояний ${}^{2}\sum_{g}$, ${}^{2}\Pi_{u}$, ${}^{4}\sum_{u}^{-}$ иона $\hbar \omega$: $\beta = \frac{N_{H}}{jVt} = \sigma n \lambda k_{0} \Omega \frac{\Gamma_{D}}{\Gamma_{D} + \Gamma_{1}}$. (рис.1.1). Наиболее интересен заход на терм ${}^{2}\Pi_{u}$ идущий с вероятностью $\eta = q({}^{2}\Pi_{u}) \times \left[q(\chi^{2} \Pi_{g}) + q({}^{2}\sum_{u}^{-}) + q({}^{2}\Pi_{u}) + q({}^{4}\sum_{u}^{-})\right]^{-1} = 0,2$

Переход с терма ²П_и на терм основного состояния х²П_д разрешен по четности и мультиплетности и может приводить как собственной к люминесценции молекулярных центров свечения В ШГК оксидах И щелочно-земельных металлов, так и к эффективному безызлучательному переносу энергии к центрам свечения, например ионам Bi³⁺ в CaO, с последующей излучательной релаксацией.

Примером двухатомной поверхностной молекулы, способной возбуждаться по адиабатическому пути реакции, является (Ge-H)s, ри.1.1, образующаяся при адсорбции атома H на поверхности Ge.



Рис. 1.1 Примеры химических превращений с адиабатическими механизмами образования электронно-возбужденных состояний [12].

Адиабатический механизм хемоэлектронного возбуждения твердых тел один из наиболее эффективных, с элементарным выходом, приближающимся к единице. Однако для его осуществления требуется благоприятная корреляция электронных термов исходных реагентов с термами возбужденных состояний продуктов реакции и благоприятное расположение электронных уровней последних относительно энергетических зон твердого тела, для делокализации возбуждения в кристалл.

В механизме прямого возбуждения электронных состояний, в актах химических превращений на поверхности, энергия электронного возбуждения первоначально локализована в адсорбционном комплексе (кроме случая многоквантового электронного возбуждения зона-зона). Однако экспериментально наблюдается люминесценция центров свечения, расположенных в объеме образца (Mn²⁺, Bi³⁺) даже при адсорбции атомов и молекул кислорода на поверхности широкозонных оксидов (CaO, MgO).

При адсорбции и рекомбинации легких атомов (H, D), адсорбции молекул (H₂, D₂, HD, CO) на поверхности возможно образование долгоживущих колебательно возбужденных состояний [13]. Скорости перехода внутримолекулярного колебания колебания В молекулы как целого $(\Gamma_{VV}=10^7...10^9$ с⁻¹) или диссипации энергии в адсорбционный слой (Г_{VV}=10¹⁰...10¹¹ с⁻¹) значительно меньше частот колебания легких атомов и внутримолекулярных колебаний $\omega_0 = 10^{13} \dots 10^{14} \text{ c}^{-1}$. Атомы способны совершить до релаксации несколько сот колебаний. Во вновь образованной возбужденной связи значительно возрастают ангармонизм колебаний и дипольный момент

(ионность) связи [14]. Находящиеся в статической области колебательно возбужденного диполя электроны и ионы способны перейти в возбужденное и несвязанное (слабосвязанное) состояние с поверхностью 3a счет преобразования энергии нескольких колебательных квантов в энергию электронных (ионных) возбуждений. Такой переход возможен в первом порядке разложения зависимости дипольного или квадрупольного момента возбужденной связи от межъядерных координат при учете ангармонизма колебаний [15].

Взаимодействие атомов водорода тепловой энергии с поверхностью неметаллов и (или) их изотопов (H, D, T) сопровождается образованием и накоплением на поверхности долгоживущих колебательно-возбужденных $H_2^{\nu}, HD^{\nu}, D_2^{\nu}$ состояний [16]. Скорости перехода внутримолекулярного колебания в колебания молекулы как целого ($\Gamma_{VV} = 10^7 - 10^9 \text{ c}^{-1}$) или диссипации энергии в адсорбционный слой (Г_{VV}=10¹⁰-10¹¹ с⁻¹) значительно меньше частот колебания легких атомов и внутримолекулярных колебаний $\omega_0 = 10^{13} - 10^{14} \text{ c}^{-1}$ и легкие атомы водорода способны совершить до релаксации несколько сот колебаний. Во вновь образованной колебательно-возбужденной связи возрастают ангармонизм колебаний и поляризация связи [17]. Находящиеся в статической области колебательно-возбужденного диполя электроны способны перейти в возбужденное и несвязанное (слабосвязанное) состояние с поверхностью за счет преобразования энергии нескольких колебательных квантов в энергию электронных возбуждений собственных и примесных состояний кристалла. Многоквантовый колебательно-электронный переход

возможен при учете ангармонизма связи.

Наиболее эффективными в возбуждении по многоквантовому колебательному механизму являются атомы и поляризованные молекулы водорода, обладающие малыми массами и большими энергиями колебательных квантов, а также образующиеся на поверхности соединения с заметным ангармонизмом колебаний и поляризацией (О–Н, С–О, С–Н, Ge–Н и т.п.).

Опишем взаимодействие атома Н с поверхностью потенциалом Морзе

$$V(r) = -q + q \left[1 - e^{-\alpha(r-r_0)} \right]^2,$$

где *q* – глубина потенциала; *α* – параметр; *r*₀ – равновесное положение. Колебательным уровням *V*. соответствуют энергии

$$E_V = \hbar \omega_0 \left(V + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar \omega_0}{2S + 1} \left(V + \frac{1}{2} \right)^2;$$

$$\omega_0 = \alpha \left(\frac{2q}{M}\right)^{1/2}; \quad 2S + 1 = \frac{4q}{\hbar\omega_0} \quad ,$$

М – приведенная масса осциллятора.

Дипольное взаимодействие кулоновского поля осциллятора E с электроном центра свечения

в статической области ($\mathbf{R} \ll \lambda$) имеет вид

$$\hat{L} = -\frac{ie}{m_e \omega} (\mathbf{E}, \hat{\mathbf{P}}) = -\frac{ie(\varepsilon + 2)}{3m_e \omega \varepsilon R^3} \left[\frac{3(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{R})(\mathbf{R}, \hat{\mathbf{P}})}{R^2} - (\boldsymbol{\mu}, \hat{\mathbf{P}}) \right].$$

Здесь: *е*, m_e – заряд и масса электрона; ω – циклическая частота перехода; R – расстояние переноса энергии; ε – диэлектрическая проницаемость на частоте перехода; μ – дипольный момент возбужденной связи; \hat{P} – оператор импульса

электрона.

Волновые функции начального |I> и конечного |II> состояний системы: колебательно-возбужденный адсорбционный комплекс (донор энергии) – центр свечения (акцептор энергии) имеют вид

$$/I \ge |V_1, n'_{\chi}; i, m_{\chi} >;$$
$$|II \ge |V_2, n_{\chi}; f, m'_{\chi} >,$$

где V_1 , V_2 ; *i*, f – колебательные и электронные числа заполнения начального и конечного состояний; n_{χ} , n'_{χ} , m_{χ} , m'_{χ} – фононные числа заполнений колебательных и электронных уровней.

Скорость колебательно-электронного перехода [18]:

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} \left[\frac{e\theta(\varepsilon + r)}{6m_e \varepsilon R^3} \right]^2 \int dE \sum_{\varepsilon_v > \varepsilon_{fi}} |\langle V_2 | (\mathbf{r} - \mathbf{r}_o, \nabla_r) \mu(r_0) | V_1 > |^2 \times \sum_{(n_\chi, n_\chi')} \omega(n_\chi') \frac{\frac{\Gamma\hbar}{2\pi} \prod_{\chi} |\langle n_\chi | n_\chi' > |^2}{(E - EV)^2 + \Gamma_2 \hbar^2 / 4} \times \sum_f \omega_{fi}^{-2} |\langle f | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_o} \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{i} > |^2 \times \sum_{(m_\chi, m_\chi')} \omega(m_\chi) \prod_{\chi} |\langle m_\chi | m_\chi > |^2 \delta(E - E_f))$$
$$E_V = \varepsilon_V + \sum_{\chi} \hbar \omega_\omega (n_\chi' - n_\chi); \quad E_{fi} = \varepsilon_{fi} + \sum_{\chi} \hbar \omega_\omega (m_\chi - m_\chi')$$

Здесь $\omega(n'_{\chi}), \omega(m_{\chi}) - функции распределения Гиббса для фононов; <math>\varepsilon_{V} = E_{V_{I}} - E_{V_{2}};$ $E_{fi} = E_{f} - E_{i} -$ энергии чисто колебательного и чисто электронного переходов.

Выполнив интегрирования и суммирования, найдем в явном виде скорость многоквантового колебательно-электронного перехода при диполь-дипольном взаимодействии между донором и акцептором энергии

$$\begin{split} K_{dd} &= \frac{\sqrt{\pi}\hbar_2 f_{if}}{2m_e \omega_0 \varepsilon_{fi}} \left[\frac{e\overline{\theta}(\varepsilon+2)}{3\varepsilon R^3} \dot{\mu}(r_0) \right]^2 \Psi\left(\frac{q}{\varepsilon_{fi}}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_{fi}}{\hbar \omega_0} P\right) \Delta(\varepsilon_v - \varepsilon_{fi}); \\ \Psi(x) &= x^2 \left(1 - \frac{1}{\sqrt{x}}\right)^2 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2x}}\right), \\ \Delta(x) &= \begin{cases} (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\sigma_1^2 + 4\sigma_2^2}\right), & \Gamma\hbar <<\sqrt{2}\sigma_1; \\ \pi\Gamma\hbar\left(x^2 + \frac{\Gamma^2\hbar^2}{4}\right)^{-1}, & \Gamma\hbar > \sqrt{2}\sigma_1. \end{cases}$$

Для разрешенного дипольного перехода в центре свечения, вызванного релаксацией поляризованной поверхностью водородной связи ($H^{+\delta} - H^{-\delta} - L$), имеем следующие оценки значений величин, входящих в K_{dd} : $f_{if} = 1$ - сила осциллятора на частоте перехода электрона, $\hbar\omega_0 = 0,45$ эВ, $\varepsilon_{fi} = 2,6$ эВ, q = 2,6 эВ, $\dot{\mu}(r_0) = 1(D/\text{Å})$, $\varepsilon = 1, R = 3$ Å.

Скорость многоквантового колебательно-электронного перехода сравнима со скоростью колебательной релаксации возбужденных молекул H₂, с передачей энергии в адсорбционный слой, ($\Gamma_{VV} = 10^{10} \text{ c}^{-1}$) и многофононной релаксации ($\Gamma_{Vph} = 10^7 - 10^9 \text{ c}^{-1}$).

Полученные выражения для K_{dd} показывает, что возбуждение центра свечения происходит неравновесно. Возбуждение имеет активационный характер с энергией активации равной энергии электронного перехода $\varepsilon_{fi} = E_f - E_i$. Стимуляция данного перехода осуществляется не за счет энергии термически равновесных колебаний kT, а неравновесными колебательными квантами возбужденной связи $\frac{\hbar\omega_0}{P}$ (эффективная энергия кванта уменьшена из-за ангармонизма колебаний в P раз). Возбуждение возможно при перекрытии колебательного спектра неравновесно-возбужденной ангармоничной связи в

обертонной области со спектром поглощения центра свечения. Скорость перехода тем больше, чем больше энергия колебательного кванта и чем меньше энергия чисто электронного перехода. Скорость перехода возрастает с увеличением поляризации (ионности) связи. Выполнению последнего условия способствует введение в приповерхностный слой атомов примеси, обладающих заметным сродством к электрону и (или) образующих сильно-поляризованные гетероядерные связи.

Для эффективного возбуждения центров свечения в многоквантовом переходе необходимо отсутствие в энергетическом интервале $(1\div3) \hbar\omega_0$ около терма основного состояния центра свечения близлежащих электронных уровней. В противном случае в основном будут происходить одно-, трехквантовые переходы с возбуждением электронных уровней в области основного терма (ИК-область) без возбуждения в видимой области спектра.

Выход электронно-возбужденных состояний в многоквантовом механизме

$$\eta = \frac{K_{dd,dq}}{K_{dd,dq} + \Gamma_V} \cdot \frac{q_n}{q} \exp\left(\frac{-E_n}{kT}\right)$$

Скорость релаксации Γ_V определяется не только разменом квантов локальных колебаний на фононы и в адсорбционный слой, но и процессами неравновесной десорбции колебательно-возбужденных молекул.

Возможно несколько заключительных этапов преобразования энергии взаимодействия атомов водорода на поверхности твердых тел. Так перенос энергии рекомбинации атомов H на поверхности (~4,5 эв) к центрам свечения и последующая излучательная релаксация приводят к люминесценции

катализатора-кристаллофосфора – твердотельное преобразование химической энергии в световую, гетерогенная хемилюминесценция (ГХЛ). При возбуждении поверхности твердых тел атомными частицами сверхнизких энергий наблюдается генерация также эмиссия заряженных частиц И электронно-дырочных пар [19-21].

Дифференциальное сечение гетерогенной хемилюминесценции, рассчитанное для различных механизмов возбуждения, равно: $\frac{\partial \sigma}{\partial v} = (10^{-17} - 10^{-22}) f(\omega)$, см²с; элементарный квантовый выход ГХЛ: $B = 10^{-1} - 10^{-6}$. Такие сечения и выход могут обеспечить интенсивность ГХЛ $I = (10^9 - 10^{14})$ см⁻²с⁻¹, ($j = 10^{15}$ см⁻²с⁻¹).

В кинетических, стационарных и спектральных характеристиках ГХЛ отражены процессы взаимодействия атомов и молекул с поверхностью, состояние поверхности и ее взаимодействие с объемом кристалла. Тем самым становится возможным чувствительными оптическими методами изучать элементарные акты взаимодействия газ-твердое тело, электронное состояние центров свечения, адсорбции и катализа на поверхности, динамические свойства поверхности.

1.2 Кинетическая модель адсорбции и рекомбинации атомов на поверхности

Адсорбция и рекомбинация атомов Н, О является сильно экзотермическим гетерогенным процессом, происходит на поверхности и

возбуждает люминесцентное излучение. При этом может происходить запасание энергии поверхностных атомно-молекулярных взаимодействий на электронных степенях свободы поверхности, в том числе на связях, индуцируемых атомами кислорода и водорода [22,23].

Кинетический механизм возбуждения РРЛ_R при участии нейтральной и заряженной форм адсорбции может быть описан следующей совокупностью переходов [23]:

$$R + L \xrightarrow{v_1}_{v_1} R-L$$
 –Процесс адсорбции-десорбции атомов и свободных радикалов R

 $R + R - L \xrightarrow{v_2} (R_2)^e - L$ — процесс рекомбинации атома R с адсорбированными атомами R - L

поверхностью (S).

И

Над стрелками в процессах проставлены отнесенные к единице времени вероятности соответствующих переходов.

С учетом диффузионного обмена центрами L между объемом и поверхностью система кинетических уравнений для рекомбинационного механизма возбуждения РРЛ_О примет вид $([L] \rightarrow N(t))$, $[L_{v}] \rightarrow n(x,t), [R-L] \rightarrow N_{1}(t), [R^{-}-L] \rightarrow N_{1}^{-}(t), [O_{2}-L] \rightarrow N_{2}(t), [R_{2}^{-}-L] \rightarrow N_{2}^{-}(t) -$ концентрации центров L, адсорбированных на них нейтральных и заряженных атомов и молекул кислорода):

$$\dot{N}(t) = -(v_1 + v_3 + \tau^{-1})N + v_1'N_1 + v_3'N_2 + v_7N_1^2 - v_7'N_2N + \vartheta_D n(0,t),$$

$$\dot{N}_1(t) = v_1N - (v_1' + v_2 + v_4)N_1 + v_4'N_1^- - v_7N_1^2,$$

$$\dot{N}_2(t) = v_3N + v_2N_1 + v_7N_1^2 - (v_3' + v_6)N_2 + v_6N_2^- - v_7'N_2N,$$

$$\dot{N}_2^-(t) = v_6'N_2 + v_5N_1^- - v_6N_2^-,$$

$$\dot{N}_1^- = v_4N_1 - (v_4' + v_5)N_1^-,$$

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} - D\frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} = 0$$
(2)

При следующих граничных и начальных условиях

$$-D\frac{\partial n(0,t)}{\partial x} = -\mathcal{G}_0 n(0,t) + \tau^{-1} N(t), \qquad n(0,x) = n_0,$$
$$N(0) = N_0, \quad N_1(0) = N_2(0) = N_1^-(0) = N_2^-(0) = 0.$$

1.3 Метод определения параметров из кинетических кривых

Большая часть полученных экспериментально кинетических кривых разгорания РРЛ и релаксации к новому стационарному состоянию описывается

разностью двух экспонент

$$I(t) = a_1 e^{r_1 t} - a_2 e^{r_2 t} + I$$
(3)

Параметры кинетической кривой $a_{1,2}$, $r_{1,2}$ определяются условиями проведения эксперимента, исследуемым образцом и активатором. Численные значения параметров уравнения (3) служат основной нахождения констант элементарных актов химических реакций, протекающих на поверхности.

$$a_2 - a_1 = I - I_0;$$
 (4)

$$a_1r_1 - a_2r_2 = V_0 = (dI/dt)t = 0;$$
 (5)

$$a_1 e^{r_1 t_1} - a_2 e^{r_2 t_1} = I_1 - I_0;$$
 (6)

$$\frac{a_2}{r_2} - \frac{a_1}{r_1} = S; (7)$$

где:

I₀,І-начальная и стационарная интенсивности РРЛ;

V₀-скорость изменения интенсивности РРЛ при t=0;

t₁,I₁-время достижения и значение максимальной интенсивности;

 $S = \int_{0}^{\infty} [I(t) - I] dt$ –площадь под кривой I(t), исключая бесконечный вклад от

стационарной интенсивности.

2. Метод определение параметров процессов возбуждения РРЛо при

участии нейтральной и заряженной форм адсорбции в гетерогенных

системах газ-твердое тело

2.1 Экспериментальные результаты. Кислород

При возбуждении РРЛ₀ на поверхности образцов (CaO:Bi, Zn₂SiO₄:Mn) применялась смесь газов Ar (10⁻² Topp) и O₂ (10⁻³ Topp). Использование буферных инертных газов позволяет получить стабильные, воспроизводимые результаты при реализации нестационарных условий возбуждения люминесцентного свечения.

Кинетическая кривая зависимости интенсивности свечения на поверхности образца CaO:Bi³⁺от времени показан на рисунке 2.1 (кривая 1):

Образец предварительно выдержан в плазме Ar ($\Delta t_1=20$ мин) и в вакууме ($p_{oct}\sim 10^{-8}$ Topp, T = 925 K, $\Delta t_2 = 30$ мин), затем произведен напуск атомарного кислорода на «чистую» поверхность образца CaO:Bi³⁺. из в начальный момент возникает вспышка свечения. Вспышка свечения при напуске O+O₂ на очищенную поверхность рис. 2.1 (кривая1), вероятно связана, с возбуждением АЛ₀ за счет адсорбции O и O₂ на центрах L сильноэкзотермической адсорбции [24]. Такими центрами L могут быть ионы сверхстехиометрического металла Meⁿ⁺ или F⁺_s-центры: O+L→O-L, O₂+L→O₂-L. Центры L (Meⁿ⁺_s или F⁺_s-центры) могут диффузионно поступать на поверхность из объема.

С увеличением времени заполнения поверхности, вспышка адсорболюминесценции исчезает дефекты поверхности «залечены». Дальнейший рост интенсивности хемилюминесценции связан процессами ударной рекомбинации атомов -радикалорекомбинационной люминесценцией.

Зависимость интенсивности свечения поверхности образца CaO:Bi³⁺ и

 Zn_2SiO_4 :Мп от времени приведена на рисунке 2.1.



Рис.2.1. Кинетика интенсивности I при напуске смеси O+O₂+90% Ar (2·10⁻²Topp) на CaO:Bi: T = 400 K, λ_{max} = 400 нм (1,2) и Zn₂SiO₄:Mn: T = 500 K, λ_{max} = 525 нм (3).1 – поверхность CaO:Bi - «чистая»; 2,3 – поверхность заполнена кислородом при p_{O_2} = 1 Торр в течение 8 часов.

Из сравнения кривых 2 и 3 видно что, чем выше температура образца, тем ярче интенсивность хемилюминесценции Zn₂SiO₄:Mn.

2.2 Математическое моделирование и определение параметров для

кинетических кривых

Моделирование химических реакций на поверхности и сопоставление моделей с экспериментальными результатами позволяет определять искомые параметры реакции. С использованием нестационарных процессов, можно изменив один параметр эксперимента (плотность потока атомов, температуру образца, «выключение» атомов - темновая пауза), и по релаксационной кинетической кривой ГХЛ надежно и однозначно рассчитать параметр возбуждения РРЛ_R при участии нейтральной и заряженной форм адсорбции, определяющий процесс релаксации ГХЛ к новому стационарному состоянию.

Для определения параметров взаимодействия газ-твердое тело методами, основанными на явлении ГХЛ надо выполнить моделирование зависимости интенсивности люминесценции от времени протекания реакции. Модель процесса приведена на странице 25. Во-вторых, с помощью экспериментальных данных из сопоставления экспериментальных и теоретических кривых, можно получить значение величин, определяющих ход атомно-молекулярных процессов на поверхности твердого тела.

Значения параметров кинетической кривой $a_{1,2}$, $r_{1,2}$ получены по программе matlab.

