

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ТРЕТЬЯКОВ ДАНИІЛ ДМИТРОВИЧ

УДК 533.9

ДИСЕРТАЦІЯ

Активований газорозрядною плазмою синтез оптично активних матеріалів

Спеціальність 105 – Прикладна фізика та наноматеріали

Галузь знань 10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____ Третьяков Д.Д.

Науковий керівник: Черняк В. Я., професор, доктор фізико - математичних наук

Київ - 2025

АНОТАЦІЯ

Третьяков Д.Д. Активований газорозрядною плазмою синтез оптично активних матеріалів - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали». - Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2025.

Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел.

У вступі висвітлено актуальність обраної теми дослідження та сформульовано *мету дисертаційної роботи* - експериментальне вивчення впливу нерівноважної плазми на хімічний синтез органічних речовин у системах, де нерівноважність забезпечується як наявністю обертового ковзного розряду, так і газодинамікою, а також наявністю вторинного несамотійного розряду та межі поділу плазма-рідина. *Об'єкт дослідження* - нерівноважна плазма обертового ковзного розряду та плазма вторинного несамотійного розряду, що підтримується обертовим ковзним розрядом, продукти плазмової активації хімічних речовин. *Предметом дослідження* є фізико-хімічні процеси утворення та реформування органічних та неорганічних речовин як в плазмі обертового ковзного та вторинного розрядів, так і на межі плазма-рідина у плазмово-рідинній системі. А також параметри самої плазми та її властивості.

Перший розділ містить літературний огляд, у ньому розглянуті принципові відмінності активованого нерівноважною плазмою синтезу від класичного хімічного синтезу, приклади впливу нерівноважних систем на продукти реакцій, розглянуто особливості оптично активних молекул та їх просторової структури, відомі хімічні методи отримання ізомерів, відомі методи синтезу, що використовують нерівноважні умови. Окрема увага приділена фізичним аспектам цих методів.

Другий розділ містить опис методик вимірювання, що використовувалися в роботі, зокрема методики спектральних досліджень температури заселення збуджених станів та кута повороту площини поляризації світла.

Третій розділ містить опис використаних експериментальних установок, а саме установки для дослідження обертового ковзного розряду, вторинного розряду що підтримується обертовим ковзним розрядом, та їх варіанти з зануреними у рідину електродами. Також описує проведену роботу по оптимізації потоків газу в реакторі, в ньому представленні результати симуляції та покращені конструкції реакторів. Крім того описує запатентовану покращену систему живлення для систем з обертовим ковзним розрядом та вторинним розрядом що підтримується обертовим ковзним розрядом.

Четвертий розділ містить опис результатів експериментальних досліджень обробки розчинів оптично неактивних речовин отриманих на системі з обертовим ковзним розрядом зануреним у рідину. Також розділ описує результати вимірів параметрів плазми у досліджуваних установках. Виміряні параметри обертового ковзного розряду, вторинного розряду, що підтримується обертовим ковзним розрядом, та параметри їх варіантів з зануреними у рідину електродами. Окрім цього, була досліджена залежність параметрів плазми від потоку газу. Також розділ описує дослідження впливу обертового ковзного розряду на металоорганічні молекули. А також розглянуті результати обробки оптично активних речовин та виміри їх оптичної активності та спектрів поглинання і комбінаційного розсіяння.

П'ятий розділ містить опис запропонованого механізму утворення оптично активних ізомерів з не оптично активних вихідних, детально розглядаються можливі процеси взаємодії радикалів та молекул, описується їх характер руху у системі та його вплив на протікання процесів у системі.

Вперше в динамічній плазмово-рідинній системі виявлено можливість порушення хімічного правила, що справджується для типових умов хімічного

синтезу: якщо вихідні речовини не є хіральною, то хіральні продукти їх реакції утворюють рацемічну суміш.

Вперше виявлено ефект суттєвого впливу плазмової активації у плазмово-рідинній системі з обертовим ковзним розрядом на оптичну активність водних та спиртових розчинів ряду цукрів (глюкози, фруктози і цукрози) та органічних кислот (L-проліну і винної кислоти) з залежністю, у випадку цукрів, від напрямку обертання газового потоку в системі.

Вперше запропонована якісна кінетична модель активованого плазмою синтезу оптично активних речовин з оптично неактивних реагентів в нерівноважній плазмово-рідинній системі з ковзним розрядом в обертовому газовому потоці.

Ключові слова – Плазма, газовий розряд, рівноважна плазма, нерівноважна плазма, плазмохімія, синтез оптично активних речовин, експеримент, комп'ютерна симуляція.

SUMMARY

Tretiakov D.D. Gas-discharge plasma activated synthesis of optically active materials - Qualifying scientific work on the rights of a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 105 «Applied Physics and Nanomaterials». - Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 2025.

The dissertation consists of an introduction, five chapters, conclusions and a list of references.

The introduction highlights the relevance of the chosen research topic and formulates the purpose of the dissertation - an experimental study of the effect of nonequilibrium plasma on the chemical synthesis of organic substances in systems where nonequilibrium is provided by both the presence of a rotating gliding discharge and gas flow dynamics, as well as the presence of a secondary non-self-sustained discharge and a plasma-liquid boundary. The object of study is non-equilibrium plasma of a rotating sliding discharge and plasma of a secondary non-self-sustained discharge supported by a rotating sliding discharge, products of plasma activation of chemical substances. The subject of the study is the physicochemical processes of formation and reforming of organic and inorganic substances both in the plasma of rotating gliding and secondary discharges and at the plasma-liquid boundary in a plasma-liquid system. Also the parameters of the plasma itself and its properties was studied.

The object of study is non-equilibrium plasma of a rotating sliding discharge and plasma of a secondary non-self-sustained discharge supported by a rotating sliding discharge, products of plasma activation of chemicals. Special attention is paid to the physical aspects of these methods.

The second section describes the measurement techniques used in the work, in particular, the methods of spectral studies of the excited state population temperature and the angle of rotation of the light polarization plane.

The third section describes the experimental setups used, namely, the setups for studying the rotating gliding discharge, the secondary discharge supported by the rotating gliding discharge, and their variants with electrodes immersed in liquid. It also describes the work done to optimize gas flows in the reactor, and presents simulation results and improved reactor designs. It also describes a patented improved power system for rotating gliding discharge and secondary discharge supported by rotating gliding discharge.

The fourth section describes the results of experimental studies of the treatment of solutions of optically inactive substances obtained on a system with a rotating gliding discharge immersed in a liquid. The section also describes the results of measurements of plasma parameters in the studied installations. The parameters of the rotating gliding discharge, the secondary discharge supported by the rotating gliding discharge, and the parameters of their variants with electrodes immersed in liquid were measured. The dependence of plasma parameters on gas flow is also investigated. The chapter also describes the study of the effect of rotating gliding discharge on organometallic molecules. The chapter also contains the results of processing optically active substances and measurements of their optical activity and absorption and Raman spectra.

The fifth section describes the proposed mechanism of formation of optically active isomers from non-optically active starting materials, discusses in detail the possible processes of interaction between radicals and molecules, and describes the nature of motion in the system and its influence on the processes in the system.

For the first time in a dynamic plasma-liquid system, the possibility of violating the chemical rule that holds for typical conditions of chemical synthesis was revealed: if the starting substances are not chiral, then the chiral products of their reaction will form a racemic mixture.

The effect of significant influence of plasma activation in a plasma-liquid system with a rotating gliding discharge on the optical activity of aqueous and alcoholic solutions of a number of sugars (glucose, fructose and sucrose) and organic acids (L-proline and

tartaric acid) with dependence, in the case of sugars, on the direction of rotation of the gas flow was first revealed.

For the first time, a qualitative kinetic model of plasma-activated synthesis of optically active substances from optically inactive reagents in a nonequilibrium plasma-liquid system with a gliding discharge in a rotating gas flow has been proposed.

Key words - Plasma, gas discharge, equilibrium plasma, non-equilibrium plasma, plasma chemistry, synthesis of optically active substances, experiment, computer simulation.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації

1. Valeriy Ya. Chernyak, Vitalii V. Iukhymenko, Kostia V. Iukhymenko, Yevgen A. Oberemok, Daniil D. Tretiakov, Andriy M. Horiachko, Igor I. Fedirchyk and Olena V. Prysiashna. Plasmochemical synthesis of optically active substances. *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 49, no. 3, pp. 1050-1054, 2021, doi: 10.1109/TPS.2021.3064692.
2. V. Ya. Chernyak, V. V. Iukhymenko, K. V. Iukhymenko, S. V. Shulga, D. D. Tretiakov, O. M. Tsymbaliuk, S. S. Nedovesov, N.V. Matlakh. Ferrocene disproportionation reactions in a plasma-liquid system with a rotating gliding discharge. *Problems of Atomic Science and Technology. Series: Nuclear and physical research*. no. 6, pp. 135-140, 2023, <https://doi.org/10.46813/2023-148-135>
3. V. Ya. Chernyak, V. V. Iukhymenko, K. V. Iukhymenko, D. D. Tretiakov, O. M. Tsymbaliuk, S. S. Nedovesov, Z. O. Prokofiieva. Properties of a secondary discharge plasma supported by a rotating gliding discharge. *Problems of Atomic Science and Technology. Series: Nuclear and physical research*. no. 6, pp. 145-149, 2023, <https://doi.org/10.46813/2023-148-145>
4. Черняк В. Я., Шульга С. В., Юхименко В. В., Трет'яков Д. Д., Немчин О. Ф., Воскобійник В. А., Недовесов С. С. Реакції диспропорціонування ферроцену у плазмово-рідинній системі з обертовим ковзним розрядом. *Теплофізика та теплоенергетика*. том. 45, №4, С. 53-61.
5. Valeriy Chernyak, Sergeiy Shulga, Vitalii Iukhymenko, Daniil Tretiakov, Volodymyr Trachevskiy, Oleksandr Kolomys, Victor Strelchuk, Volodymyr Kyslyi, Kostiantyn Iukhymenko, Olexander Tsymbaliuk, Sergeiy Nedovesov, Victor Diamant, Volodymyr Voskobijnyk Effects of Non-Equilibrium Plasma Processing on Solutions

of D-, L-Isomers / Journal of Biomedical Sciences and Biotechnology Research, 2025. 3(1): P. 1-8. DOI: doi.org/10.61440/JBSBR.2024.v3.18 ISSN: 3049-7272.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. Chernyak V. Ya., Iukhymenko V. V., Tretiakov D. D., Iukhymenko K. V., Oberemok Y. A., Fedirchuk I. I.: Plasmochemical Synthesis Of Optically Active Substances. *XXI International Young Scientists Conference on Applied Physics*, May 18-22, Kyiv, Ukraine, 2021.
2. В. Я. Черняк, В. В. Юхименко, Д. Д. Третяков, К. В. Юхименко, Е. А. Оберемок, І. І. Федірчук: Плазмохімічний синтез оптично активних речовин в плазмово-рідинній системі з обертовим ковзним розрядом. *XXIX Щорічна наукова конференція Інституту ядерних досліджень НАН України*, 27 вересня - 01 жовтня, Київ, 2021.
3. В. Я. Черняк, В. В. Юхименко, Д. Д. Третяков, К. В. Юхименко, Е. А. Оберемок, І. І. Федірчук: Плазмохімічний синтез оптично активних речовин в плазмово-рідинній системі з обертовим ковзним розрядом зануреним у рідину. *Українська конференція з фізики плазми та керованого термоядерного синтезу – 2021*, 15-16 грудня, Київ, Україна, 2021, С. 37.
4. В. Я. Черняк, В. В. Юхименко, Д. Д. Третяков, К. В. Юхименко, Е. А. Оберемок, І. І. Федірчук: Плазмохімічний синтез оптично активних речовин. *Міжнародна конференція, Ужгородська школа з атомної фізики та квантової електроніки до 100-річчя від дня народження професора Івана Прохоровича Записочного*, С. 38–42.
5. D. D. Tretiakov, V. Ya. Chernyak, V. V. Iukhymenko, K. V. Iukhymenko, Y. A. Oberemok, I. I. Fedirchuk, A. N. Goriachko: Plasmochemical synthesis of optically active substances. *XXII International young scientists conference on applied physics ICAP2022*, May 17-21, Kyiv, Ukraine, 2022, pp. 22-23.

6. V. Chernyak, V. Iukhymenko, K. Iukhymenko, D. Tretiakov, I. Fedirchyk: Ethanol reforming by a secondary discharge initiated by the gliding arc discharge. *XVIII International Scientific Conference Electronics and Applied Physics*, October 18-22, Kyiv, Ukraine, 2022, pp. 109-110.
7. V. Chernyak, V. Iukhymenko, K. Iukhymenko, S. Shulga, O. Tsymbaliuk, D. Tretiakov, S. Nedovesov, Y. Gumeniuk, N. Matlakh: Recovery processes in plasma-liquid systems with rotating gliding discharge. *XXIII International young scientists conference on applied physics ICAP2022*, May 16-20, Kyiv, Ukraine, 2023, pp. 107-110.
8. V. Chernyak, V. Iukhymenko, K. Iukhymenko, I. Fedirchyk, O. Tsymbaliuk, D. Tretiakov, S. Nedovesov, Z. Prokofieva: Optical studies of secondary discharge supported by rotating gliding discharge in hydrocarbon reforming system. *XXIII International young scientists conference on applied physics ICAP2022*, May 16-20, Kyiv, Ukraine, 2023, pp. 114-115.
9. В. Я. Черняк, В. В. Юхименко, С. С. Недовесов, О. М. Цимбалюк, К. В. Юхименко, Д. Д. Третьяков: Характеристика фізико-хімічних властивостей систем з обертовим ковзним розрядом // Анотації до доповідей. *XXX ЩОРІЧНА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ ІНСТИТУТУ ЯДЕРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ НАН УКРАЇНИ*, 25 – 29 вересня, Київ, Україна, 2023, С. 182-183.
10. В. Я. Черняк, В. В. Юхименко, К. В. Юхименко, С. В. Шульга, Д. Д. Третьяков, О. М. Цимбалюк, С. С. Недовесов, Н. В. Матлах: Реакції диспропорціонування ферроцену у плазмово-рідинній системі з обертовим ковзним розрядом, що занурений у рідину. *XXX ЩОРІЧНА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ ІНСТИТУТУ ЯДЕРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ НАН УКРАЇНИ*. 25 – 29 вересня, Київ, Україна, 2023, С. 184-185.
11. В. Я. Черняк, В. В. Юхименко, О. М. Цимбалюк, С. В. Шульга, К. В. Юхименко, Д. Д. Третьяков, С. С. Недовесов: Фізико-хімічні особливості плазмових систем

- з обертовим ковзним розрядом. Міжнародна конференція «Резонансні явища в атомних системах» (до 85-річчя академіка НАН України Отто Шпеніка), 19-21 вересня, Ужгород, Україна, 2023, С. 122-132.
12. V. Ya. Chernyak, V. V. Iukhymenko, K. V. Iukhymenko, S. V. Shulga, D. D. Tretiakov, O. M. Tsymbaliuk, S. S. Nedovesov, N. V. Matlakh: Organometallic compounds disproportionation reactions in a plasma-liquid system with a rotating gliding and secondary discharges. *XIX International Scientific Conference Electronics and Applied Physics*, October 17-21, Kyiv, Ukraine, 2023, pp. 67-68.
 13. V. Ya. Chernyak, S. S. Nedovesov, V. V. Iukhymenko, O. M. Tsymbaliuk, S. V. Shulga, K. V. Iukhymenko, D. D. Tretiakov: Characteristics of plasma systems with rotating gliding discharge. *XIX International Scientific Conference Electronics and Applied Physics*, October 17-21, Kyiv, Ukraine, 2023, pp. 71-72.
 14. Valeriy Chernyak, Daniil Tretiakov, Vitalii Iukhymenko, Sergeiy Shulga, Volodymyr Trachevskiy, Volodymyr Kyslyi, Oleksandr Kolomys, Kostiantyn Iukhymenko, Olexander Tsymbaliuk, Sergeiy Nedovesov Distinctive Properties of Non-Equilibrium Dynamic Plasma-Chemical Systems / 7 th International Conference on Chemistry 2024, Nov. 11-12, Barcelona, Spain.

Патенти

«Система плазмової обробки речовин за допомогою ковзного розряду, що використовується для обробки газів та речовин плазмою» Патент на корисну модель №155059

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
SUMMARY	5
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	8
ЗМІСТ	12
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ЗНАЧЕНЬ	15
ВСТУП	17
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	22
1.1 Поняття рівноважності у плазмо-хімічних системах, її роль у термодинамічних законах та рівняннях рівноваги реакції	22
1.2 Проблеми синтезу оптично активних речовин в хімії	26
1.2.1 Хіральність молекул	26
1.2.2 Хімічні методи отримання енантіомерів	27
1.3 Особливості плазмохімічного синтезу в рівноважних та нерівноважних системах	30
1.3.1 Утворення алмазних плівок за низького тиску	34
1.3.2 Методи синтезу наноматеріалів	36
1.3.3 Відомі методи утворення примусової хіральності у нерацемічних сумішах за допомогою введення кінетичних механізмів	39
1.4 Роль хіральних речовин у біологічному житті	40
1.5 Висновки до розділу 1	41
1.7 Список використаних джерел до розділу 1	41
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	47
2.1 Оптична емісійна спектроскопія плазми	47
2.1.1 Визначення температури заселення електронних рівнів атомів	47
2.1.2 Визначення температури заселення збуджених рівнів молекул	49
2.1.3 Особливості використаного спектрометра та підвищення точності за допомогою врахування інструментального контуру	53
2.1.4 Побудова калібрувальних кривих	58
2.2 Поляриметрія	65
2.3 Список використаних джерел до розділу 2	67
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ УСТАНОВКИ З ОБЕРТОВИМ КОВЗНИМ РОЗРЯДОМ ТА ЇХ ОПТИМІЗАЦІЯ	68
3.1 Експериментальна система з обертовим ковзним розрядом зануреним у рідину	68
	12

3.2	Експериментальна установка із зануреним у рідину вторинним розрядом	70
3.3	Плазмова система вторинного розряду, що підтримується первинним ковзним розрядом поліпшеної геометрії	71
3.4	Оптимізація газодинамічних параметрів систем за допомогою чисельного симулювання	74
3.4.1	Оптимізація швидкості обертання повітря	75
3.4.2	Дослідження оптимальної форми електродів	79
3.5	Оптимізація джерел живлення ковзних розрядів (патент)	86
3.6	Висновки до розділу 3	95
3.7	Список використаних джерел до розділу 4	95
РОЗДІЛ 4. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПЛАЗМОВО - РІДИННИХ СИСТЕМ З ОБЕРТОВИМ КОВЗНИМ РОЗРЯДОМ		97
4.1	Дослідження характеру нерівноважності плазми ПРС з обертним ковзним розрядом	97
4.1.1	Електрофізичні параметри розряду	98
4.1.3	Результати емісійної спектроскопії плазми розрядів в ПРС	106
4.1.4	Вимірювання параметрів плазми за різних потоків повітря	112
4.1.5	Аналіз температури заселення збуджених рівнів в залежності від потоку робочого газу CO ₂ в системі	115
4.1.6	Висновки до підрозділу 4.1	116
4.2	Дослідження впливу плазмової активації на розчини за умови відсутності оптичної активності всіх вихідних компонентів	116
4.3	Дослідження впливу плазмової активації на розчини речовин з початковою оптичною активністю	122
4.3.1	Оптична активність розчинів	124
4.3.2	Адсорбційні властивості розчинів в УФ діапазонах світла	129
4.3.3	Адсорбційні властивості розчинів в ІЧ діапазоні спектру	131
4.3.4	Спектроскопія комбінаційного розсіяння	133
4.3.5	Спектроскопія ядерного магнітного резонансу	135
4.3.6	Висновки до підрозділу 4.3	137
4.4	Дослідження впливу плазмової активації на розчини метало-органічної речовини (фероцен)	138
4.4.1	Вимірювання параметрів розряду, плазми та продуктів виходу	139
4.4.2	Електрофізичні параметри розрядів	141
4.4.3	Результати з оптичної діагностики плазми	147
4.4.4	Результати обробки розчинів	151
4.5	Висновки до розділу 4	153

4.6 Список використаних джерел до розділу 4	154
РОЗДІЛ 5. ЯКІСНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ АКТИВОВАНОГО ПЛАЗМОЮ СИНТЕЗУ ОПТИЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН	156
5.1 Обертання елементарних об'ємів та самих молекул (симуляція)	157
5.2 Припущення про інерційні механізми задавання положення у просторі	162
5.3 Кінетична модель взаємодії молекул, що обертаються у виділеному напрямку.	163
5.4 Висновки до розділу 5	175
5.5 Список використаних джерел до розділу 5	175
ВИСНОВКИ	178
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	180

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ЗНАЧЕНЬ

1. ККД - Коефіцієнт корисної дії
2. ОКР - Обертвий ковзний розряд
3. ПРС - Плазмово-рідинна система
4. CO₂ - Вуглекислий газ
5. ВАХ - Вольт-амперна характеристика
6. ЯМР - Ядерний магнітний резонанс
7. UV/УФ - Ультрафіолетовий
8. ІР/ІЧ - Інфрачервоний
9. CCD - Charge-coupled device (Прилад із зарядовим зв'язком)
10. SDRGD - Secondary Discharge Rotating Gliding Discharge (Вторинний розряд, що підтримується обертвим ковзним розрядом)
11. EEDF - Electron Energy Distribution Function (Функція розподілу електронів за енергіями)
12. FWHM - Full Width at Half Maximum (Ширина на половині висоти)
13. RGD - Rotating Gliding Discharge (Обертвий ковзний розряд)
14. cw - clockwise (за годинниковою стрілкою)
15. ccw - counterclockwise (проти годинникової стрілкою)
16. БП - Блок живлення
17. T_r^* - Температура заселення обертальних рівнів
18. T_v^* - Температура заселення коливальних рівнів
19. T_e^* - Температура заселення електронних рівнів
20. CNT - Carbon Nanotubes (Вуглецеві нанотрубки)
21. PECVD - Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (Плазмово-стимульоване хімічне осадження з газової фази)
22. CVD - Chemical Vapor Deposition (Хімічне осадження з газової фази)

23.SWNH - Single-Walled Nanohorns (Одностінні нанороги)

24.SWNT - Single-Walled Nanotubes (Одностінні нанотрубки)

25.ARFD - Arc Radio Frequency Discharge (Дуговий радіочастотний розряд)

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження: Сьогодні плазмохімічні технології широко застосовують у світовій практиці: у багатотоннажній хімії, при одержанні порошкоподібних матеріалів, осадженні покриттів, у мікроелектроніці, під час розв'язання екологічних завдань, у наукових дослідженнях тощо. Застосування плазми пов'язане, перш за все, з надзвичайно високою хімічною активністю речовин за відносно невисоких температур оброблюваних матеріалів. З іншого боку, висока хімічна активність зумовлює малу селективність хімічних реакцій, які ініціює плазма. Видається важливим знайти такі умови, за яких висока хімічна активність плазми поєднувалася б із вибірковістю її дії. Як відомо, можливість розв'язання цієї проблеми дає використання нерівноважної плазми. Крім цього під час розробки низки активованих плазмою хімічних технологій необхідно враховувати також і додаткові вимоги: енергоефективність, реалізацію при високих тисках, тривалий ресурс безперервної роботи, можливості масштабування процесу і зміни параметрів плазми в широкому діапазоні. Принципові можливості розв'язання цієї проблеми може дати плазмова активація хімічних процесів у газодинамічних системах із ковзним розрядом та вторинним розрядом, що підтримується ковзним розрядом.

Саме тому, перспективними для проведення перетворень речовин, ускладнених і навіть заборонених в традиційній квазірівноважній хімії, можуть бути мало досліджені динамічні плазмохімічні системи. Характерною особливістю яких є можливість як створення посиленого енерго-масообміну, так і нав'язування визначених напрямків руху частинкам реагентів, як за рахунок газодинаміки, так і, можливо, за рахунок інших чинників.

Саме дослідженню оптичної активності органічного синтезу в плазмово-рідинній системі з обертовим ковзним розрядом зануреним в рідину присвячена дана

робота. Оскільки, як відомо, саме оптична активність середовища є наслідком присутності оптичних (хіральних) ізомерів.

Актуальність теми: У хімічній промисловості є методи фільтрації непотрібних ізомерів, але вони є коштовними, оскільки потребують деякого ізомеру, що виконує осадження непотрібного ізомеру речовини, який в свою чергу буде відфільтрований. Є також інші методи, але і вони потребують в своїй основі ізомерів.

Для виділення визначеної гомохіральної речовини з рацемічної суміші, в органічній хімії, зазвичай використовують готову гомохіральну речовину з живих організмів. Проте такий підхід формує значну кількість відходів та є дорогим, що стає на шляху до впровадження деяких ізомерів у широке застосування.

Відповідно, постає питання про межу можливостей фізичних та хімічних методів синтезу нерацемічних речовин.

Одним із рішень є утворення значно нерівноважної системи, у якій, крім надходження енергії та речовини в систему, а також наявності межі поділу плазма-рідина (що забезпечує швидке охолодження), є можливість додавати фактор обертового руху. Впливаючи таким чином на кінетичні процеси асоціації, що утворення хіральних ізомерів перестає бути рівноймовірним.

Саме тому, можна вважати, що перспективними для проведення синтезу дзеркальних ізомерів з не хіральних речовин, з порушенням рацематності (50/50), можуть бути мало досліджені динамічні хімічні і плазмохімічні системи з обертовими потоками.

Мета роботи та завдання дослідження: Метою роботи є експериментальне вивчення впливу нерівноважної плазми на хімічний синтез органічних речовин у системах, де нерівноважність забезпечується як наявністю обертового ковзного розряду, так і газодинамікою, а також наявністю вторинного несамостійного розряду та межі розділу плазма-рідина.

Для досягнення цієї мети в роботі розв'язувались такі основні наукові завдання:

1. Дослідження спектрів поглинання плазми.
2. Визначення температур заселення: електронних, коливальних та обертальних, за допомогою відношень інтенсивності ліній у спектрах.
3. Дослідження ЯМР спектрів речовин до та після обробки плазмою, на протонах (водень), C13.
4. Дослідження складу вихідних реагентів за допомогою рідинної хроматографії.
5. Поляриметрія, визначення кута поляризації, проведення дослідження у часі. Дослідження стабільності утворених сполук.
6. Дослідження (підтвердження) симетричності системи за різних напрямків обертання газових потоків.
7. Дослідження обробки розчинів вихідних речовин, що не мають оптичної активності.
8. Дослідження обробки розчинів вихідних речовин, що початково є оптично активними.
9. Дослідження впливу плазмової активації на стійкі металоорганічні молекули.
10. Розробка якісної кінетичної моделі, що пояснює результати експериментів.
11. Чисельні симуляції для підтримки якісної моделі.
12. Чисельні симуляції для покращення реактора.
13. Запропонована та запатентована схема роботи покращеного джерела живлення для плазмових систем з обертовим ковзним розрядом.

Наукова новизна:

Вперше було виявлено, що у вторинному розряді, який підтримується обертовим ковзним розрядом, приведене електричне поле суттєво залежить від співвідношення струмів підтримуючого обертового ковзного розряду і вторинного розрядів. Це вказує на можливість ефективного керування функцією розподілу електронів за енергіями, в плазмі вторинного розряду, що практично неможливо для плазми самостійних розрядів.

Вперше визначено основні компоненти спектру випромінення у діапазоні 200-1000 nm та ряд енергетичних параметрів T^*_r , T^*_v , T^*_e плазми вторинного розряду, який підтримується обертовим ковзним розрядом в широкому діапазоні потоків газу.

Вперше в динамічній плазмово-рідинній системі виявлено можливість порушення хімічного правила, що справджується для типових умов хімічного синтезу: якщо вихідні речовини не є хіральною (оптично активними), то хіральні продукти їх перетворень утворюють рацемічну суміш.

Запропонована фізична модель активованого плазмою синтезу оптично активних речовин, з оптично неактивних реагентів, в нерівноважній плазмово-рідинній системі з ковзним розрядом в обертовому газовому потоці.

Вперше виявлено ефект суттєвого впливу плазмової активації у плазмово-рідинній системі з обертовим ковзним розрядом на оптичну активність водних та спиртових розчинів ряду цукрів (глюкози, фруктози і цукрози) та органічних кислот (L-проліну і винної кислоти) з залежністю, у випадку цукрів, від напрямку обертання газового потоку.

Вперше продемонстровано, що в нерівноважних умовах плазмово-рідинної системи деструкція металоорганічних сполук може одночасно відбуватись як з утворенням більш простих легких алканів C_xH_y , так і утворенням більш складних органічних структур (вуглецевих структур в ароматичні), ніж у вихідній речовині. В

органічній хімії у квазірівноважних системах останнє не можливе в одностадійному процесі.

Практична цінність:

Вперше було виявлено ефект впливу плазмово-рідинної системи з обертовим ковзним розрядом на ізомерний склад обробленої речовини та продуктів виходу.

Була проведена оптимізація форми реактора за допомогою симуляцій потоків повітря, у програмному пакеті Solidworks (код від Mentor Graphics), запропоновані нові ефективні конструкції на її основі.

Був отриманий патент (патент на корисну модель №155059 «Система плазмової обробки речовин за допомогою ковзного розряду, що використовується для обробки газів та речовин плазмою») на покращене джерело живлення для плазмово-рідинної системи з обертовим ковзним розрядом, що суттєво збільшує ефективність роботи системи порівняно з класичною схемою живлення з баластними резисторами, збільшуючи таким чином привабливість її майбутнього застосування у хімічній чи фармакологічній індустрії.

Структура та обсяг дисертації:

Дисертація складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел у кількості 86 найменувань та додатку. Повний обсяг дисертаційної роботи становить 188 сторінок та містить 96 рисунків і 5 таблиць.

Особистий внесок автора:

- Проведена симуляція та модифікація конструкції реактора, що призвели до значного збільшення досліджуваного ефекту.
- Запропонована та запатентована схема живлення плазмового розряду, що в рази зменшує втрати енергії.
- Організована схема виміру електричних процесів у плазмі.
- Запропоновані та прийняті деякі складові механізми утворення ізомерів, у плазмово-рідинній системі з обертовим ковзним розрядом.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

У розділі висвітлені тонкощі термодинамічних законів у застосуванні до плазмохімічних процесів. Значна увага приділяється термодинамічному походженню хімічних правил та основних рівнянь рівноваги хімічних реакцій, і, як наслідок, успадкованими ними межами застосовності. Особливо відносно нерівноважних систем, на яких проводились експериментальні дослідження [1,2]. Також наведені приклади відомих ефектів та технологічних процесів що аналогічним чином використовують кінетичні особливості протікання процесів для досягнення результатів, що не можуть бути передбачені виключно термодинамічними уявленнями [3].

1.1 Поняття рівноважності у плазмо-хімічних системах, її роль у термодинамічних законах та рівняннях рівноваги реакції

Закони термодинаміки - це основні принципи, які керують хімічними реакціями і енергетикою рівноважних систем. Вони описують збереження енергії, напрямок теплових процесів та можливість досягнення термодинамічної рівноваги [4].

Існує не одне визначення рівноважності, але загалом вони є подібними:

- Термодинамічна рівновага, стан термодинамічної системи, властивості якої не змінюються з часом і які можна змінити на інший стан лише за рахунок впливу на інші системи. Для термодинамічної рівноважної системи із заданою енергією ентропія більша, ніж у будь-якому іншому стані з такою ж енергією. Для стану термодинамічної рівноваги, з заданим тиском і температурою, вільна енергія Гіббса менша, ніж у будь-якому іншому стані з тим самим тиском і температурою [5].

- Термодинамічна система за визначених умов може перейти у стан, який характеризується постійністю її параметрів за часом. Такий стан системи називається станом рівноваги. Стан системи, у якому відсутня рівновага, називається нерівноважним [4].

В принципі, всі хімічні реакції оборотні, але ця оборотність може не спостерігатися, якщо частка продуктів в рівноважній суміші дуже мала, або якщо зворотна реакція дуже повільна (хімічний термін - «кінетично гальмується»). Рівноважний склад не залежить від напрямку, з якого він наближається (тобто початкових умов) [5].

Луї Бертолле був першим, хто звернув увагу на те, що хімічна реакція не протікає у одному напрямку, а одночасно відбувається у обох, з одного боку реагенти реагують і утворюють продукт, з іншого навпаки – продукт розпадається на реагенти. Ідеї Бертолле про оборотні реакції були остаточно виправдані експериментами, проведеними іншими, особливо норвезькими хіміками Като Гультберг і Пітер Ваге. У період 1864-1879 років вони показали, що до рівноваги можна наблизитися з будь-якого боку, це дійсно конкуренція між «прямою» і «зворотною» реакцією. Коли реакція знаходиться в рівновазі, швидкості цих двох реакцій ідентичні, тому ніяких чистих (макроскопічних) змін не спостерігається, хоча окремі компоненти активно трансформуються на мікроскопічному рівні [5].

Слід розібрати, як саме зміщується рівноважне положення: напрямок переходу системи з нерівноважного стану в рівноважний, тобто зміщення рівноваги залежно від зміни зовнішніх умов, визначається принципом Ле-Шательє: якщо змінити одну з умов, при яких система перебуває в стані рівноваги, то рівновага зміщується в напрямі того процесу, який протидіє зробленій зміні [3].

Нагадаємо що той самий стан системи описується за допомогою газу кінетичної теорії, і, наприклад, представляється рівнянням стану ідеального газу (рівняння Менделєєва-Клапейрона):

$$P V = n R T, \quad (1.1)$$

де P – тиск, T – температура, V - молярний об'єм, n – кількість молів ідеального газу, R – універсальна газова стала.

Або іншим більш детальним рівнянням. Ключовою особливістю тут є те, що газу кінетична теорія встановлює зв'язок між мікроскопічними та макроскопічними поведінками систем, за припущення, що рух частинок рівнойомовірно направлений в усі сторони. А відповідно, будь-які закономірності та правила побудовані на її основі, не обов'язково дійсні для систем, де рух не є всеспрямований.

Важливо розуміти, що **термодинамічний підхід саме не забороняє** утворення не рацемічних речовин з рацемічних похідних, але і не передбачує такого механізму.

Тобто вплив на рацемічний склад речовини не знаходиться у «заборонній зоні» законів термодинаміки, а отже, має право на життя. При тому, не виключена можливість, знайти кінетичний шлях, що описує подібний процес. Спроба це зробити і була зроблена у цій роботі.

Як відомо, в органічній хімії існує універсальне хімічне правило: «Синтез хіральных сполук з ахіральных реагентів завжди дає рацемічну модифікацію» , «Оптично неактивні реагенти дають оптично неактивні продукти» [2]. Це правило є наслідком законів термодинаміки. Вони ж обумовлюють стандартну формулу для постійної рівноваги реакції

$$K = \exp(-\Delta G/RT), \quad (1.2)$$

де ΔG (різниця вільної енергії) = 0 для хіральних ізомерів. При чому необхідною умовою для застосування даної формули є рівноважність або квазірівноважність системи.

Відповідно, єдиним способом отримати інше відношення, при тих самих вихідних речовинах, є створення системи, яка є нерівноважною. Введення направленого обертового руху, який потенційно, не однаковим чином впливає на різні ізомери за рахунок їх просторової орієнтації, обіцяє показати результати. При тому важливим аспектом є механізм швидкого зниження енергії утворених сполук, що можливий через наявність межі плазма-рідина у системі. Останнє знижує ймовірність повторного проходження реакції із втратою набутої просторової асиметрії.

Саме тому одним із пояснень не виявленої індукованої хіральності при синтезі, як в звичайній хімії, так і в плазмохімії з класичними розрядами, може бути рівноймовірність напрямків руху реагентів при хімічному синтезі, оскільки для хімічних систем характерні квазірівноважні умови протікання хімічних перетворень.

В припущенні, що при відсутності рівноймовірності в напрямку обертання одного не центрально - симетричного реагенту і виділеного напрямку іншого реагента, в асоціативному процесі утворення дзеркального ізомеру, часи взаємодії реагентів для правих і лівих ізомерів можуть бути суттєво різними. Це, за відомим в фізиці елементарних процесів правилом Томсона, означає суттєву різницю в ймовірностях утворення кожного з ізомерів.

Саме тому, можна вважати, що перспективними для проведення синтезу дзеркальних ізомерів з не хіральних речовин, з порушенням рацематності (50/50), можуть бути мало досліджені динамічні хімічні і плазмохімічні системи. В динамічних плазмово-хімічних системах, в яких суттєвим є перенесення мас в виділеному напрямку з швидкостями співрозмірними з швидкістю звуку,

рівноймовірність напрямків руху частинок речовини відсутня. Одним з доказів останнього є те, що стрибки ущільнення, в надзвукових затоплених струменях нерівноважної плазми, супроводжуються стрибком (підвищенням) температури іонів та зменшенням температури електронів. В цьому випадку у іонів, на відміну від електронів, швидкість руху в напрямку потоку перевищує теплову (хаотичну) швидкість [6].

1.2 Проблеми синтезу оптично активних речовин в хімії

1.2.1 Хіральність молекул

В звичайній хімії залишається не вирішеною проблема «індукованого хірального синтезу» - хірального (не рацемічного) синтезу з не хіральних речовин. Хіральними (або дзеркально антиподними) називаються об'єкти, що не володіють центром і площиною інверсії. Якщо такий об'єкт відобразити в дзеркалі, то вийде об'єкт, несумісний в просторі з вихідним, як ліва і права руки. Звідси, до речі, походить і термін «хіральність» (з грецької мови, термін був введений в науковий обіг лордом Кельвіном[7]). До хіральних об'єктів, зокрема, відносяться молекули, що містять так званий асиметричний атом вуглецю - амінокислоти, цукри і т.д. Ці молекули володіють властивістю хіральності, в тому випадку, якщо всі чотири групи (ліганди), пов'язані з центральним атомом вуглецю, є різні. Дзеркальні ізомери (енантіомери) таких молекул зазвичай називають «лівими» і «правими» ізомерами і в біофізичній літературі позначають їх літерами L (від laevo - лівий) і D (від dextro - правий). Дзеркальні ізомери чудові тим, що речовини, що утворюються тільки L або тільки D ізомерами (наприклад: розчини, кристали), мають ідентичні фізичні властивості - однакову внутрішню енергію, розчинність, температуру плавлення, кипіння і т.д. Єдина їх фізична відмінність полягає в тому, що ці речовини обертають площину поляризації світла, що проходить крізь них в протилежних напрямках, тобто вони мають оптичну активність. В якості асиметричного центру можуть, крім вуглецю,

виступати також атоми фосфору й азоту. Центральна хіральність виникає в результаті наявності в молекулі центру хіральності (хірального центру), яким, як правило, є асиметричний атом вуглецю, який має 4 різних заступника. Хіральними центрами можуть бути також атоми Si, P, S, рідше -N. Іншими словами: атом, що утримує набір різних лігандів у просторовому розташуванні, яке неможливо накласти на його дзеркальне відображення. Таким чином, центр хіральності є узагальненим розширенням концепції асиметричного атома вуглецю на центральні атоми будь-якого елемента, наприклад $N+abcd$, $Pabc$, а також $Cabcd$ (рис. 1.1). [8,9,10]

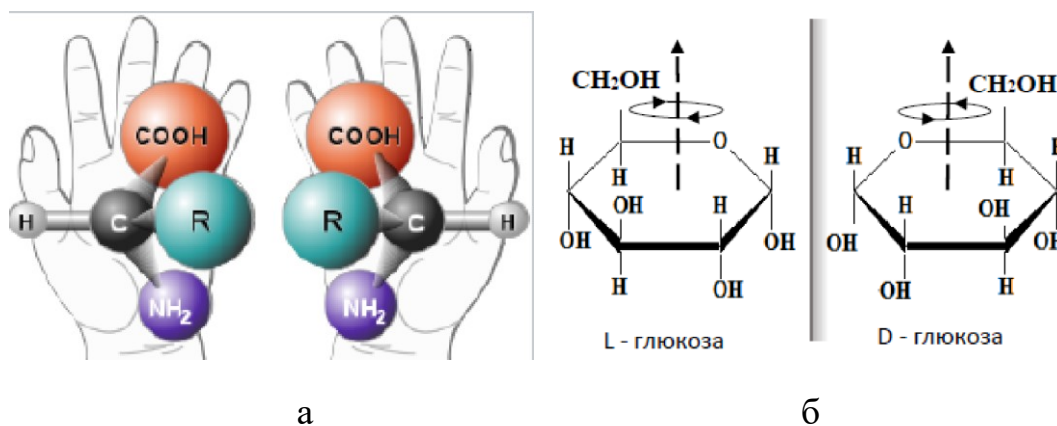


Рис. 1.1 - Структури дзеркальних ізомерів амінокислот – а та глюкози – б

1.2.2 Хімічні методи отримання енантіомерів

Для виділення визначеної гомохіральної речовини з рацемічної суміші, в органічній хімії, зазвичай використовують готову гомохіральну речовину з живих організмів. Продукти реакції R і L енантіомерів з виключно правосторонньою речовиною R', тобто R-R' і L-R' (так звані діастереоізомери), не є дзеркальним відображенням один одного. Таким чином, вони мають різні фізичні властивості, наприклад, розчинність в воді, і це значить, що вони можуть бути відокремлені.

Ось декілька поширених методів отримання певного ізомеру замість рацемічної суміші:

1. Хіральні каталізатори: Використання хіральних каталізаторів в асиметричному синтезі може сприяти утворенню одного енантіомера замість іншого [11].
2. Хіральні допоміжні речовини: Додавання хіральних допоміжних речовин до субстрату може індукувати хіральність в продукті [12].
3. Ензиматичне розділення: Використання ензимів для вибіркового реагування з одним енантіомером в рацемічній суміші [13].
4. Синтез з хіральних природних речовин: Використання природних хіральних сполук для отримання бажаного ізомеру
5. Кристалізація діастереомерів: Використання діастереомерів для розділення енантіомерів методом кристалізації [14].
6. Хіральне осадження: Використання хіральних реагентів для селективного осадження одного енантіомеру.
7. Хроматографія на хіральних колонах: Використання хіральних стаціонарних фаз у хроматографії для розділення енантіомерів [15].
8. Метод індукції хіральності: Використання хіральних молекул для індукції хіральності в реакційній суміші.

Деякі з них фізико-хімічні:

1. Фотохімічні методи: Використання світла для ініціювання хіральних реакцій [16].
2. Капілярний електрофорез: Метод розділення енантіомерів за допомогою електрофоретичного руху в капілярах [17].

Відомі також методи синтезу за допомогою мікрохвиль, одним з дискусійних питань є не термічні ефекти впливу електромагнітних хвиль на хід реакції, оскільки

деякі зміни важко пояснити в рамках суто процесів, що протікають за квазірівноважних умов.

Цитата: «Нарешті виникає питання: чи є вплив електромагнітного поля? Мікрохвильове випромінювання є дуже поляризуючим полем і може стабілізувати полярні перехідні стани та проміжні продукти. Таким чином, реакції можуть прискорюватися, якщо такі проміжні продукти беруть участь, або, наприклад, у конкурентних реакціях може віддаватися перевага шляху, що включає полярні проміжні продукти або перехідні стани. Сьогодні широко визнається, що розчинник має сильний вплив на кінетику та селективність реакції—полярний розчинник стабілізує полярний перехідний стан або проміжний продукт, тим самим сприяючи цьому маршруту.

Існує також цікава дискусія про вплив магнітних полів у контексті походження життя, зокрема щодо походження енантіоселективності в природі, і того, як магнітні поля можуть індукувати стереоселективність у хімічній реакції» [18].

Однак багато дослідників досі вважають, що наявність сильно поляризуючого випромінювання, такого як мікрохвилі, не має жодного впливу на хімічну реакцію. Наприклад, було постульовано, що «хоча існування «специфічного мікрохвильового ефекту» не можна повністю виключити, цей ефект, здається, є рідкістю і має незначне синтетичне значення» [19].

Слід зауважити, що у [18] було показано, що через наявність магнітохіральної анізотропії (здатності у молекул, що не мають природної оптичної активності, проявляти її під дією магнітного поля) можливо використовувати методи енантіоселективної фотохімії з круговою поляризацією світла на речовинах, що у відсутності магнітного поля, оптичної активності не мають.

1.3 Особливості плазмохімічного синтезу в рівноважних та нерівноважних системах

Дуга ковзання відома вже більше ста років у формі драбини Якова [1] і вперше була використана Навілем і Гіє (1904 р.) для підвищення температури газів за допомогою електричної дуги в димарях, з метою здійснення хімічних реакцій [20]. Нещодавній внесок у розробку ковзаючих дуг зробили Черніховський та його колеги [21]. Про нерівноважний характер перехідного режиму дуги ковзання вперше повідомили [22] та [23].

Багатоелектродний ковзний дуговий розряд, який вбудовувався у пічі Паулінга широко використовувався на підприємствах по виробленню синтетичної азотної кислоти в Німеччині, Австрії, Франції, Італії та в Америці. В печі Паулінга електроди мають форму рогоподібних громовідводів. Вони встановлені в печі попарно таким чином, що між ними, на їх підставці, залишається дуже маленький зазор. В цьому вузькому просторі запалюється електрична дуга, яка проходить через потік повітря та піднімається вгору. Так дуга розтягується на один метр. Між цими електродами знаходяться допоміжні електроди, які слугують для відновлення дуги щоразу, коли вона затухає. Зображені на малюнку (рис. 1.2) дві пари електродів 7, 2 і 3, 8 електрично ізольовано проходять через основу печі та за допомогою провідника 5 замикаються між собою. Крайні електроди 7 і 8 з'єднані з джерелом електричної енергії, а внутрішні розташовані один до одного настільки близько, що майже торкаються. Повітря подається через 9 і 12 так щоби дуга була витиснута повітрям вгору. Утворені таким шляхом окремі дуги з'єднуються в одну довгу дугу [24].

Сьогодні деякі дослідники більшу увагу приділяють обертовому ковзному розряду (ОКР), принциповою перевагою якого є 3-вимірність перед 2- вимірністю ковзного розряду [25].

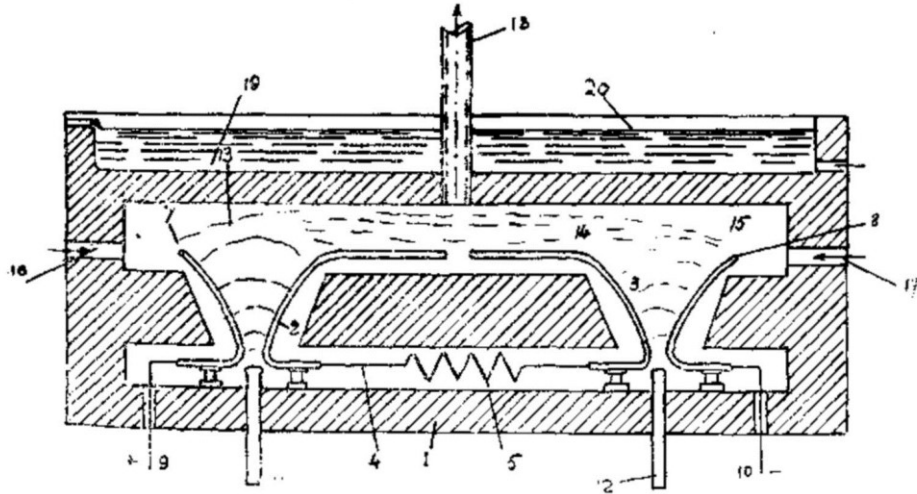


Рис.1.2 - Схема печі Паулінга

Вперше обертовий ковзний розряд в обертовому потоці газу був запропонований в роботі [26] рис. 1.3

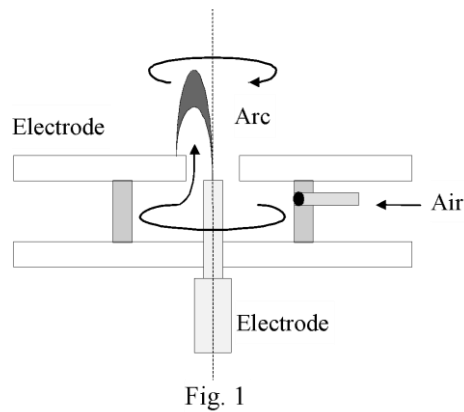


Рис. 1.3 - Схема обертового ковзного розряду (ОКР - КНУ)

Пізніше ОКР за іншої геометрії електродів був використаний в системах реформування різних вуглеводнів в синтез газ: метану [27] (рис. 1.4), біогліцеролу [28] (рис. 1.5), водяного розчину етанолу [29, 30] (рис. 1.6), генерації нановуглецевих частинок (рис. 1.7, 1.8).

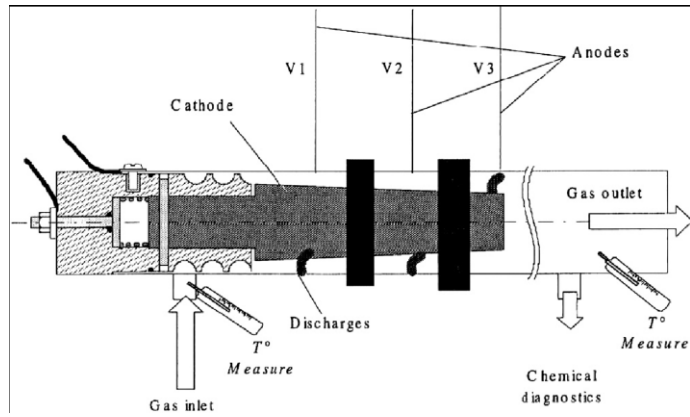


Рис. 1.4 - Схема системи реформування метану в синтез газ з ОКР (GREMI, France)

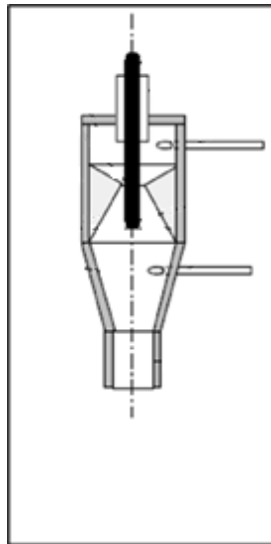


Рис. 1.5 - Схема системи реформування біогліцеролу у синтез газ з ОКР в соплі Лаваля

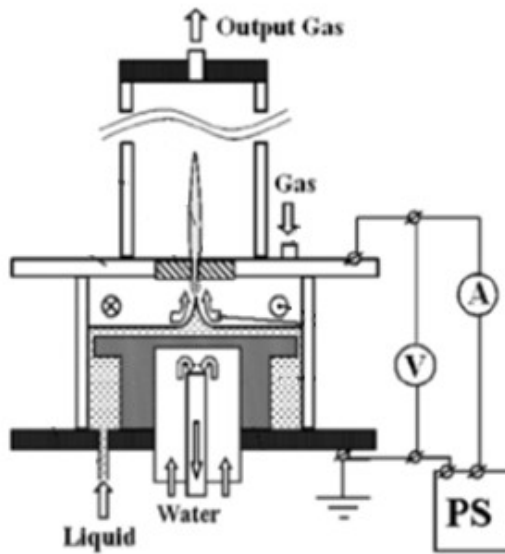


Рис. 1.6 - Схема системи реформування водяного розчину етанолу у синтез газ з ОКР з рідким електродом в потоці TORNADO (КНУ)

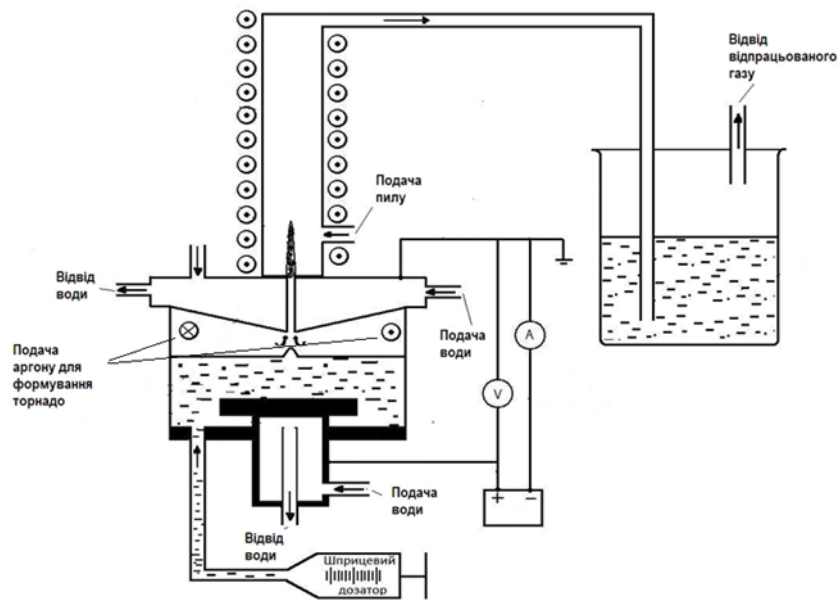


Рис. 1.7 - Схема системи генерації нановуглецевих частинок з ОКР з рідким електродом в потоці TORNADO (КНУ)

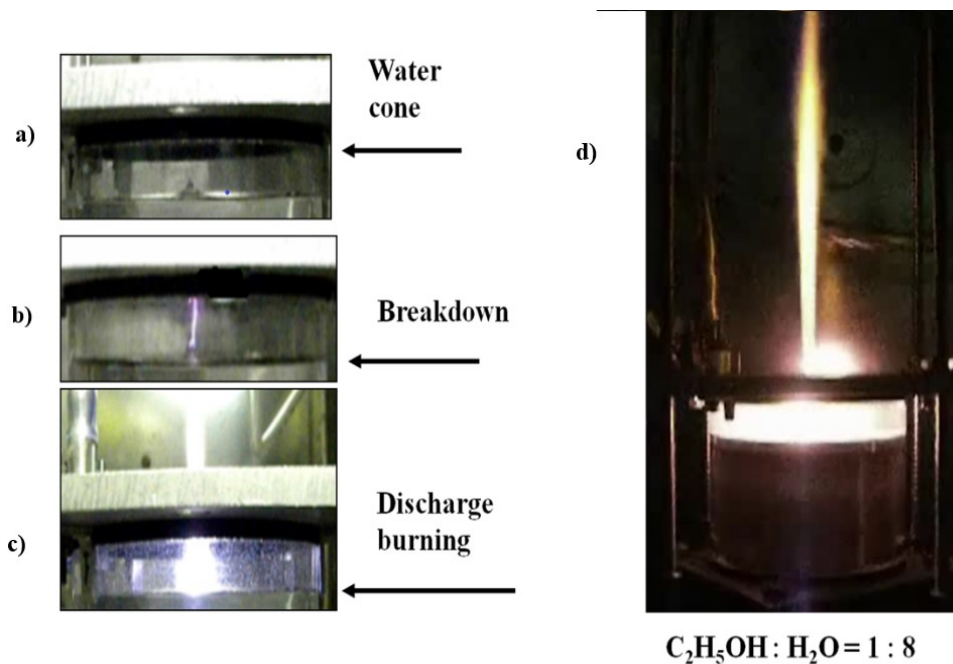


Рис. 1.8 - Фото системи генерації нановуглецевих частинок з ОКР з рідким електродом в потоці TORNADO (КНУ): а – плазмово-рідинна система (ПРС) без розряду, б – ПРС при пробі газу, с – ПРС в режимі горіння розряду, д – фото системи ПРС в режимі горіння розряду + піролізної камери

1.4 Приклади використання нерівноважних умов для синтезу речовин та матеріалів, що не можливий за виключно термодинамічною моделлю.

