

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ФАКУЛЬТЕТ РАДІОФІЗИКИ, ЕЛЕКТРОНІКИ ТА КОМП'ЮТЕРНИХ СИСТЕМ

кафедра фізичної електроніки

До захисту допущено:

«На правах рукопису»

Завідувач кафедри _____ Анатолій ВЕКЛИЧ

«_19_» червня 2023 р.

БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА

на тему:

«ВІДНОВЛЮВАЛЬНІ ПРОЦЕСИ У ПЛАЗМОВО-РІДИННИХ СИСТЕМАХ З ОБЕРТОВИМ КОВЗНИМ РОЗРЯДОМ»

Виконала:

студентка 4-го курсу

денної форми навчання

спеціальності 105 – Прикладна фізика та наноматеріали

ОП «Прикладна фізика, наноелектроніка та комп'ютерні технології»

Матлах Наталія Вікторівна _____

Науковий керівник:

д.ф.-м.н., проф. Черняк Валерій Якович _____

Рецензент:

кан.ф.-м.н., с.н.с. Федорович Олег Антонович _____

Засвідчую, що у цій бакалаврській роботі
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань

Студент _____

Робота допущена до захисту в ЕК рішенням кафедри фізичної електроніки
від «15» червня 2023 р., протокол № 32.

Завідувач кафедри фізичної електроніки,

доктор фіз.-мат. наук, професор

Веклич Анатолій Миколайович _____

РЕФЕРАТ

Дипломна робота вміщує стор. 28, рис. 13.

ПЛАЗМА, СПЕКТРОСКОПІЯ, РОЗЧИН, ПЛАЗМОВО-РІДИННА СИСТЕМА, РОЗРЯД, ВІДНОВНИК, КОНВЕРСІЯ, ЕНЕРГЕТИЧНІ РІВНІ.

Робота присвячена дослідженню можливості конверсії високомолекулярних сполук, реалізація якої є досить складною традиційними хімічними методами, – зміна валентності елементів Fe^{++} , Ni^{++} , Mo^{+6} в неорганічних сполуках та органічних (бензотриазол ($C_6H_5N_3$), ферроцен ($C_{10}H_{10}Fe$)). Для дослідження було використано різні плазмово-рідинні системи: система з обертовим ковзним розрядом, який занурений у рідину та система з вторинним розрядом, що підтримується обертовим ковзним розрядом над рідиною.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
-------------	---

ГОЛОВНА ЧАСТИНА	5
1. Теоретичні відомості	5
1.1 Вплив плазми на високомолекулярні сполуки	5
1.2 Вольт-амперна характеристика	6
1.2.1 Означення	6
1.2.2 Методика побудови вольт-амперної характеристики на основі осцилограм	7
1.3 Енергетичні характеристики плазми	8
1.3.1 Спектри атомів та молекул	8
1.3.2 Обертальні, коливальні та електронні спектри	10
2. Практична частина	13
2.1 Робочі установки	13
2.1.1 Плазмово-рідинна система з обертовим ковзним розрядом, який занурений в рідину	13
2.1.2 Плазмово-рідинна система з вторинним розрядом, яка підтримується обертовим ковзним розрядом, який занурений в рідину	14
2.1.3 Плазмово-рідинна система з вторинним розрядом, яка підтримується обертовим ковзним розрядом над рідиною	15
2.2 Визначення вольт-амперних характеристик	16
2.3 Визначення енергетичних характеристик	18
2.3.1 Побудова симульованих спектрів для молекули гідроксилу (ОН), отримання калібрувальної кривої	19
2.3.2 Калібрувальні криві та рівняння для молекули азоту та атому кисню	21
2.4 Аналіз реальних спектрів	23
2.5 Робота з розчинами	26
ВИСНОВКИ	28
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	29

ВСТУП

Високомолекулярні сполуки є основою багатьох сучасних матеріалів і технологій. Втім, їхнє перетворення або конверсія через хімічні реакції є

складним завданням, оскільки вони володіють високою термічною стабільністю та складною молекулярною структурою. Ця робота зосереджена на дослідженні потенціалу плазмових технологій як можливого вирішення цієї проблеми, а також характеристик плазми, при яких буде це можливою.

У рамках цієї роботи, використовувались дві різні плазмово-рідинні системи для обробки розчинів високомолекулярних органічних та неорганічних сполук. Перша система використовує обертовий ковзний розряд, який занурюється безпосередньо в рідину, тоді як друга система використовує вторинний розряд, що підтримується обертним ковзним розрядом, розташованим над поверхнею рідини. Ці методи можуть дати нам змогу ефективно перетворити високомолекулярні сполуки на сполуки з меншою молекулярною масою, що можуть мати багато корисних застосувань.

Мета цієї роботи полягає в перевірці можливостей плазмових технологій для конверсії високомолекулярних сполук, а також в порівнянні ефективності двох використовуваних плазмово-рідинних систем.

Дослідження плазмових технологій в контексті конверсії високомолекулярних сполук є важливим, оскільки це може відкрити двері до нових технологій та методів, які можуть допомогти розв'язати проблеми пов'язані з обробкою цих складних матеріалів. Це також може збільшити наше розуміння фундаментальних процесів, які відбуваються під час взаємодії плазми з високомолекулярними сполуками.

Виходячи з цього, ця робота є важливою складовою нашого постійного дослідження можливостей плазмових технологій. На мою думку, отримані висновки допоможуть у формуванні основи для майбутніх досліджень і розробок в цій області.

ГОЛОВНА ЧАСТИНА

1. Теоретичні відомості

1.1 Вплив плазми на високомолекулярні сполуки

Однією з найцікавіших областей застосування плазмових технологій є обробка високомолекулярних сполук, включаючи зміну валентності, зміну кольору розчинів та утворення осаду. Валентність - це хімічна властивість, яка визначає кількість зв'язків, які атом може утворити з іншими атомами. У процесі плазмової обробки, енергія плазми може змінити електронну структуру атомів у сполуці, спричиняючи перехід електронів між енергетичними рівнями та відповідну зміну валентності.

У процесі плазмової обробки, енергія плазми може змінити електронну структуру атомів у сполуці. Це відбувається через процес енергетичної перестановки. При цьому енергія плазми додається до атомів сполуки, що може спричинити перехід електронів між різними енергетичними рівнями.

Коли електрон переходить з одного енергетичного рівня на інший, він віддає або поглинає енергію. Якщо електрон переходить на вищий енергетичний рівень, він поглинає енергію. Якщо він переходить на нижчий рівень, він віддає енергію. Такі переходи можуть змінювати валентність атома, оскільки валентність визначається числом електронів на зовнішньому енергетичному рівні.

Під час плазмової обробки, зміна валентності може викликати зміну кольору розчину, який визначається типами хімічних зв'язків у сполуці та енергією світла, яке вони поглинають. Також може відбутися утворення осаду. Причиною цього може бути реакція між сполуками у розчині, що призводить до утворення нових сполук, які не є розчинними та, отже, випадають у вигляді осаду.

1.2 Вольт-амперна характеристика

1.2.1 Означення

Вольт-амперна характеристика (ВАХ) є графічним представленням залежності струму, що протікає через електричний компонент, від прикладеної до нього напруги. Вона використовується для вивчення поведінки електронних пристроїв, наприклад, діодів, транзисторів, резисторів, ламп, сонячних елементів тощо.

ВАХ дає інформацію про робочі режими компонента, його опір, напругу насичення, пробивну напругу та інші важливі параметри. Це допомагає визначити, як компонент реагує на зміни напруги та контролювати його роботу.