Программа matlab преставленна:

```
VarName1=VarName1*6;%единица времини секунда%
for i=1:36,
iii(i)=VarName2(i+1)-VarName2(i);
                                       %VarName1-время,
                                                                VarName2-интенсивность
люминнесценции%
tt(i)=VarName1(i+1)-VarName1(i);
kk(i)=iii(i)/tt(i);
km1=max(kk);
end
      %определение наклона%
for i=1:36,
tt(i)=VarName1(i+1)-VarName1(i);
ss(i)=tt(i)*(VarName2(i+1)+VarName2(i)-2*VarName2(37))/2;
s1=sum(ss,2);
end %определение плотность ниже станционарное значение кинетики%
gg= max(VarName2); %определение максимальное значение кинетики%
i = 1;
while VarName2(i) < gg,
i = i+1:
end
```

```
tmax1=VarName1(i); %определение время при кинетики достигнул максимум%
I01=VarName2(37);%определение станционарное значение кинетики %
detI1=gg-I01; %определение разницы мксимальное и станционарное значение кинетики %
syms km tmax I0 s detI eq1 x y a b;
km=km1:
tmax=tmax1;
I0=I01;
s=s1;
detI=detI1;
eq1=km*exp(tmax*x)-IO*(km-IO*x)/(IO+x*s)*exp(tmax*x)-(km-IO*x)*exp(tmax*(km-IO*x)/(IO+x))
*s))-detI*(x*x-km)/(I0+s*x);
s3=solve(eq1,x);
x=s3;
xx=x;
y=(km-I0*x)/(I0+s*x);
yy=y;
a = (km - I0*y)/(x-y);
aa=a;
b = (km - I0 * x)/(x - y);
bb=b;
for i=1:1200;
I(i) = -aa^*exp(-xx^*i^*10) + bb^*exp(-yy^*10^*i) + I0;
end
plot(I)
end
```

(Погрешность наклона кривой сильно влияет на значении параметров.)

Были определены параметры кинетических кривых 1,2,3, приведенных на рис.2.1. Уравнение

```
I=9.44\exp(-0.000691t)-9.15\exp(-0.000626t)+0.30; (8)
```

служит хорошей аппроксимацией экспериментального результата и рассчитано с помощью программы. Программа основана на методе Рунге-Кутта для численного решения систем дифференциальных кинетических уравнений и определения параметров кинетических кривых (стр-27).


Рис.2.2 Кинетика интенсивности I РРЛо при напуске смеси O+O₂+90% Ar ($2 \cdot 10^{-2}$ Topp) на CaO:Bi: T = 400 K, λ_{max} = 400 нм и поверхность CaO:Bi - чистая. Кривая-1-экспериментальная кривая, Кривая-2-рассчитана с помощью уравнений системы.

(Погрешность наклона сильно влияет на значения параметров. Km=0.008 s=950)



Рис.2.3 Кинетика интенсивности I РРЛо при напуске смеси O+O₂+90% Ar (2·10-2 Topp) на CaO:Bi: T = 400 K, λmax = 400 нм , поверхность заполнена кислородом при давлении 1 Торр в течение 8 часов. Кривая-1- экспериментальная кривая, Кривая-2- рассчитана с помощью уравнений системы.

(Погрешность наклона сильно влияет на значения параметров. Km=0.0037)





Рис.2.4 Кинетика интенсивности I РРЛо при напуске смеси O+O₂+90% Ar ($2 \cdot 10^{-2}$ Topp) на Zn₂SiO₄:Mn: T = 500 K, λ max = 525 нм. Поверхность заполнена кислородом при = 1 Topp в течение 8 часов. Кривая-1- экспериментальная кривая, Кривая-2- рассчитана с помощью уравнений системы.

(Погрешность наклон сильно влияет на значении параметров. Кт=0.008)

Как видно из рис.2.2 - рис.2.4 ход кинетических кривых ГХЛ хорошо совпадает с данными эксперимента. Модель химический реакции на поверхности образцов (CaO:Bi, Zn₂SiO₄:Mn) качественно и количественно соответствует предложенной верно модели И ΜЫ можем достигать количественного согласия модели заложенной В систему уравнений С экспериментальными кривыми.

Найденные параметры кинетической кривой а1,2, г1,2 приведены в таблице 1.1

	Кривая 1	Кривая 2	Кривая З
a ₁	9.44	16.44	127.02
a ₂	9.15	16.78	127.87

r ₁ ,c ⁻¹	6.91 · 10 ⁻⁴	6.54·10 ⁻³	5.61·10 ⁻³
r_2, c^{-1}	6.26.10-4	6.67·10 ⁻³	5.64·10 ⁻³

Параметры r_{1,2} определяют верхнюю границу относительных вероятностей процессов .

$$0 \le \sum v_i \le (r_1 + r_2)$$
 (11)

Параметры кинетической кривой a_{1,2}, r_{1,2} определяются условиями проведения эксперимента, исследуемым образцом и активатором. Мы можем переделить интервал значений суммы скоростей системы уравнений .

2.3 Расчет параметров химических реакций

Параметры кинетической кривой $a_{1,2}$, $r_{1,2}$ определяется условиями проведения эксперимента.

$$I(t) = a (1 + \frac{v_3'}{r_1}) e^{r_1 * t} - a (1 + \frac{v_3'}{r_2}) e^{r_2 * t} + I_0$$

где:

I0- стационарная интенсивности РРЛ;

а-константа

Обозначим:

$$a_1 = (1 + \frac{v_3'}{r_1})$$
 $a_2 = (1 + \frac{v_3'}{r_2})$

Дифференцируя уравнения получим:

$$\frac{a_1 * r_1}{a_2 * r_2} = \frac{r_1 + v_3'}{r_2 + v_3'} = k$$

$$r_1 * r_2 = (v_1 + v_2) v_3' + v_1 v_1 = -v_1 * (r_1 + r_2 + v_3' + v_1) + (-r_1 - r_2 - v_3') * v_3'$$

$$- (r_1 + r_2) = v_1 + v_2 + v_3';$$

$$v_1^2 + v_1 * (r_1 + r_2 + v_3') + v_3' * (r_1 + r_2 + v_3') - r_1 * r_2 = 0;$$

Из решения уравнений, находим параметры $v_1 v_2 u v_3'$:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_{1} &= -\frac{r_{1} + r_{2} + v_{3}^{\prime}}{2} + \sqrt{\frac{(r_{1} + r_{2} + v_{3}^{\prime})^{2}}{4}} - v_{3}^{\prime} * (r_{1} + r_{2} + v_{3}^{\prime}) - r_{1} * r_{2}; \\ v_{2} &= -(r_{1} + r_{2}) - v_{1} - v_{3}^{\prime}; \\ v_{3}^{\prime} &= r_{1} * r_{2} * \frac{(a_{1} - a_{2})}{(r_{2} * a_{2} - r_{1} * a_{1})} \end{aligned}$$

Программа сформленна для определения параметров кривых:

aa=127.02; bb=127.87; xx=-0.00561; yy=-0.00564; v3_=xx*yy*(aa-bb)/(bb*yy-aa*xx); v1=-(xx+yy+v3_)/2+sqrt((xx+yy+v3_)^2/4-v3_*(xx+yy+v3_)-xx*yy); v2=-(xx+yy)-(v1+v3_);

Относительные	\mathbf{v}_1	v ₂	V3_		
вероятности, с-1	$H + L \xrightarrow{V_1} HL$	$\mathrm{H} + \mathrm{HL} \xrightarrow{\nu_2} \mathrm{H}_2 \mathrm{L}$	$H_2 + L \xrightarrow{V_{-3}} H_2 L$		
Кривая 01	8.74.10-4	2.83.10-4	1.60.10-4		
Кривая 02	8.70·10 ⁻³	1.30.10-3	3.20.10-3		
Кривая 03	7.20.10-3	7.08.10-4	3.40.10-3		

Рассчитанные параметры кинетической кривой v₁ v₂ и v₃ /приведены в таблице 2.1

Для линий 02 получены экспериментальные данные и результаты расчета,

рис 6



Рис.2.5 Кинетическая кривая разгорания интенсивности I РРЛо. Зеленая кривая –экспериментальные данные. Красная кривая- расчёт



Рис.2.6 Кинетическая кривая разгорания интенсивности I РРЛо. Зеленая кривая – экспериментальные данные. Красная кривая - расчёт

2.4 Изучение темновых пауз – «выключение» атомов над образцом Δj = - j

Определение констант взаимодействия газ-поверхность возможно на основе нестационарных люминесцентных методик: концентрационно-временных и температурно-временных циклов, «темновых» пауз И пр. Применение нестационарных методов основано на регистрации люминесцентного отклика поверхности фосфора на ступенчатое изменение условий возбуждения. Кинетическая кривая релаксации К новому стационарному состоянию позволяет вычислить элементарные константы взаимодействия газ-поверхность. При этом повышается надежность и точность результатов, заметно снижаются требования к предварительной подготовке поверхности к эксперименту, уменьшается время измерений.

Весьма информативны релаксационные кинетические кривые, связанные с изменением плотности потока атомов j на $\pm \Delta j$. Начальный участок кривой определяется скоростями десорбции атомов, диссоциации, адсорбции и рекомбинации.

Продельным случаем концентрационно-временного цикла служит полное выключение атомов – «темновая» пауза ($\Delta j = -j$) на время Δt . После повторного включения атомов ($\Delta j = +j$) ход кинетической кривой люминесценции определяется процессами диссоциации и десорбции атомов. По знаку приращения интенсивности ($\Delta I(\Delta t)$) после темновой паузы можно определить температуры, соответствующие началу активной диссоциации адсорбированных молекул.



Рис. 2.7 Зависимость интенсивности РРЛ_О CaO:Bi от длительности «темновой» паузы в зелёной (λ =520 нм) полосе. Т=623 К, P_{O+O2}=7·10⁻³ Торр.

 $I_0/I(t)=75/12=6.25;$

43

$$v_7 = \frac{\sqrt{\frac{I0}{I(t)} - 1}}{N_1(0) * t}$$

 $N_1(0) = 6.43 \cdot 10^{-10}$; (кривая 2. Рис.2.7.)
 $N_1(0) = 7.47 \cdot 10^{10}$; (кривая 3. Рис.2.7.)

Получена:

2.5 Результаты моделирования кинетической кривой интенсивности люминесценции CaO:Bi и Zn₂SiO₄:Mn, возбуждаемой атомарным кислородом

Оформлена расчетная программа модели физико-химических процессов на поверхности образцов (CaO:Bi, Zn₂SiO₄:Mn). Найденные скорости (c⁻¹) реакций каждой стадии представлены ниже:

$$v_1 = 2.329 \times 10^{-3}; v_1 = 1.5 \times 10^{-2}; R + L \xrightarrow[v_1]{v_1} R-L$$

$$v_2 = 8.0 * 10^{-4};$$
 $R + R - L \xrightarrow{v_2} (R_2)^e - L$

$$v_3 = 8.7*10^{-4};$$
 $v_3 = 4.5*10^{-3};$ $R_2 + L \xrightarrow[v_3]{v_3} R_2 - L$

$$v_4 = 9.7 * 10^{-4}; v_4 = 3.8 * 10^{-4}; R - L \xrightarrow{v_4}_{v_4} R^{-} - L$$

$$v_5=1.8*10^{-3};$$
 $R+R^--L\xrightarrow{v_5}(R_2^-)^e-L$

44

$$v_6 = 1.37 * 10^{-2};$$
 $v_6 = 4.9 * 10^{-2};$ $R_2 - L \xrightarrow[v_6]{} R_2^{-} L$
 $v_7 = 4 * 10^{-20}; c^{-1}cm^{-2}$ $v_7 = 4 * 10^{-20} c^{-1}cm^{-2};$ $2R - L \xrightarrow[v_7]{} R_2 - L + L$

Оформлены программы для сравнения экспериментальных кривых с

рассчитанными кривыми.

jjO=4*10^16; jjO2=6 5*10^17	jjO0=6.5*10^16; jjO20=6.5*10^17
beginv1= 2.329×10^{-3} ;	beginv1 = $1.5*10^{-2}$;
beginv2=8.0*10 ⁻⁴ ;	beginv3=4.5*10 ⁻³ ;
beginv3_=8.7*10 ⁻⁴ ;	beginv4=9.7*10 ⁻⁴ ;
beginv4_=3.8*10 ⁻⁴ ;	beginv5=1.8*10 ⁻³ ;
beginv6=1.37*10 ⁻² ;	beginv6_=4.9*10 ⁻² ;
beginv7=4*10^-20;	beginv7_=4*10^-20;
EagO=0.25;	
EagO2=0.4;	
EchangeOLO_L=0.3;	
EchangeO_LOL=0.5;	
EpeOLO=0.3;	
EpeO_LO=0.3;	
EchangeO2LO2_L=0.5;	
EchangeO2_LO2L=0.6;	
Echange2OLO2L=0.15;	
EchangeO2L2OL=0.5;	
qgecO=0.75;	
qgecO2=0.3;	
T0=400;	
T=400;	
sigma10=4*beginv1/jjO0*	exp(EagO*1.6*10^-19/T0/(1.38*10^-23));
sigmav10=beginv1_*exp((EagO+qgecO)*1.6*10^-19/10/(1.38*10^-23));
sigma20=4*beginv2/jjO0*	$\exp(\text{EpeOLO*1.6*10^-19/10/(1.38*10^-23)});$
sigmav30=4*beginv3*exp($(EagO2*1.6*10^{-19}/10/(1.38*10^{-23}))/JJO20;$
sigmav30_=4*beginv3_*ex	$xp((EagO2+qgecO2)^{1}.0^{1}0'-19/10/(1.38^{1}0'-23));$
sigmav40=4*beginv4*exp($(\text{EchangeOLO}_L^*1.0^*10' - 19/10/(1.38^*10' - 23));$
siginav40_=4*Deginv4_*e	$xp(EchangeO_LOL*1.0*10'-19/10/(1.58*10'-25));$

```
sigma50=4*beginv5/jjO0*exp(EpeO_LO*1.6*10^-19/T0/(1.38*10^-23));
sigma60=4*beginv6*exp(EchangeO2LO2_L*1.6*10^-19/T0/(1.38*10^-23));
sigma60 =4*beginv6 *exp(EchangeO2 LO2L*1.6*10^-19/T0/(1.38*10^-23));
sigma70=beginv7*exp(Echange2OLO2L*1.6*10^-19/T0/(1.38*10^-23));
sigma70 =4*beginv7 *exp(EchangeO2L2OL*1.6*10^-19/T0/(1.38*10^-23));
v1=jjO/4*sigma10*exp(-EagO*1.6*10^-19/T/(1.38*10^-23));
v1_=sigmav10*exp(-(EagO+qgecO)*1.6*10^{-19}/T/(1.38*10^{-23}));
v2=jjO/4*sigma20*exp(-EpeOLO*1.6*10^-19/T/(1.38*10^-23));
v3=sigmav30*jjO2/4*exp(-EagO2*1.6*10^-19/T/(1.38*10^-23));
v3 =sigmav30 *exp(-(EagO2+qgecO2)*1.6*10^{-19}/T/(1.38*10^{-23}));
v4=sigmav40*4*exp(-EchangeOLO_L*1.6*10^-19/T/(1.38*10^-23));
v4_=sigmav40_*4*exp(-EchangeO_LOL*1.6*10^-19/T/(1.38*10^-23));
v5=sigma50*ijO/4*exp(-EpeO LO*1.6*10^-19/T/(1.38*10^-23));
v6=sigma60*4*exp(-EchangeO2LO2_L*1.6*10^-19/T/(1.38*10^-23));
v6 =sigma60 *4*exp(-EchangeO2 LO2L*1.6*10^-19/T/(1.38*10^-23));
v7=sigma70*exp(-Echange2OLO2L*1.6*10^-19/T/(1.38*10^-23));
v7_=sigma70_*exp(-EchangeO2L2OL*1.6*10^-19/T/(1.38*10^-23));
for i=1:3000
NN(1)=10^15;
N1(1)=0;
N1_(1)=0;
N2(1)=0;
N2_{(1)=0};
shak=1;
NN(i+1) = NN(i) + shak^{*}(-(v1+v3)*NN(i)+v1_*N1(i)+v3_*N2(i)+v7*N1(i)*N1(i)-v7_*N2(i)*NN(i)) + shak^{*}(-(v1+v3)*NN(i)+v1_*N1(i)+v3_*N2(i)+v7*N1(i)+v7_*N1(i)+v7_*N1(i)+v7_*N2(i)+v7*N1(i)+v7_*N1(i)+v7_*N2(i)+v7*N1(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(i)+v7_*N2(
);
N1(i+1)=N1(i)+shak^{*}(v1^{*}NN(i)-(v1_+v2+v4)^{*}N1(i)+v4_{*}N1_{(i)}-2^{*}v7^{*}N1(i)^{*}N1(i)+2^{*}v7_{*}N2(i)
*NN(i));
N2(i+1)=N2(i)+shak^{*}(v3^{*}NN(i)+v2^{*}N1(i)+v7^{*}N1(i)^{*}N1(i)-v6^{*}N2(i)-v3_{*}N2(i)+v6_{*}N2_{(i)}-v7_{*}N1(i)^{*}N1(i)+v7_{*}N1(i)^{*}N1(i)+v7_{*}N1(i)^{*}N1(i)+v7_{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)^{*}N1(i)
*N2(i)*NN(i));
N2 (i+1)=N2 (i)+shak*(v6*N2(i)+v5*N1 (i)-v6 *N2 (i));
N1_(i+1)=N1_(i)+shak*(v4*N1(i)-(v4_+v5)*N1_(i));
II1(i)=0.01*v5*N1 (i)+(0.01*v2*N1(i)+0.01*v7*N1(i)*N1(i));
end
for t=1:3000
II(t)=127.020757*\exp(-0.005612*t)-127.868210*\exp(-0.005637*t)+0.8475;
end
II=II*10^9;
i=1:3000;
    plot(i,II1(i),i,II(i))
```

Ниже представлен полученный график.



Рис.2.8. Зависимость интенсивность люминнесценции от времени. Кривая-1эксперимент, кривая-2- расчетная кривая, полученная с помощью численного решения системы уравнений (1).

Ход модельных кинетических кривых ГХЛ рис.2.8, не противоречит данными эксперимента.

3. Люминесценция ZnS-Tm в атомарном водороде.

3.1 Экспериментальные и теоретические результаты

Исследования люминесценции ZnS-Tm³⁺ в атомарном водороде проводили на высоковакуумной автоматизированной установке, подробно описанной в [25,26]. Использовали газы: H₂ (99,999 %) O₂ (99,995 %), Свободные атомы водорода Н получали диссоциацией полученного электролитически и очищенного молекулярного водорода в безэлектродной плазме ВЧ разряда.

Спектры свечения кристаллофосфоров ZnS-Tm получены с помощью

спектрометра IHR320 и ПЗС матрицы ССD (ALTA U47, Charge-coupled device). Параметры ССD (ALTA U47, Charge-coupled device) представлены в таблице 3.1. ССD действует как фотоаппарат, снимая фотографии спектров ГХЛ и сохраняя их в компьютере.

CCD	Массив	Размер	размер	Площадь	Диагон	Видео	Моно = М
	Размер	пикселя	массива	изображения	аль(мм)	Тепловизор	Цвет = С
		(микрон)	(мм)	(мм ²)		Размер	
E2V	1024	13 x 13	13.3	177	18.8	1.2	М
CCD47-10							
	CCD E2V CCD47-10	ССD Массив Размер E2V 1024 CCD47-10	ССD Массив Размер Размер пикселя (микрон) E2V 1024 CCD47-10	ССD Массив Размер размер Размер пикселя массива (микрон) (мм) E2V 1024 13 x 13 13.3 CCD47-10	ССD Массив Размер размер Площадь Размер пикселя массива изображения (микрон) (мм) (мм²) E2V 1024 13 x 13 13.3 177	ССD Массив Размер размер Площадь Диагон Размер пикселя массива изображения аль(мм) (микрон) (мм) (мм²) 18.8 ССD47-10 1 1 1 1	ССD Массив Размер размер Площадь Диагон Видео Размер пикселя массива изображения аль(мм) Тепловизор КМИ (микрон) (мм) (мм²) Размер Размер E2V 1024 13 x 13 13.3 177 18.8 1.2

Параметры CCD (ALTA U47, Charge-coupled device). Таблица 3.1

Интенсивность свечения люминофоров регистрировалась ФЭУ(VSE-FM16).



Рис 3. 1- Спектр люминесценции ZnS-Tm, возбуждаемой атомарным водородом при давление в разрядной трубке 4.1·10⁻² торр, степень диссоциации 10%, температура образца 310 K, время регистрации фото 40 с, ширина входной щели монохроматора 0,5 мм.

2- Спектр люминесценции ZnS-Tm, возбуждаемый ртутной лампой (ОУФК-01 ВД125) температура образца 310 К , время регистрации фото 40 с, ширина входной щели монохроматора 0,5 мм.

Как видно из рис. 3.1 спектр люминофора ZnS-Tm имеет узкие полосы с максимумами 480 нм (возбуждение атомарным водородом), 481,5нм (возбуждение ртутной лампы (ОУФК-01 (ВД125))) и 807,5 нм, характерные для иона Tm³⁺[27]. Линия 478нм выражена существенно ярче, чем полоса 807,5нм.

При напуске атомов H на поверхность ZnS-Tm предварительно очищенную прогревом образца в вакууме $1,30 \cdot 10^{-6}$ Па при 675 К в течение 2 ч и охлажденную до 310 К наблюдается слабая люминесцентная вспышка свечения (полоса 478 нм) с последующим немонотонным ростом интенсивности люминесценции *I*(*t*), рис. 2, кривая 2 Начальный участок кинетической кривой разгорания описывается зависимостью

I(t)=2562705exp(-0.00010874t)-2563626exp(-0.00010879t)+950; (*I*-отн. ед., *t*-в с).