Відома велика кількість методів синтезу та реформування молекул та їх структур, що покладаються на нерівноважні умови. Таким прикладом може бути як утворення плівок алмазів, так і, наприклад, вирощування нанотрубок, отримання фулеренів та інше. В частині відомих методів використовується плазма, в тому числі і нерівноважна. Далі будуть розглянуті деякі з таких методів.

1.3.1 Утворення алмазних плівок за низького тиску

Утворення алмазних плівок за низького тиску було однією з задач необхідних для можливого розвитку алмазних напівпровідників та для їх дослідження загалом.

І для сучасного сприйняття це може здатися дивним, але у 60-х роках відомість мав метод утворення алмазів за високих температур та тисків (приблизно 60 тис. атмосфер та 1500 градусів Цельсія), подібно до того як вони утворюються у земній корі. А от можливість отримання плівок діамантів за низьких тисків вважалася мало перспективною та загалом сумнівною ідеєю, оскільки кристалічна форма діаманта є енергетично більш вигідною саме за високих тисків та температур. За низьких тисків та температур термодинамічно вигідним є графіт, що і слугувало аргументом за неможливість створення алмазних плівок за низьких тисків [31, 32].

Але як виявилось одна тільки термодинаміка не є вирішальним і єдиним фактором, що описує утворення кристалів, і можливе переважне утворення алмазів всупереч термодинамічним очікуванням, спричинене кінетичними факторами [33], [34].

У 80-х роках були відомі методи утворення плівок, що передбачали поетапне нанесення плівки, що мала як кристали алмазу, так і кристали графіту, з подальшим введенням у систему атомарного водню, що більше розкладав графіт ніж алмаз. Згодом були винайдені і неперервні методи для вирощування кристалів, що мали більшу продуктивність, та за рахунок наявності потоку атомарного водню у системі, що створював нерівноважні умови за яких спостерігався саме ріст алмазів, а не графіту.

Пізніше стало відомо про алмази у космосі, і аналіз причин їх появи, вже з врахуванням кінетичних ефектів. Тобто їх формування за деяких умов можливо не тільки при зниженні тиску, а і у вакуумі [35]. А також деякі алмазні структури формуються при помірних тисках та температурах, що спостерігається на дні океанів [36]. Також нерівноважні умови використовуються у індустріальних процесах вирощування алмазних пластин (мова йде про пластини товщиною 0.2мм і декілька мм у перерізі), так званий CVD процес, що не вимагає створення тиску та

температури необхідного для термодинамічного шляху утворення алмазних плівок. Такі продукти пропонує наприклад компанія Evolve Diamonds.

1.3.2 Методи синтезу наноматеріалів

Відкриття фулеренів у 1985 році ознаменувало поворотний момент у наноматеріалознавстві, поклавши початок новій ері досліджень алотропів вуглецю [37]. Початковий синтез використовував лазерну вапоризацію графіту в контрольованих умовах, що дозволило встановити основні параметри, які вплинуть на майбутні технології виробництва. Ранні дослідження показали, що точний контроль градієнтів температури та швидкості охолодження мав важливе значення для утворення фулерену, а швидке загартування гарячої вуглецевої плазми відіграло вирішальну роль у процесі молекулярної збірки

Метод лазерної абляції:

Техніка лазерної абляції для синтезу фулерену використовує високоенергетичний імпульсний лазер, як правило, лазер Nd:YAG, що працює в ретельно контрольованому середовищі [38]. Процес вимагає температури, що перевищує 3000K в початковій точці випаровування, з подальшим швидким загартуванням. «Випаруваний матеріал з графітової поверхні, тобто гарячої вуглецевої плазми, був загартований і захоплений у поточному інертному газі (наприклад, He або Ar) з утворенням вуглецевих кластерів» [39]. Дослідження показали, що тиск буферного газу, гелію або аргону, значно впливає на утворення та вихід фулеренів [38].

Критичний аспект цього методу полягає в контрольованому розширенні та охолодженні парів вуглецю в буферному газі.

Метод дугового розряду:

Метод дугового розряду, розроблений як масштабована альтернатива лазерній абляції, являє собою значний прогрес у технології синтезу фулерену. Цей підхід працює шляхом підтримання температури плазми в межах 3000-6000K при встановленні градієнта температури біля електродів. Стінки камери потребують активного охолодження для підтримки температури близької до 300 K, створюючи необхідний температурний градієнт для ефективного утворення фулерену [40].

Вплив температурних градієнтів на ріст CNT:

Температура відіграє фундаментальну роль у механізмах росту CNT у всіх методах синтезу. Дослідження електронної мікроскопії з трансмісією на місці продемонстрували критичний вплив температури на поведінку каталізатора під час зародження та росту CNT [41]. Дослідження з використанням вимірювання температури на місці показали, що місцеві температурні умови значно впливають на кінетику росту [42].

Рівномірність температури по всьому ростовому субстрату виявляється вирішальною для стабільного синтезу CNT. Futaba et al. задокументували важливість підтримки рівномірного розподілу температури під час процесів росту за допомогою води [43]

Цитата зі статті: «У цьому дослідженні було використано процес швидкого нагрівання, щоб оптимізувати процес росту. Поки піч підтримувалася на рівні 750 C, зразки індивідуально переміщали в зону нагріву для утворення і росту каталізатора, потім охолоджували і обмінювали».

Загалом, основний акцент у статті робиться на кінетиці, що впливає на ріст нанотрубок.

Отже, знову ж таки, кінетика впливає на хіральність, але варто зазначити, що хіральність для нанотрубок складніша, ніж просто ліва та права, і немає жодної

згадки про те, що на ліву чи праву хіральність впливає розмір каталізатора або будь-які температурні параметри.

Підсумок по методам синтезу наноматеріалів:

Синтез нановуглецевих матеріалів часто включає ретельний контроль температурних градієнтів і нерівноважних умов. При синтезі за допомогою дугового розряду пари вуглецю агрегувалися і дрейфували до катода, де охолоджувалися за рахунок градієнта температури.

Для контрольованого синтезу стало можливим формування наноматеріалу без пошкоджень за допомогою нерівноважного дифузійного PECVD. Методи швидкого нагрівання мали вирішальне значення для мінімізації агрегації каталітичних частинок

Контроль температури був важливим - температура росту повинна була бути вище 650 ° C в ARFD-PECVD, в той час як зростання при низькій температурі (450 ° C) досягалося за допомогою PECVD, за участю води та нерівноважної плазми. Температура в області плазми дуги впливала на вихід і якість SWNH. Підвищення температури призвело до підвищення щільності радикалів вуглецю, але надмірні температури призводили до пошкодження матеріалу. Це демонструє важливість точного контролю температури в синтезі нановуглецю. Окрім цього є певні переваги від використання нерівноважної плазми.

Хоча існує багато випадків, коли значення температури та сталість мають найбільше значення, ці системи часто мають високі градієнти потоку, температури, концентрації в системі. Майже у всіх статтях наголошується на важливості кінетики і розглядається вона як основний механізм формування тих чи інших структур, тому це бачення давно усталене.

1.3.3 Відомі методи утворення примусової хіральності у нерацемічних сумішах за допомогою введення кінетичних механізмів

Відомо що хіральна асиметрія може виникати навіть у системах, де рацемічний стан є енергетично рівноважним. Це можливо досягти шляхом поєднання термодинаміки і кінетики. А саме провокуванням циклічного розчинення та кристалізації кристалів що мають хіральну симетрію, наприклад NaBrO_3 та NaClO_3 . Де процеси розчинення призводять до рацемізації (термодинамічна частина), а процес кристалізації через кінетичні причини призводить до росту переважно тих ізомерів що вже є в суміші [44,45].

На відміну від класичних моделей, при такому підході не потрібно початкового «зародка» хіральності. Випадкові флуктуації у співвідношенні енантіомерів в умовах перемішування та подрібнення автоматично посилювалися у процесі переробки системи, поки не досягалася повна хіральна чистота.

Кристали NaBrO_3 та NaClO_3 використовувалися як модельна система для аналізу хіральної симетрії. За рахунок абразивного подрібнення і перемішування було створено умови, за яких одна з хіральних форм поступово зникала, а інша домінувала. Подрібнені часточки легше розчинялися та рекристалізувалися, при чому при розчиненні хіральність втрачалася, а рекристалізація найбільш ймовірно відбувалася у той ізомер якого найбільше, що призводило до само-підтримуваного росту концентрації домінуючого ізомеру.

В рамках даної роботи тут цікавим аспектом є саме вплив кінетичних факторів та створення потоку енергії (нерівноважності) в системі задля отримання нерацемічного складу.

Даний ефект також розкритий у [46]: Кристали обох енантіоморфів постійно подрібнюються до дрібних фрагментів, частина з яких розчиняється, тоді як решта

більших кристалів продовжує рости, поки вони знову не будуть подрібнені. У нерухомому розчині ефект Оствальда, процес, близький до рівноважного, під час якого великі кристали ростуть за рахунок менших, зрештою призводить до утворення одного великого кристала, а отже, і до однієї хіральності.

Тобто відомо що навіть у процесах, що близькі до рівноважних, малі градієнти здатні спричинити радикальні ефекти.

1.4 Роль хіральних речовин у біологічному житті

Функціонування біологічного життя спирається на біологічний синтез речовин. Що проходить значно іншим чином ніж конвенційний хімічний синтез. Біологічний синтез покладається на побудову молекул на «матриці» з РНК чи ДНК за допомогою спеціальних транспортних та будівельних білків, або ензимів. Такий метод синтезу здатен нав'язати просторову структуру синтезованим молекулам. На відміну від типового хімічного синтезу у квазірівноважних системах, що в своїй основі породжує рацемічну суміш ізомерів, тобто відношення D/L-ізомерів = 1.

Через такий чіткий матричний принцип роботи біологічного життя результат взаємодії з однаковими речовинами різної хіральності дуже різний. Якщо це ліки - тільки один ізомер може буде ефективний, в той час як інший можливо є не корисним та навіть отруйним, важливим етапом реалізації цього факту стала сумнозвісна «Талідомідова катастрофа». Якщо це їжа - то в організмі може просто не бути фермента що розчепить речовину не природної поляризації. Наприклад L-глюкоза на смак така сама як звичайна але не може бути перетравлена ні людиною ні більшістю бактерій, що робить її чудовим заміником цукру для хворих на діабет, проте вона так і не отримала цю роль через високу ціну виробництва [47]. Тобто є величезний розрив між будовою і потребою людського організму та тим що сучасні технології вміють найбільш масово і дешево синтезувати. А отже, проблема синтезу ізомерів є базовою для існування людства і будь яка, навіть мала, зміна

продуктивності існуючих установок це досягнення, що помітить світова промисловість.

Слід також зауважити, що більша ефективність синтезу призводить до зменшення викидів побічних продуктів, що допомагає екологічній ситуації.

Амінокислоти та білки у переважній більшості є L-ізомерами. У той час як молекули ДНК є D-ізомерами. Таким чином склалося життя на Землі, і якщо вважати, що перші РНК чи ДНК утворилися випадково з неорганічних похідних, подібно до того як були створені амінокислоти у досліді Міллера [48], то видається природнім дослідити особливості такого синтезу та можливі його модифікації на предмет вирішення проблеми синтезу ізомерів, або як мінімум для його покращення.

1.5 Висновки до розділу 1

Введення фактору нерівноважності у хімічну реакцію дозволяє отримати продукти та їх співвідношення, що у рівноважних та квазірівноважних умовах не можливі. Прикладами таких процесів є активований плазмою синтез в нерівноважних плазмохімічних системах нанотрубок та фулеренів, алмазних плівок.

Відомі способи за допомогою фізичних методів нав'язувати нерацемічне співвідношення як оптично активним енантіомерам, так і навіть речовинам, що не мають природної оптичної активності, індукувати її і створити нерацемічну суміш вже цих індукованих ізомерів.

1.6 Список використаних джерел до розділу 1

1. Sugioka, Daisuke Sumida and Kazuma Matsuo. Rotary pump using underwater electrical discharge// Japanese Journal of Applied Physics, Volume 63, Number 9 2024 Jpn. J. Appl. Phys. 63 097002 DOI 10.35848/1347-4065/ad7553

2. Morrison, R.T. and Boyd, R.N., 1987. Organic Chemistry, 5th ed. Allyn & Bacon Inc. p. 150.
3. 2023-Каплаушенко А. Г. Хімічна Термодинаміка
4. «Thermodynamic equilibrium,» Encyclopedia Britannica. [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/thermodynamic-equilibrium>. [Accessed: Feb. 5, 2025].
5. Stephen Lower (Simon Fraser University) A reference text for General Chemistry-2018.
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Chem1_\(Lower\)/11%3A_Chemical_Equilibrium/11.01%3A_Introduction_to_Chemical_Equilibrium](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Chem1_(Lower)/11%3A_Chemical_Equilibrium/11.01%3A_Introduction_to_Chemical_Equilibrium)
6. Chutov Yu.I., Chernjak V.Ya., Oleynik V.S. The experimental investigation of cesium plasma jet flowing into helium. - Proc. XVI Int. Conf. Phen. Ionis. Gases. – Dusseldorf, GFR, 1983, p. 766 – 767.
7. Kelvin, Lord (Sir William Thomson), "The Molecular Tactics of a Crystal", 1894.
8. Дан Чонг, Джонатан Муні, «Хіральність,» Українська LibreTexts. [Online]. Available:
[https://ukrayinska.libretexts.org/Хімія/Органічна_хімія/Карта:_Органічна_хімія_\(Wade\)/06:_Стереохімія_та_тетраедричні_центри/6.01:_Хіральність](https://ukrayinska.libretexts.org/Хімія/Органічна_хімія/Карта:_Органічна_хімія_(Wade)/06:_Стереохімія_та_тетраедричні_центри/6.01:_Хіральність). [Accessed: Mar. 5, 2025].
9. Никитин Михаил Происхождение жизни. От туманности до клетки – 2016.-544
10. Ластухін О.Ю. (2005). Хімія природних органічних сполук. Львів: Національний університет «Львівська політехніка», «Інтелект-Захід». с. 560. ISBN 966-7597-47-4.
11. Jacobsen E. N. (2000). Asymmetric catalysis of epoxide ring-opening reactions. Accounts of chemical research, 33(6), 421–431.
<https://doi.org/10.1021/ar960061v>

12. Ding, Xiaobing & Lin, Huihua & Gong, Lei & Meggers, Eric. (2015). Enantioselective Sulfa-Michael Addition to α,β -Unsaturated γ -Oxoesters Catalyzed by a Metal-Templated Chiral Brønsted Base. *Asian Journal of Organic Chemistry*. 4. 10.1002/ajoc.201500033.
13. Faber, K. (2004). *Biotransformations in Organic Chemistry*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-17393-6>
14. Rekis, Toms. (2020). Crystallization of chiral molecular compounds: what can be learned from the Cambridge Structural Database?. *Acta Crystallographica Section B*. 76. 307-315. 10.1107/S2052520620003601.
15. Yoshio Okamoto, Yuriko Kaida, Resolution by high-performance liquid chromatography using polysaccharide carbamates and benzoates as chiral stationary phases, *Journal of Chromatography A*, Volume 666, Issues 1–2, 1994, Pages 403-419, ISSN 0021-9673.
16. Y. Inoue, Asymmetric photochemical reactions in solution, *Chem. Rev.*, 1992, 92, 741–770
17. Landers, J. P. (1997). *Handbook of Capillary Electrophoresis*, Second Edition. CRC Press.
18. Rikken, G.L.J.A. & Raupach, E. (2000). Enantioselective magnetochiral photochemistry. *Nature*. 405. 932-5. 10.1038/35016043.
19. Hoz, Antonio & Díaz-Ortiz, Angel & Moreno, Andres. (2005). *Microwaves in Organic Synthesis. Thermal and Non-Thermal Microwave Effects*. *Chemical Society reviews*. 34. 164-78. 10.1039/b411438h.
20. Naville, A.A., Guye, C.E. Appareil autorégulateur pour soumettre les gaz et les vapeurs à l'action de l'arc électrique. French Patent No. 350.120. (1904)
21. Lesueur, H., Czernichowski, A., Chapelle, J. (1990), *J. de Physique*, Colloque C5, p. 51. 1990; Czernichowski, A. (1994), *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66, no. 6, p. 1301.

22. Fridman, A., Czernichowski, A., Chapelle, J., Cormier, J.-M., Lesuer, H., Stevefelt, J. (1994), *J. Physique*, p. 1449.
23. Rusanov, V.D., Petrushev, A.S., Potapkin, B.V., Fridman, A., Czernichowski, A., Chapelle, J. (1993), *Sov. Phys., Doklady*, vol. 332, no. 6, p. 306.
24. G.G. Ter-Ghazaryan Fixation of atmospheric nitrogen. Tiflis. Publication of the State Planning Committee of the ZSFSR, 1926
25. Chernyak YaV, Iukhymenko VV, Iukhymenko KV, OberemokYeA, Tretiakov DD, et al. Plasmochemical synthesis of optically active substances. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2021. 3: 1050-1054.
26. Chernyak V. Gas discharge plasma in dynamics system as a nonequilibrium plasma sources // Proc. 3rd Czech-Russian Seminar on Electrophysical and Thermophysical Processes in Low-temperature Plasma, Brno, 1999, Nov. 16-19, P.94-99
27. Cormier JM, Rusu I. Syngas production via methane steam reforming with oxygen: plasma reactors versus chemical reactors. *J Phys D Appl Phys* 2001;34:2798–803.
28. Czernichowski A. Conversion of waste Glycerol into Synthesis Gas // 19th Int. Symp. on Plasma Chem. (ISPC-19), Bochum, Germany, July 26-31 (2009)
29. Недибальюк О.А., Ольшевський С.В., Черняк В.Я., Ломонос О.І., Соломенко Ок.В. Шихт І.Г. Розряд в плазмово-рідинній системі із зворотно вихровим потоком типу торнадо (Nedybalyuk O.A., Olszewski S.V., Chernyak V.Ya., Lomonos O.I., Solomenko Ok.V. Shykht I.G. Discharge in plasma-liquid system with Reverse Vortex Flow of Tornado Type) // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка Серія: Фізико-Математичні науки No1, 2010, с.180-183.;
30. O.V. Solomenko, O.A. Nedybaliuk, V.Ya. Chernyak, E.V. Martysh, I.I. Fedirchuk, I.V. Prysiashnevych Plasma system with rotational gliding arc between solid electrodes // *Problems of Atomic Science and Technology*. 2013.-№ 4 (86). Series: Plasma Electronics and New Methods of Acceleration, pp.213-216

31. Iu.P. Veremii, K.V. Iukhymenko, V.Ya. Chernyak, A.I. Liptuga, T.E. Lisitchenko, V.P. Demchina, V.S. Kudryavzev, Plasma catalysis of carbon nanoparticles synthesis in the pyrolytic chamber // *Problems of Atomic Science and Technology*. 2012.-№ 6 (82). Series: Plasma Physics (18), pp.217-2190.183
32. Майкл У. Гейс, Джон К. Ангус Полупроводниковые алмазные пленки // *В мире науки*, no. 11-12, pp. 168-176, 1992.
33. B. V. Deryagin and D. V. Fedoseev, Growth of diamond and graphite from the gas phase. Moscow: Nauka, 1977.
34. S. P. Chauhan, J. C. Angus, and N. C. Gardner, «Kinetics of carbon deposition on diamond powder,» *J. Appl. Phys.*, vol. 47, pp. 4746-4754, 1976.
35. S. Simakov, «Origin of nanosized diamonds in interstellar space and low-pressure-temperature Earth rocks,» *Nat. Prec.*, 2009, doi: 10.1038/npre.2009.4064.1.
36. N. Pujol-Solà et al., «Diamond forms during low pressure serpentinisation of oceanic lithosphere,» *Geochem. Persp. Let.*, vol. 15, pp. 19-24, 2020.
37. Kroto, Harold & Allaf, Abdul Wahab & Balm, Simon. (1985). Buckminsterfullerene. *Chem. Rev.*. 91. 1213.
38. Kratschmer, W. & Lamb, Lowell & Fostiropoulos, Konstantinos & Huffman, Donald. (1990). Solid C60: A new form of carbon. *Nature*. 347. 354-358. 10.1038/347354a0.
39. Hatakeyama, R. Nanocarbon materials fabricated using plasmas. *Rev. Mod. Plasma Phys.* 1, 7 (2017). <https://doi.org/10.1007/s41614-017-0009-y>
40. Sathasivam, Karthikeyan & Mahalingam, Ponnusamy & M, Karthik. (2009). Large Scale Synthesis of Carbon Nanotubes. *Journal of Chemistry*. 6. 10.1155/2009/756410.
41. Hofmann, Stephan & Sharma, Renu & Ducati, Caterina & Du, Gaohui & Mattevi, Cecilia & Cepek, Cinzia & Cantoro, Mirco & Pisana, S. & Parvez, Atlas & Cervantes-Sodi, Felipe & Ferrari, Andrea & Dunin-Borkowski, Rafal & Lizzit,

- Silvano & Petaccia, Luca & Goldoni, Andrea & Robertson, John. (2007). In situ Observations of Catalyst Dynamics during Surface-Bound Carbon Nanotube Nucleation. *Nano letters*. 7. 602-8. 10.1021/nl0624824.
42. Maruyama, S., Kojima, R., Miyauchi, Y., Chiashi, S., & Kohno, M. (2002). Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol. *Chemical Physics Letters*, 360(3-4), 229-234. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00838-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00838-2)
43. Futaba, D. N., Hata, K., Yamada, T., Mizuno, K., Yumura, M., & Iijima, S. (2005). Kinetics of water-assisted single-walled carbon nanotube synthesis revealed by a time-evolution analysis. *Physical Review Letters*, 95(5), 056104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.056104>
44. Cristobal Viedma, Chiral Symmetry Breaking and Complete Chiral Purity by Thermodynamic-Kinetic Feedback Near Equilibrium: Implications for the Origin of Biochirality, *astrobiology* Vol 7, num.2 , 2007, DOI: 10.1089/ast.2006.0099
45. Cristobal Viedma, Chiral Symmetry Breaking During Crystallization: Complete Chiral Purity Induced by Nonlinear Autocatalysis and Recycling, *phis rev letters*, DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.065504
46. Noorduyn, Wim & Enkevort, W. & Meekes, Hugo & Kaptein, Bernard & Kellogg, Richard & Tully, John & McBride, J & Vlieg, Elias. (2010). The Driving Mechanism Behind Attrition-Enhanced Deracemization. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*. 49. 8435-8. 10.1002/anie.201002036.
47. A Natural Way to Stay Sweet, NASA, retrieved 2009-09-02.
48. Miller, Stanley L. (1953). «Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions» (PDF). *Science*. 117 (3046): 528–9. Bibcode:1953Sci...117..528M. doi:10.1126/science.117.3046.528.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Оптична емісійна спектроскопія плазми

2.1.1 Визначення температури заселення електронних рівнів атомів

Інтенсивність випромінювання атомів визначається виразом:

$$I = N_e A_{ei} h\nu_{ei} \quad (2.1)$$

де A_{ei} — ймовірність оптичного переходу. Згідно [1]

$$A_{21} = 0,67 \cdot 10^8 (g_1 f_{12}) / (g_2 \lambda^2) \text{сек}^{-1} \quad (2.2)$$

де g_1 та g_2 — статистичні ваги відповідно нижнього і верхнього рівнів; f_{12} — сила осцилятора; λ — довжина хвилі, мкм.

Підставляючи сюди значення N_e з виразу для формули Больцмана, отримаємо загальний вираз для інтенсивності випромінювання.

$$I = N_0 \frac{g_e}{g_0} e^{\frac{E_e}{kT}} A_{ei} h\nu_{ei} \quad (2.3)$$

Потужність, що випромінюється в спектральній лінії однорідним прозорим шаром плазми товщиною 1 см з 1 см² в одиниці тілесного кута:

$$J = 1,06 \cdot 10^{-5} (g_1 f_{12} / g_2 \lambda^3) N_2 \cdot \text{лэрг} / (\text{сек} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{степ}), \quad (2.4)$$

Де N_2 — концентрація атомів або іонів у верхньому стані, см⁻³; g_1 та g_2 — статистичні ваги відповідно нижнього і верхнього рівнів; f_{12} — сила осцилятора; λ — довжина хвилі, мкм.

Для рівноважної плазми

$$J = 1,06 \cdot 10^{-5} (g_1 f_{12}) / (g_0 \lambda^3) N_0 l \cdot \exp(-E_2/T), \quad (2.5)$$

де g_0 - статистична вага основного рівня; N_0 - концентрація атомів або іонів у основному стані, см⁻³.

Цей вираз показує, що інтенсивність спектральної лінії у плазмі розряду, однозначно пов'язана з температурою розряду. Тому температура плазми розряду може бути визначена, якщо виміряна інтенсивність випромінювання в абсолютних одиницях. Інші константи, а також ймовірності переходів A_{ei} відомі. (На даний час ймовірності виміряні або обраховані для багатьох елементів періодичної системи.).

Однак точний вимір абсолютних інтенсивностей пов'язаний з великими експериментальними складнощами; крім того, в багатьох випадках відомі лише відносні значення ймовірності переходів. Базуючись на цьому співвідношенні, Орнштейном було розроблено спектроскопічний метод визначення температури, який базується на вимірюванні відносних інтенсивностей спектральних ліній обертальної структури молекулярних смуг або атомних емісійних ліній.

Необхідною умовою для вимірювання температури, описаним вище методом, є правильний вибір спектральних ліній або смуг, вільних в умовах експерименту від самопоглинання.

Після логарифмування отриманого виразу для інтенсивності отримуємо рівняння прямої

$$\frac{\lg I}{P_{ei}} = a - b \frac{E_e}{T}, \quad (2.6)$$

$$P_{ei} = \frac{g_e}{g_0} A_{ei} h\nu_{ei}, \quad (2.7)$$

де b — постійна складова;

$$b = \frac{\lg q_e}{k} = 5040, \quad (2.8)$$

якщо E_e — енергія збудженого стану атома виражена в електрон-вольтах та q_e — заряд електрона.

Тангенс кута нахилу прямої

$$\frac{\lg I}{P_{ei}} = f(E_e). \quad (2.9)$$

до осі абсцис визначає температуру розряду.

Вираз для інтенсивності і рівняння прямої можна представити у іншому вигляді, якщо замість ймовірності випромінювання A_{ei} ввести силу осцилятора f_{ie} у відповідності до співвідношення, що дається квантовою механікою

$$f_{ie}g_i = A_{ei}g_e \frac{mc^2}{8\pi^2 e^2 v_{ei}^2} \quad (2.10)$$

Тоді отримуємо

$$\frac{\lg(I_{ei}\lambda_{ei}^3)}{g_i f_{ie}} = B - \frac{5040}{T} E_e, \quad (2.11)$$

де B — постійна складова, що об'єднує універсальні константи.

2.1.2. Визначення температури заселення збуджених рівнів молекул

Як відомо [2] для визначення поступальної температури в газових розрядах широко застосовується метод доплерівського розширення ліній. Основною перевагою цього методу є досить проста залежність реєстрованого в експериментах розширення ліній від температури газу. Однак застосування методу доплерівського розширення для визначення газової температури, в розрядах на молекулярних газах, утруднюється рядом причин. Часто через складність спектрів розряду в молекулярному газі важко виділити інтенсивну відокремлену лінію, придатну для вимірювань температури. Вимірювання в розрядах з низькою поступальною температурою вимагає застосування спектральних приладів високої роздільної здатності, наприклад, інтерферометрів Фабрі-Перо, придатних для реєстрації уширення ліній від 0.1 Å. Уширення ліній в плазмі часто обумовлено одночасною дією ряду ефектів: доплерівського, штарковського, зіткнень та ін. Коректне врахування дії різних уширюючих ефектів в ряді випадків складне.

Для вимірювання поступальної температури газу часто застосовують метод, заснований на вимірюванні відносної інтенсивності обертальної структури коливальних або електронно-коливальних переходів молекул. За обертальною структурою коливальних спектрів випромінювання (тільки для гетероядерних молекул) визначають функцію розподілу молекул за обертальними рівнями в основному електронному стані. Для гомоядерних молекул чисто коливальні спектри відсутні, оскільки відповідні оптичні переходи заборонені правилами відбору. У цьому випадку для вимірювання газової температури використовують функцію розподілу за обертальними рівнями у електронно-збудженому стані, яка визначається за обертальною структурою електронно-коливальних спектрів. Даний метод зазвичай застосовують в тому випадку, якщо розподіл по обертальним рівням відповідного електронного стану бoльцманівський і між його температурою і поступальною температурою газу існує досить простий взаємозв'язок [3].

Функція розподілу молекул за коливальними рівнями у нерівноважній плазмі може суттєво відрізнитися від бoльцманівської і не описуватися єдиним значенням коливальної температури. В такому випадку використовується поняття «ефективної коливальної температури» T^*_v , що характеризує окремі ділянки функції розподілу. Часто ефективна T^*_v вводиться по відносній заселеності нижніх коливальних рівнів основного електронного стану.

Для вимірювання коливальної функції розподілу та ефективної коливальної температури двохатомних молекул найбільш часто використовуються методи, засновані на реєстрації випромінювання, відповідного коливальним та електронно-коливальним переходам молекул. З коливальних спектрів випромінювання (для дипольних молекул) визначається T^*_v основного, а з електронно-коливальних спектрів - коливальна температура збуджених електронних станів. Заселеність коливальних рівнів молекул в збуджених станах визначається механізмами заселення цих станів. Простий зв'язок з коливальною функцією розподілу молекул в

основному стані може бути встановлений при заселенні шляхом збудження молекул електронним ударом з основного стану і дезактивації випромінюванням, або при повній завершеності коливальної релаксації за час життя збуджених станів.

При відхиленні від термічної рівноваги, коли больцманівські розподіли по електронним, коливальним та обертальним станам характеризуються різними температурами заселення (електронною, коливальною та обертальною), розподіли інтенсивностей коливальних та обертальних смуг, в умовах відсутності реабсорбції, записуються наступним чином [4]:

$$I_{v'v''} = const \cdot v_{v'v''}^4 \cdot q_{v'v''} \cdot \exp \left[-\frac{E_v(v')}{kT_v^*} \right], \quad (2.12)$$

де $v_{v'v''}$ - частота переходу, v' та v'' - коливальні квантові числа верхнього та нижнього рівнів відповідно, $E_v(v')$ - енергія коливального збудження для збудженого електронного стану, $q_{v'v''}$ - фактор Франка-Кондона, T_v^* - коливальна температура, k - постійна Больцмана.

Відповідно, інтенсивність обертальної лінії записується як [5]:

$$I_{j'j''} = const \cdot v_{j'j''}^4 \cdot S_{j'j''} \cdot \exp \left[-\frac{E_r(j')}{kT_r^*} \right], \quad (2.13)$$

де $v_{j'j''}$ - частота переходу, J' та J'' - обертальні квантові числа верхнього та нижнього рівнів відповідно, $E_r(j')$ - величина обертального терму для збудженого електронного стану, $S_{j'j''}$ - фактор інтенсивності, який визначає відносну імовірність переходу (фактор Хенля-Лондона), T_r^* - обертальна температура, k - постійна Больцмана.

Методика визначення температури заселення збуджених коливальних рівнів T_v^* базується на вимірюванні відносних інтенсивностей електронно-коливальних молекулярних смуг емісійного спектру та виходить з припущення, що коливальні температури в основному та електронно-збудженому станах дуже близькі. Розрахунок заселеності коливальних рівнів верхнього електронного стану

проводиться з використанням відомого виразу для інтенсивності випромінювання молекулярних смуг:

$$\ln N_v \approx \ln C + \ln \frac{I_{v'v''}}{g_{v'v''} v_{v'v''}^4}, \quad (2.14)$$

де C - числова константа, $v_{v'v''}$ - частота переходу, $I_{v'v''}$ - інтенсивність спектральної смуги відповідного переходу, $g_{v'v''}$ - фактор Франка-Кондона відповідного спектрального переходу, N_v - заселення верхнього збудженого рівня.

Якщо заселення коливальних рівнів молекули відбувається за больцманівським законом:

$$N_v \approx A \cdot \exp\left(-\frac{G'(v)}{T_v^*}\right), \quad (2.15)$$

де A - коефіцієнт пропорційності, $G'(v)$ - енергія коливального верхнього рівня, T_v^* - температура заселення відповідних коливальних рівнів, то T_v^* визначається з кута нахилу лінійної ділянки розподілу (19).

Аналогічно, для визначення температури заселення обертальних рівнів у випадку больцманівського закону їх заселення використовують кут нахилу лінійної ділянки залежності:

$$\ln N_{J'} \approx \ln D + \ln \left(\frac{I_{J'J''}}{S_{J'J''} v_{J'J''}^4} \right), \quad (2.16),$$

де D – константа, $I_{J'J''}$ – інтенсивність обертальної лінії для переходу $J' - J''$; $v_{J'J''}$ – частота переходу $J' - J''$; $F(J)$ – величина обертальної енергії збудженого електронного стану; T_r^* – температура заселення обертальних збуджених станів; J' , J'' – обертальні квантові числа верхнього і нижнього електронних станів відповідно; $S_{J'J''}$ – фактори інтенсивностей, що визначають відносну імовірність переходу (фактори Хенля-Лондона).

2.1.3 Особливості використаного спектрометра та підвищення точності за допомогою врахування інструментального контуру

Реєстрація емісійних спектрів плазми спектрометром S150-2-3648 USB (далі S150-2) — малогабаритним двоканальним аналізатором спектру. S150-2 має у своєму складі два змонтованих в єдиному корпусі спектрографа з відносним отвором 1/8 і фокусною відстанню 150 мм. В якості фотореєструючого елемента в S150-2 використовуються дві ПЗС лінійки TCD1304AP (Toshiba). Спектральний діапазон чутливості ПЗС лінійки — 190–1100нм . В S150-2 застосована оригінальна оптична схема: світлове випромінювання за допомогою світловода розділяється на два рівнозначних канала і надходить на вхідний порт кожного з спектрографів. Фокальна площина кожного спектрографа, на якій формується спектр, збігається з площиною фоточутливих елементів ПЗС лінійки. Для реєстрації спектрів в кожному спектрографі використовується окрема ПЗС лінійка. Реєстрація спектрів проводиться одночасно. Спектральний діапазон, реєстрований кожною ПЗС лінійкою, залежить від параметрів спектрографа, на виході якого встановлена лінійка. Повний спектр виходить шляхом «зшивання» отриманих ділянок спектра. Це дозволяє, в разі однакових параметрів спектрографів, отримати спектральну роздільність вдвічі вище, ніж для аналогічних одноканальних спектрометрів. При використанні спектрографів з різними параметрами S150-2 може одночасно реєструвати спектри від одного і того ж джерела випромінювання з різною спектральною роздільністю в кожному каналі. S150-2 також може одночасно реєструвати спектри від двох різних джерел випромінювання.

У кожному каналі S150-2 можуть використовуватися дифракційні ґратки з різною кількістю штрихів, що дозволяє вибрати потрібний спектральний діапазон і спектральну роздільність. При використанні решітки 1200 штр/мм спектральна роздільність S150-2 максимальна і становить 0,35 нм. Заведення світлового випромінювання в S150-2 проводиться за допомогою

світловодів. У S150-2 можуть використовуватися як двоканальний світловод (один вхід, два виходи), так і два одноканальних.

Спектрометр S150-2 — це компактний і простий в експлуатації малогабаритний аналізатор спектру. Для роботи з S150-2 потрібно тільки підключити його до джерела світлового випромінювання, підключити до USB-порту комп'ютера і запустити керуючу програму PSI-Line.

Оптична схема і конструкція. На рис. 2.1 представлена оптична схема спектрографа.

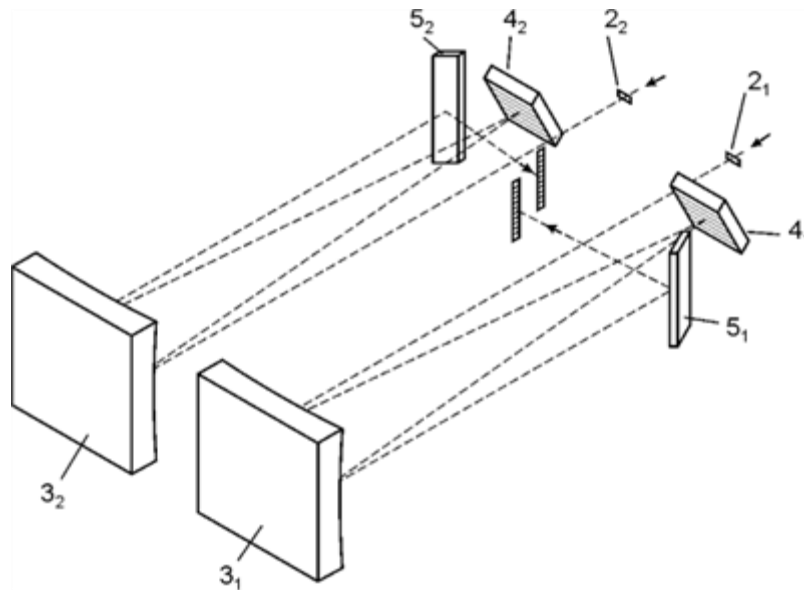


Рис. 2.1 - Оптична схема S 150-2-3648 USB

Кожен спектрограф має вхідну щілину 2, дзеркало 3, що виконує функції коліimatorного і камерного, дифракційну ґратку 4 і поворотне дзеркало 5. Індокси «1» і «2» на схемі означають приналежність елементів до першого або другого спектрографа.

Після проходження через вхідну щілину 2, випромінювання, яке надходить з виходу світловода, закріпленого в тримачі 1, направляється коліimatorним

сферичним дзеркалом 3 на дифракційну ґратку 4 у вигляді паралельного пучка. Дифракційна ґратка 4 відхиляє промені на різні кути в залежності від довжини хвилі випромінювання, перетворюючи паралельний пучок від кожної точки вхідної щілини в віяло монохроматичних паралельних пучків. Камерне сферичне дзеркало 3 і поворотне дзеркало 5 створюють на фокальній площині 6 монохроматичні зображення вхідної щілини, сукупність яких утворює спектр певного інтервалу довжин хвиль. Ця площа збігається з площиною світлочутливого елемента ПЗЗ-лінійки. За допомогою лінійки відбувається реєстрація спектрів обох каналів.

Положення дифракційної ґратки фіксується за допомогою вузла юстування 7. Плата реєструючої системи 8 є також фізичним роздільником оптичних схем спектрографів.

Інструментальний контур. Розглянемо ідеалізований випадок, коли спектр випромінювання складається з кінцевої кількості окремих монохроматичних ліній.

Якби прилад не вносив спотворення в спектральний розподіл енергії такого ідеалізованого джерела, то на виході ми отримали би ряд нескінченно вузьких спектральних ліній. В дійсності, утворені спектральним приладом лінії, навіть якщо вони відповідають монохроматичному випромінюванню, завжди мають кінцеву ширину. Це пов'язано з наступними обставинами:

1. спектральна лінія є зображенням вхідної щілини, яка в реальному приладі завжди має кінцеву ширину;
2. дифракційні явища в приладі уширяють спектральну лінію;
3. аберації та дефекти оптичної системи призводять до подальшого уширення ліній;
4. реєструючий прилад в свою чергу спотворює зображення, що дається оптичною системою.

В залежності від конструктивних особливостей приладу будь-які з наведених причин можуть бути основними.

Таким чином, спектральний прилад, реєструючи монохроматичне випромінювання, записує контур скінченної ширини. Кожному елементу цього контура відповідає сигнал

$$d\Phi = \Phi f(\lambda)d\lambda \quad (2.17)$$

де Φ – інтегральний сигнал, що відповідає повному потоку, що реєструється.

Функція $f(\lambda)$ визначається властивостями спектрального приладу і носить назву *апаратної функції* або *інструментального контуру*. З наведеного рівняння випливає, що апаратна функція має задовільняти умові нормування

$$\int_0^{\infty} f(\lambda)d\lambda = 1 \quad (2.18)$$

В спектрографі кожній довжині λ відповідає кут відхилення φ і певна точка фокальної площини з координатою x . Тому апаратна функція $f(\lambda)$ може бути також записана у вигляді $f(x)$ або $f(\varphi)$. Якщо не враховувати уширення контуру, яке вносить фотоприймач, то функція $f(\lambda)$ пропорційна розподілу освітленості, що створюється на фокальній площині спектрографа монохроматичним джерелом.

Визначення інструментального контуру.

Співмірність роздільної здатності спектрометра, з кроком квантування за довжиною хвилі λ , фактично призводить до мінімальної кількості значень на інструментальному контурі, що веде до значних похибок як при визначенні максимального значення контуру лінії, так і його площі. Тому, з огляду на особливості відомих методів [6] обробки спектрів випромінювання для визначення параметрів інструментального контуру спектрометра були виміряні контури не зашумлених ліній випромінювання плазми слабострумного (~ 5 mA) тліючого розряду в H_2 (H_{α} , H_{β}), He (667.82; 501.57 nm), Ne (703.24 nm), Kr (427.4; 437.228 nm) та випромінювання He-Ne лазера в одномодовому режимі генерації (632.8 nm). Таке

оцінювання інструментального контуру вказало на гауссовий контур з шириною спектральної лінії на піввисоті (FWHM – Full Width at Half Maximum) 0.3 нм (рис. 2.2.).

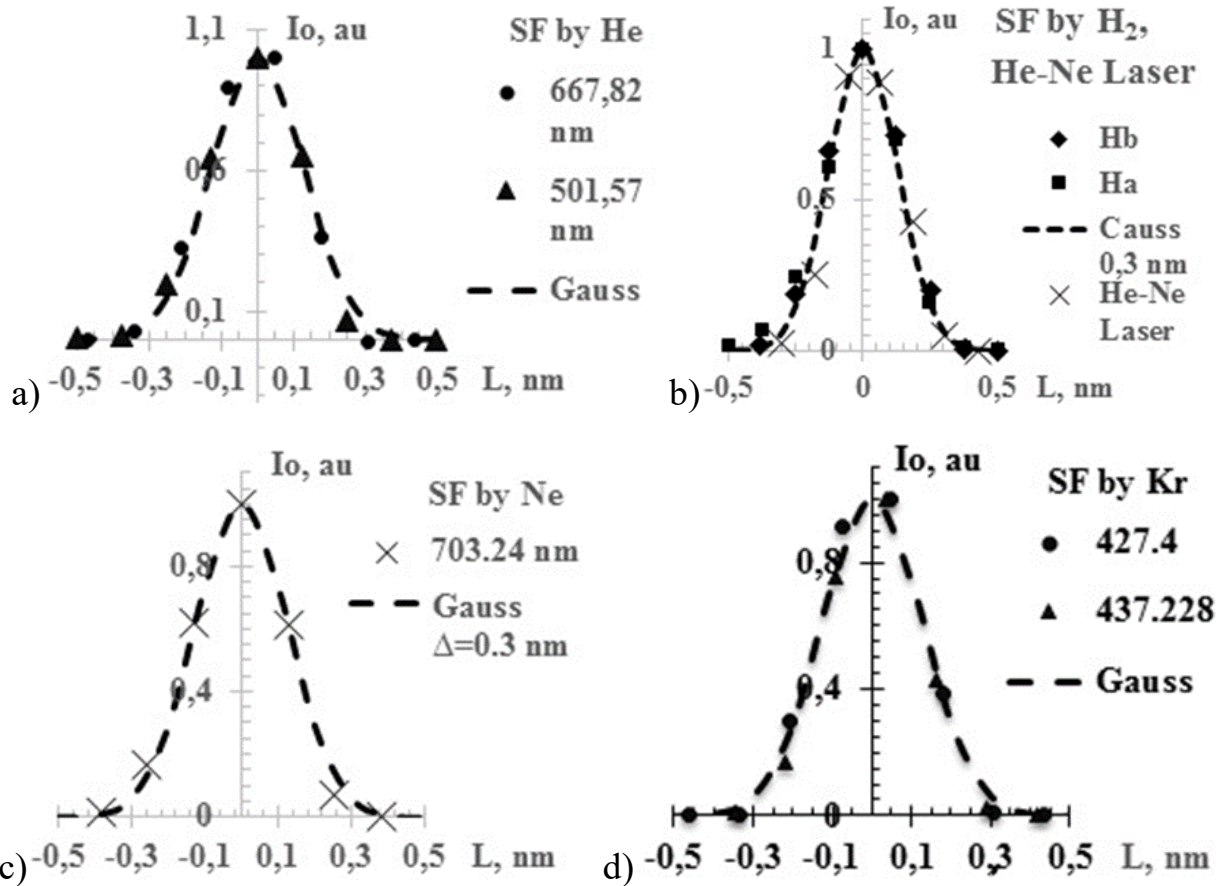


Рис. 2.2 - Виміряні профілі не зашумлених ліній випромінювання плазми слаботокового (~ 5 мА) тліючого розряду в: а) – He (667,82; 501,57 нм); б) – H α , H β) та випромінювання He-Ne лазера в одномодовому режимі генерації (632,8 нм); с) – Ne (703,24 нм); д) – Kr (427,4; 437,228 нм). Експериментальні дані позначені маркерами, симульований гауссівський профіль з шириною на піввисоті $\Delta = 0,3$ нм – штриховою лінією

2.1.4 Побудова калібрувальних кривих

Визначення параметрів плазми розрядів проводили за допомогою УФ та видимої емісійної спектроскопії плазми (200-1000 нм). За розрахованими калібрувальними кривими для атома O та молекул OH та N₂ визначено значення температур заселеності електронних рівнів атомів T*_e, коливальних рівнів молекул T*_v та обертальних рівнів молекул T*_r. Калібрувальні криві побудовано за результатами числової симуляції спектрів випромінювання O, 2⁺ системи смуг N₂ (C-V) та системи смуг OH (A-X) кодом SPECAIR в діапазонах 500 – 20000 К з урахуванням апаратної функції спектрометра Solar ТП (Гаус з шириною 0,3 нм на піввисоті). Калібрувальні криві для визначення температури заселення Cr, Fe будувались на основі симуляції за методикою представленою вище з урахуванням експериментально визначеного інструментального контуру спектрометру Solar ТП.

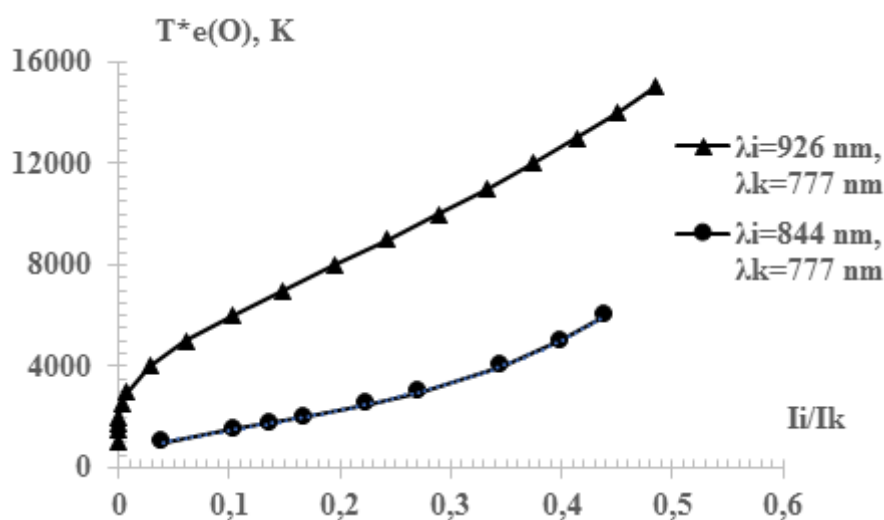


Рис. 2.3 - Калібрувальні залежності $T_O^{*e} (I_{844}/I_{777}) - 1$ і $T_O^{*e} (I_{926}/I_{777}) - 2$.

$$y = 239202x^6 + 24427x^5 - 160106x^4 + 117076x^3 - 26266x^2 + 9899,4x + 640,09, \quad (2.19)$$

$$y = 239202x^6 + 24427x^5 - 160106x^4 + 117076x^3 - 26266x^2 + 9899,4x + 640,09, \quad (2.20)$$

де y – температура заселення електронних рівнів атома кисню T_O^{*e} , а x – відношення інтенсивностей двох мультиплетів I_{926}/I_{777} (2.19) і I_{844}/I_{777} (2.20)

Для генерації змодельованих спектрів було використано програмний пакет SPECAIR. Це програмне забезпечення використовується для моделювання емісії різних компонентів, таких як C, N, O, C2, CN, CO, N2, N2+, NH, NO, O2, OH в широкому діапазоні температур і тиску, припускаючи локальну термодинамічну рівновагу. Для моделювання спектру випромінювання, за допомогою SPECAIR, необхідно задати чотири параметри: температуру переходу, електронну температуру, температуру вібрації та обертання. Значення цих параметрів сильно впливають на форму розрахованого спектра. Часто доводиться витратити багато часу на налаштування параметрів моделювання, щоб отримати хорошу відповідність між розрахованими та експериментальними спектрами. Щоб спростити і прискорити процедуру обробки спектрів, в літературі використовується підхід, що полягає в побудові калібрувальної кривої, яка є функцією відповідної температури.

Температура заселення електронних рівнів T_e^* була сталою - 10000K. Натомість коливальна температура T_v^* змінювалась в діапазоні від 1000K до 10000K. Для коливальної температури будувався спектр, в якого температура заселення обертальних рівнів T_r^* була сталою за умови $T_r^* \leq T_v^*$. Також поступальна температура була рівною температурі заселення обертальних рівнів $T_{tr} = T_r$.