Аналіз ВАХ є важливим при проектуванні, налагодженні та дослідженні електронних пристроїв і дозволяє встановити оптимальні умови їх функціонування.

Знання вольт-амперних характеристик (ВАХ) для системи має важливе значення з кількох причин:

1. Діагностика та налагодження: Аналіз ВАХ дозволяє виявляти аномалії та проблеми в системі. Зміни в ВАХ можуть вказувати на несправності або пошкодження компонентів, таких як діоди, транзистори, резистори тощо. ВАХ можуть служити діагностичним інструментом для виявлення причин несправностей і вирішення проблем.
2. Проектування та вибір компонентів: Знання ВАХ допомагає при виборі та проектуванні компонентів для системи. ВАХ відображає робочі характеристики компонентів, такі як напруга насичення, опір, пробійні напруги тощо. Це дозволяє вибрати оптимальні компоненти, які задовольняють вимоги системи і максимально використовують її потенціал.

3. Оптимізація роботи системи: Аналіз ВАХ дозволяє розуміти, як система поводить себе при зміні вхідних параметрів, наприклад, зміні напруги або струму. Це допомагає встановити оптимальні умови роботи системи і забезпечити її ефективність та стабільність.
4. Моделювання та прогнозування: ВАХ використовуються для створення математичних моделей електронних компонентів і систем. Ці моделі дозволяють прогнозувати поведінку системи при різних умовах, проводити симуляції та оптимізувати роботу системи без необхідності фізичного випробування.

1.2.2 Методика побудови вольт-амперної характеристики на основі осцилограм

Початковим кроком є збір осцилограм, що включає записи струму та напруги відносно часу. Це може бути зроблено за допомогою спеціальних пристроїв, таких як осцилограф або логічний аналізатор. Осцилограми можуть бути зібрані під час експериментів або в режимі реального часу.

Після збору осцилограм, необхідно провести попередню обробку даних. Це включає фільтрацію сигналу для видалення шуму, нежаданих перешкод або артефактів. Також можуть бути застосовані методи калібрування або поправок для забезпечення точності даних.

Якщо струм та напруга були збережені як окремі канали, потрібно забезпечити синхронізацію часу між ними. Це може включати використання спеціальних сигналів синхронізації або використання алгоритмів корекції часу для точного вирівнювання.

Деякі осцилограми можуть містити паразитні ефекти, такі як шуми, інтерференція або ефекти взаємодії з навколишнім середовищем. Вони можуть впливати на точність даних та вимагати спеціальних методів видалення або компенсації цих ефектів, тому є потреба для “очищення” сигналу.

Після попередньої обробки даних можна розрахувати значення струму та напруги для кожного вимірювання. Це може бути зроблено шляхом взяття значень амплітуди сигналу або використання відповідних алгоритмів обробки сигналу.

Після отримання значень струму та напруги можна побудувати вольт-амперну характеристику на основі отриманих даних, а також проаналізувати отримані графіки залежностей. Аналіз ВАХ допомагає зрозуміти характеристики елемента або системи та здійснити необхідні корекції або оптимізації.

1.3 Енергетичні характеристики плазми

1.3.1 Спектри атомів та молекул

Коли електрон переходить з одного енергетичного рівня на інший, відбувається поглинання (при переході на вищий рівень) або випромінювання (при переході на нижчий рівень) кванта світла певної енергії.

Для збудження атома і переходу електрона на більш високий рівень необхідно забезпечити йому енергію, рівну потенціалу збудження. Величина потенціалу збудження залежить від рівня, на який переходить електрон - більший рівень - більший потенціал збудження.

Атоми перебувають у збудженому стані дуже короткий час. Вони швидко випромінюють надмірну енергію та повертаються у незбуджений стан. Цей процес відбувається шляхом переходу атома безпосередньо на нульовий рівень, або шляхом поступового переходу з одного рівня на інший, нижчий рівень. За такого переходу атом випромінює фотон (квант світла) з енергією, що відповідає різниці енергій між початковим і кінцевим рівнями.

Спектр атома складається з окремих спектральних ліній, що виникають під час переходів між рівнями. Кожна спектральна лінія відповідає певному переходу та має певну довжину хвилі або енергію. Найінтенсивніші

спектральні лінії відповідають переходам з найменших рівнів, оскільки такі переходи відбуваються легше.

У спектрі атома також можуть бути смуги або ділянки з великою кількістю спектральних ліній. Смуга виникає, коли в діапазоні, що розглядається, спостерігається безліч переходів між рівнями з близькими енергетичними різницями.

Молекулярні спектри становлять складну структуру, порівняно з атомами. Структура молекул повністю визначає їх енергетичні рівні, так само як і у випадку окремих атомів. Вивчення структури різних класів молекул проводиться відповідно до відповідних галузей неорганічної, органічної, аналітичної та фізичної хімії, і отримані знання мають важливе значення для розуміння молекулярних спектрів.

Молекули, так само як і окремі атоми, мають набір електронних рівнів. Ці рівні пов'язані з переходом зовнішніх електронів, розташованих на віддалених орбітах від ядра, при збудженні атомів. За своєю природою вони подібні до енергетичних рівнів атомів.

При утворенні молекул певні електрони атомів взаємодіють з сусідніми атомами, що призводить до утворення хімічних зв'язків. У зв'язаних електронах з'являються нові енергетичні рівні. Атоми в молекулі можуть коливатися навколо положення рівноваги, а також здійснювати обертання навколо своєї осі, схоже на обертання веретена. Усі ці рухи є періодичними і призводять до виникнення, крім електронних, також коливальних і обертальних енергетичних рівнів.

Отримати "чисто" коливальні спектри є неможливим, оскільки при збудженні коливальних рівнів одночасно змінюється швидкість обертання молекули. Тому на практиці спостерігаємо коливально-обертальні спектри, коли енергія збудження достатня для викликання коливань молекул.

Також практично неможливо отримати "чисто" електронні спектри. При електронних переходах одночасно змінюються коливальний і обертальний стани молекули. Тому електронні переходи супроводжуються коливальними і обертальними спектрами.

1.3.2 Обертальні, коливальні та електронні спектри

Обертальні спектри вивчають обертання молекул навколо осі, що проходить через центр мас.

Згідно з правилами вибору обертальних переходів, дозволені лише ті переходи на сусідній рівень. Різниця енергії між обертальними рівнями дуже мала, тому навіть за кімнатної температури кінетична енергія молекул при їх зіткненнях вже достатня для збудження обертальних рівнів. В результаті мимовільний перехід молекули на нижчий обертальний рівень з випромінюванням кванта світла відбувається дуже рідко, і обертальні спектри випромінювання вдається отримати лише за спеціальних умов.

Для несиметричних молекул обертання навколо осей, що проходять через центр мас, призводить до появи різних систем рівнів. Обертальні спектри таких молекул складніші, ніж для симетричних.

Істотним обмеженням вивчення обертальних спектрів є те, що в рідинах, а тим більше в твердих тілах, обертання молекул через взаємодію між молекулами повністю пригнічене або обертальні рівні значно зміщені, що не дозволяє отримати чіткі спектри. Таким чином, обертальні спектри для їх вивчення можна отримувати тільки речовини, що знаходяться в газоподібному стані. Однак перевести більшість досліджуваних речовин у газоподібний стан без їх руйнування є серйозною проблемою, яка обмежує використання обертальних спектрів для дослідження речовин. Слід зазначити, що в даний час з'явилися радіотехнічні методи отримання спектрів обертальних в мікрохвильовій області (радіоспектроскопія).

