

УДК 66.081.5

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СООТНОШЕНИЯ ПОТОКОВ АТОМАРНОГО И МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА С ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА

© 2022 г. В. В. Кулагин^а*, А. Ю. Хомяков^а, Ю. М. Гаспарян^а

^аНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

*e-mail: vvkulagin@mephi.ru

Поступила в редакцию 23.01.2022 г.

После доработки 25.03.2022 г.

Принята к публикации 28.03.2022 г.

Одной из перспективных методик контроля содержания трития в стенках термоядерных установок является анализ лазерно-индуцированной десорбции захваченного газа. Неопределенность в соотношении потоков атомов и молекул в ходе измерения десорбции может вносить дополнительную погрешность. Целью работы была оценка атомарной фракции в потоке десорбированных частиц в зависимости от условий на поверхности. Анализировали поверхность вольфрама и состав потока водорода с поверхности. Получено аналитическое выражение, определяющее поток атомов в зависимости от температуры и интегрального потока при десорбции. Показано, что при больших потоках водорода с поверхности, характерных для лазерно-индуцированной десорбции, можно ожидать малую фракцию атомарного водорода.

Ключевые слова: вольфрам, водород, десорбция, лазерное излучение, управляемый термоядерный синтез, поверхность.

DOI: 10.31857/S1028096022100090

ВВЕДЕНИЕ

Накопление радиоактивного трития в стенках будущих термоядерных установок типа ИТЭР ограничено требованиями безопасности в случае возникновения чрезвычайных ситуаций. На данный момент долю накопленного трития определяют по балансу напускаемого и откачиваемого рабочего газа, а также путем анализа содержания в отдельных элементах стенки, извлеченных после завершения экспериментальной кампании [1]. Для локального контроля захваченного трития в стенках установки рассматривают диагностики лазерно-индуцированных процессов, которые являются наиболее подходящими методами для удаленного анализа захваченного газа [2].

В основе этих диагностик лежит взаимодействие лазерного излучения с частью исследуемой поверхности. При малой плотности мощности лазерного пучка облучение ведет только к нагреву поверхности, что инициирует десорбцию захваченного газа. Масс-спектрометрический анализ вышедшего из стенки газа лежит в основе метода лазерно-индуцированной десорбции [3, 4].

Поток десорбированных изотопов водорода ($H/D/T$) содержит как молекулы H_2 , так и атомы H (в случае смеси изотопов также возможна десорбция молекул разных изотопов, например, HD). В зависимости от состояния и температуры

поверхности соотношение между потоками атомов и молекул может меняться. На этом эффекте основаны, например, капиллярные источники атомарного водорода [5]. В случае лазерно-индуцированной десорбции определение атомарной и молекулярных фракций в потоке с поверхности важно для корректной и наиболее точной интерпретации масс-спектрометрических измерений.

В настоящей работе на примере вольфрама как одного из наиболее перспективных материалов, обращенных к плазме в термоядерных установках [6], получено аналитическое выражение для атомарного потока водорода в зависимости от условий на поверхности. На основе полученного выражения приведена оценка атомарной фракции водорода в ходе лазерно-индуцированной десорбции.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Диаграмма потенциальной энергии часто применяется для описания процессов взаимодействия водорода с металлом [7–10]. На рис. 1 приведена упрощенная схема потенциальной энергии водорода вблизи поверхности вольфрама, на основе которой строится рассматриваемая элементарная модель десорбции.