Рис. 2.4 - типовий спектр випромінювання для молекули N2 симульований в SPECAIR за різних T_r^*

Щоб побудувати калібрувальну криву та калібрувальне рівняння для отримання температур з реальних спектрів, потрібно знайти відношення I_k до I_0 , де I_0 - це значення по осі ОУ для піку на довжині хвилі $L_0 \approx 337$ нм, а I_k - значення по осі ОУ для піку на довжині хвилі $L_1 \approx 316$ нм. Наступний крок - побудова графіка залежності $T_r(I_k/I_0)$.

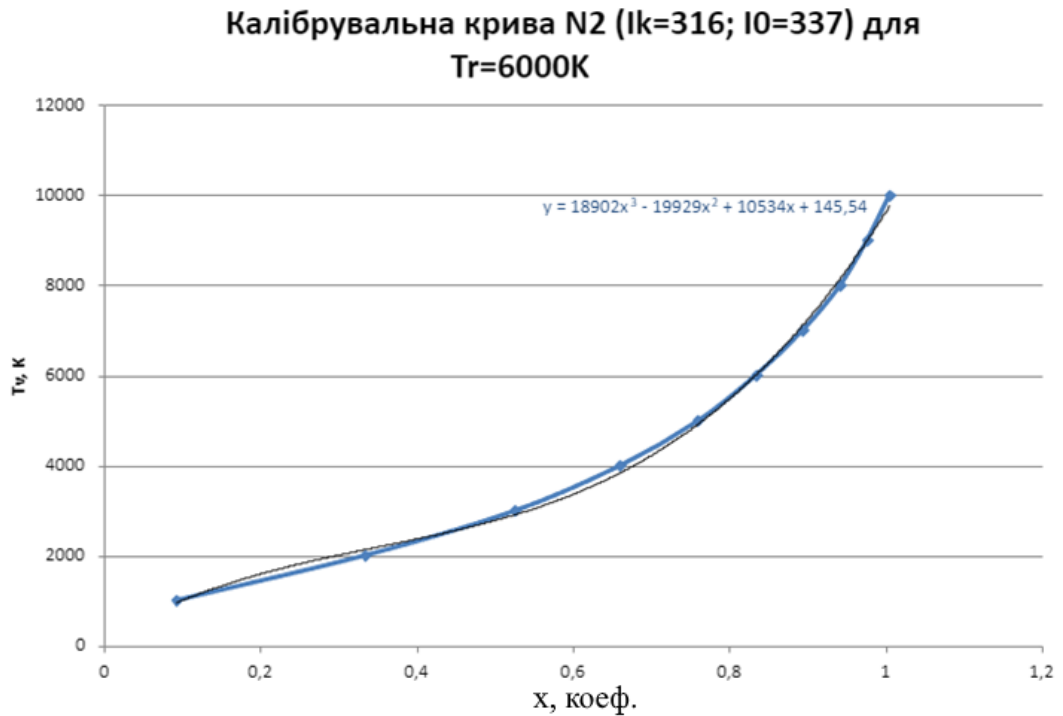


Рис. 2.5 - Калібрувальна крива для молекули азоту

На рис. 2.5 зображено отриману калібрувальну криву для температури заселення оберतालних рівнів T_r . Для отримання калібрувального рівняння було виведено поліноміальну апроксимацію для цієї залежності:

$$y = 18902x^3 - 19929x^2 + 10534x + 145,54 \quad (2.21)$$

Користуючись вище описаним алгоритмом, було отримано калібрувальну криву для атому хрому.

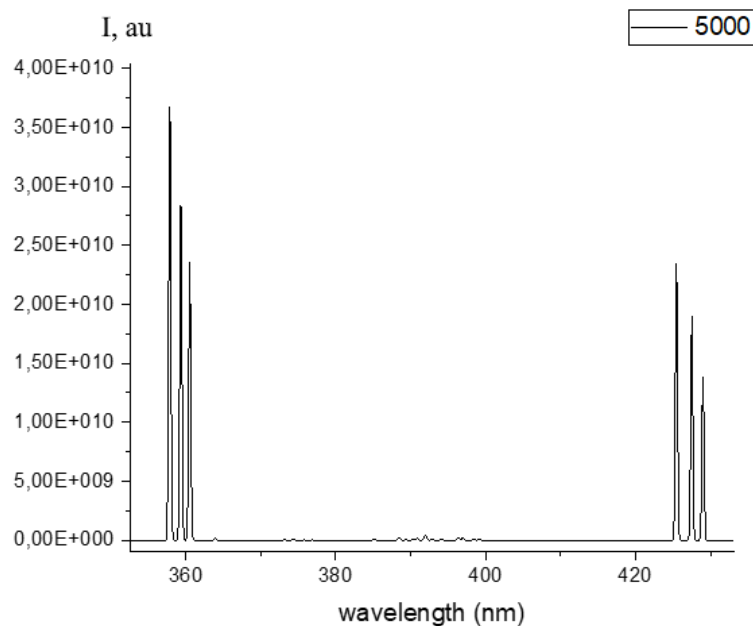


Рис 2.6 - Типовий спектр випромінювання атома хрому побудований за даними з NIST

Як видно з рисунку атом хрому має характерні триплети на довжині хвилі 357-360 нм та 425-429 нм. Для побудови калібрувальної кривої краще обрати найменші піки триплету, як ті що найменше піддаються реабсорбції. Однак експериментальний спектр не завжди забезпечує достатнє співвідношення сигнал/шум для визначення інтенсивності найменших піків, тому на практиці використовуватимуться обидві калібрувальні криві.

Для визначення калібрувальної кривої атому хрому потрібно знайти відношення I_k до I_0 , де I_0 - це значення по осі ОУ для піку на довжині хвилі $L_0 \approx 429$ нм, а I_k - значення по осі ОУ для піку на довжині хвилі $L_1 \approx 360$ нм.

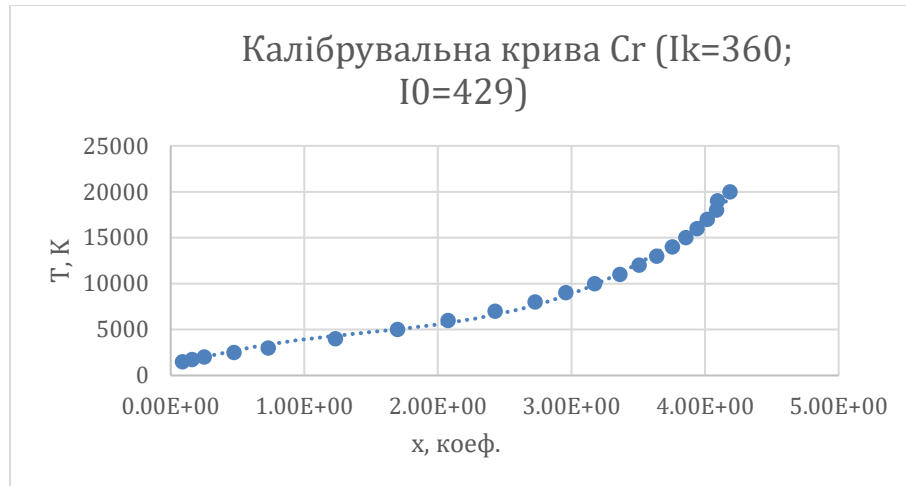


Рис. 2.7 - Калібрувальна крива для атому хрому

Аналітичний вигляд калібрувальної кривої для хрому $T_e^* = F(I(360 \text{ nm})/I(429 \text{ nm}))$):

$$y = 516,42x^3 - 2246,7x^2 + 4767,5x + 889,08 \quad (2.22)$$

Атом кисню (O) має характерні піки в трьох місцях - на довжині хвилі $L_0 \approx 777,3 \text{ nm}$, $L_1 \approx 844,6 \text{ nm}$, $L_2 \approx 926,6 \text{ nm}$. В результаті SpecAir симуляції було отримано дві калібрувальні криві - $T_e^*(I_1/I_0)$ і $T_e^*(I_2/I_0)$.

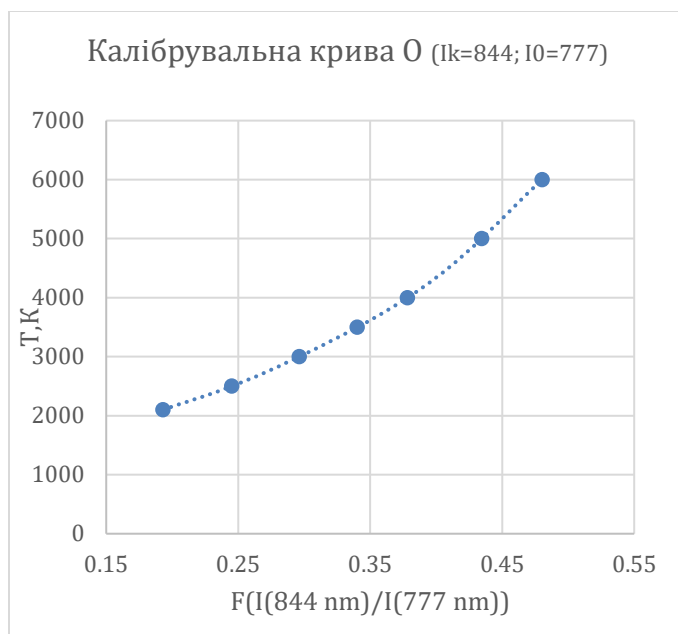


Рис. 2.8 - Калібрувальна крива O для відношення інтенсивностей ліній на довжині хвилі 844 нм і 777 нм

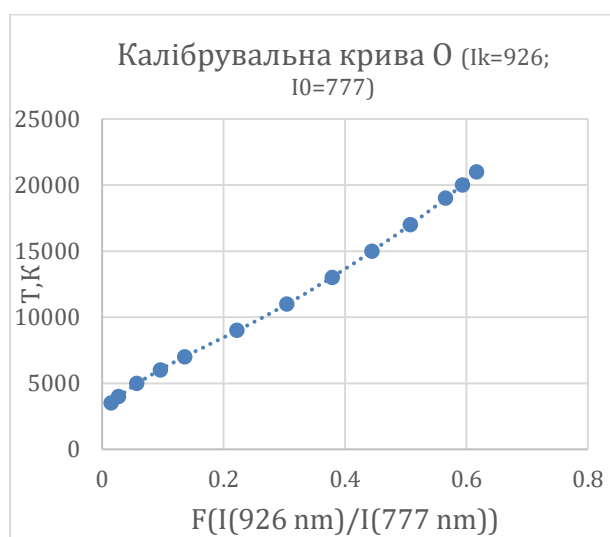


Рис. 2.9 - Калібрувальна крива O для відношення інтенсивностей ліній на довжині хвилі 926 нм і 777 нм

Для того, щоб оцінити діапазон температур, в яких представлена калібрувальна крива може бути використана на практиці, звернемося до NIST.

Найнижчий верхній рівень для довжини хвилі 777 нм має енергію 10.74eВ, найвищий верхній рівень для довжини хвилі 844 нм має енергію 10.98eВ, різниця між ними становить 0,24eВ, а калібрувальна крива може бути використана для значень $T^*_e \leq 0,24 * 1,5$:

$$0,24 * 1,5 = 0,36 \text{ (eВ)} = 4178 \text{ (K)}. \quad (2.23)$$

Аналогічними міркуваннями можемо оцінити діапазон можливих температур при використанні інтенсивностей мультиплетів 777 та 926 нм:

$$(12,08 - 10,74) * 1,5 = 2,01 \text{ (eВ)} = 23325 \text{ (K)}. \quad (2.24)$$

Саме тому калібрувальні криві не будуть використовуватися для вищих температур. Аналітичний вигляд калібрувальних кривих для атомарного кисню $T^*_e = F(I(844 \text{ nm})/I(777 \text{ nm}))$ та $T^*_e = F(I(926 \text{ nm})/I(777 \text{ nm}))$ відповідно:

$$y = -4E+07x^6 + 8E+07x^5 - 7E+07x^4 + 3E+07x^3 - 6E+06x^2 + 720372x - 334 \quad (2.25)$$

$$y = 105715x^6 + 174883x^5 - 537891x^4 + 432628x^3 - 139686x^2 + 42318x + 2924,8 \quad (2.26)$$

Додатково робота передбачає використання калібрувальної кривої для молекули гідроксилу (ОН), яка дозволяє оцінити температуру заселення оберտальних рівнів. Калібрувальна крива отримана аналогічним методом. Аналітичний вигляд калібрувальної кривої для гідроксилу $T^*_r = F(I(306,7 \text{ nm})/I(308,9 \text{ nm}))$:

$$y = 23125x^4 - 65900x^3 + 70874x^2 - 29439x + 5099,9 \quad (2.27)$$

2.2 Поляриметрія

Після активації плазмою розчинів, їх оптична активність визначалась лазерним модуляційним поляриметром. Результати обробки розчинів аналізували

за допомогою поляриметра. Використовували кювету розміром 2 см. Для вивчення оптичної активності зразків використовували поляриметр з лазерною модуляцією.

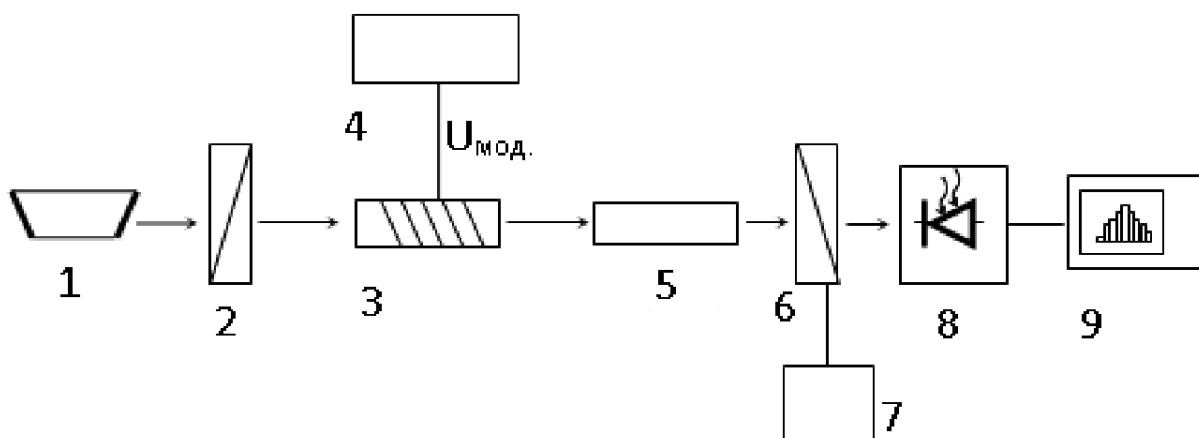


Рис. 2.10 – Схема лазерного модуляційного поляриметра.

1 – гелій-неоновий лазер ($\lambda = 0.63$ мкм); 2 - нерухомий поляризатор; 3 - фарадеївський модулятор; 4 – модулюючий генератор $U_{\text{мод}}$; 5 - кювета з досліджуванним середовищем; 6 – аналізатор; 7 - ноніус відлікового оптичного мікроскопа з лімбом; 8 - фотодетектор; 9 – цифровий спектр аналізатор.

Дистильована вода і розчин заливалися у кювету та вимірювався кут повороту площини поляризації світла. Виміряти кут відхилення поляризації світла вдалося із похибкою $\approx 20'$. Було знято декілька вимірювань кута для дистилляту і розчину. Для дистилляту нараховувалось середнє значення кута повороту, його приймали за умовний нуль. Зазначимо, що таке середнє значення було розраховано для початкового (перед заливанням розчину) і кінцевого (після заливання розчину) дистилляту. Значення кутів для початкового і кінцевого дистилятів трохи різнилися, так як це пов'язано із тим, що навіть після промивки кювети в ній залишалися частинки оптично активного розчину, які розчинилися в кінцевому дистилляті. Зміну

кута повороту розраховували як різницю кута поляризації дистилляту (для обох випадків) і кута повороту розчину.

2.3 Список використаних джерел до розділу 2

1. Касабов Г.А. Спектроскопические таблицы для низкотемпературной плазмы/ Г. А. Касабов, В. В. Елисеев. — М.: «Атомиздат». — 1973.— 160 с.
2. Гейдон Излучение и температура пламени/ Гейдон, Вольфгард// Сб-к Оптическая пирометрия плазмы, под ред. Н.Н. Соболева. —М.: Изд-во иностранной литературы. — 1960. — С. 15—51.]
3. Очкин В.Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М.: ФИЗМАТЛИТ. — 2006. — 472 с.
4. Очкин В.Н. Механизмы формирования распределений электронно-возбужденных молекул по колебательно-вращательным уровням в газовом разряде / В.Н. Очкин, С.Ю.Савинов, Н.Н. Соболев // В кн. Электронное возбуждение молекул в плазме. — Труды ФИАН СССР им. П. Н. Лебедева. —1985. —157 с.
5. Варгин А.Н. Спектральные исследования низкотемпературной газоразрядной плазмы: Дис. канд. физ.-мат. наук. М. — 1971. — 139 с.
6. Gauglitz G., Moore D. S. Handbook of Spectroscopy: Second, Enlarged Edition. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014, 1878 p. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527654703>

РОЗДІЛ 3.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ УСТАНОВКИ З ОБЕРТОВИМ КОВЗНИМ РОЗРЯДОМ ТА ЇХ ОПТИМІЗАЦІЯ

3.1 Експериментальна система з обертовим ковзним розрядом зануреним у рідину

Генератор плазми складається з верхнього фланцю (катод), з центрального електроду (анод), діелектричної камери, з отворами для тангенціальної подачі робочого газу. CO₂ використовувався в якості робочого газу. Газ подавався в діелектричну камеру тангенціально до внутрішньої стінки системи, що приводило до закручення в визначеному напрямку газового потоку. Конструкція камери дозволяє змінювати напрямок закручення газового потоку на протилежний в міжелектродному проміжку електричного розряду на виході з діелектричної камери в реакційну кварцеву камеру. Вісі 2 однакових пар ідентичних циліндричних каналів (тангенційного введення газу в діелектричну камеру) знаходились в одному перетині діелектричної камери, що гарантувало ідентичність всіх умов плазмової активації за виключенням напрямку обертання газового потоку (за год. стрілкою, проти год. стрілки). Вихід газу з системи був під'єднаний до зворотнього холодильника, після якого газ виводився у вентиляційну систему.

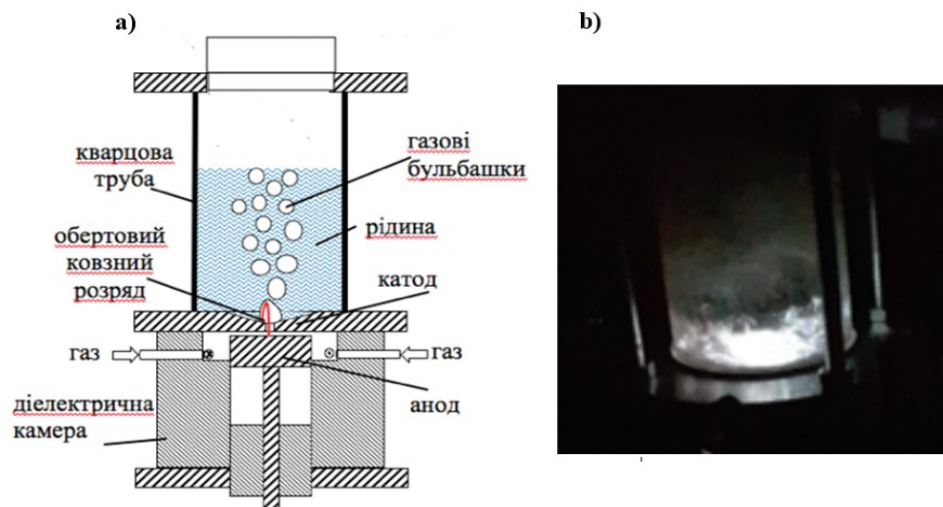


Рис. 3.1 - Експериментальна система з обертовим ковзним розрядом зануреним у рідину – а, фото системи з обертовим ковзним розрядом зануреним в рідину – б

Центральна частина катоду має конусоподібну форму з отвором в центрі. Діаметр отвору 3 мм. Між катодом та анодом горить обертовий ковзний розряд. Відстань між катодом і анодом становить 1 мм. Кварцову трубку, заповнену випробуваною рідиною, розміщена на катоді. Полярність електродів в системі може бути змінена. Коли центральний електрод був анодом, реактор (частина, що контактує з рідиною та фланцем) був катодом. Коли центральним електродом був катод, реактором (частиною, що контактує з рідиною та фланцем) був анод. В якості досліджуваної рідини використовували суміш етанолу та аміаку. Газ подавався по дотичній до стінки діелектричної камери системи. CO_2 використовували як робочий газ. Потік CO_2 становив 10 л / хв. Вихід системи був підключений до зворотного холодильника, де пари рідкої фази вихлопу могли конденсуватись і повертатись в систему. Після зворотного холодильника газ вихлопу видалявся у систему вентиляції.

3.2 Експериментальна установка із зануреним у рідину вторинним розрядом

Експериментальна установка із зануреним у рідину вторинним розрядом - SDRGD, що підтримується обертовим ковзним розрядом представлена на рис. 3.2. Обертовий ковзний розряд горів між центральним електродом (катодом) -1, верхнім фланцем (анод) -2 в вихровому потоці газу, який тангенціально вводився в циліндричну діелектричну камеру. У центрі анода є отвір конічної форми. Діаметр отвору 3 мм. Між катодом і анодом запалюється обертовий ковзний розряд. Відстань між катодом і анодом 1 мм. На аноді (2) знаходився герметично приєднаний через силіконовий ущільнювач кварцовий циліндр, в який заливали 80 мл досліджуваного розчину. Зверху на кварцовому циліндрі розміщений фланець, у який вмонтовано кільцевий електрод вторинного розряду з нержавіючої сталі (зовнішній діаметр 40 мм, товщина 2,5 мм діаметр, діаметр внутрішнього отвору 20 мм. В якості робочого газу використовували повітря, Ar, N₂ або CO₂ за витрат 10 і 15 л/хв. Газ подавався по дотичній до стінки діелектричної камери (4). Газ вихлопу після зворотного холодильника направлявся до системи вентиляції. Як джерела живлення для розрядів використовувалися джерела постійної напруги БП 100 та БП 150 з коефіцієнтом пульсацій напруги $\approx 10\%$ з частотою 100 Гц.

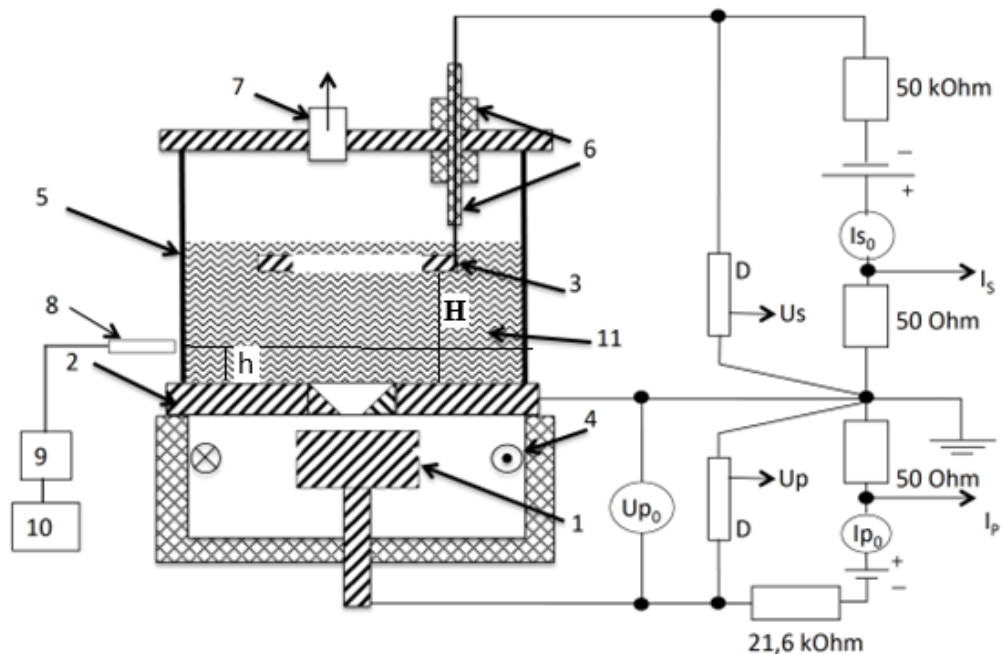


Рис. 3.2 - Схема системи з вторинним розрядом зануреним у рідину, що підтримується обертовим ковзним розрядом,: 1 – високовольтний електрод первинного розряду; 2 – заземлений електрод; 3 – високовольтний електрод вторинного розряду; 4 – діелектрична камера; 5 – кварцовий циліндр; 6 – діелектрик; 7 – вихід газу; 8 – оптоволокно; 9 – спектрометр; 10 – ПК; 11 – рідина

Дослідження плазми проводились як за відсутності рідини в системі, так і наповненні кварцового циліндра (5) дистиллятом H_2O або рідким розчином. При заповненні рідиною відстань від межі розділу рідина-газ до електрода вторинного розряду 3 дорівнювала 5 мм.

3.3 Плазмова система вторинного розряду, що підтримується первинним ковзним розрядом поліпшеної геометрії

Експериментальна установка для активації хімічних перетворень газоподібних речовин плазмою вторинного розряду, що підтримується обертовим ковзним розрядом, представлена на рис. 3.3.

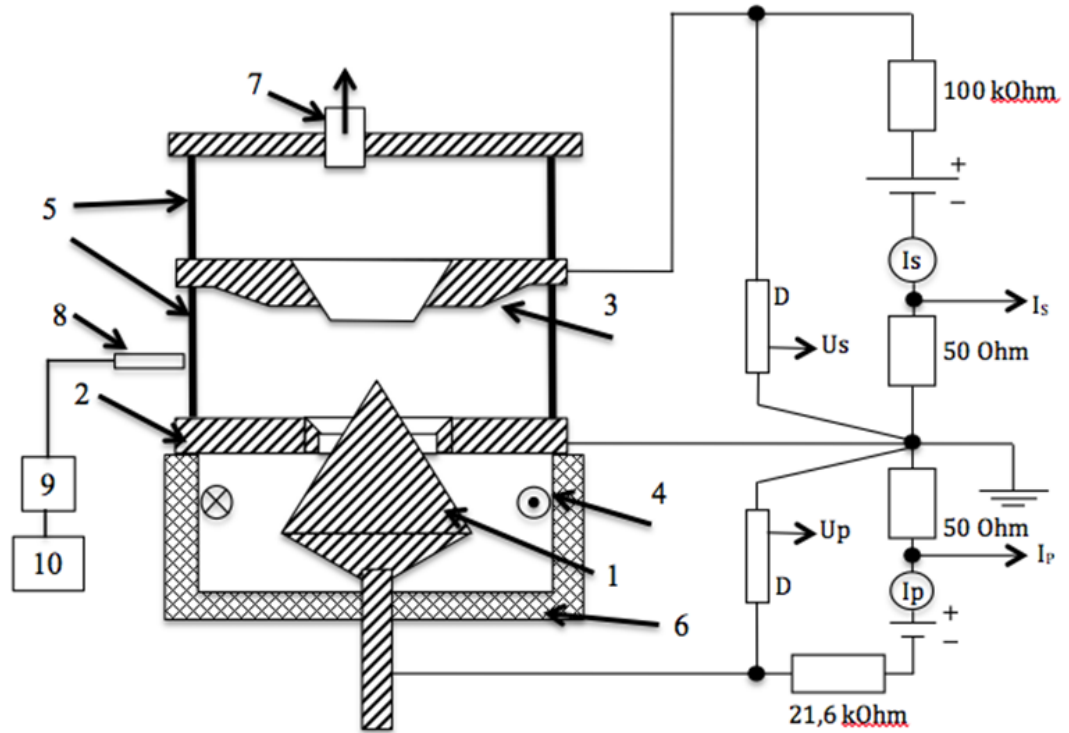


Рис. 3.3 - Схема системи з вторинним розрядом, що підтримується обертовим ковзним розрядом поліпшеної геометрії. 1 – катод; 2 – анод; 3 –електрод для вторинного розряду; 4 – вхід газу; 5 – кварцовий циліндр; 6 – діелектрик; 7 – вихід газу; 8 – оптоволокну; 9 – спектрометр; 10 – ПК



Рис 3.4 - Фотографія системи з вторинним розрядом, що підтримується
обертним ковзним розрядом

Обертвий ковзний розряд запалювався між центральним електродом (катодом) (1) і верхнім фланцем (анодом) (2) у вихровому газовому потоці, тангенціально введеному в циліндричну діелектричну камеру (4). У центрі анода є отвір конічної форми діаметром 20 мм. Мінімальна відстань між катодом і анодом становить 1 мм. На аноді закріплений кварцовий циліндр. Зверху на кварцовому циліндрі знаходиться фланець вторинного розрядного анода (3). В якості робочих газів використовували CO₂ з витратою від 0 до 20 л/хв. Газ подавався тангенціально до внутрішньої стінки системи. Вихлоп системи був підключений до вентиляційної системи. Для розрядів використовували джерела живлення БП 100 і БП 138 з коефіцієнтом пульсації напруги 10% з частотою 100 Гц.

3.4 Оптимізація газодинамічних параметрів систем за допомогою чисельного симулювання

Основне припущення, що лежить в основі утворення нераціонного співвідношення, пов'язане з нав'язаним обертвим рухом. Таким чином, однією з ключових оптимізацій системи стало максимальне спрямування потоків газу у тангенціальному напрямі. У досліджуваній системі міра обертвого руху визначається через відношення модуля вектора швидкості газу до його тангенціальної швидкості. Саме це відношення було обране як параметр для оптимізації. В якості програмного забезпечення використовувався пакет Solidworks.

На малюнках зображені моделі реактора, що використовувалися. Для перевірки концепту з стравленням газу через додаткові отвори знизу використовувалася спрощена модель, що мала на меті дослідити саме ефект від стравлювання газу.

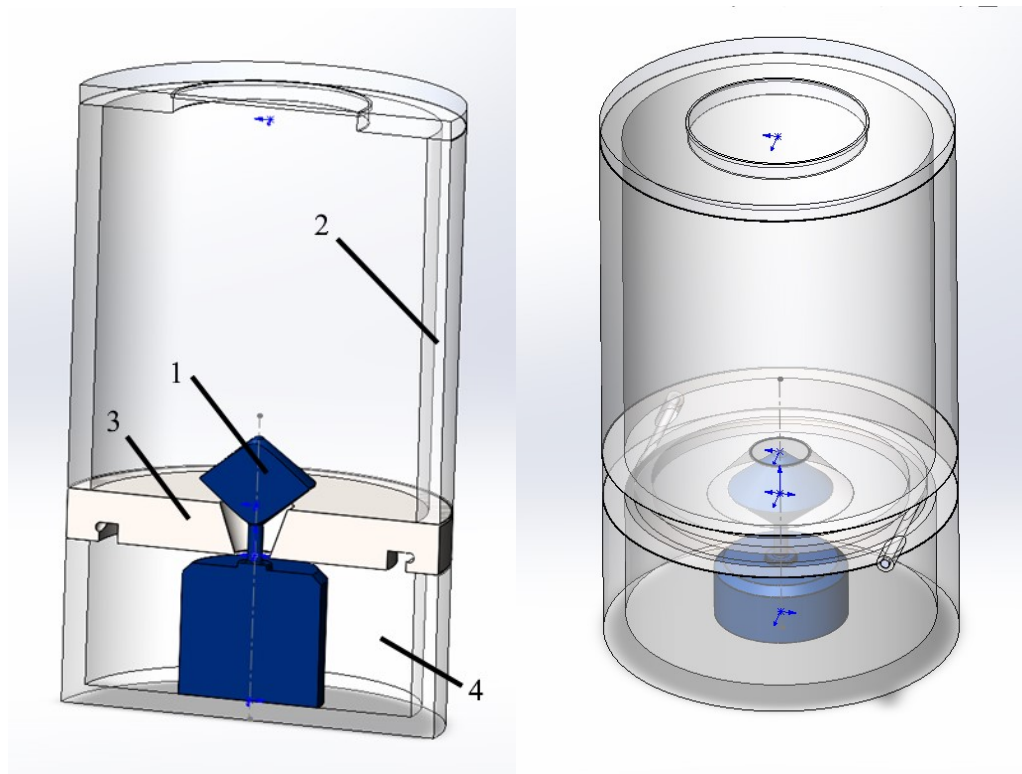


Рис.3.5 - Вигляд моделей що використовувалися для симулювання потоків повітря. 1 - центральний електрод, 2 – кварцева трубка, 3 – фланець (другий електрод), 4 – нижня камера у якій формується вихор.

3.4.1 Оптимізація швидкості обертання повітря

Газ у систему вводиться за допомогою патрубків, що встановлені тангенціально до внутрішньої стінки реактора. У тому наскільки сильно закручене повітря на виході крізь щілину між електродами ковшного розряду задіяні як швидкість його обертання у нижній частині реактора, так і форма електрода та самої щілини.

Першим розглянутим методом збільшити обертання у системі стало додавання отворів знизу камери реактора у котру подається повітря. Приводом для такого підходу став той факт, що у систему робочий газ подається дотично до стінок камери, проте виходить він з системи аксіально, через отвір для випуску газу. Наявність аксіального руху очевидно зменшує відношення тангенціальної швидкості газу до повної, тому ідея полягала в тому, що слід створити інший шлях

для газу, що одночасно зменшить аксіальну швидкість та надасть можливість виконувати умову нерозривності масового потоку. Таким шляхом стало додавання отворів знизу камери у якій формується вихор, що будуть випускати значну кількість газу, що надходить з форсунок. При тому форсунки будуть за рахунок свого розташування нав'язувати обертовий рух, а аксіальний рух буде обмежений пропорційно тому наскільки багато газу буде стравлено через отвори знизу.

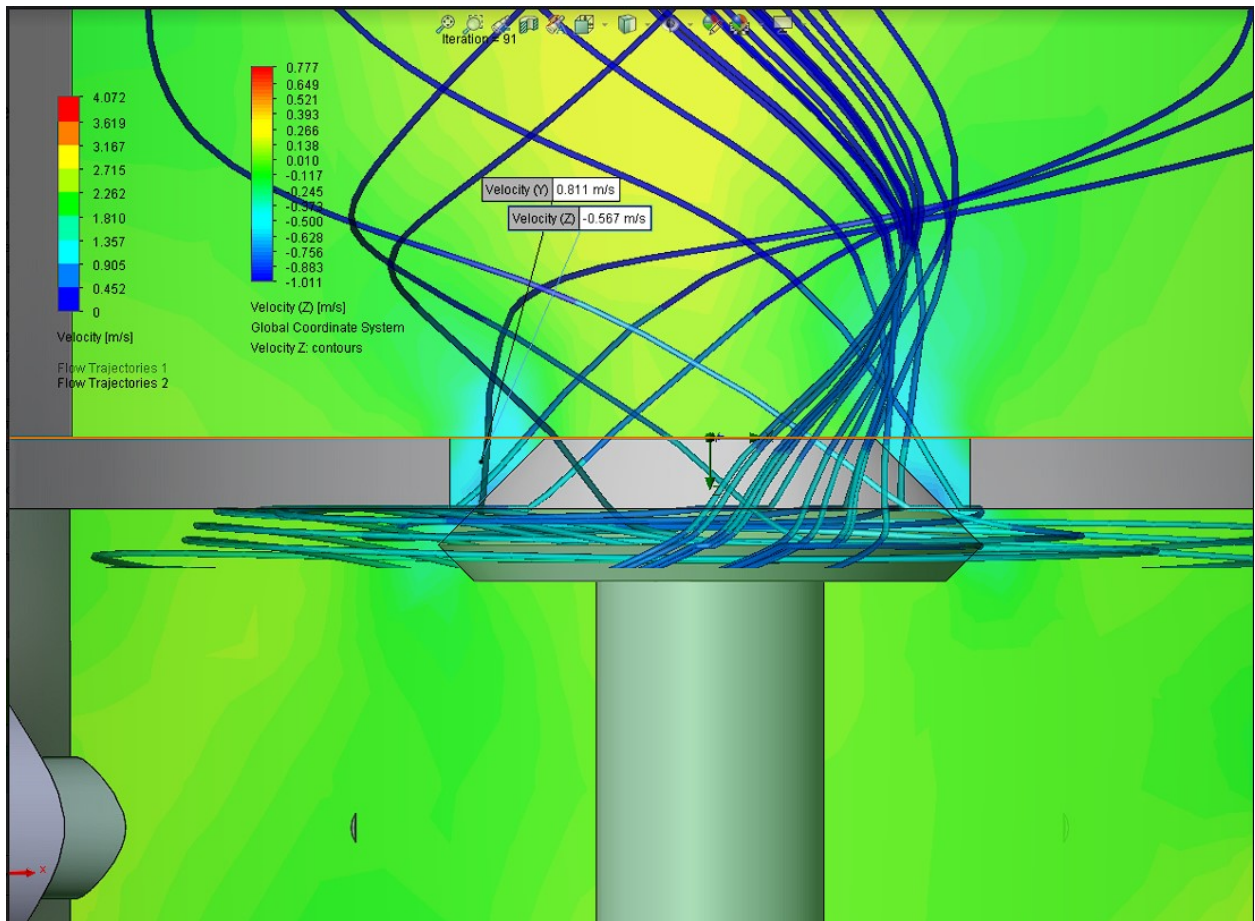


Рис.3.6 - Потоки повітря у реакторі без стравлювання повітря. Лінії показують траєкторії руху повітря, їх колір відображає швидкість. Вісь Z напрямлена нормально до проекції, вісь Y напрямлена вгору. Потік повітря 10 л/хв

Як видно з малюнку швидкість аксіального руху близька до тангентальної, що виглядає як траєкторії під нахилом приблизно 45 градусів до площини фланця

камери. Відповідно до симуляції, у щілині швидкість в аксіальному напрямі складає 0.8 м/с, а у тангентальному - 0.56 м/с. Тобто відношення тангентальної до аксіальної дорівнює 0.7.

При чому симуляції з іншими потоками газу показали, що кут нахилу майже не залежить від потоку повітря в рамках значень, що використовуються в експерименті. Це пояснюється тим, що хоча швидкість обертання вихору у нижній камері збільшується зі збільшенням потоку повітря, що мало би збільшити долю обертового руху, також збільшується і швидкість виходу повітря вгору, оскільки це єдиний напрямок для виходу повітря з системи (потік маси повинен зберігатися). Таким чином відношення тангентальної до аксіальної швидкості не можливо збільшити тільки збільшуючи потік газу.

Способом збільшити швидкість обертання залишивши аксіальну швидкість сталою є додавання іншого шляху скиду повітря, що оминає електродний проміжок. Були проведені симуляції такої системи, у якій додано отвори знизу нижньої камери. Таким чином можливо виконати умову збереження потоку маси, при тому не збільшити аксіально швидкість у міжелектродному проміжку, але збільшити швидкість обертання вихору у нижній камері.

Симулювання даного підходу зображено на малюнку. Вхідний потік повітря був збільшений для збереження потоку крізь електродний проміжок на тому ж рівні, що був до застосування додаткових отворів для стравлення частини повітря. У симуляції стравлювалось $\frac{2}{3}$ об'єму повітря що надходить.

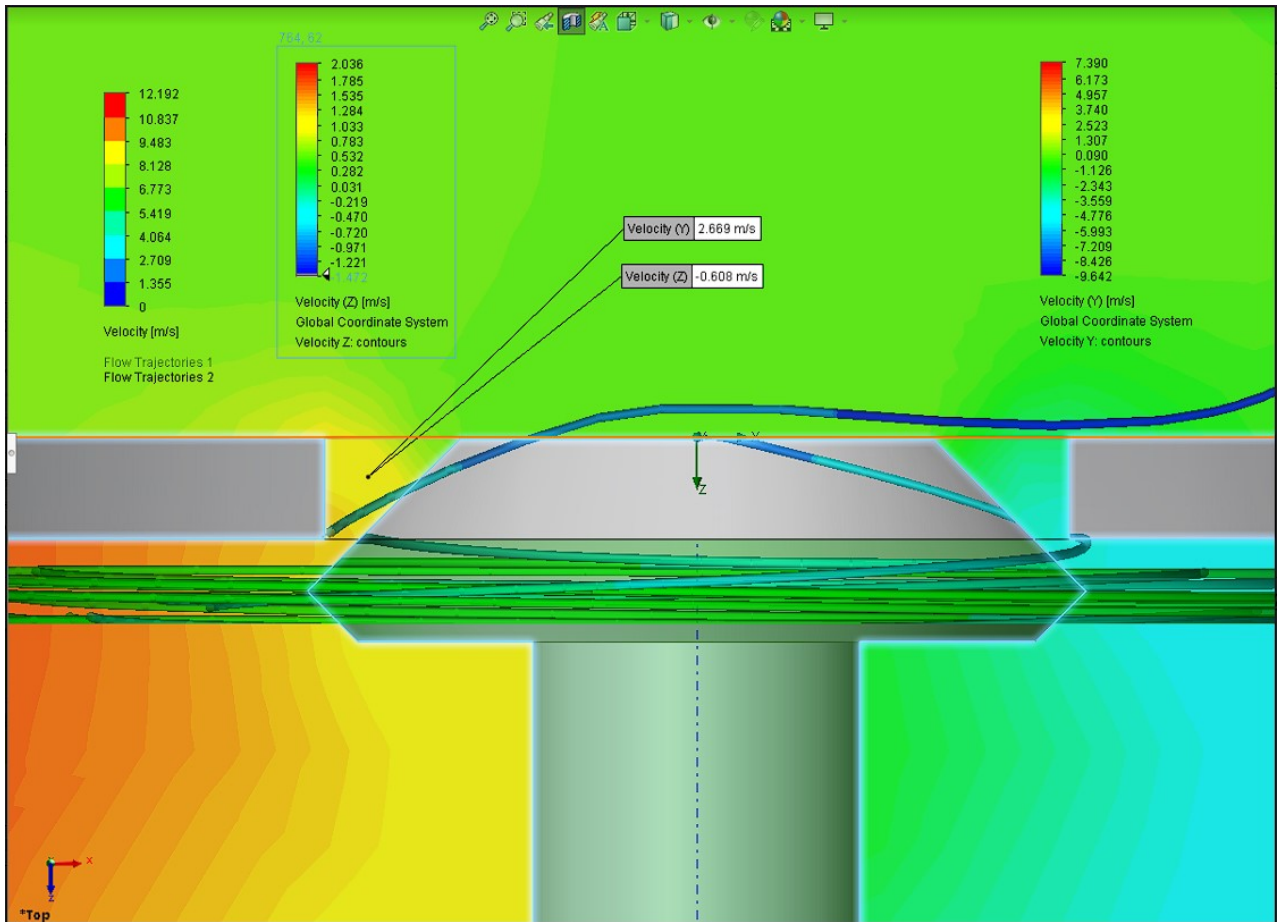


Рис. 3.7 - Потоки повітря у реакторі зі стравлюванням $\frac{2}{3}$ повітря. Лінії показують траєкторії руху повітря, їх колір відображає швидкість. Вісь Y напрямлена нормально до проекції, вісь Z напрямлена вниз. Потік повітря на вході 30 л/хв, потік повітря крізь щілину 10 л/хв

Відповідно, до симуляції на малюнку 3.7, у щілині швидкість в аксіальному напрямі складає 0.6 м/с, а у тангентальному - 2.7 м/с. Тобто відношення тангентальної до аксіальної дорівнює 4.5. Порівняно з першою симуляцією це збільшення у більш ніж 6 разів, тобто рішення виявилось дуже ефективним. Хоча очікування було, що відношення зміниться приблизно у стільки разів у скільки збільшився потік вхідного повітря (у 3 рази).

Симулювання даної концепції показало ефективність даного методу, проте проблемою є його втілення, оскільки випуск будь-якого газу крім повітря є по-перше економічно негативним фактором, а по-друге фактором забруднення довкілля.

Тобто підхід працює і дозволяє кратно підвищити міру обертання у системі. Потік, що надходив був збільшений у випадку з отворами знизу таким чином, щоб потік газу, що виходить з реактора залишався тим самим, що він був у системі без отворів.

Іншим вирішенням виявилось збільшення швидкості потоку без збільшення потоку газу, що виривається з форсунок та направлений дотично до стінки реактора. Цей ефект досягається зменшенням діаметру форсунки, що було зроблено. Даний метод не має проблеми породження зайвих викидів, вимагає більшого тиску на вході, що не є технічною проблемою і дозволяє досягти того самого результату, що і у схемі з викидом повітря.

Хоча останній метод і є більш ефективним, їх комбінування є цілком доречним для більшої зміни співвідношення швидкостей.

3.4.2 Дослідження оптимальної форми електродів

За всю історію роботи над обертовим ковзним розрядом було побудовано деяку кількість реакторів, і багато з них відрізнялися за формою електрода. Власне форма електрода та її вплив на потоки повітря раніше не була фокусом досліджень, а обиралася інтуїтивно та виходячи зі спостережень за ефективністю роботи пристрою у минулих модифікаціях. Часто фактором вибору геометрії було спрощення виготовлення, юстування, деякі параметри змінювалися з технологічних причин. Це дозволило створити базові варіанти форми та розташування електродів, що стало відправною точкою для симуляції.

Перший варіант має центральний електрод, що встановлюється з верхньої частини фланця. Конуси мають рівні кути. Симуляція була проведена для потоку

газу у 6 л/хв та 60 л/хв і дала принципово однаковий результат. Оскільки зазвичай потік газу у наших експериментах становить 10 л/хв можна стверджувати, що дані результати застосовні до експериментальної установки і не залежать від потоку. Варто зазначити, що з симуляції видно, що зі зростанням радіуса спостерігається зниження кутової швидкості, що дуже добре пояснюється виконанням закону збереження моменту імпульсу. Для збереження моменту імпульсу, газ, який був витіснений із меншого радіуса в більший, повинен знизити свою кутову швидкість. А це не у повній мірі відповідає вимогам до системи. При чому чим більша різниця діаметра щілини знизу і зверху тим більш суттєвим буде ефект.

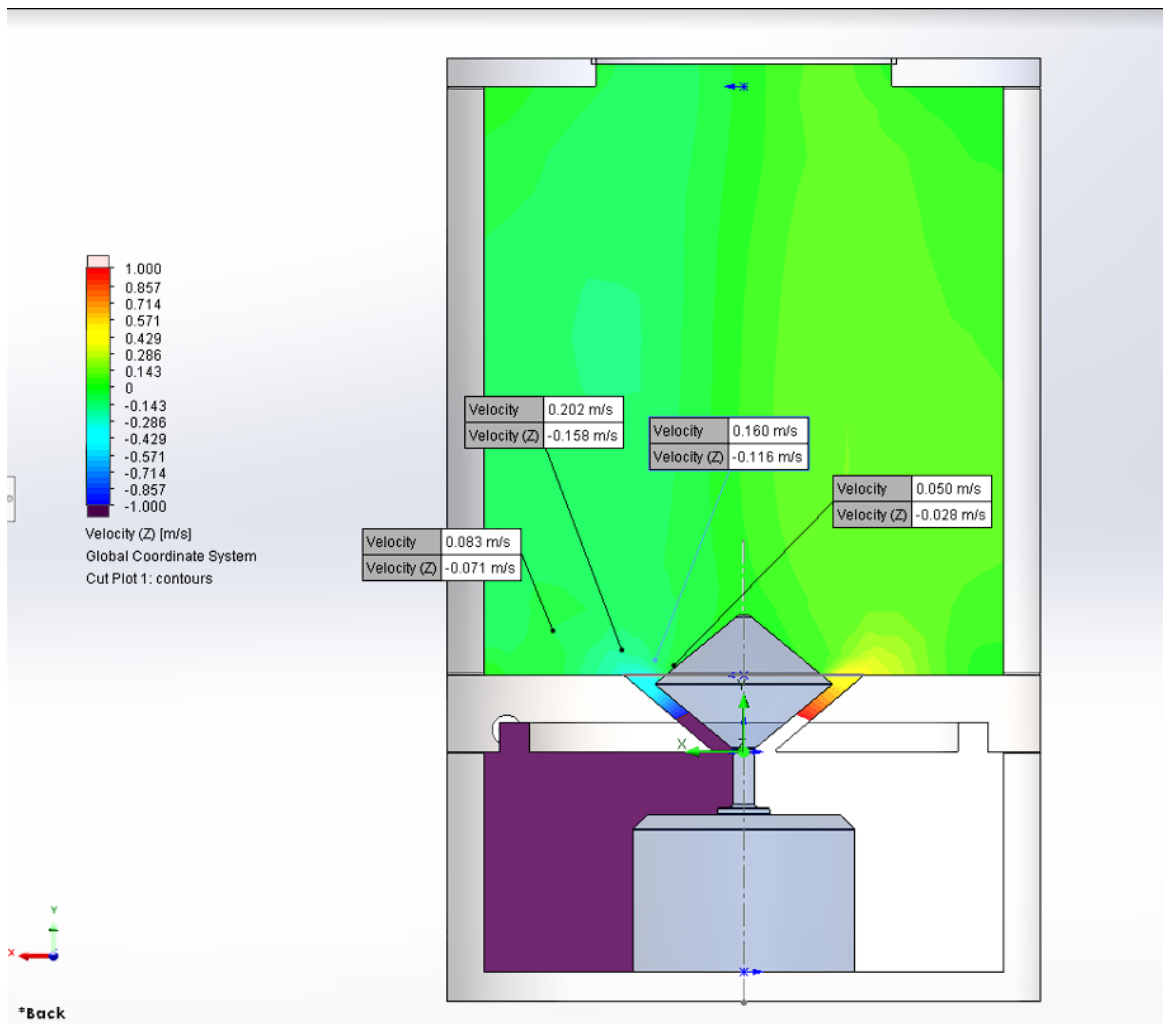


Рис.3.8 - Розподіл швидкостей обертання газу в системі з електродом, що має форму ромба в перерізі та який встановлений таким чином, що газ проходить крізь щілину, що збільшує свій радіус, при тому зазор між електродом та фланцем зберігається постійним. Потік газу становить 0.1 л/сек. На малюнку зображені швидкості газу у точках на різній відстані від електроду. Вісь Y напрямлена вгору, вісь Z напрямлена нормально до проекції

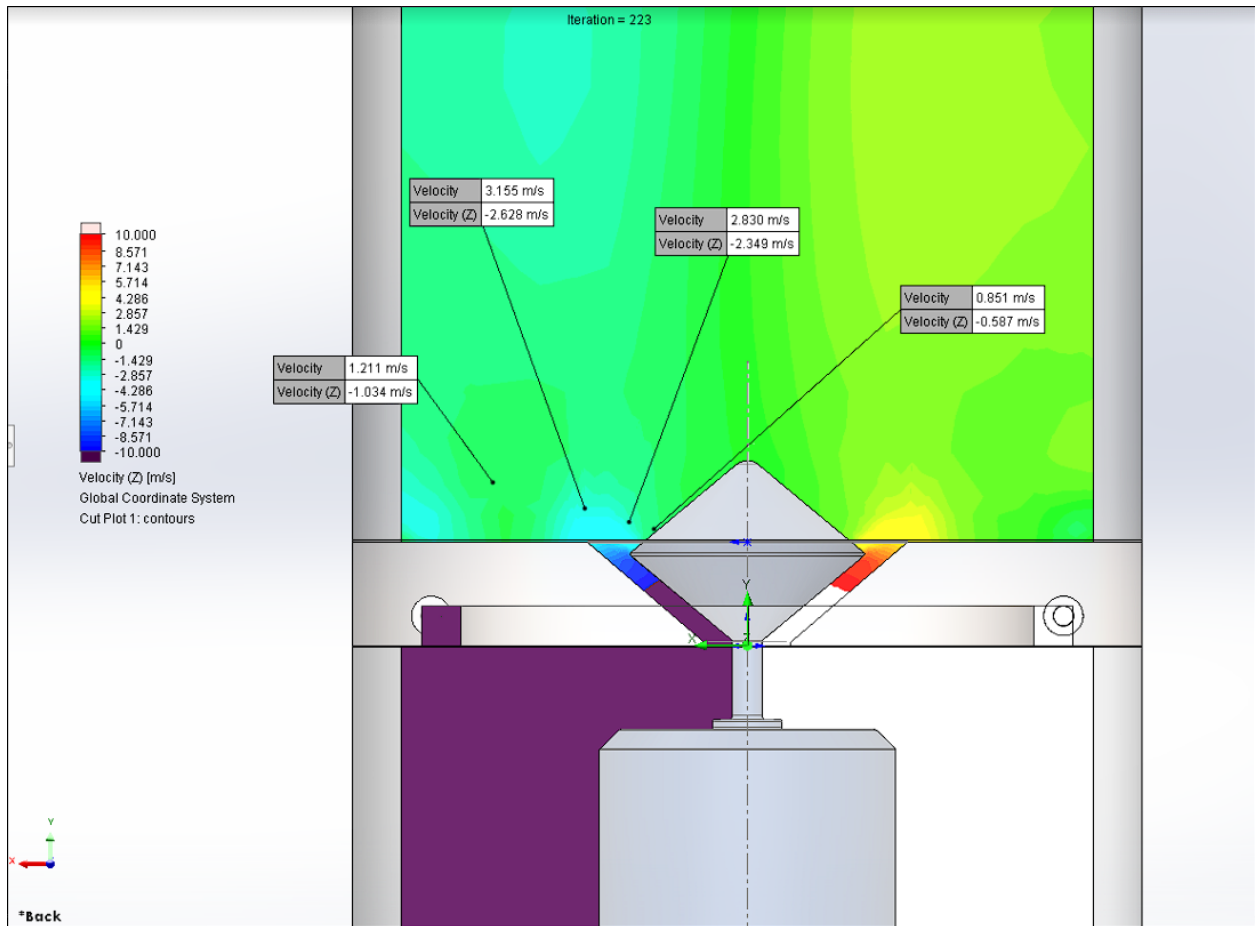


Рис.3.9 - Розподіл швидкостей обертання газу в системі з електродом, що має форму ромба в перерізі та який встановлений таким чином, що газ проходить крізь щілину, що збільшує свій радіус, при тому зазор між електродом та фланцем зберігається постійним. Потік газу становить 1.0 л/сек. На малюнку зображені швидкості газу у точках на різній відстані від електроду. Вісь Y напрямлена вгору, вісь Z напрямлена нормально до проекції

За цим спостереженням виникає висновок, що помічений принцип варто використати у зворотному напрямку. А саме, направляти газ у щілину радіус якої зменшується, і закон збереження імпульса буде призводити до того, що кутова швидкість буде зростати. Найпростішою аналогією для інтуїтивного розуміння є приклад, як танцівники на ковзанах виконують швидке обертання в повітрі навколо

своєї вертикальної осі (пірует) - спочатку вони набирають деяку кутову швидкість, приймаючи таке положення, що робить їх момент інерції максимальним, розставляючи в боки руки та ноги. І під час стрибку зменшують його до мінімуму, притискаючи руки і ноги до осі обертання, що призводить до значного зростання швидкості обертання, що миттєво сповільнюється при повторному збільшенні моменту інерції.