Коливальні спектри молекул демонструють, що коливальні рівні, пов'язані з різними значеннями коливального квантового числа ν , розташовані на приблизно рівній відстані один від одного. Це означає, що для переходу молекули з нульового (не збудженого) рівня на перший коливальний рівень, з першого на другий і так далі, необхідна приблизно однакова енергія.

Правило відбору коливальних переходів вимагає, щоб коливальне квантове число ν змінювалося лише до переходу на найближчий збуджений рівень. Хоча іноді це правило порушується і можуть відбуватися переходи, наприклад, з нульового рівня одразу на другий, третій або навіть більш високі рівні, інтенсивність відповідних смуг у коливальному спектрі поглинання дуже мала. Щоб отримати коливальні спектри випромінювання, необхідні спеціальні умови через їхню відносно низьку енергію збудження.

У двоатомних молекулах можливий лише один тип коливань, які називаються валентними коливаннями. Під час цих коливань змінюється відстань між атомами, які зв'язані ковалентними зв'язками, коли атомні орбіталі двох електронів об'єднуються, утворюючи загальну молекулярну орбіталь. При цьому обидва електрони, що перебувають на загальній орбіталі, одночасно належать обом атомам.

Коливання багатоатомних молекул значно складніші, ніж у двоатомних, оскільки кількість можливих типів коливань швидко зростає зі збільшенням числа атомів у молекулі.

Електронні спектри. У молекулах, як і в окремих атомах, зовнішні електрони можуть переходити на більш високі енергетичні рівні під час збудження. Однак молекулярні електронні спектри відрізняються від спектрів окремих атомів наступними особливостями:

- Оптично активні електрони в молекулах перебувають у стані, відмінному від стану в окремих атомах, оскільки вони взаємодіють з утвореними хімічними зв'язками.
- Хоча одному електронному стану відповідає група простих рівнів, різні коливальні і обертальні рівні призводять до розщеплення кожного електронного рівня, що ускладнює спектр.

Електронні спектри можуть бути отримані для речовин у будь-якому агрегатному стані. Електронні переходи відбуваються як при поглинанні, так і при випромінюванні квантів світла молекулою.

Позиція та інтенсивність поглинання світла в спектрі залишаються сталими лише при відсутності взаємодії. Хоча електронні спектри менш зручні для визначення певних груп атомів, їх інтенсивність зазвичай вища, ніж у коливальних спектрах. Багато практично важливих неорганічних і органічних сполук мають інтенсивні смуги поглинання (випромінювання) у зручних для аналізу ультрафіолетовій та видимій областях спектру.

Утворення хімічних зв'язків в молекулі зазвичай супроводжується зменшенням енергії збудженого стану, що призводить до поглинання світла більшої довжини хвилі. Цей зсув в довгохвильову область спектру називається батохромним ефектом. Також може відбуватися протилежний ефект - зсув спектру в короткохвильову область, що називається гіпохромним ефектом.

2. Практична частина

2.1 Робочі установки

2.1.1 Плазмово-рідинна система з обертовим ковзним розрядом, який занурений в рідину

Для проведення дослідів була використана плазмово-рідинна система з обертовим ковзним розрядом. Схема системи зображена на рисунку 2.1.1. Генератор плазми складався з центрального електрода (анода) та верхнього фланця (катода), розділені діелектричною камерою з отворами для тангенційної подачі робочого газу. Катод мав конусоподібну форму з отвором діаметром 3 мм у центрі. Відстань між катодом і анодом становила 1 мм, і між ними горів обертовий ковзний розряд. На катоді була розташована кварцова труба, в яку наливався розчин високомолекулярної сполуки. Полярність електродів у системі можна було змінювати. При налаштуванні анодом був центральний електрод, і реактор (частина, що контактувала з рідиною та фланцем) виступав катодом. Змінивши полярність, катод став центральним електродом, а реактор – анодом. [1]

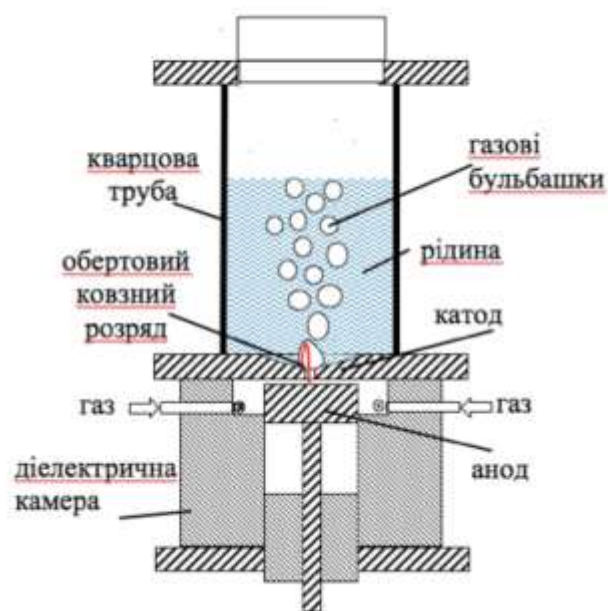


Рис. 2.1.1 Схема плазмово-рідинної системи з обертово-ковзним розрядом, який занурений в рідину

2.1.2 Плазмово-рідинна система з вторинним розрядом, яка підтримується обертовим ковзним розрядом, який занурений в рідину

Наступна установка, яка використовувалась є модифікацією попередньої плазмово-рідинної системи - в систему доданий вторинний розряд.

Установка, що використовує систему погрузного та вторинного розрядів, складається з наступних компонентів (рис. 2.1.2):

1. Високовольтний електрод первинного розряду, що забезпечує високу напругу.
2. Земляний електрод, який виконує роль опорного електрода.
3. Високовольтний електрод вторинного розряду, що забезпечує другорядний розряд.
4. Вхід газу, через який постачається газ до системи.
5. Кварцовий циліндр, який використовується для утворення контрольованого середовища.
6. Діелектрик, що відокремлює розряди та забезпечує електричну ізоляцію.
7. Вихід газу, через який газ покидає систему.
8. Оптичне волокно, яке використовується для передачі оптичного сигналу.
9. Спектрометр, який застосовується для аналізу спектральних характеристик плазми.
10. Персональний комп'ютер, який використовується для збору та обробки даних.
11. Кювета з шириною 1 см, в яку наливали дистильовану воду.

Ця установка дозволяє створювати та контролювати погрузний та вторинний розряди з використанням високовольтних електродів та оптичного волокна для з'єднання для аналізу спектральних властивостей плазми.