Рис. 3.2. Кинетическая кривая люминесценции ZnS-Tm в атомарном водороде. Поверхность ZnS-Tm предварительно очищена прогревом образца в вакууме. 1-эксперимент,

2- простейшая аппроксимация кинетической кривой люминесценции модельной зависимостью, аппроксимация кинетической кривой люминесценции с учетом энергообмена в адсорбционном слое. Давление в разрядной трубке 2.2·10⁻¹ торр, температуре образца 318 К

Была изучена люминесценция после предварительной адсорбции атомов H на поверхности ZnS-Tm. Предадсорбция атомов H продолжалась 120 мин. из смеси H_2 +H при $P_{H2+H} = 2,2 *10^{-1}$ торр, при постоянной для всех опытов температуре образца 306 K, рис.3.3.



 $I(t)=3980\exp(-0.00893t) - 3473\exp(-0.00791t) + 507$

Рис. 3.3. Аппроксимация кинетической кривой люминесценции (1) рассчетной зависимостью (2) при возбуждении атомами Н поверхности ZnS-Tm с предварительно адсорбированными атомами водорода. После темновой паузы (смесь H2+H при P_{H2+H} =2,20·10⁻¹ торр, при постоянной для всех опытов температуре образца 306 К, Время снятия точек ФЭУ на графике -через 7,5с)

3.2 Модель возбуждения ГХЛ с участием нейтральных форм адсорбции

Кинетический механизм прямого возбуждения ГХЛ включает следующий минимальный набор элементарных стадий[28]:

$$H + L \xrightarrow{\nu_{1}} HL;$$

$$H + HL \xrightarrow{\nu_{2}, \eta} H_{2}L + h\nu$$

$$H_{2} + L \xrightarrow{\nu_{-3}} H_{2}L$$

Над стрелками указаны, отнесенные к единице времени, вероятности соответствующих реакций.

$$v_i = j\sigma_{i0} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = \sigma_i j, \quad i = 1,2; \quad v_{-3} = v_{-30} \exp\left(-\frac{q_3 + E_3}{kT}\right);$$

Здесь σ_i, *E_i* – сечение и энергия активации i-ой реакции; *q*₃ – теплота адсорбции; *v*₋₃₀ – частотный факторы десорбции молекулы; *j*₁- плотность потока атомов, η-квантовый выход ГХЛ.

Введем обозначения для поверхностных концентраций в момент времени *t*: L $\rightarrow N(t)$, HL $\rightarrow N_1(t)$, H₂L $\rightarrow N_2(t)$.

Интенсивность РРЛ согласно I-V равна

$$I(t) = \eta v_2 N_1(t)$$

Система кинетических уравнений с наименьшим необходимым числом параметров для описания ГХЛ без учета колебательно-колебательного обмена имеет вид[29]

$$\frac{dN_1}{dt} = v_1 N \cdot v_2 N_1, \frac{dN_2}{dt} = v_2 N_1 \cdot v_{-3} N_2.$$

Интенсивность люминесценции для произвольных начальных заполнений поверхности атомами и молекулами $N_1(0) = N_{10}, N_2(0) = N_{20}, N(0) = N_0 - N_{10} - N_{20},$ равна:

$$I(t) = \eta v_2 N_1(t) =$$

$$= \eta v_2 \frac{v_1 N_0}{r_1 - r_2} \left[(1 + \frac{v_{-3}}{r_1} + \frac{(r_1 + v_{-3})N_{10}}{v_1 N_0} - \frac{N_{20}}{N_0})(e^{r_1 t} - 1) - (1 + \frac{v_{-3}}{r_2} + \frac{(r_2 + v_{-3})N_{10}}{v_1 N_0} - \frac{N_{20}}{N_0})(e^{r_2 t} - 1) \right],$$

$$\begin{aligned} r_{1,2} &= -\lambda \pm \sqrt{\lambda^2 - \vartheta^2}, \\ 2\lambda &= v_1 + v_2 + v_{-3}, \\ \vartheta &= v_1 v_2 + v_{-3} (v_1 + v_2). \end{aligned}$$

Рассчитанные параметры v₁, v₂ и v₋₃ кинетических кривых кривых 2 рис.3.2 и 2 рис.3.3 для предварительно очищенной и заполненной поверхностей приведены в таблице 3.2

Рассчитанные параметры v₁, v₂ и v₋₃ кинетических кривых 2 рис.3.2 и 2 рис.3.3 таблице 3.2

Относительные	ν_1	V ₂	V-3
вероятности, с ⁻¹			
кривая 2, рис.3.2	2.62.10-5	$1.44 \cdot 10^{-4}$	4.73·10 ⁻⁵
кривая 2, рис.3.3	1.40.10-3	1.10.10-2	4.40.10-3

При близких значениях корней $r_{1.2}$ (разность значений r_1 - $r_2 = \Delta r$ меньше погрешности эксперимента), следует перейти в аппроксимирующей зависимости

$$I(t) = \eta v_2 N_1(t) = \frac{r_2 r_1 I_{\infty}}{r_1 - r_2} \left[(1 + \frac{v_{-3}}{r_1})(e^{r_1 t} - 1) - (1 + \frac{v_{-3}}{r_2})(e^{r_2 t} - 1) \right],$$

К пределу $\Delta r \rightarrow 0$:

$$I(t) = \eta v_2 N_1(t) = I_{\infty} \left[(1 - e^{rt}) + (1 + \frac{r}{v_{-3}}) rt e^{rt} \right]$$

52

3.3 Модель механизма рекомбинации атомов водорода при участии колебательно-возбужденных молекул

Для описания деталей кинетических кривых учтем механизме В возбуждения люминесценции поверхности стимуляцию процесса рекомбинации HL колебательно-возбужденными адсорбированных атомов продуктами реакции – молекулами Н ^v₂ L[30-32]. Наличие колебательно-возбужденных молекул на поверхности может приводить к распаду H^v₂L на атомы, генерации фононов в твердом теле, обмену колебательной энергией с адсорбционным слоем $H_{2}^{\nu}L + H_{2}L \rightarrow H_{2}^{\nu-1}L + H_{2}^{\nu-1}L$, стимулированной десорбции молекул $H_{2}^{\nu}L \rightarrow H_{2}^{\nu}+L$, неравновесной десорбции атомов $H_{2}^{\nu}L + HL \rightarrow H + L + H_{3}^{\nu-1}L$, стимулированной диффузии и рекомбинации атомов HL по механизму Ленгмюра-Хиншелвуда 2HL + $H_{2}^{\nu}L \rightarrow H_{2}^{\nu}L + H_{2}^{\nu-1}L + L$, порождающей разветвленный цепной реакции рекомбинации процесс типа "взрыва":

$$2m(\mathrm{HL}) + (\mathrm{H}_{2}^{\upsilon}\mathrm{L} + \mathrm{H}_{2}^{\upsilon-1}\mathrm{L} + \ldots + \mathrm{H}_{2}^{\upsilon-m}\mathrm{L}) \rightarrow$$

$$\rightarrow m\mathrm{H}_{2}^{\upsilon}\mathrm{L} + m\mathrm{L} + (\mathrm{H}_{2}^{\upsilon-1}\mathrm{L} + \mathrm{H}_{2}^{\upsilon-2}\mathrm{L} + \ldots + \mathrm{H}_{2}^{\upsilon-m-1}\mathrm{L}).$$

что может привести к возникновению автоколебательных режимов реакции.

Кроме того, энергия реакции может стимулировать неравновесную диффузию предадсорбированных молекул H_2M («прекурсор») с центров M на L центры *ph* + $H_2M + L \rightarrow H_2L + M$.

В научном и практическом плане актуально рассмотреть роль и механизмы передачи энергии от возбужденных молекул в адсорбционный слой в тех случаях, когда вероятность передачи энергии от возбужденных молекул в

53

твердое тело мала и создаются условия для нестационарных процессов при стационарных, но неравновесных внешних параметрах[33].

Удобной системой для прямого изучения влияния адсорбционного слоя на скорость гетерогенной реакции являются неметаллические поверхности, когда исключены процессы быстрой релаксации колебательно возбужденных молекул водорода H_2^{ν} при участии свободных электронов подложки. Поскольку молекула H_2^{ν} обладает большим колебательным квантом (около 0,5 эВ), значительно превышающим энергию фононов в твердом теле (~ 0,1 эВ), то на неметаллах её релаксация будет затруднена многофононностью процесса.

Кинетический механизм, описывающий рекомбинацию атомов H на поверхности люминофора с передачей колебательной энергии в адсорбированный слой H₂L, а также неравновесные процессы десорбции молекул, включает следующие реакции:

$$H + L \xrightarrow{V_1} HL - accopfuus - decopfuus aromob;$$

$$H + HL \xrightarrow{V_2} H_2^{\upsilon}L - pekomfunatus aromob;$$

$$H_2 + L \xrightarrow{V_3} H_2L - accopfuus - decopfuus monekyn;$$

$$H_2 + L \xrightarrow{V_3} H_2L - accopfuus - decopfuus monekyn;$$

$$+ L \xrightarrow{\mu} 2HL - hepabhobechas duccoutatus monekyn;$$

$$\xrightarrow{\Gamma_1} H_2^{\upsilon-1}L + lph - moroponohenhas penakcatus;$$

$$+ H_2L \xrightarrow{\Gamma_2} H_2^{\upsilon}L + H_2^{\upsilon-1}L - nepedata - konefatenshisk kbahtob b accopfutionhist cnoft;$$

$$H_2^{\upsilon}L \xrightarrow{\Gamma_3} H_2 + L - hepabhobechas decopfutis monekyn;$$

$$+ HL \xrightarrow{\Gamma_4} H + L + H_2^{\upsilon-1}L - ctumynupobahhas decopfutis aromob;$$

$$+ 2 H L \xrightarrow{\Gamma_5} H_2^{\upsilon}L + L + H_2^{\upsilon-1}L - ctumynupobahhas pekomfunatus aromob.$$

Здесь υ – наивысший неравновесно заселенный колебательный уровень в комплексе H₂^{υ}L; *l* – число фононов *h*v_{ϕ}, генерируемых в твердом теле при $\Delta \upsilon = 1$; *i*, *j*, *m* – целые числа.

Над стрелками в реакциях указаны v_1 , v_{-1} , v_2 , μ , v_3 , v_{-3} - отнесенные к единице времени вероятности адсорбции, равновесной десорбции H, H₂ и рекомбинации H; μ - отнесенная к единице времени вероятность неравновесной диссоциации H^o₂ L; Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 , Γ_4 , Γ_5 - скорости диссипации колебательной энергии по различным каналам.

Введем обозначения для концентраций атомов и молекул в момент времени *t*: $L \rightarrow N(t)$ – поверхностная концентрация свободных мест адсорбции; HL \rightarrow $N_1(t); H_2L \rightarrow N_2(t); H_2^{\upsilon-i}L \rightarrow N_2^{\upsilon-i}.$

Модели (1) соответствует следующая система кинетических уравнений:

$$\begin{split} \dot{N} &= -(v_1 + v_3)N + v_{-1}N_1 + v_{-3}N_2 + (\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5) \times (N_2^{\nu} + N_2^{\nu-1} + \ldots + N_2^{\nu_1}) - \mu N_2^{\nu}; \\ \dot{N}_1 &= v_1N - (v_{-1} + v_2)N_1 + 2\mu N_2^{\nu} - (\Gamma_4 + 2\Gamma_5)(N_2^{\nu} + N_2^{\nu-1} + \ldots + N_2^{\nu_1}); \\ \dot{N}_2^{\nu} &= v_2N_1 + \Gamma_5(N_2^{\nu} + N_2^{\nu-1} + \ldots + N_2^{\nu_1}) - (\mu + \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5)N_2^{\nu}; \\ \dot{N}_2^{\nu-1} &= (\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5)N_2^{\nu} - (\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5)N_2^{\nu-1}; \\ \dot{N}_2^{\nu-2} &= (\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5)N_2^{\nu-1} - (\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5)N_2^{\nu-2}; \\ \dot{N}_2^{\nu-m+1} &= (\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5)N_2^{\nu-m+2} - (\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5)N_2^{\nu-m+1}; \\ \dot{N}_2^{\nu} &= (\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5)N_2^{\nu-m+1} + \Gamma_2(N_2^{\nu} + N_2^{\nu-1} + \ldots + N_2^{\nu_1}) - (\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5)N_2^{\nu_1}; \\ \dot{N}_2 &= v_3N - v_{-3}N_2 + (\Gamma_1 + \Gamma_4 + \Gamma_5)N_2^{\nu_1} - (\Gamma_2 - R_3) \times (N_2^{\nu} + N_2^{\nu-1} + \ldots + N_2^{\nu_1}) + R_3N_2^{\nu_1}. \end{split}$$

Учтем, что значения $\Gamma_i \sim 10^3 \div 10^8 \text{ c}^{-1}$ намного больше скоростей процессов

адсорбции, десорбции и рекомбинации v_i , $v_{-i} \ll 1$ с⁻¹. В этом случае имеет место квазиравновесие $\dot{N}_2^{\upsilon} = \dot{N}_2^{\upsilon-1} = \ldots = \dot{N}_2^{\upsilon_1} = 0$. Используя последнее условие, получаем

$$\dot{N}_{1} = v_{1}N - v_{-1}N_{1} - v_{2}N_{1} + \left[2\mu - (\Gamma_{4} + 2\Gamma_{5})A \cdot B\right]\frac{v_{2}N_{1}}{C};$$

$$\dot{N}_{2} = v_{2}N_{1} + v_{3}N - v_{-3}N_{2} + \left\langle \left\{ (\Gamma_{1} + \Gamma_{4} + \Gamma_{5})\left[\delta^{m} + A(B-1)\right] + R_{3}AB - \Gamma_{2}(A - \delta^{m})\right\}\frac{1}{C} - 1\right\rangle v_{2}N_{1}$$

Здесь $A = \frac{1 - \delta^{m-1}}{1 - \delta}; B = 1 + \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5}; C = \mu + \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5(1 - AB);$

 $\delta = (\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5) / (\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5); \quad \mu = \mu_0 \left(1 - \frac{N_1 + N_2}{N_0} \right).$

Введём обозначения для поверхностных концентраций в момент времени t: свободных центров адсорбции [L]=N(t); адсорбированных атомов [HL]=N₁(t); адсорбированных молекул [H₂L]=N₂(t);

Ниже мы рассмотрим задачу в более общем виде с учетом того, что при рекомбинации атомов водорода на поверхности возможны процессы с участием колебательно-возбужденных молекул водорода[34]. Упростим исходную систему уравнений:

$$\frac{dN_1}{dt} = v_1 N \cdot v_2 N_1 + \alpha N_1$$
$$\frac{dN_2}{dt} = v_2 N_1 \cdot v_{-3} N_2 + \delta_1 N_1,$$

где

$$\alpha = \frac{2\mu - (\Gamma_4 + 2\Gamma_5)A \cdot B}{C}$$
$$\delta = \left\{ (\Gamma_1 + \Gamma_4 + \Gamma_5) \left[\delta^m + A(B-1) \right] + R_3 A B - \Gamma_2 (A - \delta^m) \right\} \frac{1}{C} - 1$$

Поскольку $N(t)+N_1(t)+N_2(t)=N_0$

$$\begin{split} \frac{dN_1}{dt} &= v_1 N_0 - a N_1 - b N_2; \\ \frac{dN_2}{dt} &= c N_1 - e N_2; \\ &, \text{где} \\ a &= v_1 + v_2 - \alpha; \\ b &= v_1; \\ c &= v_2 + \delta; \\ e &= v_{-3}; \\ \frac{d^2 (N_1 - N_{1\infty})}{dt} + (a + e) \frac{d(N_1 - N_{1\infty})}{dt} + (N_1 - N_{1\infty})(bc + ae) = 0; \\ N_{1\infty} &= \frac{v_1 dN_0}{bc + ae}; \end{split}$$

Обозначим

 $\omega_0^2 = bc + ae;$ $2\beta = a + e;$

Уравнение примет вид :

$$\begin{aligned} \frac{d^2 x}{dt^2} + 2\beta \frac{dx}{xt} + \omega_0^2 x(t) &= 0; \\ \omega_0^2 &= (v_2 + \delta)v_1 + (v_1 + v_2 - \alpha)v_{-3} = v_1v_2 + (v_1 + v_2)v_{-3} + v_1\delta - v_{-3}\alpha; \\ 2\beta &= v_1 + v_2 - \alpha + v_{-3} = v_1 + v_2 + v_{-3} - \alpha; \\ \frac{d^2 x}{dt^2} + 2\beta \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x(t) &= 0; \\ x(t) &= N_1(t) - N_{1\infty}; \\ x(0) &= -x(\infty); \\ x(\infty) &= 0; \\ r_{1,2} &= -\beta \pm i \sqrt{\omega_0^2 - \beta^2}; \\ \omega^2 &= \omega_0^2 - \beta^2 \end{aligned}$$

$$N_{1} = \frac{v_{1}N_{0}}{\omega} e^{-\beta t} \left[\sin(\omega t) - \frac{v_{-3}}{\omega} (\sin(\omega t + \varphi)\sin(\varphi)) \right] + \frac{v_{1}v_{-3}N_{0}}{\beta^{2} + \omega^{2}};$$

$$\omega^{2} = \omega_{0}^{2} - \beta^{2};$$

$$\sin(\varphi) = \frac{\omega}{\omega_{0}} = \sqrt{1 - \frac{\beta^{2}}{\omega_{0}^{2}}};$$

При участии процессов с колебательно-возбужденными молекулами водорода, возможно проявление нестационарных колебательных процессов в люминесцентных кинетических кривых. Для того чтобы описать экспериментальные результаты, добавим к полученному ранее решению

$$I(t) = \eta \frac{v_1 v_2 N_0}{r_1 - r_2} \left[(1 + \frac{v_{-3}}{r_1})(e^{r_1 t} - 1) - (1 + \frac{v_{-3}}{r_2})(e^{r_2 t} - 1) \right];$$

слагаемое

$$I_1 = \eta' \frac{v_2 v_1 N_0}{\omega} e^{-\beta t} \left[\sin(\omega t) - \frac{v_{-3}}{\omega} (\sin(\omega t + \varphi) \sin(\varphi)) \right] + \frac{v_1 v_{-3} N_0}{\beta^2 + \omega^2};$$

$$I(t) = I_0 \sin[(2\pi/T) t] \exp(-0.000542t),$$

где : *I*₀-начальная интенсивность, *T*- период колебания.

 $I(t) = 2.562705 \cdot 10^{6} exp(-0.00010874t) - 2,56362 \cdot 10^{6} exp(-0.00010879t)$

+480sin((6.28/2401)t)exp(-0.000542t)+950;

(I -отн. ед., t -в с).

Поскольку разность значений r₁-r₂ ₌∆r меньше погрешности эксперимента следует перейти в аппроксимирующей зависимости к пределу ∆r→0:

$$I(t) = 950[1 - exp(-0.00011t) - 1.410^{-4}texp(-0.00011t)]$$

+480sin((6.28/2401)t)exp(-0.000542t)+950;

3.4 Нестационарные люминесцентные методы определения элементарных стадий и констант гетерогенных химических реакций

Люминесцентное свечение при взаимодействии атомов H с поверхностью позволяет исследовать исследовать in situ, без внесения каких либо возмущений в систему, тонкие и важные детали физико-химических процессов на поверхности в неравновесных и нестационарных условиях.

В качестве первого примера исследований такого рода рассмотрим реакции рекомбинации атомов водорода на поверхности ZnS–Tm по ударному механизму Ридила-Или (РИ)) и диффузионному Лэнгмюра - Хиншелвуда (ЛХ)[35]:

$$R + RL \xrightarrow{\nu_2} R_2^{\nu}L, \quad 2RL \xrightarrow{k} R_2^{\nu}L + L$$
$$R_2^{\nu}L + Tm_s^{3+} \rightarrow R_2L + (Tm^{3+})_s^*,$$
$$(Tm^{3+})_s^* \rightarrow Tm_s^{3+} + h\nu$$

Здесь звездочкой обозначено возбужденное состояние поверхностного центра свечения Tm_s^{3+} ; hv – испускаемый квант люминесцентного излучения; v_2 – отнесенная к единице времени вероятность ударной рекомбинации; k – константа скорости реакции ЛХ.