Це підтверджується симуляцією із використанням інвертованого конуса: спостерігається прискорення газу, зокрема його тангенціальної швидкості, до рівня, що дорівнює швидкості на стінках нижньої камери. Важливо зауважити, що однакова тангенціальна швидкість при меншому радіусі свідчить про вищу кутову швидкість. Таким чином, газ, виходячи з щілини, розганяється, набирає навіть більшу кутову швидкість, ніж була будь де у нижній камері. Це добре видно, якщо звернути увагу на колір на рисунку на виході з щілини та біля стінок нижньої камери.

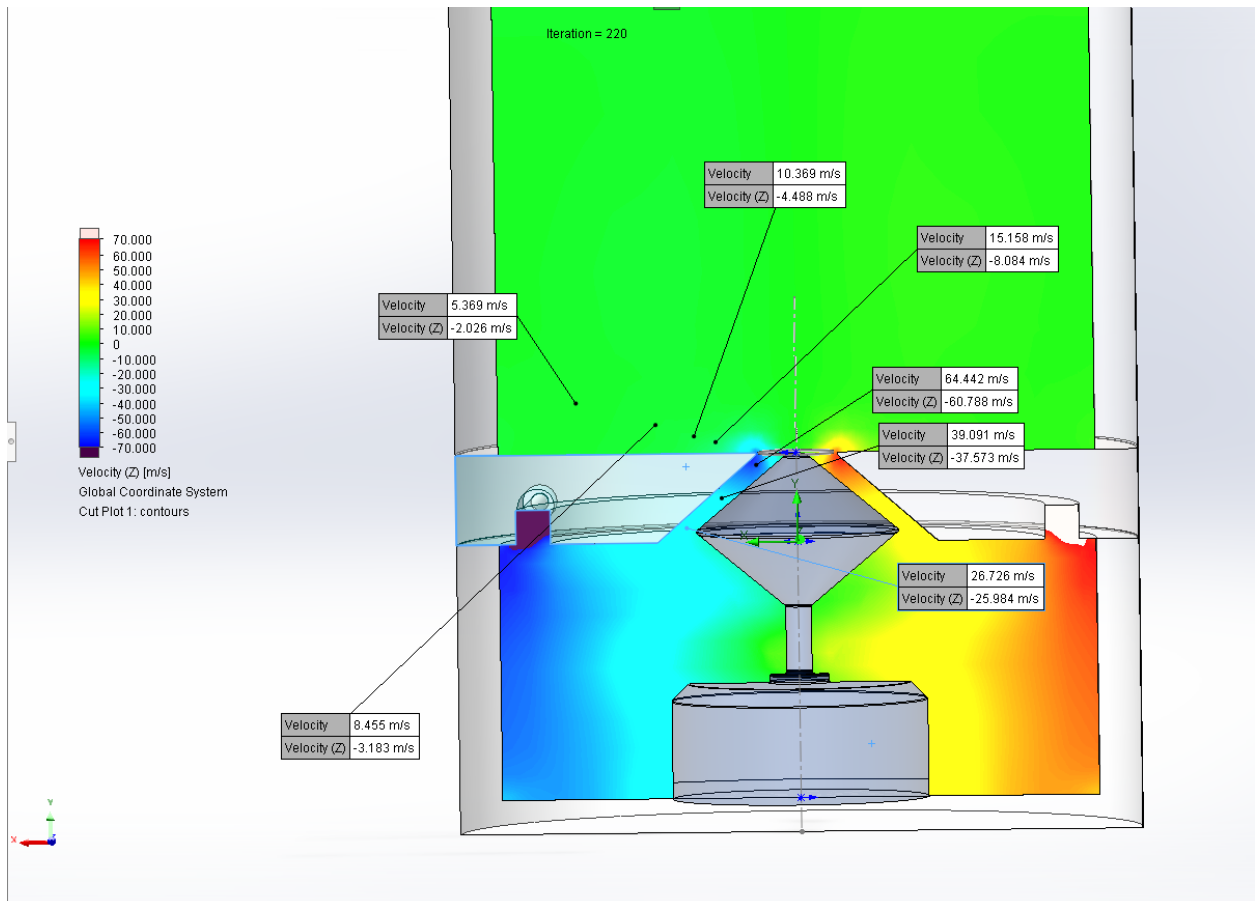


Рис.3.10 - Розподіл швидкостей обертання газу в системі з електродом, що має форму ромба в перерізі та який встановлений таким чином, що газ проходить крізь щілину, що зменшує свій радіус, при тому зазор між електродом та фланцем зберігається постійним. Потік газу становить 1.0 л/сек. На малюнку зображені швидкості газу у точках на різній відстані від електроду. Вісь Y напрямлена вгору, вісь Z напрямлена нормально до проекції

Однак, якщо ми дивимося саме на відношення тангенціальної до повної швидкості, то тут виникає проблема - площа перерізу у такій конструкції постійно зменшується, зі зменшенням діаметру щілини, і це означає, що вертикальна швидкість вгору повинна збільшуватися, щоб виконувалася нерозривність потоку маси. Хоча одним з рішень є допустити збільшення тиску - практично такий ефект

не спостерігався у симуляціях. А отже, інший варіант впоратися з цим - забезпечити, щоб площа перерізу при зменшенні радіусу щілини зберігалася. Нижче, на рис. 3.11, представлений саме такий сценарій, і він дав краще відношення тангенціальної швидкості до повної, ніж було при щілині постійної товщини.

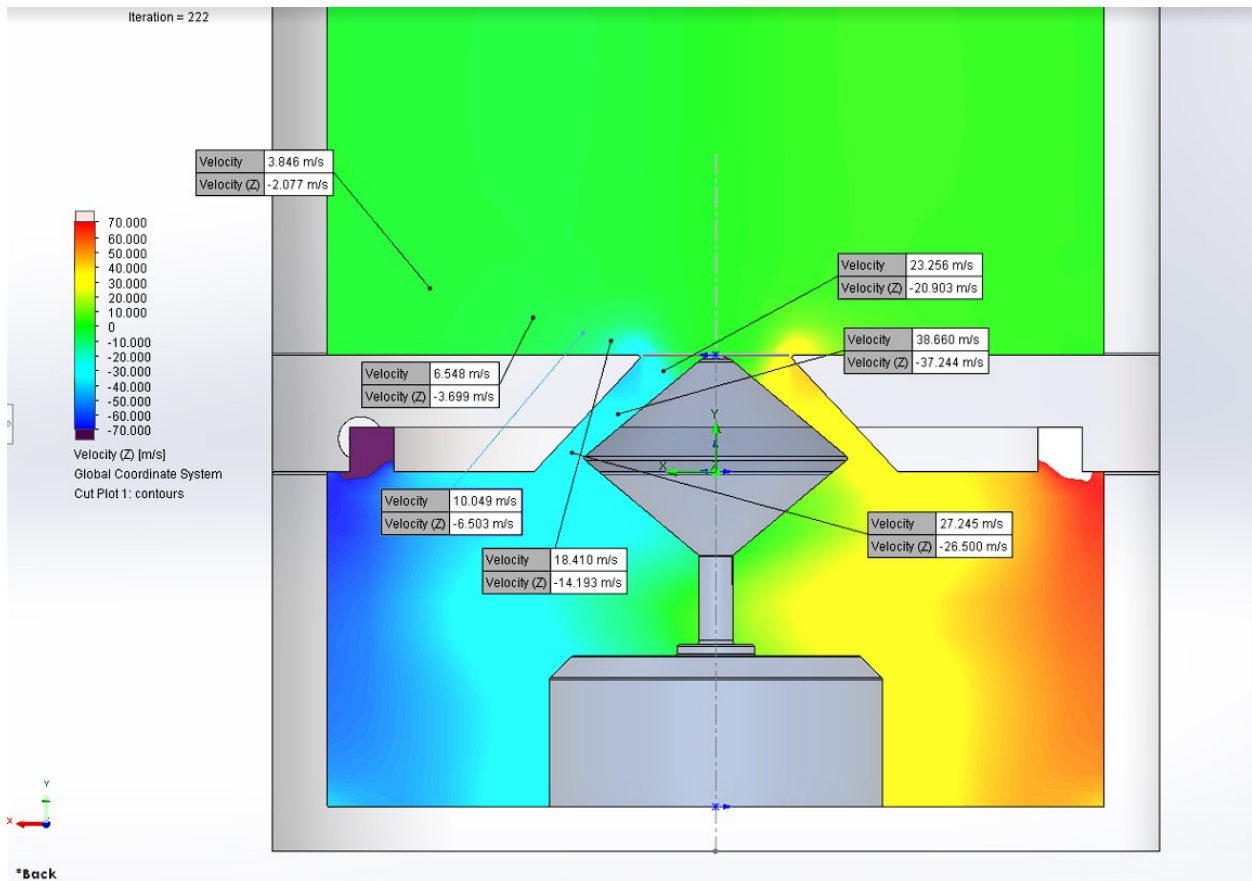


Рис.3.11 - Розподіл швидкостей обертання газу в системі з електродом, що має форму ромба в перерізі та який встановлений таким чином, що газ проходить крізь щілину, що зменшує свій радіус, при тому зазор між електродом та фланцем змінний. Потік газу становить 1.0 л/сек. На малюнку зображені швидкості газу у точках на різній відстані від електроду. Вісь Y напрямлена вгору, вісь Z напрямлена нормально до проекції

Додатково, помічено що лінійна швидкість газу у нижній камері тільки зменшується з наближенням до осі системи, що каже про те, що більш ефективно буде зменшити діаметр нижньої камери.

3.5 Оптимізація джерел живлення ковзних розрядів (патент)

Параметрами, що бажано оптимізувати є продуктивність системи, що залежить від об'єму плазми та визначає як масовий вихід бажаних продуктів реакції, так і їх частку в кінцевому продукті, ефективність системи, яка визначається не корисними втратами на тепло та випромінювання, час її сервісного життя або швидкість витрати розхідних матеріалів, таких як електроди.

Часовий ресурс багатьох плазмохімічних систем, що призначені для реалізації неперервного технологічного процесу, є одним з основних показників експлуатаційної характеристики надійності і відповідно впроваджуємості технології. При використанні в якості генераторів плазми, електродних розрядів, часовий ресурс системи визначається ерозією електродів. Саме тому сьогодні особливу увагу привертають ковзні розряди. Принциповою особливістю цих розрядів є ковзання електродних прив'язок струмового каналу газового розряду по поверхні електродів, що значно зменшує енергетичні навантаження на матеріал електродів і відповідно на швидкість їх руйнування та забруднення плазмотвірного газу матеріалом електродів. Зміщення прив'язок струмового каналу розряду на електродах запобігає їх хімічній корозії або термічній ерозії, тому електродам не обов'язково потрібне охолодження. Довжина ковзання вздовж електродів визначається геометрією, умовами потоку та характеристиками джерела живлення.

Зазвичай, в таких системах, для підпалення розряду та підтримки його горіння використовують джерела живлення з послідовним баластним опором. Спочатку підвищують напругу на джерелі живлення доки не відбудеться пробій міжелектродної відстані. За умови постійної напруги в розряді зростає кількість

носіїв з часом, а отже, і падає її опір, а отже, зростає струм. Цей стан не є стабільним та розвивається в такий що: по-перше не є цільовим, а по-друге перевантажує практичні джерела живлення. В практичних системах до джерела напруги додають баластний опір, через що після пробою відбувається швидке зменшення напруги до напруги горіння розряду. При збільшенні струму напруга продовжує зменшуватись за рахунок падіння на баластному опорі доти доки подальше збільшення струму не буде обмежене баластним опором. Такий стан є стабільний і утримується від подальшого розвитку за допомогою вищезгаданого баластного опору. Таким чином встановлення баластного навантаження є необхідним для утримання правильної робочої точки на розрядній кривій. У той самий час баластний опір, очевидно, є джерелом додаткових втрат на тепло.

В роботі описана система, що має кращий ККД за рахунок виключення баластного опору і заміни його на блок керування джерелом живлення, що стабілізує робочу точку розряду без додаткових омічних втрат.

Найближчим до корисної моделі, що заявляється, є «Спосіб отримання низькотемпературної плазми, спосіб плазмової модифікації рідких, порошкових і твердих матеріалів цією низькотемпературною плазмою та пристрій для втілення цих способів» (міжнародна публікація міжнародної заявки на винахід WO2016177353A1)

Відома система використовує плазмові розряди для обробки речовин. Існує багато варіантів конструкції самих реакторів проте на загальну ефективність установки звернено не велику увагу. Невід'ємною складовою сумарної ефективності є ефективність джерела живлення, що запалює розряд та засобів її контролю. Класичним методом такого контролю є встановлення баластного опору послідовно із джерелом, що переважно і використовується в подібних системах. А баластний опір є джерелом значних теплових втрат та значно знижує ефективність системи в цілому.

В основу корисної моделі поставлено задачу створити систему, що дозволяє проводити плазмову обробку речовин та матеріалів з підвищеною ефективністю відносно відомих систем за рахунок використання підсистеми утримання цільового стану розряду 2, що взаємодіє з іншими описаними нижче складовими системи.

Поставлену задачу вирішують тим, що система плазмової обробки речовин за допомогою ковзного розряду, що використовуються для обробки газів та речовин плазмою *включає* джерело живлення 1 та під'єднані до нього електроди 3 у корпусі з робочою зоною, яка згідно з корисною моделлю, додатково містить підсистему утримання цільового стану розряду 2, яка складається з множини робочих блоків, при цьому блоки вставлені послідовно та з забезпеченням двостороннього зв'язку між сусідніми робочими блоками, за рахунок якого вони взаємодіють між собою, а робочими блоками є блок впливу на джерело живлення 7, блок обробки та коректування 8, блок вимірювання параметрів розряду 9.

Основна ідея корисної моделі полягає в тому, що перехідні процеси у плазмі розряду пов'язані із деякими кінетичними процесами, що у ній відбуваються, а тому є скінченно швидкими. Такі параметри, як середня довжина прольоту заряджених частинок та розподіл потенціалу, що їх прискорює, визначають швидкість цих перехідних процесів. Оскільки швидкість перехідних процесів скінченна та прогнозована, а самі перехідні процеси можуть бути контрольовані значенням прикладеної до електродів напруги - існує можливість створити підсистему, що буде активно утримувати розряд у заданому не стійкому стані, і така підсистема повинна мати швидкодію вищу за швидкість перехідних процесів у плазмі розряду та мати можливість регулювати напругу на електродах. Надалі така підсистема буде називатися «Підсистема утримання цільового стану розряду 2». Причому для функціонування підсистеми не потрібна наявність баластного опору на якому падає значна напруга, а отже і виділяється значне тепло втрат. Вона і є значним

покращенням відомих систем та новим елементом що відрізняє описану нижче систему від відомих.

Корисна модель пояснюється ілюстраціями.



Рис. 3.12 - Структурна схема системи для плазмової обробки.



Рис. 3.13 - Структурна схема підсистеми утримання цільового стану розряду.

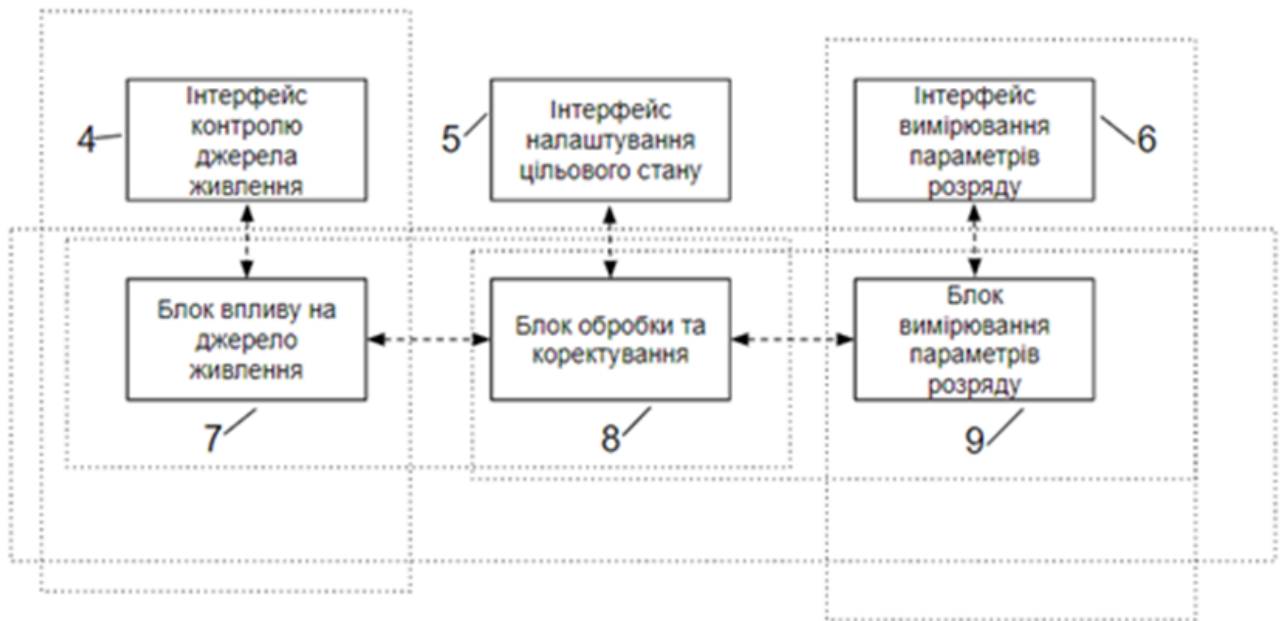


Рис. 3.14 – Об'єднана структурна схема підсистеми утримання цільового стану.

На рис. 3.12 зображена структурна схема системи для плазмової обробки.

- 1 - Джерело живлення
- 2 - Підсистема утримання цільового стану розряду
- 3 - Електроди у корпусі з робочою зоною

На рис.3.13 зображена структурна схема підсистеми утримання цільового стану розряду.

- 4 - Інтерфейс контролю джерела живлення
- 5 - Інтерфейс налаштування цільового стану
- 6 - Інтерфейс вимірювання параметрів розряду
- 7 - Блок впливу на джерело живлення
- 8 - Блок обробки та коректування
- 9 - Блок вимірювання параметрів розряду

На рис.3.14 зображена структурна схема підсистеми утримання цільового стану розряду у якій щонайменше два робочі блоки з множини робочих блоків можуть бути об'єднані у групові блоки, а також деякі з них не мають прямого підключення.

- 4 - Інтерфейс контролю джерела живлення
- 5 - Інтерфейс налаштування цільового стану
- 6 - Інтерфейс вимірювання параметрів розряду
- 7 - Блок впливу на джерело живлення
- 8 - Блок обробки та коректування
- 9 - Блок вимірювання параметрів розряду

Система, яка заявляється, містить наступні складові: джерело живлення 1, підсистему утримання цільового стану розряду 2, електроди 3 у корпусі з робочою зоною. Джерело живлення 1 підключено до електродів 3 у корпусі з робочою зоною та до підсистеми утримання цільового стану розряду 2. Підсистема утримання цільового стану розряду 2 підключена до джерела живлення 1 та до електродів у корпусі з робочою зоною 3.

Підсистема утримання цільового стану розряду 2 може бути інтегрована у джерело живлення 1 та може бути його невід'ємною складовою задля оптимізації схемотехніки. Також, в деяких варіантах параметрів, що можливо виміряти безпосередньо у джерелі живлення 1, може бути цілком достатньо для необхідного регулювання, а тому власне підключення підсистеми утримання цільового стану розряду 2 може бути виключено зі схеми.

Підсистема утримання цільового стану розряду 2 складається з інтерфейса контролю джерела живлення 4, інтерфейса налаштування цільового стану 5, інтерфейса вимірювання параметрів розряду 6, блока впливу на джерело живлення 7, блока обробки та коректування 8, блока вимірювання параметрів розряду 9.

Система працює подібним чином до відомих, а відрізняється наявністю підсистеми утримання цільового стану розряду 2, яка має наступні властивості: за

допомогою інтерфейса налаштування цільового стану 5 підсистемі задається цільовий стан розряду, який вона повинна утримувати та визначається методика чи програма за якою вона буде діяти, а також встановлюються необхідні коефіцієнти системи регулювання. Встановлені параметри використовуються блоком обробки та коректування 8. Інтерфейс вимірювання параметрів розряду 6 надає змогу виміряти необхідні для регулювання параметри розряду за допомогою блока вимірювання параметрів розряду 9, дані з якого використовуються блоком обробки та коректування 8 для визначення необхідного впливу на джерело живлення 1. Відповідно, до результатів роботи блока обробки та коректування 8, блок впливу на джерело живлення 7, через інтерфейс контролю джерела живлення 4, впливає на блок живлення 1 таким чином, що розряд знаходиться у цільовому стані. Джерело живлення 1 має можливість до регулювання параметрів вихідного струму та напруги за допомогою інтерфейса контролю джерела живлення 4 та може робити це із достатньою швидкістю.

Коригування відбувається швидше ніж розряд здатен змінювати свій стан самовільно, а тому система спроможна зберігати стан в деякому околі навколо цільового стану, що і є метою роботи підсистем утримання цільового стану розряду 2.

Підсистема утримання цільового стану розряду 2, може мати багатополосну систему зворотнього зв'язку, тобто мати різні відгуки на відхилення від цільового стану розряду, в залежності від швидкості цього процесу. Наприклад, розряд може циклічно змінювати свою геометрію та свій струм і напругу швидше за відгук системи регулювання, а система регулювання дозволяє йому це зробити, при тому регулюючи огинаючу або усереднену характеристику. При тому підтримуючи процес горіння розряду і не дозволяючи цьому перерватися на час довший за деякий цільовий. Інакше кажучи, процеси з неоднаковими характерними постійними часу,

що протікають та еволюціонують у розряді, можуть контролюватися індивідуально, відповідно до поставленої задачі.

Підсистема утримання цільового стану розряду 2, може виконувати задачу утримання розряду у нестійкому чи стійкому стані, що є локальним максимумом чи мінімумом характеристики системи. Інакше кажучи, може виконувати задачу максимізації чи мінімізації заданих параметрів розряду або похідних цих параметрів.

Джерело живлення 1 може бути будь-яким регульованим джерелом живлення, в тому числі імпульсним, зі зворотнім зв'язком по струму, зі зворотнім зв'язком по напрузі, з комбінованим зворотнім зв'язком, квазірезонансним, резонансним чи не резонансним, зворотньоходової чи прямоходової топології або будь якої іншої, що надає йому бажані властивості з керування та бажані параметри напруги та струму.

Джерело живлення 1 має здатність швидко досягати пробійної напруги для початку чи відновлення процесу горіння розряду і має відповідні оптимізації. Швидке зростання напруги для пробоя (що потребує малої вихідної ємності) одночасно з ефективним згладжуванням пульсацій напруги в режимі, коли розряд горить (що потребує більшої вихідної ємності), досягається використанням нелінійних конденсаторів в яких ємність спадає зі зростанням напруги. Таким чином задовольняються обидві наче б то суперечливі вимоги.

Система складається з множини робочих блоків, при цьому блоки вставлені послідовно та з забезпеченням двостороннього зв'язку між сусідніми робочими блоками, за рахунок якого вони взаємодіють між собою, а робочими блоками є блок впливу на джерело живлення 7, що регулює параметри роботи джерела живлення, яке забезпечує існування розряду, блок обробки та коректування 8, що визначає режим та спосіб роботи блоку впливу на джерело живлення 7, блок вимірювання параметрів розряду 9 на які спирається блок обробки та коректування 8 для визначення, які саме дії необхідно вчинити для досягнення цільового стану.

До системи можуть бути підключені інтерфейси, наприклад, інтерфейс контролю джерела живлення 4, що контролює джерело живлення 1, інтерфейс налаштування цільового стану 5, що задає цільовий стан розряду котрий необхідно досягти та утримувати, інтерфейс вимірювання параметрів розряду 6, який ці виміряні параметри прямо чи опосередковано надає блоку обробки та коректування 8, тобто забезпечують взаємодію із зовнішнім світом та системою разом з якою використовується модель. Деякі інтерфейси можуть бути відсутні або оптимізовані, за рахунок непрямой взаємодії блоків або через відсутність необхідності у такій взаємодії для досягнення цілей поставленої задачі. Також дані необхідні для утримання цільового стану можуть бути отримані з робочих блоків, оскільки вони опосередковано можуть свідчити про стан розряду, що надає можливість виключити деякі інтерфейсні блоки. Прикладом такого може стати блок впливу на джерело живлення 7, що має можливість опосередковано свідчити про стан розряду, оскільки він контролює джерело живлення 1, параметри та стан якого відповідають стану розряду.

Інформацію з підрозділу опубліковано як патент на корисну модель №155059

3.6 Висновки до розділу 3

- Були знайдені більш оптимальні форми електродів та щілин крізь які проходить газ, що забезпечують краще відношення обертального руху у системі до поступального. Рішення, що дають найкращі результати зображені на малюнках.
- Був досліджений новий принцип збільшення відношення обертального руху газу у щіліні до поступального завдяки стравлюванню частини вхідного газу, через отвори знизу нижньої камери.
- Було запропоновано та запатентовано покращене джерело живлення, що є важливим аспектом для застосування технології, оскільки прямо впливає на один з первинних критеріїв її корисності - енергоефективність.

Матеріали розділу опубліковані у роботах [1-5]

3.7 Список використаних джерел до розділу 4

1. Valeriy Ya. Chernyak, Vitalii V. Iukhymenko, Kostia V. Iukhymenko, Yevgen A. Oberemok, Daniil D. Tretiakov, Andriy M. Horiachko, Igor I. Fedirchuk and Olena V. Prysiazhna. Plasmochemical synthesis of optically active substances. *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 49, no. 3, pp. 1050-1054, 2021, doi: 10.1109/TPS.2021.3064692.
2. V. Ya. Chernyak, V. V. Iukhymenko, K. V. Iukhymenko, S. V. Shulga, D. D. Tretiakov, O. M. Tsymbaliuk, S. S. Nedovesov, N.V. Matlakh. Ferrocene disproportionation reactions in a plasma-liquid system with a rotating gliding discharge. *Problems of Atomic Science and Technology. Series: Nuclear and physical research*. no. 6, pp. 135-140, 2023, <https://doi.org/10.46813/2023-148-135>
3. V. Ya. Chernyak, V. V. Iukhymenko, K. V. Iukhymenko, D. D. Tretiakov, O. M. Tsymbaliuk, S. S. Nedovesov, Z. O. Prokofiieva. Properties of a secondary discharge

plasma supported by a rotating gliding discharge. *Problems of Atomic Science and Technology. Series: Nuclear and physical research.* no. 6, pp. 145-149, 2023, <https://doi.org/10.46813/2023-148-145>

4. Черняк В. Я., Шульга С. В., Юхименко В. В., Трет'яков Д. Д., Немчин О. Ф., Воскобійник В. А., Недовесов С. С. Реакції диспропорціонування ферроцену у плазмово-рідинній системі з обертовим ковзним розрядом. *Теплофізика та теплоенергетика.* том. 45, №4, С. 53-61.
5. Valeriy Chernyak, Sergeiy Shulga, Vitalii Iukhymenko, Daniil Tretiakov, Volodymyr Trachevskiy, Oleksandr Kolomys, Victor Strelchuk, Volodymyr Kyslyi, Kostiantyn Iukhymenko, Olexander Tsymbaliuk, Sergeiy Nedovesov, Victor Diamant, Volodymyr Voskobijnyk Effects of Non-Equilibrium Plasma Processing on Solutions

РОЗДІЛ 4.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ПЛАЗМОВО - РІДИННИХ СИСТЕМ З ОБЕРТОВИМ КОВЗНИМ РОЗРЯДОМ

Мотивацією проведення досліду були опубліковані результати вимірів складу речовини з досліду Міллера, де показано, що найбільш перспективною для синтезу є нерівноважна плазма розряду з поперечним введенням газу [1].

Міллер моделював умови блискавки і зміг синтезувати оптично активні ізомери з оптично не активних похідних [2]. Саме в нерівноважних умовах з поперечним продувом газу спостерігалася найбільша різноманітність синтезованих амінокислот. Подібна схема працює для синтезу багатьох органічних речовин, при тому включаючи хіральні і відповідно оптично активні [1].

Але вище згадані досліди проводилися в газовому потоці без наявності обертання, що моделювало лінійну блискавку у природі. В нашому же випадку досліджується обертаний ковзний розряд, що, якщо вдаватися до аналогій з публікацій Міллера та його команди, більш подібний до блискавки у вихорі (вулкана) або торнадо. Саме тому більшої уваги заслуговує дослідження нерівноважності плазми ковзного розряду в обертаному потоці.

4.1 Дослідження характеру нерівноважності плазми ПРС з обертаним ковзним розрядом

Однією з головних характеристик, за якими, як мінімум, здійснюється контроль та забезпечується повторюваність експериментів є електричні параметри розрядів, а саме струм, напруга, їх еволюція в часі, вольт-амперні характеристики. Їх виміри описані в підрозділі 4.1.3.

Іншим електричним параметром є напруженість електричного поля у стовпі плазми, що вимірюється через зміну напруги розряду у відповідь на зміну міжелектродної відстані. Даний параметр відіграє свою роль для визначення

напруженості приведенного поля, що в свою чергу надає можливість розрахунку функції розподілу електронів за енергією. Остання є базовою компонентою подальшої симуляції плазмохімічної кінетики. Ці виміри описані у підрозділі 4.1.4.

Найбільша увага була приділена спектрам випромінювання, вони використовувалися для визначення T^*_r , T^*_v , T^*_e . Додатково було проведено вимірювання T^*_e Sr I за найменшими і найбільшими лініями триплетів, для перевірки на наявність впливу реабсорбції на спектри.

Варто зазначити що виміри проводилися для різних комбінацій потоку повітря та наявності рідини в системі.

4.1.1 Електрофізичні параметри розряду

Вольт-амперні характеристики розрядної системи (рис. 3.2) виміряні стрілочними приладами, для первинного та вторинного розрядів при заповненні системи дистильованою водою, об'єм якої дорівнював 100 мл наведені на рис. 4.1–4.2.

Як видно з залежностей на рис. 4.1–4.2, ВАХ первинного розряду, має спадний характер і в межах похибки вимірювання слабо залежить від витрати газу. ВАХ вторинного розряду в досліджуваному діапазоні струмів має лінійний характер.

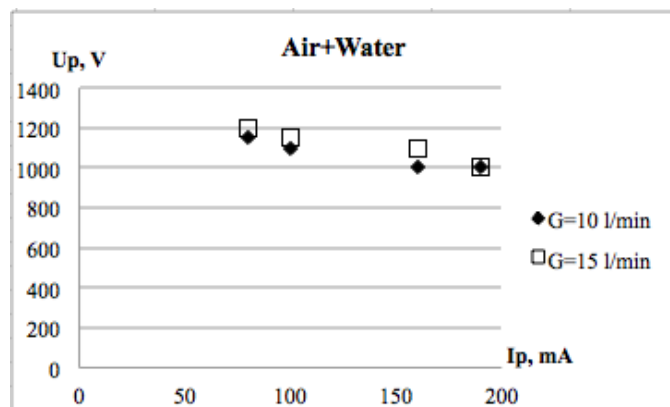


Рис. 4.1 - Вольт-амперні характеристики первинного розряду - RGD при витратах повітря 10 і 15 л/хв

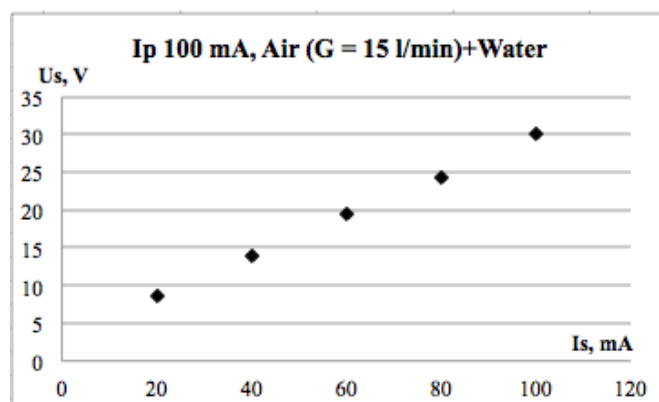


Рис. 4.2 - Вольт-амперна характеристика вторинного розряду – SDRGD при струмі I_p 100 мА і витраті повітря 15 л/хв

Типові осцилограми струмів та напруг в колах RGD та SDRGD, які фіксувались на установках для активації хімічних перетворень газофазних речовин плазмою вторинного розряду, що підтримується обертовим ковзним розрядом, наведені відповідно на рис. 4.3 - 4.4.

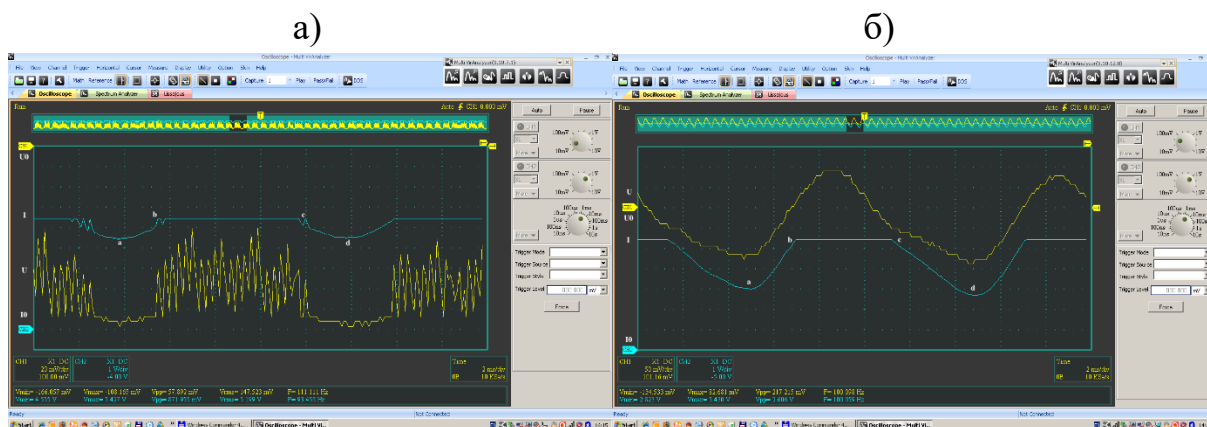


Рис. 4.3 - Типові осцилограми струму та напруги в колі RGD - а та SDRGD - б зафіксовані на установці (рис. 3.2) без рідини. При потоці повітря 10 л/хв, $I_{p0} = 100$ мА

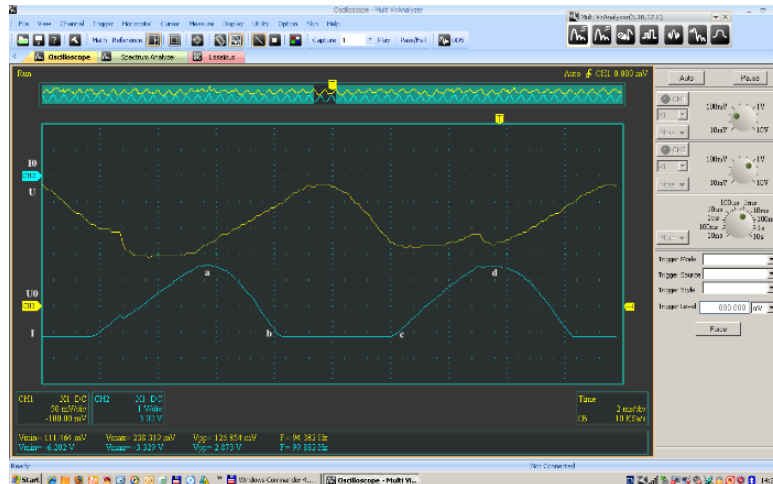


Рис. 4.4 - Типові осцилограми струму та напруги в колі SDRGD зафіксовані на установці (рис. 3.3) При потоці повітря 15 л/хв, $I_{po} = 100 \text{ mA}$, $I_{so} = 100 \text{ mA}$, висоті кварцового циліндра 53 мм

Вольт-амперні характеристики визначені на часових інтервалах аb осцилограм на рис. 4.3 - 4.4 наведені на рис. 4.5 - 4.6.

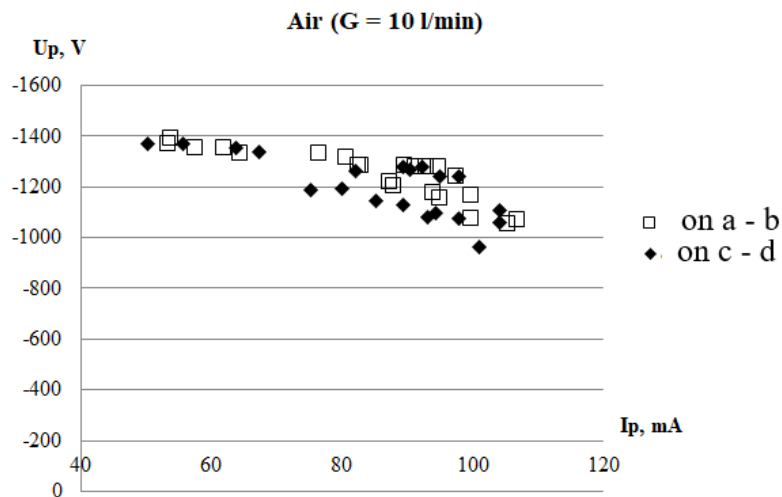


Рис. 4.5 - Вольт-амперні характеристики RGD (системи на рис. 3.2) визначені на часових інтервалах а-b та с - d осцилограм на рис. 4.3. При потоці повітря 15 л/хв, $I_{po} = 100 \text{ mA}$, $I_{so} = 100 \text{ mA}$, висоті кварцового циліндра 53 мм

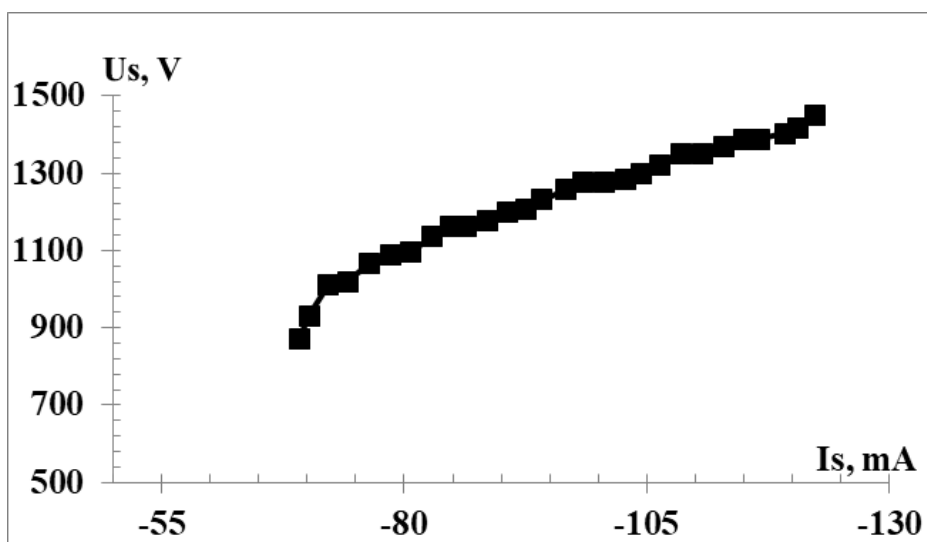


Рис. 4.6 - Вольт-амперна характеристики SDRGD (системи на рис. 3.3) визначена на часовому інтервалі а - b осцилограм на рис. 4.4. При потоці повітря 15 л/хв, $I_{po} = 100$ mA, та висоті кварцового циліндра 53 мм

4.1.2 Результати емісійної спектроскопії плазми розрядів в газовому середовищі

Наведено результати експериментального дослідження параметрів плазми вторинного розряду атмосферного тиску, що підтримується малопотужним (~ 100 Вт) обертовим ковзним розрядом у потоці повітря, за умов значного перевищення довжини плазми каналу вторинного розряду від довжини каналу самостійного розряду в межах 1...100. Визначення параметрів плазми проводили методами емісійної спектроскопії плазми з використанням програми SpecAir. Оцінку напруженості електричного поля в плазмі вторинного розряду зроблено на основі залежності падіння напруги на розряді від довжини струмового каналу розряду.

Спектри були отримані на експериментальній установці описаній в розділі 3.3.

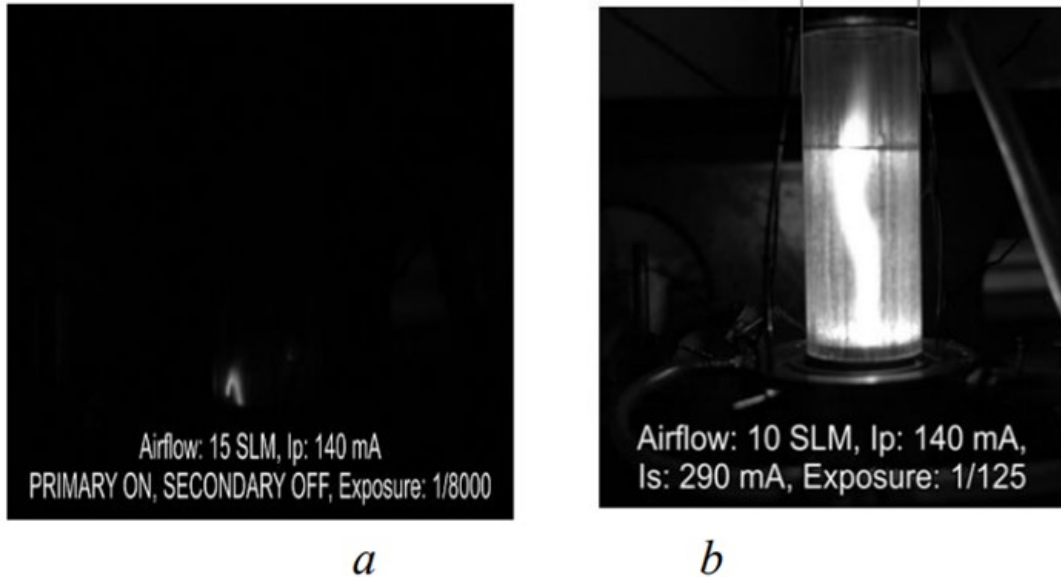


Рис. 4.7 - Типові фотографії обертового ковзного розряду - (а) та вторинного розряду, що підтримується обертовим ковзним розрядом - (b) при атмосферному тиску в повітряному потоці для активації хімічних перетворень газоподібних речовин плазмою вторинного розряду (на рис. 3.3), що підтримується обертовим ковзним розрядом

При проведенні експерименту було виміряно спектри емісійного випромінювання вздовж центральних променів перпендикулярних осі системи у трьох основних положеннях вхідного отвору оптоволоконна: на відстанях $h_1 = 5$ мм та $h_2 = 15$ мм від верхньої площини фланців 2 на рис. 3.2 і рис.3.3, та $h_3 = 2$ мм від вхідного отвору аноду вторинного розряду. Друга відстань відповідає променю зору в середньому перетині плазмового стовпа,. В останньому випадку вимір відстані здійснювався від аноду для забезпечення прийнятної точності положення відносно саме аноду, оскільки метою було визначення особливостей емісійних спектрів з приелектродних і середнього перетинів плазмового стовпа вторинного розряду. Такі вимірювання проводились для дослідження просторового розподілу параметрів плазми.

Визначення температурних характеристик плазми проводилось з використанням спеціально розрахованих калібрувальних кривих для молекул ОН, N₂ а атомів Cr, Fe, O присутніх в спектрах.

Смути молекули ОН вдалось зафіксувати в усіх трьох перетинах плазмового стовпа (таб. 4.1). На рис. 4.8 наведено характерний вигляд смуги ОН (А-Х) для випадку просторових вимірювань з наступними параметрами - відстань від катоду $h_2 = 15$ мм, потік $G_{\text{Air}} = 10$ л/хв, напруга первинного розряду $U_p = 30$ В, напруга вторинного розряду $U_s = 8$ кВ, сила струму первинного розряду $I_p = 200$ мА, сила струму вторинного розряду $I_s = 68$ мА, за експозицію вимірювання спектру 2000 мс. В цьому випадку температура заселення обертальних рівнів $T_r = 3200$ К

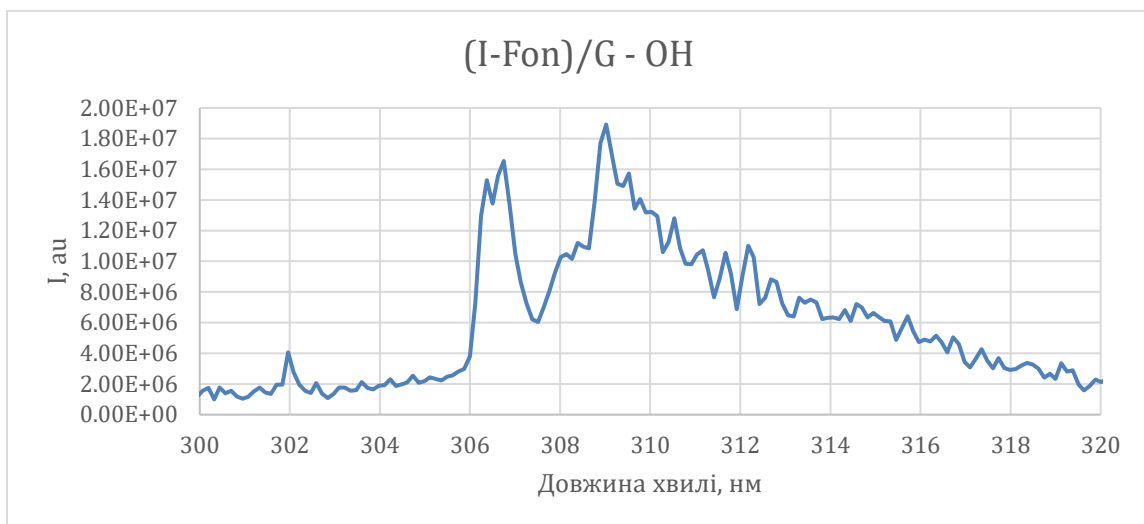


Рис 4.8 - Експериментальний спектр випромінювання молекули ОН

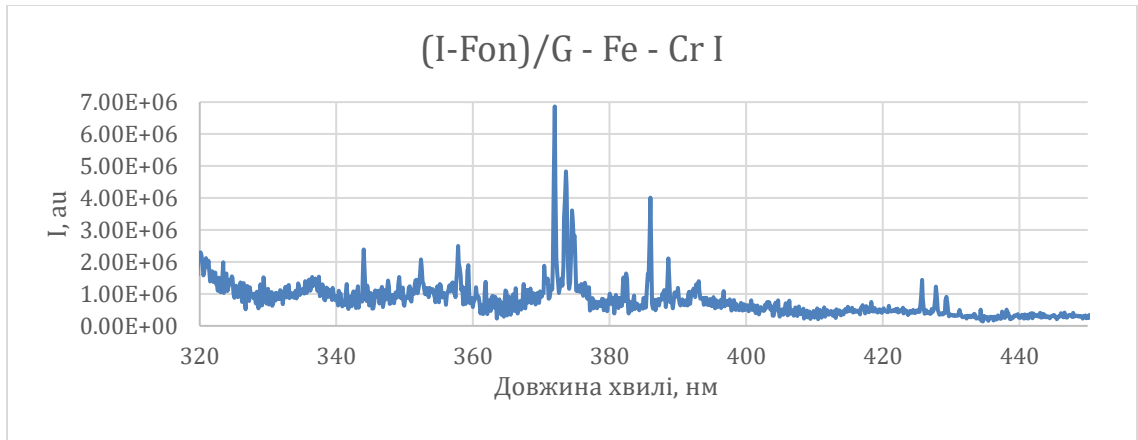


Рис 4.9 - Експериментальний спектр випромінювання хрому та заліза

На спектрі (рис 4.9) також явно видно триплети хрому на довжинах хвиль 357 та 426 нм та триплет заліза на довжинах хвиль 372 – 374,8 нм. Ці метали є результатом розпорошення електродів з нержавіючої сталі. Калібрувальна крива для хрому була побудована за даними NIST. Згідно з нею, температура заселення електронних рівнів за хромом становить 4800К. А масова частка хрому до заліза $[Cr]/[Fe]=I(357)/I(372)/6.85=3.6\%$, де 6.85 розрахований коефіцієнт за відомими значеннями довжин хвиль, статваг та сил осциляторів Cr I та Fe I.



Рис 4.10 - Експериментальний спектр випромінювання кисню в околі 777 нм

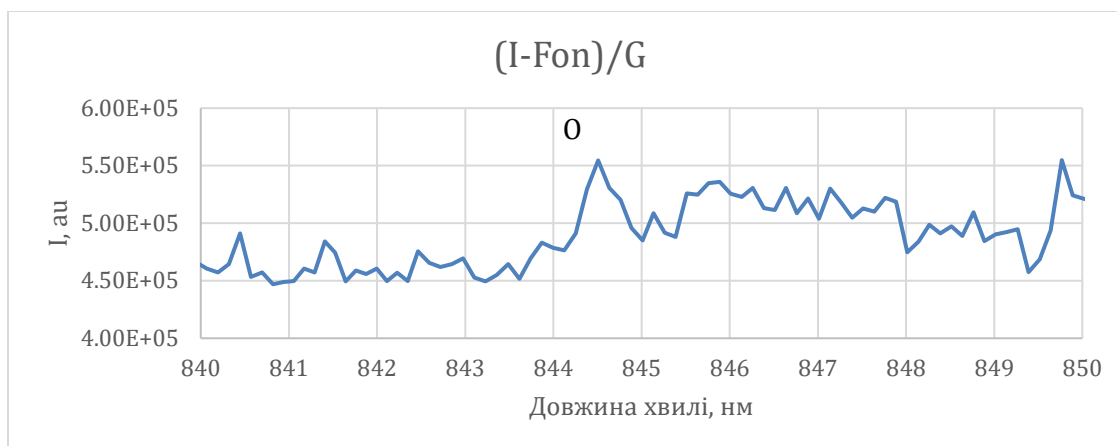


Рис 4.11 - Експериментальний спектр випромінювання кисню в околі 844 нм

Випромінювання для атому кисню було зафіксоване на всіх знятих реальних спектрах. На рис. 4.10 та 4.11 наведений приклад одного з результатів: для відстані 15 мм від катоду. Температура заселення електронних рівнів для атому кисню $T^*_e = 3500\text{K}$. Ми використовували калібрувальну криву $T^*_e = F(I(777\text{ nm})/I(844))$ для довжин хвиль 844 та 777 нм, оскільки значення температури лежать в межах застосовності цієї кривої.