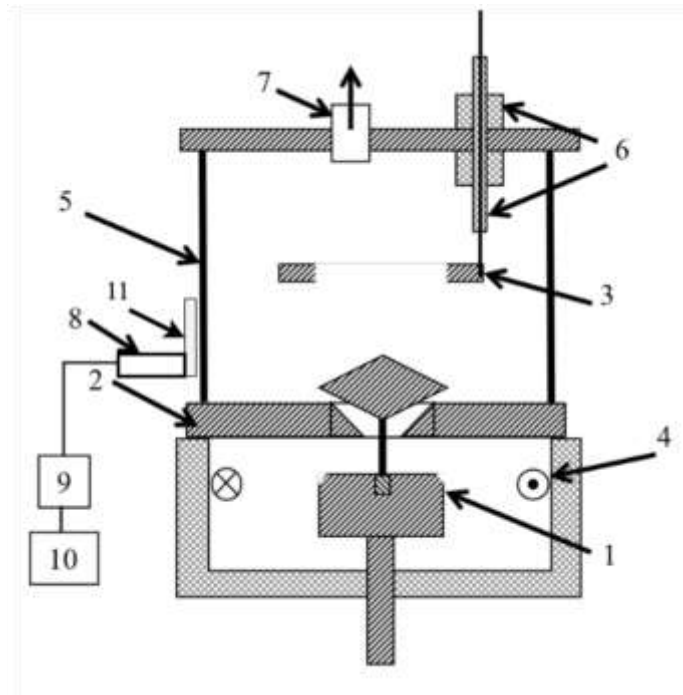


Рис. 2.1.2 Схема плазмово-рідинної системи з погрузним та вторинним розрядами

2.1.3 Плазмово-рідинна система з вторинним розрядом, яка підтримується обертовим ковзним розрядом над рідиною

На рис. 2.1.3 представлена схема експериментальної плазмово-рідинної системи з вторинним розрядом, який підтримується обертово-ковзним розрядом над рідиною.

Другорядний або несаморозвантажуваний розряд (NSSD) підтримується між поверхнею рідини та каналом саморозвантаження (SSD). У цій системі використовується обертовий ковзний розряд як SSD. Газ подається через два тангенціальних канали. Обертання SSD забезпечується обертанням газового потоку. Рідина знаходиться нижче RGD (рідинний герметик дисплею) у скляному судині. Електричний потенціал передається рідині через електрод у нижній судині. Розряди (SSD і NSSD) живляться двома незалежними джерелами постійного струму. Полярність джерел живлення показана на рис. 2.1.3. Обмеження максимального струму та стабілізація режиму розряду здійснюються за допомогою баластних резисторів.

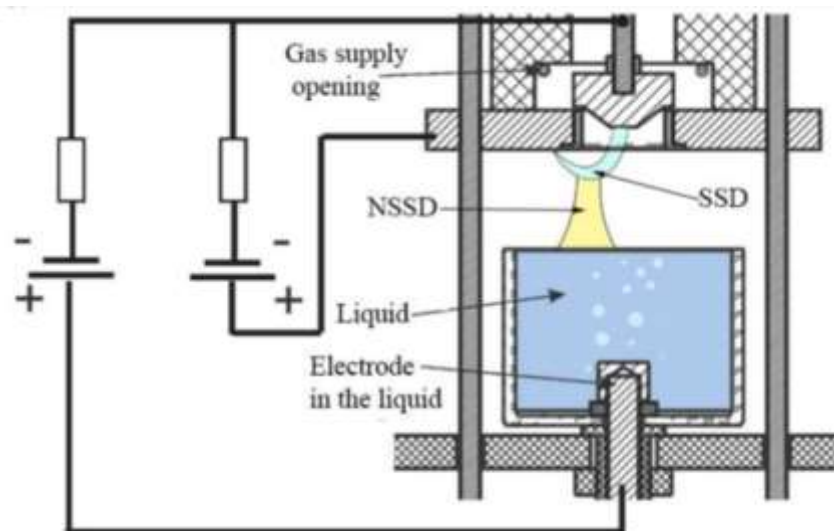


Рис. 2.1.3 Схема плазмово-рідинної системи з вторинним розрядом, який підтримується обертово-ковзним розрядом над рідиною

2.2 Визначення вольт-амперних характеристик

Для плазмово-рідинної системи з обертовим ковзним розрядом було проведено вимірювання та знято осцилограми напруги та струму.

У системі без рідини, відкритій (без кварцового циліндру), відстань між електродами становила 1 мм, а розмір отвору на верхньому (земляному) фланці був 3 мм. Вимірювання проводились на опорі 1 Ом, коефіцієнт подільовача напруги складав 480, а баластний опір - 37,7 кОм, струм, який протікав через систему змінювання від 40 мА до 120 мА з кроком 20 мА.

Систему спочатку запускали без рідини з потоками повітря швидкістю 5 л/хв та 7 л/хв, а потім підняли потоки до 7.5 л/хв та 10 л/хв і залили рідину в об'ємах 26 мл та 50 мл. Були отримані осцилограми струму (CH1) та напруги (CH2).

На рис. 2.2.1 показано типову осцилограму, яку вдалось отримати. Жовтим кольором зображена осцилограма напруги (CH2), синім - осцилограма струму (CH1). Візуально можна побачити, що на осцилограмі максимум напруги відповідає мінімуму струму.

На осцилограмах імпульси були поділені на дві ділянки - ділянку різкого підйому, позначена, як “ділянка 1” і ділянку спаду - “ділянка 2”. Для кожної такої ділянки значення були взяті посередині.

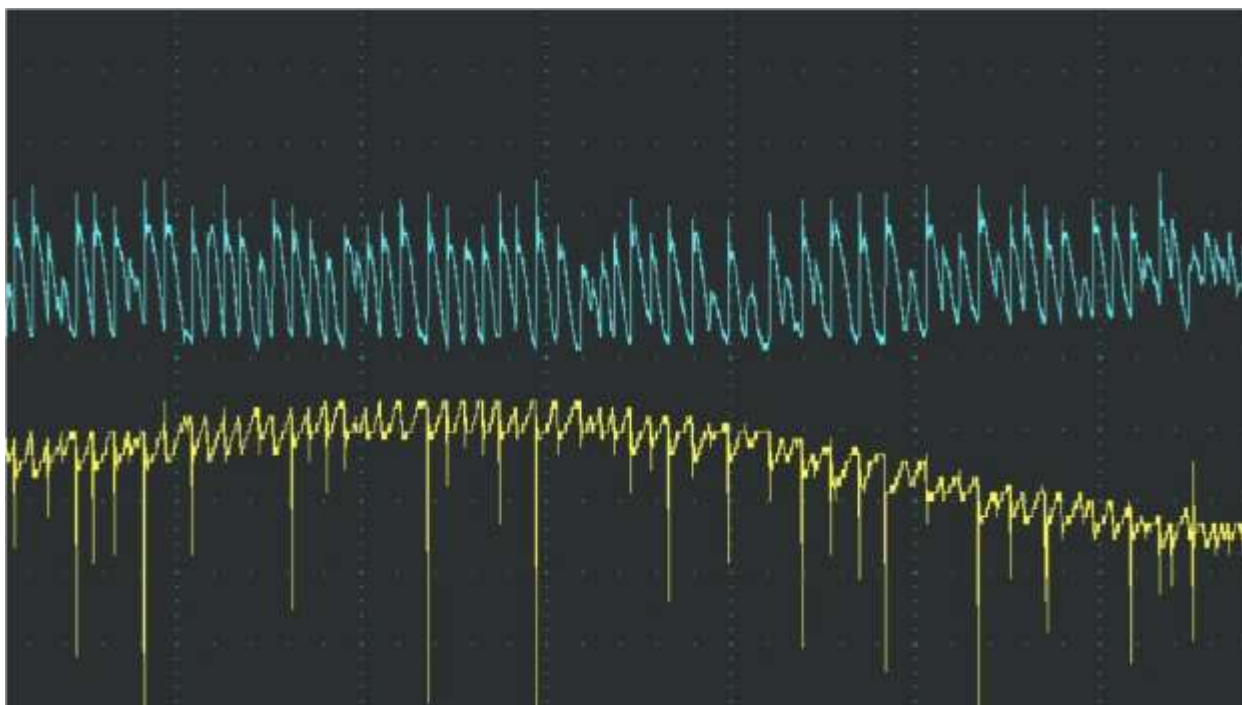


Рис. 2.2.1 Типова осцилограма

На рис. 2.2.2 приведений приклад однієї з отриманих вольт-амперних характеристик для знятих осцилограм.

Аналізуючи отримані вольт-амперні характеристики (ВАХ), бачимо, що зі збільшенням потоку газу в системі спостерігається зростання напруги. Після заливання води в реактор, напруга лише незначно зменшується, але в цілому залишається такою самою (зменшується приблизно на 0,5 кВ). Також, якщо подивитись на різницю між ВАХ системи з 26 мл в реакторі та 50 мл в реакторі, то варто відмітити, що кількість рідини не виявила значного впливу на ВАХ - напруга збільшилась приблизно на 0,1 кВ.

$G = 10$ л/хв, 50мл води в системі

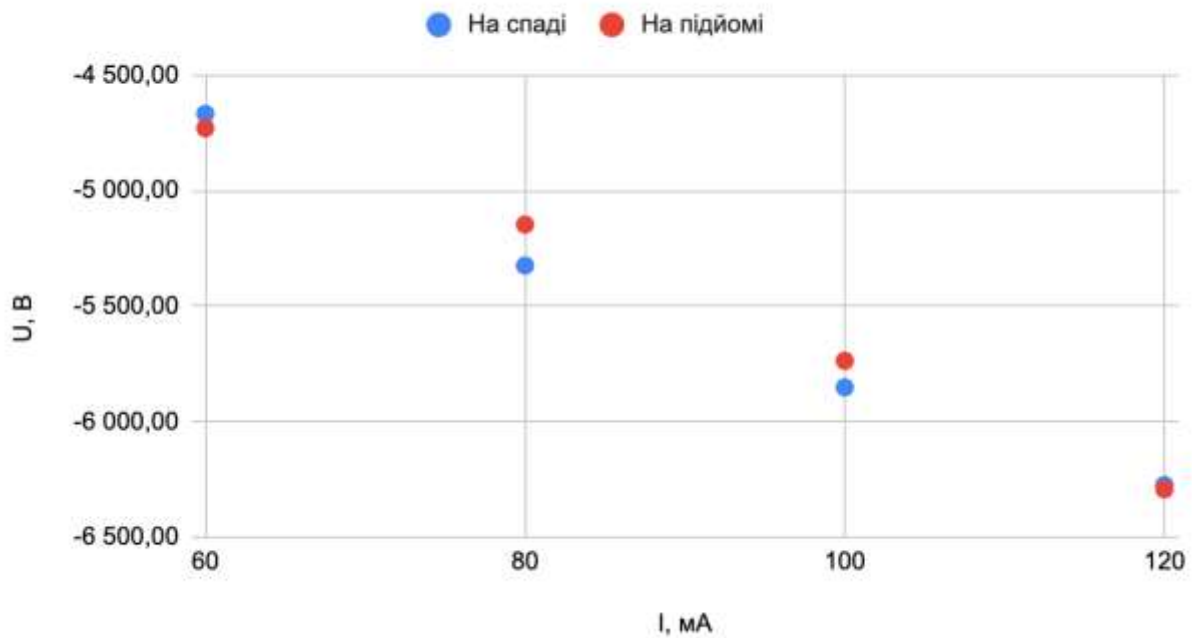


Рис. 2.2.2 Вольт-амперна характеристика для системи ($G = 10$ л/хв, в реактор залито 50 мл води)

2.3 Визначення енергетичних характеристик

Для визначення енергетичних характеристик плазмово-рідинної системи з обертовим ковзним та вторинний розрядами було використано метод спектрального калібрування, а саме визначення температури заселення обертальних рівнів для молекули гідроксилу (ОН) та молекули азоту (N_2), а також температуру заселення електронних рівнів для атому кисню (О) за допомогою аналізу реальних спектрів, використовуючи калібрувальну криву.

Далі буде описано алгоритм отримання симульованих спектрів та калібрувальної кривої для молекули/атома на прикладі молекули гідроксилу (ОН).

2.3.1 Побудова симульованих спектрів для молекули гідроксилу (ОН), отримання калібрувальної кривої

Для побудови симульованих спектрів використовувався програмний пакет “Specair”, який надає зручний інтерфейс, можливість обирати рівень переходу, встановлювати температури енергетичних рівнів молекули та інше.

Симуляція спектрів для гідроксилу проводилась для енергетичного переходу з вищого рівня збудження А на перший (основний) рівень збудження Х.

Температура заселення електронних рівнів ρ_{\square} була сталою - 10000К. Натомість коливальна температура ρ_{\square} змінювалась в діапазоні від 1000К до 10000К. Для кожної такої коливальної температури будувався спектр, в якого температура заселення обертальних рівнів ρ_{\square} змінювалась в діапазоні від 500К до значення ρ_{\square} . Поступальна температура була рівною температурі заселення обертальних рівнів $\rho_{\square\square} = \rho_{\square}$. Нормування спектра відбувалось по максимальному піку ($\lambda_0 \approx 308,9 \text{ нм}$).

Сpektри побудовані в діапазоні довжин хвиль 200-450 нм.

На рис. 2.3.1 представлений типовий спектр випромінювання для молекули ОН. На ньому можна побачити два явні піки випромінювання для гідроксилу - $\lambda_0 \approx 308,9 \text{ нм}$ та $\lambda_1 \approx 306,7 \text{ нм}$ - вони і будуть характерними піками випромінювання для молекули на реальних спектрах.

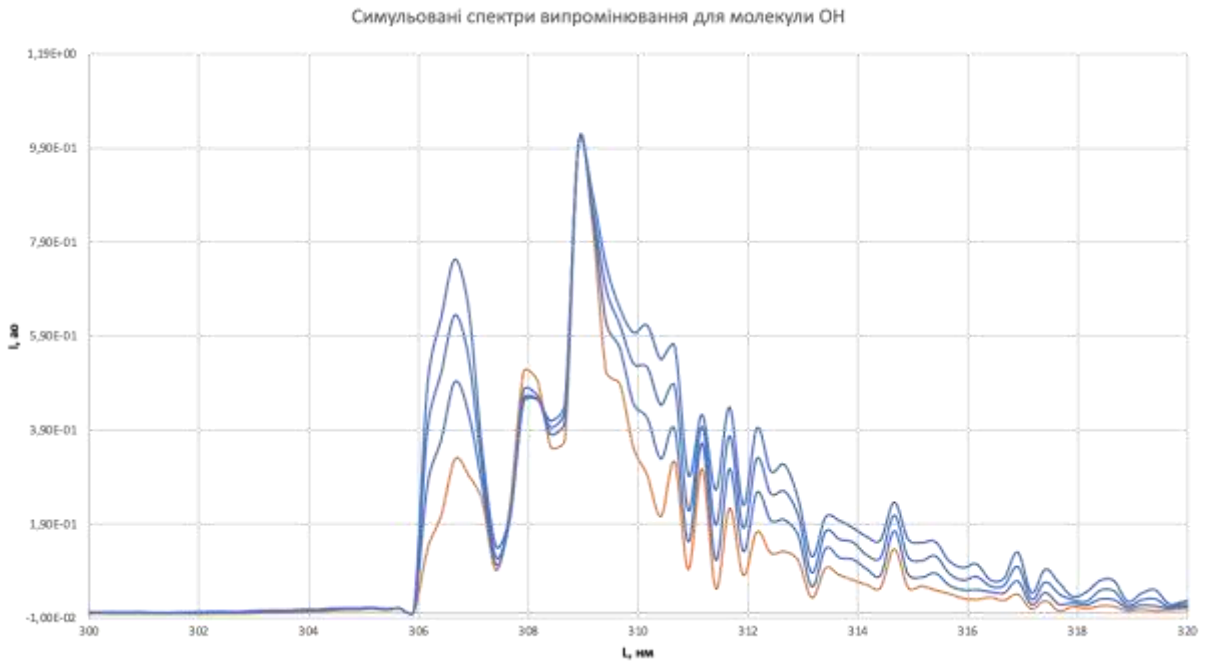


Рис. 2.3.1 Спектр випромінювання для молекули ОН при $\lambda_{\square} = 2500 \square$

Щоб побудувати калібрувальну криву та калібрувальне рівняння для отримання температур з реальних спектрів, потрібно знайти відношення λ_{\square} до λ_0 , де λ_0 - це значення по осі ОХ для піку на довжині хвилі $\lambda_0 \approx 308,9 \text{ нм}$, а λ_{\square} - значення по осі ОХ для піку на довжині хвилі $\lambda_1 \approx 306,7 \text{ нм}$. Наступний крок - побудова графіка залежності $\lambda_{\square}(\lambda_{\square}/\lambda_0)$.

На рис. 2.3.2 зображено отриману калібрувальну криву для температури заселення обертальних рівнів λ_{\square} . На графіку представлено лише дві типові залежності при $\lambda_{\square} = 2500 \text{ К}$ та $\lambda_{\square} = 10000 \text{ К}$. Можна побачити, що точки цих двох прямих майже збігаються.

Для отримання калібрувального рівняння було виведено поліноміальну апроксимацію для цих двох залежностей.

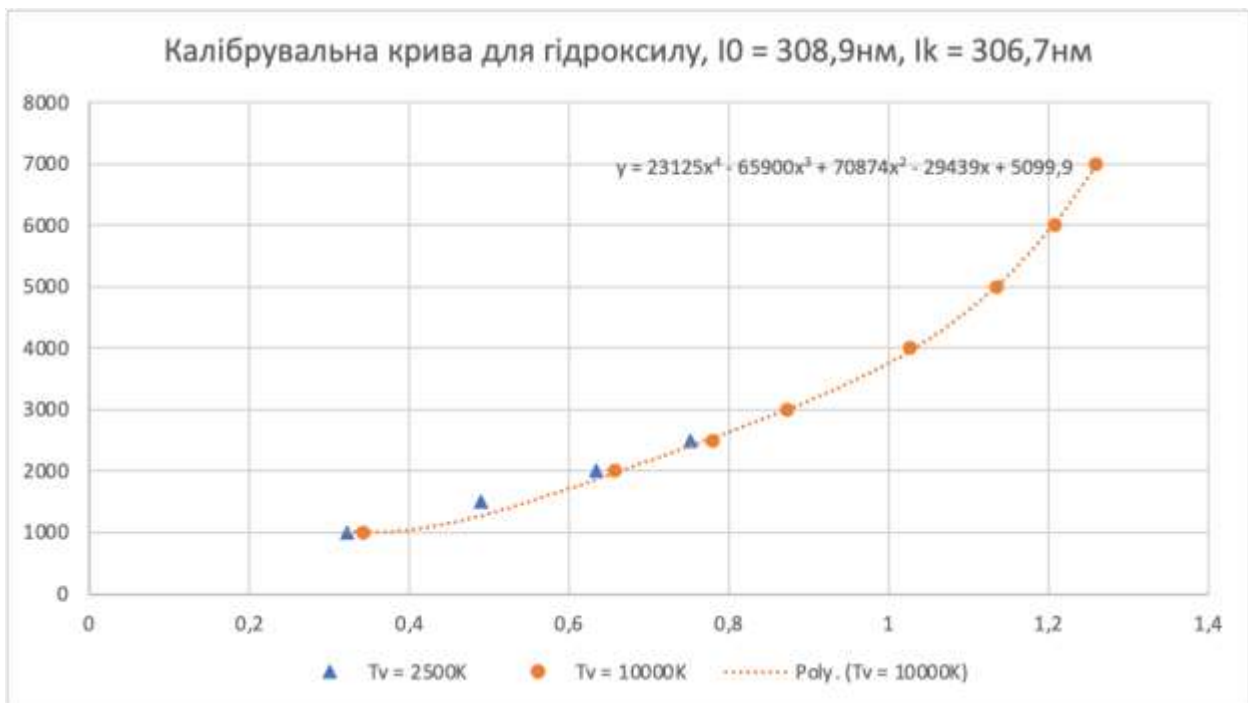


Рис. 2.3.2 Калібрувальна крива для молекули гідроксилу

2.3.2 Калібрувальні криві та рівняння для молекули азоту та атому кисню

Користуючись вище описаним алгоритмом, було отримано калібрувальну криву для молекули азоту та атому кисню.

Молекула азоту має характерний пік на довжині хвилі $\lambda_0 \approx 337\text{ нм}$ (довжина хвилі на яку було здійснено нормування). Другий пік брався на довжині хвилі, зміщеним від основного рівно на 1 нм, отже, щоб побудувати калібрувальну криву та калібрувальне рівняння для отримання температур з реальних спектрів, потрібно знайти відношення λ_{λ} до λ_0 , де λ_0 - це значення по осі ОХ для піку на довжині хвилі $\lambda_0 \approx 337\text{ нм}$, а λ_{λ} - значення по осі ОХ для піку на довжині хвилі $\lambda_1 \approx 336\text{ нм}$.