Интенсивность люминесценции *I* пропорциональна скорости рекомбинации атомов и квантовым выходам ГХЛ η , η_1 в реакциях РИ и ЛХ.

$$I = \eta v_2 N_1 + \eta_1 k N_1^2,$$

Наличие реакции ЛХ проявляется экспериментально в постепенном спаде интенсивности свечения при выключении атомов. Концентрация атомов на

поверхности (см⁻²) во время «темновой» паузы изменяется следующим образом:

$$N_1(t) = \frac{N_1(0)}{1 + k N_1(0) t}.$$

Полученные экспериментальные результаты по изучению процессов рекомбинации атомов водорода на ZnS–Tm нестационарными люминесцентными методами указывают на то, что при относительно низких температурах образца (T < 350 K) и больших потоках атомов кислорода ($j \approx 10^{18}$ см⁻² с⁻¹) реализуется механизм РИ. «Выключение» атомов при этих условиях приводит к скачкообразному уменьшению интенсивности РРЛ более чем в 10 раз, и далее интенсивность РРЛ убывает по закону

$$I = \frac{I_0}{\left[1 + kN_1(0)t\right]^2}$$

Изменение интенсивности РРЛ после темновой паузы

$$I_{0}(\Delta t) - I = I\left(\frac{N_{2}}{N_{1}}v_{5} - v_{-1}\right)t$$

Что позволяет определить наличие или отсутствие реакции диссоциации, процессы десорбции атомов

 $R_2L + L \xrightarrow{\nu_5} 2RL$; $RL \xrightarrow{\nu_{-1}} R + L$

Концентрация адсорбированных атомов HL за время «темновой» паузы изменяется немонотонно

$$N_{1}(t) = \frac{N_{0}}{r_{1} - r_{2}} \Big[A_{1} e^{r_{1}t} - A_{2} e^{r_{2}t} + C \Big] t_{\max} = \frac{\ln \frac{A_{1}}{A_{2}}}{r_{2} - r_{1}}$$

$$A_{1,2} = \frac{v_3 v_5}{r_{1,2}} + \frac{(r_{1,2} + v_3 + v_{-3} + v_5) N_{10}}{N_0} + \frac{v_5 N_{20}}{N_0},$$

$$C = v_3 v_5 \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right)$$

$$r_{1,2} = -\lambda (1 \pm \sqrt{1 - \mu/\lambda^2}),$$

$$2\lambda = v_{-1} + v_3 + v_{-3} + v_5,$$

 $\mu = v_{-1}(v_3 + v_{-3} + v_5) + v_5 v_3 .$

Величина начальной вспышки ГХЛ после темновой паузы может быть как больше, так и меньше интенсивности ГХЛ перед выключением атомов, что соответствует эксперименту

В нашем случае, рис.3.4 накопление атомов Н на поверхности за счет реакции диссоциации наблюдается при «темновых» паузах длительностью t> 300 с, в то время как при t< 200 с, после выключения атомов в газовой фазе происходит спад интенсивности ГХЛ при повторном включении атомов. Это вероятно связано с убылью атомов в реакции ЛХ.



Рис.3.4. Кинетические криввые люминесценции ZnS-Tm в атомарном водороде при «выключении» и «включении» атомов водорода – «темновые» паузы разной длительности. Температура образца 306К, Давление в разрядной трубке 2.20 · 10⁻¹ торр





Скорость реакии Ленгмюра-Хиншелвуда представленна в табльце 3.3 Таблица3.3

Время	60c	130c	240c	434c
$kN_1(0), c^{-1}$	6.91 · 10 ⁻²	6.06·10 ⁻²	6.57·10 ⁻²	6.74·10 ⁻²

Методы, основанные на явлении ГХЛ, дают в руки исследователей чувствительный инструмент изучения химического состава поверхности, эффективности электронных излучательных процессов на поверхности, механизмов переноса энергии и процессов деградации поверхности. На основе явления ГХЛ удается проследить за быстропротекающими процессами в газовой фазе и измерить время жизни свободных атомов и радикалов [36-38].

Нестационарные люминесцентные методы изучения гетерогенной рекомбинации атомов водорода на поверхности твердых тел позволили явно выделить ударный (Ридила - Или) и диффузионный (Ленгмюра-Хиншелвуда) механизмы рекомбинации и оценить долю вкладов этих механизмов в общую скорость рекомбинации атомов в зависимости от плотности потока свободных атомов и температуры образца.

Участие неравновесных колебательно-возбужденных продуктов в протекании гетерогенных реакций приводит к возникновению колебательных режимов хода реакции, к множественности стационарных состояний, различным типам неустойчивости в системах газ-твердое тело. Объяснение и моделирование подобных режимов представляется актуальным как для гетерогенных каталитических процессов, так и для проблем повышения стабильности работы водородного мазера, управления ростом кристаллов и пленок при послойной молекулярно-лучевой эпитаксии, увеличения срока службы защитных покрытий спускаемых космических аппаратов и др.

4. Экспериментальная установка исследовании химической реакции на поверхности твердых тел по методам люминесценции

Метод хемилюминесценции является чувствительным и современным способом изучения процессов взаимодействия атомов и молекул низких (тепловых) энергий с поверхностью твердых тел.

Экспериментальная установка состоит из 5 частей :

-вакуумная система;

-система нагрева и контроля температуры;

- ВЧ генератор для возбуждения плазмы;

-источник молекулярного кислорода и водорода;

-системы регистрации интенсивности свечении.



Рис.4.1 Установка для исследования ГХЛ.



Рис.4.2 Установка для исследования ГХЛ.

1 – штанга для подачи образца, 2 – фланец для установки образца, 3–вентиль на камере, 4 – внутренний терморегулятор, 5 – вакуумметр (Micro-ion plus, фирма Granville – Philips), 6 - камера, 7 –компьютер (блок с программой для управление системой регистрации интенсивности свечении) 8 – кварцевая ВЧ-разрядная трубка, 9 –электроды для генерации ВЧ разряда в плазме 10 – вентиль, 11 -система для напуска газа, 12 – ВЧ-генератор, 13 – турбомолекулярный насос (TMP-303), 14 – блок управления клапаном турбомолекулярного насоса и блоком нагрева образцов, 15 – блок управление

внутренним нагревателем, 16 – станина, 17 – спиральный насос (ISP – 250С), 18 – генератор водорода и кислорода (ГВЧ-12М1), 19 – вакуумметр на стеклянной газоразрядной трубке. 20 – баллон для хранения газов, 21 – блок управления турбомолекулярным насосом, 22 – система для охлаждения ССD (ALTA U47, Charge-coupled device)(чиллер замкнутого типа), 23 – спектрометр IHR320, 24 –система фокусирующих зеркал, 25 – пзс матрица (ALTA U47, Charge-coupled device),



Рис.4.3 Блок-схема установки для исследования ГХЛ.

1 – спиральный насос (ISP – 250C), 2 – турбомолекулярный насос (ТМН), 3(a.b.c) – вакуумные вентили, 4(a.b) – клапан, 5 – вакуумметр (Micro-ion plus, фирма Granville – Philips), 6вакуумметр (Micro-ion plus, фирма Granville – Philips), 7 – натекатели для напуска газа, 8 – кварцевая ВЧ-разрядная трубка с рогом Вуда, 9 – электроды для генерации ВЧ разряда в плазме, 10 – ВЧ-генератор, 11 – обрацез, 12 – внутренний нагреватели, 13 – внутренний терморегулятор, 14 – генератор водорода (ГВЧ-12М1), 15 – баллон для хранения газов, 16 – шлюз для изменении образца, 17 – итанга для подачи образца, 18 – шибер, 19 – спектрометр IHR320, 20 – ПЗС матрица (ALTA U47, Charge-coupled device), 21 – система для охлаждения ССD (ALTA U47, Charge-coupled device), 22 – компьютер (блок с программой для управление системой регистрации интенсивности свечении)

4.1 Вакуумная система:

Вакуумная часть установки состоит из следующих элементов:

6 – вакуумметр на камере (*Micro-ion plus, фирма Granville – Philips*);

2 – турбомолекулярный насос(ТМН);

3a, 4a – блок управления клапаном турбомолекулярного и спирального насоса и нагревателем;

1-спиральный насос (*ISP* – 250С);

5 – вакуумметр на стеклянной трубке.

Блок-схема установки представлена на рис. 4.3. Высоковакуумная система ISP-250C (1)откачки состоит ИЗ форвакуумного спирального И турбомолекулярного ТМР-303М (2) насосов, вакуумных вентилей (3 a.b.c), клапан (4 a.b), вакууметр (5,6) и соответствующих вакуумпроводов. Измерение вакуума осуществляется вакуумметрами 5 u 6. Предельное давление в системе ~ 10⁻⁶ Ра; рабочее давление зависит от напуска газа (через натекатель маркиDFD) Z-750, 7) в ВЧ генератор плазмы (8–11) и составляет $1-10^{-3}$ Ра. Затем открыть вакуумный вентиль 3 b на баллоне и с помощью натекателя DFD Z-750 поддерживать требуемое рабочее давление газа 10⁻¹ торр (или по заданной программе).

4.2 Системы нагрева и контроля температуры образцов:

Системы нагрева и контроля температуры образцов состоит из элементов

представленных ниже:

17 – штанга для подачи образца;

16 – шлюз для установки образца;

18 – вентиль на камере;

12 – внутренний нагреватель;

13 – блок управления внутренним нагревателем и термопара.

На конце штанга заканчивается полушарием с наклонной плоскостью. На наклонной плоскости устанавливается образец. Внутри полушарие содержит термопару и внутренний нагреватель или устройство для охлаждения с использованием паров жидкого азота (обеспечена возможность охлаждать и нагревать образец от -70 до 700 °C)

Нагрев образца осуществляется с помощью внутреннего нагревателя 4. 4 – внутренний нагреватель контролируется блоком внутреннего нагревателя – 15 и переключателем внутреннего нагревателя 14. Температура измеряется термопарой.



Рис.4.4. Блок управление внутренним нагревателем.

4.3 ВЧ генератор для возбуждения плазмы:

Атомарный кислород и водород, взаимодействующий с поверхностью образца, получается с помощью безэлектродного высокочастотного разряда в молекулярном кислороде или водороде. Устройство для генерации плазмы состоит из: 12 – генератор водорода (ГВЧ-12М1), с отсечкой ионов постоянными магнитами, отсечкой света- рогом Вуда. Дезактивация атомов и молекул - кобальтовая сетка.

4.4 Источник молекулярного кислорода и водорода:

Источник молекулярного водорода состоит из: 18 – генератора водорода (ГВЧ-12М1), 20 – баллонов для хранения водорода и 11 -натекатели для напуска

газа. Водород получается электролизом дистиллированной воды в генераторе водорода и кислорода (ГВЧ-12М1). Мембранный метод очистить водород основан на использовании нанотехнологических полимерных мембран селективно проницаемых по водороду. Водород хранятся в 20 – баллонах и напускаются в камеру по системе для напуска газа. Скорость напуска газа контролируется программой в компьютере.



4.5 Системы регистрации интенсивности свечении:

Рис.4.5 Установка iHR320

Рис.4.6 Внутренняя структура iHR320

Параметры CCD (ALTA U47, Charge-coupled device). Таблица 3 Система регистрации интенсивности свечении содержит:

- 22 -систему для охлаждения ССD (Charge-coupled device),
- 23 спектрометр IHR320,
- 24 систему фокусирующих зеркал,

25 – пзс матрицу CCD(Charge-coupled device),

7 – блок управления и регистрации на базе компьютера.

Свет через окно камеры выходит не сфокусированный и не направлен на щель спектрометра. Фокусировка и направление луча достигантся системой фокусирующих зеркал. Сфокусированный свет попадает в спектрометр, разлагается на монохроматические составляющие, спектр ГХЛ записывается пзс матрицей CCD(Charge-coupled device). Параметры CCD (ALTA U47, Charge-coupled device) представлены в таблице 3. ССD действует как фотоаппарат, снимая фотографии спектров ГХЛ и сохраняя их в компьютере. Для охлаждения CCD (Charge-coupled device) используется система охлаждения замкнутого типа. В системе регистрации для повышения чувствительности также могут быть использованы фотоэлектронные умножители (ФЭУ). Информация о спектре ГХЛ записывается на компьютере с использованием специального программного обеспечения.



5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсоснабжение

В настоящее время перспективность научного исследования определяется ни сколько масштабом открытия, оценить которое на первых этапах жизненного цикла высокотехнологического и ресурсоэффективного продукта бывает достаточно трудно, сколько коммерческой ценностью разработки. Оценка коммерческой ценности (потенциала) разработки является необходимым условием при поиске источников финансирования для проведения научного исследования и коммерциализации его результатов. Это важно для разработчиков, которые должны представлять состояние и перспективы проводимых научных исследований. Через такую оценку ученый может найти партнера для дальнейшего проведения научного коммерциализации результатов исследования, такого исследования И открытия бизнеса.

Необходимо понимать, что коммерческая привлекательность научного исследования определяется не только превышением технических параметров над предыдущими разработками, но и тем, насколько быстро разработчик сумеет найти ответы на такие вопросы – будет ли продукт востребован рынком, какова будет его цена, каков бюджет научного проекта, какой срок потребуется для выхода на рынок и т.д.

Целью данной главы является расчет затрат, необходимых для проведения НИОКР.

5.1 Планирование управления научно-техническим проектом

Группа процессов планирования состоит из процессов, осуществляемых для определения общего содержания работ, уточнения целей и разработки последовательности действий, требуемых для достижения данных целей.

72
В данном разделе составленна перечень этапов и работ в рамках проведения научного исследования, провести распределение исполнителей по видам работ. Примерный порядок составления этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведен в табл. 5.1.

Таблица 5.1 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	аб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического		Составление и утверждение технического	Руководитель
задания	1	задания	темы
	2	Подбор и изучение материалов по теме	Студент
Выбор направления	3	Проведение патентных исследований	Студент
исследований	4	Выбор направления исследований	Руководитель, инженер
	5	Календарное планирование работ по теме	Студент
	6	Проведение теоретических расчетов и обоснований	Студент
		Построение макетов (моделей) и проведение	Руководитель,
Теоретические и	7	экспериментов	Студент
исследования	8	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	Студент
	9	Заполняется дипломником самостоятельно	Студент
		Оценка эффективности полученных	Руководитель,
Обобщение и оценка	0	результатов	Студент
результатов		Определение целесообразности проведения	Руководитель,
	1	ОКР	Студент
Просодация ОКР			Руководитель,
провесение СМ			Студент
		Разработка блок-схемы, принципиальной	Руководитель,
Разработка технической	2	схемы	Студент
документации и		Рибор и разнат конструкции	Руководитель,
проектирование	3	быоор и расчет конструкции	Студент
		Оценка эффективности производства и	Руководитель,

	4	применения проектируемого изделия	Студент
Изготовление и испытание	5	Конструирование и изготовление макета (опытного образца)	Студент
макета (опытного образца)	6	Лабораторные испытания макета	Студент
Оформление отчета но НИР	7	Составление пояснительной записки (эксплуатационно-технической документации)	Руководитель, Студент
(комплекта документации по ОКР)	8	Оформление патента	Руководитель, Студент
	9	Размещение рекламы	Руководитель,

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный график проекта. Для планирование НИОКР была выбрана диаграмма Ганта, которая представляет собой тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

График строится в виде таблицы 5.2 с разбивкой по месяцам за период времени выполнения научного проекта. При этом работы на графике выделены различной штриховкой в зависимости от исполнителей, ответственных за ту или иную работу.

5.2 Бюджет научного исследования

При планировании бюджета научного исследования учитывается полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения. В процессе формирования бюджета, планируемые затраты группируются по статьям, представленным в таблице 5.3.

5.3 Бюджет научного исследования

При планировании бюджета научно-технического исследования(НТИ) должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов расходов, связанных с его выполнением. В процессе формирования бюджета НТИ используется следующая группировка затрат по статьям:

• Материальные затраты НТИ;

• Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ;

- Основная заработная плата исполнителей темы;
- Дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- Накладные расходы.

5.3.1 Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты

В эту статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. Количество потребных материальных ценностей определяется по нормам расхода

В материальные затраты, помимо выше указанных, включаются дополнительно затраты на канцелярские принадлежности, диски, картриджи и т.п. Однако их учет ведется в данной статье только в том случае, если в научной организации их не включают в расходы на использование оборудования или накладные расходы. В первом случае на них определяются соответствующие нормы расхода от установленной базы. Во втором случае их величина учитывается как некая доля в коэффициенте накладных расходов.

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$\mathbf{3}_{_{\mathrm{M}}} = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^{m} \mathbf{II}_i \cdot N_{\mathrm{pacx}i} ,$$
 (12)

где *m* – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования;

*N*_{pacx*i*} – количество материальных ресурсов *i*-го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м, м² и т.д.);

Ц_{*i*} – цена приобретения единицы *i*-го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./м² и т.д.);

*k*_{*T*}— коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы.

Значения цен на материальные ресурсы могут быть установлены по данным, размещенным на соответствующих сайтах в Интернете предприятиями-изготовителями (либо организациями-поставщиками).

Величина коэффициента (k_T), отражающего соотношение затрат по доставке материальных ресурсов и цен на их приобретение, зависит от условий договоров поставки, видов материальных ресурсов, территориальной удаленности поставщиков и т.д. Транспортные расходы принимаются в пределах 15-25% от стоимости материалов. Материальные затраты, необходимые для данной разработки, заносятся в таблицу 5.3

Наименование	Марка, размер	Кол-во	Цена за еди	ницу,	Сумма, руб.
			руб.		
Люминнофор	5g	10g	500		1000
ZnS,Tm					
Спирт	500мл	1	200		200,00
Чёрные бумаги	50*70см	5	150		750
]	Всего за материаль	I	195	50	
Транспортно-заго	товительные расхо,	ды (15-2	5%) 400)	
	Итого по стат	тье См			2350

Из затрат на материальные ресурсы, включаемых в себестоимость продукции, исключается стоимость возвратных отходов.

5.3.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

В данную статью включают все затраты, связанные с приобретением специального оборудования, 1.Установка вакуумной системы; 2. Установка нагрева и контроля температуры; 3. Установка ВЧ генератор для возбуждения плазмы; 4.Установка получении и сохранении молекулярного кислорода и водорода; 5. Установка регистрации интенсивности свечении.а в ряде случаев по договорной цене. Расчет затрат по данной статье заносится в табл. 5.3

При приобретении спецоборудования необходимо учесть затраты по его доставке и монтажу в размере 15% от его цены. Стоимость оборудования, используемого при выполнении конкретного НТИ и имеющегося в данной научно-технической организации, учитывается в калькуляции в виде амортизационных отчислений.

Все расчеты по приобретению спецоборудования и оборудования, имеющегося в организации, но используемого для каждого исполнения конкретной темы, сводятся в табл. 5.4.

5.3.3 Основная заработная плата

Статья включает основную заработную плату установки, работники непосредственно занято выполнением проекта, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату. Основная заработная плата рассчитывается по формуле (13):

$$C_{_{\mathcal{S}\Pi}} = \mathcal{B}_{_{\mathcal{O}\mathcal{C}H}} + \mathcal{B}_{_{\mathcal{I}\mathcal{O}\Pi}} \quad (13)$$

где Зосн – основная заработная плата;

Здоп – дополнительная заработная плата;

Основная заработная плата (З_{осн}) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается

по формуле (14):

$$\mathcal{B}_{\mathcal{O}\mathcal{C}\mathcal{H}} = \mathcal{B}_{\mathcal{A}\mathcal{H}} \cdot \mathcal{T}_{\mathcal{O}\mathcal{A}\mathcal{O}} \quad (14)$$

где З_{осн} – основная заработная плата одного работника;

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

З_{дн} – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$\mathcal{B}_{_{\mathcal{A}\,H}} = \frac{\mathcal{B}_{_{M}} \cdot M}{F_{_{\mathcal{A}}}} \quad (15)$$

где З_м – месячный должностной оклад работника, руб.;

М – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

При отпуске в 24 раб.дня М =11,2 месяца, 5-дневная неделя;

При отпуске в 48 раб.дней М=10,4 месяца, 6-дневная неделя;

F_д – действительный годовой фонд рабочего времени

научно-технического персонала, раб.дн.

Месячный должностной оклад работника:

$$3_{_{M}} = 3_{_{T c}} \cdot (1 + k_{_{\Pi p}} + k_{_{\Pi}}) \cdot k_{_{p}}, \qquad (16)$$

где З_{тс} – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

*k*_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Для предприятий, не относящихся к бюджетной сфере, тарифная заработная плата (оклад) рассчитывается по тарифной сетке, принятой на данном предприятии. Расчёт основной заработной платы:

Расчет заработной платы был произведен на примере инженера кафедры общей физики, работавшего по пункту 17. Заработная плата инженера ТПУ составляет 8371,46 рублей в месяц. Количество рабочих дней составило 10.

Основная заработная плата рассчитывалась по формуле (15)

Дополнительная заработная плата составила 10% от основной з/п – 279,05 рублей.

Отчисления на социальные нужды 30 % от основной з/п – 836,15 рублей.

Накладные расходы 70% от основной з/п и дополнительной з/п – 2539,36 рублей.

Итого плановая себестоимость составила 6445,06 рублей.

5.3.4 Дополнительная заработная плата

В данную статью включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде, например, оплата очередных и дополнительных отпусков; оплата времени, связанного с выполнением государственных и общественных обязанностей; выплата вознаграждения за выслугу лет и т.п. (в среднем – 12 % от суммы основной заработной платы).

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы:

$$3_{_{\rm д o \, n}} = k_{_{\rm d o \, n}} \cdot 3_{_{\rm o \, c \, H}} \quad (17)$$

Где Здоп – дополнительная заработная плата, руб.;

*k*_{доп} – коэффициент дополнительной зарплаты;

Зосн – основная заработная плата, руб.

5.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

В данной статье расходов отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников.

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$\boldsymbol{\beta}_{\text{BHe\delta}} = \boldsymbol{k}_{\text{BHe\delta}} \cdot (\boldsymbol{\beta}_{\text{och}} + \boldsymbol{\beta}_{\text{доп}}), \qquad (18)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

На 2014 г. в соответствии с Федерального закона от 24.07.2009 №212-ФЗ установлен размер страховых взносов равный 30%.

5.3.6 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, почтовые и телеграфные расходы, размножение материалов и т.д. Их величина определяется по следующей формуле:

$$3_{\text{накл}} = (\text{сумма статей} 1 \div 7) \cdot k_{\text{нр}},$$
 (19)

где $k_{\rm Hp}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 16%.

5.4 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы (темы) является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в табл. 5.3.