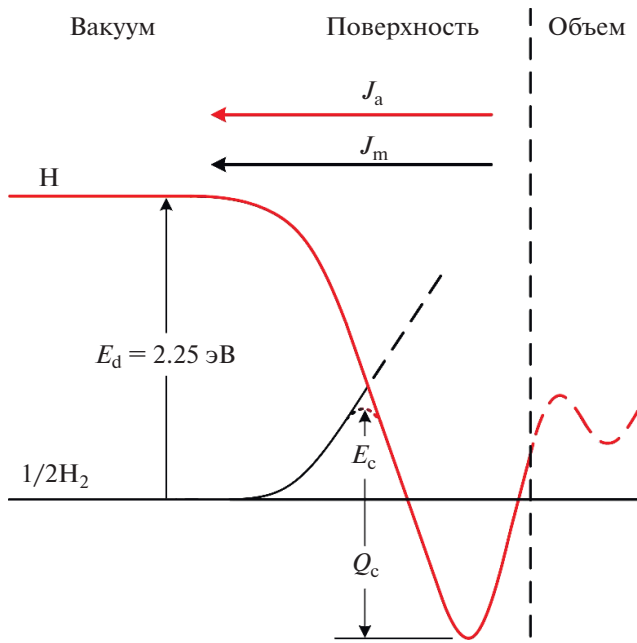


Рис. 1. Диаграмма потенциальной энергии водорода вблизи поверхности металла: E_d – энергия диссоциации молекулы водорода; E_c – энергия активации хемосорбции; Q_c – теплота хемосорбции, J_a – поток атомов; J_m – поток атомов в составе молекул.

Энергия отсчитывается относительно уровня молекулы H_2 в вакууме, поэтому при таком рассмотрении теплота хемосорбции $Q_c < 0$, а энергия активации хемосорбции $E_c \geq 0$. Рассмотрим два канала десорбции с поверхности: в атомарном и молекулярном виде. Полагаем, что для десорбции одиночному атому H требуется преодолеть барьер $E_d - Q_c$. Однако два атома водорода на поверхности могут рекомбинировать с образованием молекулы H_2 . В этом случае вероятность процесса будет характеризоваться барьером $2(E_d - Q_c)$.

Потенциальный барьер E_c зависит от множества факторов. В случае атомарно чистой поверхности было установлено, что хемосорбция молекулы водорода происходит безактивационно [11–13]. Однако наличие микроскопических или атомистических дефектов может влиять на величину E_c . Так, например, наличие примесей на поверхности приводит к увеличению этого барьера [14].

Теплоту хемосорбции Q_c определяли как при помощи моделирования, так и на основе эмпирических результатов. Работы по термодесорбции водорода из вольфрама [15–17] указывают на зависимость теплоты хемосорбции от степени покрытия поверхности θ , которая определяется как отношение поверхностной концентрации сорбированных атомов C к поверхностной концентрации атомов вольфрама C_w : $\theta = C/C_w \approx C\lambda^2$, где $\lambda \approx 3.16 \text{ \AA}$ – период кристаллической решетки воль-

фрама. Глубина потенциальной ямы уменьшается при росте степени покрытия. Аналогичная зависимость была получена в работах по моделированию адсорбции водорода методом теории функционала электронной плотности для различных степеней покрытия и ориентаций поверхности вольфрама [12, 18, 19].

На основе высоты потенциальных барьеров можно определить потоки атомарного и молекулярного водорода в процессе десорбции:

$$J_a = J_0 \theta \exp\left(-\frac{E_d - Q_c(\theta)}{kT}\right), \quad (1)$$

$$J_m = 2J_0 \theta^2 \exp\left(-2\frac{E_c - Q_c(\theta)}{kT}\right), \quad (2)$$

где J_a – поток атомарного водорода с поверхности, J_m – поток атомов в составе молекул, $J_0 = \nu \lambda^{-2} \approx 10^{32} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $\nu \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$ – эффективная частота попыток десорбции водорода, k – постоянная Больцмана, T – температура поверхности. Поток атомов с поверхности (1) описывается уравнением десорбции первого порядка, поток H_2 – второго порядка. В уравнения (1) и (2) входят θ , E_c , $Q_c(\theta)$, которые зависят от состояния поверхности и параметров облучения. Предположим, что интегральный поток частиц J состоит из атомов и молекул одного изотопа H : $J = J_a + J_m$. Подстановка в это уравнение молекулярного потока, выраженного через атомарный поток, позволяет решить уравнение относительно J_a :

$$J_a = \frac{(1 + 4J\eta)^{1/2} - 1}{2\eta}, \quad \eta = 2J_0^{-1} \exp\left(2\frac{E_d - E_c}{kT}\right). \quad (3)$$