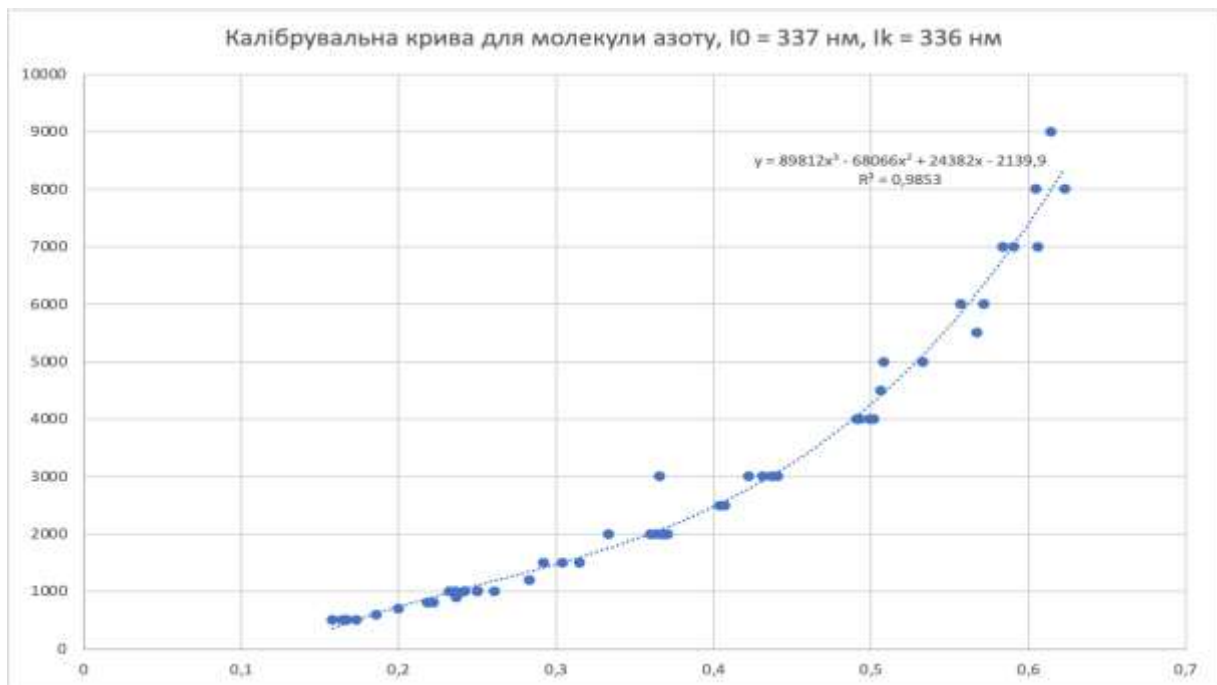


Рис. 2.3.3 Калібрувальна крива для молекули азоту

Атом азоту має складнішу картину - він має характерні піки в трьох місцях - на довжині хвилі $\lambda_0 \approx 777,3 \text{ нм}$, $\lambda_1 \approx 844,6 \text{ нм}$, $\lambda_2 \approx 926,6 \text{ нм}$. На практиці ці характерні піки мають бути зміщені приблизно на 1 нм. Таким чином, було отримано дві калібрувальні криві - $\Gamma_{\lambda}^*(\lambda_1/\lambda_0)$ і $\Gamma_{\lambda}^*(\lambda_2/\lambda_0)$.

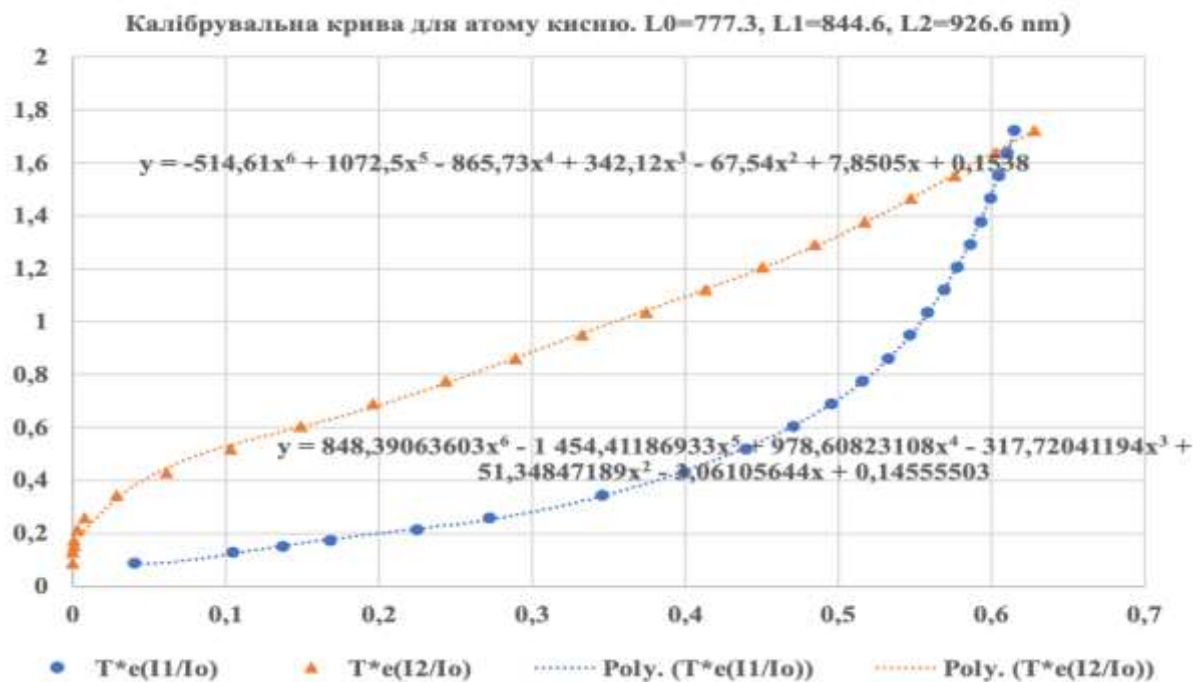


Рис. 2.3.3 Калібрувальна крива для атому кисню

2.4 Аналіз реальних спектрів

Реальні спектри були отримані на експериментальній установці з плазмово-рідинною системою з обертовим ковзним та вторинним розрядом.

Для порівняння результатів експерименту було розглянуто три випадки - кювета та реактор без води, тільки кювета з водою, кювета та реактор з водою. Такі випадки розглядались для того, аби переконатись, що вода не поглинає випромінювання досліджуваних молекул та атома.

Спектри знімались за допомогою оптоволокна та спектрометра, які були під'єднані до системи. Загалом отримали 10 реальних спектрів.

Молекула гідроксилу. Для молекули ОН вдалось зафіксувати явні піки випромінювання, коли вода була і в кюветі, і в реакторі (рис. 2.4.1). При першому випадку система мала такі параметри - відстань від верхнього фланцю $h = 5 \text{ мм}$, відстань між катодом і анодом $\square_{\square} = 1 \text{ мм}$, потік $\square = 10 \text{ л/хв}$, напруга первинного розряду $\square_{\square} = 1 \text{ кВ}$, сила струму первинного розряду $\square_{\square} = 100 \text{ мА}$, витримка становила 30000 мс, при цьому в кювету залито воду та в реактор залито 100 мл води. В цьому випадку температура заселення обертальних рівнів $\square_{\square} = 3200 \text{ К}$.

В другому випадку був включений вторинний розряд. Система мала ті самі параметри, але додатково напруга вторинного розряду $\square_{\square} = 1,1 \text{ кВ}$, а сила струму вторинного розряду $\square_{\square} = 50 \text{ мА}$. В цьому випадку температура заселення обертальних рівнів $\square_{\square} = 3700 \text{ К}$.

Отже, температура молекули ОН в системі становила близько 3000-4000 К.



Рис. 2.4.1 Таблиці з результатами для молекули ОН

Молекула азоту. Азот для цієї системи також мав випромінювання тільки, коли було залито воду і в кювету, і в реактор (рис. 2.4.2). При цьому параметри були наступними - відстань від верхнього фланцю $h = 5$ мм, відстань між катодом і анодом $\square_{\square} = 1$ мм, потік $\square = 10$ л/хв, напруга первинного розряду $\square_{\square} = 1$ кВ, сила струму первинного розряду $\square_{\square} = 100$ мА, витримка становила 30000 мс. Визначена температура заселення обертальних рівнів приблизно дорівнює $\square_{\square} = 7100$ К.

При включенні вторинного розряду напруга вторинного розряду $\square_{\square} = 1,1$ кВ, а сила струму вторинного розряду $\square_{\square} = 50$ мА, температура заселення обертальних рівнів дорівнює $\square_{\square} = 7800$ К.

Отже, температура молекули N_2 в системі становила близько 7000-8000К.



Рис. 2.4.2 Таблиці з результатами для молекули N₂

Атом кисню. При визначенні температури заселення електронних рівнів, було виявлено, що пік на довжині хвилі $\lambda_2 \approx 926,6$ нм, виявився дуже зашумленим, тому для нього обробка не проводилась.