N⁰	Вид работ	И	Т _{к,}		Продолжительность выполнения работ																																		
	-	сп	кал,	сен	OF	ст.	HO	я	де	к.	ЯНВ.	фе	ЭB.	Ма	ap	аг	ıp.	М	ай	ик	0	ce	H.	ОК	Т.	но	Я	деі	к.	ян	3.	фе	В.	мај	р	апр).	маі	í
		-Л	дн.				бр	Ь						Т						НЬ	,					бр	Ь							Т					
		И		1 2	1	2	1	2	1	r	2	1	2	1	2	1	2	1			2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
				1 2	1	2	1	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
1	Составление	С	100																																				
	технического				1																																		
	задания																																						
2	Изучение	С	75																																				
	литературы																																						
3	Оформлении	С	200									Г																											
	программы.	+										Ļ																											
		Р																																					
4	Анали	С	50																																				
	полученных	+																																					
	результатов и	Р																		Ī																			
	сравнение их с																																						
	литературными																			1																			
	данными																																						
5	Написание	С	50																																				
	отчета о																																						
	проделанной																																						
	работе																																						
6	Контрольровка	С	60																	- d																			
	установки.																			Ļ																			
7	Выполнение	С	200																																				
	эксперименты																																						
					1										1	1																							

Таблица 5.2 – Календарный план-график проведения эксперименты по теме

8	Написание отчета о проделанной работе	C	45																			
9	Изучение литературы	С	40																			
10	Выполнение измерении спектр метры с помощью спектраметр IHR320.	C	30																			
11	Выполнение измерении яркость люминофоры с помощью ФЭУ.	A	20																			
12	Анализ полученных результатов и сравнение их с литературными данными	C + P	30]
13	Написание отчета о проделанной работе	C	40																	¢		
14	Выполнение диплом	C	100																			
	p	укоі	водит	ель;			-acc	ис	гент	•	C] -	сту	/де	нт;						

					Стать	И				
Вид ра- бот	Виды установки	Сырье, материалы покупные изделия и полуфабри- каты	Осн.зар. плата	Доп.зар. плата	Отчисления на соц. нужды	Научные и производственны е командировки	Оплата работ, выполняемых сторонними организациям и	Прочие прямые расходы	Наклад-н ые расходы	Итого плановая себестоим ость
1.		вакуумметр	2000	240	672	-	-	6940	1568	11420
2.		внешний нагреватель	3500	420	1176	-	-	3500	2744	11340
3.		внутренний нагреватель	1513	181,56	508,368	-	-	500	1186,192	3889,12
4.		система для натекания водорода	3600	432	1209,6	-	-	300060	2822,4	308124
5.	Votanopka	турбомолекулярн ый насос (ТМН)	4280	513,6	1438,08	-	-	54280	3355,52	63867,2
6.	получении и	блок управления турбомолекулярн ый насос	1730	207,6	581,28	-	-	12000	1356,32	15875,2
7.	молекулярног	генератор высоких частот	2800	336	940,8	-	-	26000	2195,2	32272
8.	о кислорода и волорола	спиральный насос (ISP – 250С)	3800	456	1276,8	-	-	39000	2979,2	47512
9.		электро-магнитн ый клапан	413	49,56	138,768	-	-	1300	323,792	2225,12
10.		блок управления для нагрева образцов	2618	314,16	879,648			27000	2052,512	32864,32
11.		система для охлаждения ВЧ генератора (чиллерзамкнуто го типа)	2033	243,96	683,088	-	-	26000	1593,872	30553,92
12.	Установка	турбомолекуля рный насос (HBT 100 ФО)	4300	516	1444,8			61000	3371,2	70632

Таблица 5	6.3 –	Группировка	затрат по	статьям
		- pjilip o znav	Surpu 110	• • • • • • • • • •

13.	термостимул ированный газ	гибридный турбомолекуля рный насос (АТН 300)	2000	240	672	-	-	70000	1568	74480
14.	выделении	форвакуумный насос (ISP-250 С)	1000	120	336	-	-	39000	784	41240
15.		масс-спектро метр	1400	168	470,4	-	-	100030	1097,6	103166
16.		камера внешнего нагрева образца	3900	468	1310,4	-	-	4000	3057,6	12736
18.	Установка регистрации интенсивност и свечении.	iHR320-	6600	792	2217,6	_	-	6600000	5174,4	6614784
Итог о					747698	l(руб)				

6. Социальная ответственность

В настоящее время в мире происходит большое количество различных ЧС на предприятиях. В связи с этим, актуальной проблемой является обеспечение безопасности рабочих мест на предприятии, и предотвращение возможных ЧС.

Магистерская работа по теме исследование параметров взаимодействия свободных атомов и молекул с поверхностью твердых тел люминесцентными методоми. предполагает работу с вакуумным и ионно-плазменным оборудованием, а так же работу с баллонами. Проводится возбуждение люминофора ZnS:Tm под возбуждением водородной плазмы в камере, интенсивность свечения люминофора регистрируется СCD матрицей или ФЭУ.

Основой работы является получение молекулярных в одорода и кислорода через генератор водорода и кислорода (ГВЧ-12М1).Атомарный кислород и водород, взаимодействующий с поверхностью образца, получается с помощью безэлектродного высокочастотного разряда в молекулярном кислороде или водороде. Свет через окно камеры выходит не сфокусированный и не направлен на щель спектрометра. Фокусировка и направление луча достигантся системой фокусирующих зеркал. Сфокусированный свет попадает в спектрометр, разлагается на монохроматические составляющие, спектр ГХЛ записывается пзс матрицей ССD (Charge-coupled device). Рассмотрены условия работы с установкой, выделены опасные и вредные производственные факторы, а также существующие средства и методы защиты, описаны организационные и технические мероприятия, проводимые перед началом работы.

6.1 Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды

Питание установки осуществляется за счет питания от сети переменного тока напряжением 220 В, экспериментальные исследования проводятся в

газовой среде (водород). Также для осуществления экспериментов необходим нагрев образецов до определённыйтемпературы.

При проведении работ на работников возможно воздействие следующих вредных факторов:

- Микроклимат;
- Недостаточный уровень освещенности
- Превышение уровней шума

6.1.1 Микроклимат

При работе компонентов установки, а также охлаждающего оборудования происходит изменение микроклимата в помещении. В соответствии с [39], параметрами, характеризующими микроклимат являются:

- 1. температура воздуха;
- 2. относительная влажность воздуха;

3. скорость движения воздуха.

Выполняемые работы относятся к Іб категории работ. К данной категории относятся работы с интенсивностью энергозатрат 121-150 ккал/ч (140-174 Вт), производимые сидя, стоя или связанные с ходьбой и сопровождающиеся некоторым физическим напряжением.

Температура наружных поверхностей технологического оборудования, ограждающих устройств, с которыми соприкасается в процессе труда человек, не превышает 45 ⁰C.

Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений представлены в таблице 6.1.

Таблица 1.1 – Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений

п	Температура	Относительная	Скорость движения
Период года	воздуха, °С	влажность	воздуха, м/с
		воздуха, %	

холодный	21-23	60-40	0,1
теплый	22-24	60-40	0,1

Для создания оптимальных метеорологических условий в помещениях применяют кондиционирование воздуха – автоматическое поддержание в помещениях заданных оптимальных параметров микроклимата и чистоты воздуха независимо от изменения наружных условий и режимов внутри помещения. Системы вентиляции служат для удаления из помещения загрязненного и (или) нагретого воздуха и подачи в него чистого. Системы кондиционирования воздуха обеспечивают создание и автоматическое поддержание в помещении заданных параметров воздушной среды независимо от меняющихся метеоусловий.

В холодное время года для поддержания в помещении оптимальной температуры воздуха применяется отопление.

6.1.2 Недостаточный уровень освещенности

Правильно спроектированное и рационально выполненное освещение производственных помещений оказывает положительное воздействие на работающих, способствует повышению эффективности и безопасности труда, снижает утомление и травматизм, сохраняет высокую работоспособность.

Основной задачей светотехнических расчётов для искусственного освещения является определение требуемой мощности электрической осветительной установки для создания заданной освещённости.

Для производственных помещений всех назначений применяются системы общего (равномерного или локализованного) освещения и комбинированного (общего и местного) освещения. При учете особенностей процесса работ с установкой «Радуга-спектр» (не требует освещения для работ высокой точности) допускается применение системы общего равномерного освещения.

Длина помещения а=6000мм, ширина b=4200мм.

Для освещения помещения используются светильники типа ОД-2-40 (мощность 40 Вт, длина светильника равна 1230 мм, ширина – 266 мм) с двумя люминесцентными лампами типа ЛХБ, световой поток которой равен $\Phi_{ЛД} = 3100$ Лм.

Высота помещения: Н = 3600.

Расстояние светильников от перекрытия: $h_c = 400$ мм.

Высота светильника над полом, высота подвеса:

Высота рабочей поверхности над полом: $h_{pn} = 1000$ мм.

Для двухламповых светильников ОД при одиночной установке или при непрерывных рядах из одиночных светильников в соответствии с требованиями наименьшая допустимая высота подвеса над полом составляет 3,5 м. Рассчитанная величина h = 2200 мм не соответствует требованиям.

Оптимальное расстояние между светильниками L должно составлять:

$$L = \lambda \cdot h = 1, 1 \cdot 2, 2 = 2, 42M$$

Расстояние от крайних светильников до стены является оптимальным, так как рекомендуемая величина равна $\frac{L}{3} = \frac{2.42}{3} = 0.8 M.$

Расчет общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента светового потока:

$$\Phi = \frac{E_H \cdot S \cdot K_{_3} \cdot Z}{N \cdot \eta}$$

где нормируемая минимальная освещенность (по СНиП 23-05-95): E_н = 300 Лк (разряд зрительной работы V: малой точности);

Площадь освещаемого освещения: $S = 25,2 \text{ м}^2$;

Коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника, наличие в атмосфере дыма, пыли: К₃ = 1,8 (помещение с малым выделением пыли);

Коэффициент неравномерности освещения: Z=1,1 (для люминесцентных

ламп);

Коэффициент использования светового потока: $\eta = 0,42$.

Тогда число ламп в помещении:

$$N = E_{H} \cdot K_{3} \cdot S \cdot Z / (\Phi_{\Pi \Pi} \cdot \eta) = 300 \times 1, 8 \times 25, 2 \times 1, 1 / (3100 \times 0, 42) = 11, 50;$$

Расчет искусственного освещения показал, что нужно 12 ламп для освещения, т.е. 6 светильников ОД-2-40.

Тогда $\Phi_{pacy.} = E_H \cdot K_3 \cdot S \cdot Z/(N \cdot \eta) = 300 \times 1.8 \times 25.2 \times 1.1/(12 \times 0.42) = 2970$ Лм

Для планирования распологания светильников нужно рассчитать расстояние между светильниками и расстояние от светильника до края помещения.

Расстояние между светильниками по длине помещения La определяется по формуле:

Получено La=1950,75мм, и La/3=650,25мм. Видно, что значение La меньше оптимального расстояния между светильниками L. Аналогично расстояние между светильниками по ширине помещения Lb=1044мм, и Lb/3=348мм.

Результат планирования распологания светильников показан на рисунке 6.1.



Рисунок 6.1 – Схема размещения светильников в помещении

 $-10\% < \frac{\varPhi pacuem - \varPhi namna}{\varPhi pacuem} \cdot 100\% < 120\%$

 $-10\% < \frac{2970\, \textit{/Im} - 3100\, \textit{/Im}}{2970\, \textit{/Im}} \cdot 100\,\% < 120\,\%$

 $\rightarrow -10\% < -4.38\% < 120\%$

6.1.3 Превышение уровней шума

При работе форвакуумного и турбомолекулярного насосов, а также вентиляции возникает производственный шум. Воздействие шума на организм человека вызывает негативные изменения, прежде всего в органах слуха, нервной и сердечно-сосудистой системах. В соответствии с ГОСТ 12.1.003-83 допустимый уровень шума при работе, требующей сосредоточенности, работе с повышенными требованиями к процессам наблюдения и дистанционного управления производственными циклами на рабочих местах в помещениях лабораторий с шумным оборудованием, составляет 75 дБА. Зоны с уровнем звука или эквивалентным уровнем звука выше 80 дБА обозначены знаками безопасности по ГОСТ 12.4.026. Рекомендуется использовать следующие средства коллективной защиты: акустические экраны, выгородки, объемные поглотители звука, виброизолирующие опоры; средства индивидуальной защиты: специальные наушники, вкладыши в ушную раковину, противошумные каски.

6.2 Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды

При выполнении работы возможно воздействие следующих опасных производственных факторов:

- 1) Электрическое напряжение.
- 2) Пожаровзрывоопасность.
- 3) безопасности к баллонам.

6.2.1 Электробезопасность

Неисправность проводки установки может стать причиной поражения электрическим током. Прохождение тока может вызывать у человека раздражение и повреждение различных органов. Пороговый не отпускающий ток составляет 50 Гц (6-16мА). Защита от воздействия электрического тока осуществляется путем проведения организационных, инженерно-технических и лечебно-профилактических мероприятий.

Согласно [40] электробезопасность должна обеспечиваться конструкцией электроустановок, техническими способами и средствами защиты. Электроустановки и их части выполнены таким образом, чтобы работающие не подвергались опасным и вредным воздействиям электрического тока и электромагнитных полей, и соответствовать требованиям электробезопасности.

Согласно [41] помещения разделяются на три класса опасности. Используемое помещение относится к классу с повышенной опасностью. Граничные значения напряжений, при повышении которых требуется выполнение защиты от косвенного прикосновения для помещений с повышенной опасностью составляет <25 В переменного тока и <36 В постоянного тока.(I < 0.1A, u < 36 B, R_{заземля} < 4 Ом)

Для предотвращения поражения электрическим током следует проводить следующие мероприятия [42]:

1. содержать оборудование в работоспособном состоянии и эксплуатировать его в соответствии с нормативно-техническими документами;

2. своевременно проводить техническое обслуживание;

- 3. соблюдать технику безопасности при работе с оборудованием;
- 4. проводить инструктаж для работников [43].

В качестве мероприятий по обеспечению безопасности работы с электрооборудованием могут быть использованы:

- 1. изоляция токоведущих частей;
- 2. малое напряжение в электрических цепях;
- 3. защитное заземление, зануление, защитное отключение;
- 4. применение разделяющих трансформаторов;
- использование оболочек и блокировок для предотвращения возможности случайного прикосновения к токоведущим частям и ошибочных действий или операций;
- 6. защитные средства и предохранительные приспособления.
- 7. электроизолирующий инструмент (Перчатки резиновые, резиновые сапоги, деревянные лестницы)

6.2.2 Пожаровзрывобезопасность

Согласно НПБ 105-03 используемое помещение относится к категории пожароопасной В, т.е. в которых находятся горючие (деревянные столы и стулья) и трудногорючие жидкости, вещества и материалы (в том числе пыли и волокна), но удельная пожарная нагрузка на участке находится в интервале 1-180МДж*м⁻².

Согласно [44] в здании, где ведутся работы, предусмотрены инженерно-технические решения, которые обеспечивают в случае пожара эвакуацию людей (аварийные выходы), подачу средств пожаротушения к очагу, есть сигнализация и работает оповещение о пожаре.

Согласно [45] работники допускаются к работе только после прохождения инструктажа о мерах пожарной безопасности, во всех помещениях вывешены таблички с указанием номера телефона вызова пожарной охраны и таблички с направлением пути эвакуации и план эвакуации.

План эвакуации из лаборатории



Рисунок 62 – План эвакуации рабочих помещений

На рисунке 6.2 представлен план эвакуации 202 аудитории, где находится установка. По плану видно 2 эвакуационных выхода и 3 огнетушителя. В лабораториях расположены огнетушители порошковые ОП-4(3)-АВСЕ-02 (предназначен для тушения твердых, жидких и газообразных веществ и электроустановок до 1000 вольт).

Причинами возникновения пожара могут быть:

- 1. Нарушение правил эксплуатации электрического оборудования;
- 2. Курение в неустановленных местах;
- 3. Перегрузка электрических сетей;

- 4. Нарушение правил пожарной безопасности;
- 5. Неправильное хранение возгорающихся веществ.

6.2.3 Безопасность к баллонам для сжатых, сжиженных и растворенных газов

Баллоны предназначены для хранения и транспортировки относительно небольших количеств и определенного вида газа: сжатого (воздуха, кислорода, азота, водорода и др.), сжиженного (углеводородного газа, аммиака, хлора), растворенного (ацетилена).

Максимально допустимое давление в баллонах для кислорода при температуре окружающей среды $+20^{\circ}$ С должно быть не более 15 МПа (150 кгс/см²), для ацетилена - не более 2,3 МПа (23 кгс/см²), для пропан - бутана - не более 1,6 МПа (16 кгс/см²).

Остаточное давление в баллонах для сжатых газов, принимаемых заводами-наполнителями от потребителей, должно составлять не менее 50 кПа (0,5 кгс/см²), а в баллонах для растворенного ацетилена - не менее 50 кПа (0,5 кгс/см²) и не более 100 кПа (1 кгс/см²). Баллоны с остаточным давлением, менее указанного выше, направляются в мастерские по ремонту и испытанию баллонов.

При работе на установке используются баллоны с аргоном и азотом. Эксплуатация баллонов связана с рядом опасных факторов. Наполненный сжатым газом баллон обладает большой энергией, и если в нем образуется отверстия, то газ истекает из него с критической скоростью.

Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, находящихся под высоким давлением описаны в [46]. В целях безопасности, выполнены общие правила эксплуатации баллонов:

1. Баллоны установлены вертикально и надежно закреплены в таком положении металлическим хомутом, а также защищены от падения на них сверху каких либо предметов.

2. Баллоны с газом, устанавливаемые в помещении находятся от радиаторов

отопления и других отопительных приборов на расстоянии не менее 1 метра и от печей и других источников тепла с открытым огнем не менее 5 метров. При невозможности выдержать необходимое расстояние, необходимо применять защитные экраны, предохраняющие баллоны от местного разогрева, располагая баллон не ближе 0.1 м от экрана. Установленные баллоны также необходимо предохранять от действия солнечных лучей.

3. Выпуск газов из баллона производится через редуктор, предназначенный исключительно для данного газа и окрашенный в соответствующий цвет. Камера низкого давления редуктора имеет манометр и пружинный предохранительный клапан, отрегулированный на соответствующее давление в емкости; во всех случаях открывать и закрывать вентиль баллона необходимо медленно.

6.3 Охрана окружающей среды

В данной работе отходами являются металлические порошки, полученные вследствие чистки камеры и других компонентов установки.

Утилизация металлических отходов состоит из нескольких технологических операций, включающих в себя:

1. демонтаж конструкций и сбор металлических отходов;

- 2. транспортировку отходов на перерабатывающее предприятие;
- 3. проверка металлических отходов (в т.ч. дозиметрическая);
- 4. отделение отходов чёрных металлов от отходов цветных металлов;
- 5. отделение различных примесей неметаллического характера;
- 6. заключительный контроль отходов;
- 7. Переработка.

6.4 Защита в чрезвычайных ситуациях

Чрезвычайная ситуация – обстановка на определенной территории, сложившаяся в результате аварии, опасного природного явления, катастрофы,

стихийного или иного бедствия, которые могут повлечь или повлекли за собой человеческие жертвы, ущерб здоровью людей или окружающей природной среде, значительные материальные потери и нарушение условий жизнедеятельности людей.

Рассмотрим две наиболее типичных чрезвычайных ситуации, которые могут произойти на предприятии.

Первый случай: остановка производства в результате сильных морозов.

Меры по предупреждению ЧС:

1. Повышение устойчивости системы электроснабжения. В первую очередь целесообразно заменить воздушные линии электропередач на кабельные (подземные) сети, использовать резервные сети для запитки потребителей, предусмотреть автономные резервные источники электропитания объекта (передвижные электрогенераторы).

2. Обеспечение устойчивости теплоснабжения за счет запасных автономных источников теплоснабжения, кольцевания системы, заглубления теплотрасс.

3. Обеспечение устойчивости систем водоснабжения (устройство дублирования водопитания, кольцевание системы, заглубление водопроводов, обустройство резервных емкостей и водохранилищ, очистка воды от вредных веществ и т.п.).

Обеспечение устойчивости Повышение 4. системы водоотведения. устойчивости системы канализации достигается созданием резервной сети труб, по которым может отводиться загрязненная вода при аварии основной сети. Должна быть разработана схема аварийного выпуска сточных ВОД непосредственно в водоемы. Насосы, используемые для перекачки загрязненной воды, комплектуются надежными источниками электропитания.

Второй случай: диверсия.

Для обеспечения безопасности работника, предотвращения хищений и проникновении посторонних лиц на предприятие следует использовать ряд мер безопасности:

1. Организовать контрольно-пропускной пункт.

2. Установить системы видеонаблюдения в производственных цехах, а также на всех входах и выходах из здания.

3. Установить оповещающие системы безопасности при несанкционированном проникновении на предприятие в нерабочее время.

6.5 Правовые вопросы обеспечения безопасности

К работе на установке допускаются лица не моложе 18 лет, не имеющие медицинских противопоказаний, прошедшие обучение безопасности труда и инструктаж на рабочем месте. К самостоятельной работе допускаются работники после специального обучения и проверки знаний, норм и правил работы с электроустановками, приобретенных навыков и безопасных способов выполнения работы на установке, имеющие не менее III группы по электробезопасности.

Повторная проверка знаний норм и правил электробезопасности проводится с работниками не реже 1 раза в 12 месяцев, повторный инструктаж на рабочем месте – не реже 1 раза в 3 месяца. Проведение всех видов инструктажа должно оформляться в журнале регистрации инструктажа установленного образца, с обязательными подписями получившего и проводившего инструктаж, с указанием даты проведения инструктажа, наименования и номеров инструкции на виды работ, по которым проводится инструктаж.