Аналогічні обчислення були проведені і для інших положень оптоволоконного каналу. Результати обчислень просторових параметрів плазми представлені у вигляді зведеної таблиці.

Таблиця 4.1

Просторовий розподіл параметрів плазми повітря

	5 мм від катоду	15 мм від катоду	2 мм від аноду вторинного розряду
ОН	$I(311)/I(309)=0.54$ $T^*_{r} = 3125\text{ K}$	$I(311)/I(309)=0.49$ $T^*_{r} = 3200\text{ K}$	$I(311)/I(309)=0.56$ $T^*_{r} = 3000\text{ K}$
Cr I (Найбільша лінія триплетів)	$I(357)/I(425) = 0.52$ $T^*_e = 3000\text{ K}$	$I(357)/I(425) = 1.5$ $T^*_e = 5000\text{ K}$	$I(357)/I(425) = 0.8$ $T^*_e = 5000\text{ K}$

Cr I (Найменша лінія триплетів)	-	$I(360)/I(429) = 1,22$ $T^*_e = 4300\text{K}$	-
O I	$I(844)/I(777)=0.19$ $T^*_e = 2400\text{ K}$	$I(844)/I(777)=0.28$ $T^*_e = 3500\text{ K}$	$I(844)/I(777)=0.25$ $T^*_e = 3000\text{ K}$
[Cr]/[Fe]	$I(357)/I(372)$ $/6.85=5.778/6.85$ $=8.4\%$	$I(357)/I(372)$ $/6.85=0.25/6.85$ $=3.6\%$	$I(357)/I(372)$ $/6.85=0.042=4\%$
N ₂	-	-	$I(315)/I(337)=0.8$ $T^*_v = 5600\text{K}$

З таблиці 4.1 видно, що обертальна температура визначена за ОН, в цілому постійна порядку 3100К, проте показує незначний пік в середині плазмового стовпа. Аналогічні спостереження стосуються і температури заселення електронних рівнів, визначеної за атомарним киснем порядку 3000К.

Щодо розпорошення катода, можна сказати, що масове співвідношення хрому до заліза не відповідає такому в нержавіючій сталі, з чого можна зробити висновок, що залізо більше піддається розпорошенню.

Крім того, поблизу аноду можемо відмітити появу азоту. Пов'язано це з тим, що для збудження молекули азоту необхідна енергія 9,6 еВ, яку він здобуває лише в плазмовому стовпі самостійного RGD. Азот дає можливість оцінити коливальну температуру молекул в плазмі, яка для відстані 2 мм від аноду, становить близько 5600К.

4.1.3 Результати емісійної спектроскопії плазми розрядів в ПРС

Типові результати спектральних оптичних вимірювань залежностей інтенсивностей випромінювання – I як RGD, так і SDRGD від довжини хвилі - L для діапазону по L 300 – 600 нм наведені на рис. 4.16 – 4.17. Для всіх вимірюваних спектрів випромінювання характерним є наявність випромінювання молекулярних смуг ОН (А-Х),

N_2 (C-B) та атомарних ліній як елементних компонентів плазмоутворюючого газу (O), так і складових матеріалу електродів (основних компонентів нержавіючої сталі – Cr, Fe).

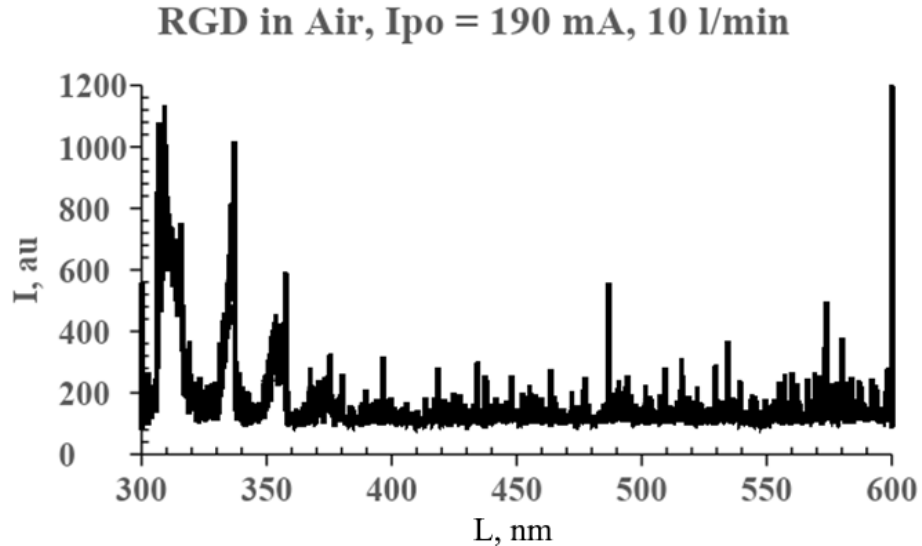


Рис. 4.16 - Залежність інтенсивностей випромінення – I від довжини хвилі - L для RGD в плазмовій системі за відсутності рідини. При струмі $I_{po} = 190 \text{ mA}$ і потоці повітря 10 l/min . $T^*_r(\text{OH}) = 2900 \text{ K}$, $T^*_r(\text{N}_2) = 4000 \text{ K}$, $T^*_v(\text{N}_2) = 4000 \text{ K}$, $T^*_e(\text{O}) = 7500 \text{ K}$, $T^*_e(\text{Cr}) = 7500 \text{ K}$

З порівняння компонентного складу випромінення плазми (рис. 4.16, 4.17) системи з вторинним розрядом, зануреним у рідину, що підтримується обертовим ковзним розрядом, видно, що при заповненні системи дистиллятом H_2O , крім вище перелічених компонентів, стає помітним також випромінення смуги А-Х радикалу NH (336 нм).

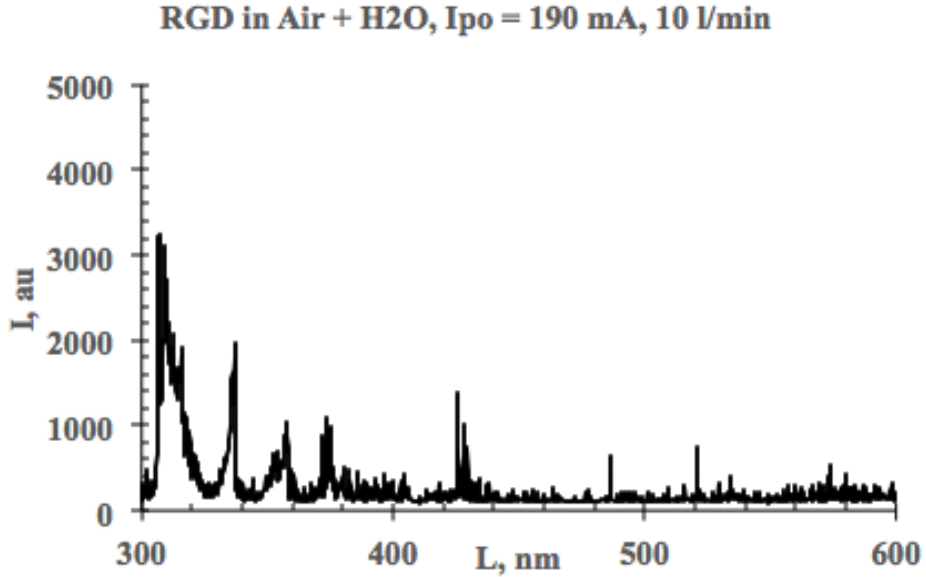


Рис. 4.17 - Залежність інтенсивностей випромінення – I від довжини хвилі - L для RGD в плазмовій системі заповненій дистиллятом H_2O . При струмі $I_{po} = 190$ mA і потоці повітря 10 l/min. $T^*_r(OH) = 3300$ K, $T^*_r(N_2) = 4500$ K, $T^*_v(N_2) = 5000$ K, $T^*_e(O) = 5200$ K

Температури заселення обертальних та коливальних рівнів молекул і електронних рівнів атомів визначені за $I(L)$ на рис. 4.16, 4.17 наведені в табл. 4.2. Співставлення отриманих значень температур заселення різних збуджених рівнів вказує на нерівноважність плазми обертового ковзного розряду в потоці повітря, як не зануреного, так і зануреного в воду ($T^*_r < T^*_v < T^*_e$). Також помітно, що занурення RGD в воду призводить до збільшення нерівноважності плазми за рахунок зменшення T^*_r та збільшення T^*_e , без помітного впливу на T^*_v .

Таблиця 4.2

h, mm	RGD	T^*_{r} (OH), К	T^*_{v} (OH), К	T^*_{r} (N ₂), К	T^*_{v} (N ₂), К	T^*_{e} (O), К	T^*_{e} (Cr), К
5	Air	3800	-	4000	4000	-	5800
5	Air+H ₂ O	2900	-	4000	4000	7500	7500

Слід зазначити, що рівень нерівноважності плазми RGD в системі для активації хімічних перетворень газофазних речовин плазмою вторинного розряду, що підтримується обертовим ковзним розрядом в потоці повітря, практично був подібним. Хоча суттєво відрізнялись системи геометрією катоду.

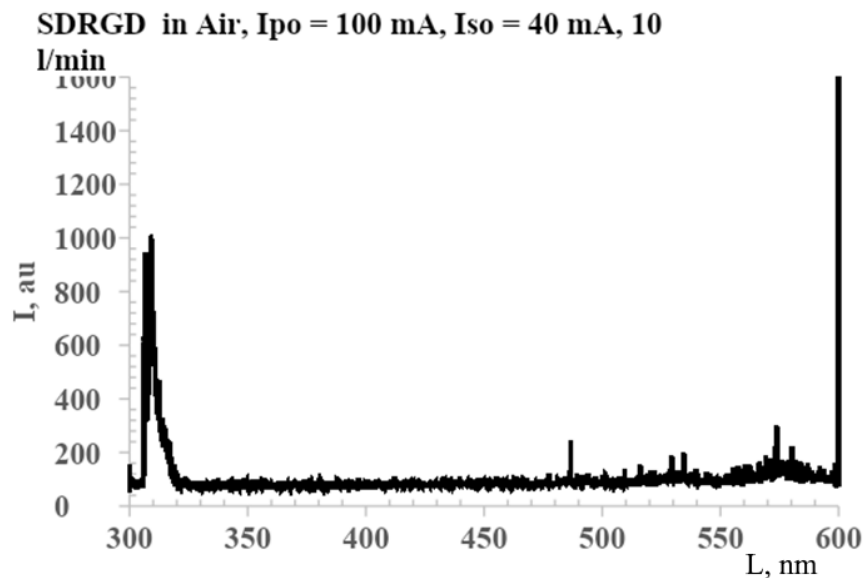


Рис. 4.18 - Залежність інтенсивностей випромінювання плазми – I від довжини хвилі - L для SDRGD в плазмовій системі ($h = 30$ mm, $H = 65$ mm). При струмі $I_{po} = 100$ mA, $I_{so} = 40$ mA і потоці повітря 10 l/min. T^*_{r} (OH) = 2800 K

Цікаві особливості було спостережено в спектрах випромінювання плазми вторинного розряду при зміні співвідношення струму в колі живлення SDRGD до

струму в колі RGD – Iso/I_{po}. Так при Iso < I_{po} в спектрі випромінювання плазми SDRGD зафіксовано тільки випромінювання смуги (A-X) OH за відсутні 2⁺ системи смуг N₂ (C-B) (рис. 4.18).

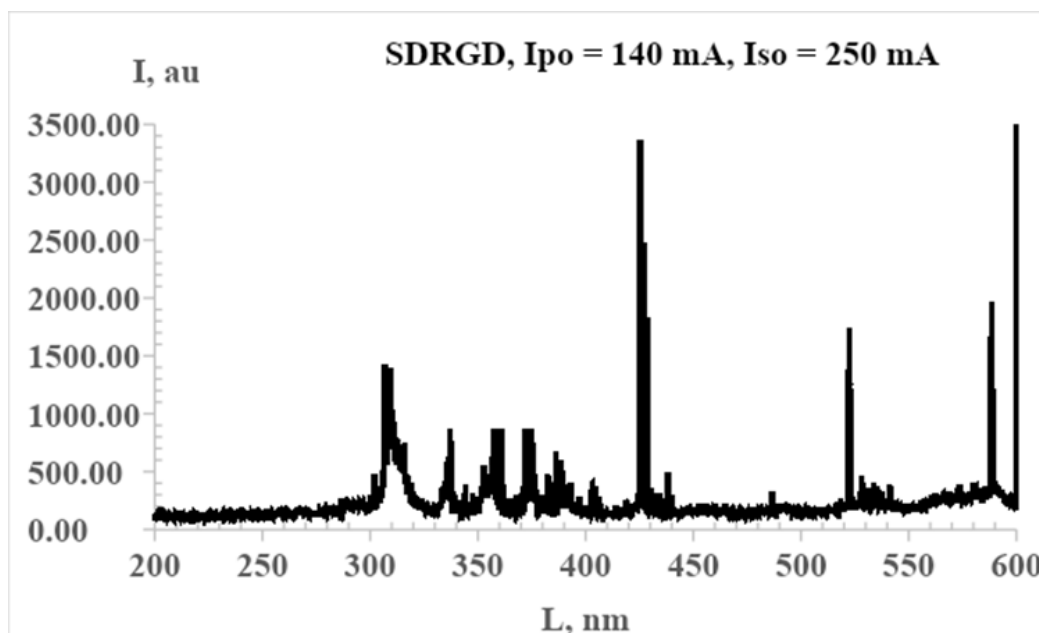


Рис. 4.19 - Залежність інтенсивностей випромінювання плазми – I від довжини хвилі - L для SDRGD в плазмовій системі. При струмі I_{po} = 140 mA, Iso = 250 mA і потоці повітря 10 l/min, h = 25 mm, H = 65 mm

При співвідношенні $(Iso / I_{po}) \geq 1$ в спектрах випромінювання плазми вторинного розряду з'являється випромінювання 2⁺ системи смуг N₂ (C-B) (рис. 4.19). З врахуванням суттєвого перевищення енергії збудження стану C молекули азоту над енергією збудження стану A молекули гідроксилу OH, даний ефект може бути пов'язаний з суттєвою зміною функції розподілу електронів за енергіями – EEDF в плазмі вторинного розряду при зростанні струму цього розряду Iso за фіксованого значення струму первинного розряду I_{po}.

На основі того, що як перетин плазмового стовпа вторинного розряду, так колір і яскравість його практично постійні вздовж стовпа (рис. 4.7), можна робити

припущення, що електричне поле - E в плазмовому стовпі вторинного розряду є постійним. З врахуванням даного припущення і вимірній різниці падіння напруги на вторинному розряді, при зміні відстані електроду вторинного розряду від аноду первинного розряду за постійних значень розрядних струмів $I_{so} = I_{po} = 100 \text{ mA}$ і витраті повітря 10 l/min , було оцінене значення $E = 300 \text{ V/cm}$. За атмосферного тиску і кінетичної температури плазми $T \sim 2800 \text{ K}$ згідно визначених T^*_r приведене електричне поле $E/N \approx 10 \text{ Td}$.

Як відомо [7], характерним для ковзних розрядів в газових потоках перпендикулярних до струмового каналу розряду є пилкоподібна модуляція напруги на розряді, яка викликана коливальним характером зміни довжини струмового каналу, яка спостерігається при швидкісній відеореєстрації розряду. Саме з врахуванням амплітуди пилкоподібного сигналу (рис. 4.4) $\Delta U = 370 \text{ V}$ та відеозображення (рис. 4.7) $\Delta l \approx 0,3 \text{ cm}$ електричне поле в плазмі $E \geq 1200 \text{ V/cm}$. За атмосферного тиску і кінетичної температури плазми $T \sim 4000 \text{ K}$, згідно визначених T^*_r , приведене електричне поле $E/N \approx 57 \text{ Td}$. Крім того, треба враховувати і те, що швидкість газового потоку більша і відповідно статичний тиск в RGD менший ніж в SDRGD.

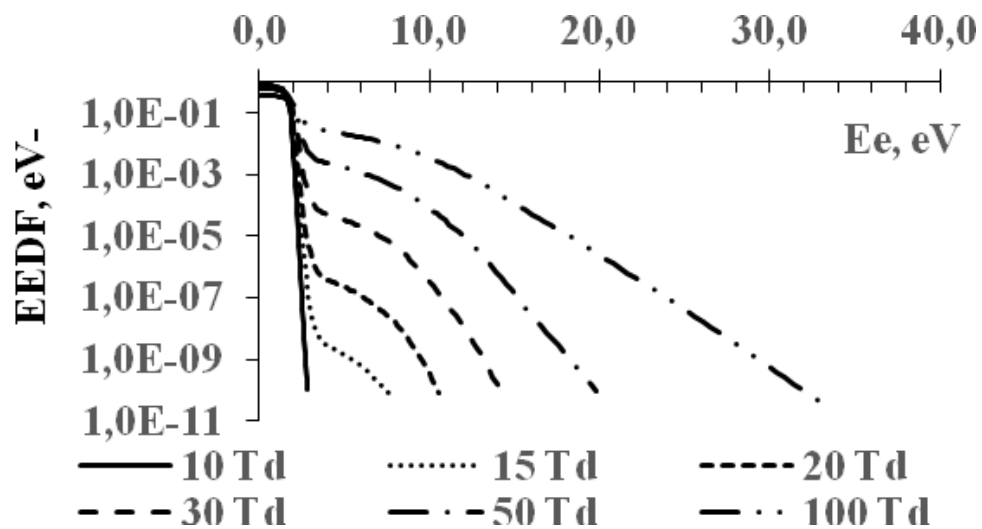


Рис. 4.20 - Функція розподілу електронів за енергіями

Таким чином, можна стверджувати, що навіть за співрозмірності струмів $I_{so} = I_{po}$ приведені електричні поля цих розрядів суттєво різні. До яких суттєвих відмінностей функції розподілу електронів за енергіями це приводить - видно з рис. 4.20, на якому наведені симульовані кодом BOLSIG⁺ EEDF в плазмі суміші $N_2/O_2 = 0,8/0,2$ при температурі 3000 К за різних значень E/N від 10 до 100 Td.

4.1.4 Вимірювання параметрів плазми за різних потоків повітря

У всіх вимірних спектрах випромінювання спостерігається характерне випромінювання від молекулярних смуг OH (A-X) та N_2 (C-B), а також атомних ліній плазмоутворюючого газу (O) і елементів, що входять до складу матеріалу електрода, зокрема основних компонентів нержавіючої сталі, таких як Cr і Fe.

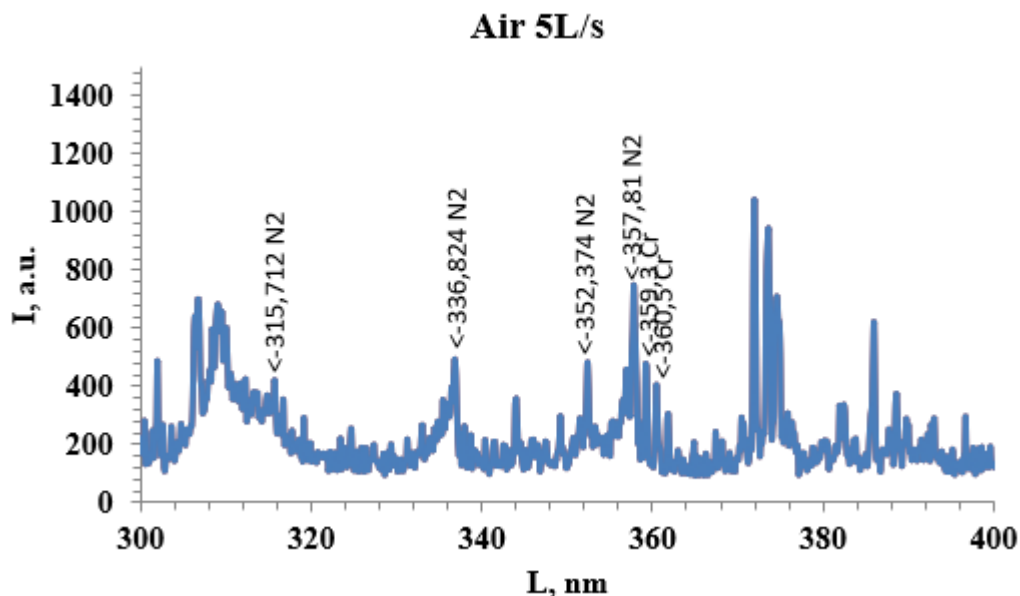


Рис. 4.21 - Залежність інтенсивності I випромінювання плазми вторинного розряду в повітрі від довжини хвилі - L для за відсутності рідини. При силі струму $I_{po} = 180$ мА і витраті повітря 5 л/хв. $T^*_r(N_2) = 4.000$ К, $T^*_v(N_2) = 7.000$ К, $T^*_e(Cr) = 3.750$ К

Температури заселеності обертальних, коливальних рівнів молекул та електронних рівнів атомів, отримані з аналізу інтенсивності випромінювання ($I(L)$), що представлена на рис. 4.21, виявляють нерівноважність плазми в обертовому ковзному розряді в повітряному потоці. Це видно з того, що температура на обертальних рівнях (T^*_r) є нижчою порівняно з температурами заселення коливальних (T^*_v) і електронних рівнів (T^*_e). Додатково, занурення РГД в воду збільшує нерівноважність плазми, знижуючи T^*_r та підвищуючи T^*_e , при цьому не впливаючи значно на T^*_v .

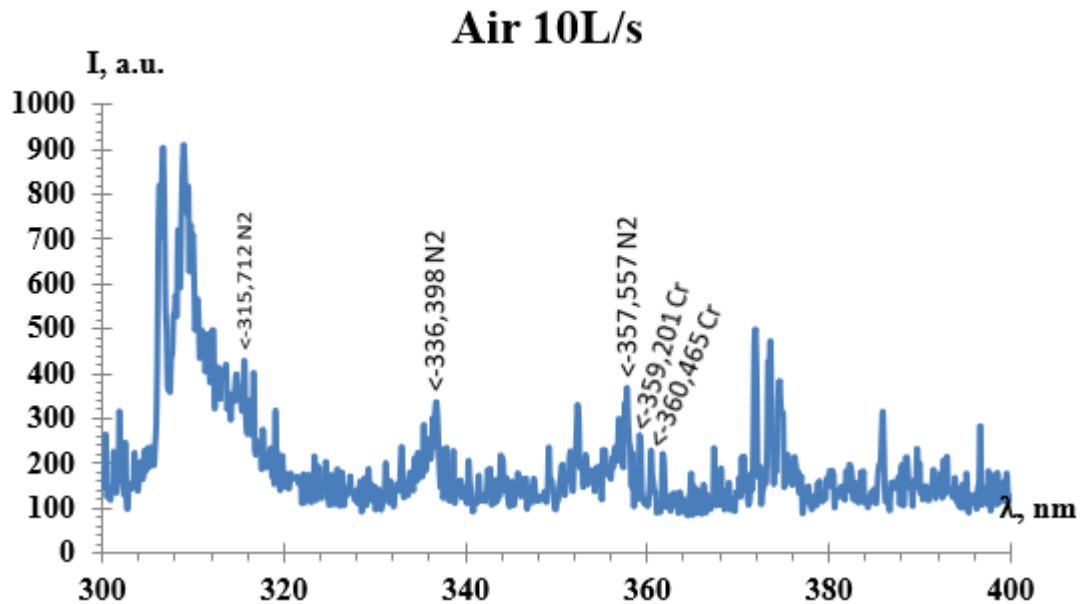


Рис. 4.22 - Залежність інтенсивності випромінювання - I від довжини хвилі - L за відсутності рідини в системі. При силі струму $I_{po} = 180$ мА і витраті повітря 10 л/хв. $T^*_r(N_2) = 3.600$ К, $T^*_v(N_2) = 9.000$ К, $T^*_e(Cr) = 3.900$ К

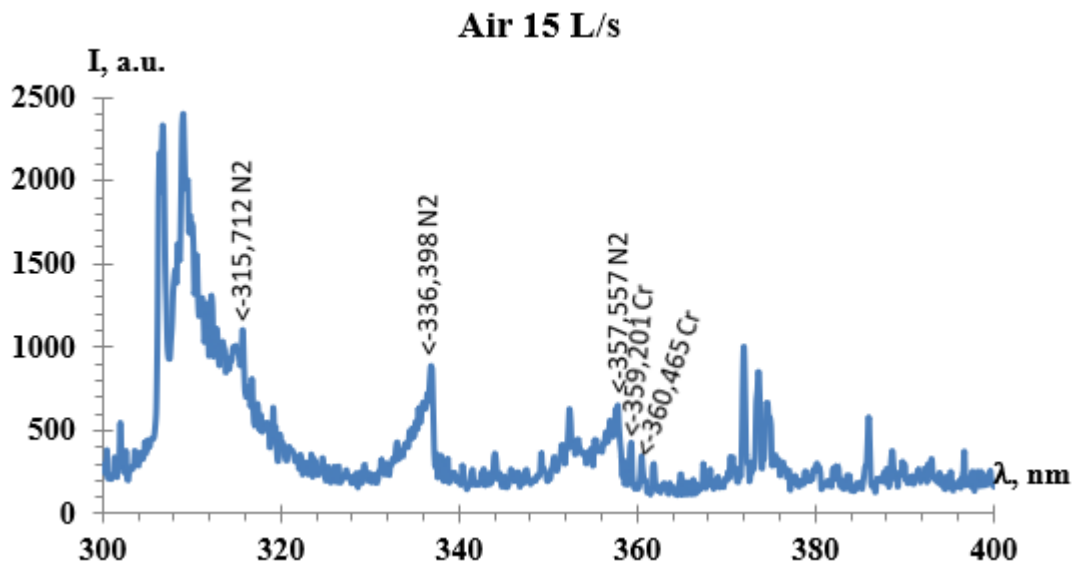


Рис. 4.23 - Залежність інтенсивності випромінювання - I від довжини хвилі - λ для за відсутності рідини. При силі струму $I_{po} = 180$ мА і витраті повітря 15 л/хв.

$$T^*_{r}(N_2) = 3.500 \text{ К}, T^*_{v}(N_2) = 5.500 \text{ К}, T^*_{e}(Cr) = 3.600 \text{ К}$$

Оскільки перетин плазмового стовпа вторинного розряду та його оптичні характеристики, такі як колір і яскравість, залишаються консистентними протягом всієї його довжини, можна припустити, що електричне поле E всередині стовпа має сталу величину. Виходячи з цього припущення та з урахуванням вимірної зміни напруги на вторинному розряді, коли відстань між електродами вторинного розряду та анодом первинного розряду змінена на 10 мм, при сталих розрядних струмах I_{so} та I_{po} по 50 і 180 мА та витрати повітря 5, 10 та 15 л/хв. При цьому за атмосферного тиску кінетична температура плазми T відповідає обертальній температурі T^*_{r} , яка в плазмі оцінюється приблизно в 3500, 3600, 4000К відповідно.

4.1.5 Аналіз температури заселення збуджених рівнів в залежності від потоку робочого газу CO₂ в системі

Для проведення аналізу температури заселення електронних рівнів в залежності від потоку робочого газу в системі, в якості робочого газу використовувався CO₂. Просторові параметри плазми, як і раніше знімалися у трьох основних положеннях оптоволоконна: на відстані 5 мм від катоду, на відстані 15 мм від катоду, що приблизно є серединою плазмового стовпа, та 2 мм від аноду вторинного розряду. Аналіз результатів приведений для потоків 10 л/хв, 15 л/хв та 20 л/хв.

Для випадку просторових вимірювань з наступними параметрами - відстань від катоду $h = 15$ мм, потік $G = [10, 15, 20]$ л/хв, напруга первинного розряду $U_p = 30$ В, сила струму первинного розряду $I_p = 200$ мА, напруга вторинного розряду $U_s = 8$ кВ, сила струму вторинного розряду $I_s = 39-58$ мА витримка становила 4000 мс та 20000 мс.

Визначення температури заселення електронних рівнів проводилося за киснем, на довжинах хвиль 926 нм та 777 нм. Результати обчислень просторових температур заселення в плазмі в залежності від потоку робочого газу представлені у вигляді зведеної таблиці.

Таблиця 4.3

Просторова залежність температури заселення від потоку робочого газу	T* _e (O), K		
	15 мм	5 мм	2 мм до аноду
Потік (Л/хв)			
10	6000	6000	7500
15	7000	7000	7000
20	9000	9000	10000

Як показано у таблиці 4.3, температура заселення електронних рівнів показує тенденцію до рівномірного зростання зі збільшенням потоку газу.

Температура заселення збуджених станів атомів і молекул може впливати на швидкість хімічних реакцій у плазмі або газі, оскільки енергія активації в рівнянні Арреніуса, при наявності у реагентів внутрішньої енергії зменшується за теоремою Мачарета-Фрідмана.

4.1.6 Висновки до підрозділу 4.1

1. Плазма як первинного (ОКР) так і вторинного розряду є неізотермічна
2. Можливе керування функцією розподілу енергій електронів у вторинному розряді за допомогою відношення значення струмів первинного і вторинного розряду.
3. Внесення води в систему посилює нерівноважність.
4. Температура заселення електронних рівнів зростає зі зростанням потоку газу.

4.2 Дослідження впливу плазмової активації на розчини за умови відсутності оптичної активності всіх вихідних компонентів

Цей підрозділ присвячений дослідженню оптичної активності продуктів органічного синтезу в системі плазма-рідина з обертовим ковзним розрядом, зануреним у рідину. Оптична активність середовища є результатом присутності оптичних ізомерів.

Активация плазмою хімічних перетворень проводилась в експериментальній системі з обертовим ковзним розрядом зануреним у рідину [3], яка представлена у розділі 3.1.

В якості досліджуваної рідини використовували суміш етанолу та аміаку. Газ подавався по дотичній до осі системи. CO_2 використовували як робочий газ. Залежно від напрямку потоку поданого газу, розряд приймав будь-який потік робочого газу

за годинниковою стрілкою або проти. Напрямок електричного поля в газовому розряді завжди був перпендикулярно азимутальній складовій швидкості газового потоку. Крім того, напрямок електричного поля можна змінити, змінивши полярність розрядного джерела живлення.

Обробляли сумішшю етанолу (C_2H_5OH 96%) та аміаку (NH_4OH 25%). Обсяг кожної речовини становив 50 мл. Час обробки становив 10 хв. Струм розряду становив 100 мА, напруга розряду варіювала від 1 до 2 кВ в залежності від полярності електродів (коли центральний електрод був анодом - напруга становила 1,5 - 2 кВ, коли центральний електрод був катодом - напруга становила 1 - 1,3 кВ).

Напрямок подачі CO_2 був різним: в одному випадку подача газу була проти годинникової стрілки (якщо зверху дивитись на електроди), в іншому випадку подача газу відбувалася за годинниковою стрілкою (якщо дивитись зверху на електроди). Об'єм обробленого розчину становив 100 мл. У кожному режимі роботи системи обробляли п'ять однакових розчинів, а потім їх змішували в одній посудині.

Після обробки розчини аналізували за допомогою поляриметра. Використовували кювету розміром 2 см. Для вивчення оптичної активності зразків використовували поляриметр лазерної модуляції.

Під час обробки розчинів у системі утворилася тверда фаза. З часом він перейшов у рідку фазу. Це відбувалося як під час обробки розчину плазмою (продувка CO_2 з розрядом увімкненим), так і під час продувки неактивованим плазмою CO_2 (розрядка). Колір розчинів з часом не змінювався.

На малюнках 4.24 і 4.25 показані фотографії розчинів безпосередньо після обробки (рис. 4.24) та через два з половиною місяці після обробки (рис. 4.25).

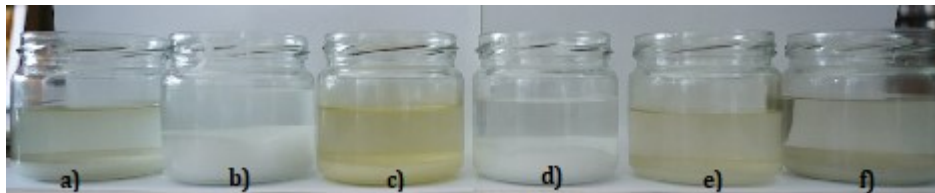


Рис. 4.24 - Фотографії розчинів безпосередньо після обробки: (а) - плазма увімкнена - катод реактора (CO_2 проти годинникової стрілки), (b) - плазма вимкнена (CO_2 проти годинникової стрілки), (c) - плазма увімкнена - анод реактора (CO_2 проти годинникової стрілки), (d) - плазма вимкнена (CO_2 за годинниковою стрілкою), (e) - плазма увімкнена - анод реактора (CO_2 за годинниковою стрілкою), (f) - плазма увімкнена - катод реактора (CO_2 за годинниковою стрілкою)

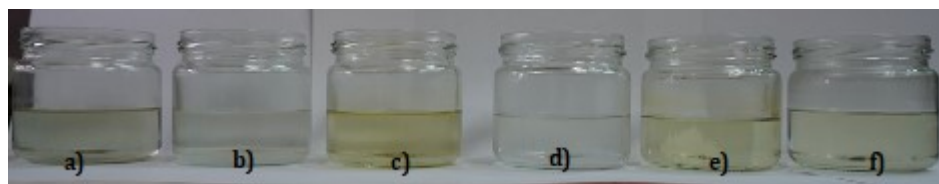


Рис. 4.25 - Фотографії розчинів (два з половиною місяці після обробки): (а) - Плазма увімкнена - катод реактора (CO_2 проти годинникової стрілки), (b) - Плазма вимкнена (CO_2 проти годинникової стрілки), (c) - Плазма увімкнена - анод реактора (CO_2 проти годинникової стрілки), (d) - Плазма вимкнена (CO_2 за годинниковою стрілкою), (e) - Плазма увімкнена - анод реактора (CO_2 за годинниковою стрілкою), (f) - Плазма увімкнена - катод реактора (CO_2 за годинниковою стрілкою)

Дослідження оброблених розчинів на оптичну активність проводили на поляриметрі. Розчин виливали в кювету і вимірювали кут повороту площини

поляризації світла. Для кожного розчину час вимірювання кута повороту зайняв від кількох хвилин до 20 хвилин. Це було пов'язано з тим, що розчин змішували з осадом під час транспортування та наповнення в кювету. Це призвело до розсіювання світла на частинках осаду і змінився кут поляризації. Через деякий час частинки осіли, і можна було виміряти кут відхилення поляризації світла з похибкою $\approx 10^\circ$. На рис. 4.26 показані залежності зміни кута поляризації світла для різних режимів обробки розчинів.

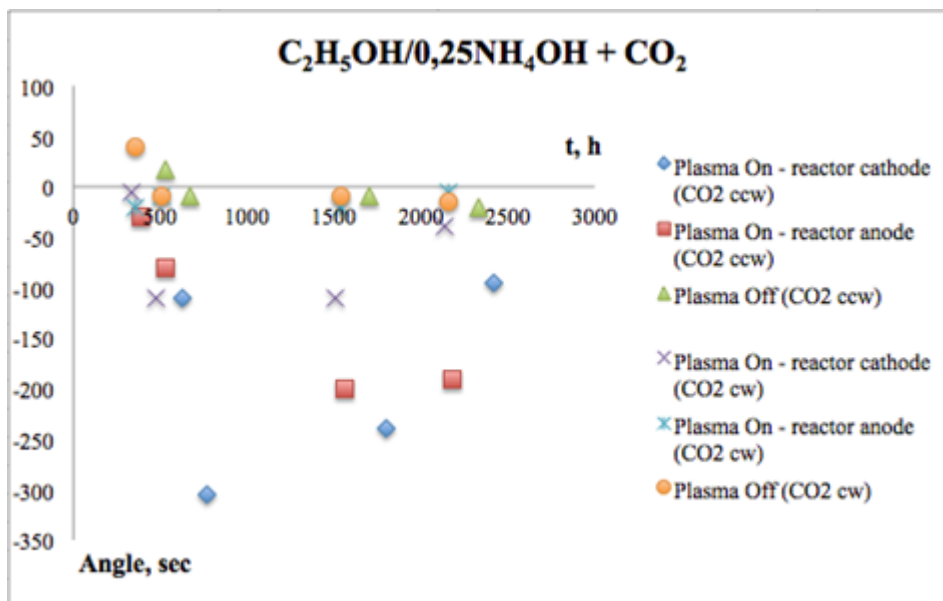


Рис. 4.26 - Оптична активність розчинів після обробки в системі плазма-рідина за різних режимів роботи

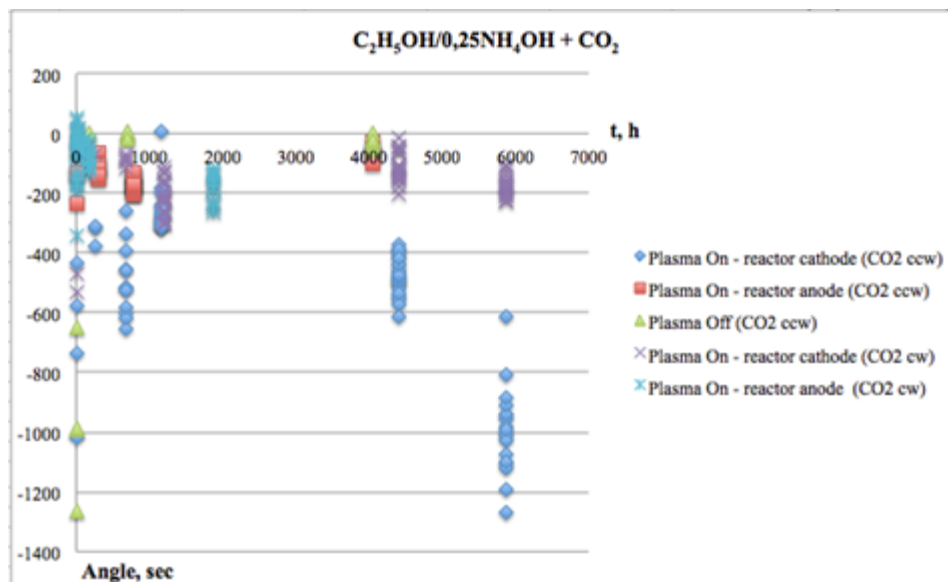


Рис. 4.27 - Оптична активність розчинів після обробки в системі плазма-рідина при різних режимах роботи.

Після аналізу оброблених розчинів на поляриметри спостерігалася неоднорідність по часу. Для режимів роботи системи за наявності розряду (для різної полярності електродів та напрямку подачі плазмоутворюючого газу) ефект відхилення кута повороту площини поляризації світла значно перевищує похибку вимірювання, але має однаковий напрямок для всіх режимів. Кут відхилення становить від 10 до 300 кутових секунд. З результатів, представлених на рис. 4.26, видно, що для режимів у присутності плазми при подачі плазмового газу проти годинникової стрілки кут відхилення площини поляризації світла більший, ніж для режимів, коли газ подається за годинниковою стрілкою. Для режимів з різною полярністю електродів (різним напрямком електричного поля) не можна з упевненістю стверджувати, в якому випадку більша оптична активність (більший кут відхилення площини поляризації). Відповідь потребує подальших досліджень. Коли розчини обробляються в плазмових режимах, але подається лише газ, відхилення кута площини поляризації відсутнє або в межах похибки.

Порівнюючи отримані результати з попередніми вимірами [4] (рис. 4.27), ми можемо спостерігати майже таку ж тенденцію. Попередні дослідження також показали, що кут відхилення площини поляризації має найбільше значення для режиму - «Плазма на катоді реактора», коли газ подається проти годинникової стрілки. Інші режими з плазмою мають майже однаковий кут відхилення. Коли розчини обробляють у плазмовому режимі, і подається лише газ, велике відхилення кута спостерігається в перший день після обробки (20 — 50 хвилин після обробки). Однак наступного дня і далі відхилення кута не є значними або знаходиться в межах похибки.

Корегування розуміння походження осаду у зв'язку з подальшими дослідженнями: на відміну від оригінальної публікації [4] у якій висвітлені дані результати зараз припускається, що твердою фазою може бути карбонат амонію та деяка кількість сечовини. Карбонат амонію отримують шляхом поєднання вуглекислого газу та водного аміаку.



Карбонат амонію дуже нестійкий як на повітрі, так і в розчині, оскільки вже за кімнатної температури виділяє аміак, перетворюючись на гідрокарбонат амонію (NH_4HCO_3). За температури 60 °C швидко розпадається на аміак, вуглекислий газ і воду. [5,6]

Висновки

1. Органічний синтез, в динамічній гетерофазній аксіально симетричній системі з суттєвим порушенням рівнойомовірності напрямків руху молекул, при використанні в якості реагентів оптично неактивних речовин таких, як рідкофазні етанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 96%) і аміачна вода (NH_4OH 25%), та газофазного реагенту (CO_2), виявив можливість синтезу оптично активного рідкофазного середовища.

2. Показано, що в режимах роботи системи в присутності плазми на оптичну активність розчину впливає напрямок обертання газового потоку в системі.
3. У режимі роботи системи за наявності розряду та потоку плазмоутворюючого газу ефект зміни кута площини поляризації може становити ~ 1000 кутових секунд. Ефект спостерігається тисячі годин після плазмової активації, хоча відхилення кута площини поляризації змінюється.
4. В режимі роботи системи без розряду ефект зміни кута поляризації зникає наступного дня або є в межах похибки вимірювань.

4.3 Дослідження впливу плазмової активації на розчини речовин з початковою оптичною активністю

Результати дослідів з плазмової активації речовин без початкової оптичної активності хоча і були задовільні, в певній мірі, але мали ряд недоліків: низька стабільність розчинів, проблеми з забиттям установки продуктами реакції, що унеможлилювали довготривалу роботу, та мали низьку концентрацію продуктів реакції. Останнє створювало перешкоди як для дослідження їх елементного складу, так і для вимірів на поляриметрі.

Відповідно з'явилася ідея спробувати обробити речовину, що початково є оптично активна, таким чином досліджувати відносно концентрований розчин, та вплив напрямку обертання на нього. Ці дослідження і описані в розділі.

Активація плазмою хімічних перетворень проводилась в експериментальній системі з обертовим ковзним розрядом зануреним у рідину [4], яка представлена на рисунку 4.30. Більш детально установка описана у розділі 3.1.

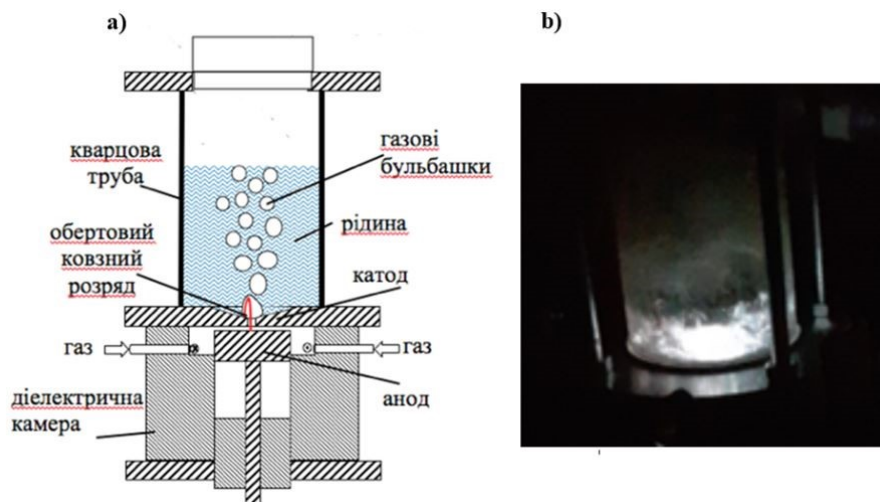


Рис. 4.30 - Експериментальна система з обертовим ковзним розрядом зануреним у рідину – а, фото обертового ковзного розряду зануреного у рідину – б

Газ подавався тангенціально до внутрішньої стінки системи. CO_2 використовувався в якості робочого газу. В залежності від напрямку подачі газу розряд горів в потоці газу, що обертався за або проти годинникової стрілки. Електричне поле газового розряду завжди було направлене перпендикулярно азимутальній складовій швидкості газового потоку.

Активація газоразрядною плазмою проводилась для водяних розчинів 0.24M D-глюкози , 0.101M D-фруктози , 0.22 M D-винної кислоти та розчинів в етанолі 0,101 M D-фруктози та 0,24M–L проліна. При плазмовій активації струм обертового ковзного розряду дорівнював 100 mA, потік CO_2 – 10 l/min. Тривалість обробки – τ вибиралась з врахуванням можливого випаровування розчинника і відповідно, можливої зміни концентрації розчину ($<5\%$): для водяних розчинів $\tau \geq 20$ хв, для розчинів в етанолі $\tau = 10$ хв.

Електричний газовий розряд живився від високовольтного джерела постійного струму (БП – 100). Падіння напруги на розряді вимірювалось за допомогою омичного

дільника напруги, струм розряду визначався по падінню напруги на вимірювальному опорі (50 Ω); обидва були підключені до осцилографа (INSTRUSTAR-ISDS205A).

Під час горіння розряду вимірювався емісійний спектр газорозрядної плазми в діапазоні 200 – 1000 нм з використанням спектрометра з CCD-детектором (Solar TII).

Визначення таких фізико-хімічних властивостей розчинів, як оптична активність розчинів, адсорбційні спектри в UV та IR діапазонах, Рамманівські спектри розсіяння та спектроскопія ЯМР на протонах та ядрах ^{13}C проводилось до та після їх плазмової активації.

Оптична активність визначалась з використанням лазерного модуляційного поляриметра [4]. Пропускна здатність в UV діапазоні –200 - 400 nm визначалась з використанням спектрометра з CCD-детектором (Solar TII). Пропускна здатність в IR діапазоні (500 – 4000 cm^{-1}) визначалась з використанням Фур'є спектрометра. Спектри комбінаційного розсіювання (70 – 3600 cm^{-1}) були отримані в геометрії квазі-зворотного розсіювання за допомогою потрібного спектрометра Horiba Jobin-Yvon T64000 з інтегрованою установкою мікрокомбінаційного розсіювання – мікроскопом Olympus BX-41 і детектором CCD з охолодженням Пельтьє.

4.3.1 Оптична активність розчинів

Оптична активність розчинів визначалась по різниці кутів площини поляризації світла, після проходження поляризованого світла через кварцові кювети довжиною 4 см заповнені досліджуваним розчином та дистиллятом. Принциповою особливістю даних вимірювань для всіх розчинів, після плазмової обробки, впродовж декількох годин спостерігалась велика нестабільність. Тому фактично, визначення оптичної активності розпочиналось, після добового їх відстоювання в загерметизованих пластикових ємностях (100 cm^3). Вихідний неактивований

плазмою розчин (~ 100 ml) зберігався за тих же умов. Для кожного вимірювання відбиралось 10 мл розчину, який після визначення оптичної активності зливався. Кутове положення площини поляризації визначалось по усередненню 5-ти незалежних відліків, при цьому у випадку дистиляту середнє квадратичне відхилення від середнього не перевищувало 20 ″. Отримані подібним чином часові залежності оптичної активності розчинів як вихідних (Plasma Off), так і активованих плазмою (Plasma On) газового розряду в закрученому потоці, в двох режимах по напрямку закручення за годинниковою стрілкою – cw і проти – ccw, наведені для розчинів в воді хіральных цукрів з різними напрямками обертання плоскополяризованого світла на рис. 4.31 , 4.32 та винної кислоти. на рис 4.33.

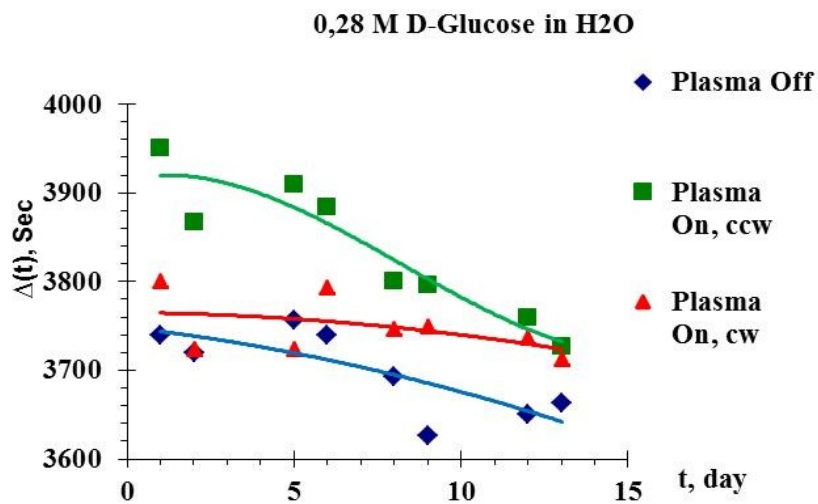


Рис. 4.31 - Часові залежності оптичної активності розчину в воді 0,28 M D-Glucose in water як вихідного (Plasma Off), так і активованих плазмою (Plasma On) в двох режимах по напрямку закручення потоку CO₂ в системі: за годинниковою стрілкою – cw і проти – ccw

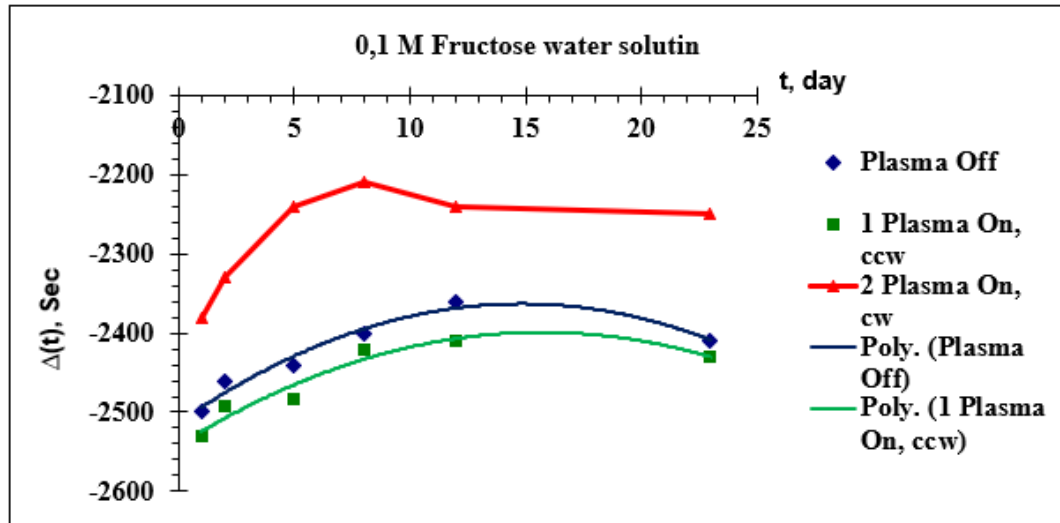


Рис. 4.32 - Часові залежності величини оптичної активності 0,1 М розчинів Fructose у воді як вихідного (Plasma Off), так і активованих плазмою (Plasma On) в двох режимах по напрямку закручення потоку CO₂ в системі: cw і проти – ccw

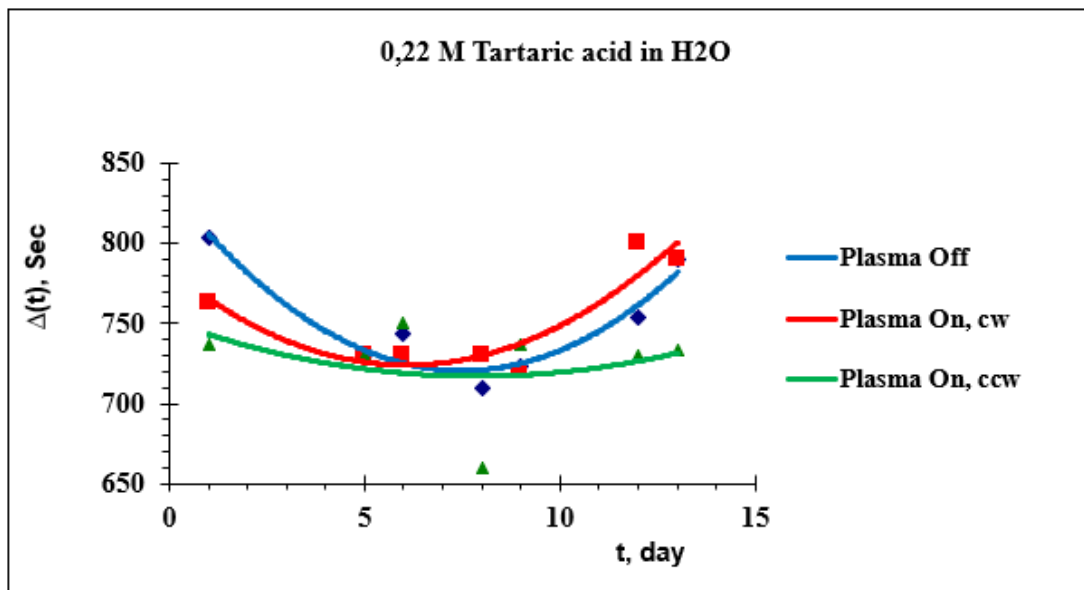


Рис. 4.33 - Часові залежності величини оптичної активності 0,22 М розчинів Tartaric acid у воді як вихідного (Plasma Off), так і активованих плазмою (Plasma On) в двох режимах по напрямку обертання потоку CO₂ в системі: cw і проти – ccw

Як видно, з отриманих часових залежностей оптичної активності, у випадку цукрів спостерігалась суттєва зміна оптичної активності, після активації плазмою газового розряду з обертовим стовпом плазми. Спостерігається чітка залежність зміни оптичної активності від напрямку обертання газового потоку. У випадку водяного розчину винної кислоти подібні зміни практично відсутні.