Випромінювання для атому кисню було зафіксоване на всіх знятих реальних спектрах. На рис. 2.4.3 наведений приклад одного з результатів. Кінетичну температура електронів для атому кисню T_e^* вдалось отримати в межах 6000-7000К.



Рис. 2.4.3 Таблиця з результатами для атома кисню O

2.5 Робота з розчинами

В якості досліджуваних речовин використовувались кристалічні неорганічні речовини, які розчинялися у дистильованій воді, таким чином були отримані розчини *молібдату амонія* ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$), *хлориду нікеля* (NiCl_2), *хлориду кобальта* (CoCl_2), *нітриду бора* (BN), *нітриду титану* (TiN), *дисульфиду вольфраму* (WS_2).

Органічні речовини (*бензотриазол* ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), та *ферроцен* ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$)) розчинялися у етанолі (96%).

Розчини спершу оброблялись в плазмово-рідинній системі з обертовим ковзним розрядом, який занурений в рідину.

В результаті обробки отриманих розчинів системою з погрузним розрядом, за візуальними спостереженнями можна зробити такі висновки:

1. Розчин молібдату амонію змінив свій колір з прозорого на синій, з утворенням осаду синього кольору, це свідчить про відновлення йонів Молібдену (Mo).
2. Розчин хлориду нікеля змінив колір із світлозеленого на бурий, з утворенням осаду, що свідчить про реакцію гідролізу у системі.
3. Розчин хлориду кобальта залишився початкового кольору, без утворення осаду, тобто реакцій відновлення чи гідролізу не зафіксовано.
4. Спиртові розчини органічних сполук в результаті плазмохімічного синтезу свого кольору не міняли, їх склад досліджувався за допомогою ЯМР.

В результаті плазмохімічного синтезу в системі азот, вода та молібдат амонію було зафіксовано утворення молібденової сині. Це свідчить про утворення відновника в реакційній суміші (атомарного водню) та відновлення йонів Молібдену (VI) до ступенів окиснення (IV-V).

Аналіз реакційних сумішей ферроцену на бензотриазолу проводився за допомогою ядерного-магнітного резонансу на приладі Bruker-400 на ядрах ^1H . Хімічний склад бензотриазолу не змінився, продуктів відновлення не зафіксовано.

Для ферроцену було зафіксовано деструкцію та відновлення циклопентадієнільних лігандів до аліфатичних вуглеводнів, про що свідчить поява сигналів у ^1H ЯМР спектрі при 0,8-1,3 м.д. (рис. 2.5.1).

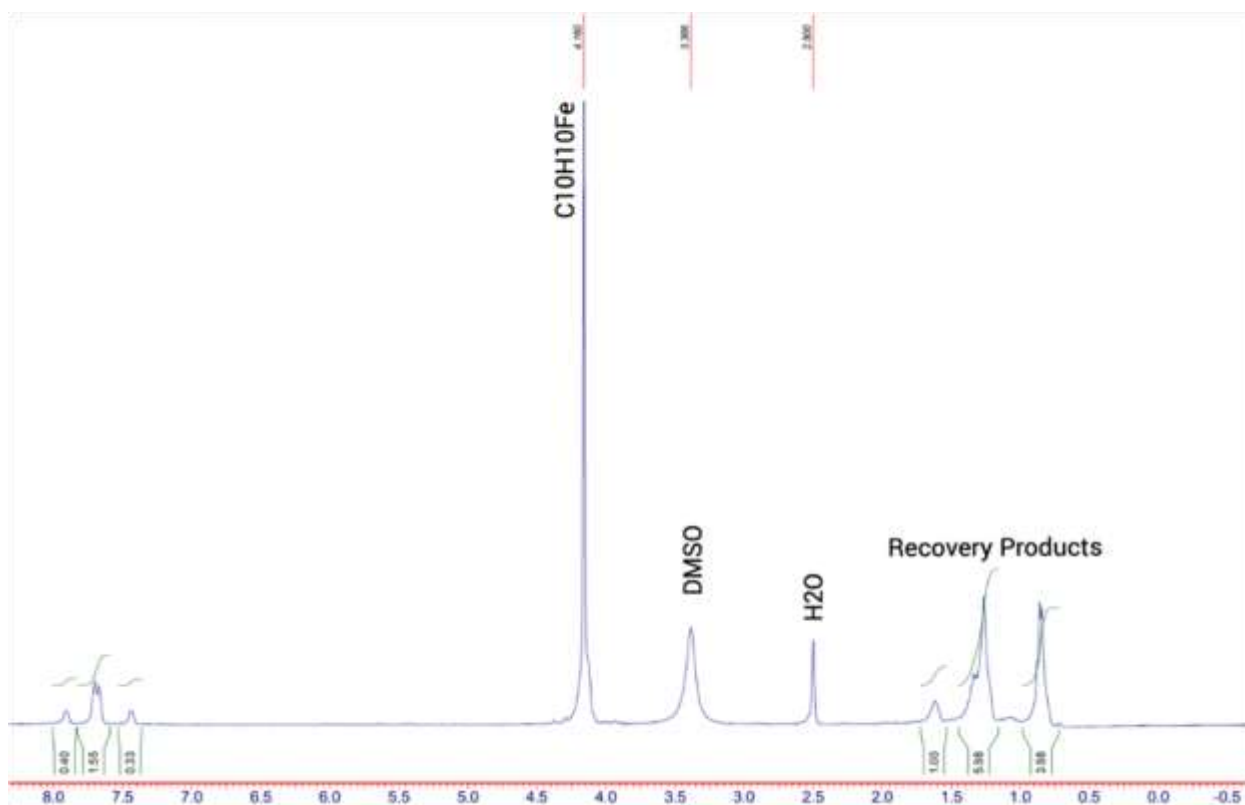


Рис. 2.5.1 ЯМР спектр ферроцену та продуктів його відновлення

Обробка розчинів на плазмово-рідинній системі з вторинним розрядом, що підтримується обертовим ковзним розрядом над рідиною результатів не показала.

ВИСНОВКИ

В даній роботі проводилось дослідження можливості конверсії високомолекулярних сполук за допомогою їх обробки за допомогою плазмово-рідинних систем.

В результаті дослідження вдалось отримати відновлення в декількох розчинах за допомогою плазмово-рідинної системи з обертовим ковзним розрядом, який занурений в рідину.

Були побудовані вольт-амперні характеристики для плазмово-рідинної системи з обертовим ковзним розрядом, зануреним в рідину. Досліджено залежність ВАХ від інтенсивності потоку газу, наявності та кількості рідини в реакторі.

Також були визначені температури заселення коливальних рівнів для молекули гідроксилу ОН та молекули азоту N_2 , а також температуру заселення електронних рівнів атому кисню О. Ці розрахунки температур та калібрувальні криві можна буде використовувати в нових дослідженнях.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. V.V. Iukhymenko, V.Ya. Chernyak, D.K. Hamazin, D.S. Levko, V.A. Bortyshevsky, R.V. Korzh, "Rotating gliding discharge submerged in liquid," Problems of Atomic Science and Technology. Series: Plasma Physics, № 1 (23), pp. 136-139, 2017.
2. D.K. Hamazin, V.V. Iukhymenko, V.Y. Chernyak, O.V. Prysiazhna, E.V. Martysh, V.A. Bortyshevsky, R.V. Korzh, "Properties of secondary discharge in plasma-liquid system based on rotating gliding discharge," Problems of Atomic Science and Technology. Series: Plasma Physics, № 1 (23), pp. 167-170, 2017.