выводы

Исследована люминесценциия при напуске атомно-молекулярной смеси O+O₂ на поверхность образцов (CaO:Bi, Zn₂SiO₄:Mn) и H+H₂ на поверхность люминофора ZnS-Tm.

Разработана программа для определения параметров взаимодействия газ-поверхность с использованием численных решений кинетических

уравнений для интенсивности хемилюминесценции с экспериментальными данными.

В ходе выполнения работы достигнуты следующие результаты:

1. Изучена люминесценция кристаллофосфоров CaO-Bi³⁺, Zn₂SiO₄-Mn²⁺, ZnS-Tm³⁺возбуждаемая атомарным кислородом и водородом (ГХЛ_{О,Н}) с использованием кинетических и нестационарных люминесцентных методов.

2. Показано, что ГХЛ кислорода возбуждается в основном за счёт энергии ударной рекомбинации свободных атомов с адсорбированными атомами и кислорода O+O-L \rightarrow O₂-L и O+O⁻-L \rightarrow O⁻₂-L, а ГХЛ_H возбуждается в ионами основном за счёт энергии ударной рекомбинации свободных атомов Н с адсорбированными атомами водорода H+H−L→H₂−L. Вместе с тем выделена и РРЛ_{О.Н}, диффузионной изучена возбуждаемая В ходе рекомбинации $O-L+O-L\rightarrow O_2-L+L$, адсорбированных водорода атомов кислорода И $H-L+H-L\rightarrow H_2-L+L$.

3. Методом ГХЛ_{О,Н} определены константы скорости адсорбции и ударной рекомбинации атомов О, Н , скорости десорбции молекул О₂, H₂, теплоты десорбции атомов кислорода с поверхности виллемита , оксида кальция и сульфида цинка.

4. С использованием нестационарных люминесцентных методов получена скорость рекомбинации адсорбированных атомов по механизму Лэнгмюра –Хиншелвуда.

Литература

1. Тюрии Ю.И. //Хемовозбуждение поверхности твердых тел.//Томск: Изд-во Том.ун-та,2001.381с

2. Горелик В.С., Скуйбин Б.Г., Хусаинов Н.А., Борде А.С.//Исследование люминесценции кристалла рубина при возбуждении линиями видимогои ультрафиолетового спектров излучения, Естественные науки 2014. № 5

3. Тюрии Ю.И. //Хемовозбуждение поверхности твердых тел.//Томск:Изд-во Том.ун-та,2001.625с.

4. Горелик В.С. // Комбинационное рассеяние — 80 лет исследований.// М.: ФИАН, 2008. 406 с.

5.Kammler Th//J.Chem.Phys.1999.Vol.111. p.8117.

6. Стыров В.В. //Письма в ЖЭТФ. 1972. Т.15. Вып.5. С.242.

7.Соколов В.А. Кандолюминесценция. Томск: Изд-во Том. ун-та. 1967. С.156.

8.Волькенштейн Ф.Ф., Горбань А.Н., Соколов В.А. Радикалорекомбинационная люминесценция полупроводников. М.: Наука. 1976. С.280.

9.Стыров В.В. //Изв. АН СССР. Сер. физич. 1987. Т.51. №3. С.524.

10. Руфов Ю.Н. //Проблемы кинетики и катализа. 1978. Вып. 17. С.69.

11. Тюрии Ю.И. //Хемовозбуждение поверхности твердых тел.//Томск: Изд-во Том.ун-та,2001.54с

12. Малиненко Е.М., Физика твердого тела// 1984

13. Grankin V.P., Shalamov V.Yu., Uzunoglu N.K. // High_efficiency electronic accommodation of energy of heterogeneous recombination of hydrogen atoms on the surface of the monocrystal ZnS // Chem. Phys. Lett. $-2000. - V. 328. - N_{\rm P} 1-2. - P. 10-16.$

14. Казанский В.Б. Современные возможности и перспективы изучения элементарных стадий каталитических реакций // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1977. – Т. 22. – № 5. – С. 506–513.

15. Ю.И. Тюрин, В.Д. Хоружий, С.Х. Шигалугов*, Ю.А. Сивов, Т.В. // Смекалина эффективность передачи энергии адсорбции и рекомбинации атомов твердому телу при различных механизмах возбуждения// Известия Томского политехнического университета. 2008. Т. 312. № 2УДК 535.218

16.Grankin V.P., Shalamov V.Yu., Uzunoglu N.K. //Chem. Phys. Let. 2000. Vol.328. №1-2. P.10.

17.Казанский В.Б. //Ж. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1977. Т.22. №5. С.506.

18. Тюрин Ю.И. //Поверхность. Физ.хим.мех. 1986. №9. С.115.

19. Волькенштейн Ф.Ф., Горбань А.Н., Соколов В.А.
Радикалорекомбинационная люминесценция полупроводников.
-М.:Наука,1976.-278с.

20. Стыров В.В., Тюрин Ю.И Неравновесные хемоэффекты на поверхности твердых тел. – М.: Энергоатомиздат, 2003. – 507 с.

21. Shigalugov, S.Kh., Luminescence of Solids Surface Excited in Heterogeneous Reactions with Oxygen and Oxygen–Containing Particles, Doctoral Sci. (Phys.–Math.) Dissertation, Tomsk, 2005.

22. Тюри Ю.И., // Люминесценция в системе «твердое тело-атомарный кислород»//Научно-практический журнал. 2008. 22с (Ю.И., Емельянов В.Н., Катаев А.Н., Шигалугов С.Х., Маловичко Ю.В.).

23. Стыров В.В., Тюрин Ю.И., Шигалугов С.Х.//Экспериментальные данные. кинетика и катализ -1989-с382.

24.Гранкин В.П. Стыров В.В., Тюрин Ю.И. // Автоколебательная реакция гетерогенной рекомбинации атомов водорода и неравновесная десорбция молекул с поверхности (тефлона)// ЖЭТФ, 2002, том 121, вып. 2, стр. 274 285

25. Шигалугов, С.Х. Установка для исследования взаимодействия твердых тел с неравновесными кислородосодержащими газовыми средами люминесцентными методами, Известия Томского политехн. ун-та. – Т. 308, №3. – 2005. – С. 57–64.
26. V. P. Grankin, V. V. Styrov, E.G. Karpov Chemiluminescent detection of neutral

gaseous radicals, The Journal of Chemical Physics, Vol.127, 134709 (2007)

27. Стыров В.В., Тютюнников В.И. Спектры поверхностной люминесценции ZnS-Tm3+ при возбуждении атомами и ионами водорода низких энергий, Неорганические материалы, т.28, №12, 2353-2360, 1992г.

28. Гранкин В.П.1, Волощук С.А.2 КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ГЕТЕРОГЕННОЙ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ДЕТЕКТИРОВАНИЕ АТОМНЫХ ПОТОКОВ// ФІЗИКО-МАТЕМАТИЧНІ НАУКИ УДК 621.3.032.96 2002

29. Tyurin Yu.I., Khoruzhiy V.D., Shigalugov S.H., Sivov Yu.A., Smekalina T.V. EFFICIENCY OF TRANSFER OF ADSORPTION ENERGY AND ATOM RECOMBINATION TO A SOLID AT VARIOUS EXCITATION MECHANISMS //UDC 535.218:37

30. Ю.И. Тюрин, С.Х. Шигалугов^{*}, В.Н. Емельянов^{*}, А.Н. Катаев^{*}, Ю.В. Маловичко^{*}, Е.Ю. Плотникова ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ, ИНИЦИИРУЕМАЯ ПРЕДАДСОРБИРОВАННЫМИ АТОМАМИ КИСЛОРОДА Математика и механика. Физика 2008

31. Шигалугов С.Х., Тюрин Ю.И., Стыров В.В., Толмачева Н.Д. Гетерогенная хемилюминесценция катализаторов_кристаллофосфоров в смеси СО+О // Кинетика и катализ. – 2000. Т. 41. – № 4. – С. 586–592.

32 Чистякова Н.В., Плотникова Е.Ю. Статистическое моделирование процесса диффузии атомов кислорода в люминофоре Y2O3_Bi // Перспективы развития фундаментальных наук: Труды V Междунар. конф. студентов и молодых учёных. – Томск, 2008. – С. 105–107.

33 Толмачева, Нелла Дмитриевна Неравновесные и нестационарные гетерогенные процессы в системах атомарный водород-твердое тело //Томский политехн. ун-т - Томск, 1996

34 Ю. И. Тюрин, Н. Н. Никитенков, В. В. Ларионов ДИФФУЗИЯ И ВЫХОД ВОДОРОДА ИЗ МЕТАЛЛОВ// ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2011, том 85, № 6, с. 1148–1154

35 Гранкин М. В. Каргин А. А. Моделирование методом Монте-Карло электронных процессов при столкновении атомов с поверхностью // Восточно-Европейский журнал передовых технологий № 6 (68) / том 2 / 2014 36 V. P. Grankin, V. V. Styrov A Luminescence Characterization of Adsorbed Hydrogen Atoms on Plasma Facing Materials, Physica Scripta Vol.T.108,33-37,2004 37.Shigalugov, S.Kh., Luminescence of Solids Surface Excited in Heterogeneous Reactions with Oxygen and Oxygen–Containing Particles, Doctoral Sci. (Phys.–Math.) Dissertation, Tomsk, 2005.

38. Стыров В.В, Гетерогенная хемилюминесценция на границе газ – твёрдое тело и родственные явления: Дис....докт.физ.-мат.наук. -Томск, 1976. -464 с.

39. Инструкция по охране труда при выполнении работ на ионно-плазменной установке;

40. Инструкция № 2-14 по охране труда при работе с электрооборудованием напряжением до 1000 В;

41. Инструкция № 2-08 по охране труда при работе с ПЭВМ и ВДТ;

42. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организация работы;

43. ГОСТ Р 50948-01. Средства отображения информации индивидуального пользования. Общие эргономические требования и требования безопасности;

44. ГОСТ Р 50949-01. Средства отображения информации индивидуального пользования. Методы измерений и оценки эргономических параметров и параметров безопасности;

45. ГОСТ Р 50923-96. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения.

46. ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зон

Приложение А

Глава № 1

Theoretical part

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ41	Ван Яомин		

Консультант кафедры ИЯФТ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Демьяненко Наталья Владимировна			

Diffusion and release of hydrogen from metals under the effect of ionizing radiation

Yu.I. Tyurin¹, N.N. Niktenkov^{1*}, I.T. Sigfusson², A. Hashhash³, Van Yaomin¹, A.S. Dolgov, L.I. Semkina¹

¹Tomsk polytechnic university, 30 Lenin avenue, Tomsk 634004, Russia ²Innovation Iceland Center, Árleynir 2–8, 112 Reykjavík, Iceland ³Atomic Energy Authority, Nuclear Research Centre, Egypt.

Abstract.

The phenomenological model of non-equilibrium diffusion and release of hydrogen from metals under the effect of electron beam in the sub-threshold region was investigated is considered. It is shown that the radiation stimulates the release and diffusion of hydrogen at a rate, significantly exceeds the rate of thermal equilibrium processes in the metals., This can occur in the presence of long-lived , in a time scale of single phonon and electron relaxation, vibrationally excited H-bonds. The proposed model confirms the experimental results previously obtained.

Keywords: hydrogen, metals, condensed matter, radiation-induced transfer, non-equilibrium release, plasma.

Introduction

Behavior of hydrogen in metals is an important technical and scientific challenge for a wide range of problems of fundamental and applied nature. The interest in the question of hydrogen permeability and accumulation is associated to the need for choosing the a constructive materials and solving the problems of materials science for the: fission and fusion reactor; plasma-chemical installations with hydrogen atmosphere; hydrogen accumulators in hydrogen energy; oil- and gas pipelines, etc. Hydrogen, dissolves in metals during melting, casting, at electrochemical, [1-4]. and nuclear and other processes is one of the causes of defects, and cracks, which changes in the plastic properties of metals (hydrogen embrittlement), leading to a destruction of the products. Besides, metals and alloys have a unique property of accumulating and storing a large amounts of hydrogen per unit volume, which is actually important in the problems of hydrogen energy [5]. Studying the mechanism of hydrogen embrittlement is a scientific problem, seeks to address the fundamental problem of the negative influence of hydrogen on the mechanical properties of materials and to provide methods for the recovery of their properties, including during radiation exposure [6-8].

At the same time, Hydrogen, which is considered as the lightest atom and has a

with high mobility in solids, is of independent interesting for studying its behavior in metals exposed to radiation. The migration of hydrogen from metals and alloys stimulated by radiation, has been studied in connection with the problem of hydrogen embrittlement of the construction materials in fission and fusion reactors [7, 8]. These studies have well-defined practical orientation and refer to conditions close to operational, neutron irradiation, γ - rays, protons and α - particles with energies above the threshold value, which forms defects in solids. Studies have shown that there is an increase in the diffusion rate and of hydrogen permeability in metals [7–11].

Interesting theoretical problems associated to the detection of hydrogen atmosphere in solids, are supplies to the ability to store the energy in solids, at a time much longer than the time of photon-electron relaxation in metals. Experimentally, it is shown that the process of diffusion and release of hydrogen from metals can be accelerated due to several effects, amongst irradiation and deformation [12, 13].

An excitation of vibrational degrees of freedom in the hydrogen subsystem takes place, under the effect of radiation energy. The diffusion of atoms in the presence of the an excited subsystem of light atoms, can be stimulated not only by thermal vibrations energy kT, but also by the energy of non-equilibrium fluctuations of internal hydrogen atmosphere $\hbar\omega$, which in the conditions of feeding radiation can greatly exceed kT. The vibration-vibration exchange can be effectively implemented as in a hydrogen subsystem, and between the impurity states and the hydrogen subsystem. Under these conditions, the diffused of hydrogen and impurities becomes non-equilibrium process, stimulated by the presence of excited hydrogen atmosphere. In contrast to electron, hydrogen-metal subsystem is able to maintain energy supply for at a time, sufficient for the implementation of the accelerated diffusion processes.

1. Mechanisms of hydrogen migration under the effect of ionizing radiation

The existence of hydrogen in metals with concentration ($\geq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), saturates the broken bonds, capture the point defects, dislocations and micro-cavity. The irradiation under the effect of ionizing radiation with energy below the threshold of value for defects formation causes: liberation separation of the hydrogen atoms of the dislocation [14, 15], stimulated desorption of hydrogen from the grain boundaries [16] and non-equilibrium dissociation of hydrogen molecules in the micro cavities [16, 17]. Hydrogen atoms in metals have extremely high mobility, making up to 10^{12} hops per second at temperature (T = 300 K), which is 15–20 orders of magnitude times higher than the mobility of heavy impurities at the same temperature [18]. In addition, under the effect of irradiation the local vibration of H-bonds lies outside the phonon spectrum of the crystal and in the process of forced relaxation, generated immediately 3-5 phonons or energy transferred by mechanism of "dipole (quadrupole) - charge" to electronic subsystem of solids. The speed of these processes is $10^7 - 10^{10}$ s⁻¹, and the H-bond vibrations are able to make about $10^5 - 10^6$ oscillations before relaxation[19]. This form of the hydrogen subsystem produces favorable conditions for the exchange of vibration-translation (V-T exchange),

non-equilibrium redistribution and release of hydrogen from the solid material by irradiation. Consequently, even in metals with fast relaxation in the electronic subsystem ($\tau \le 10^{-13}$ – 10^{-14} s), the presence of light hydrogen atoms creates a condition for of temporary accumulation of energy and contributes to the movement of hydrogen, and other impurity atoms. The electronic states of core atoms are excited by primary radiation provide the transfer of primary beam energy to the vibrational degrees of freedom of the internal H-subsystems. Under these conditions, the removal of hydrogen from the places of localization becomes thermally non-equilibrium and can't be stimulated by the energy of the thermal phonons kT, but while it can be stimulated by long-lived non-equilibrium energy of vibrational excitation $\hbar \omega$ hydrogen subsystem.

The non-equilibrium energy of vibrational excitation of the hydrogen-metal subsystem can be estimated by comparing equilibrium and non-equilibrium diffusion coefficient of hydrogen.

For example, by irradiation of Pd samples with electrons at a temperature 40 °C, the diffusion rate of hydrogen isotopes can be increased up to 30 times [20]. At the non-equilibrium internal excitation, the effective diffusion coefficient of the hydrogen subsystem given as [20]:

$$D^{ef} = \frac{\Gamma_{ex}}{\Gamma + \Gamma_{ex}} D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{\hbar\omega}\right),$$

and for equilibrium internal excitation, the effective diffusion coefficient given as: ef

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right).$$

Where Γ_{ex} – the generation rate of vibrational excited states in the hydrogen-metal subsystem; Γ –the relaxation rate of the vibrational excited states in metals,($\Gamma/\Gamma_{ex} \approx 50$); E_D – the activation energy of diffusion (0.23 eV for H in Pd [18]), the energy of the vibrational states can be estimated, as $\hbar\omega = 0.2$ eV.

The relation between the equilibrium and the non-equilibrium effective diffusion coefficients at 313 K given as [20]:

$$\frac{D^{ef}}{D}=30,$$

The close meaning of the energy can be obtained from the by estimation of energy of the hydrogen plasma vibration energy (existing in palladium in the form of protons) subsystem, if it is considered by the analogy of free electrons in metals.

If we consider that, the degree of saturation of Pd with hydrogen is high, and approximately one atom of H(D) for each atom of Pd, then energy of plasma vibration:

$$\hbar \omega = \hbar e \sqrt{\frac{\rho_{Pd} N_A}{\mu_{Pd} m_p \varepsilon_0}} \cong 0.2 \ eV,$$

Where ρ_{Pd} , μ_{Pd} -the density and molar mass of palladium; m_p - the mass of proton; N_A - Avogadro's number; ε_0 - electric constant.

In this way, the degree of non-equilibrium $(\hbar \omega/kT)$ and the life time of the excited hydrogen subsystem in metals may be high and sufficient to stimulate

non-equilibrium diffusion and release of hydrogen and deuterium from metals by irradiation.

Another additional reason for the non-equilibrium emission of hydrogen (deuterium) from metal, saturated with H and D atoms, by irradiation is effectively reduced the potential barrier to release H^+ and D^+ from the depth of the metal to the surface. And also, neutralize them, and accelerate the recombination of H and D atoms to form the non-equilibrium desorption of molecules.

At a sufficiently high concentration of H(D)-bonds in the depth of metal, a vibrational excitation from the place of their generation begins to "propagate" throughout the entire volume of the sample as a result of resonance exchange of vibrational energy between the H-bonds, located in equivalent positions (see Fig. 1, which shows only the deuterium atoms, although we mean that the by migration of H and to the surface, they recombined to form of H₂, HD, and D₂ molecules). Since the oscillation frequency ω of light atoms H(D) are out side of the phonon spectrum of the crystal, so the relaxation of these bonds by the phonon mechanism is complicated, and the hydrogen-metal sub system moves under the effect of radiation energy in non-equilibrium vibrational excited state with energy $\hbar\omega$, more than the thermal energy kT.

If When the energy of vibration excitation $(H-L)^{V}$ connection exceeds the activation barrier of the transition path between two equivalent states in the lattice, a non-equilibrium migration of hydrogen from the depth of the metal started. The release of hydrogen from the volume of the metal, must overcome the surface potential barrier, associated with changes of in the dimension of the system and electron capture. This potential barrier may be significantly reduced at the place of effect of the electrons beam on the specimen, where the neutralization process takes place in the conditions of equilibrium disturbance,. Also while the migration to the surface is accelerated by the excitation of hydrogen subsystem (Fig. 1). The atoms of H(D) migrate to the metal surface of, and upon collision, these atoms recombined to form $H_2(D_2, HD)$ molecules. The processes of migration of atoms to the surface and desorption of molecules are accelerated in the presence of vibration excitation of hydrogen bonds, generated under the effect of radiation. The effective channel of the hydrogen subsystem excitation in solids may be due to the process involving the Auger electrons. During irradiation, electrons are knocked out from the inner shells of adsorption with a sufficiently high energy.

Under Auger-relaxation, the holes created by the primary radiation in the core of the atoms can transfer electrons to the external term repulsive state with further decay of H-bond. The probability of electron Auger-transition is determined by the excess energy ΔE and equal to $\eta = a\Delta E^3$ [21], where *a* –constant, which depends on the material; $6 \times 10^{-4} \le a \le 1.5 \times 10^{-6}$. While The cross section of photo absorption; $\sigma_0 = 10^{-18}$ cm², cross section X-ray - and electron-stimulated desorption (dissociation) involving Auger-processes estimated as: $\sigma = \sigma_0 \eta = 10^{-21} - 10^{-24}$ cm².

The available experimental data estimating cross section are not contrary to that given above. Therefore, the desorption cross section of H^+ from the surface of Pd (111) under the action of electrons with energy 100 keV and current density 1.3
mA/cm² is equal to 10^{-23} cm² [22]; photo desorption cross section of H₂O from the surface of glass is equal 4×10⁻¹⁹cm²; desorption cross section of hydrogen from the stainless steel surface of is in the range of 10^{-18} – 10^{-20} cm² [23, 24].