Важливим результатом є порівняння отриманих часових залежностей оптичної активності розчинів фруктози однакової молярності в різних розчинниках: воді (рис. 4.32) і етиловому спирті (рис. 4.34), а також кислот винної кислоти в воді та L-проліну в етиловому спирті (рис. 4.35). З одного боку найбільша зміна оптичної активності розчину цукру (фруктози) спостерігалась за одним й тим ж напрямком, закручення газового потоку (cw) незалежно від розчинника. Але при цьому у випадку водяного розчину активація плазмою призводила до зменшення α , а у випадку розчину в етиловому спирті навпаки до збільшення. Для розчинів фруктози в режимі плазмової обробки – csw помітним є за обох розчинників зростання оптичної активності, порівняно з вихідним необробленим розчином, хоча абсолютна зміна α була більшою для розчину в етиловому спирті.

Загальним висновком за результатами проведених досліджень є те, що вплив плазмової активації у відкритій нерівноважній плазмово-рідинній з великими градієнтами параметрів за відсутності рівномірності в напрямках примусового обертання частинок реагентів при використанні розчинів оптично активних хімічно чистих реагентів спричинює як деструктивні процеси, так і процеси хірального синтезу нових речовин.

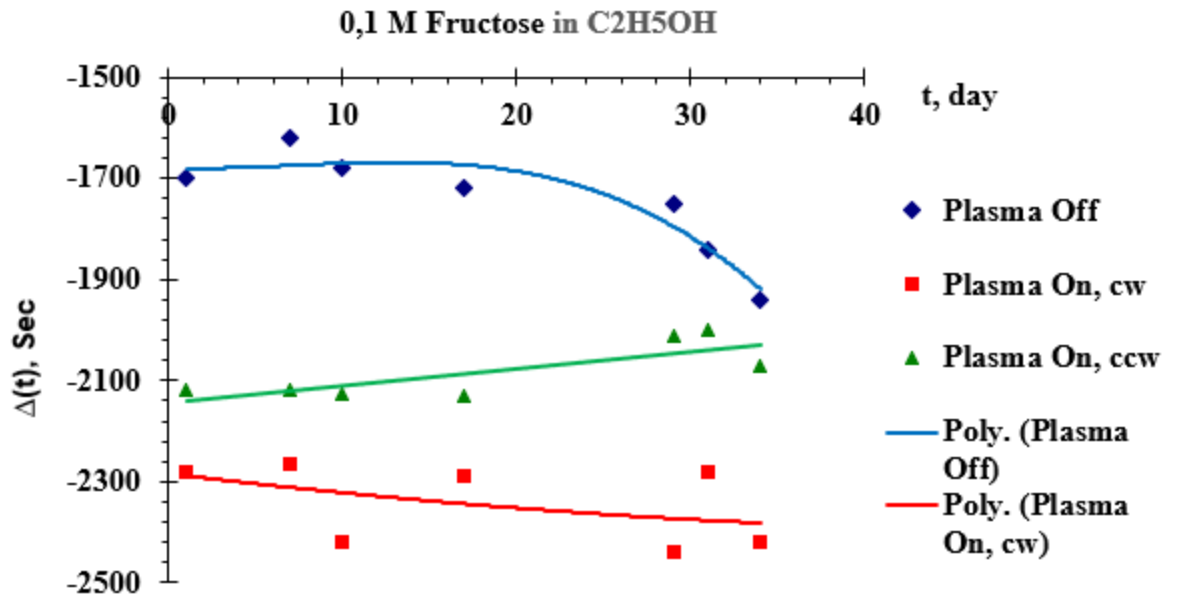


Рис. 4.34 - Часові зміни оптичної активності 0,1 М розчинів Fructose в етанолі як вихідного (Plasma Off), так і активованих плазмою (Plasma On) у двох режимах за напрямками закручення потоку CO₂ в системі: - cw і – ccw

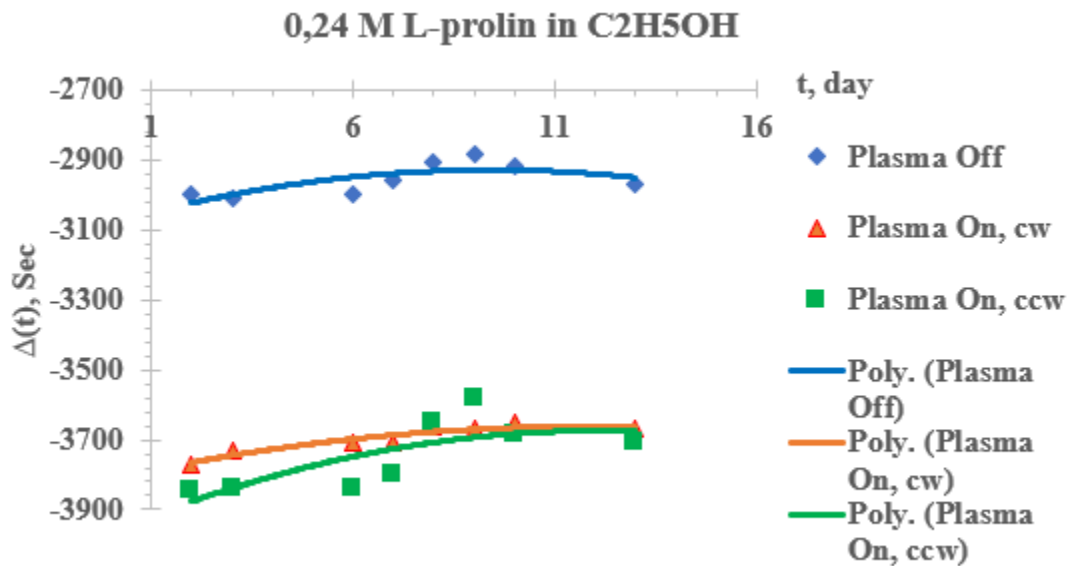


Рис. 4.35 - Часові зміни оптичної активності 0,24 М розчинів L-prolin в етанолі як вихідного (Plasma Off), так і активованих плазмою (Plasma On) в двох режимах за напрямками закручення потоку CO₂ в системі: cw і проти – ccw

4.3.2 Адсорбційні властивості розчинів в УФ діапазонах світла

Отримані залежності коефіцієнту поглинання – k як вихідних розчинів глюкози, фруктози у воді та L-проліну в спирті так і після їх плазмової активації наведені на рис. 7 – 9. Коефіцієнт поглинання визначався згідно закону Бугера

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-k(\lambda)l}, \quad (4.3.1)$$

де $I(\lambda)$ – інтенсивність світла після проходження кювети з досліджуваним розчином, $I_0(\lambda)$ – інтенсивність світла після проходження кювети заповненої дистиллятом, $l = 1$ см – оптичний шлях світла в розчині.

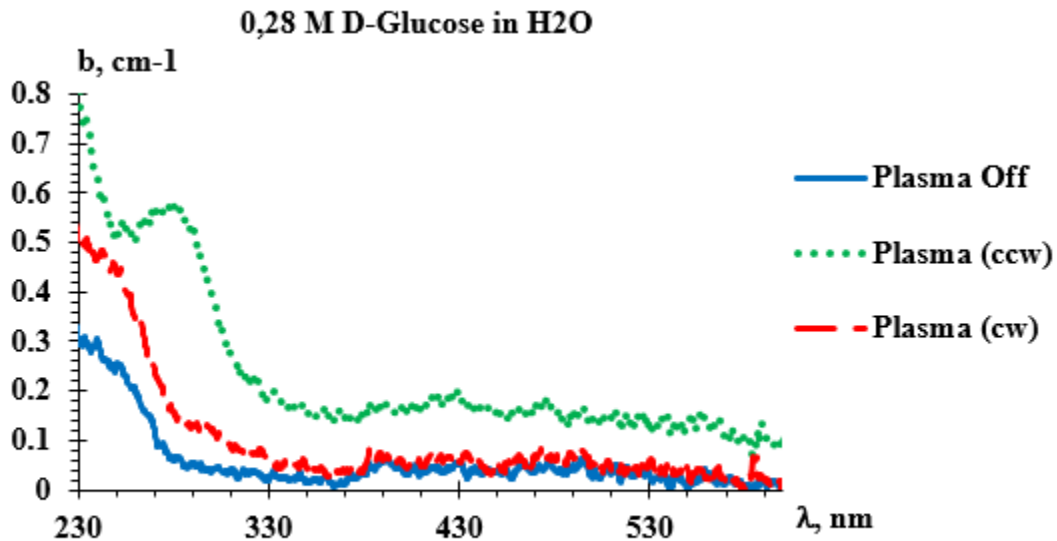


Рис. 4.36 - Спектр поглинання 0,28 М розчинів D-Glucose у воді як вихідного (Plasma Off), так і активованих плазмою (Plasma On) в двох режимах по напрямку закручення потоку CO₂ в системі:– cw і – ccw. Часовий проміжок після плазмової активації складав 10 діб

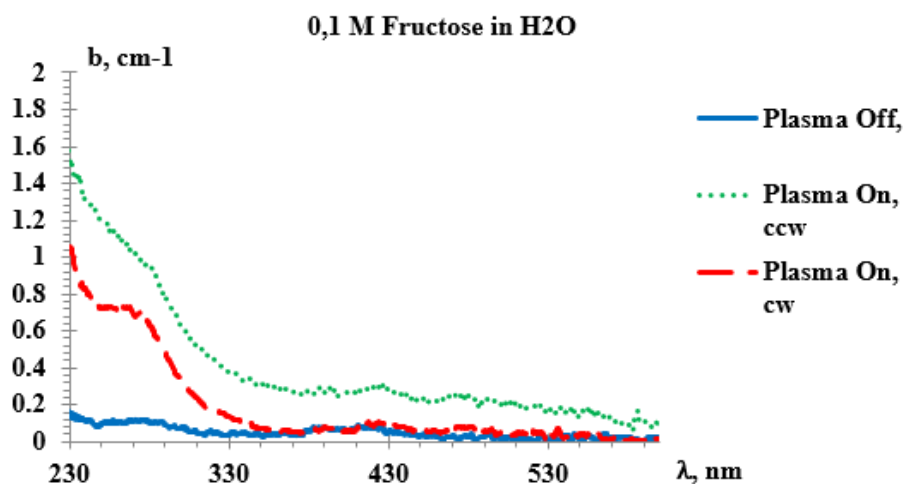


Рис. 4.37 - Спектр поглинання розчинів 0,1 М Fructose у воді як вихідного (Plasma Off), так і активованих плазмою (Plasma On) в двох режимах за напрямками закручення потоку CO₂ в системі:– cw і – ccw. Часовий проміжок після плазмової активації складав 10 діб

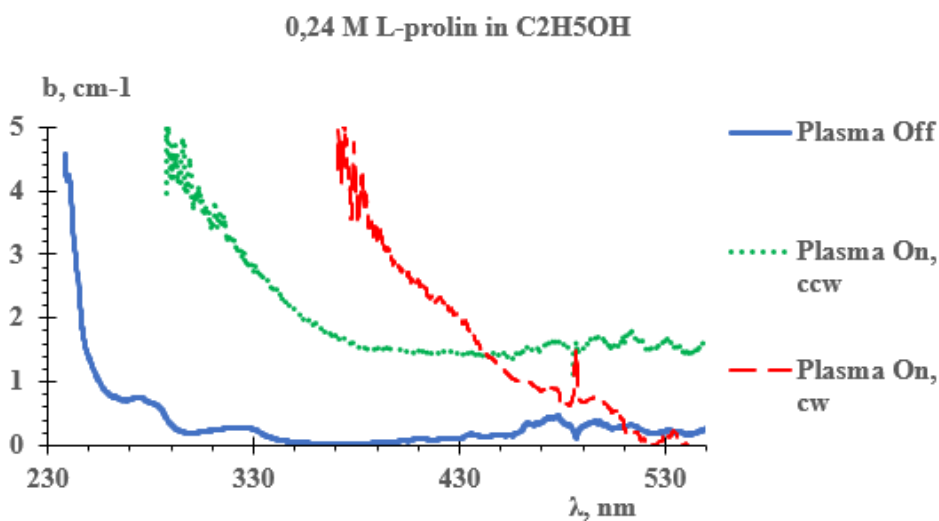


Рис. 4.38 - Спектр поглинання 0,24 М розчинів L-prolin в етанолі як вихідного (Plasma Off), так і активованих плазмою (Plasma On) в двох режимах за напрямками закручення потоку CO₂ в системі: cw і проти – ccw. Часовий проміжок після плазмової активації складав 10 діб.

Як видно з отриманих спектрів поглинання, плазмова активація розчинів приводить до суттєвого зменшення прозорості розчинів в УФ-діпазоні спектру. При цьому зміна прозорості залежить від напрямку обертання частинок реагентів, за сталої енергії витраченої на генерацію плазми, як для розчинів хіральных цукрів, так L-проліну. Для спектрів поглинання цукрів (рис. 4.36, 4.37) характерним є поява вузької смуги поглинання (250-290 нм) з максимумом за $\lambda \approx 270$ нм, причому за тих напрямків обертання газових потоків, коли плазмова активація розчинів призводила до найбільшої зміни оптичної активності розчинів глюкози - csw (рис. 4.31) та фруктози – cw (рис. 4.32). Аналогічна картина поглинання, хоча й значно менша за інтенсивності, характерна і для вихідного розчину фруктози.

4.3.3 Адсорбційні властивості розчинів в ІЧ діапазоні спектру

Як видно з порівняння (рис. 4.39), спектр пропускання вихідного розчину 0.24 М L-проліну в етанолі і розчинника (чистого етанолу), в ІЧ діапазоні практично не відрізнявся. В той же час слід відмітити деякі особливості спектрів пропускання C_2H_5OH після плазмової активації (рис. 4.40), а саме їх залежність від напрямку обертання газового потоку в плазмохімічній системі: поява тонкої структури широкої смуги поглинання (3000 – 3500 cm^{-1}) з максимумами на 3263, 3337 і 3410 cm^{-1} та збільшене поглинання в області 1300 – 2500 cm^{-1} при напрямку обертання csw.

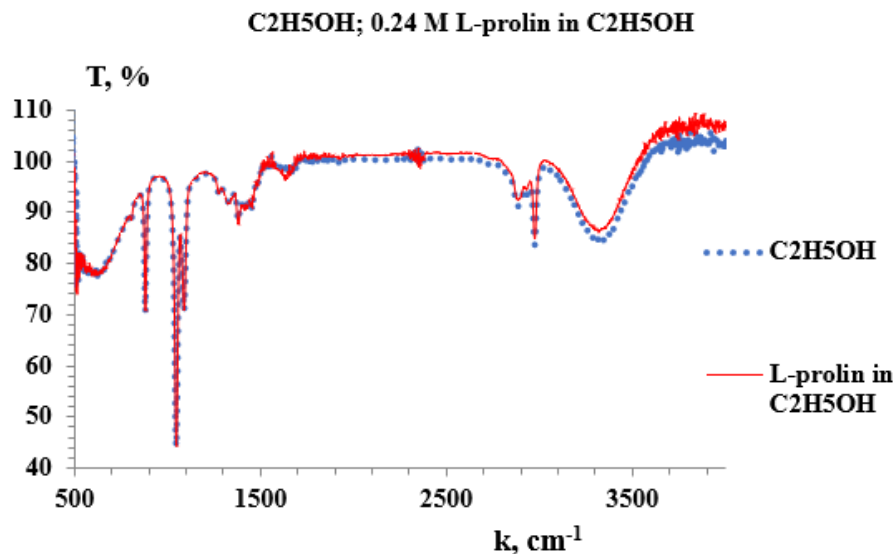


Рис. 4.39 - Спектри пропускання розчинника C_2H_5OH та вихідного розчину $0.24\text{ M L-prolin in }C_2H_5OH$

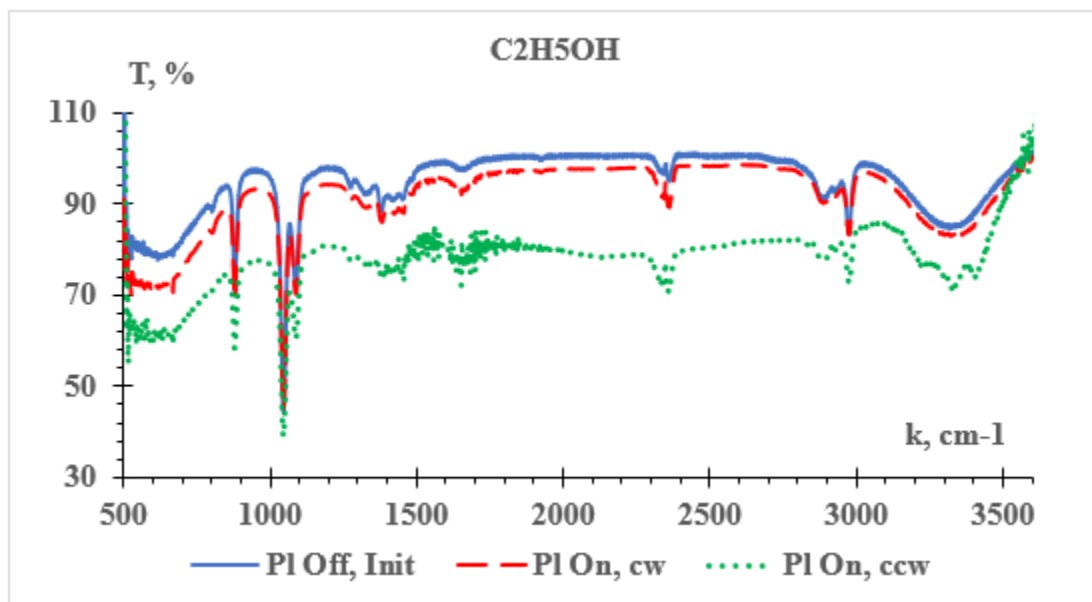


Рис. 4.40 - Спектри пропускання нормовані на значення $T(5000\text{ cm}^{-1})$ вихідного C_2H_5OH та спектри C_2H_5OH активованого плазмою за різних напрямків обертання газового потоку: cw, ccw

4.3.4 Спектроскопія комбінаційного розсіяння

Оскільки за результатами ІЧ спектроскопічних вимірювань видно, що внесок розчиненої речовини порівняно з внеском розчинника незначний. Тому принциповою особливістю результатів досліджень спектрів Раманівського розсіяння був порівняльний аналіз не самих рідкофазних розчинів, а осадів на полірованій поверхні полікристалічного BaF_2 , які уворювались після випарення рідинної фази. Такий підхід: отримання ІЧ спектрів пропускання з врахуванням існування L-проліну в твердій фазі за нормальних умов виявився більш інформативним. Як видно (рис. 4.41), спектр осаду має значно більш складну структуру.

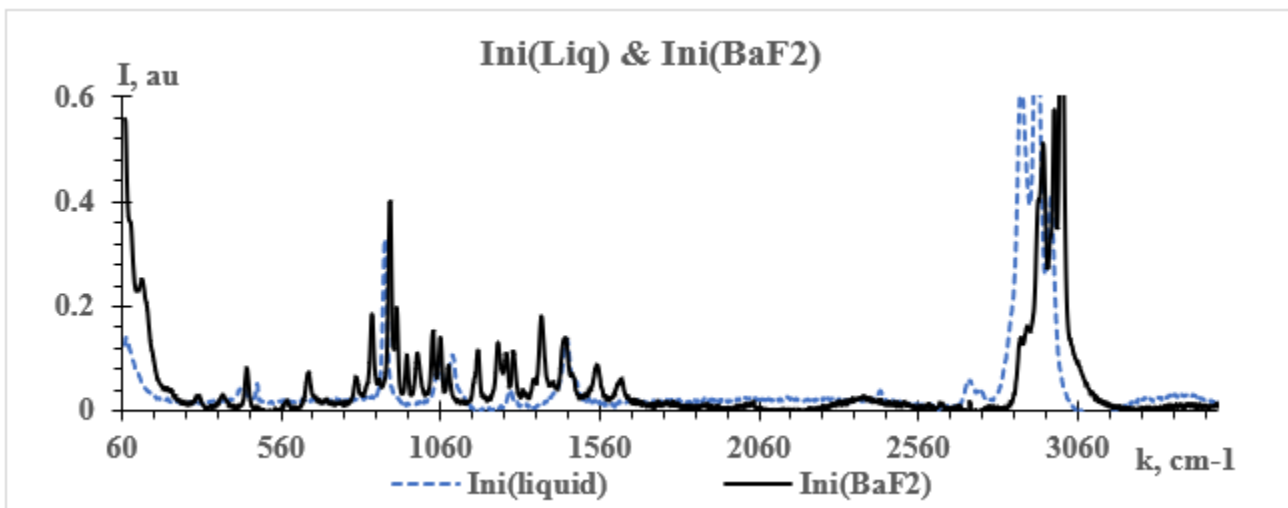


Рис. 4.41 - Спектри комбінаційного розсіяння вихідного 0.24 М розчину L-пролін в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - Ini(liquid), і осаду з нього після випарення $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – Ini(BaF_2)

Порівняльний аналіз спектрів комбінаційного розсіяння осадів, з 0.24 М розчинів L-prolin в C₂H₅OH неактивованих – та активованих плазмою за різних напрямків обертання газового потоку: cw(BaF₂), ccw(BaF₂) (рис. 4.41), також вказує на суттєву різницю у структурі спектрів за режимів плазмової активації різних за напрямками обертання газового потоку як зникнення ряду ліній (900, 2989 см⁻¹), так і поява структурованості широких смуг (3100-3500 см⁻¹) для режиму ccw і практичне співпадіння спектрів вихідного Ini(BaF₂) та cw(BaF₂).

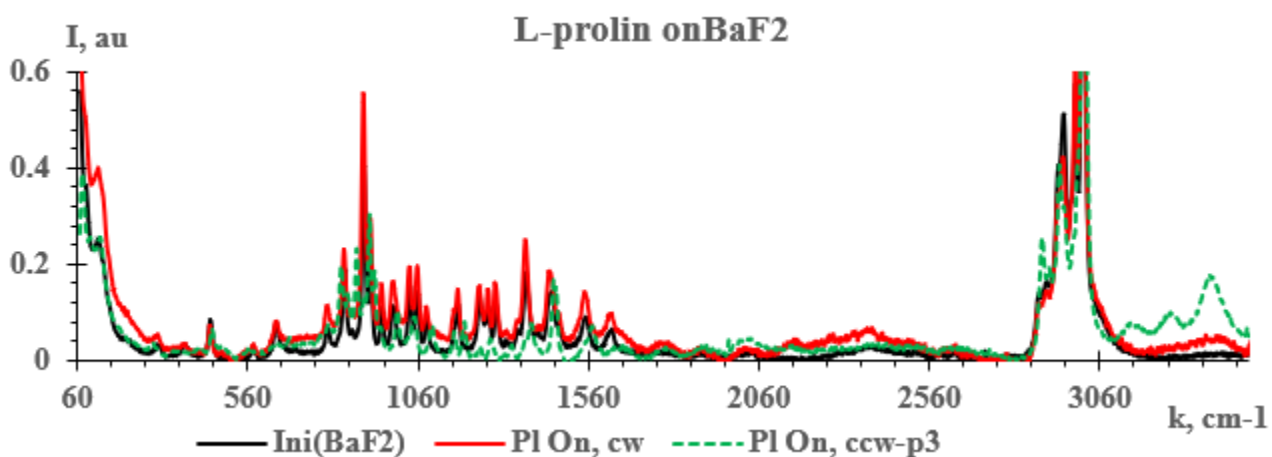


Рис. 4.42 - Спектри комбінаційного розсіяння осадів з вихідного розчину 0.24 М L-prolin в C₂H₅OH - Ini(BaF₂), з розчинів 0.24 М L-prolin в C₂H₅OH активованих плазмою за різних напрямків обертання газового потоку: cw(BaF₂), ccw(BaF₂)

4.3.5 Спектроскопія ядерного магнітного резонансу

Параметри спектрів ЯМР ^{13}C виявились більш чутливими, порівняно з спектроскопіями ІЧ і комбінаційного розсіяння в дослідженнях рідких 0.24 М розчинів L-prolin в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: в спектрах ЯМР- ^{13}C чітко спостерігається диференціація ліній, характерних як для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, так і L-prolin (рис. 4.43).

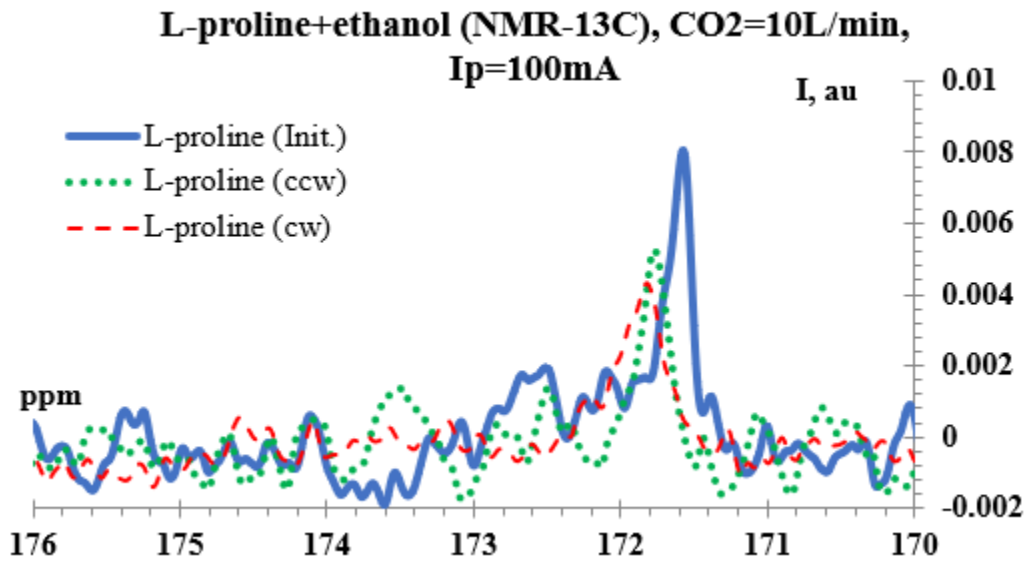


Рис. 4.43 - Фрагменти спектрів ЯМР- ^{13}C : вихідного 0.24 М розчину L-prolin в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - Init, активованих плазмою за різних напрямків обертання газового потоку: cw, ccw

Характеристики спостережуваних в спектрах ліній ЯМР-¹³C C₂H₅OH та L-prolin згідно NIST та даної роботи представлені в таблиці. 4.4

Таблиця 4.4

Параметри ЯМР-¹³C C₂H₅OH та L-prolin згідно NIST та даної роботи

Ethyl alcohol								
NIST			This work, ppm					
			Plasma Off		Plasma On, ccw		Plasma On, cw	
Assign	ppm	Int	ppm	Int	ppm	Int	ppm	Int
C1	18.39	970	16.17	1	16.07	1	16.05	1
C2	57.79	1000	55.629	0.97	55.638	0.96	55.624	0.97
0.24M L-prolin in Ethyl alcohol								
C1	175.38	218	171.58	0.008	171.740	0.005	171.90	0.0041
C2	62.33	794	60.01	0.013	59.976	0.014	59.949	0.015
C3	47.16	855	44.567	0.012	44.595	0.016	44.604	0.017
C4	29.99	1000	27.954	0.013	27.912	0.017	27.885	0.015
C5	24.79	903	22.687	0.013	22.641	0.0166	22.627	0.0162

Як видно, з наведених в таблиці даних, плазмова обробка розчину призводить до зсуву ліній проліну в слабке поле (для C1, C3 проліну та C1, C2 спирту); для C2, C4, C5 проліну – в сильне поле) незалежно від напрямку обертання, при цьому зсув в режимі ccw завжди менший ніж в режимі cw. Поряд з лініями C1, C2 спирту спостерігаються сигнали співставні за інтенсивністю з лініями проліну, які зазнають різного впливу плазмової активація в залежності від режиму (рис. 4.43).

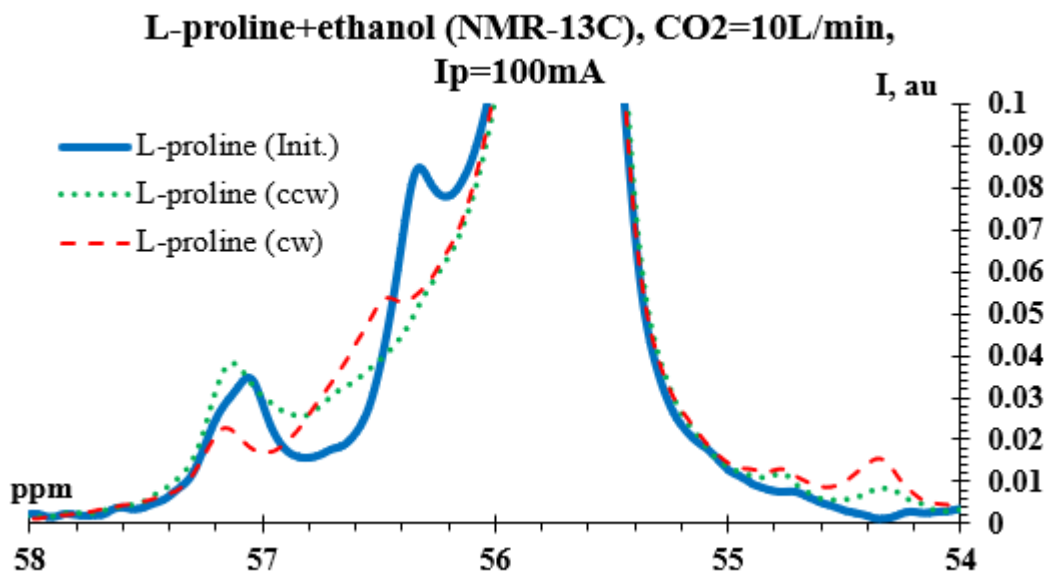


Рис. 4.44 - Фрагменти спектрів ЯМР-¹³C в околі лінії C2 Ethyl alcohol: вихідного розчину 0.24 М L-prolin в C₂H₅ОН - Init, активованих плазмою за різних напрямків обертання газового потоку: cw, ccw

4.3.6 Висновки до підрозділу 4.3

1. Спектральні характеристики досліджених розчинів оптично активних ізомерів суттєво змінюються після плазмової обробки: на характер зміни впливає як напрямок обертання газового потоку в системі, так і характер оптичної активності розчиненого вихідного ізомеру.

2. Оптична активність розчинів впродовж перших годин після обробки хаотично змінюється, але час її стабілізації не перевищує 1 добу для розчинів глюкози, фруктози, проліну та винної кислоти.

3. Зміна пропускної здатності розчинів в УФ діапазоні вказує на суттєву деструкцію вихідного вуглеводневого реагента.

4. Спектроскопічні дослідження (в УФ та ІЧ діапазонах, ЯМР-¹³C) розчинів L-proline в C₂H₅ОН, активованих плазмою зануреного обертового ковзного розряду,

Раманівського розсіювання твердофазних осадів утворених, після випаровування розчинника виявили суттєвий вплив напрямку обертання газового потоку в плазмово-рідинній системі на кінетику фізико-хімічних процесів в ній.

4.4 Дослідження впливу плазмової активації на розчини метало-органічної речовини (фероцен)

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.

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 розуміння фундаментальних процесів, які відбуваються під час взаємодії плазми з високомолекулярними сполуками.

Робота спрямована на дослідження потенціалу плазмових технологій як можливого вирішення цієї проблеми, а також характеристик плазми, при яких буде це можливо. В роботі використовувалась плазмово-рідинна системи для обробки розчинів високомолекулярних органічних та неорганічних сполук [7]. Система створена на основі обертового ковзного розряду [8], який занурюється безпосередньо в рідину. Цей метод може дати змогу ефективно перетворити високомолекулярні сполуки на сполуки з меншою молекулярною масою, що можуть мати багато корисних застосувань.

Досліджено плазмово-рідинну систему з активацію дистилляту H_2O та 0.1 М розчину фероцену, в органічних розчинниках (етанол, ацетонітрил - C_2H_3N), плазмою обертового ковзного розряду. Дослідження проведено з використанням різних плазмоутворюючих газів (повітря, Ar, N_2 , CO_2), Визначення параметрів

плазми проведено методами емісійної спектроскопії плазми. Показано, що плазма як обертового ковзного розряду, так і плазма вторинного розряду підтримуваного ковзним розрядом є неізотермічною. Дослідження фізико-хімічних властивостей продуктів синтезу проведено методами адсорбційного, люмінесцентного аналізу, поляриметрії, хромато-масспектрометрії, ЯМР. Виявлено, що циклопентадієнові ліганди фероцену диспропорціонують на насичені циклічні вуглеводні (циклопентан та пентан). Також в результаті плазмохімічного синтезу утворюються ароматичні сполуки (бензол та його похідні).

Експериментальна установка з обертовим ковзним розрядом зануреним у рідину описана в розділі 3.2.

Також в якості досліджуваних речовин, які піддавались обробці в плазмово-рідинних системах, були використані дистилат H_2O та розчини неорганічних та органічних сполук. Кристалізовані неорганічні речовини молібдату амонія $((NH_4)_2MoO_4)$, хлориду нікеля $(NiCl_2)$, хлориду кобальта $(CoCl_2)$ розчинялися в дистильованій воді. Органічні речовини розчинялися в етанолі та ацетонітрилі. Були використані *бензотриазол* ($C_6H_5N_3$), *фероцен* ($C_{10}H_{10}Fe$). В систему для обробки заливалось 100 мл розчину.

4.4.1 Вимірювання параметрів розряду, плазми та продуктів виходу

У даній установці вторинний розряд, на відміну від дослідженого у розділі 4.1, є занурений у воду. Відповідно не зайвим було виконати дослідження на предмет нерівноважності його плазми та охарактеризувати його для даного випадку. Для зручності сприйняття ці два схожих вимірювання знаходяться у різних підрозділах.

Вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) розрядів проводилось з використанням стрілочних приладів та осцилографа INSTRUSTAR–ISDS205A, сигнали на який подавалися з омичного-ємнісного дільника напруги D (1/10000) та вимірювальних опорів 50 Ом (рис. 4.45)

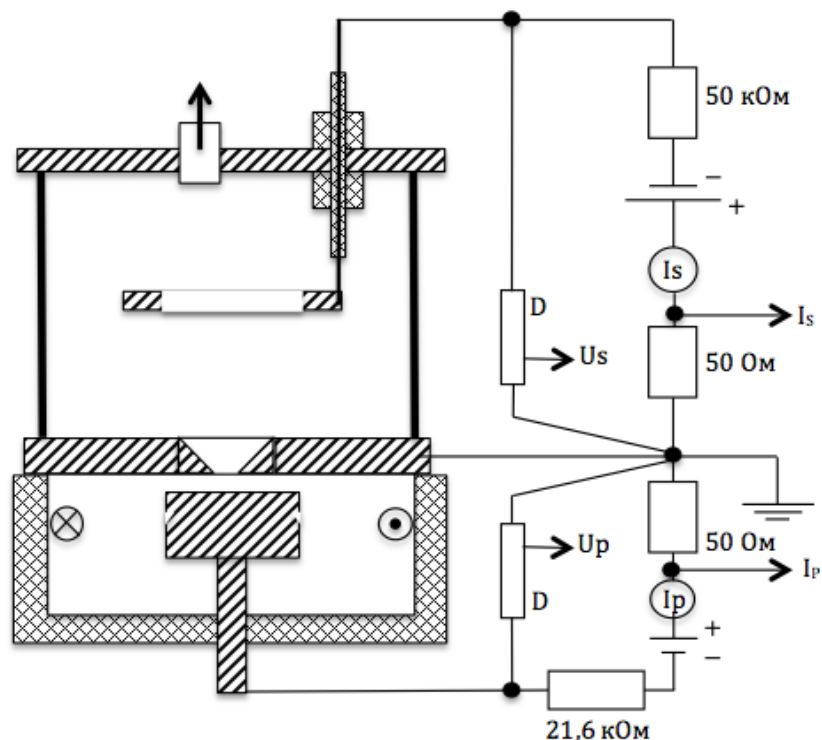


Рис. 4.45 - Схема живлення розрядів

Визначення параметрів плазми як самостійного обертового ковзного розряду, так і вторинного розряду здійснювалось з використанням УФ та видимої емісійної спектроскопії плазми (200 – 1000 нм). Реєстрація спектрів випромінення здійснювалась спектрометром Solar ТП. Значення температур заселення електронних рівнів T_e^* атомів, коливальних рівнів молекул T_v^* та оберतालних рівнів молекул T_r^* визначались по залежностям температур заселення відповідних рівнів атому О та молекул ОН та N_2 від відношення інтенсивностей випромінення I_i/I_k на двох довжинах хвиль – λ_i, λ_k . Дані залежності будувались за результатами симулювання кодом SPECAIR [9] спектрів випромінення О, N_2 системи смуг (С-В) та системи смуг ОН (А-Х) в діапазонах температур 500 – 20000 К з врахуванням експериментально визначеної апаратної функції спектрометра Solar ТП (Гауссівський контур з шириною 0,3 нм на половині висоти). Слід відзначити, що

відмінність форм нероздільного мультиплету з 9 ліній кисню (926 нм) в вимірних спектрах та симульованих не перевищував 5 %.

Аналіз реакційних сумішей фероцену в бензотриазолі проводився за допомогою ядерного-магнітного резонансу на приладі Bruker-400 на ядрах ^1H .

4.4.2 Електрофізичні параметри розрядів

Вольт-амперні характеристики розрядів (рис. 4.46 та 4.47) виміряні стрілочними приладами представлені для первинного та вторинного розрядів при наповненні системи дистильованою водою, об'єм якої дорівнював 100 мл.

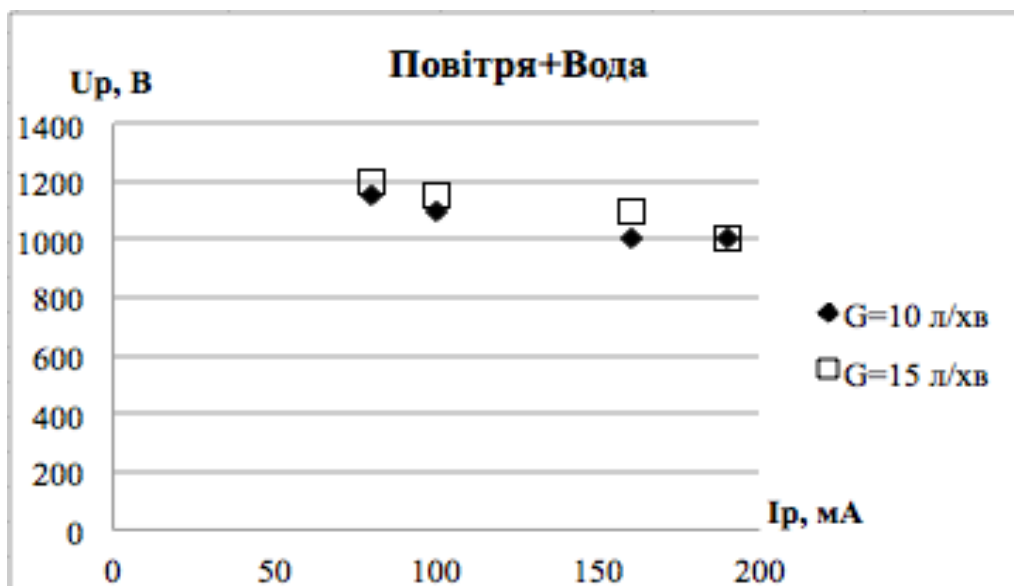


Рис. 4.46 - Вольт-амперні характеристики первинного розряду при витратах повітря 10 та 15 л/хв

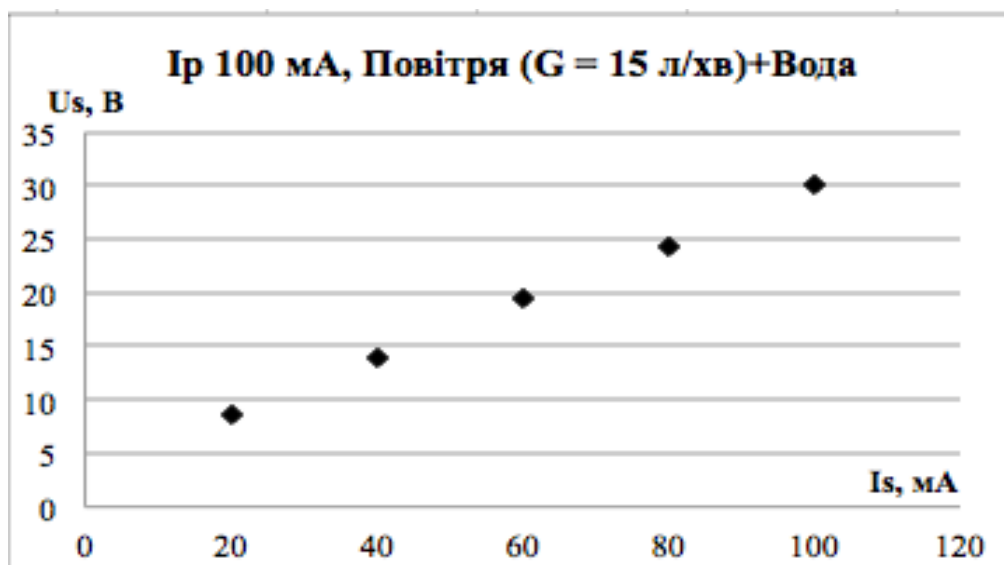


Рис. 4.47 - Вольт-амперна характеристики вторинного розряду при струмі I_p 100 мА

ВАХ первинного розряду має спадаючий характер та в межах похибки вимірювання не залежить від швидкості потоку газу. ВАХ вторинного розряду має лінійний характер, в дослідженому діапазоні струму.

Для більш точного вимірювання ВАХ використовували осцилограф INSTRUSTAR–ISDS205A. Типові осцилограми струму і падіння напруги на ковзному розряді при витратах повітря 10 та 15 л/хв наведені на рис. 4.49 та 4.50. З осцилограм видно, що струм і напруга мають постійну і змінну складові. Це також дало змогу визначити як змінюється сигнали струму та напруги з часом при фіксованій постійній складовій розрядного струму. Коливання струму складають ± 15 мА.

В свою чергу змінна складова струму є суперпозицією синусоїдальної з частотою пульсацій напруги джерела живлення (100 Гц) та пилкоподібної складових з частотою (3 кГц при $G = 10$ L/min) залежною від витрати газу, що є характерним для розрядів з поперечним обдувом [10].

Також на форму пилкоподібної складової впливає витрата газу.

На рисунку 5 представлені ВАХ первинного розряду для різних потоків повітря визначені по ділянках осцилограм, що відповідають наростанню струму та спаду струму на інтервалі часу 5 мсек для ПРС з дистиллятом H_2O .

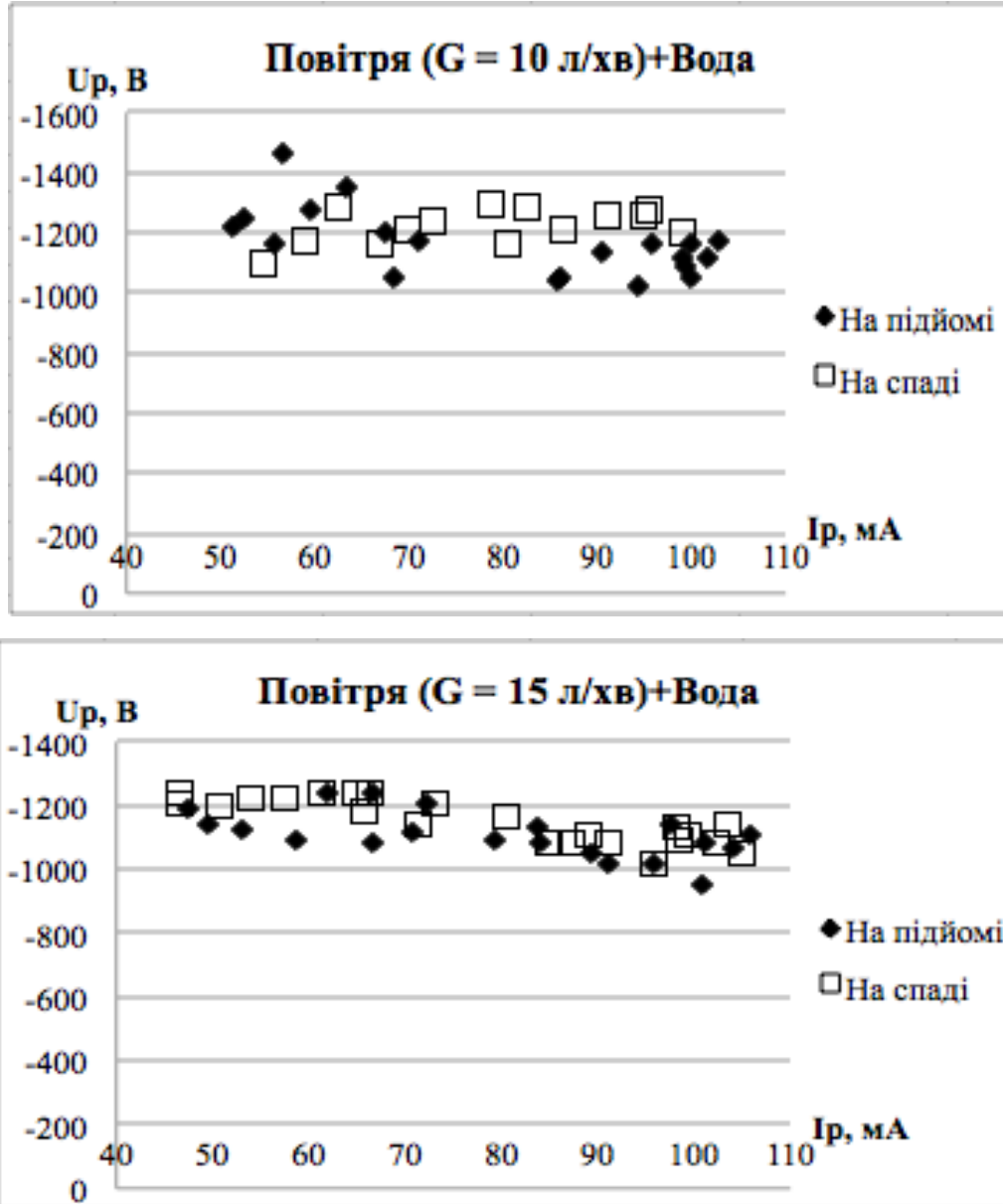


Рис. 4.48 - Вольт-амперні характеристики первинного розряду для різних витрат плазмотвірного газу визначені з осцилограм

Характеристики не змінюються при зміні струму в межах досліджуваного діапазону.

На рисунках 4.4.6 та 4.4.7 наведено приклади осцилограм за якими будувалась ВАХ та представлено, на основі цих осцилограм, як коливаються струм та напруга протягом часу горіння розряду при фіксованому струмі.

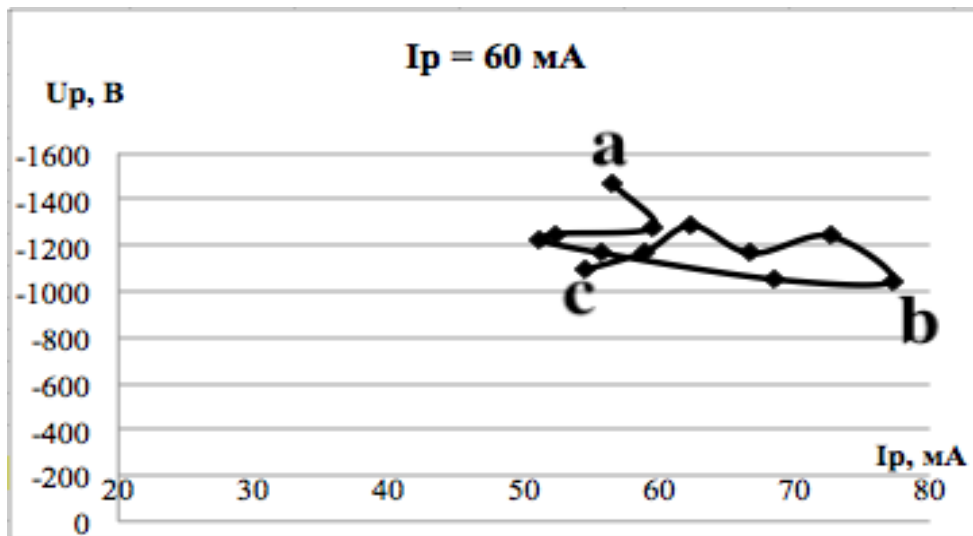
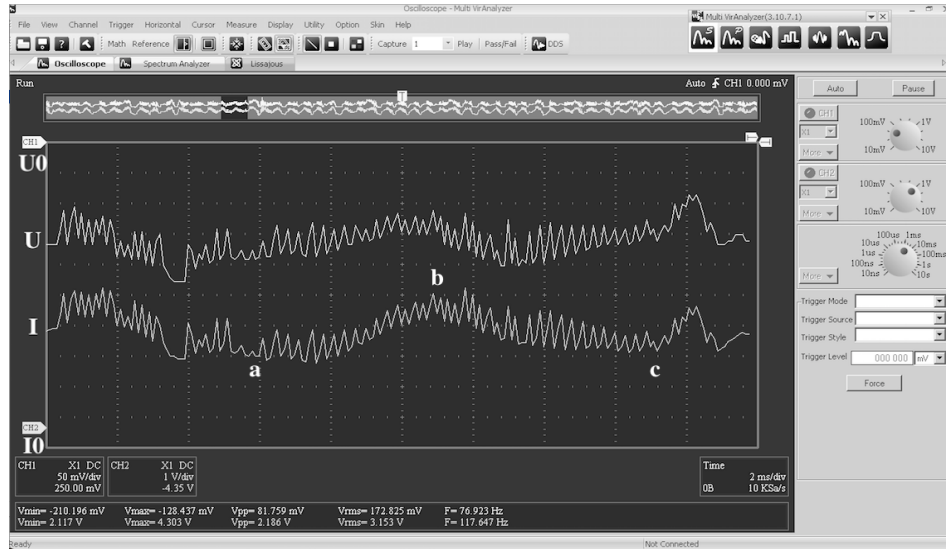


Рис. 4.49 - Осцилограми струму та напруги при струмі первинного розряду $I_p=60$ мА, $G = 10$ л/хв. CH1-напруга 50 мВ/поділку (поділювач напруги 1:10000), CH2-струм 1 В/поділку (вимірювальний опір 50 Ом).). ВАХ побудована на часовому інтервалі абс рівному 11 мс

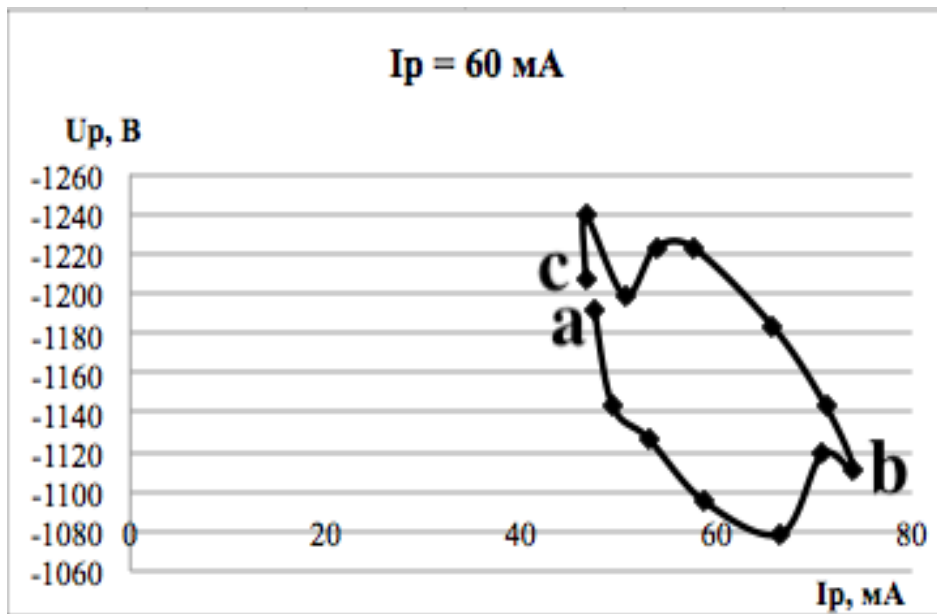


Рис. 4.50 - Осцилограми струму та напруги при струмі первинного розряду $I_p=60$ мА, $G =15$ л/хв. СН1-напруга 20 мВ/поділку (поділювач напруги 1:10000), СН2-струм 1 В/поділку (вимірювальний опір 50 Ом). ВАХ побудована на часовому інтервалі абс рівному 10 мс

Як можна побачити, при збільшені витрати газу пилкоподібна складова зникає. На рисунку 4.51 наведено приклад осцилограм для потоку повітря 10 л/хв, струму розряду $I_p = 60$ мА та представлено, на основі цих осцилограм, як коливаються струм та напруга протягом часу горіння розряду в межах саме пилкоподібної складової.