Полученное выражение зависит от интегрального потока водорода J , температуры и барьера на поверхности E_c . Величина J определяется потоком выходящего водорода из объема на поверхность. Энергия E_c зависит от дефектов и примесей на поверхности. Стоит отметить, что аналогичное выражение было получено при рассмотрении процессов образования молекулярного водорода на поверхности космической пыли в условиях межзвездной среды [20].

Из (3) можно получить температуру T_x , при которой потоки атомов и молекул сравниваются. Положив в (3) $J_a = J/2$ и используя выражение для η , получим:

$$T_x = 2\frac{E_d - E_c}{k \ln(J_0/J)}. \quad (4)$$

В соответствии с (3) температура, начиная с которой атомарный поток H преобладает, сильно зависит от высоты потенциального барьера: $T_x \propto E_d - E_c$. Рост барьера на поверхности, очевидно, снижает выход молекул водорода. С другой стороны, присутствует более слабая зависимость от полного потока атомов: $T_x \propto \ln^{-1}(J_0/J)$. В случае больших

потоков можно ожидать увеличение степени покрытия поверхности, что повышает вероятность десорбции молекул водорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения оценки соотношения потоков в ходе лазерно-индуцированной десорбции необходимо выбрать характерные значения потенциального барьера E_c и полного потока J , которые зависят как от условий первоначального облучения, так и от параметров лазерного импульса. Обычно для лазерно-индуцированной десорбции используют миллисекундные лазеры (например [4], длительность импульса 1–10 мс, плотность энергии 1–2 МДж/м²), что позволяет анализировать содержание водорода на относительно больших глубинах. В [21] показана возможность проведения измерений с помощью наносекундных лазеров (длительность импульса 10 нс, плотность энергии ~10 кДж/м²) для анализа более тонкого поверхностного слоя.

Полный поток с поверхности, очевидно, зависит как от параметров лазера, так и от свойств материала, а также от концентрации захваченных частиц в образце. Согласно расчетам [21] большая часть дейтерия выходит из образца за время порядка длительности лазерного импульса. Характерное количество вышедшего дейтерия в ходе лазерно-индуцированной десорбции в случае миллисекундного лазера 10^{21} – 10^{22} м⁻², в случае наносекундного 10^{19} – 10^{20} м⁻². Таким образом, поток десорбции может достигать величины 10^{27} – 10^{28} м⁻² · с⁻¹. Выбрав это значение за верхний предел, можно оценить соотношение атомарной и молекулярной фракций в ходе лазерно-индуцированной десорбции. На рис. 2 приведены зависимости J_a/J от температуры для различных J , полученные на основе выражения (3).

Поток J варьировали в широком диапазоне 10^{16} – 10^{28} м⁻² · с⁻¹ при $E_c = 0$ (случай чистой поверхности вольфрама). Из графика следует, что при увеличении полного потока снижается вероятность выхода атомарного водорода. При средних потоках 10^{20} м⁻² · с⁻¹ (рис. 2, кривая 3) доминирование атомарного потока начинается при температурах порядка 2000 К, что согласуется с практикой использования атомизаторов на основе вольфрамовых капилляров [5]. При $J = 10^{28}$ м⁻² · с⁻¹ молекулярная фракция доминирует вплоть до температуры плавления вольфрама (рис. 2, кривая 1). В ходе лазерно-индуцированной десорбции температура поверхности обычно не превышает температуру плавления, а максимума потока десорбции можно достичь до установления максимума температуры, поэтому доминирование молекулярной фракции можно ожидать и при меньших потоках. Пунктирными линиями пока-

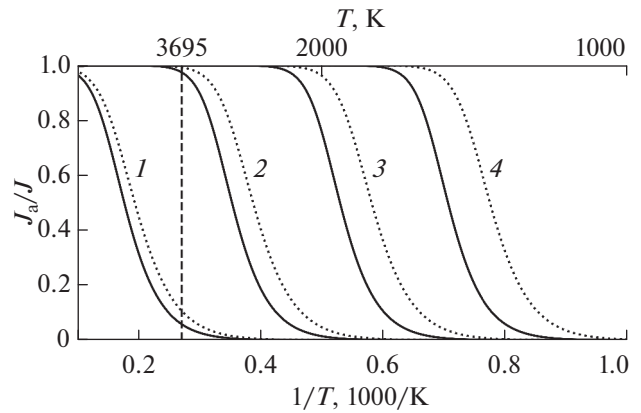


Рис. 2. Зависимость нормированного потока атомарного водорода от обратной температуры при $E_c = 0$ (сплошные линии), 0.2 эВ (пунктирные линии) и J : 10^{28} (1); 10^{24} (2); 10^{20} (3); 10^{16} м⁻² · с⁻¹ (4). Вертикальная штриховая линия обозначает температуру плавления вольфрама.

заны аналогичные зависимости при $E_c = 0.2$ эВ. Из графика, как и из выражения (4), следует, что при постоянной температуре увеличение потенциального барьера хемосорбции ведет к росту атомарной фракции в потоке. Таким образом, в случае относительно чистой поверхности вольфрама при характерных для лазерно-индуцированной десорбции потоках можно ожидать преимущественный выход молекул.

Интересно, что в анализируемое уравнение (3) не входит энергия $Q_c(\theta)$. Однако выбор этого параметра произвольным образом может приводить к нереалистичной степени покрытия θ . Часто считают, что энергия $Q_c(\theta)$ порядка -1 эВ. При потоке 10^{28} м⁻² · с⁻¹, $E_c = 0$ и температуре 1500 К оценке степени покрытия в рамках используемого подхода дает значение $\theta \approx 16$.

На основе выражений (1) и (2) можно получить допустимую оценку полного потока десорбированного водорода при фиксированном значении степени покрытия θ . На рис. 3 приводится оценка величины J для двух значений степени покрытия $\theta = 1, 2$, что соответствует одному монослою водорода на поверхностях вольфрама W(110) [22–24] и W(100) [19]. Для простоты потенциальный барьер на поверхности $E_c = 0$. Сплошными линиями обозначены зависимости полного потока от температуры, при которых степень покрытия $\theta = 1$ (штриховыми — $\theta = 2$), для трех значений теплоты хемосорбции Q_c . Выбранные значения степени покрытия характеризуют предельную оценку, при которой можно ожидать, что десорбция протекает только двумя путями, рассматриваемыми в работе. Таким образом, области под

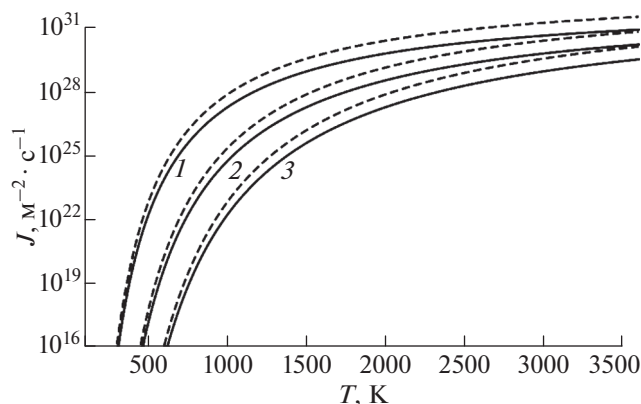


Рис. 3. Зависимость полного потока десорбции от температуры при степени покрытия поверхности $\theta = 1$ (сплошные линии), $\theta = 2$ (штриховые линии), $E_c = 0$ и Q_c : -0.5 (1); -0.75 (2); -1.0 эВ (3).

кривыми определяют допустимый набор параметров (J , T).

Из графика также видно, что при низких потоках ($\sim 10^{16} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) степень покрытия поверхности $\theta < 1$ для $T > 600 \text{ К}$ при $Q_c = -1 \text{ эВ}$ (рис. 2, кривые 3). В случае же больших потоков, характерных для лазерно-индуцированной десорбции ($\sim 10^{28} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$), степень покрытия $\theta < 1$ при больших температурах. При снижении Q_c ($Q_c = -0.5, -0.75 \text{ эВ}$) (рис. 2, кривые 1, 2) граница $\theta = 1$ смещается в область меньших температур. Несмотря на то, что водород может выходить из многих материалов уже при этих температурах, лазерно-индуцированная десорбция обычно начинается при более высоких температурах в силу большой скорости нагрева. Тем не менее, чтобы получить реалистичные значения степени покрытия поверхности в режимах лазерно-индуцированной десорбции, нужно предположить либо достаточно маленькое значение Q_c , либо возможность дополнительных каналов десорбции атомов в составе молекул. Снижения Q_c при больших степенях покрытия поверхности вполне можно ожидать. Дополнительным каналом десорбции может быть, например, ассоциативная десорбция адсорбированного атома водорода и атома водорода из приповерхностного слоя [25]. Математически это также приводит к снижению эффективного энергетического барьера в показателе экспоненты в уравнении (2) для J_m и повышению фракции молекулярного водорода. Таким образом, разница в механизмах десорбции при больших степенях покрытия не должна повлиять на основной вывод о доминировании молекулярной фракции при больших потоках водорода с поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведен анализ состава потока водорода в процессе десорбции с поверхности вольфрама. На основе рассматриваемой модели было получено аналитическое выражение для потока атомов водорода с поверхности в зависимости от температуры, интегрального потока десорбированных частиц и потенциального барьера активации хемосорбции, определяемого содержанием примесей на поверхности. Была получена характерная температура, при которой атомарная фракция начинает преобладать над молекулярной. Анализ полученных выражений показал, что при увеличении интегрального потока десорбированного водорода можно ожидать снижения фракции атомов из-за увеличения концентрации на поверхности. Однако наличие на поверхности примесей может осложнить выход молекул и увеличить атомарную фракцию.

Представлена оценка атомарной фракции водорода при потоках, характерных для лазерно-индуцированной десорбции. Согласно расчетам, десорбция с чистой поверхности вольфрама будет происходить преимущественно в виде молекул вплоть до температуры плавления вольфрама.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 0723-2020-0043).

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reichle R., Andrew P., Bates P. et al. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 463. P. 180–184. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.01.039>
2. Philipps V., Malaquias A., Hakola A. et al. // Nucl. Fusion. 2013. V. 53. № 9. P. 093002. <https://doi.org/10.1088/0029-5515/53/9/093002>
3. Zlobinski M., Sergienko G., Martynova Y. et al. // Nucl. Mater. En. 2019. V. 19. P. 503. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2019.04.007>
4. Zlobinski M., De Temmerman G., Porosnicu C. et al. // Phys. Scr. 2020. V. T171. P. 014075. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ab5ea1>
5. Tschersich K.G., von Bonin V. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. № 8. P. 4065. <https://doi.org/10.1063/1.368619>
6. Pitts R.A., Bonnin X., Escourbiac F. et al. // Nucl. Mater. En. 2019. V. 20. P. 100696. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2019.100696>
7. Ogorodnikova O.V. // J. Nucl. Mater. 2000. V. 277. № 2–3. P. 130. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00206-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00206-8)

8. *Pick M.A., Sonnenberg K.* // J. Nucl. Mater. 1985. V. 131. № 2–3. P. 208.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(85\)90459-3](https://doi.org/10.1016/0022-3115(85)90459-3)
9. *Schmid K., Zibrov M.* // Nucl. Fusion. 2021. V. 61. № 8. P. 086008.
<https://doi.org/10.1088/1741-4326/ac07b2>
10. *Pisarev A.A., Ogorodnikova O.V.* // J. Nucl. Mater. 1997. V. 248. P. 52.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00201-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00201-8)
11. *Busnengo H.F., Martínez A.E.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 14. P. 5579.
<https://doi.org/10.1021/jp711053c>
12. *Bergstrom Z.J., Li C., Samolyuk G.D., Ueberuaga B.P., Wirth B.D.* // J. Phys. Condens. Matter. 2019. V. 31. № 25. P. 255002.
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab0f6b>
13. *Tamm P.W., Schmidt L.D.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 12. P. 5352. <https://doi.org/10.1063/1.1671956>
14. *Ogorodnikova O.V.* // J. Nucl. Mater. 2019. V. 522. P. 74.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.05.017>
15. *Toyoshima I., Somorjai G.A.* // Catal. Rev. 1979. V. 19. № 1. P. 105.
<https://doi.org/10.1080/03602457908065102>
16. *Tamm P.W., Schmidt L.D.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 11. P. 4775. <https://doi.org/10.1063/1.1674753>
17. *Nahm T.-U., Gomer R.* // Surf. Sci. 1997. V. 380. № 2–3. P. 434.
[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00040-X](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00040-X)
18. *Ajmalghan M., Piazza Z.A., Hodille E.A., Ferro Y.* // Nucl. Fusion. 2019. V. 59. № 10. P. 106022.
<https://doi.org/10.1088/1741-4326/ab33e7>
19. *Piazza Z.A., Ajmalghan M., Ferro Y., Kolasinski R.D.* // Acta Mater. 2018. V. 145. P. 388.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.12.029>
20. *Katz N., Furman I., Biham O., Pirronello V., Vidali G.* // Astrophys. J. 1999. V. 522. № 1. P. 305.
<https://doi.org/10.1086/307642>
21. *Gasparyan Y., Bulgadaryan D., Efimov N. et al.* // Fusion Eng. Des. 2021. V. 172. P. 112882.
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2021.112882>
22. *Wang S.C., Gomer R.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. № 8. P. 4193.
<https://doi.org/10.1063/1.449084>
23. *Kolasinski R.D., Hammond K.D., Whaley J.A., Buchenauer D.A., Wirth B.D.* // J. Nucl. Mater. 2015. V. 463. P. 1053.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.11.115>
24. *King D.A., Thomas G.* // Surf. Sci. 1980. V. 92. № 1. P. 201.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(80\)90254-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(80)90254-X)
25. *Richards P.M.* // J. Nucl. Mater. 1988. V. 152. № 2–3. P. 246.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(88\)90333-9](https://doi.org/10.1016/0022-3115(88)90333-9)

Analytical Estimation of the Atomic and Molecular Flux Ratio from the Tungsten Surface

V. V. Kulagin^{1, *}, A. Yu. Khomyakov¹, Yu. M. Gasparyan¹

¹National Research Nuclear University MEPHI, Moscow, 115409 Russia

*e-mail: vvkulagin@mephi.ru

One of the promising methods for monitoring the content of tritium in the walls of thermonuclear devices is the analysis of laser-induced desorption of the trapped gas. Uncertainty in the ratio of atomic and molecular fluxes during desorption measurements can introduce an additional error. The aim of the work was to estimate the atomic fraction in the desorption flux depending on surface conditions. The tungsten surface and the composition of the hydrogen flux were analyzed. An analytical expression was obtained that determined the atomic flux from the surface depending on the surface temperature and total flux during desorption. It was shown that at high hydrogen fluxes from the surface, which are characteristic of laser-induced desorption, a small fraction of atomic hydrogen could be expected.

Keywords: tungsten, hydrogen, desorption, laser radiation, controlled thermonuclear fusion, surface.