Let's evaluate the effectiveness of the hydrogen atoms "liberation" in metal under the influence of radiation. When the samples irradiated with primary electrons or X-ray, their reduction takes place in a cascade of secondary particles (electrons, X-ray) with multiplication factor k_0 .Which, in turn, are able to stimulate the "liberation" of hydrogen atoms from the localized state. Hydrogen atoms, released as a result of V-T exchange. Auger-process and electron transition to a repulsive term can migrate with a rate of Γ_D and from the places of delocalization or recaptured with a rate of Γ_1 during the relaxation of excited states. In metals, the main pass of relaxation for vibrational excited states is the process of transformation the excess energy to the conduction electrons, running at a rate [19]:

$$\Gamma_1 \sim 10^{10} \,\mathrm{s}^{-1} \,\mathrm{(D_2-W)}, \quad \Gamma_1 \sim 10^{11} \,\mathrm{s}^{-1} (\mathrm{H-W}).$$

At steady-state conditions, the number of non-equilibrium liberated hydrogen atoms, referred to the number of excited particles per unit volume [20]:

$$\beta = \frac{n^* \Gamma_D}{j/\lambda} = G \frac{\Gamma_D}{\Gamma_D + \Gamma_1} = \frac{\Gamma_D}{\Gamma_D + \Gamma_1} n \sigma k_0 \lambda,$$

where $G = n\sigma jk_0; j$ – the intensity of initial radiation; n – the concentration of H-bond; σ – cross section of non-equilibrium desorption (or dissociation) process; λ –the path length of the primary particles in which its with energy reduced in a stage of low energy secondary excitations.

The effective yield of hydrogen atoms is available with rapid leave from the excited connection and the presence of non-equilibrium channel for an excited atoms with an appreciable yield ($n\sigma k_0\lambda \ge 1$). Under the condition of thermal non-equilibrium of hydrogen atmosphere we have:

$$\Gamma_D \approx v \cdot \exp(-E_D / \hbar \omega),$$

Where E_D – is the activation energy of non-equilibrium yield of hydrogen H from localized places. ($E_D \approx 0.25 \text{ eV}$) [24]; $\hbar \omega = 0.2 \text{ eV}$ – the energy of non-equilibrium yield of quantum oscillation in the excited H-bond; $v=10^{13}-10^{14}\text{s}^{-1}$ – vibrational frequency for of H-bond. In the case of thermal stimulation $\Gamma_D = v\exp(-E_D/kT)$ provided that $\Gamma_D > \Gamma_1$ not performed. However under non-equilibrium conditions $\Gamma_D = v\exp(-E_D/\hbar\omega)$ equal to or exceeds Γ_1 . Therefore, non-equilibrium occupation of vibrational levels in the H-bonds and the excitation of the internal hydrogen atmosphere can stimulate motion, redistribution and release of hydrogen from metal.

The effectiveness of radiation-stimulated, non-equilibrium release of hydrogen atoms interactions of in the secondary excited state with energy $\sim 1 \text{eV}$ at the interaction of ionizing radiation with on the compounds containing hydrogen can be expressed as:

$$\beta = \frac{N_H}{jVt} = \sigma n \lambda k_0 \Omega \frac{\Gamma_D}{\Gamma_D + \Gamma_1}.$$

Let us estimate β at the for the electrons with (energy of 10^5 eV) interacteding

with the hydrogen saturated palladium. Electrons with energy 10^5 eV generate in its pass several secondary particles k_0 (photons, electrons) with energy ~1.0 eV (at a final stage), $(k_0=10^5...)$, while the thickness of the layer $\lambda \approx 5 \times 10^{-4}$ cm, the interaction cross section of secondary particles $\sigma \cong 10^{-22} \text{ cm}^2$, $\Gamma_D \gg \Gamma_I$, and the solid angle $\Omega = 4\pi$. It is easy to see that the estimated thus the value of $\beta \sim 1-3$ is in

a good agreement with the experimental values $\beta_{exp.} \gtrsim 1$.

The approximation is considered that the processes of equilibrium diffusion and desorption don't limit the hydrogen yield from solids under the effect of radiation. In general case, these processes should be considered, especially in the case of bulk samples and at significant binding energies of hydrogen atoms and molecules to the surface.

2. The model of radiation-stimulated diffusion and desorption

The mechanism of accelerating the deuterium release of from metals under the influence of ionizing radiation, probably, due to depend on the properties of the hydrogen subsystems, have with oscillation frequencies exist outside the phonon spectrum of the crystal. The energy supply of the primary radiation causes vibrational excitation of the degrees of freedom of the hydrogen bonds.

Vibrational-vibrational exchange can be effectively carried out between the impurity states and hydrogen subsystem. Under these conditions, the diffusion of hydrogen isotopes and other impurities become thermally non-equilibrium processes, which stimulated by the presence of the primary radiation. In contrast to the electronic subsystem in metals, hydrogen subsystem is able to maintain energy for sufficiently long time, which is required for implementation the processes of acceleration diffusion. The condition of non-equilibrium release of hydrogen under the influence of radiation is determined by its is related to the concentration and properties of the hydrogen subsystem. The effects related to the non-equilibrium release of hydrogen isotopes, should be nonlinearly increase with increasing beam current density and deuterium concentration (which, in accordance to similar results obtained in [25–28], and takes place in the experiment).

Another additional reason for the non-equilibrium emission of hydrogen (deuterium) from metal, saturated with H and D atoms is that by irradiation the potential barrier effectively reduced, encourage the release of H⁺ and D⁺ from the depth of the metal to the surface. And also Therefore, neutralization process them, and accelerate the recombination of H and D atoms to form the non-equilibrium desorption of molecules. Desorption of H₂ molecules energetically more favorable compared to the desorption of atoms. So, in a circular loop (arrows indicate the energy release in the reactions)

 $H_2L \xrightarrow{-q_2} H_2 + L; 2H + 2L \xrightarrow{+q_1} 2HL;$

 $H_2 \xrightarrow{-Q} 2H; 2HL \xrightarrow{+q_p} H_2L$

we have for the heats of desorption of atoms (q_1) , and molecules (q_2) ,:

 $q_1 = \frac{Q + q_2 - q_p}{2}, \ q_2 = 2q_1 + q_p + Q.$

considering that the heat of the molecules desorption is smaller than the atoms ($q_2 < q_1$):, if

$$\frac{4}{3}q_1 + q_p < Q + \frac{q_2}{3}.$$

Latest inequality for hydrogen is valid for most metals.

Irradiation (for example, by electrons) of materials saturated with hydrogen, absorbed in a layer with thickness L_{ex} , is accompanied by generation of vibrational excited state with a rate of Γ_{ex} in the hydrogen metal subsystem, and the concentration at depth x and time t is $n^{\nu}(x, t)$. Diffusion of....in the excited states by a factor D^{ν} and a speed ν_{D}^{ν} described by the equation [29]

$$\frac{\partial n^{\upsilon}(x,t)}{\partial t} - D^{\upsilon} \frac{\partial^2 n^{\upsilon}(x,t)}{\partial x^2} = -\Gamma_1 n^{\upsilon}(x,t),$$

with the following boundary and initial conditions:

$$-D^{\upsilon}\frac{\partial n^{\upsilon}}{\partial x}\Big|_{x=0} = \Gamma_{ex}L_{ex}n(0,t) - \upsilon_{D}^{\upsilon}n^{\upsilon}(0,t);$$

$$-D^{\upsilon}\frac{\partial n^{\upsilon}}{\partial x}\Big|_{x=d} = -\upsilon_{D}^{\upsilon}n^{\upsilon}(d,t); \qquad n^{\upsilon}(x,0) = 0,$$

$$-D\frac{\partial n}{\partial x}\Big|_{x=0} = -\Gamma_{ex}L_{ex}n(0,t) - \upsilon_D n(0,t);$$
$$D\frac{\partial n}{\partial x}\Big|_{x=d} = -\upsilon_D n(d,t);$$

 $n(x,t=0) = n_0.$

These conditions suggest, that the flat sample with thickness d, uniformly excited by radiation through the surface (*x*=0), penetrating with average depth of L_{ex} , Γ_1 – the relaxation rate of the vibrational excited state.

Diffusion here means not only wander walk of H-atoms, which are located in the excited vibrational connection, but it means also the migration of vibrational excitation on unexcited H-bonds.

The hydrogen atoms of vibrationally excited and unexcited the hydrogen H-bonds in the surface region can be diffuses to the surface at a speed of υ_D^{υ} and υ_D . Hydrogen atoms recombine on the surface in a form of molecules, which are recently adsorbed in equilibrium or non-equilibrium after the vibrational excitation by radiation. Stages model of this processes as follows:

 $(H+L)^{\upsilon} \xrightarrow{\upsilon_{D}^{\upsilon}} H_{s}$ –diffusion yield of H atom on the surface S of the vibrational excited bond to the speed of υ_{D}^{υ} ;

 $(H-L) \xrightarrow{\upsilon_{D}} H_{s}$ – diffusion yield of H atom on the surface of unexcited bond to the speed of υ_{D} ;

 $H_s + H_s \xrightarrow{\nu} (H_2)_s^{\nu}$ – recombination of atoms on the surface with forming a vibrationally excited molecule;

 $(H_2)_s + hv, e \xrightarrow{\Gamma_2} (H_2)_s^{\upsilon}$ – vibrational excitation of molecules on the irradiated surface;

 $(H_2)_s^{\upsilon} \xrightarrow{\Gamma_3} (H_2)_s$ – relaxation of the molecule on the surface; $(H_2)_s^{\upsilon} \xrightarrow{\Gamma_4} H_2 + S$ – desorption of vibrationally excited molecules; $(H_2)_s \xrightarrow{\nu'_3} H_2 + S$ – desorption of unexcited molecules.

Here: v_D^{ν} , v_D —the diffusion speed of the hydrogen yield to the surface of vibrationally excited and relaxed hydrogen bonds (*ms*⁻¹); v— constant of recombination rate of H atoms on the surface (*m*²*s*⁻¹); Γ_2 — the rate of vibrational excitation of adsorbed H₂ molecule on the irradiated surface (*s*⁻¹); Γ_3 —the rate of relaxation (H₂^{ν})_{*s*}; Γ_4 , v'_3 —the rate (*s*⁻¹) of non-equilibrium and equilibrium desorption (H₂^{ν})_{*s*}, (H₂)_{*s*}.

We The notation for surface concentration at a time *t* introduced as: $H_S \rightarrow N_1(t)$, $(H_2)_S \rightarrow N_2(t)$, $(H_2^{\upsilon})_s \rightarrow N_2^{\upsilon}(t)$. The change in the adsorbent concentrations with time is described by the differential kinetic equations (considered the yields of atoms and desorption of molecules take place only from the excited side of the sample):

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= v_D^{\nu} n^{\nu} (0,t) + v_D n(0,t) - 2\nu N_1^2; \\ \frac{dN_2}{dt} &= \Gamma_3 N_2^{\nu} - (\Gamma_2 + v_3') N_2; \\ \frac{dN_2^{\nu}}{dt} &= \Gamma_2 N_2 + \nu N_1^2 - (\Gamma_3 + \Gamma_4) N_2^{\nu}. \end{aligned}$$

This system allows calculating the flux density of desorbed hydrogen molecule:

$$I = \Gamma_4 N_2^{\upsilon} + \nu_3' N_2 \,.$$

To solve the diffusion equation, which describes the wandering of H atoms liberated by vibrational excitation of H-bonds (or the vibrational excitation), we perform here the Laplace transform with respect to the variable t and put the system in the *p*-space [29]:

$$pn^{\nu}(x,p) - n^{\nu}(x,0) - D^{\nu} \frac{\partial^2 n^{\nu}(x,p)}{\partial x^2} = -n^{\nu}(x,p)\Gamma_1.$$

The solution of the last equation takes the form $(n^{\upsilon}(x,0) = 0)$:

$$n^{\nu}(x,p) = c_1 \exp\left[\sqrt{(p+\Gamma_1)/D^{\nu}}x\right] + c_2 \exp\left[-\sqrt{(p+\Gamma_1)/D^{\nu}}x\right]$$

The constant c_1 and c_2 are determined from the boundary conditions:

$$-D^{\upsilon} \frac{\partial n^{\upsilon}(x,p)}{\partial x}\Big|_{x=0} = L_{ex} \Gamma_{ex} n(0,p) - \upsilon_D^{\upsilon} n^{\upsilon}(0,p)$$
$$D^{\upsilon} \frac{\partial n^{\upsilon}(x,p)}{\partial x}\Big|_{x=d} = -\upsilon_D n^{\upsilon}(d,p)$$

To solve the kinetic equation system, it is necessary to know the concentration of the excited H-bonds at the surface, where it equals:

$$n^{\nu}(0,p) = c_{1} + c_{2} = L_{ex}\Gamma_{ex}n(0,p) \times \frac{\left[\sqrt{(p+\Gamma_{1})D^{\nu}} + \upsilon_{D}^{\nu}\right]^{2} + a^{2}\left[\sqrt{(p+\Gamma_{1})D^{\nu}} - \upsilon_{D}^{\nu}\right]^{2}}{\left[\sqrt{(p+\Gamma_{1})D^{\nu}} + \upsilon_{D}^{\nu}\right]^{2} - a^{2}\left[\sqrt{(p+\Gamma_{1})D^{\nu}} - \upsilon_{D}^{\nu}\right]^{2}}$$
$$= \exp(-d\sqrt{(p+\Gamma_{1})/D^{\nu}}).$$

here $a = \exp(-d\sqrt{(p+\Gamma_1)/D^{\nu}}).$

The relaxation rate of the vibrational excitation bonds in metals is relatively high ($\Gamma_1 \approx 10^{10} \text{s}^{-1}$), so there is a condition of quasi-equilibrium between excited and unexcited hydrogen bonds:

$$n^{\upsilon}(0,p) \approx \frac{L_{ex} \Gamma_{ex} n(0,p)}{\sqrt{D^{\upsilon} \Gamma_1} + \upsilon_D^{\upsilon}}.$$

Let us assume that quasi-equilibrium condition is valid for the entire sample volume:

$$n^{\upsilon}(x,t) \approx n(x,t) \frac{L_{ex}\Gamma_{ex}}{\sqrt{D^{\upsilon}\Gamma_{1}} + \upsilon_{D}^{\upsilon}} \exp\left(-x\sqrt{\frac{\Gamma_{1}}{D^{\upsilon}}}\right).$$

It has a clear physical meaning: that the number of excited quasi-equilibrium bonds per unit time and area $n\Gamma_{ex}L_{ex}$ is equal to the number of excitations per unit time and area on the surface or in the volume $n^{\upsilon}(\sqrt{D^{\upsilon}\Gamma_{1}} + \upsilon_{D}^{\upsilon})$ before the expiration of the relaxation time Γ_{1}^{-1} , by considering that the concentration of the excited states reduces with the depth of the sample $\exp\left(-\sqrt{\frac{\Gamma_{1}}{D^{\upsilon}}x}\right)$.

The joint solution of two diffusion equations connected through the boundary conditions, considered as follow: adding the first and second equations and their corresponding boundary conditions [29]:

$$\frac{\partial (n^{\upsilon} + n)}{\partial t} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} (n^{\upsilon} D^{\upsilon} + nD) = 0;$$

$$- \frac{\partial (n^{\upsilon} D^{\upsilon} + nD)}{\partial x} \Big|_{x=0} = - \Big[\upsilon_D^{\upsilon} n^{\upsilon} (0, t) + \upsilon_D n(0, t) \Big];$$

$$\frac{\partial (n^{\upsilon} D^{\upsilon} + nD)}{\partial x} \Big|_{x=d} = - \Big[\upsilon_D^{\upsilon} n^{\upsilon} (d, t) + \upsilon_D n(d, t) \Big].$$

Use the condition of quasi-equilibrium between n^{υ} and n, and introduce the effective rates and the diffusion coefficients:

$$n^{\nu}D^{\nu} + nD = n(x,t)D^{ef};$$

$$D^{ef}(x) = D + D^{\nu} \frac{L_{ex}\Gamma_{ex}\exp\left(-x\sqrt{\frac{\Gamma_{1}}{D^{\nu}}}\right)}{\sqrt{D^{\nu}\Gamma_{1}} + \upsilon_{D}^{\nu}};$$

$$n^{\nu}\upsilon_{D}^{\nu} + n\upsilon_{D} = n(x,t)\upsilon^{ef};$$

$$\upsilon_{D}^{ef}(x) = \upsilon_{D} + \upsilon_{D}^{\nu} \frac{L_{ex}\Gamma_{ex}\exp\left(-x\sqrt{\frac{\Gamma_{1}}{D^{\nu}}}\right)}{\sqrt{D^{\nu}\Gamma_{1}} + \upsilon_{D}^{\nu}}.$$

Concentration of the excited H-bonds in the volume of metal, is generally significantly less than the number of unexcited bonds, $n^{\upsilon}(x,t) \ll n(x,t)$, consequently the problem is reduced to solve one diffusion equation by changing the depth of the

effective diffusion coefficient:

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} D^{ef}(x)n(x,t) = 0.$$

Solving it in the following approximation: Up to depth $x \le L$,

$$D^{ef}(x) = D + D^{\nu} \frac{\Gamma_{ex}L}{\sqrt{D^{\nu}\Gamma_{1}} + v_{D}^{\nu}},$$

and for $x \ge L$, $D^{ef}(x) = D$,

where

$$L \ge \left(L_{ex}, \sqrt{\frac{D^{\upsilon}}{\Gamma_1}}\right).$$

This approximation means that the boundaries propagation of excitation L non-equilibrium thermal diffusion from the sample surface and comes with effective coefficient [29]:

$$D^{ef}(x) = D + D^{\nu} \frac{L \cdot \Gamma_{ex}}{\sqrt{D^{\nu} \Gamma_1} + v_D^{\nu}},$$

For this boundary, equilibrium diffusion $D^{ef}(x) = D$. similar conditions are set for the effective diffusion rate:

$$\upsilon_D^{ef}(x \le L) = \upsilon_D + \upsilon^{\upsilon} \frac{\Gamma_{ex}L}{\sqrt{D^{\upsilon}\Gamma_1} + \upsilon_D^{\upsilon}}; \ \upsilon_D^{ef}(x \ge L) = \upsilon_D.$$

Consequently, the boundary conditions must be supplemented by the continuity conditions of the flows and concentrations at the boundary (x = L, $L \le d$) between excited and unexcited parts of the sample [29]:

$$D^{ef} \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=0} = -v_D^{ef} n(0,t);$$

$$-D^{ef} \left. \frac{\partial n(x-0)}{\partial x} \right|_{x=L} = -D \left. \frac{\partial n(x+0)}{\partial x} \right|_{x=L};$$

$$n(L-0) = n(L+0).$$

The solution of the diffusion equation in *p*-space (the Laplace transform with respect to $t \rightarrow p$) has the form [29]:

$$pn(x,p) - n_0 = c_1 e^{\sqrt{\frac{p}{D^{e^f}}x}} + c_2 e^{-\sqrt{\frac{p}{D^{e^f}}x}}, x \le L;$$

$$pn(x,p) - n_0 = c_3 e^{\sqrt{\frac{p}{D}x}} + c_4 e^{-\sqrt{\frac{p}{D}x}}, x \ge L.$$

Using the boundary conditions in the *p*-space, we can determine the concentration of H-bonds at the surface of the sample as:

$$p \cdot n(0, p) = n_0 \left[1 + \frac{\upsilon_D^{ef}(A - B) + 2\upsilon_D b(C - F)}{AF - BC} \right],$$

where:

$$b = \exp\left[(L-d) \cdot \sqrt{\frac{p}{D}}\right]; \ G = \exp\left(L\sqrt{\frac{p}{D^{ef}}}\right);$$

10

$$\begin{split} A &= \left[\left(1 + \sqrt{\frac{D^{ef}}{D}} \right) \left(\sqrt{Dp} + \upsilon_D \right) - \left(1 - \sqrt{\frac{D^{ef}}{D}} \right) \left(\sqrt{Dp} - \upsilon_D \right) b^2 \right] G; \\ B &= \left[\left(1 - \sqrt{\frac{D^{ef}}{D}} \right) \left(\sqrt{Dp} + \upsilon_D \right) - \left(1 + \sqrt{\frac{D^{ef}}{D}} \right) \left(\sqrt{Dp} - \upsilon_D \right) b^2 \right] G^{-1}; \\ C &= \sqrt{pD^{ef}} - \upsilon_D^{ef}, \ F &= \sqrt{pD^{ef}} + \upsilon_D^{ef}. \end{split}$$

3. Analytical approximation

The expression for obtaining the concentration of hydrogen (deuterium) in the surface area of solid, allows in analyzing the characteristics of non-equilibrium release of hydrogen (deuterium) from metals by irradiation. In particular, for the massive sample: $\left(d > \frac{2D^{\nu}}{\nu_{n}^{\nu}}\right)$ we have:

$$n(0, p) = n_0 \frac{\left(1 - \exp\left(-2L\sqrt{\frac{p}{D^{\nu}}}\right)\right)}{1 + \frac{1}{\sqrt{\tau_D^{\nu}p}} - \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\tau_D^{\nu}p}}\right)\exp\left(-2L\sqrt{\frac{p}{D^{\nu}}}\right)}.$$

If the excitation covers a significant part of the sample $L > L_D^{\nu} = \frac{2D^{\nu}}{v_D^{\nu}}$, then $\tau_D^{\nu} = \tau_D^{ef} = D^{ef} / (v_D^{ef})^2$, $D^{\nu} = D^{ef}$, so the reduction in hydrogen concentration in

then $\tau_D = \tau_D^{\circ} = D^{\circ} / (\mathfrak{b}_D^{\circ})$, $D^{\circ} = D^{\circ}$, so the reduction in hydrogen concentration in the volume depth of the sample has non-equilibrium character:

$$n(0,t) = n_0 e^{\frac{t}{\tau_D^e}} \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{t}{\tau_D^{ef}}}.$$

At the low excitation depth $(L \le L_D^{\nu})$ the hydrogen yield of the bulk sample has basically equilibrium character $(\tau_D = D/\upsilon_D^2)$:

$$n(0,t) = n_0 e^{\frac{t}{\tau_D}} \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{t}{\tau_D}}.$$

By exciting thin film of the sample $(v_D^{ef} d/2D^{ef} \ll 1)$, the yield of hydrogen on the surface is given by:

$$n(0,t) = n_0 \exp\left(-\frac{2\upsilon^{ef}}{d}t\right).$$

By using penetrating radiation (X-ray or γ -quanta), excitation covers almost the entire volume of the sample, and D^{ef} is independent of x. In this case, it is possible to determine the concentration of hydrogen atoms at the surface (an exact solution in the *p*-space):

$$n(0,p) = \frac{n_0}{p} \left[1 - \frac{\upsilon_D^{ef}(1+g)}{\sqrt{D^{ef}p(1-g)} + \upsilon^{ef}(1+g)} \right], \text{ where } g = \exp\left(-d\sqrt{\frac{p}{D^{ef}}}\right).$$

11

The features of hydrogen release under the influence of X-rays in this case are mainly determined by the efficiency of excitation of hydrogen subsystem X-ray Γ_{ex} .