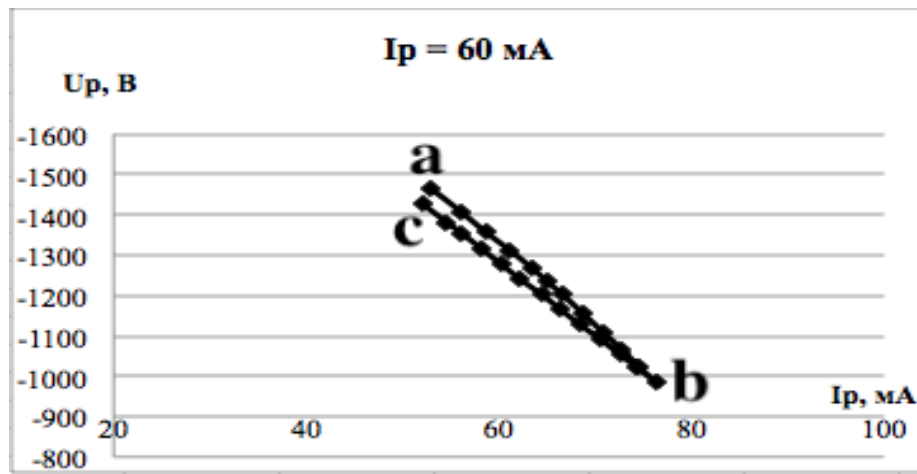
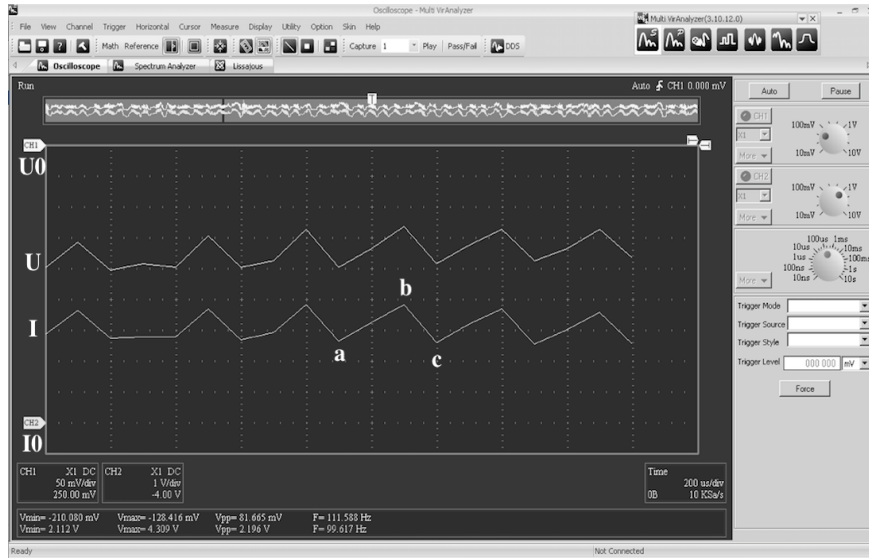


Рис. 4.51 - Осцилограми струму та напруги при струмі первинного розряду $I_p=60$ мА, $G=10$ л/хв. CH1-напруга 50 мВ/поділку (поділювач напруги 1:10000), CH2-струм 1 В/поділку (вимірювальний опір 50 Ом). ВАХ побудована на часовому інтервалі abc 300 мкс

Як можна побачити, коливання струму складають ± 15 мА.

4.4.3 Результати з оптичної діагностики плазми

Емісійний спектр плазми обертового ковзного розряду представлено на рисунку 4.52.

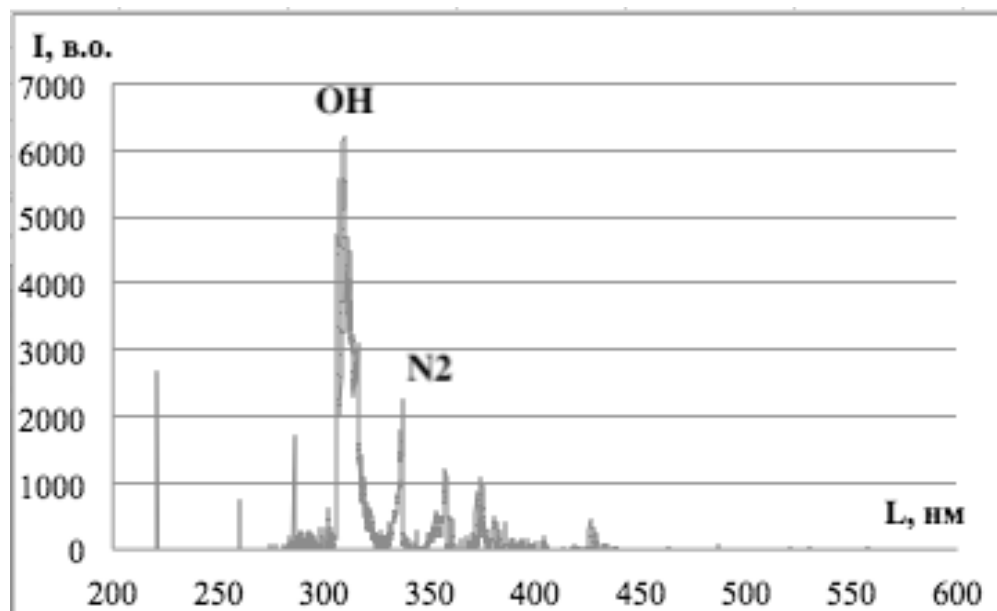


Рис. 4.52 - Емісійний спектр плазми обертового ковзного розряду

На рисунку 4.53 представлені температури заселення, що були отримані за допомогою розрахованих по змодельованих спектрах кодом SPECAIR калібрувальних кривих $T(I_i/I_k)$ для різних струмів первинного розряду. В систему подавались потоки повітря 10 л/хв та 15 л/хв. Розряд був занурений у дистилат, об'єм дистилату – 100 мл.

Температура заселення електронних рівнів (T^*_e) більша ніж температури заселення коливальних та обертальних рівнів (T^*_v , T^*_r). Це свідчить про те, що плазма зануреного в рідину обертового ковзного розряду є неізотермічною.

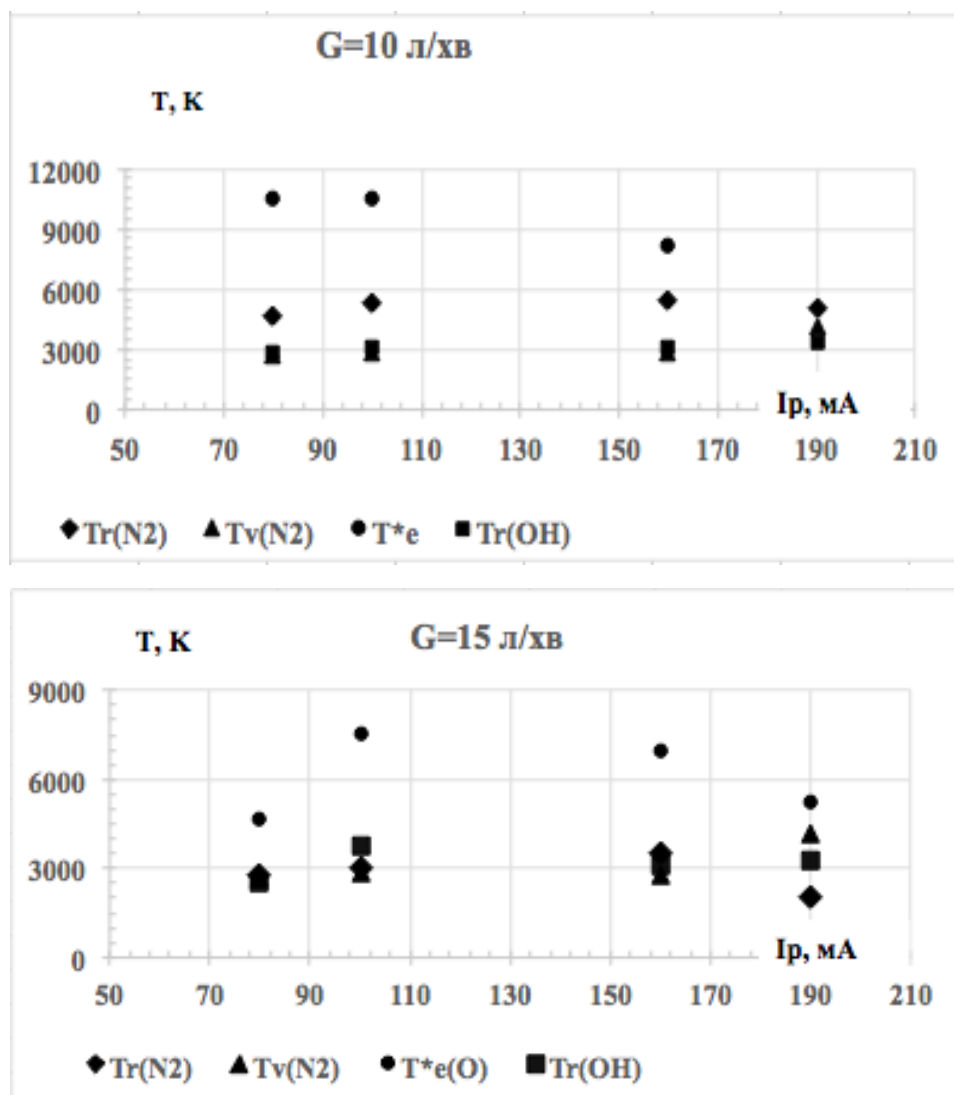


Рис. 4.53 - Залежність температур заселення електронних рівнів O I, коливальних рівнів N₂ та обертальних рівні N₂ і OH від струму первинного розряду для різних потоків повітря

Температури заселення коливальних та обертальних рівнів молекули N₂ та обертальних рівнів молекули OH при потоці повітря 15 л/хв в межах похибки однакові (~ 3000 K).

При режимі роботи з вторинним розрядом струм первинного розряду фіксували на певному значенні (100 mA та 160 mA), а струм вторинного розряду змінювали в

межах від 40 до 100 мА. Об'єм дистилляту в системі був такий самий – 100 мл. Витрати повітря були 10 л/хв та 15 л/хв.

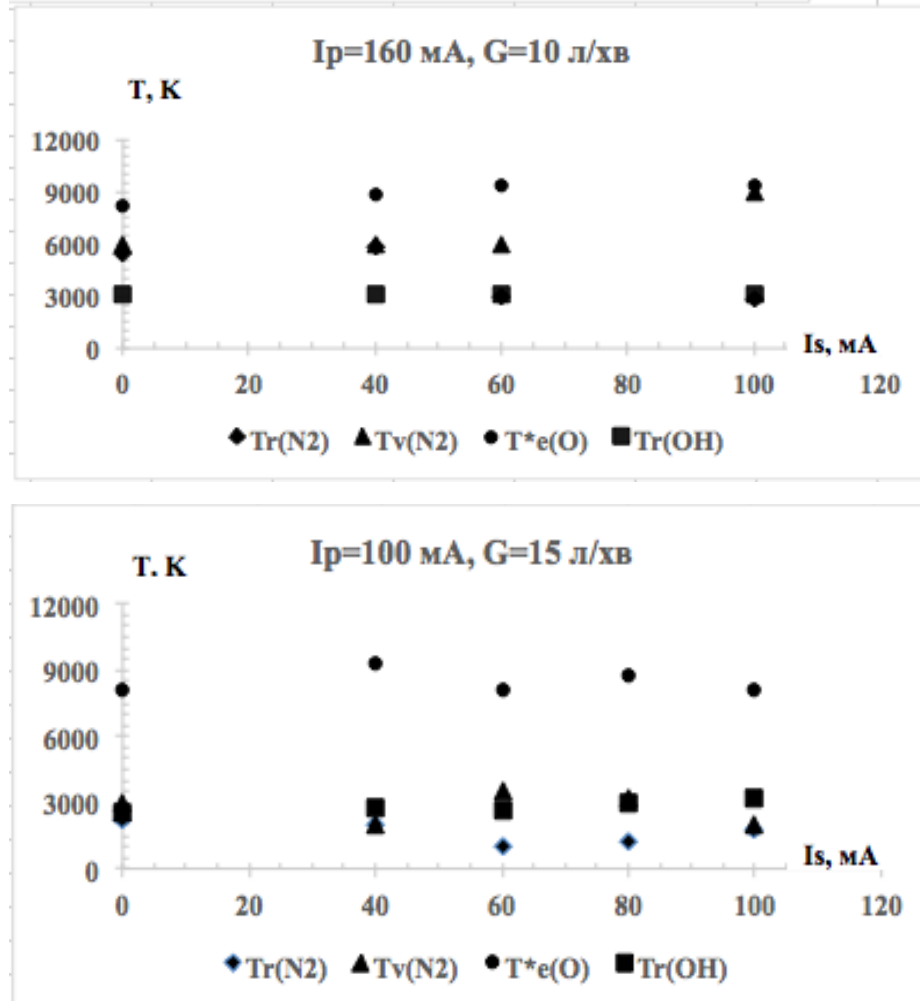


Рис. 4.54 - Залежність температур заселення електронних рівнів О І, коливальних рівнів N_2 та обертальних рівні N_2 і OH від струму вторинного розряду при фіксованих струмах первинного розряду для різних потоків повітря

Температура заселення електронних рівнів О І $T^*e \approx 8000 \text{ К}$ плазми вторинного розряду при струмі первинного розряду $I_p = 160 \text{ мА}$ і потоці повітря 10 л/хв. Температура заселення коливальних рівнів вища за температуру заселення обертальних рівнів N_2 . Температура заселення обертальних рівнів OH дорівнює \approx

3000 К і близька до $T^*_r(N_2)$. Тобто плазма вторинного розряду також є неізотермічною.

При фіксованому струмі первинного розряду $I_p = 100$ мА і потоці повітря 15 л/хв. Температури заселення коливальних та обертальних рівнів N_2 та температура заселення обертальних рівнів ОН в межах похибки однакові ~ 3000 К. Проте, є значний відрив температури заселення електронних рівнів. Це вказує на те, що і в цьому режимі роботи плазма вторинного розряду є неізотермічною.

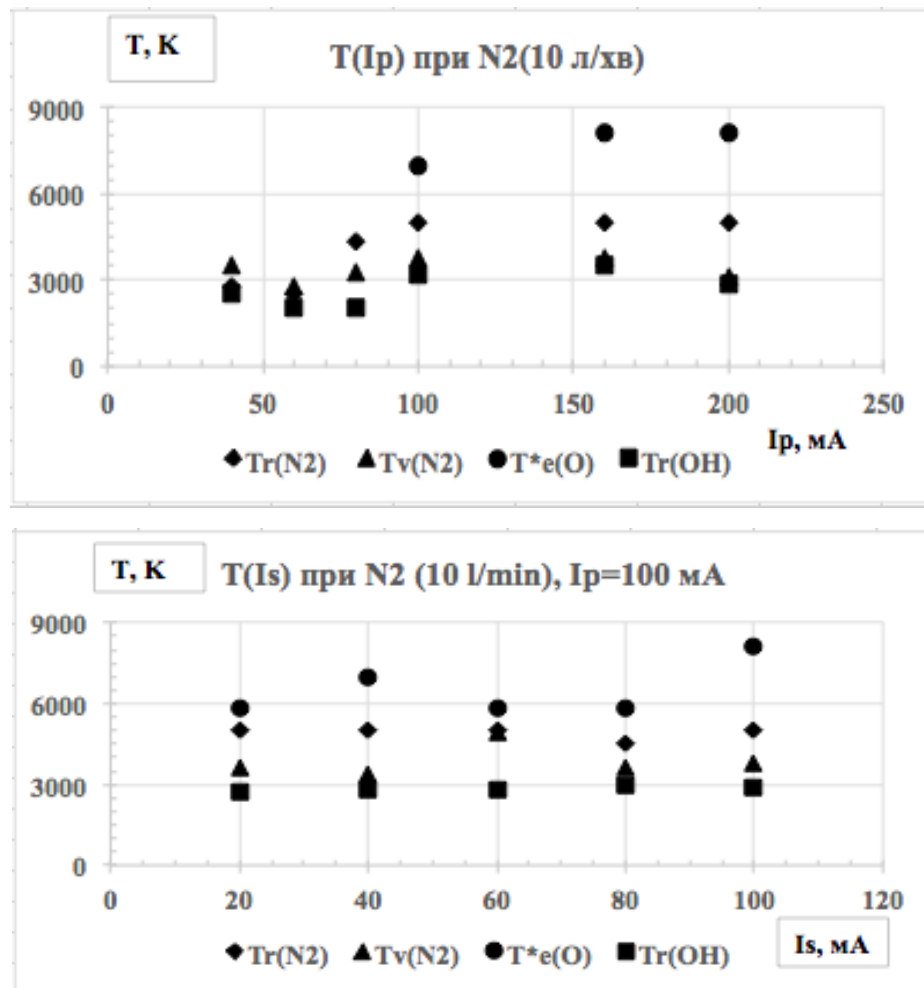


Рис. 4.55 - Залежність температур заселення електронних рівнів О І, коливальних рівнів N_2 та обертальних рівнів N_2 і ОН від струмів розрядів

На рис. 4.55 наведено результати для режиму роботи системи, коли як плазмотвірний газ використовувався N_2 . Результати представлено для двох режимів роботи системи: режим, коли горів тільки первинний розряд I_p (струм змінювався в межах від 40 до 200 мА); режим, коли горіли первинний I_p та вторинний I_s розряди (струм первинного розряду I_p був фіксований 100 мА, а струм вторинного розряду I_s змінювався в межах від 20 до 100 мА). Потік N_2 був 10 л/хв. В систему було залито 100 мл дистилляту.

Так само як і для режиму роботи з повітрям коли горів тільки первинний розряд температури заселення отримані по N_2 and OH в межах похибки однакові ≈ 3000 К. Температури заселення електронних рівнів $O I \approx 8000$ К. Для режиму коли горіли обидва розряди температури заселення коливальних рівнів N_2 та обертальних рівнів OH в межах похибки однакові ≈ 3000 К. Температури заселення обертальних рівнів N_2 вища ніж T_v^* і дорівнює ≈ 5000 К. Температура заселення електронних рівнів ≈ 6000 К. Можна стверджувати, що плазма обертового ковзного розряду і вторинного розряду також є неізотермічною.

4.4.4 Результати обробки розчинів

В результаті обробки отриманих розчинів системою з зануреним 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.
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 ядерно-магнітного резонансу 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 Молибдену (VI) до ступенів окиснення (IV-V).

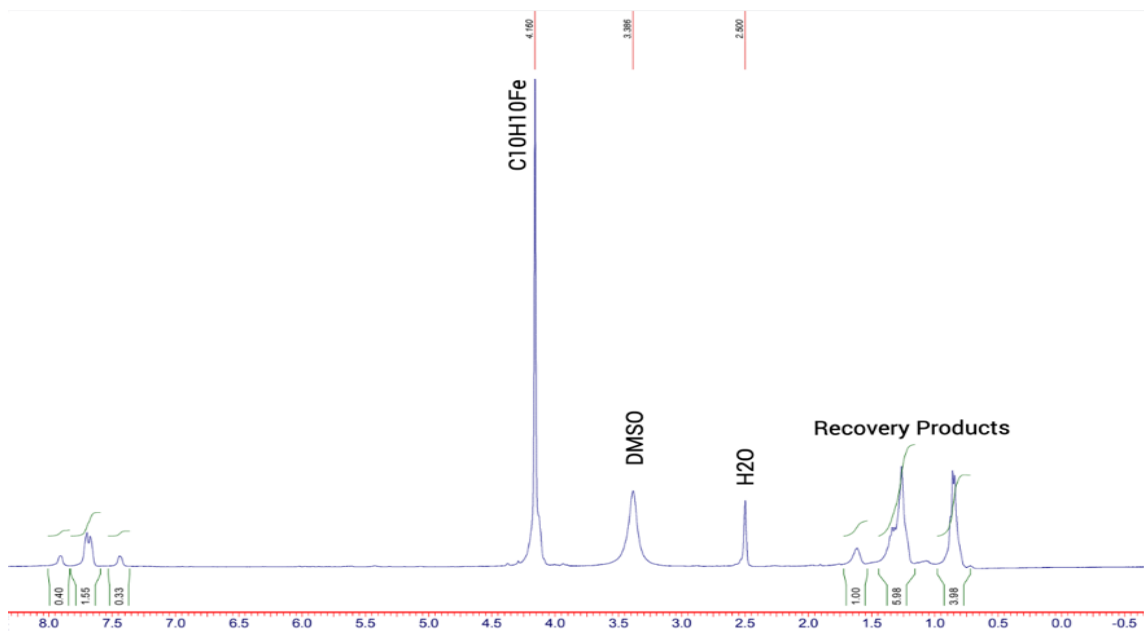


Рис. 4.56 - ЯМР спектр ферроцену та продуктів його відновлення

Для фероцену 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. 4.56). Хімічний склад бензотриазолу не змінився, продуктів відновлення не зафіксовано.

4.5 Висновки до розділу 4

1. Плазма обертового ковзного розряду, що занурений у рідину та вторинного розряду, що підтримується обертовим ковзним розрядом є неізотермічною.
2. Показано, що плазмові системи високого тиску з вторинним розрядом, який підтримується обертовим ковзним розрядом, можуть генерувати нерівноважну плазму значно більшого об'єму зі зміною її параметрів у більш широкому діапазоні параметрів, ніж у системах з самостійним розрядом, що позитивно впливає на можливість масштабування плазмохімічного процесу.
3. Органічний синтез, в динамічній гетерофазній аксіально симетричній системі з суттєвим порушенням рівномірності напрямків руху молекул, при використанні в якості реагентів оптично неактивних речовин таких, як рідкофазні етанол (C_2H_5OH 96%) і аміачна вода (NH_4OH 25%), та газофазного реагенту (CO_2), виявив можливість синтезу оптично активного рідкофазного середовища.
4. Спектральні характеристики досліджених розчинів оптично активних ізомерів суттєво змінюються після плазмової обробки: на характер зміни впливає як напрямок обертання газового потоку в системі, так і характер оптичної активності розчиненого вихідного ізомеру.
5. В плазмово-рідинній системі з обертовим ковзним розрядом, що занурений у рідину вдалось отримати відновлення в декількох розчинах (а саме розчин молібдату амонію, хлориду нікеля, хлориду кобальта, спиртовий розчин ферроцену).
6. Для ферроцену було зафіксовано деструкцію та відновлення циклопентадієнільних лігандів до аліфатичних вуглеводнів, що можливо і чисто хімічними методами лише у декілька етапному процесі.

4.6 Список використаних джерел до розділу 4

1. A. P. Johnson, H. J. Cleaves, J. P. Dworkin, D. P. Glavin, A. Lazcano, and J. L. Bada, “The Miller volcanic spark discharge experiment,” *Science*, vol. 322, no. 5900, p. 404, 2008, doi: 10.1126/science.1161527.
2. Miller, Stanley L. (1953). «Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions» (PDF). *Science*. 117 (3046): 528–9. Bibcode:1953Sci...117..528M. doi:10.1126/science.117.3046.528.
3. V. Chernyaka, V. Iukhymenko, K. Iukhymenko, O. Prysiashna, D. Hamazin, E. Oberemok, V. Kyslenko, A. Liptuga, «Plasma activated synthesis of macromolecular compounds», // *Plasma Physics and Technology*. 2020. 7(1).
4. Valeriy Ya. Chernyak, Vitalii V. Iukhymenko, Kostia V. Iukhymenko, Yevgen A. Oberemok, Daniil D. Tretiakov, Andriy M. Horiachko, Igor I. Fedirchuk and Olena V. Prysiashna Plasmochemical synthesis of optically active substances // *IEEE Transactions on Plasma Science*. No. 3 (49), 1050-1054 (2021). DOI: [10.1109/TPS.2021.3064692](https://doi.org/10.1109/TPS.2021.3064692)
5. John Rumble (June 18, 2018). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (99th ed.). CRC Press. pp. 4–40. ISBN 978-1138561632.
6. Karl-Heinz Zapp (2012). «Ammonium Compounds». *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH. doi:10.1002/14356007.a02_243. ISBN 978-3527306732.
7. 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»* (23). 2017, №1, p. 136-139
8. V. Chernyak. Gas discharge plasma in dynamics system as a nonequilibrium plasma sources // *Proc. 3rd Czech-Russian Seminar on Electrophysical and*

Thermophysical Processes in Low-temperature Plasma, Brno, 1999, Nov. 16-19, p. 94-99.

9. «SPEC-AIR,» University of Michigan. [Online]. Available: www.specair-radiation.net. [Accessed: Mar. 5, 2025].
10. X. Li *et al.*, Spatial–Temporal Evolution and Plasma Parameters’ Diagnosis of a Transverse Glow Discharge in Atmospheric Pressure Air // *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 47. 2019, №2, p. 1330-1335. doi: 10.1109/TPS.2018.288298

РОЗДІЛ 5.

ЯКІСНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ АКТИВОВАНОГО ПЛАЗМОЮ СИНТЕЗУ ОПТИЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Побудова якісного механізму особливості синтезу дзеркальних ізомерів проведена з врахуванням існуючої парадигми сучасної органічної хімії: «Синтез хіральних сполук з ахіральних реагентів завжди дає рацемічну модифікацію», «Оптично неактивні реагенти дають оптично неактивні продукти» [1], що має термодинамічне походження та покладається на усереднені статистичні величини з рівноймовірністю напрямків руху.

Опис моделі представляє собою поєднання відомих фізичних принципів механіки, що додатково розкриті під таким кутом, щоб їх застосування до процесу динамічного плазмово-рідинного синтезу виглядало природньо та обґрунтовано.

Мета моделі лише дати якісний опис, що може стати відправною точкою для подальших досліджень механізмів та ефектів, що були виявлені в четвертому розділі. Для цього введена мінімальна кількість чинників, що може бути достатньою для опису спостережень, проте не виключено, що факторів впливу більше.

Головна ідея полягає в тому, що існує фактор, що певним чином упорядковує положення молекул у просторі, що створює певні оптимальні кути підльоту радикалів до них (напрямок поширення радикалів також продиктований системою). При тому, що молекули обертаються, і розглядаються як деяке об'ємне тіло (а не точкове). Відповідно, у нього є «поверхня» що обертається, а отже, утворюється різниця між часом взаємодії «вакантної позиції» на молекулі та радикала, в залежності від того з якої сторони від осі обертання молекули він підлітає. Рух «поверхні» відносно радикала по одну сторону осі має зустрічну компоненту (зменшений час взаємодії), а по іншу – співнапрявлену (збільшений час). Відповідно, напрям обертання впливає на те, як (найбільш ймовірно) буде

розташовано новий радикал, а порядок слідування атомів у хіральной молекулі якраз і визначає її ліву чи праву хіральність. У даному розділі розглянуто окремо кожний аспект цього припущення більш детально.

Роль власне плазми та наявності межі поділу плазма-рідина, у даному припущенні, полягає у створенні нерівноважних умов, що дозволяють з одного боку зафіксувати результати мікроскопічних (кінетичних) процесів на макроскопічному рівні, тобто не допустити випадкові прямі та зворотні реакції зумовлені виключно термодинамічними процесами до перетворення речовини на рацемат. З іншого боку нерівноважна плазма в принципі дозволяє активацію хімічних перетворень за температурних умов, що самі по собі не передбачають протікання реакції у будь-який бік.

Підрозділи по черзі розглядають наступні питання:

1. Чи дійсно має місце обертання молекул і чи присутній саме той відносний рух, що необхідний для гіпотези (підрозділ 5.1).
2. Яким чином може відбуватися нав'язування орієнтації молекул у просторі (підрозділ 5.2).
3. Наскільки подібний результат є допустимий з точки зору хімічних правил та термодинаміки (підрозділ 5.3).
4. Як з просторових міркувань можуть проходити процеси асоціації та чи дійсно існує необхідна асиметрія (підрозділ 5.3).

5.1 Обертання елементарних об'ємів та самих молекул (симуляція)

Важливим аспектом у гіпотезі про механізми утворення ізомерів у реакторі з ОКР є обертання власне молекул. Нижче буде розглянуто параметри пов'язані з обертанням рідини у вихорі, та показано, що кожен нескінченно малий об'єм обертається навколо своєї осі.

Параметр що характеризує обертальний рух є завихреність, вона ж ротор від векторного поля лінійних швидкостей [2]:

$$\boldsymbol{\omega} = \nabla \times \mathbf{v} = \left(\frac{\partial v_z}{\partial y} - \frac{\partial v_y}{\partial z}, \frac{\partial v_x}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial x}, \frac{\partial v_y}{\partial x} - \frac{\partial v_x}{\partial y} \right). \quad (5.1)$$

Для прикладу завихреність будь-якої точки на поверхні твердотілого диска, що обертається, дорівнює подвійній кутовій швидкості обертання диску [3].

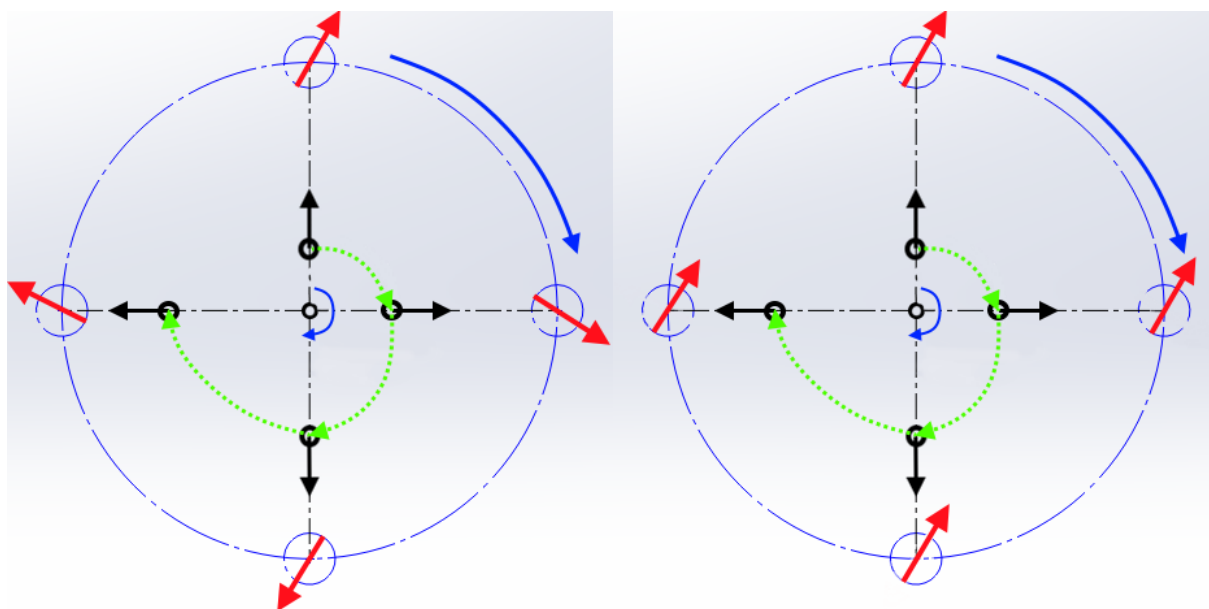


Рис.5.1 - Ліворуч - ротаційний вихор. Праворуч - ірротаційний вихор. Червоною стрілкою відображено орієнтацію молекули або нескінченно малого об'єму рідини.

Синьою стрілкою показаний напрям обертання вихору. Чорне коло ілюструє реагент, що поширюється від центру системи назовні, і демонструє, що сторона підльоту реагента до молекули завжди однакова у ротаційному вихорі і різна у ірротаційному. Зеленим пунктиром зображена траєкторія переміщення реагенту

Саме завихреність вимірює локальне обертання ділянки рідини, і вона за своєю суттю є близькою до кутової швидкості, що використовується для визначення міри

обертання твердих тіл, проте завихреність є більш корисною для вимірювання міри обертання у тілах, що «деформуються» під час обертання.

Розрізняють велику кількість різних вихорів, але саме у випадку досліджуваної системи цікавими є два крайні випадки: ротаційні (подібні в своєму обертанні до твердого тіла) та ірротаційні. Обидва варіанти та їх обертання відображені на малюнку

У ротаційного вихора (також відомого як rigid-body like) лінійна швидкість кожного нескінченно малого об'єму прямо пропорційна радіусу $v = C \cdot R$, і оскільки довжина кругової траєкторії $l = 2 \cdot \pi \cdot R$, то $t = 2 \cdot \pi / C$, тобто константа. Кожний елемент робить оберт за однаковий час, інакше кажучи немає зсуву елементів відносно один одного, незалежно від його відстані до центру.

Такий вихор зустрічається у телескопах з ртутним параболічним дзеркалом. Умовою формування такого вихору є обертання тари у якій знаходиться рідина з постійною швидкістю. Тобто уся стінка рівномірно обертається, немає жодної стінки швидкість якої відрізняється від швидкості шару рідини, що дотичний до неї. У такому вихорі очевидно немає тертя, і відповідно кожний малий об'єм обертається з однаковою кутовою швидкістю. Тобто подібно до твердого тіла.

Через це кожен елемент рідини обертається у просторі, але відносно рідини обертання немає. І це єдиний тип вихора у якому немає обертання елементарних об'ємів рідини навколо їх осей відносно радіус вектора, що на кожний такий об'єм вказує.

У системі, що досліджується, обертання надається рідині за допомогою закрученого потоку газу, що виривається крізь міжелектродну щілину, а стінка камери нерухома.

Оскільки у нашій системі не виконується умови утворення єдиного вихору у якому немає обертання елементарних об'ємів відносно радіус вектора - то обертання елементарних об'ємів у нашій системі присутнє.

У іротаційного вихора ситуація протилежна, у багатьох згаданих вище властивостях: кожний елементарний об'єм не має абсолютної кутової швидкості, він зберігає свою орієнтацію, лінійна швидкість кожного малого об'єму обернено пропорційна відстані до центра вихора, елементарні об'єми не зберігають своє положення відносно одне одного, та здійснюють повний оберт за різний час, кожна кругова траєкторія має постійне проковзування відносно одна одної. Циркуляція такого вихору дорівнює нулю.

Такий вихор, а точніше сказати подібний йому не ідеальний випадок, характерний для руху в'язкої рідини у циліндричній тарі, якій примусово надається обертання в її центральній зоні. Що добре відповідає схемі реактора, що використовується у експериментах. Оскільки елементарні об'єми не обертаються взагалі - то швидкість обертання відносно радіус вектора у них стала, і напрямлена в одну сторону.

Були проаналізовані два ідеалізованих випадки, але у реальній системі варто очікувати більш складний випадок. Від більш складного випадку буде природно очікувати, що як мінімум вектори завихреності не будуть однаковими. Що також є цікавою характеристикою обертання в системі, неоднаковість векторів завихреності означає градієнт кутової швидкості обертання вздовж радіусу. Тобто реагенти, що подорожують крізь більш складний вихор, не тільки зустрічають елементарні об'єми, що обертаються, а і зустрічають на своєму шляху зміну кутової швидкості.

Для дослідження не ідеального випадку, що відповідає досліджуваній системі, було проведено симуляцію потоків рідини у програмному пакеті Solidworks [3]. Результати симуляції зображено на рис.5.2.

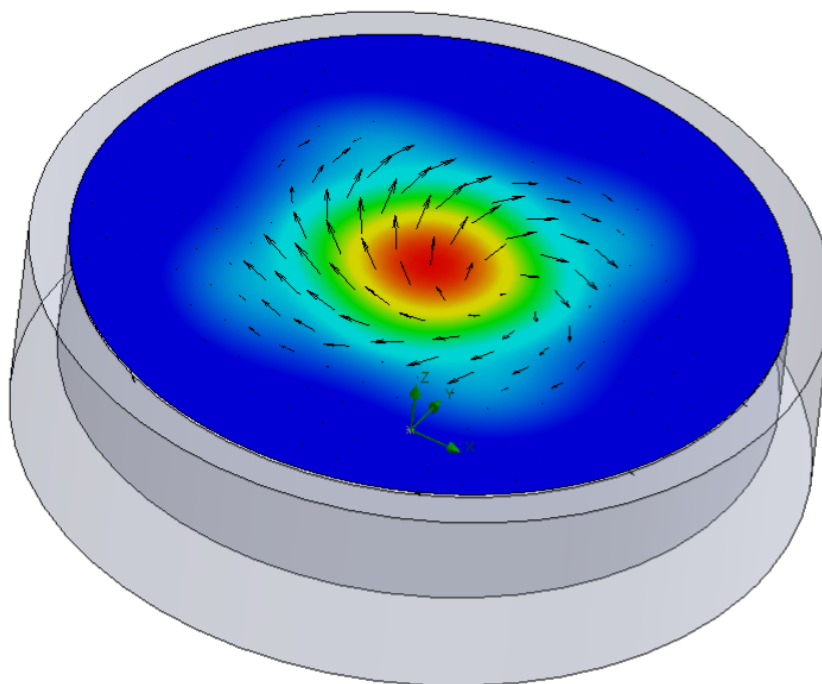


Рис. 5.2 - Схема поперечного перетину ПРС в зоні розмежування плазма – рідина. Зображено векторне поле vorticity (завихреність), для ламінарного потоку, швидкість знижена до 10 рад/сек для демонстрації принципу

На рис.5.2 зображено вихор, що утворився у результаті обертання диску розміром приблизно 15мм у центрі реактора, зона над диском червоного кольору. Таке спрощення покликане утворити ситуацію близьку до тої, яка утворюється у системі завдяки потоку газу, що виривається крізь міжелектродний проміжок.

З малюнку видно що вектори завихреності суттєво різні, більше того має місце зміна напрямку обертання. Відповідно при відцентровому русі реагентів, молекули, що зустрічається на кожному наступному радіусі, будуть мати кутову швидкість відносно реагенту.

Наявність векторів завихреності різного модуля вказує про наявність різниці кутової швидкості, тобто наявності відносного обертання одних нескінченно малих

елементів відносно інших. Мова йде про обертання навколо саме власних осей цих елементів.

5.2 Припущення про інерційні механізми задавання положення у просторі

Ми припускаємо, що взаємне розташування молекул продиктовано системою плазма-рідина з обертовим ковзним розрядом, і що спрямований обертальний рух є важливим фактором у цьому процесі. Тут ми дослідимо можливі орієнтації молекули та її осі обертання. На рис. 5.3 зображений еліпсоїд інерції, що був порохований на основі просторової структури молекул узяті у jmol форматі з архіву [5].

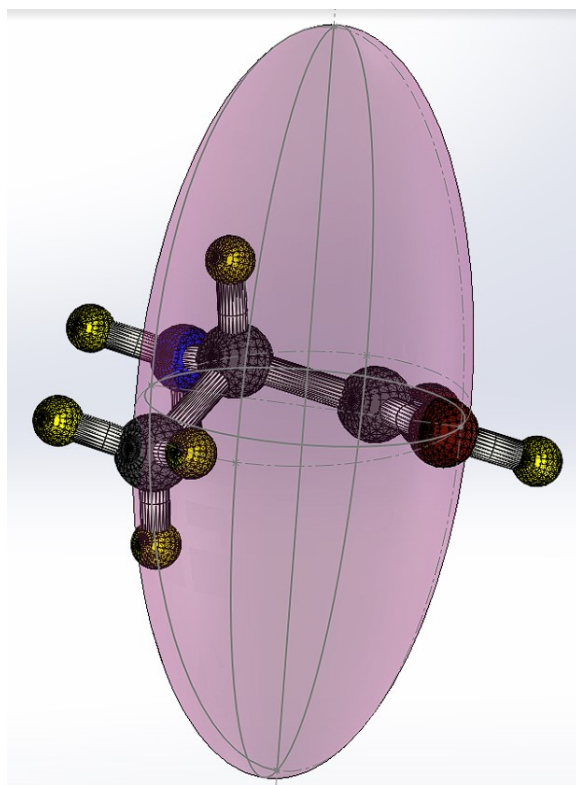


Рис.5.3 - Зображення еліпсоїда інерції, розрахованого для молекули аланіну на основі її просторової структури. Видно, що головна вісь приблизно перпендикулярна до площини рис. 5.4.

У випадку класичного хімічного синтезу, обертання молекул однаково ймовірно в усіх напрямках. Що стосується осі обертання, то згідно з класичною механікою, вільне обертання можливе навколо двох осей: найбільшої та найменшої осей еліпсоїда інерції. Головна вісь еліпсоїда інерції більш стійка. Це відомо, як «теорема тенісної ракетки», або може спостерігатися у такому явищі, як «ефект Джанібекова» (хоча цей ефект був відомий задовго до польотів на орбіту, демонстрація його роботи на відеокамеру у невагомості зробила його відомим саме за цим іменем). Тому очікується, що за наявності спрямованого руху в системі найбільш виражене молекулярне обертання відбуватиметься в напрямку, узгодженому з обертальним рухом середовища. Молекули або їх радикали будуть вирівнювати свої головні осі інерції паралельно кутовій швидкості середовища.

5.3 Кінетична модель взаємодії молекул, що обертаються у виділеному напрямку.

У цій частині представлений можливий механізм відхилення пропорції ізомерів від рацемічної, що не буде суперечити відомим правилам хімії.

Дана частина складається з обґрунтування, чому саме кінетичне представлення може пояснити виявлений ефект та як це узгоджується з типовими представленнями органічної хімії.

Як відомо, в органічній хімії існує універсальне хімічне правило: «Синтез хіральних сполук з ахіральних реактивів завжди призводить до рацемічної модифікації». «Оптично неактивні реактиви виробляють (напрацьовують) оптично неактивні продукти» [1].

Це правило є наслідком законів термодинаміки. Праві та ліві форми мають однакову вільну енергію (G), тому різниця вільної енергії (ΔG) дорівнює нулю. Константа хімічної рівноваги (K) - величина, що виражає взаємну залежність між концентраціями речовин у системі при досягненні хімічної рівноваги. Постійна

рівноваги для будь-якої реакції (K) є рівноважним співвідношенням концентрації продуктів до діючої речовини. Реакція між цими двома елементами за будь-якої температури (T, K) представляється за допомогою стандартної формули:

$$K = \exp(-\Delta G/RT), \quad (5.2)$$

де $R = 8.314$ Дж/(моль·K) є абсолютною газовою константою - фундаментальна фізична константа. Для реакції зміни «лівих» амінокислот на «праві» ($L \rightarrow D$), або назад ($D \rightarrow L$), $\Delta G = 0$ так що $K = 1$.

Отже, реакція досягає рівноваги, коли концентрація «лівих» форм і «правих» форм молекул однакова, тобто створюється рацемат. Це і пояснює вищевикладене правило органічної хімії [5].

Виходячи з вище сказаного, порушення цього правила очікувати за умов слабого порушення рівноваги системи при хімічних перетвореннях за умов квазірівноваги, що характерно для традиційної органічної хімії, не доводиться. У той же час для систем, дуже нерівноважних, питання про можливе порушення цього правила залишається відкритим і практично не дослідженим. Подібна нерівноважність у хімічних процесах виникає завжди у відкритих системах і практично у всіх випадках, коли, крім суто термічного збудження, має місце вплив фізичних полів (зовнішніх та внутрішніх) на швидкість та характерні особливості (селективність!) хімічних реакцій [7].

Введення направленою обертового руху, який потенційно не однакою чином впливає на різні ізомери за рахунок їх просторової орієнтації, обіцяє показати результати. При тому важливим аспектом є механізм швидкого зниження енергії утворених сполук, що можливий через наявність межі плазма-рідина у системі. Останнє знижує ймовірність зворотного проходження реакції із втратою набутої поляризації.

Якщо розглядати проблему синтезу певних ізомерів з не хіральных вихідних, чи з рацемічних сумішей хіральных вихідних менш загальними твердженнями, то

одним з пояснень не виявленої індукованої хіральності при синтезі в звичайній хімії може бути рівна ймовірність напрямків руху реагентів при синтезі. Так як для хімічних систем характерна квазірівноважність умов протікання хімічних перетворень. Оскільки принциповою відмінністю хіральних об'єктів є відсутність центру симетрії, слід відзначити, що саме в продуктах синтезу відомих дослідів Юрі-Міллера (1953 р.) [8] Бада (2008) [9] методами сучасної хромато-мас-спектрометрії, Бада виявив найбільшу кількість різних амінокислот для схеми синтезу, в якій електричний розряд в дослідах відбувався в середовищі з поперечним введенням потоку водяної пари в плазмовий стовп.

Як відомо, в процесі асоціації утворюються багаті енергією продукти і якщо їх не ізолювати, неминуче розпадуться. Можливим механізмом стабілізації цих сполук є зіткнення з хімічно інертними частинками, внаслідок чого багата енергетична частинка може втратити достатню кількість енергії. Якщо повна енергія продукту велика і є ступені свободи, через які енергія може перерозподілятися, час життя продукту зростає і зіткнення необхідні для його стабілізації, можуть бути достатньо нечастими. Навпаки, якщо ці умови не виконуються, швидкість хімічного процесу може лімітуватися процесами стабілізації при зіткненнях. У такому випадку, можна говорити, що швидкість процесу зменшує швидкість передачі енергії.

Якщо далі використовувати аналогію із теорії Томсона з захопленням іона атомом $X + + 2X \rightarrow X_2 + + X$ згідно якої процес захоплення визначається рівністю потенційної енергії асоціату тепловій енергії реагенту. Відстань, на якій виконується ця рівність, носить назву критичного радіусу - b . Відповідно частота утворення зв'язаного стану асоціату є добутком частоти проникнення частинок в критичну область $Nv\pi b^2$ на ймовірність стабілізаційного процесу (зіткнення асоціату з інертною частинкою) - P ; v – відносна швидкість зіткнення частинок; $\pi b^2 = \sigma$ – перетин зіткнення. P може бути оцінена як відношення об'єму критичної області – πb^3 до середнього об'єму, в якому є одна інертна частинка, - N^{-1} . Відповідно $P \approx bN\sigma$.

Аналогічний вираз для P можна отримати виходячи з інших міркувань, оскільки:

$$P \approx bN\sigma = bN\sigma v / v = (vN\sigma)(b/v) = v \tau = \tau/T \quad (5.3)$$

, де $v = vN\sigma$ – частота зіткнень третьої частинки, $\tau = b/v$ характерний час життя асоціату багатого енергією за відсутності стабілізаційного процесу (час знаходження реагентів в асоціаті на відстані $\leq b$).

У системи присутні декілька властивостей, що суттєво порушують рівноважність системи: наявність не термічної плазми, обертовий рух у одному напрямі, відцентровий рух реагентів з джерела плазми до межі поділу, наявність межі плазма - рідина.

При чому останнє забезпечує «загартування», швидкий відбір енергії від асоціату, що суттєво знижує ймовірність зворотної реакції після утворення первинного ізомеру. А обертовий рух та спрямований відцентровий рух реагенту дають системі не симетричність, що можливо призводить до не рівноймовірного утворення ізомерів.

У даному розгляді молекула представлена як деяка структура, що має центр обертання та дві групи атомів R_1 та R_2 . А також третя група R_0 приєднання якої до вже згаданої молекули зробить її хіральною, при чому в залежності від того, де саме пройде процес асоціації, буде створено або лівий або правий ізомер.

Обмежимо розглядом особливостей синтезу, який відбувається, як процес асоціації частинок простої молекулярної структури R_0 , які постачаються з приосьової (плазмової) зони реактора на периферію (червона зона на рис.5.4), з молекулами складної несиметричної структури R_1 - R_2 на межі плазма (газ)/рідина (біла зона рис.5.4). Для перших частинок характерним є напрямок переносу вздовж радіуса. Для других, з врахуванням складної молекулярної структури (більшої маси, меншої рухливості), можна обмежитись тільки врахуванням їх обертання в виділеному напрямку. Крім того, виходячи з короткодії міжмолекулярної взаємодії

і принципової несиметрії других частинок, ми повинні враховувати і просторову несиметрію при взаємодії (асоціації) – залежність поляризаційної взаємодії R_0 з R_1 - R_2 .

Не тільки від відстані між ними, а і від просторової орієнтації R_1 - R_2 , а відповідно і критичний радіус утворення асоціату (b) і його час життя за відсутності стабілізаційного процесу (τ).

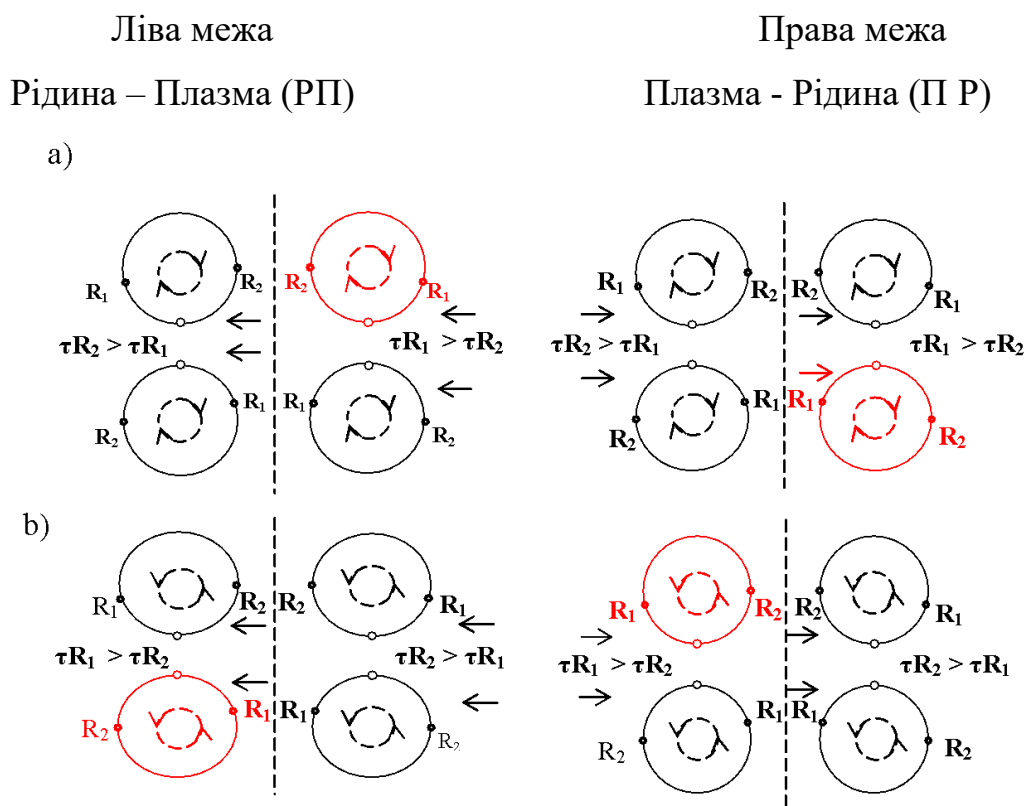


Рис. 5.4 - Можливі варіанти процесу асоціації в припущенні, що поляризаційна взаємодія R_0 з R_1 - R_2 максимальна при підльоті R_0 з сторони R_1 , а мінімальна при підльоті R_0 з сторони R_2 . Червоним виділено випадки найдовшого часу життя асоціату без стабілізаційного процесу і відповідно максимальної ймовірності утворення хірального ізомеру. При обертанні газового потоку за – а та проти годинникової стрілки –b

З врахуванням розглянутих особливостей процесу синтезу дзеркально-симетричних ізомерів на рис. 5.4 наведені можливі варіанти процесу їх асоціації в припущенні, що поляризаційна взаємодія R_0 з R_1 - R_2 максимальна при підльоті R_0 з сторони R_1 , а мінімальна при підльоті R_0 з сторони R_2 .