The obtained approximate kinetic dependence of for the hydrogen release on the surface allows us to find the flow of desorbed hydrogen molecules under the effect of irradiation. In kinetic equation:

$$\nu_D^{\nu} n^{\nu}(0,t) + \nu_D n(0,t) = \nu_D^{ef} n(0,t)$$

The following condition of quasi-equilibrium between excited and unexcited molecules $dN_2^{\nu}/dt = 0$, as Γ_3 , $\Gamma_4 \gg v'_3$, vN_1 . When the H atoms moved to the surface, it's recombined rapidly forming H₂ molecules, at least in the temperature range corresponding to the conditions of our experiment, and there is a quasi-equilibrium; $v_D^{ef}n = 2vN_1^2$. Considering the above assumptions, we obtain an equation for the concentration of adsorbed molecules:

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{\Gamma_3}{2(\Gamma_3 + \Gamma_4)} \upsilon_D^{ef} n(t) - \frac{1}{\tau_2} N_2(t), \text{ where } \frac{1}{\tau_2} = \nu_3' + \frac{\Gamma_2 \Gamma_4}{\Gamma_3 + \Gamma_4}.$$

In the case of a thin sample excited in almost the entire depth, we have:

$$n(0,t) = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)$$
, where $\frac{1}{\tau_1} = \frac{2\nu_D^{3\phi}}{d}$

Consequently, we find the dependence of $N_2(t)$:

$$N_{2}(t) = \frac{\Gamma_{3}n_{0}\nu_{D}^{ef}}{2(\Gamma_{3} + \Gamma_{4})(\frac{1}{\tau_{2}} - \frac{1}{\tau_{1}})} \left(\exp\left\{-\frac{t}{\tau_{1}}\right\} - \exp\left\{-\frac{t}{\tau_{2}}\right\}\right).$$

The flux density of the H_2 molecules, desorbed from a sample saturated with hydrogen under the effect of radiation given as:

$$I = (v_3'N_2 + \Gamma_4 N_2^{\nu}) = \left(v_3' + \frac{\Gamma_2 \Gamma_4}{\Gamma_3 + \Gamma_4}\right) N_2(t) + \frac{\nu \Gamma_4 N_1^2(t)}{\Gamma_3 + \Gamma_4}.$$

when For a «small» $t (t/\tau, t/\tau_1 \ll 1)$ flux density increases linearly with time

$$I(t) = \left(v_{3}' + \frac{\Gamma_{2}\Gamma_{4}}{\Gamma_{3} + \Gamma_{4}}\right) \frac{n_{0}\upsilon_{D}^{ef}t}{2} + \frac{\Gamma_{4}}{\Gamma_{3} + \Gamma_{4}} \frac{n_{0}\upsilon_{D}^{ef}}{2} (1 - \frac{t}{\tau_{1}}).$$

The dependence radiation current density I(t) has a maximum value at time $t_{\max} = \frac{\tau_1 \tau_2}{\tau_2 - \tau_1} \cdot \ln \frac{\tau_2}{\tau_1} \left(1 + \frac{\Gamma_4(\Gamma_3 + \Gamma_4)}{\nu'_3(\Gamma_3 + \Gamma_4) + \Gamma_2 \Gamma_4} \right).$

The rate of accumulation of molecules on the surface of vibration-excitation Γ_2 and v_D^{ef} is proportional to the value of radiation current density, so the overall dependence of *I* on the degree of the sample excitation in the initial part of the kinetic curve should be non-linear, as observed experimentally [27–31].

For the bulk sample $(d >> 2D/v_D^{\upsilon})$ the changes in the concentration of molecules on the surface, under the effect of excitation are described by the equation:

$$\frac{dN_{2}(t)}{dt} = \frac{\Gamma_{3}}{2(\Gamma_{3} + \Gamma_{4})} \upsilon_{D}^{ef} n_{0} e^{\frac{t}{\tau_{D}^{ef}}} \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{t}{\tau_{D}^{ef}}} - \frac{1}{\tau_{2}} N_{2}(t),$$

The solution is obtained by Laplace transform as:

$$N_{2}(t) = \frac{0.5n_{0}\upsilon_{D}^{ef}\Gamma_{3}}{\left(\frac{1}{\tau_{D}^{ef}} + \frac{1}{\tau_{2}}\right)\left(\Gamma_{3} + \Gamma_{4}\right)} \left[e^{\frac{t}{\tau_{D}^{ef}}}\operatorname{erfc}\sqrt{\frac{t}{\tau_{D}^{ef}}} - i\sqrt{\frac{\tau_{2}}{\tau_{D}^{ef}}}e^{-\frac{t}{\tau_{2}}}\operatorname{erf}\left(i\sqrt{\frac{t}{\tau_{2}}}\right) - e^{-\frac{t}{\tau_{2}}}\right].$$

For a «small» $t (t/\tau_D^{ef} \ll 1, t/\tau_2 \ll 1)$ we have

$$I(t) = \left(\nu_3' + \frac{\Gamma_2 \Gamma_4}{\Gamma_3 + \Gamma_4}\right) \frac{n_0 \upsilon_D^{ef} \Gamma_3}{2(\Gamma_3 + \Gamma_4)} \left(1 - \frac{4}{3} \sqrt{\frac{t}{\pi \tau_D^{ef}}}\right) t + \frac{\Gamma_4 \upsilon_D^{ef} n_0}{2(\Gamma_3 + \Gamma_4)} \left(1 - 2\sqrt{\frac{t}{\pi \tau_D^{ef}}}\right)$$

the growth in intensity is determined by the non-equilibrium release and desorption of molecules, and is inhibited by the diffusion depletion of the surface layer of the sample.

For a «high» t ($t/\tau_2 >> 1$, $t/\tau_D^{ef} >> 1$) the desorption of molecules is limited by diffusion process

$$I(t) = \frac{n_0 \Gamma_3}{2(\Gamma_3 + \Gamma_4)} \sqrt{\frac{D^{ef}}{4\pi t}}.$$

Approximation of the experimental data calculated by adjusting the parameters of the model, allows us to estimate the parameters of non-equilibrium processes of diffusion and release of hydrogen from metals.

Calculation is carried out by Runge-Kutta second order random wandering model of atoms. Thus, by irradiated of palladium with electrons, which is electrolytically saturated with hydrogen at a (beam with current density 20 μ A/cm² and sample temperature 40 °C) we have:

$$(\tau_D^{ef})^{-1} \approx 6.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}; \ \tau_2^{-1} \approx 0.1 \text{ s}^{-1}.$$

Approximation curve is shown in Fig. 2. Experimentally, the flux density of H₂ decreases $\sim t^{-1/2}$ in case of "Pd–isotopes of for H, D" system with long time gas emission, that which is typical for the "massive" samples $(d > L_D^{\circ})$.

Similar kinetic dependence $\sim t^{-1/2}$ on the descending portion of I(t) characteristic for stainless steel. Kinetic curves for H₂ yield from stainless steel, due to irradiation by electron with currents of 50, 100 and 150 μ A/cm², are described by the following parameters:

 $\begin{pmatrix} \frac{v'_{3}}{\Gamma_{4}} + \frac{\Gamma_{2}}{\Gamma_{3} + \Gamma_{4}} \end{pmatrix} \frac{\tau_{1}\tau_{2}}{\tau_{1} - \tau_{2}} <<1 \text{ for the thin sample, and } \begin{pmatrix} \frac{\tau_{2}}{\tau_{D}^{ef}} + 1 \end{pmatrix} \frac{\Gamma_{4}}{\Gamma_{3}} <<1 \text{ for the bulk sample [31] (Fig. 3):} \\ 50 \ \mu\text{A/cm}^{2} : (\tau_{D}^{ef})^{-1} = 3 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}; \quad \tau_{2}^{-1} = 10^{-2} \text{s}^{-1} \\ 100 \ \mu\text{A/cm}^{2} : (\tau_{D}^{ef})^{-1} = 5.1 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}; \quad \tau_{2}^{-1} = 3 \times 10^{-2} \text{s}^{-1} \\ 150 \ \mu\text{A/cm}^{2} : (\tau_{D}^{ef})^{-1} = 7.3 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}; \quad \tau_{2}^{-1} = 5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}. \\ \text{For Niobium [31] (Fig. 4)} \\ 50 \ \mu\text{A/cm}^{2} : (\tau_{D}^{ef})^{-1} = 8 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}; \quad \tau_{2}^{-1} = 3 \times 10^{-2} \text{s}^{-1} \\ 100 \ \mu\text{A/cm}^{2} : (\tau_{D}^{ef})^{-1} = 3 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}; \quad \tau_{2}^{-1} = 3 \times 10^{-2} \text{s}^{-1} \\ 150 \ \mu\text{A/cm}^{2} : (\tau_{D}^{ef})^{-1} = 3 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}; \quad \tau_{2}^{-1} = 5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1} \\ 150 \ \mu\text{A/cm}^{2} : (\tau_{D}^{ef})^{-1} = 3 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}; \quad \tau_{2}^{-1} = 5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}. \\ \end{cases}$

The previously metal samples annealed in vacuum were saturated electrolytically

with hydrogen.

Electrolytic saturation of stainless steel continued for 1 hour in a solution 0.3 Mol. LiOD - D₂O at a current density of j = 1 A/cm²; Niobium 1 hour, j = 100 mA/cm²; Palladium - 30 min., $j = 0,01 \square 0,1$ A/cm². A long-term regime saturation of 0.1 H H₂SO₄ solution at current density 0.02-0.04 μ A/cm² for metal samples was used. The highest concentration of hydrogen saturation achieved in Pd (one H atom for each Pd atom). The storage capacity of Ni for hydrogen is 10⁻³ of Pd capacity, while that for stainless steel is 10⁻² - 10⁻³ of Pd capacity. Samples were also saturated with hydrogen using the Sieverts' method PCI "Gas Reaction Controller" and using hydrogen plasma electrodeless RF discharge. The absolute concentration of hydrogen in the samples was determined using the hydrogen analyzer RHEN-602 «LECO».

Предварительно отожжённые металлические образцы В вакууме насыщались водородом электролитически. Электролитическое насыщение нержавеющей стали продолжалось 1 ч в 0,3 М растворе LiOD - D₂O при плотности тока j = 1 А/см²; ниобия 1 ч, j = 100 мА/см²; палладия - 30 мин, j = $0,01 \div 0,1$ А/см². Использовались режимы долговременного насыщения металлических образцов в 0.1 Н растворе H₂SO₄ при токах 0.02-0.04 мA/см². Наибольшие концентрации насыщения водорода достигались в Pd (до одного атома H на атом Pd). Емкость Ni к водороду составляла 10⁻³ от емкости Pd. Емкость к водороду нержавеющей стали составляла 10^{-2 -} 10⁻³ от емкости Pd. Образцы также насыщали водородом на установке PCI "Gas Reaction Controller" по методу Сивертса и в водородной плазме безэлектродного ВЧ разряда. Абсолютные образцах определялись концентрации водорода В С использованием анализатора водорода RHEN-602 фирмы «LECO».

The speed of effective diffusion $(\tau_D^{ef})^{-1}$ and non-equilibrium desorption τ_2^{-1} is growing up nonlinearly with increasing the current density of the electron beam. This behavior $(\tau_D^{ef})^{-1}$ and τ_2^{-1} , as already indicated with the corresponding experimental results [26].

4. Conclusion

The proposed corresponding model explains, at least two well-established

experimental facts:

- 1. Nonlinear dependence of the hydrogen isotopes release on the current density of the electron beam.
- 2. Dependence of the hydrogen yield on the irradiation time of the sample.
- 3. Decrease in a potential barrier on the way of an exit of hydrogen from metal to vacuum.

In this way, the rate of diffusion significantly exceeds the rate of thermal equilibrium diffusion in metals, can occur in the presence of long-lived time scale of single phonon and electron relaxation, vibrationally excited H-bonds. Excitation of the hydrogen-metals subsystem stimulates the diffusion process, not the energy of thermal fluctuations, and the excess energy of the non-equilibrium vibration in the hydrogen subsystem $\hbar\omega$, supported by irradiation.

In this case, the effective coefficient and the rate of diffusion are D^{ef} , $v_D^{ef} \sim \exp(-E_a/\hbar\omega)$, where E_a – the activation energy of diffusion, which can significantly exceeds the equilibrium (*D*), $\upsilon \sim \exp(-E_a/kT)$. Non-linearity in the dependence of current density, on the release of hydrogen isotopes from metals, on the electron beam current is explained in the frame of the above model. The increase in the rate of hydrogen yield from the surface, and stimulate the desorption of hydrogen molecules from the surface under the effect of radiation.

More pronounced the effects of stimulation release of hydrogen from metal under the effect of electrons and X-ray radiation may be explained due to the reduction of the potential barrier, which stimulate the release of hydrogen from a metal into a vacuum. This reduction efficiently under the action of the electron beam, while the accelerated electrons are able to neutralize the H⁺ ions migrated from the depth to the surface; under the effect of electrons with an energy of a few tens of keV, atoms and molecules of hydrogen receive enough energy to leave the surface into the vacuum.

Comparable to a simple kinetic mass ejection photons acquire only an energy \cong 500 keV. In this case, the radiation penetrability in materials is very high and the excitation of the hydrogen atmosphere again becomes ineffective. Therefore the effect of stimulated emission of hydrogen and deuterium under the effect of X-ray is considered a noticeably week expression.

References

- [1] A.V. Gapontsev, V.V. Kondratyev, Hydrogen diffusion in disordered metals and alloys, Physics-Uspekhi. 46(10) (2003) 1077–1098.
- [2]Fukai Y. The Metal-Hydrogen System. Berlin/Heidelberg/New York: Springer. 2005 2nd ed.
- [3] Yu.S. Nechaev, Metallic materials for the hydrogen energy industry and main gas pipelines: complex physical problems of aging, embrittlement, and failure, Physics-Uspekhi 178(7) (2008)709–726.

- [4] Pundt and R. Kirchheim Hydrogen in metals: Microstructural Aspects, Annual. Rev. Mater. Res. 36 (2006) 555–608.
- [5] D. Eliezer, N. Eliaz, O.N. Senkov, F.H. Froes Positive effects of hydrogen in metals, Materials Science and Engineering A280 (2000) 220–224.
- [6] R.P. Gangloff, B.P. Somerday, Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies: The Problem, its Characterisation and Effects on Particular Alloy Classes. Woodhead Publishing, Elsevier, (2012) 864.
- [7] S. Yamamoto, V.M. Silkin, Hydrogen Embrittlement of Nuclear Power Plant Materials Materials Transactions, 45(8) (2004) 2647–2649.
- [8] Akihiko Kimura, Current Status of Reduced-Activation Ferritic/Martensitic Steels R&D for Fusion Energy, Materials Transactions 46(3) (2005) 394–404.
- [9] M. Ikeya, T. Miki, M. Touge, Radiation-enhanced exhalation of hydrogen out of stainless steel, Nature. 292 (5824) (1981) 613–615.
- [10] V.A. Maroni, E.N. Van Deventer, Materials considerations in tritium handling systems, J. Nucl. Mater. 85/86 (1) (1979) 257-265.
- [11] R.A. Causey, L.M. Steck, The effect of gamma radiation on the diffusion of tritium in a 304 stainless steel, J. Nucl. Mater. 123(1-3) (1984) 1518-1522.
- [12] I.P. Chernov, Yu.M. Koroteev, and E.V. Chulkov, Low-energy collective electronic excitations in Pd metal, Phys. Rev. B 80 (2009) 245114-1 –245114-7.
- [13] N.N. Nikitenkov, A.M. Khashkhash, T.I. Sigfusson, E.N. Kudryavtseva, V.S. Sypchenko, Yu.I. Tyurin and I.P. Chernov, Study of the hydrogen-metal systems, Acta Physica Polonica 21(1) (2012) 78–81.
- [14] Jai-Young Lee, S.M. Lee, Hydrogen trapping phenomena in metals with BCC and FCC crystals structures by the desorption thermal analysis technique, Surface and Coatings Technology 28(3–4) (1986) 301–314.
- [15] James A. Donovan, Accelerated evolution of hydrogen from metals during plastic deformation, Metallurgical Transactions A7(11) (1976) 1677–1683.
- [16] O.A. Kaybishev, R.Z. Valiev, Grain boundaries and properties of metals. Moscow, Metallurgy,1987.
- [17] I.E. Gabis, A.P. Baraban, V.G. Kuznetsov, D.I. Elets, M.A. Dobrotvorskii, A.P. Voyt, A mechanism of ultraviolet activation of the α-AlH3 decomposition, Intern. J. of Hydr. Energy, 39 (2014) 15844–15850.
- [18] I. Fremkel, D. Amfeld, Hydrogen in metals, Moscow, Mir, 1981.
- [19] M.A. Kozhushner, V.G. Kustarev, B.R. Shub, Heterogeneous relaxation of the vibrational energy of the molecules on metals. Doklady Physics,237 (1977) 871–873.
- [20] I.P. Chernov, A.P. Mamontov, Yu.I. Tjyrin, Yu.P. Cherdantsev, Hydrogen migration in stainless steel and titanium alloys, stimulation by ionizing radiation. J. of Nucl. Mat. 233–237 (1996) 1118–1122.
- [21] M.P. Cox, J.S. Foodd, R.M. Lambert, R.H. Prince, The halogen and alkali surface chemistry of group IIIA and IVA metals: Cl₂, Br₂, Na and Rb chemisorption and coadsorption on yttrium, titanium, zirconium and hafnium, Surface Science 129(2–3) (1983) 375-398.
- [22] R.B. Tahirov, Electrical phenomena in the AHC in the destruction of the surface of the laser radiation, Doklady Physics,280(1) (1985) 140–142.

- [23] T. Miki, M. Ikeya, M. Touge, Trapping and radiation-induced detrapping of hydrogen in stainless steel exposed to liquid lithium, Journal of Nuclear Materials, 101 (1981) 350–353.
- [24] R.A. Caysey, L.M. Steck, The effect of gamma radiation on the diffusion of tritium in 304 stainless steel, Journal of Nuclear Materials, 123 (1984) 1518–1522.
- [25] Yu.I. Tyurin, The excitation of the solids surface by the atoms with the thermal energy. Surface. Physics, chemistry, mechanics. 9 (1986) 115–123.
- [26] Yu. Tyurin and I. Chernov, Non-equilibrium release of atomic hydrogen from metals under irradiation, Int. J. Hydrogen Energy 27(2002) 829–835.
- [27] V. V. Larionov, Yu. I. Tyurin, N. N. Nikitenkov, A. S Dolgov. Diffusion of Hydrogen in Steel by Electron Irradiation, Advanced Materials Research. 1084 (2015) 115-120.
- [28] N.N. Nikitenkov, Yu.I. Tyurin, I.P. Chernov, A.M. Lider, and A.V. Skirnevskii, Radiation and thermally stimulated hydrogen yield from the palladium and zirconium, Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques 2(3) (2008) 440–443.
- [29] Yu. I. Tyurin, I. P. Chernov and T. V. Smekalina, Excitation of the hydrogen subsystem in metals and alloys, Russian Physics Journal 41 (1998) 1061-1067.
- [30] I. P. Chernov, Yu. I. Tyurin, Yu. P. Cherdantzev, M. Kroning, H. Baumbach, Hydrogen migration and release in metals and alloys at heating and radiation effects, Int. J. Hydrogen Energy 24 (1999) 359–362.
- [31] Yu.I. Tyurin, V N. N. Nikitenkov. V. Larionov, I. P. Ionizing Radiation–Stimulated Diffusion and Desorption of Hydrogen from Metals, Russian Journal of Physical Chemistry A, 85(2011)1047–1053.

Figure captions

Fig. 1. Energy schematic diagram for radiation-stimulated releases of $H_2(D_2)$ from metal surface, hw_{ph} – the energy of the equilibrium phonons (*kT*).

Fig. 2. The rate of hydrogen yield from palladium irradiated with a beam of electrons (energy 20 KeV, $I = 20 \mu \text{A/cm}^2$ (points refer to experimental result and solid line refers to calculation)

Fig. 3. The rate of hydrogen release from stainless steel irradiated with electrons (energy 20 KeV) and different current densities μ A/cm²: 1– 50; 2 – 100; 3 – 150 (points refer to experimental result and solid line refers to calculation)

Fig. 4. The rate of release of hydrogen from Niobium at temperature 230 °C irradiated with electrons (energy 20 KeV) and different current densities μ A/cm²:1–50; 2 – 100; 3 – 150, (points refer to experimental result and solid line refers to calculation)