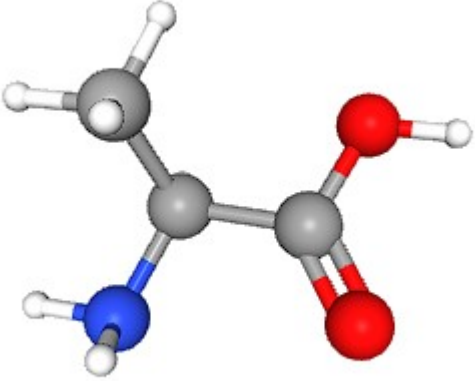
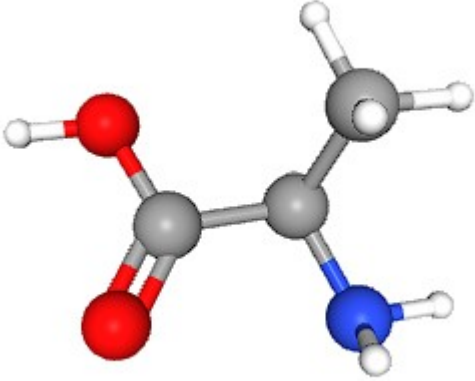
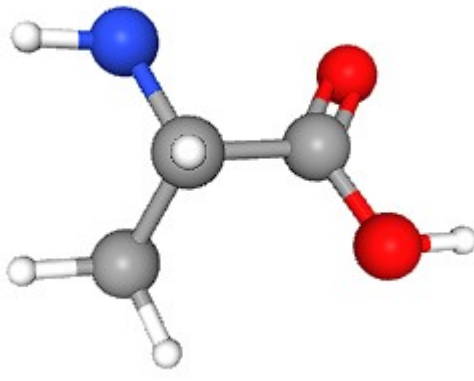
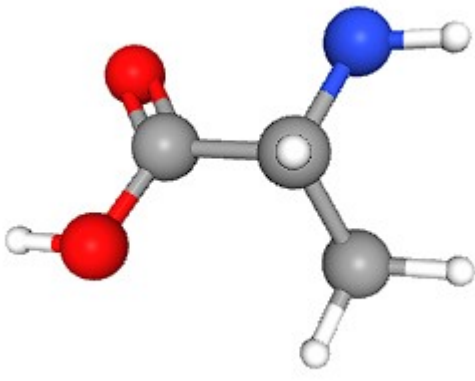
Це можна також розглядати наступним чином: лівий ізомер відрізняється від правого порядком положення радикалів, від того чи приєднається радикал за годинниковою стрілкою відносно R_1 чи проти. І ймовірність приєднатися, коли радикал прилітає назустріч руху R_1 нижча ніж ймовірність приєднатися, коли напрями їх руху співпадають, оскільки при співпадінні час взаємодії вище. Відповідно, при обертанні молекули за годинниковою стрілкою, радикал ймовірно розташується слідом за R_1 , тобто буде проти годинникової стрілки відносно R_1 , що і є переважним утворенням одного з ізомерів.

Також були розглянуті молекули аланіну як однієї з найпростіших амінокислот, що мають хіральність. Моделі молекул L та D аланіну були взяті у jmol форматі з каталогу [10, 11].

Окремо слід розглянути випадок, коли площина положення молекули перевернута знизу до гори. Для цього розглянемо один з квадратів на малюнку 5.5. У розглянутому випадку, за припущенням повинен утворюватися правий ізомер. На малюнку 5.6 зображено той самий процес, але з однією єдиною відмінністю - молекула перевернута у площині обертання.

Таблиця 5.1

Ізомери Аланіну у різних проєкціях

#	L-Alanine	D-Alanine
1		
2		

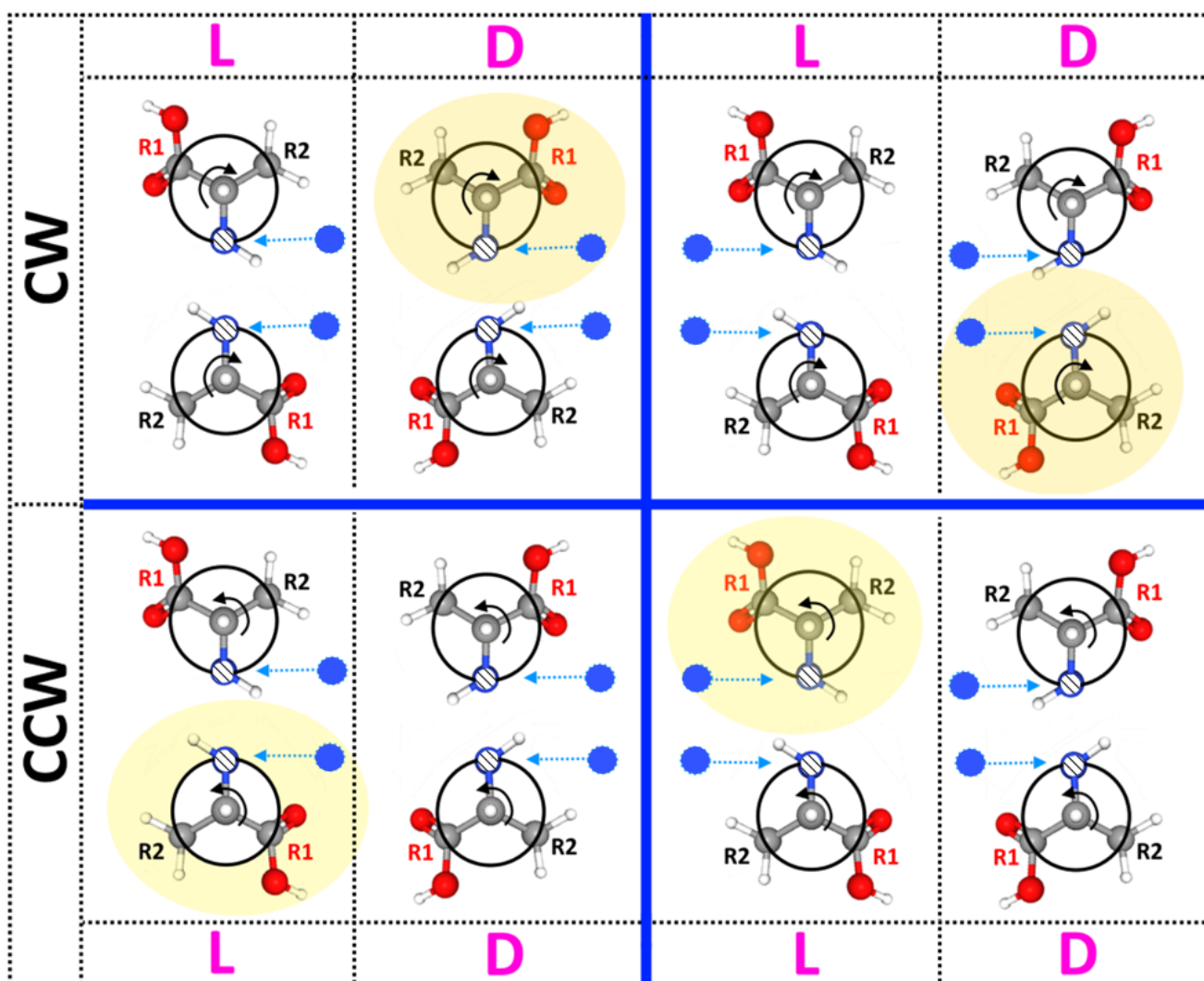


Рис.5.4 - Можливі варіанти процесу асоціації на прикладі молекули аланіну.

Літерами L та D позначені відповідно лівий та правий ізомер аланіну. В припущенні, що поляризаційна взаємодія R_0 з R_1 - R_2 максимальна при підльоті R_0 з сторони R_1 , а мінімальна при підльоті R_0 з сторони R_2 . Жовтим виділено випадки найдовшого часу життя асоціату без стабілізаційного процесу і відповідно максимальної ймовірності утворення хірального ізомеру. Для зручності дана проекція надалі названа «з гори»

Слід зазначити, що у цій проекції ліва молекула має такий самий порядок атомів, що відповідають за хіральність, як і права у випадку з не перевернутою молекулою. В такому випадку, запропонований механізм призводить до утворення протилежного ізомеру в усіх тих самих умовах. І це ставить під питання чи дійсно запропонований механізм призводить до утворення не рацемічної суміші. Відповідно, постає питання чи є асиметрія у ймовірності утворення молекули при підльоті радикалу з однієї чи з іншої сторони площини. І ймовірно вона є, оскільки в загальному випадку молекули не симетричні, а на рис. 5.7 та 5.8 зображено бокову проекцію молекули аланіну. Тобто не дивлячись на загальну схожість процесів для молекул, що різним чином зорієнтовані у просторі зберігається можливість різної ймовірності утворення ізомерів при наявності обертання. Тобто варіант утворення В.

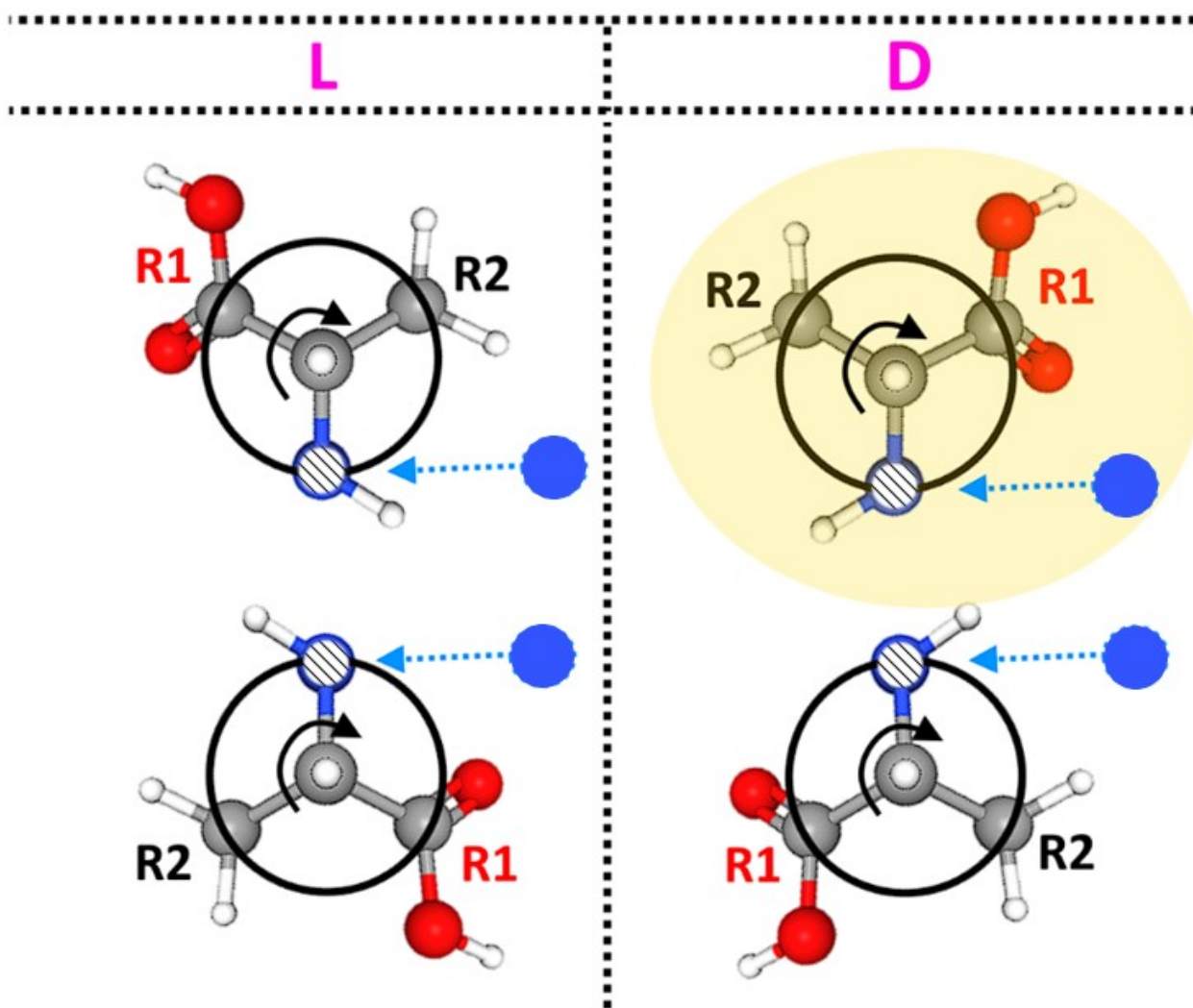


Рис.5.5 - Можливі варіанти процесу асоціації на прикладі молекули аланіну. Літерами L та D позначені відповідно лівий та правий ізомер аланіну. Жовтим позначено ізомер, що утворюється оскільки має найбільш ймовірні умови утворення

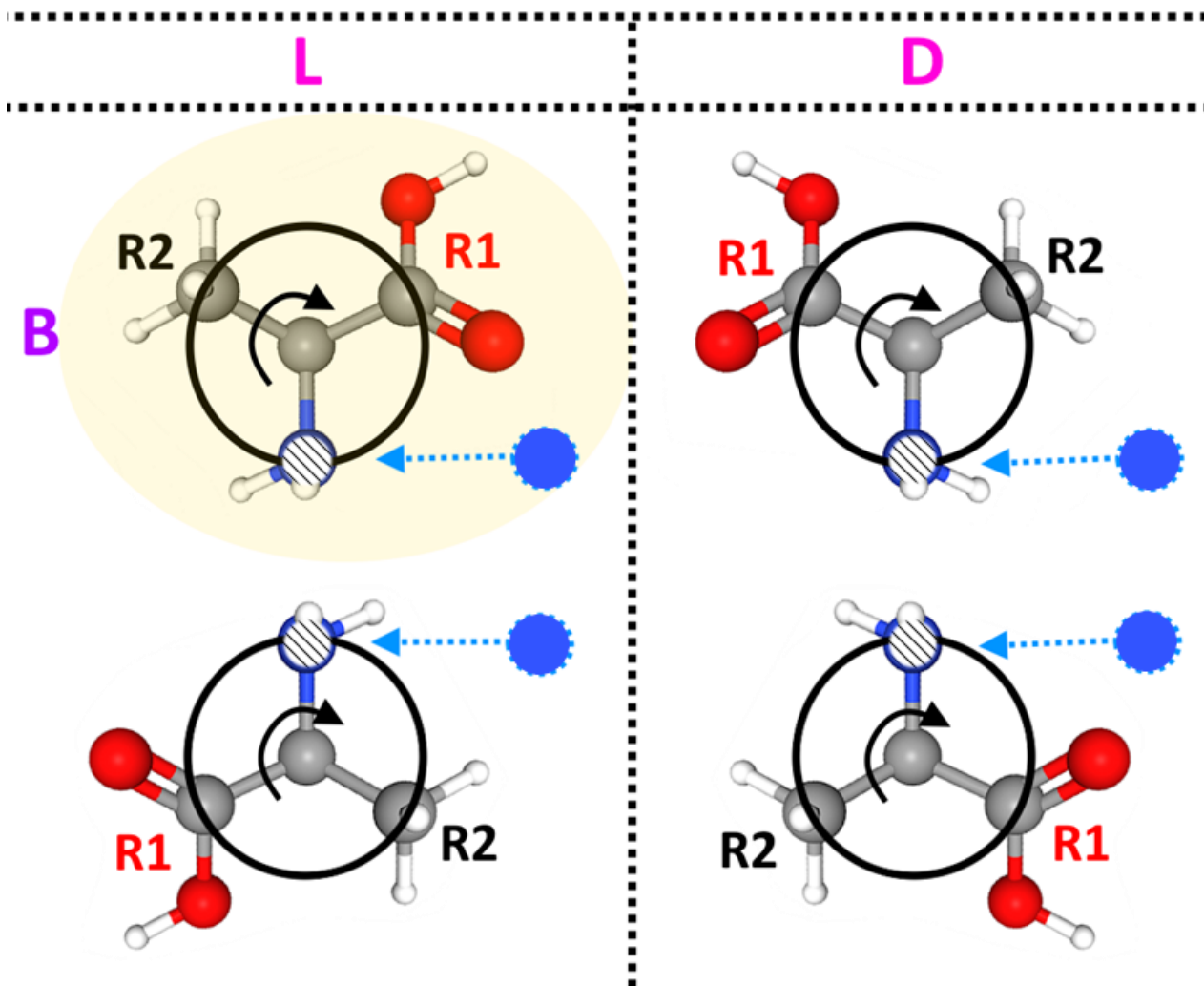


Рис.5.6 - Можливі варіанти процесу асоціації на прикладі молекули аланіну.
 Літерами L та D позначені відповідно лівий та правий ізомер аланіну. Жовтим (B)
 позначено найбільш ймовірний процес утворення

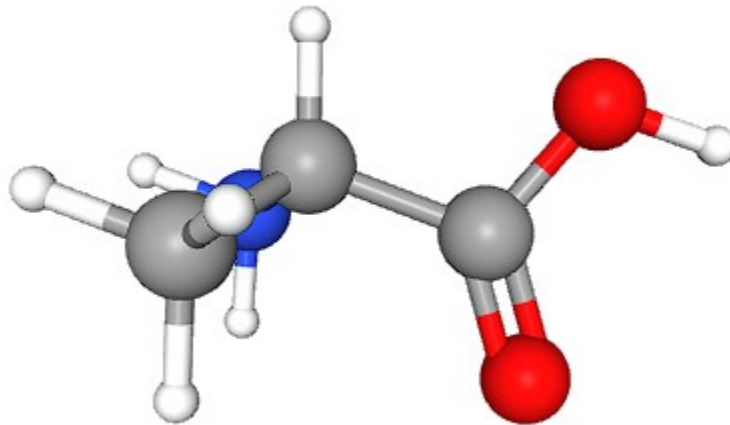


Рис.5.7 - Молекула аланіну проекція з боку. Конформер 3. L-аланін

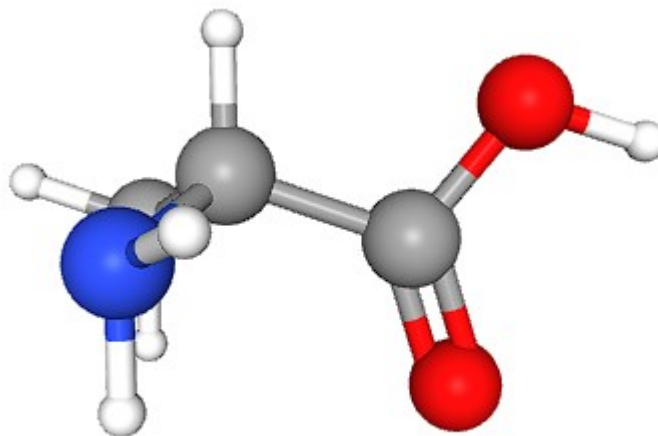


Рис.5.8 - Молекула аланіну проекція з боку. Конформер 3. D-аланін

5.4 Висновки до розділу 5

- Молекули отримують певну домінуючу площину обертання за рахунок наявності завихреності у системі

- Сформульовано припущення про те, що наявність обертового руху впливає на час взаємодії, який важливий для утворення лівих чи правих ізомерів, і цей час різний для різних напрямків обертання

- Кожний мінімальний об'єм рідини, у розглянутих системах обертається, як відносно його радіус вектора, так і відносно сусідніх об'ємів

- Роль плазми полягає у створенні нерівноважних умов, що дозволяють стабілізувати утворені сполуки без проходження через зворотній процес.

Міркування щодо можливого механізму розвивалися з часом та частково описані в публікаціях [12-17]. Найбільш повно вищенаведена модель була викладена на конференції [17].

5.5 Список використаних джерел до розділу 5

1. Morrison, R.T. and Boyd, R.N., 1987. Organic Chemistry, 5th ed. Allyn & Bacon Inc. p. 150.
2. «Vorticity,» Wikipedia. [Online]. Available: <https://en.wikipedia.org/wiki/Vorticity>. [Accessed: Feb. 5, 2025].
3. "SOLIDWORKS Flow Simulation," SOLIDWORKS. [Online]. Available: <https://www.solidworks.com/product/solidworks-flow-simulation>. [Accessed: Feb. 30, 2025].

4. Moffatt, H.K. (2015), «Fluid Dynamics», in Nicholas J. Higham; et al. (eds.), *The Princeton Companion to Applied Mathematics*, Princeton University Press, pp. 467–476
5. Alanine, «PubChem,» National Center for Biotechnology Information. [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>. [Accessed: Feb. 5, 2025].
6. Jonathan Sarfati, 1998. *CEN Technical Journal* 12 (3). P 263-266
7. Полак Л. С., М и х а й л о в А. С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах.— М.: Наука, 1983.-286
8. MILLER S. L. A production of amino acids under possible primitive earth conditions (англ.) // *Science : journal*. — 1953. — May (vol. 117, no. 3046). — P. 528—529. — PMID 13056598.
9. Johnson A. P., Cleaves H. J., Dworkin J. P., Glavin D. P., Lazcano A., Bada J. L. The Miller volcanic spark discharge experiment (англ.) // *Science : journal*. — 2008. — October (vol. 322, no. 5900). — P. 404. — doi:10.1126/science.1161527. — PMID 18927386.
- 10.«L-alanine,» PubChem, National Center for Biotechnology Information. [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/L-alanine#section=3D-Conformer>. [Accessed: Feb. 5, 2025].
- 11.«D-alanine,» PubChem, National Center for Biotechnology Information. [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/D-alanine#section=3D-Conformer>. [Accessed: Mar. 5, 2025].
- 12.Valeriy Ya. Chernyak, Vitalii V. Iukhymenko, Kostia V. Iukhymenko, Yevgen A. Oberemok, Daniil D. Tretiakov, Andriy M. Horiachko, Igor I. Fedirchuk and Olena V. Prysiashna. Plasmochemical synthesis of optically active substances. *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 49, no. 3, pp. 1050-1054, 2021, doi: 10.1109/TPS.2021.3064692.

13. V. Ya. Chernyak, V. V. Iukhymenko, K. V. Iukhymenko, S. V. Shulga, D. D. Tretiakov, O. M. Tsymbaliuk, S. S. Nedovesov, N.V. Matlakh. Ferrocene disproportionation reactions in a plasma-liquid system with a rotating gliding discharge. *Problems of Atomic Science and Technology. Series: Nuclear and physical research*. no. 6, pp. 135-140, 2023, <https://doi.org/10.46813/2023-148-135>
14. V. Ya. Chernyak, V. V. Iukhymenko, K. V. Iukhymenko, D. D. Tretiakov, O. M. Tsymbaliuk, S. S. Nedovesov, Z. O. Prokofieva. Properties of a secondary discharge plasma supported by a rotating gliding discharge. *Problems of Atomic Science and Technology. Series: Nuclear and physical research*. no. 6, pp. 145-149, 2023, <https://doi.org/10.46813/2023-148-145>
15. Черняк В. Я., Шульга С. В., Юхименко В. В., Трет'яков Д. Д., Немчин О. Ф., Воскобійник В. А., Недовесов С. С. Реакції диспропорціонування ферроцену у плазмово-рідинній системі з обертовим ковзним розрядом. *Теплофізика та теплоенергетика*. том. 45, №4, С. 53-61.
16. Valeriy Chernyak, Sergeiy Shulga, Vitalii Iukhymenko, Daniil Tretiakov, Volodymyr Trachevskiy, Oleksandr Kolomys, Victor Strelchuk, Volodymyr Kyslyi, Kostiantyn Iukhymenko, Olexander Tsymbaliuk, Sergeiy Nedovesov, Victor Diamant, Volodymyr Voskobijnyk Effects of Non-Equilibrium Plasma Processing on Solutions of D-, L-Isomers / *Journal of Biomedical Sciences and Biotechnology Research*, 2025. 3(1): P. 1-8. DOI: doi.org/10.61440/JBSBR.2024.v3.18 ISSN: 3049-7272.
17. Valeriy Chernyak, Daniil Tretiakov, Vitalii Iukhymenko, Sergeiy Shulga, Volodymyr Trachevskiy, Volodymyr Kyslyi, Oleksandr Kolomys, Kostiantyn Iukhymenko, Olexander Tsymbaliuk, Sergeiy Nedovesov Distinctive Properties of Non-Equilibrium Dynamic Plasma-Chemical Systems / 7th International Conference on Chemistry 2024, Nov. 11-12, Barcelona, Spain.

ВИСНОВКИ

1. Вперше було виявлено, що у вторинному розряді в повітрі, який підтримується обертовим ковзним розрядом, приведене електричне поле суттєво залежить від співвідношення струмів підтримуючого обертового ковзного розряду і вторинного розрядів. Це вказує на можливість ефективного керування функцією розподілу електронів за енергіями в плазмі вторинного розряду, що практично неможливо для плазми самостійних розрядів.
2. Вперше визначено основні компоненти спектру випромінення у діапазоні 200-1000 nm та ряд енергетичних параметрів T^*_r , T^*_v , T^*_e плазми вторинного розряду, який підтримується обертовим ковзним розрядом в широкому діапазоні потоків газу.
3. Вперше в динамічній плазмово-рідинній системі виявлено можливість порушення універсального хімічного правила органічної хімії: якщо вихідні речовини не є хіральною сумішшю, то хіральний продукт їх реакції утворить рацемічну суміш.
4. Запропонована фізична модель активованого плазмою синтезу оптично активних речовин з оптично неактивних реагентів в нерівноважній плазмово-рідинній системі з ковзним розрядом в обертовому газовому потоці.
5. Вперше виявлено ефект суттєвого впливу на оптичну активність плазмової активації у ПРС з обертовим ковзним розрядом розчинів у воді та етанолі ряду полярних біомолекул (цукрів (глюкози, фруктози і цукрози) та неполярних органічних кислот (L-проліну і винної кислоти) з залежністю, у випадку полярних біомолекул (цукрів), від напрямку обертання газового потоку.
6. Вперше продемонстровано, що в нерівноважних умовах плазмово-рідинної системи деструкція металоорганічної сполуки з пентадіальною вуглецевою структурою може одночасно відбуватись як з утворенням більш простих

легких алканів C_xH_y , так і утворенням більш складних гексадіальних органічних структур (ароматичних), ніж у вихідній речовині. В органічній хімії останнє не можливе в одностадійному процесі.

ДОДАТОК
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації

6. Valeriy Ya. Chernyak, Vitalii V. Iukhymenko, Kostia V. Iukhymenko, Yevgen A. Oberemok, Daniil D. Tretiakov, Andriy M. Horiachko, Igor I. Fedirchuk and Olena V. Prysiashna. Plasmochemical synthesis of optically active substances. *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 49, no. 3, pp. 1050-1054, 2021, doi: 10.1109/TPS.2021.3064692.
7. V. Ya. Chernyak, V. V. Iukhymenko, K. V. Iukhymenko, S. V. Shulga, D. D. Tretiakov, O. M. Tsymbaliuk, S. S. Nedovesov, N.V. Matlakh. Ferrocene disproportionation reactions in a plasma-liquid system with a rotating gliding discharge. *Problems of Atomic Science and Technology. Series: Nuclear and physical research*. no. 6, pp. 135-140, 2023, <https://doi.org/10.46813/2023-148-135>
8. V. Ya. Chernyak, V. V. Iukhymenko, K. V. Iukhymenko, D. D. Tretiakov, O. M. Tsymbaliuk, S. S. Nedovesov, Z. O. Prokofiiieva. Properties of a secondary discharge plasma supported by a rotating gliding discharge. *Problems of Atomic Science and Technology. Series: Nuclear and physical research*. no. 6, pp. 145-149, 2023, <https://doi.org/10.46813/2023-148-145>
9. Черняк В. Я., Шульга С. В., Юхименко В. В., Трет'яков Д. Д., Немчин О. Ф., Воскобійник В. А., Недовесов С. С. Реакції диспропорціонування ферроцену у плазмово-рідинній системі з обертовим ковзним розрядом. *Теплофізика та теплоенергетика*. том. 45, №4, С. 53-61.
10. Valeriy Chernyak, Sergeiy Shulga, Vitalii Iukhymenko, Daniil Tretiakov, Volodymyr Trachevskiy, Oleksandr Kolomys, Victor Strelchuk, Volodymyr Kyslyi, Kostiantyn Iukhymenko, Olexander Tsymbaliuk, Sergeiy Nedovesov, Victor Diamant, Volodymyr Voskobijnyk Effects of Non-Equilibrium Plasma Processing on Solutions

of D-, L-Isomers / Journal of Biomedical Sciences and Biotechnology Research, 2025. 3(1): P. 1-8. DOI: doi.org/10.61440/JBSBR.2024.v3.18 ISSN: 3049-7272.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. Chernyak V. Ya., Iukhymenko V. V., Tretiakov D. D., Iukhymenko K. V., Oberemok Y. A., Fedirchuk I. I.: Plasmochemical Synthesis Of Optically Active Substances. *XXI International Young Scientists Conference on Applied Physics*, May 18-22, Kyiv, Ukraine, 2021.
2. В. Я. Черняк, В. В. Юхименко, Д. Д. Третяков, К. В. Юхименко, Е. А. Оберемок, І. І. Федірчук: Плазмохімічний синтез оптично активних речовин в плазмово-рідинній системі з обертовим ковзним розрядом. *XXIX Щорічна наукова конференція Інституту ядерних досліджень НАН України*, 27 вересня - 01 жовтня, Київ, 2021.
3. В. Я. Черняк, В. В. Юхименко, Д. Д. Третяков, К. В. Юхименко, Е. А. Оберемок, І. І. Федірчук: Плазмохімічний синтез оптично активних речовин в плазмово-рідинній системі з обертовим ковзним розрядом зануреним у рідину. *Українська конференція з фізики плазми та керованого термоядерного синтезу – 2021*, 15-16 грудня, Київ, Україна, 2021, С. 37.
4. В. Я. Черняк, В. В. Юхименко, Д. Д. Третяков, К. В. Юхименко, Е. А. Оберемок, І. І. Федірчук: Плазмохімічний синтез оптично активних речовин. *Міжнародна конференція, Ужгородська школа з атомної фізики та квантової електроніки до 100-річчя від дня народження професора Івана Прохоровича Записочного*, С. 38–42.
5. D. D. Tretiakov, V. Ya. Chernyak, V. V. Iukhymenko, K. V. Iukhymenko, Y. A. Oberemok, I. I. Fedirchuk, A. N. Goriachko: Plasmochemical synthesis of optically active substances. *XXII International young scientists conference on applied physics ICAP2022*, May 17-21, Kyiv, Ukraine, 2022, pp. 22-23.

6. V. Chernyak, V. Iukhymenko, K. Iukhymenko, D. Tretiakov, I. Fedirchyk: Ethanol reforming by a secondary discharge initiated by the gliding arc discharge. *XVIII International Scientific Conference Electronics and Applied Physics*, October 18-22, Kyiv, Ukraine, 2022, pp. 109-110.
7. V. Chernyak, V. Iukhymenko, K. Iukhymenko, S. Shulga, O. Tsymbaliuk, D. Tretiakov, S. Nedovesov, Y. Gumeniuk, N. Matlakh: Recovery processes in plasma-liquid systems with rotating gliding discharge. *XXIII International young scientists conference on applied physics ICAP2022*, May 16-20, Kyiv, Ukraine, 2023, pp. 107-110.
8. V. Chernyak, V. Iukhymenko, K. Iukhymenko, I. Fedirchyk, O. Tsymbaliuk, D. Tretiakov, S. Nedovesov, Z. Prokofiieva: Optical studies of secondary discharge supported by rotating gliding discharge in hydrocarbon reforming system. *XXIII International young scientists conference on applied physics ICAP2022*, May 16-20, Kyiv, Ukraine, 2023, pp. 114-115.
9. В. Я. Черняк, В. В. Юхименко, С. С. Недовесов, О. М. Цимбалюк, К. В. Юхименко, Д. Д. Третьяков: Характеристика фізико-хімічних властивостей систем з обертовим ковзним розрядом // Анотації до доповідей. *XXX ЩОРІЧНА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ ІНСТИТУТУ ЯДЕРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ НАН УКРАЇНИ*, 25 – 29 вересня, Київ, Україна, 2023, С. 182-183.
10. В. Я. Черняк, В. В. Юхименко, К. В. Юхименко, С. В. Шульга, Д. Д. Третьяков, О. М. Цимбалюк, С. С. Недовесов, Н. В. Матлах: Реакції диспропорціонування ферроцену у плазмово-рідинній системі з обертовим ковзним розрядом, що занурений у рідину. *XXX ЩОРІЧНА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ ІНСТИТУТУ ЯДЕРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ НАН УКРАЇНИ*. 25 – 29 вересня, Київ, Україна, 2023, С. 184-185.
11. В. Я. Черняк, В. В. Юхименко, О. М. Цимбалюк, С. В. Шульга, К. В. Юхименко, Д. Д. Третьяков, С. С. Недовесов: Фізико-хімічні особливості плазмових систем

- з обертовим ковзним розрядом. Міжнародна конференція «Резонансні явища в атомних системах» (до 85-річчя академіка НАН України Отто Шпеніка), 19-21 вересня, Ужгород, Україна, 2023, С. 122-132.
12. V. Ya. Chernyak, V. V. Iukhymenko, K. V. Iukhymenko, S. V. Shulga, D. D. Tretiakov, O. M. Tsymbaliuk, S. S. Nedovesov, N. V. Matlakh: Organometallic compounds disproportionation reactions in a plasma-liquid system with a rotating gliding and secondary discharges. *XIX International Scientific Conference Electronics and Applied Physics*, October 17-21, Kyiv, Ukraine, 2023, pp. 67-68.
 13. V. Ya. Chernyak, S. S. Nedovesov, V. V. Iukhymenko, O. M. Tsymbaliuk, S. V. Shulga, K. V. Iukhymenko, D. D. Tretiakov: Characteristics of plasma systems with rotating gliding discharge. *XIX International Scientific Conference Electronics and Applied Physics*, October 17-21, Kyiv, Ukraine, 2023, pp. 71-72.
 14. Valeriy Chernyak, Daniil Tretiakov, Vitalii Iukhymenko, Sergeiy Shulga, Volodymyr Trachevskiy, Volodymyr Kyslyi, Oleksandr Kolomys, Kostiantyn Iukhymenko, Olexander Tsymbaliuk, Sergeiy Nedovesov Distinctive Properties of Non-Equilibrium Dynamic Plasma-Chemical Systems / 7 th International Conference on Chemistry 2024, Nov. 11-12, Barcelona, Spain.

Патенти

«Система плазмової обробки речовин за допомогою ковзного розряду, що використовується для обробки газів та речовин плазмою» Патент на корисну модель №155059

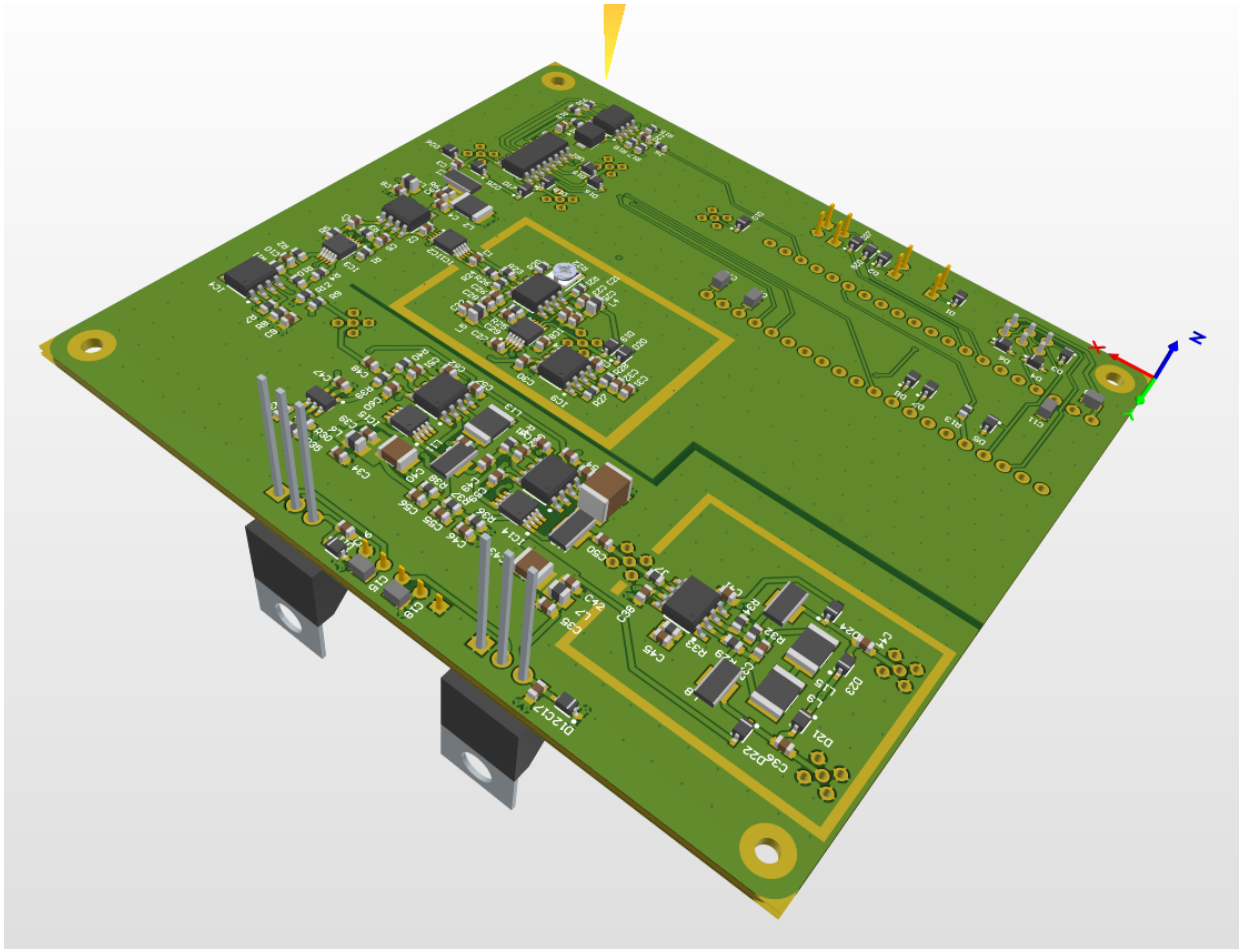
ДОДАТОК

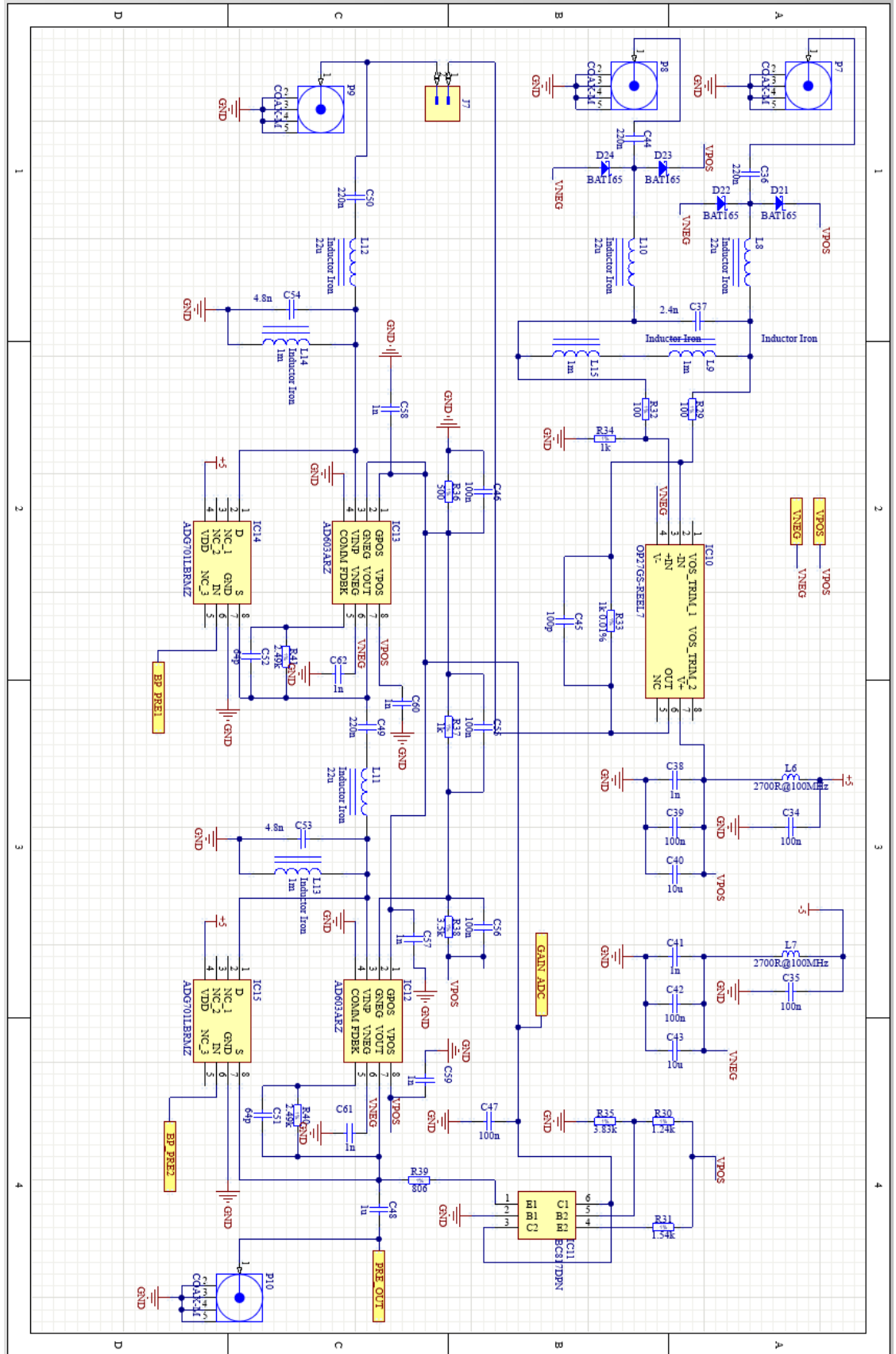
Синхронний детектор

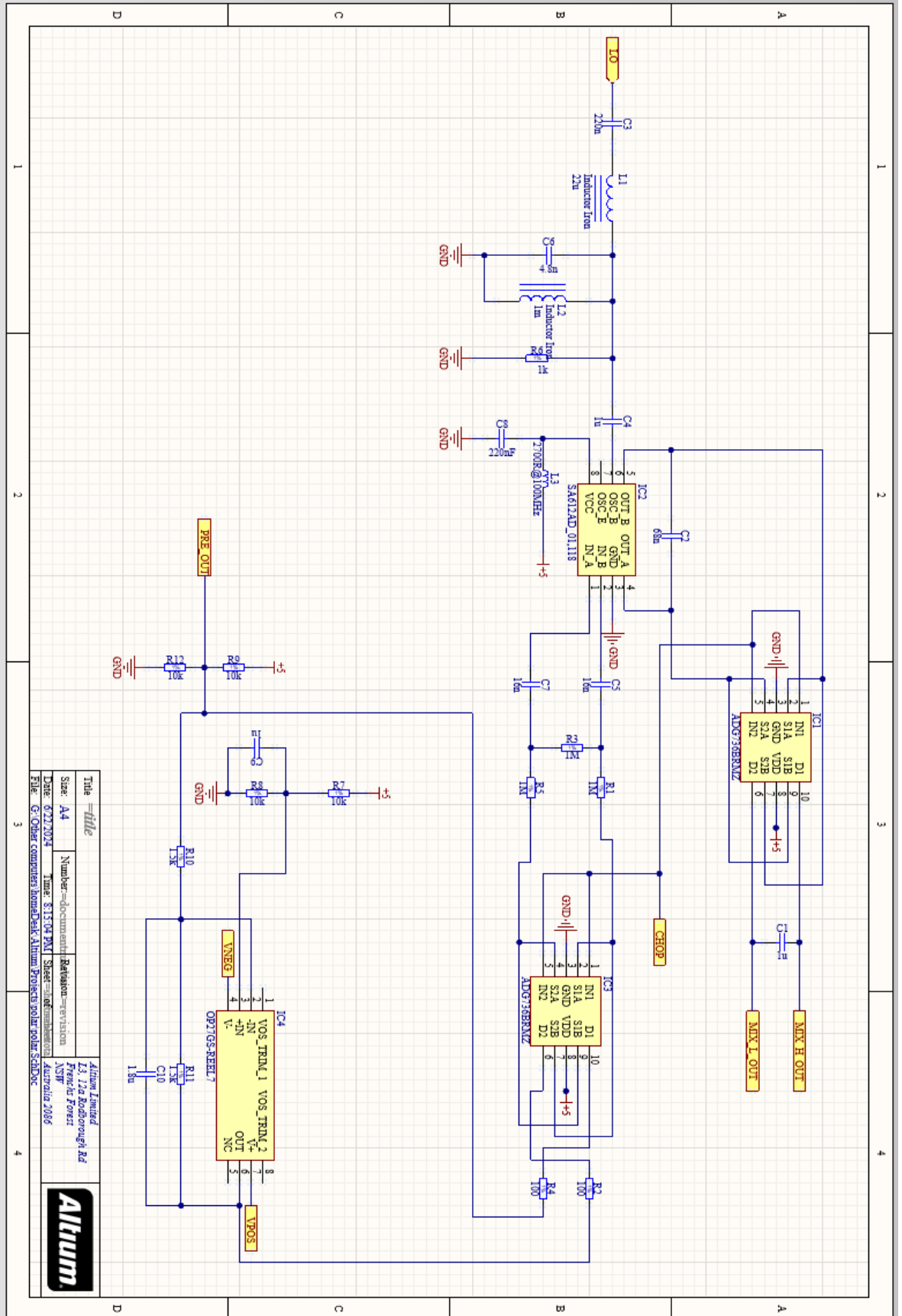
У ході покращення експериментальної установки був розроблений синхронний детектор з додатковими функціями. Його першочергове призначення це автоматизація поляриметрії, але воно цим не обмежується. Він може бути використаний для, наприклад, визначення динаміки напрацювання ізомерів прямо в процесі роботи установки.

Вміє міряти поляризацію та керувати декількома двигунами. Має порт розширення та інтерфейс USB. Дуже чутливий. Повинен, щонайменше, надійно працювати при сигнал/шум = -120дБ.

Потенційно можна перетворити на студентський проект з відкритим програмним та апаратним забезпеченням, оскільки задача синхронного детектування часто потрібна у дослідницькій роботі - подібний пристрій, будучи доступний для адаптації та покращення будь ким, міг би стати дуже в нагоді для наукового товариства.

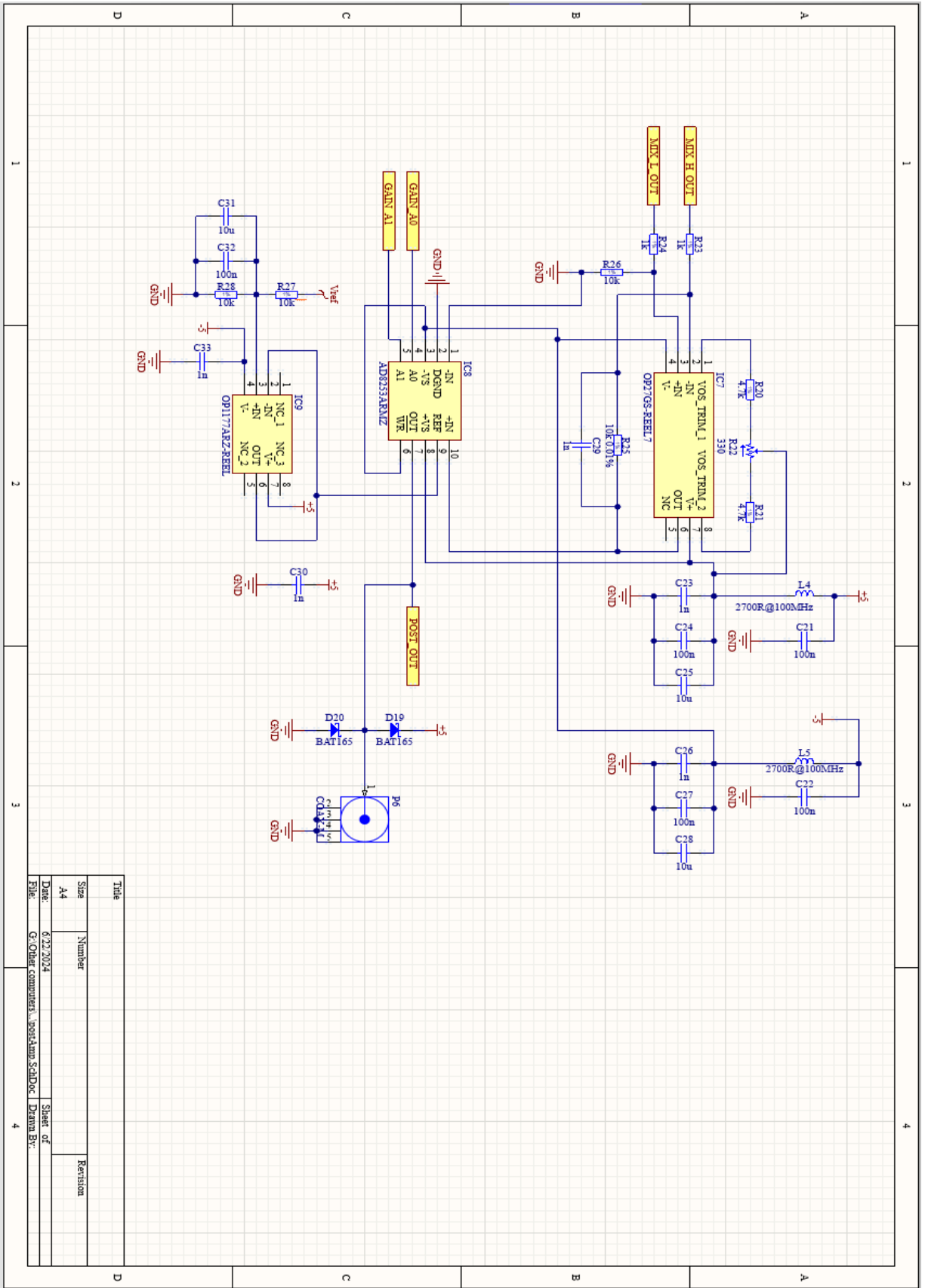






Title	-file		
Size	A4	Number=	document
Date	6/27/2024	Time	8:13:04 PM
File	G:\Other computers home\Desktop\Altium\Projects\polar polar SchDoc		
Revision	-		
Author	Altium Limited		
Project	E3_17a_Rodborough_Rd		
Company	Parsolar Power		
Country	NSW		
City	Australville 2086		





Title	Number	Revision
Size	A4	
Date	07/27/2024	Sheet of
File	G:\Other computers\joshilamp_SchADG	Drawn By: