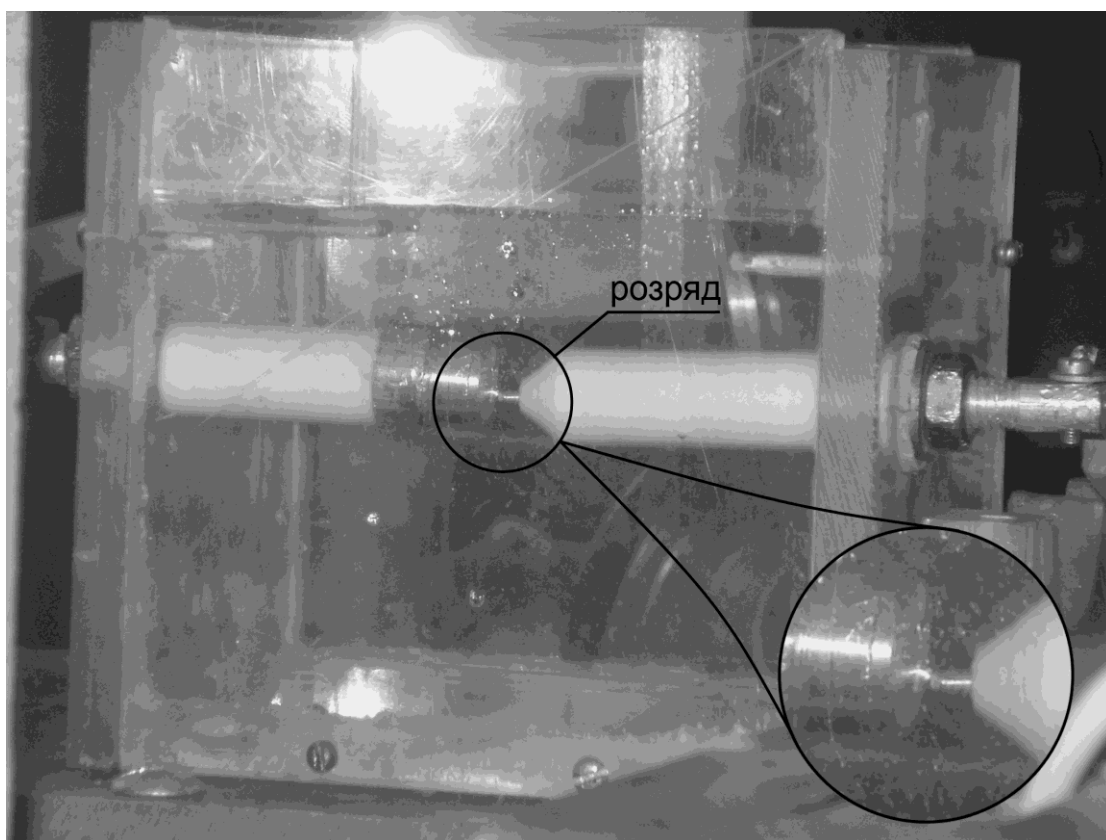


**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДВНЗ «УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»  
ФІЗИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
КАФЕДРА КВАНТОВОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ**

**МЕСАРОШ Л. В., ШУАІБОВ О. К.**

# **АКТУАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ КВАНТОВОЇ ФІЗИКИ.**

**Практикум з лабораторних робіт**



**Ужгород-2015**

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДВНЗ «УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»  
ФІЗИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
КАФЕДРА КВАНТОВОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ**

**МЕСАРОШ Л. В., ШУАІБОВ О. К.**

**АКТУАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ КВАНТОВОЇ  
ФІЗИКИ.**

**Практикум з лабораторних робіт**

**Ужгород-2015**

**ББК. В.333я73-5**

**УДК 533.9(076).**

**Л26**

**Актуальні проблеми квантової фізики. Практикум з лабораторних робіт** навчальний посібник для самостійної роботи студентів магістратури при кафедрі квантової електроніки фізичного факультету // Месарош Л.В., Шуаїбов О. К. - Ужгород, ДВНЗ «УжНУ», «Говерла». – 87 с.-Іл.: 37. - Бібл.: 81 назв. – Укр. мовою. - 2015 р.

*Навчальний посібник написано у відповідності до вимог тимчасового Положення ДВНЗ «Ужгородський національний університет» стосовно Болонського процесу до навчальних дисциплін і призначений для забезпечення лабораторного практикуму з спецкурсу «**Актуальні проблеми квантової фізики**», що вивчається студентами п'ятого курсу, які спеціалізуються в магістратурі при кафедрі квантової електроніки фізичного факультету ДВНЗ «Ужгородський національний університет».*

*Він містить матеріал до чотирьох лабораторних робіт з дослідження характеристик, параметрів плазми та фізичних процесів в тліючому розряді атмосферного тиску над поверхнею електролітів, наносекундному розряді над поверхнею дистильованої води та електроліту і наносекундному підводному розряді з металевими електродами.*

**Рецензент:** доктор фізико-математичних наук, завідувач відділу квантової електроніки, Інститут електронної фізики НАН України (м.Ужгород), професор Кельман Володимир Андрійович.

*Рекомендовано до друку редакційно-видавничою радою ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,  
протокол від . 2015 р.*

## ЗМІСТ

Вступ .....	5
1. Вимірювання коливної та обертової температури молекул у плазмі тліючого розряду над поверхнею рідини.....	6
2. Визначення концентрації електронів у плазмі тліючого розряду атмосферного тиску над поверхнею дистильованої води та розчину $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .....	31
3. Дослідження характеристик наносекундного розряду над поверхнею електроліту .....	48
4. Дослідження характеристик наносекундного розряду в дистильованій воді.....	75

## ВСТУП

Спеціальний курс для студентів магістратури при кафедрі квантової електроніки **«Актуальні проблеми квантової фізики»** включає лекції з найбільш актуальних питань квантової електроніки, фізики низькотемпературної газорозрядної плазми в тому числі і лазерної плазми та нелінійної лазерної спектроскопії. Він доповнений також спеціальним лабораторним практикумом, що включає лабораторні роботи.

Вибір тематики лабораторних робіт зумовлений в першу чергу актуальними питаннями сучасної фізичної електроніки такими як синтез наноструктур оксидів металів, які є ефективними робочими елементами сучасних нанотехнологій

Теоретична частина лабораторних робіт базується на спеціальних курсах, що вивчались студентами на 3-4 курсах: «Фізика лазерів», «Імпульсна техніка», «Спектроскопія», але вона деталізована на основі сучасної монографічної літератури, оглядів літератури і окремих оригінальних статей з тематики лабораторних робіт.

Питання, що розглядаються в даному навчальному посібнику, формують в студентів магістратури фундамент для дальнішого успішного навчання в аспірантурі та ефективній роботі на підприємствах і фірмах, які спеціалізуються в галузі фізичного приладобудування, розробки чи застосування лазерної техніки, світлотехніки і мікро-нанотехнологій.

## Лабораторна робота №1

### ВИМІРЮВАННЯ КОЛИВНОЇ ТА ОБЕРТОВОЇ ТЕМПЕРАТУРИ МОЛЕКУЛ У ПЛАЗМІ ТЛІЮЧОГО РОЗРЯДУ НАД ПОВЕРХНЕЮ РІДИНИ

**1. Мета роботи.** Ознайомити студентів з спектральними методами вимірювання, обертової та коливної температур у газорозрядній плазмі тліючого розряду над поверхнею дистильованої води та розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  в дистильованій воді.

**2. Необхідні прилади і матеріали.** Розрядна комірка з катодом на основі розчинів  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  та дистильованої води, система живлення тліючого розряду і контролю його електричних характеристик, монохроматор **МДР-2** (1200 штр./мм), фотопомножувач **ФЕУ-106**, підсилювач постійного струму **У5-9** та система для автоматичної реєстрації спектрів на базі аналогово-цифрового перетворювача і **ЕОМ Pentium-2**.

### **3. Короткі теоретичні відомості.**

Технічна революція в середині **XX** століття охопила електроніку, енергетику і ряд інших областей, які покликані забезпечити людство енергоносіями.

Якісно нові зміни можливі при підвищенні **ККД** устаткування і скорочення числа стадій переробок. Очевидне збільшення могло мати місце при переході до високих температур, так, як всякий хімічний процес, у рамках класичної кінетики, при цьому експоненціально прискорюється, а різке підвищення швидкості процесу можна отримати вже при температурах в діапазоні 3000-5000  $^{\circ}\text{C}$ . Швидкість переносу реагентів через зону реакції повинна відповідати підвищеній питомій потужності, яка досягається в зоні реакцій при високих температурах, що можна реалізувати лише у випадку газового транспортування реагентів з підвищеними швидкостями ( $5 \times 10^3 - 5 \times 10^4$  см/с).

Не можна здійснити підвід до газу високої теплової енергії за допомогою традиційних методів теплопередачі, оскільки на даний час немає конструктивних матеріалів, які здатні витримати такі високі температури. Надвисокі температури в реакційній

зоні повинні забезпечуватися підводом енергії електромагнітного поля від зовнішнього джерела. Таким вимогам відповідає суміщення зовнішньої зони реакції з газорозрядною у якій можна реалізувати локальне нагрівання реагентів за рахунок активних втрат енергії електромагнітного поля. Така ситуація реалізується в плазмохімічних системах, які можуть бути створені на основі електричних розрядів різного типу: дугового, тліючого та іншими.

Важливою характеристикою плазмохімічних систем є їх висока потужність, завдяки якій плазмохімічні методи придатні для процесів, що вимагають великих витрат енергії.

### **1.3. Механізми фізико-хімічних процесів у тліючому розряді над поверхнею рідини**

Газовий розряд - це процес протікання струму через проміжок між електродами, який супроводжується зміною стану газу. Тліючий розряд - це самостійний розряд з холодним катодом, в якому утворення вільних електронів відбувається в результаті вторинної іон-електронної емісії [1, 2].

Нерівновноважна газорозрядна плазма пари води і повітря використовується для реалізації багатьох фізико-хімічних технологій. Вона має високу хімічну активність при відносно невисоких температурах, що зумовлює малу селективність хімічних реакцій у плазмі [3].

Взаємодія газового розряду з розчинами може здійснюватися суттєво різними способами: розряд між металевим електродом і поверхнею рідини або розряд між рідинними електродами.

Проходження струму розряду через електроліт змінює властивості границі розділу фаз системи «плазма – рідина», а плазма може утворитися в плазмоутворюючому газі, що містить пари розчинника .

Для цих систем характерними є наступні особливості:

- рекомбінація інжектованих із плазми зарядів з протилежно зарядженими іонами із розчину та зарядами, що поступають з газорозрядної зони;

- активаційні процеси в поверхневому шарі електроліту, які ініційовані іонами плазми, прискореними в області міжфазного стрибка потенціалу, при цьому на початкових стадіях процесу утворюються «сольватовані» електрони, радикали **ОН** та водню.

Ці механізми взаємодії плазми з водяними розчинами приводять до активування хімічних процесів у них. Значний інтерес складає запалювання сильнострумових розрядів при атмосферному тиску з рідинним електродом [3, 4].

Розряд між металевим електродом і рідинним катодом описано у працях [5, 6], а між металевим електродом і рідинним анодом у працях [5-7]. Використання подібних розрядів пов'язано з спектральним аналізом вмісту важких металів у рідинах [8] і модифікацією поверхні полімерних матеріалів [9]. Вплив струму, величини міжелектродної відстані, складу електроліту та його концентрації на параметри плазми розряду з рідинним електродом на основі розчинів **NaCl**, **KCl**, **LiCl**, **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** вже ретельно досліджено [10], але відсутні роботи де проводилися б дослідження параметрів розряду з рідким електродом на основі водного розчину **Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>**, що стримує розвиток технологій синтезу наноструктур на основі сполуки **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**.

Газовий розряд між металевим анодом та рідинним катодом відзначається простотою реалізації та керування, можливістю роботи при атмосферному тиску повітря та кімнатній температурі навколишнього середовища, дешевизною вихідних матеріалів, застосуванням у плазмохімії для синтезу та конверсії хімічних сполук в об'ємі розряду, а також на поверхні рідини, в екології для очистки води і повітря [11, 12], переробки відходів, у медицині, у сільському господарстві та харчовій промисловості для знезараження поверхонь внаслідок безконтактної дії, при обробці та модифікації поверхонь різного роду матеріалів [13, 14], для синтезу наночасток, у фізиці плазми та для спектроскопічного аналізу розчинів [15, 16]. Електричний розряд може служити джерелом короткоживучих частинок, таких як радикали гідроксилу - OH, атомарного кисню і водню [17].

Але проведені дослідження розрядів з рідинним катодом недостатні, щоб пояснити всю сукупність явищ, які відбуваються в позитивному стовпі, а також в приелектродних областях (утворення та взаємодія поверхні катода з позитивними іонами (**H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>**, **H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>**, **NO<sup>+</sup>**, **O<sup>+</sup>** і ін.) [18]. Вони є унікальними об'єктами для комплексного дослідження фізико-хімічних явищ, що відбуваються в них, з позицій плазмохімії, електрохімії, радіаційної хімії, фізики газового розряду і емісійної



електроніки. Звичайно властивості таких систем залежать не тільки від властивостей рідинного електрода, але й від газової фази. Наявність експериментальних даних про такі системи «плазма-рідинний електрод» на даний час обмежена.

Не повністю досліджено питання виходу електронів з поверхні рідинного катода. Залишається відкритим і питання про механізм збудження випромінювання плазми. Катодне падіння потенціалу для розряду з рідинним катодом на основі води при струмах в десятки міліампер змінювалося в діапазоні 750- 550 В, а при рідинному аноді складало 440 В [19]. При струмі тліючого розряду в декілька сотень міліампер, катодне падіння потенціалу складає  $\approx 400$  В, а анодне – біля 200 В, катодне падіння зі зменшенням кислотності розчину зростало з 400 до 700 В.

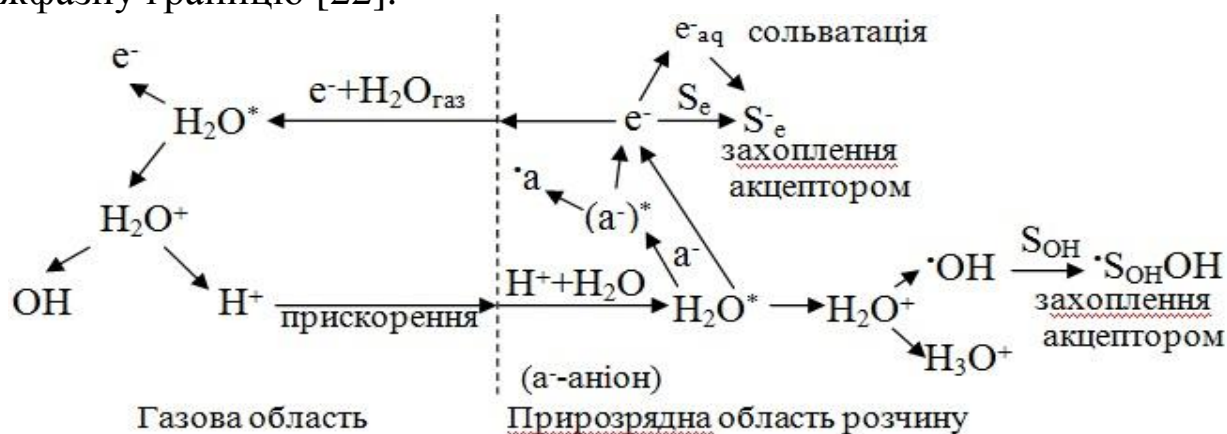
Запалювання тліючого розряду атмосферного тиску між металевим анодом і розчином електроліту (катодом) приводить до появи у спектрах випромінюванні розряду спектральних ліній, що належать продуктам перенесення компонентів розчину, зокрема атомам металу, розчини солей яких використовувалися як електролітні катоди. Нерівноважне випаровування, що ініціюється розрядом, приводить до попадання у зону плазми нелетких розчинених речовин. Перехід від нейтрального розчину до кислого є причиною збільшення швидкості випаровування нелеткої компоненти електролітичних електродів [20].

В електроліті при рівновазі немає вільних електронів, тому необхідною умовою підтримки розрядів такого типу є нерівноважний механізм генерації і перенесення електронів через границю «катод-плазма». Один з можливих механізмів перенесення зарядів є перенесення струму негативними іонами електроліту через міжфазну границю «рідкий катод – плазма» при випаровуванні розчину [21].

Вільні носії заряду, утворюються у катодному шарі, за рахунок ланцюгового розмноження заряджених частинок при ударній іонізації газу електронами, що прискорюються електричним полем. Електролітний катод обмежує можливості емісії електронів між вістрям металевого анода і поверхнею водного електроліту при атмосферному тиску [22].

На **рис.1.** наведено, систему зі зворотним зв'язком процесів іонізації в розчині і в катодній області газового розряду, яка з

боку розчину модулюється зміною потоку електронів через міжфазну границю [22].



**Рис.1.** Схема процесів в околі міжфазної границі «газовий розряд-електролітний катод» [22]. **Ошибка! Закладка не определена.**

У системі «плазма-водяний катод» шар, який емітує електрони розчину, нагрітий до температури кипіння розчинника, тому можливою є емісія «гідратованих» електронів. Присутність в розчині акцептора електронів – сполуки пероксиду водню ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) приводить до гасіння розряду, тобто при вищих струмах «гідратовані» електрони беруть участь у самопідтримці розряду. Механізм підтримки тліючого розряду з рідинним катодом включає дві основні стадії: внутрішня емісія (електрорадіоліз) компонентів розчину з утворенням електронів в прирозрядному об'ємі і їх подальша гідратація [23].

Проходження струму через межу розділу фаз передбачає наявність потоків заряджених частинок в обох напрямках, що впливає на склад плазми та особливості випромінювання тліючого розряду. Показано, що швидкість масопереносу змінюється в залежності від дози, яка витрачена на обробку розчину.

Автори праці [24] встановили, що кореляція між інтенсивностями випромінювання атомів лужних металів і швидкістю потоку випромінювання під дією іонного бомбардування виявила три області, що відповідають різним режимам нерівноважного випаровування: молекулярний механізм - перенесення тільки молекул розчину у газову фазу (в області малих струмів розряду); кластерний механізм

нерівноважного випаровування (в області великих струмів), і коли з молекулами розчинника в газову фазу переносяться молекули розчиненої речовини. В якості системи плазма - розчин використовували тліючий розряд атмосферного тиску з рідинним електролітним катодом (розчини  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  з концентраціями 0,01—0,1 моль/л.). Відстань анод – поверхня електроліту 1,5—2 мм, струм розряду 15-75 мА.

### 3.2. Літературні дані коливної та обертової температури молекул

Метою праці [25] було дослідження процесів та параметрів плазми тліючого розряду над поверхнею води, а також порівняння розрядів з водяним катодом і водяним анодом. Напруга запалювання добре узгоджувалась для рідинного катода і анода, а також зростала із ростом міжелектродної відстані для обох випадків. Обертова температура радикалів  $\text{OH}$  отримувалась методом Больцмана за інтенсивністю смуги випромінювання  $\text{OH(A-X)}$  з  $\lambda=308,9$  нм, а молекули азоту за допомогою моделювання смуги з максимумом при  $\lambda=337$  нм. У випадку водяного анода обертова температура радикалів гідроксилу була майже постійною в позитивному стовпі (2400-3400 К) і спадала на 30 % біля анода, а для молекул  $\text{N}_2$  знаходилась в діапазоні 1800-2200 К. У випадку водяного катода вона складала ~3200-3800 К для радикалів  $\text{OH}$  і ~2200-3000 К для молекул  $\text{N}_2$ .

Залежність обертової та коливної температури молекул азоту від струму розряду показала, що у випадку водяного анода зміна струму майже не впливає на температуру в прианодній ~(3500 К), та у прикатодній ~(3000 К) областях. Для водяного катода, коливна температура молекул  $\text{N}_2$  в прианодній області змінювалась в межах 3000-3500 К, а у прикатодній знаходиться в діапазоні 3700 - 4500 К.

Різниця обертової температури радикалів  $\text{OH(A-X)}$  та  $\text{N}_2(\text{C-V})$  у приелектродних областях пояснюється тим, що молекули  $\text{N}_2$  не є внутрішньою складовою плазми. Це твердження можна пояснити малими розмірами плазми в приелектродній області [26].

У праці [19] розряд досліджували в повітрі між мідним анодом і поверхнею електроліту (бідистильована вода). Струм

розряду змінювався в межах 10-40 мА, а напруга складала - 4 кВ. Відстань «голковий електрод-електроліт» - 3 мм. Об'єм електроліту в комірці складав 80 мл. При часах дії розряду до 10 с найбільшу концентрацію мав гідроксильний радикал та електрони, а із збільшенням часу починала переважати концентрація радикалів  $\text{HO}_2$ .

У праці [27] температура газу в зоні розряду з електролітичним катодом була знайдена на основі розподілу інтенсивності в обертовій структурі смуги молекулярного азоту  $\text{C}_3\Pi_u \rightarrow \text{V}^3\Pi_g$ . При зміні умов збудження розряду температура газу лишається майже постійною - 1600 К.

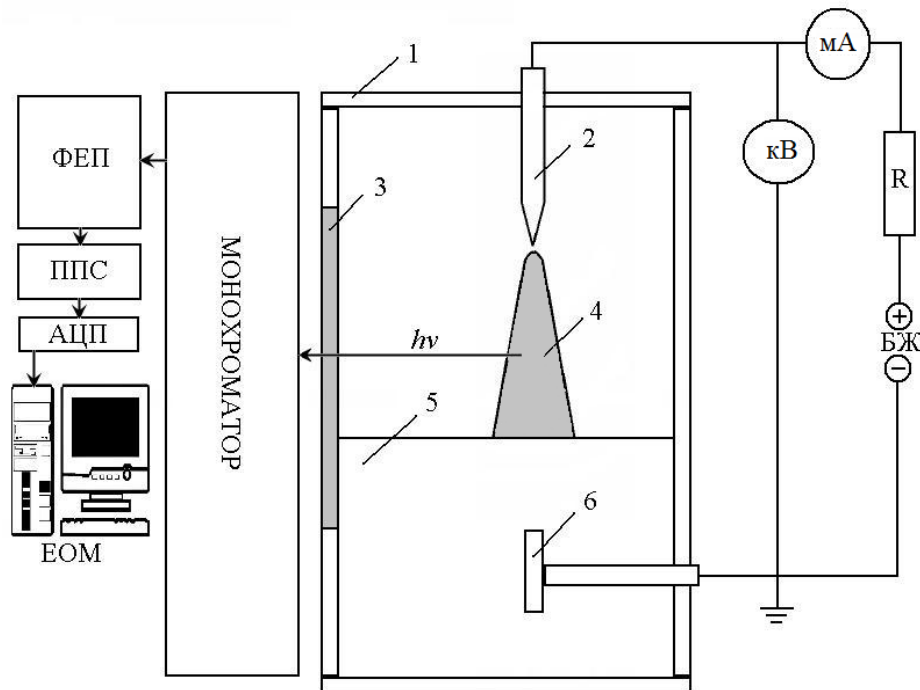
У праці [28] було запропоновано методику визначення температур  $T_{\text{кол}}$ ,  $T_{\text{об}}$  у розряді атмосферного тиску використовуючи моделювання випромінювання смуг  $\text{OH}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2^+$ . Отримано параметри тліючого розряду з рідким катодом на основі дистильованої води та мідним анодом. Температура електронів була визначена за випромінюванням атомів міді і водню та складала  $T_e(\text{H})=0,37$  еВ та  $T_e(\text{Cu})=0,62$  еВ при струмі розряду 200 мА. Випромінювання смуг радикалу  $\text{OH}(\text{A-X})$  вказує, що коливна температура складає близько 0,33 еВ. Випромінювання молекул  $\text{N}_2$  та іонів  $\text{N}_2^+$  відповідало коливній температурі 0,34 еВ.

У праці [26] обертова температура біля анода складала 0,53 еВ, біля катода 0,7 еВ, а в позитивному стовпі - 0,5 еВ. Радикали гідроксилу є внутрішніми компонентами плазми, хоча тліючий розряд атмосферного тиску з рідинним електродом запалюється практично у насиченій парі води, що мало залежить від від зовнішнього газу. Електронне збудження молекули  $\text{H}_2\text{O}$  може приводити до утворення радикалів  $\text{OH}$  з енергією, яка залежить від енергії електронів, тобто радикали  $\text{OH}$  генеруються в тліючому розряді, а не утворюються катодним розпиленням [26]. У праці [29] при струмі розряду  $I=80$  мА, та міжелектродній відстані в системі «анод-електроліт» - 3 мм на основі випромінювання другої позитивної системи смуг молекул азоту визначено параметри плазми  $T_{\text{об}} \approx 0,3$  еВ,  $T_{\text{кол}} \approx 0,28$  еВ в центрі плазми, біля анода  $T_{\text{об}} \approx 0,08-0,18$  еВ,  $T_{\text{кол}} \approx 2000-3200$  еВ, біля катода  $T_{\text{об}} \approx 0,16-0,18$  еВ і коливна -  $T_{\text{кол}} \approx 0,2-0,3$  еВ. Обертова температура визначалась на основі смуги випромінювання радикалу  $\text{OH}$  ( $\lambda=306$  нм) та складала  $T_{\text{об}} \approx 0,08$  еВ.

#### 4. Техніка та методика дослідження тліючого розряду з рідинним катодом

Тліючий розряд з рідинним електродом запалювався у кюветі, виготовленій із оргскла, одним електродом служила голка з міді, а другим – поверхня дистильованої води, або розчину солі металу. Дослідження проводилось при відстанях між металевим електродом і поверхнею води/розчину 1-8 мм. Для живлення розряду був використаний високовольтний випрямляч ( $U = 1 - 25$  кВ;  $I = 1-40$  мА). Випромінювання розряду аналізувалось за допомогою монохроматора МДР-2 (1200 штр./мм), фотопомножувача ФЕУ-106, підсилювача У5-9 та системи для автоматичної реєстрації спектрів на базі аналогово-цифрового перетворювача і ЕОМ Pentium-2.

Схема експериментальної установки представлена на рис.2. Реєстрація спектрів тліючого розряду проводилася в спектральному діапазоні  $\Delta\lambda=200-700$  нм, а їх ототожнення - за допомогою довідника [30].



**Рис.2.** Схема експериментальної установки для дослідження тліючого розряду з рідинним електродом: 1 – кювета із оргскла; 2 – металевий електрод (голка); 3 – кварцове вікно, 4 – плазма розряду; 5 – поверхня води; 6 – рідинний катод.

#### 4.1. Визначення електронної, коливної та обертової температури молекул

Співвідношення між кількістю частинок у певному енергетичному стані та інтенсивністю спектральної лінії наступне [31]:

$$N_m = \lambda_{mi} I_{mi} / A_{mi}. \quad (1)$$

де  $N$  – кількість частинок у певному енергетичному стані,  $I$  – інтенсивність випромінювання,  $A$  – імовірність переходу,  $\lambda$  – довжина хвилі. При цьому треба враховувати всі переходи  $m \rightarrow i$  із даного верхнього енергетичного рівня.

Заселеності електронно-коливно-обертових рівнів підлягають розподілу Больцмана, згідно якого:

$$N_1 g_2 / N_2 g_1 = \exp(E_2 - E_1) / kT. \quad (2)$$

Для переходів в межах однакових електронних та коливних станів можемо розглядати співвідношення заселеностей обертових рівнів, а для переходів в межах однакових електронних станів - співвідношення експериментальних даних можемо одержати значення інтенсивності та частоти випромінювання. Для значення імовірності переходів відомий вираз [32]:

$$A_{ik} = 64\pi^4 \nu^3 |P_{ik}|^2 / (3hc^3), \quad (3)$$

де  $P_{ik}$  - дипольний момент окремого переходу  $i-k$ .

З точки зору квантової механіки дипольний момент переходу являє собою амплітуду матричного елемента дипольного моменту взятого по хвильовим функціям початкового і кінцевого стану:

$$P_{ik} = \int \psi_i(x) P(x) \psi_k(x) dx, \quad (4)$$

де  $x$  - сукупність координат від яких залежить хвильова функція і дипольний момент. Виразивши хвильову функцію в залежності від обертового ( $\nu$ ) та коливного ( $J$ ) квантових чисел, дипольний момент можемо виразити у вигляді:

$$|P_{ik}|^2 = |P|^2 q_{v',v''} S_{J',J''}, \quad (5)$$

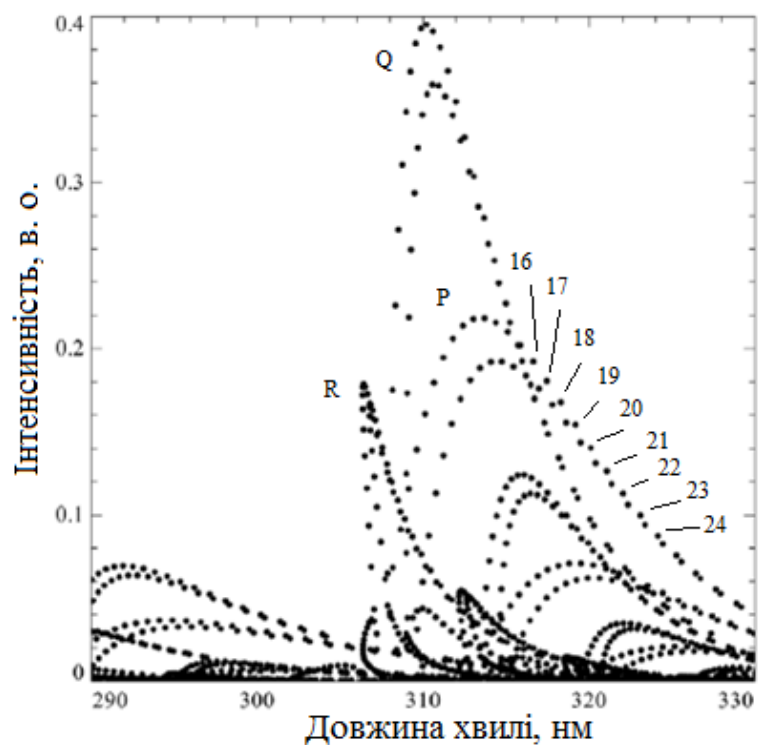
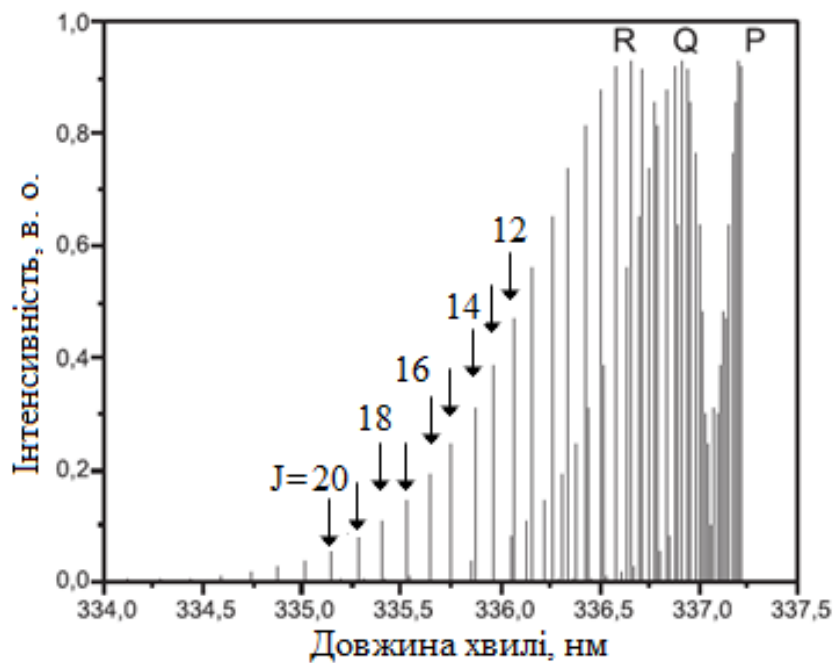
де  $P$  – усереднене значення дипольного моменту для даних електронних станів,  $q_{v',v''}$  – фактор Франка-Кондона,  $S_{J',J''}$  – фактор Хенля-Лондона. Для електронно-коливних переходів фактор Франка-Кондона розраховано для багатьох молекул і його значення можна знайти у довіднику [33]. Численні експериментальні та теоретичні роботи в даному напрямку вказують на можливість використання спрощених методів визначення обертової температури, яка при атмосферному тиску відповідає температурі газу. Так для обертової структури  $R$  – гілки електронно-коливного  $2^+$  переходу молекули азоту 337,13 нм можна виділити область де незначний вплив інших віток та  $J$  досягає значень  $\gg 1$ . У таких умовах з експериментальних даних можна знайти значення інтенсивностей для відповідних довжин хвиль [34], а імовірність обертового переходу ( $S_{J',J''}$ ) в межах електронних станів  $\Pi$ - $\Pi$  пропорційна до значень  $J$  [31]. Внаслідок того, що обертові переходи добре проявляються, вплив фону незначний, використовуючи обертову  $R$  гілку електронно-коливного переходу 337,13 нм  $C^3\Pi_u(v=0) \rightarrow B^3\Pi_g(v=0)$   $N_2$  можемо розрахувати обертову температуру молекул азоту.

Таким чином, формули для визначення логарифма заселеності нормованого на статвагу та енергії обертових станів наступні:  $\ln(N_o/g_o) = \ln(I\lambda^4/(J(2J+1)))$ ,  $E_o \approx B_e J(J+1)$ , де  $B_e$  – обертова стала для заданого електронного стану. У розрахунках використані значення  $J=14-17$ ,  $B_e=1,825 \text{ см}^{-1}$  [34].

Для визначення обертової температури радикалів гідроксилу аналогічно використано розподіл заселеностей обертових станів для  $J=14-17$  згідно  $R$  гілки коливного переходу  $(0-0) A^2\Sigma^+ - X^2\Pi; OH$  (див. рис.3) [35]. Для значень  $J \gg 1$  фактор Хенля-Лондона для переходів в межах електронних станів  $\Sigma$ - $\Pi$  пропорційний до значень  $J/2$  [31]. Формула для визначення логарифма заселеності нормованого на статвагу та обертова стала наступні:  $\ln(N_o/g_o) = \ln(2I\lambda^4/(J(2J+1)))$ ,  $B_e=17,35 \text{ см}^{-1}$  [35].

Беручи інтеграл по інтенсивності коливного переходу та табличні значення факторів Франка-Кондона ( $q_{v',v''}$ ) знаходимо заселеність коливного рівня:

$$\ln(N_k/g_k) = \ln(I\lambda^4/q_{v',v''}). \quad (6)$$



а

б

**Рис.3.** Обертова структура електронно-коливного переходу  $C^3\Pi_u(v=0) \rightarrow B^3\Pi_g(v=0)$   $N_2$  (а) та  $A^2\Sigma^+(v=0) \rightarrow X^2\Pi_i(v=0)$   $OH$  (б) [Ошибка! Закладка не определена.].

Статвага коливного стану рівна 1, а енергія такого стану визначається згідно формули:



$$E_k = w_e(v+1/2) - x_e w_e (v+1/2)^2, \quad (7)$$

де  $w_e$  – енергія коливального кванта,  $x_e w_e$  – постійна ангармонізма. Для стану  $C^3\Pi_u$  молекули  $N_2$   $w_e = 2047 \text{ см}^{-1}$ ,  $x_e w_e = 28,4 \text{ см}^{-1}$ , а для стану  $A^2\Sigma^+$  радикалу  $OH$ :  $w_e = 3184 \text{ см}^{-1}$ ,  $x_e w_e = 97,8 \text{ см}^{-1}$ . Фактори Франка-Кондона для коливних переходів  $v' \rightarrow v''$  між електронними станами  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$  молекули  $N_2$ . та між електронними станами  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ;  $OH$  наведені в праці [33]. Фактори Франка-Кондона приведені в таблицях 1 та 2.

Таблиця 1.

Фактори Франка-Кондона для коливних переходів  $v' \rightarrow v''$  між електронними станами  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g N_2$  [35].

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5
0	$4,55 \times 10^{-1}$	$3,31 \times 10^{-1}$	$1,45 \times 10^{-1}$	$4,94 \times 10^{-2}$	$1,45 \times 10^{-2}$	$3,87 \times 10^{-3}$
1	$3,88 \times 10^{-1}$	$2,29 \times 10^{-2}$	$2,12 \times 10^{-1}$	$2,02 \times 10^{-1}$	$1,09 \times 10^{-1}$	$4,43 \times 10^{-2}$
2	$1,34 \times 10^{-1}$	$3,35 \times 10^{-1}$	$2,30 \times 10^{-1}$	$6,91 \times 10^{-2}$	$1,69 \times 10^{-1}$	$1,41 \times 10^{-1}$
3	$2,16 \times 10^{-2}$	$2,52 \times 10^{-1}$	$2,04 \times 10^{-1}$	$8,81 \times 10^{-2}$	$6,56 \times 10^{-3}$	$1,02 \times 10^{-1}$
4	$1,16 \times 10^{-3}$	$5,66 \times 10^{-2}$	$3,26 \times 10^{-1}$	$1,13 \times 10^{-1}$	$1,16 \times 10^{-1}$	$2,45 \times 10^{-3}$

Таблиця 2.

Фактори Франка-Кондона для коливних переходів  $v' \rightarrow v''$  між електронними станами  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ;  $OH$  [35].

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4
0	$9,07 \times 10^{-1}$	$8,93 \times 10^{-1}$	$3,57 \times 10^{-3}$		
1	$8,59 \times 10^{-2}$	$7,13 \times 10^{-2}$	$1,86 \times 10^{-1}$	$1,31 \times 10^{-2}$	
2	$6,49 \times 10^{-3}$	$1,70 \times 10^{-1}$	$5,06 \times 10^{-1}$	$2,77 \times 10^{-1}$	$2,98 \times 10^{-2}$
3		$2,31 \times 10^{-2}$	$2,40 \times 10^{-1}$	$3,01 \times 10^{-1}$	$3,36 \times 10^{-1}$
4		$2,79 \times 10^{-3}$	$5,12 \times 10^{-2}$	$2,82 \times 10^{-1}$	

## 5. Результати досліджень (приклад)

### Параметри тліючого розряду атмосферного тиску над поверхнею дистильованої води та розчину $Al_2(SO_4)_3$

Електронна температура плазми тліючого розряду над поверхнею електроліту була розрахована на основі відношення інтенсивності спектральних ліній водню  $H_\alpha$  і  $H_\beta$  від величини струму.

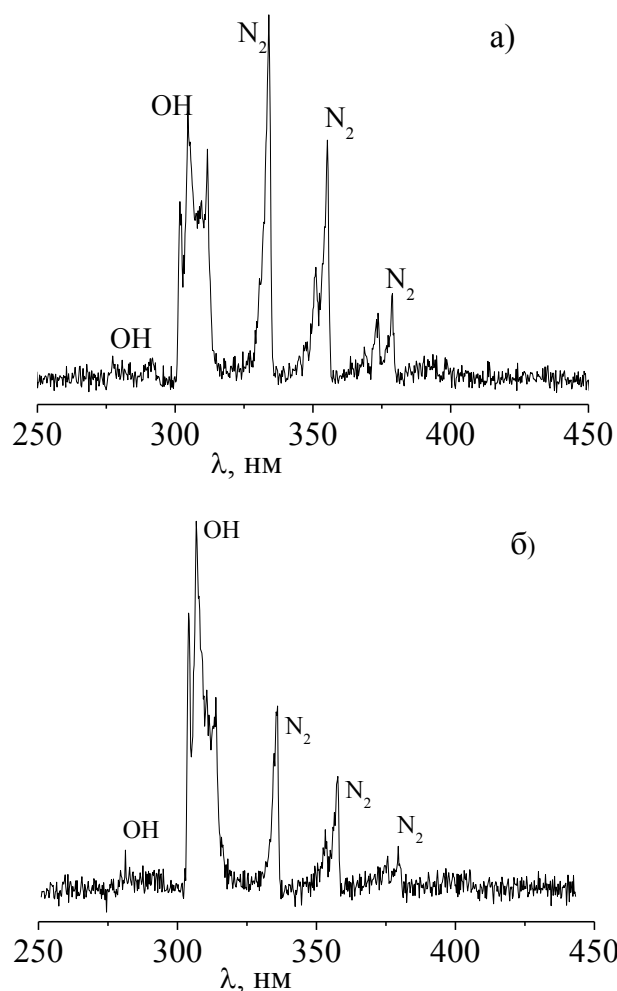
Досліджувались спектри випромінювання тліючого розряду з рідинним катодом над поверхнею дистильованої води та водних розчинів сірчанокислого алюмінію (1-10%) при  $d=8$  мм та рівня води над зануреним електродом  $h=2$  мм. при струмах розряду 12 мА та 32 мА. Отримані дані наведені на **рис. 4-6**, відповідно.

Найбільш інтенсивна смуга радикала **ОН** знаходиться в області довжин хвиль 303-316 нм, але з збільшенням струму розряду максимум інтенсивності випромінювання у смузі зміщувався у сторону менших довжин хвиль. Така поведінка випромінювання в цьому спектральному діапазоні, імовірно, пов'язана із збільшенням густини пари води при більших струмах розряду, аналогічно тому, що спостерігалось у тліючому розряді на суміші **He – H<sub>2</sub>O** при підвищеній густині пари води ( $\sim 2$  кПа) [36] як і в бар'єрному розряді в крапельно-повітряному середовищі [37]. В цих випадках випромінювання плазми в спектральному діапазоні 303 – 316 нм може бути інтерпретовано як випромінювання малих кластерів на основі гідроксильної групи (**ОН<sub>n</sub><sup>\*</sup>**, де  $n \geq 2$ ). Додатковим підтвердженням кластерного механізму випромінювання плазми пари води служило спостереження малоінтенсивної широкої безструктурної смуги випромінювання у видимій області довжин хвиль [38].

Для молекули азоту випромінювання другої позитивної системи представлено, в основному, трьома інтенсивними смугами. Крім найінтенсивнішої, з максимумом при довжині хвилі 337,1 нм **N<sub>2</sub>(0;0)**, також спостерігались менш інтенсивні смуги з максимумами при  $\lambda=357,7$  нм (0;1), 375,5 нм (1;3), 380,5 нм (0;2).

З **рис.4** випливає, що при збільшенні струму тліючого розряду інтенсивність смуги **ОН** зростає, а смуги молекули **N<sub>2</sub>** - зменшується. Детальніше аналізуючи зміну інтенсивності смуги

**ОН** від сили струму в тліючому розряді бачимо, що його характер змінюється при струмі 26 мА, після чого починає зростати швидше. Проте із збільшенням струму до 19 мА інтенсивність випромінювання молекул азоту різко зменшувалась, після чого змінювалась мало.

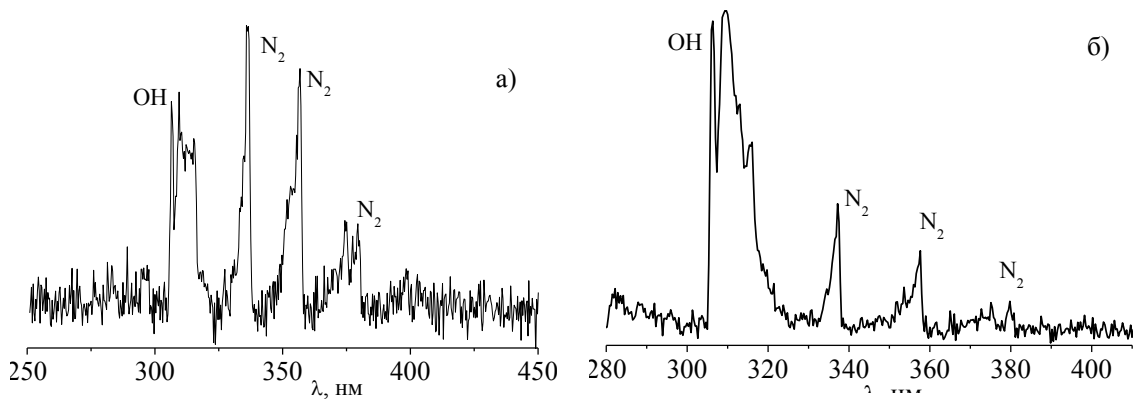


**Рис.4.** Інтегральні спектри випромінювання тліючого розряду над поверхнею дистильованої води при різних значеннях струму а) 12 мА, б) 32 мА.

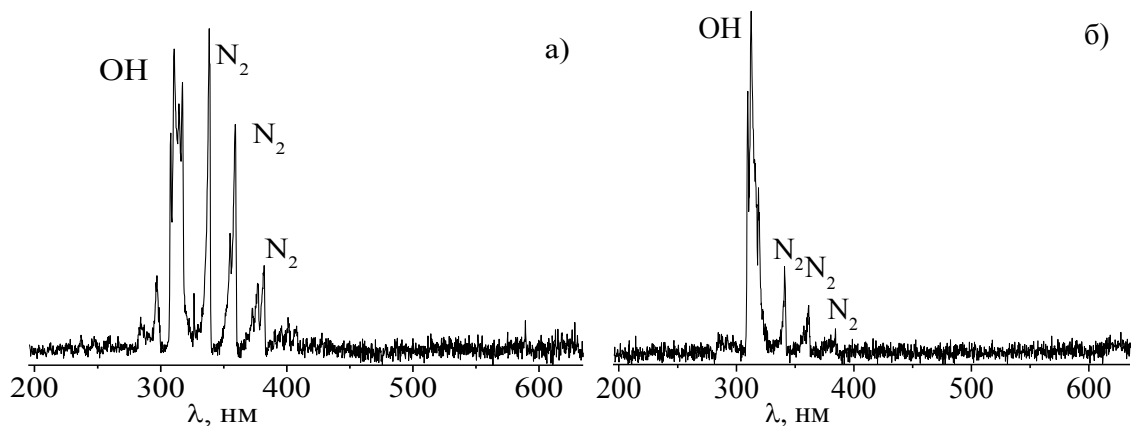
Імовірно, що у розрядній плазмі відбуваються фізико-хімічні процеси, які приводять до гасіння випромінювання молекул азоту. Збудження молекули  $N_2$  може передаватися до молекул з меншими енергіями дисоціації, а також можливим є розпад даної молекули з утворенням радикалів **НО**. При струмі  $I > 24$  мА інтенсивність випромінювання радикала **НО** різко зростала. Подібний характер зміни випромінювання радикала **ОН** та атома **H<sub>α</sub>** вказує на те, що атоми водню утворюються внаслідок розпаду

радикалів **ОН**, або при одному і тому самому процесі – взаємодії плазми з поверхнею води, руйнування якої може призвести до утворення атома водню і радикалу **ОН**. Це пояснюється розпорощенням та випаровуванням води з катодної плями.

З **рис.4-7.** випливає, що у спектрах домінує друга позитивна система смуг молекули азоту з максимумом на переході молекули  $\text{N}_2$  337,1 нм ( ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$ )(0;0) та спостерігається випромінювання радикалу **ОН** з максимумом при 306,4 нм ( ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$ )(0;0). З меншою інтенсивністю спостерігалось випромінювання смуг радикала **НО** з максимумом на переході  $\lambda=247,8$  нм  $\text{NO } {}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$  (0;2). У спектрах також було зафіксовано випромінювання атома водню з  $\lambda=486,1$  нм  $\text{H}_\beta$  та 656,3 нм  $\text{H}_\alpha$ .



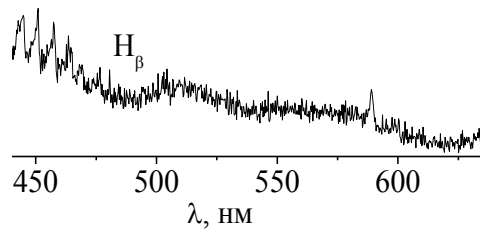
**Рис.5.** Інтегральні спектри випромінювання тліючого розряду з катодом на основі 1 % розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ; при струмах а) 12 мА, б) 32 мА.



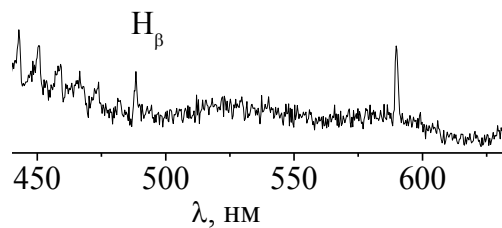
**Рис.6.** Інтегральні спектри тліючого розряду з катодом на основі 10 % розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ; при струмах а) 12 мА, б) 32 мА.

Основні відмінності між спектрами випромінювання розряду з катодом на основі дистильованої води та водного розчину сірчаноокислого алюмінію проявлялись у спектральній області 250-400 нм. Інтенсивність випромінювання молекули азоту із ростом концентрації розчину зменшувалась, а інтенсивність випромінювання радмкала **NO** зростала.

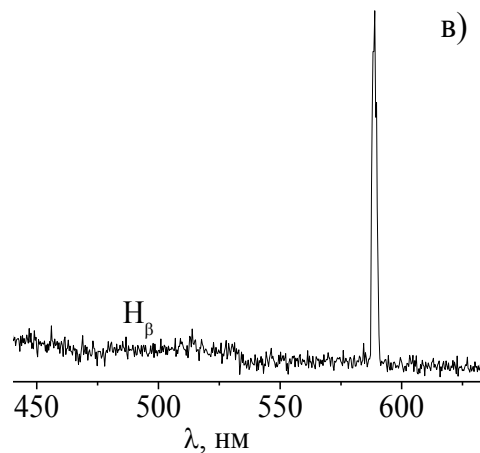
а)



б)

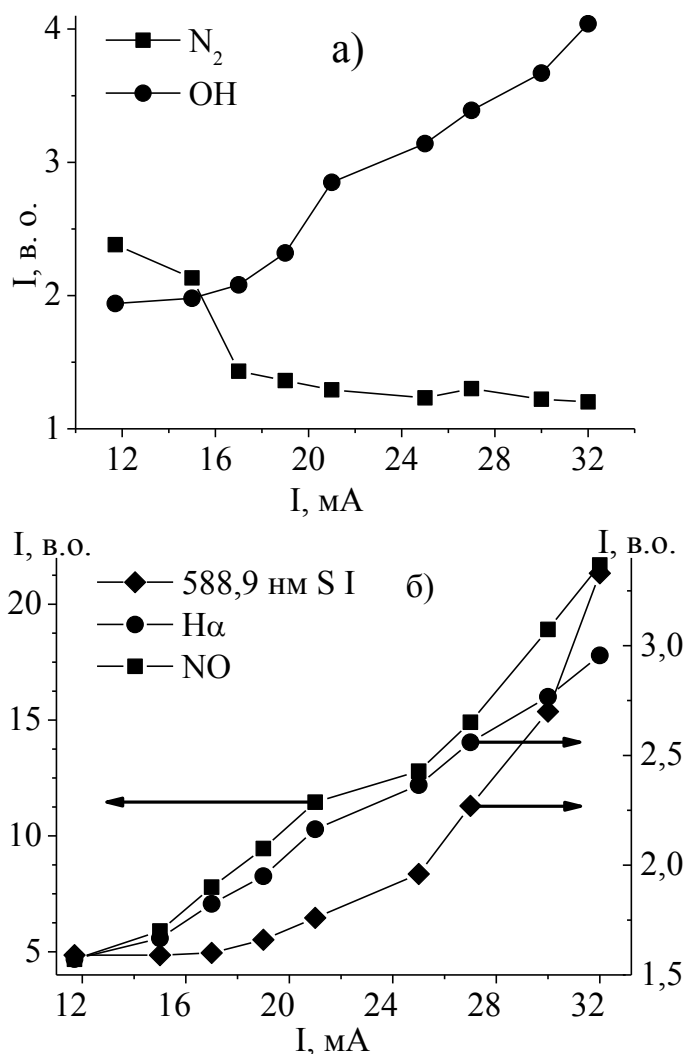


в)



**Рис.7.** Інтегральні спектри випромінювання тліючого розряду при струмі розряду 32 мА: а) катод - дистильована вода, б) катод - 1 % розчин  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , в) катод - 10 % розчин  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Спектральні лінії 327,4 нм **Cu I**, **H $\beta$**  та смуга **NO** проявились тим інтенсивніше, чим більший час горіння тліючого розряду та концентрація розчину. При струмі розряду 12 мА добре видно зміну співвідношення інтенсивності між смугами **OH** та **N $_2$** .



**Рис.8.** Залежність інтенсивності випромінювання розряду від сили струму: а) **OH** 306,4 нм ( $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi$ )(0;0) та **N $_2$**  337,1 нм ( $^3\Pi \rightarrow ^3\Pi$ )(0;0), б) **NO** 247,8 нм ( $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi$ )(0;2), **H $\alpha$**  656,2 нм, 588,9 нм **SI**.

Як впливає з **рис.8**, інтенсивність випромінювання атома сірки 588,9 нм **SI** зростає при збільшенні концентрації розчину та збільшенні величини струму тліючого розряду. Для

дистильованої води при подібній довжині хвилі спостерігалось випромінювання га переходах іонів міді.

Із збільшенням струму тліючого розряду інтенсивність смуги **ОН** зростала, а молекули азоту зменшувалась (**рис.8**). Детальніше аналізуючи зміну інтенсивності смуги **ОН** від сили струму в розряді бачимо, що її характер змінюється при струмі 19-21 мА (у той час коли у випадку дистильованої води змінювався при  $I=26$  мА, після чого починала зростати швидше. При малих струмах розряду інтенсивність випромінювання молекул азоту переважала інтенсивність випромінювання **ОН**. При збільшенні струму до 15 мА інтенсивність випромінювання молекул азоту різко спадала, після чого змінювалась мало. Як впливає з **рис.8**., при струмах  $I > 24$  мА інтенсивність випромінювання радикала **NO** різко зростала. Подібний характер зміни випромінювання **ОН**, **NO** та  $H_{\alpha}$  вказує на те, що атоми водню утворюються внаслідок розпаду **ОН**, або при одному і тому самому процесі – взаємодії плазми з поверхнею води, руйнування якої може призвести до утворення атома водню і радикала **ОН**. Молекули **NO** в плазмі розчину утворюються ефективніше, ніж у плазмі дистильованої води. Інтенсивність **NO** та спектральної лінії  $\lambda=588,9$  нм **SI** після 25 мА починала зростати набагато швидше ніж смуги **ОН** і спектральної лінії  $H_{\alpha}$ , що можна пояснити специфікою хімічних реакцій, які проходять на поверхні і всередині розчину.

Константи для обчислень представлені у **таблиці 1**.

Як впливає з **рис.9**., найвище значення електронної температури плазми розряду для катоду на основі дистильованої води та одновідсоткового водного розчину сірчанокислового алюмінію  $Al_2(SO_4)_3$  досягалося при струмі розряду 12 мА. Судячи з **рис.9**. видно, що температура електронів за характером зміни від струму розряду для 10 % розчину  $Al_2(SO_4)_3$  веде себе протилежно до поведінки відповідної залежності при використанні дистильованої води. Температура електронів була подібною для трьох досліджуваних рідин лише в діапазоні струму розряду 20-24 мА, де значення  $T_e$  складало (0,21-0,22) еВ. Для дистильованої води температура електронів має подібний характер зміни, як у випадку діаметра катодної плями.

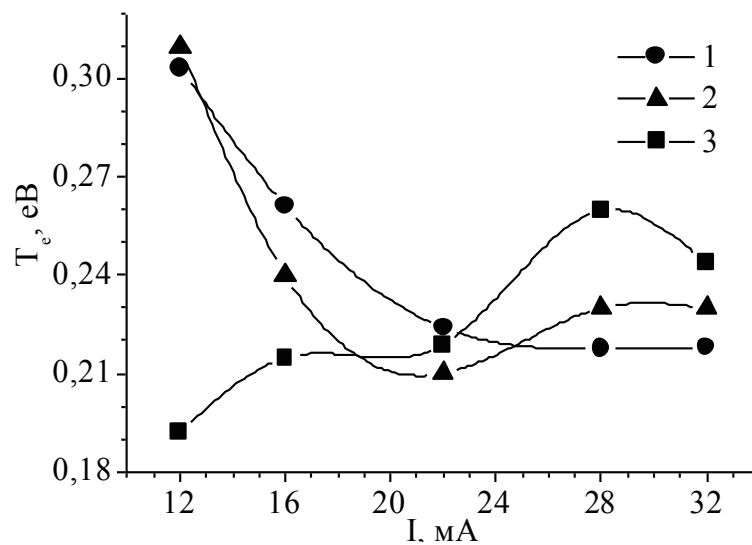
З **рис.10**. впливає, що коливна температура плазми розряду визначена за інтенсивністю смуг  $N_2$  для катоду на основі

дистильованої води зростає (0,15-0,33) eВ із ростом струму розряду, для 1 % розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  на проміжку (12-22) мА спадає, приймаючи значення (0,27-0,17) eВ, а далі при (22-32) мА спостерігається незначний ріст. У випадку 10 % розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  коливна температура знаходилась у межах 0,2-0,3 eВ.

**Таблиця 1.**

Атомні константи необхідні для визначення температури електронів

$\lambda$ , нм	Перехід	$g$	$A_1, 10^7 \text{с}^{-1}$	$k_\lambda$	$E_B, \text{eВ}$
486,1	$2p \ ^2P_{3/2}^0 - 4d$ $^2D_{5/2}$	6	2,0625	77,9	12,7485
656,3	$2p \ ^2P_{3/2}^0 - 3d$ $^2D_{5/2}$	6	6,4651	7	12,0875

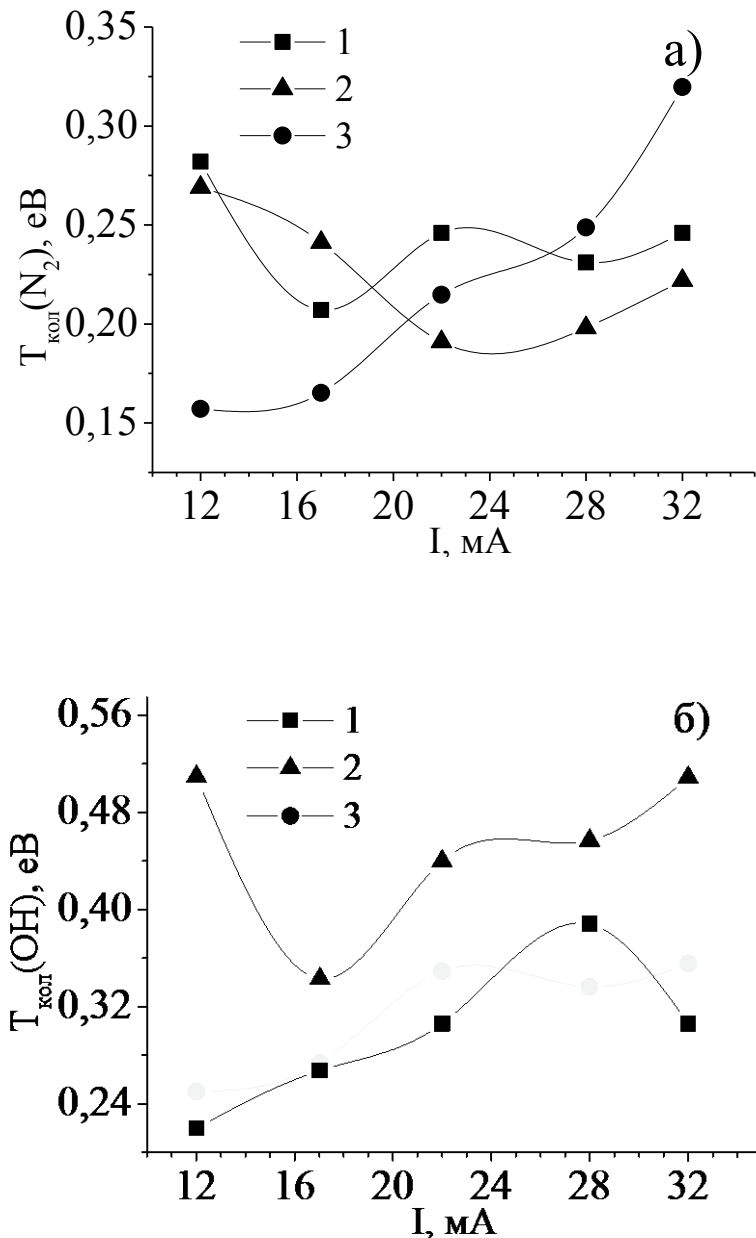


**Рис.9.** Залежність температури електронів від струму в тліючому розряді над поверхнею: 1- дистильованої води, 2- 1% розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , 3- 10% розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

З аналізу **рис.10.** можна судити про те, що коливна температура визначена на основі смуг **ОН** була дещо вищою, ніж на основі смуг молекули азоту. Звідси випливає, що радикали **ОН** знаходяться в більш гарячій ділянці розряду ніж молекули азоту.

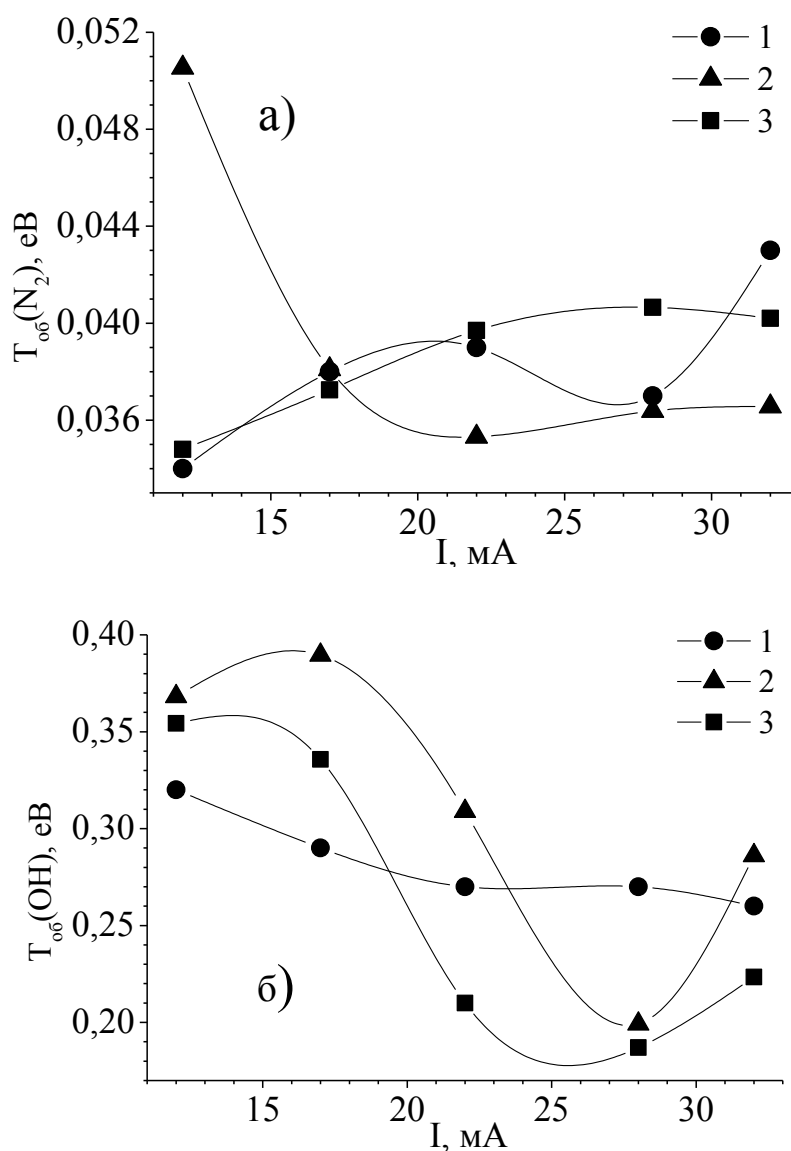


Коливна температура плазми розряду для катоду на основі дистильованої води та 10 % розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  на проміжку (12-32) мА зростала, приймаючи значення до 0,4 еВ. Коливна температура плазми розряду для катоду на основі 1 % розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  має дещо специфічну поведінку: після різкого спаду (0,5-0,34) еВ спостерігався повторний ріст до 0,5 еВ. Можливо, радикали  $\text{OH}$  утворюються з молекул води електронним ударом та наступним заселенням рівня  $A^2\Sigma$ .



**Рис.10.** Залежність коливної температури від струму, визначеної на основі смуг: а)  $\text{N}_2$ , б)  $\text{OH}$ , у тліючому розряді над поверхнею: 1- дистильованої води, 2- 1% розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , 3- 10% розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

На **рис.11.** представлена обертова температура визначена на основі смуг  $N_2$ . Вона знаходилась в межах 0,034-0,05 еВ, а на основі смуг  $OH$  (0,18-0,38) еВ. З аналізу даних можна судити про те, що коливна температура визначена на основі смуг  $OH$  є дещо вищою, ніж на основі смуг  $N_2$ . З цього випливає, що радикали  $OH$  знаходяться в більш гарячій ділянці розряду ніж молекули азоту.



**Рис.11.** Залежність обертової температури від струму визначеної на основі смуг: а)  $N_2$ , б)  $OH$  у тліючому розряді над поверхнею: 1- дистильованої води, 2- 1% розчину  $Al_2(SO_4)_3$ , 3- 10% розчину  $Al_2(SO_4)_3$ .

## 6. Порядок виконання роботи:

- 6.1. Зібрати схему експериментальної установки зображеної на **рис.2**.
- 6.2. Зареєструвати спектр випромінювання плазми із середини розрядного проміжку тліючого розряду над поверхнею дистильованої води, 1% розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  та 10% розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . при віддалі між анодом і поверхнею рідинного катода – 8 мм.
- 6.3. Дослідити залежність інтенсивності випромінювання розряду від сили струму: а) **OH** 306,4 нм ( $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi(0;0)$ ) та  $\text{N}_2$  337,1 нм ( $^3\Pi \rightarrow ^3\Pi(0;0)$ ), б) **NO** 247,8 нм ( $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi(0;2)$ ),  $\text{H}_\alpha$  656,2 нм, 588,9 нм **SI**.
- 6.4. Використовуючи методику розрахунків, описану у п.4, розрахувати:
  - 6.4.1. Залежність температури електронів від струму в тліючому розряді над поверхнею: 1- дистильованої води, 2- 1% розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , 3- 10% розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .
  - 6.4.2. Залежність коливної температури від струму, визначеної на основі смуг: а)  $\text{N}_2$ , б) **OH**, у тліючому розряді над поверхнею: 1- дистильованої води, 2- 1% розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , 3- 10% розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .
  - 6.4.3. Залежність обертової температури від струму визначеної на основі смуги: а)  $\text{N}_2$ , б) **OH** у тліючому розряді над поверхнею: 1- дистильованої води, 2- 1% розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , 3- 10% розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .
- 6.5. Порівняти значення коливної та обертової температури.
- 6.6. Зробити висновки.

## 7. Контрольні запитання

1. Що Ви розумієте під терміном «тліючий розряд» ?
2. Чому перспективним є дослідження тліючого розряду над поверхнею електроліту ?
3. Яким чином можна забезпечити надвисокі температури в реакційній зоні ?
4. До чого приводить запалювання тліючого розряду атмосферного тиску між металевим анодом і розчином електроліту (катодом)?
5. Що Ви розумієте під терміном «гідратовані електрони» ?

6. Що передбачає проходження струму через межу розділу фаз ?
7. Якими є коливна і обертова структура електронних спектрів двоатомних молекул?
8. Як відносяться між собою електронна, коливна та обертова температури молекул ?
9. Опишіть утворення вільних носіїв заряду у катодному шарі.
10. Якими способами може здійснюватися взаємодія газового розряду з розчинами ?

### Список використаних джерел

1. Райзер Ю.П. Физика газового разряда / Ю.П. Райзер – М.: Наука. – 1987. –113-157 с.
2. Князев Б.А. Низкотемпературная плазма и газовый разряд / Б.А. Князев –Новосибирск: Наука. – 2000. – 164 с.
3. Гайсин А.Ф. Струйный многоканальный разряд с электролитическими электродами в процессах обработки твердых тел. /Гайсин А.Ф., Абдуллин И.Ш., Гайсин Ф.М. // – Казань: Изд-во Каз. гос. техн. ун-та. –2006. – 446 с.
4. Гайсин М.Ф., Сон Э.Е. Электрофизические процессы в разрядах с твердыми и жидкими электродами. / Гайсин М.Ф., Сон Э.Е. // Свердловск: Изд. Урал ун-та. –1989. – 432с.
5. Lu X. Atmospheric pressure glow discharge in air using a water electrode / Lu X., Laroussi M. // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2005. – 33. – P. 272–275.
6. Gaisin A.F., Son E.E. Vapor–air discharges between electrolytic cathode and metal anode at atmospheric pressure / Gaisin A.F., Son E.E. // High Temp. – 2005. – 43. – P. 1–7.
7. Gaisin A.F. A vapor-air discharge between electrolytic anode and metal cathode at atmospheric pressure / Gaisin A.F. // High Temp. – 2005. – 43.– P. 680–687.
8. Mezei P. Charge Densities in the Electrolyte Cathode Atmospheric Glow Discharges / Mezei P., Cserfalvi T. // Eur. Phys. J. Appl. Phys. – 2007. – V. 40. P. 89-94
9. Surface Oxidation of Polyethylene Using an Atmospheric Pressure Glow Discharge with Liquid Electrolyte Cathode / [Choi H.S., Shikova T.G., Titov V.A. Rybkin V.V.]. – J. of Colloid and Interface Science. – 2006. – V. 300, № 2. – P. 640-647.
10. Воробьёв Е.А. Изменение реологических и диэлектрических свойств раствора LiCl под действием тлеющего разряда / Воробьёв Е.А., Хлюстова А.В. // V Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных

- систем». 16-19 ноября 2010.: тезисы докладов. Иваново, Россия. – 2010. – 61 с.
11. Malik M. Water purification by electrical discharges / Malik M., Gaffar A., Malik S. // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2001. – №10. – P.82-91.
  12. Воронкин А.С. О возможности применения механизмов высокоэнергетических взаимодействий с водой в технологиях ее обеззараживания / А.С. Воронкин, П.И. Голубничий, Ю.М. Крутов // II Всеукраїнської наук. конф «Вода джерело життя на Землі». 25-26 січня 2008.: збірник статей. Луганськ, Україна 2008.- С. 36-39.
  13. Fabrication of monodomain alumina pore arrays with an interpore distance smaller than the lattice constant of the imprint stamp / [Choi J., Nielsch K., Reiche M. et al.] – *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2003. – V. 21, № 2. – P. 763–766.
  14. Орлов А.М. Стартовые режимы возбуждения плазмы в проводящих водных растворах / Орлов А.М., Явтушенко И.О., Журавлева А.В. / *Журнал технической физики.* – 2010. Т. 80, Вып. 2. – С. 60-65.
  15. Chen Q. Reductants in Gold Nanoparticle Synthesis Using Gas–Liquid Interfacial Discharge Plasmas / Chen Q., Kaneko T., Hatakeyama R. // *Applied Physics Express.* – 2012. – V. 5. – 086201(3p).
  16. *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids* /Ed. by Parvulescu V., Magureanu M., Lukes P. – Weinheim: Wiley, 2012. – 422 p.
  17. Low pressure water vapour discharge as a light source: I. Spectroscopic characteristics and efficiency / [Artamonova E., Artamonova T., Beliaeva A., et al.]. – *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2008. – V. 41. – 155206 (8p).
  18. Чумадова Е.С., Шикова Т.Г., Рыбкин В.В., Титов В.А. Образование и гибель активных частиц в жидком катоде под действием розряда атмосферного давления // *Химия и химическая технология.* – 2008.– 51.– 11.– С. 29-32.
  19. Максимов А.И., Наумова И.К., Хлюстова А.В. Влияние свойств раствора на перенос компонентов раствора в зону плазмы и их излучение в тлеющем разряде с электролитным катодом // *Химия высоких энергий.* – 2008. – Т.42, №.6. – С.540-543.
  20. Поляков О.Б., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Анионный перенос отрицательного заряда из электролитического катода в газоразрядную плазму // *Электронный журнал «Исследовано в России».* [http:// zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/222.pdf](http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/222.pdf). С.2352-2361.
  21. Поляков О.Б., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Эмиссия электронов и самоподдержание разряда в условиях водного электролитического катода // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике.* [www.chemphys.edu.ru/ pdf/2007-01-16-001.pdf](http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2007-01-16-001.pdf).
  22. Поляков О.Б., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Эмиссия электронов на межфазной границе газоразрядная плазма - электролитный катод // *Химия Высоких Энергий.* – 2007. – Т.14, №6. – С.534-536.

23. Максимов А.И., Хлюстова А.В., Хорев М.С. Исследование корреляции между излучением тлеющего разряда и потоком распыляемых компонентов раствора // Прикладная физика. – 2008. – №.5. – С.40-44.
24. Bruggeman P., Ribezl E. Characteristics of Atmospheric Pressure Air Discharge with a Liquid Cathode and a Metal Anode // Plasma Sources Sci Technol. – 2008. – V. 17. – 025012 (11 p).
25. Mezei P., Cserfalvi T., Csillag L. The spatial distribution of the temperatures and the emitted spectrum in the electrolyte cathode atmospheric glow discharge // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005. – V. 38. – 2804 (11p).
26. Титова Ю.В. Физико-химические закономерности инициирования окислительных процессов в растворах электролитов стационарным и скользящим розрядами: дис. ... 02.00.04. Иваново. Россия, 1999.– 191с.
27. Piriya Wong V., Thongpool V., Asanithi P., Limsuwa P. Preparation and characterization of alumina nanoparticles in deionized water using laser ablation technique Journal of Nanomaterials. – 2012. – 819403. – (6 p).
28. Mezei P., Cserfalvi T. Electrolyte Cathode Atmospheric Glow Discharges for Direct Solution Analysis // Appl. Spectr. Rev. – 2007. – V.42. – P. 573-604.
29. 84th Edition of the CRC Handbook of Chemistry and Physics / Lide D. R. // 2004. – 2475 p.
30. Методы исследования плазмы / Под ред. В. Лохте-Хольтгревена. - Москва: Мир, 1971. -552 с.
31. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия / М: Эдиториал УРСС, 2001. – 896 с.
32. Кузьменко Н.Е. Кузнецова Л.А., Кузякин Ю.Я. Факторы Франка-Кондона двухатомных молекул // М: Изд. МГУ, 1984 – 345с.
33. Радциг А. А. Смирнов Б. М. Параметры атомов и атомарных ионов: Справочник. // М.: Энергоатомиздат, 1986. – 344 с.
34. De Izarra G. New methods to determine temperatures from UV OH spectrum // J. Phys. D: Appl. Phys. –2013. – V. 46. – 105503 (17p).
35. Кесслер Ю.М., Петренко В.Е., Ляшенко А.К. Вода: структура, состояние, сольватация. - М.: Наука, 2003. - 404 с.
36. Юферов В.Б., Муфель Є.В., Ткачов В.І., та ін. Про деякі особливості плазмових розрядів над поверхнею води // Український фізичний журнал. – 2010. – Т. 55, №6. – 671- 675.
37. Шуаибов А.К., Шимон Л.Л., Дащенко А. И., Шевера И.В. Оптические характеристики плазмы тлеющего разряда в смеси He/H<sub>2</sub>O // – Физика Плазмы. – 2001. – Т.27, № 10. – С. 833-835.

## Лабораторна робота №2

### ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ЕЛЕКТРОНІВ У ПЛАЗМІ ТЛЮЧОГО РОЗРЯДУ АТМОСФЕРНОГО ТИСКУ НАД ПОВЕРХНЕЮ ДИСТИЛЬОВАНОЇ ВОДИ ТА РОЗЧИНУ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

**1. Мета роботи.** Ознайомити студентів із методами визначення концентрації електронів у позитивному стовпі та катодній області тліючого розряду над поверхнею дистильованої води або розчину солі  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  у дистильованій воді.

**2. Необхідні прилади і матеріали.** Розрядна комірка з катодом на основі розчинів  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  та дистильованої води, монохроматор МДР-2 (1200 штр/мм), фотопомножувач ФЕУ-106, підсилювач постійного струму У5-9 та система для автоматичної реєстрації спектрів на базі аналогово-цифрового перетворювача і ЕОМ Pentium-2.

### 3. Короткі теоретичні відомості.

#### 3.1. Фізико- хімічні процеси у нерівноважній плазмі

У нерівноважних плазмохімічних системах здійснюються перетворення різного типу: енергії, атомно - молекулярні перетворення і перетворення заряджених частинок.

Послідовність перетворень, які зазнає речовина, і електрична енергія до їх перетворення в продукти і теплову енергію називається механізмом плазмохімічного процесу.

Вибір оптимальних умов процесу, вміння управляти процесом і діагностувати його – це ключові моменти хімії плазми. При всій складності механізмів плазмохімічних реакцій в повному ряді трансформації енергії і складу реагентів можна виділити три етапи:

1. Передача енергії електричного поля електронам плазми.
2. Передача енергії електронів нейтральним частинам.

Режими роботи розрядів у нерівноважній плазмохімії такі, що доля енергії електронів, яка переходить в теплову, є малою. Завдяки цьому електрони передають свою енергію в основному на збудження ступенів свободи атомів і молекул.

3. Хімічні реакції і релаксація збуджених частинок.

Реакції збуджених частинок можуть мати одну стадію, наприклад при дисоціації електронно-збуджених молекул, так і

кілька. Релаксація збуджених частинок визначає трансформацію вихідної енергії в тепло.

Виділення таких етапів фізико-хімічних перетворень у нерівноважній плазмі має умовний характер.

Хімічні реакції можуть іти безпосередньо через заряджені частинки (при електрон-іонній рекомбінації) і навіть саме електричне поле може виникнути як наслідок фізичних процесів, які проходять у плазмі, як це проходить у плазмово-пучковому розряді.

Описані етапи трансформації енергії і складу газу в розряді взаємопов'язані з трьома основними групами частинок, які складають нерівноважну хімічно активну плазму.

1. Заряджені частинки: електрони, додатні і від'ємні іони. Найважливішу роль у розряді виконують електрони, які завдяки високій рухливості беруть на себе практично всю енергію від електричного поля і далі використовують її на збудження, іонізацію чи розігрів нейтральних частинок.
2. Збуджені частинки: коливні і обертово-коливні молекули, електронно-збуджені атоми і молекули. Тут необхідно виділити коливально-збуджені молекули, оскільки вони грають важливу роль у реалізації вискоефективних хімічних процесів у плазмі.
3. Нейтральні не збуджені частинки: первісні речовини і продукти реакції, молекули проміжкових речовин, вільні атоми і радикали.

У термодинамічно квазірівноважних умовах, які реалізуються, наприклад, у центральних областях електричної дуги, концентрації всіх типів частинок можуть бути визначені через вихідний склад газу і таку характеристику розряду, як температура. У нерівноважних системах ситуація складніша - концентрації частинок залежать від всіх особливостей плазмохімічного процесу [1].

### **3.2. Позитивний стовп тліючого розряду постійного струму**

Позитивний стовп тліючого розряду постійного струму займає особливе місце серед тліючих розрядів. Він найбільш детально вивчений і найбільш практично важливий плазмовий об'єкт. Простота реалізації і геометрії зручність і дешевизна експериментальних досліджень зробили його основою нових ідей і діагностики в фізиці газорозрядної плазми.



Позитивний стовп тліючого розряду є проміжковою областю, яка забезпечує перенесення струму між прикатодними і прианодними областями розряду. Позитивний стовп утворюється лиш тоді, коли довжини розрядного проміжку перевищує довжину приелектродних частин розряду. При зменшенні відстані між електродами при незмінній довжині і структурі приелектродних областей змінюється лише довжина позитивного стовпа, аж до того поки ці області не почнуть дотикатися і перекриватися між собою. Оскільки довжина позитивного стовпа може бути порівняно великою, то хоча він і не є необхідним для виникнення розряду, але від є найпротяжнішою його частиною.

Позитивний стовп не залежить від форми, розмірів і типу електродів, і якщо прикладеного до електродів напруги достатньо для створення необхідного поля в плазмі може мати довільну довжину і форму (пряму чи зігнуту).

Класичний позитивний стовп, історія вивчення якого перевищує сто років, створюється в циліндричних розрядних трубках з діелектричними (скляними чи кварцевими) стінками радіусом від долі міліметрів (капілярний розряд) до кількох сантиметрів, при наповненні різними газами або парами металів, а також сумішами у широкому діапазоні тисків (від міліторр до атмосферного тиску і вище), при пропусканні струмів від долей міліамперів до десятків ампер.

Широке практичне застосування позитивний стовп знаходить у газорозрядних джерелах світла в якості активних середовищ газових і плазмових лазерів, у плазмохімії, у сучасних технологіях нанесення тонких плівок, покриттів, для іонно-плазмового напилення і травлення, у спектральному аналізі газових сумішей та в інших багато численнях приладах-газової електроніки. Важливим сучасним застосуванням є ПС атмосферного тиску, який не вимагає вакуумування для запалювання.

Електричне поле, яке формується у стаціонарному додатному стовпі, забезпечує перенос поздовжнього розрядного струму, рівність потоків електронів та іонів на діелектричні стінки розрядної трубки створює необхідний рівень іонізації, який компенсує загибель заряджених частинок. При низьких тисках і струмах зникнення електронів та іонів відбувається за рахунок їх виходу на стінки розрядної трубки (у дифузійному режимі, якщо довжина пробігу іонів перевищує радіус трубки, або в пролітному

(free-fall) в зворотньому випадку). З підвищенням тиску, струму чи прикладанні поздовжнього магнітного поля починають грати роль процеси об'ємної загибелі заряджених частинок за рахунок рекомбінаційних процесів.

ПС слабоіонізованої газорозрядної плазми, як і тліючий розряд в цілому є прикладом сильнонерівноважної системи, в якій жоден прямий процес не зрівноважений зворотнім. Наприклад, утворення заряджених частинок, в об'ємі плазми за рахунок іонізації при зіткненнях різного типу, як правило, супроводжується загибеллю на стінках розрядної трубки.

Навіть у тих випадках, коли мають місце процеси загибелі в об'ємі плазми, рекомбінація (дисоціативна, ударно-випромінювальна) іде не по каналам, зворотнім процесам іонізації (пряма, ступінчата), тому ступінь іонізації виявляється з одного боку на кілька порядків менше ніж та, яку дає рівноважна формула Саха з електронною температурою, а з іншої на багато порядків вище, ніж з температурою нейтрального газу. Процеси збудження урівноважуються не зворотніми процесами дезбудження, а, в основному, випромінюванням, що призводить до відхилень від Больцманівського розподілу по збудженим станам. Коефіцієнти поглинання у спектральних лініях (крім резонансних), так і континуумах мають малу величину; плазма є оптично тонкою, випромінювання неврівноважене поглинанням і не описується рівноважною формулою Планка.

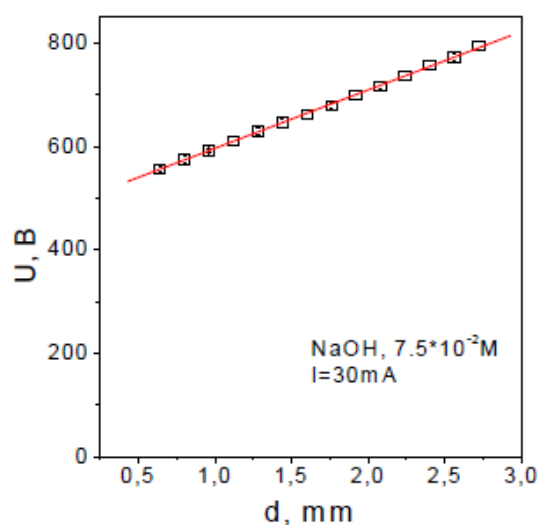
Таким чином, теорії ПС дозволяють встановити локальний зв'язок між концентрацією і температурою електронів і числом іонізацій та збуджень, густиною потоків електронів у радіальному і поздовжньому електричних полях. Проте принциповим недоліком є допущення про Максвелівський розподіл електронів за енергіями та про Больцманівський розподіл електронів у радіальному електричному полі при врахуванні лише механізму прямої іоназації атомів чи молекул електронним ударом. Як було встановлено, функція розподілу електронів у подібних розрядах сильно відрізняється від максвелівської.

Подальший розвиток теорії ПС пов'язаний з уточненням граничних умов, урахуванням різних механізмів народження (ступінчатої, пеннінговської, асоціативної) та їх рекомбінаційної загибелі у рівняннях балансу заряджених частинок, аналізом перехідного випадку від пролітного до дифузного режиму,

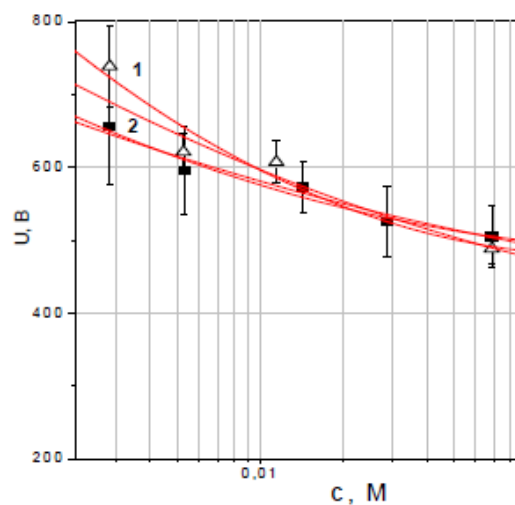
врахуванням неоднорідного розігріву газу та врахуванням відхилення плазми від квазінейтральності.

### Катодне падіння потенціалу

Систематичні вимірювання катодного падіння потенціалу в стаціонарних розрядах з електролітними катодами були проведені в працях [2-4]. Використовувався метод переміщення електричного зонда. Мінімальна відстань між анодом і поверхнею розчину обмежувалась деформацією поверхні під дією зовнішнього електричного поля і складала біля 0.6 мм. Катодне падіння потенціалу отримували шляхом екстраполяції лінійного розподілу потенціалу до положення поверхні розчину. Із нахилу прямої визначалась напруженість електричного поля. Результати вимірювань представлені на **рис.1**, та **2**. По цим даним катодне падіння потенціалу в залежності від умов експерименту складає 400 – 700В.



**Рис.1.** Розподіл потенціалу в позитивному стовпі розряду.  
(Розчин  $NaOH, 7.5 \cdot 10^{-2} M$ , струм 30 мА).



**Рис.2.** Вплив концентрації розчину на катодний спад при струмі 20 мА. 1 -  $NaOH$ , 2-  $Na_2SO_4$  [2-4].

### 3.4. Стаціонарний розряд з електролітним катодом

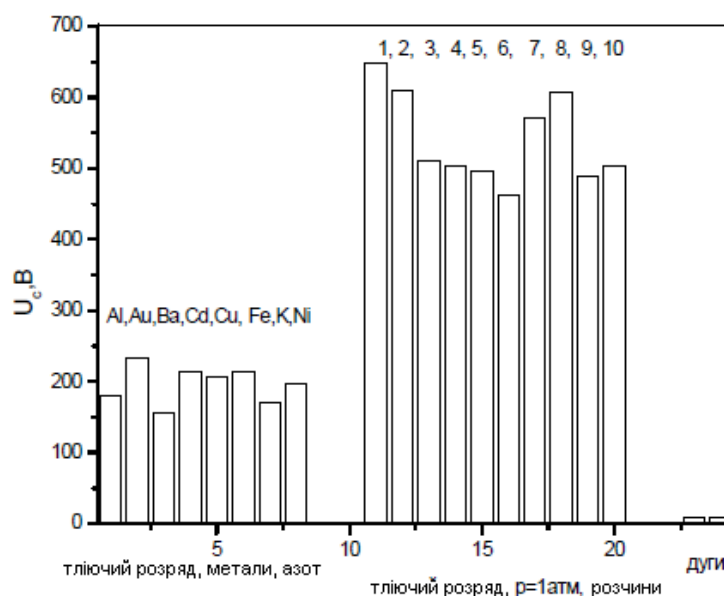
Тліючий розряд при атмосферному тиску нестійкий і має тенденцію до переходу в дугу. Відмітимо, що протягом тривалого часу даний вид стаціонарного розряду з електролітними електродами називався тліючою дугою (**glow arc**).

Порівнюємо його властивості з властивостями класичного тліючого розряду пониженого тиску із властивостями дуг, що вільно горять. Порівнювані параметри - катодне падіння потенціалу, напруженість поля в плазмі і приведена напруженість поля в плазмі. Для знаходження останньої величини необхідно знати температуру газу в плазмі.

Температура газу в зоні розряду з електролітним катодом була знайдена на основі розподілу інтенсивності в обертовій структурі смуги молекулярного азоту  $C^3\Pi_u \rightarrow V^3\Pi_g$ . При зміні умов збудження розряду в досить широких межах температура газу практично залишається постійною і складає близько 1600 К. Спостерігається кореляція властивостей розряду, який аналізується, з властивостями тліючих розрядів в азоті та кисні. У той же час, вимірювання напруженості електричного поля в плазмі добре узгоджуються з отриманими для випадків в азоті, кисні і парах води.

Що ж до значень катодного падіння потенціалу, то вони перевищують нормальне катодне падіння потенціалу тліючих розрядів з металевими катодами і по порядку величини більше таких для дуг (**рис.3**).

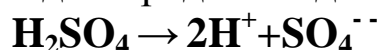
Таким чином, все ж доречно віднести аналізований стаціонарний розряд з електролітним катодом до тліючих розрядів і розглядати його як нормальний тліючий розряд. Дійсно, сама організація розряду допускає вільну зміну площі катодної плями розчину з розрядним струмом, що і спостерігалось багатьма експериментаторами.



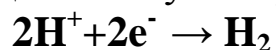
**Рис.3.** Катодне падіння потенціалу в умовах тліючого розряду пониженого тиску, розряду з електролітним катодом і для дуг, які вільно горять в газах. 1- **HNO<sub>3</sub>**, 1,4 М, 30 мА; 2- **NaOH**, 7,5·10<sup>-2</sup>М, 30мА; 3-**Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**, 0,05М, 30мА; 4-**KCl**, 0,5М, 30мА; 5- **NaCl**, 0,5М, 30мА; 6-**LiCl**, 0,5, 30мА; 7- **NaOH**, 0,07М, 20мА; 8 –**Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**, 0,07М, 20мА; 9- **HNO<sub>3</sub>**, 0,014М, 20мА; 10 – **NaOH**, 0,075М, 15мА [5, 6].

### 3.5. Хімічні аспекти поведінки молекули **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

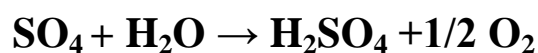
Молекула **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** в розчині дисоціює на два додатні однозарядні іони водню і двозарядний від'ємний іон **SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>**:



На електродах проходять наступні процеси:



Водень виділяється у вигляді пухирців на катоді. Сполука **SO<sub>4</sub>** є хімічно активною і вступає у вторинні реакції, якщо електроди виготовлені з нікелю чи платини. **SO<sub>4</sub>** вступає також у реакцію з водою:



### 2.3. Дослідження параметрів плазми тліючого розряду

Падіння потенціалу в тліючому розряді з рідинними електродами (катод чи анод) визначалось при фіксованому струмі розряду на проміжку «твердотільний електрод-електроліт» як функція відстані катод-анод. Екстраполяція отриманої залежності до нульової відстані давала величину катодного падіння потенціалу  $U_k$ , яка визначає енергію позитивних іонів плазми розряду, які бомбардують поверхню рідинного катода. Катодне падіння потенціалу пропорційне роботі виходу електронів із металу [8]. Величина анодного падіння залежить від газу, умов розряду, стану поверхні анода та її температури. У кожному газі при малих значеннях струму анодне падіння потенціалу співрозмірне із потенціалом іонізації та суттєво менше катодного [9].

Випромінювання катодної плями, просторово відділено від випромінювання позитивного стовпа, займає область простору товщиною між 0,1 і 0,2 мм [10]. У тліючому розряді по мірі збільшення струму розряду площа катодної плями збільшується пропорційно до величини струму, тому густина струму залишається постійною [11].

З метою одержання інформації про просторову картину свічення та визначення оптимальних умов для проведення експериментів реєструють світлини плазми розряду, що важливо для встановлення закономірностей між висотою стовпа води над зануреним електродом та яскравістю випромінювання плазми розряду та із зміною міжелектродного проміжку.

Розряд між рідинним катодом і твердим анодом мав форму конуса при атмосферному тиску. Нижня, більша основа служить катодною плямою, а верхня – анодною. У результаті дії розряду електроліт випаровувався, і його пари через катодну пляму попадали у позитивний стовп. Реактивна сила парів деформує катодну пляму, тому поверхня рідини неплоска, її випуклість направлена у глибину рідини (центр кривизни поверхні електроліту у області катодної плями розташований вище поверхні рідини). Експерименти показали, діаметр катодної плями збільшується із збільшенням струму. Діаметр катодної плями зменшувався із збільшенням електропровідності рідини, яка використовується у якості катода. Безпосередньо біля поверхні катода є шар з різкими границями, який яскраво світиться. Його колір фіолетовий і в

досліджуваному діапазоні параметрів не залежав від концентрації солі і величини струму. У напрямку до аноду позитивний стовп звужувався. Коли катодом служила технічна вода, свічення позитивного стовпа було фіолетове і в напрямку осі майже не змінювалось [12].

Для аналізу випромінювання у просторових ділянках між електродами випромінювання аналізувалося із області шириною 2 мм біля електродів та по центру розряду за допомогою прямокутної щілини. Таким чином при значеннях струму 12 мА та 32 мА було зафіксовано випромінювання з нижньої, центральної та верхньої ділянки свічення розряду.

На основі виготовлених світлин можна розрахувати об'єм розряду.

Вольт-амперні характеристики розряду були отримані за допомогою кіловольметра С-196. За допомогою вольт-амперних характеристик можна визначити електричну потужність тліючого розряду. З величиною потужності та об'єму тліючого розряду можна судити про величину потужності, що вносились у плазму.

### 3.2. Літературні дані коливної та обертової температури молекул

На даний час було виявлено, що при густині струму  $j \sim 5 \times 10^{-1} \text{ А/см}^2$  у стовпі розряду над дистильованою водою генерується плазма з середньою енергією електронів  $T_e = 0,35 - 0,4 \text{ еВ}$ , концентрацією заряджених часток  $n \sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$  і високими концентраціями хімічно активних радикалів ( $N_{\text{NO}} \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_{\text{OH}} \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_{\text{O}} \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) [13]. У той час як оцінки складу пароповітряної суміші складають ( $N_{\text{N}_2} \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_{\text{O}_2} \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_{\text{H}_2\text{O}} \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) [14].

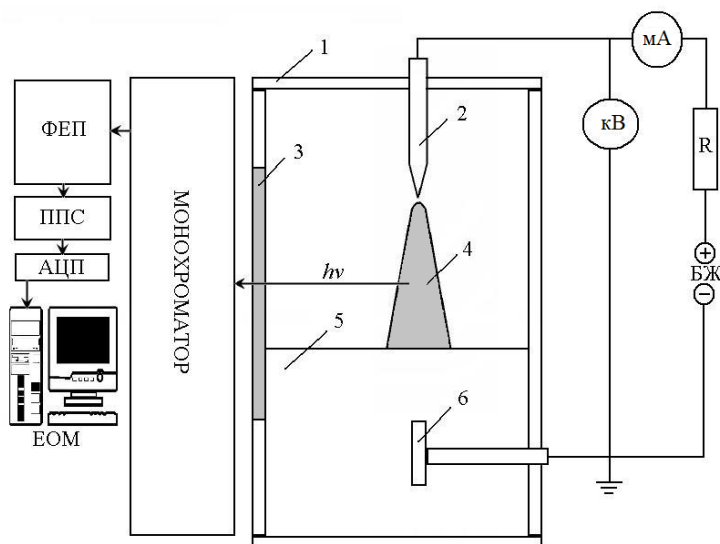
У праці [15] розряд досліджували в повітрі між мідним анодом і поверхнею електроліту (бідистильована вода). Струм розряду змінювався в межах 10-40 мА, а напруга складала – 4 кВ. Відстань «голковий електрод-електроліт» -3 мм. Об'єм електроліту в комірці - 80 мл. При часах дії розряду до 10 с найбільшу концентрацію мав гідроксильний радикал та електрони, а із збільшенням часу  $\text{HO}_2$ .

У праці [16] показано, що в розряді з електролітним катодом при струмі  $I=25 \text{ мА}$ ,  $n_e=2,12 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$  та  $1,73 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$  для повітря і водяної пари. Атоми металів появляються у газовій фазі при

розпиленні розчину. Мінімум концентрації кисню і азоту припадає на часовий інтервал 0,01-0,02 с, а далі залишається сталою при 0,025-0,03 с, це можна пояснити стабілізацією умов у плазмі, і у водяній парі і у повітрі. У газовій фазі концентрації  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{O}_3$  більші ніж для інших речовин, що вказує на велику активність окислення у плазмі атмосферного тиску.

#### 2.4. Техніка та методика експерименту дослідження тліючого розряду

Тліючий розряд з рідинним електродом запалювався у кюветі, виготовленій із оргскла, одним електродом служила голка з міді, а другим – поверхня дистильованої води, або розчину. Дослідження проводилось при відстанях між металевим електродом і поверхнею води/розчину 1-8 мм. Для живлення розряду був використаний високовольтний випрямляч ( $U = 1-25$  кВ;  $I = 1-40$  мА). Випромінювання розряду аналізувалося за допомогою монохроматора МДР-2 (1200 штр/мм), фотопомножувача ФЕУ-106, підсилювача У5-9 та системи для автоматичної реєстрації спектрів на базі аналогово-цифрового перетворювача і ЕОМ Pentium-2. Схема експериментальної установки представлена на рис.4. Реєстрація спектрів тліючого розряду проводилася в спектральному діапазоні  $\Delta\lambda=200-700$  нм.



**Рис.4.** Схема експериментальної установки для дослідження тліючого розряду з рідинним електродом: 1 – кювета із оргскла; 2 – металевий електрод (голка); 3 – кварцове вікно, 4 – плазма розряду; 5 – поверхня води; 6 – рідинний катод.



### 2.3.2. Визначення концентрації електронів у плазмі тліючого розряду

При проходженні електричного струму через провідник сила струму ( $I$ ) пропорційна заряду який проходить через поперечний переріз провідника площею  $S$ :

$$dI = en_e v_{dr} dS, \quad (1)$$

де  $e$  – заряд електрона,  $n_e$  – концентрація електронів,  $v_{dr}$  – швидкість дрейфу носіїв заряду [17].

Таким чином, визначивши в ході експерименту силу струму, площу через яку проходить заряд та розрахувавши швидкість дрейфу можемо оцінити концентрацію електронів:

$$n_e = (dI/dS)(1/ev_{dr}). \quad (2)$$

Згідно означення, швидкість дрейфу – це швидкість яку набирає електрон внаслідок дії електричного поля за час вільного пробігу і визначає напрямлений рух зарядів між електродами [17]:

$$v_{dr} = \mu E. \quad (3)$$

Тут  $E$  - напруженість електричного поля,  $\mu$  - рухливість носіїв заряду:

$$\mu = (2el/mE)^{0,5}, \quad (4)$$

де  $l$  - довжина вільного пробігу,  $m$  - маса електрона. Оскільки маса електрона та іона відрізняються на три порядки тому струм створюватиметься переважно завдяки руху електронів. Швидкість дрейфу буде меншою від швидкості хаотичного руху зарядів, яка визначається температурою.

Оцінка значень довжини вільного пробігу здійснювалась за допомогою співвідношення [18]:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2 n}}, \quad (5)$$

де  $d$ - діаметр молекули,  $n$  - концентрація частинок,  $l$  - довжина вільного пробігу.

Утворення заряджених частинок відбувається, в основному, у катодному шарі розряду, де концентрація заряджених частинок

набуває максимального значення. Для іонізації молекул повітря за час вільного пробігу електрон повинен набувати енергії достатньої для відриву електрона від молекули азоту який складає 80% повітря.

Таким чином, можлива оцінка напруженості електричного поля в катодній області:

$$E = E_i / e l. \quad (6)$$

Тут  $E_i$  – енергія іонізації  $N_2$ . Довжину вільного пробігу визначаємо з виразу (5). Визначивши незалежними вимірюваннями катодний спад напруги можна визначити розміри катодної області  $h_k = E/U_k$ . Згідно праці [19], у кожному газі при малих значеннях струму анодне падіння потенціалу співрозмірне із потенціалом іонізації та суттєво менше катодного  $U_a \ll U_k$ . Згідно експериментально визначених ВАХ було визначено катодне падіння потенціалу та спад напруги на розрядному проміжку:  $U = U_k + U_a + U_{ps}$ ,  $U_{ps}$  – спад напруги в позитивному стовпі. В області позитивного стовпа значення концентрації заряджених частинок буде мінімальним. Для оцінки напруженості електричного поля в позитивному стовпі скористаємося виразом:

$$U_a \ll U_k, U_{ps} = U - U_k. \quad (7)$$

Відстань для якої  $\langle l \rangle$ , ймовірність зіткнення при проходженні електрона через газ рівна одиниці, називається середньою довжиною вільного пробігу. Вона пов'язана з ефективним перерізом зіткнення  $\sigma$  співвідношенням:

$$\langle l \rangle = 1/(\sigma n_{N_2}) \quad (8)$$

та характеризує відстань, яку в середньому проходить електрон, перш ніж відбудеться його зіткнення з атомом газу. Знаючи, що згідно теорії зіткнень розмір катодного та анодного шару порядку  $10^{-6}$  м, то напруженість електричного поля в позитивному стовпі оцінимо як відношення  $(U - U_k)/h$ ,  $h$  - відстань між електродами.

Величини площі поперечного перерізу розряду в області катодної плями та позитивного стовпа були оцінені за допомогою світлин тліючого розряду.

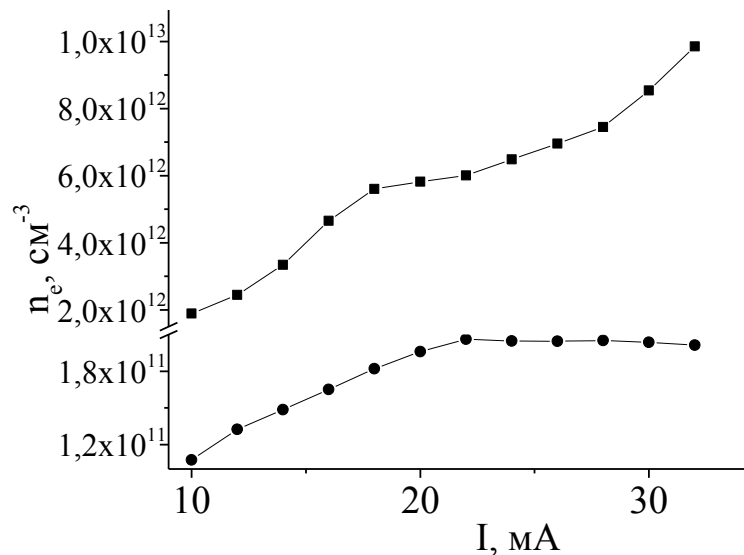
## 5. Результати досліджень (приклад)

### Концентрація електронів у позитивному стовпі та катодній області в тліючому розряді атмосферного тиску над поверхнею дистильованої води та розчину $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

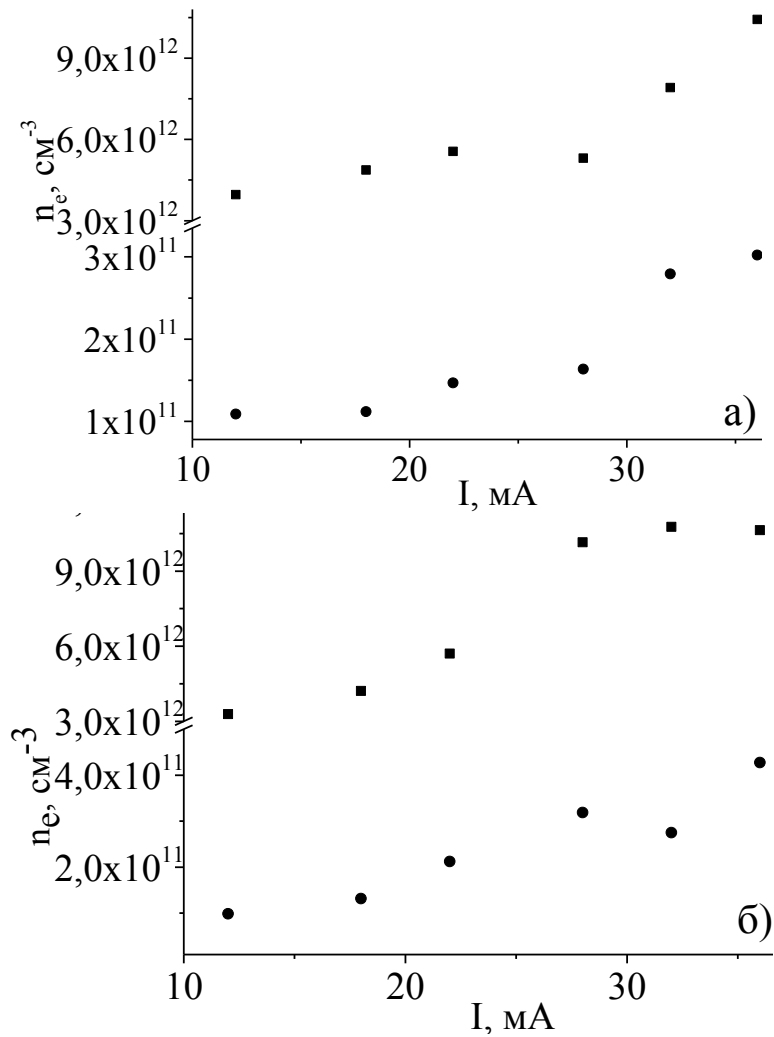
Для розрахунків параметрів плазми використані нормальні умови, які дають оцінки максимальних значень величини концентрації електронів, що стосуються біляпорогового режиму та пробою.

Таким чином, в катодній області одержано максимальні величини напруженості електричного поля  $E = 1,7 \times 10^8$  В/м, розмір катодного шару  $2,6 \times 10^{-6}$  м, рухливість електронів  $0,0134$  м<sup>2</sup>/В с, швидкість дрейфу  $2,36 \times 10^6$  м/с,  $E/N = 7184,5$  Тд. Для позитивного стовпа  $E = 77250$  В/м, рухливість  $0,6398$  м<sup>2</sup>/В с, швидкість дрейфу  $49426,93$  м/с,  $E/N = 3,2$  Тд. Залежності концентрації електронів від струму показано на **рис.4** та **рис.5**.

Аналізуючи параметри утворення електровід'ємних часток їх утворення буде найефективнішим між приелектродними областями та позитивним стовпом. Оптимальні умови по параметру  $E/N$  більше  $250$  Тд [20].



**Рис.5.** Залежність концентрації електронів у позитивному стовпі (●) та катодній області (■) від струму розряду для катода на основі дистильованої води.



**Рис.6.** Залежність концентрації електронів у позитивному стовпі (●) та катодній області (■) від струму розряду для катода на основі а) 1% розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , б) 10% розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Значення концентрації електронів у позитивному стовпі складають  $1-2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ , а для катодного шару  $2-9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  для катода на основі дистильованої води. Концентрації хімічно-активних молекул та радикалів оцінені по інтенсивності випромінювання **OH** та **NO** за допомогою програми **Specair** складають порядку  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . У випадку катода на основі 1% та 10% розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$   $n_e = (1-4) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  у позитивному стовпі та  $n_e = (3-10) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  у катодному шарі.

У літературі вказується на значення концентрації електронів в позитивному стовпі розряду  $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  при струмах 40-100 mA [21]. Згідно праці [22] концентрація електронів у при катодній області становила  $3,7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  (використовуюючи  $U=515 \text{ V}$  і

густину катодного струму  $j = 0,5 \text{ А см}^{-2}$ ), а в центральній частині розрядної плазми атмосферного тиску  $n_e = 7 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$ .

## 6. Порядок виконання роботи:

- 6.1. Зібрати схему експериментальної установки зображеної на рис..
- 6.2. На основі виготовлених світлин розряду оцінити величини площі поперечного перерізу розряду в області катодної плями та позитивного стовпа.
- 6.3. Оцінити значення довжини вільного пробігу та рухливість носіїв заряду.
- 6.4. Визначити швидкість дрейфу.
- 6.5. Визначити концентрації електронів у позитивному стовпі та катодній області від струму розряду для катода на основі
  - а) дистильованої води,
  - б) 1% розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,
  - в) 10% розчину  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .
- 6.6. Порівняти значення концентрації електронів з літературними даними.
- 6.6. Зробити висновки.

## 7. Контрольні запитання

1. Що називають плазмохімічним процесом?
2. Які етапи механізму плазмохімічного процесу?
3. Що входить до складу нерівноважної хімічно активної плазми?
4. Коли утворюється позитивний стовп розряду?
5. Дайте визначення позитивного стовпа розряду?
6. Яке практичне застосування позитивного стовпа?
7. Як отримувалось катодне падіння потенціалу?
8. Чому даний вид стаціонарного розряду з електролітними електродами тривалий час називався тліючою дугою?
9. Який порядок величини концентрації електронів у тліючому розряді?

## Список використаних джерел

1. Кудрявцев А.А., Смирнов А.С., Цендин Л.Д // Физика тлеющего разряда Изд.: Лань. 2010. 585 с.
2. Хлюстова А.В., Максимов А.И. //Материалы 9 Школы по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ. Иваново. 1999. С.132 - 134.
3. Хлюстова А.В., Максимов А.И., Титов В.А. // 3-ий Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. Россия. 2002. Сб. матер. Т.1. С. 106–107.
4. Хлюстова А.В., Максимов А.И. // Электронная обработка материалов. 2002. N5 (217). С. 35–40.
5. Хлюстова А. В. // Процессы переноса нейтральных и заряженных частиц через границу раздела фаз плазма-раствор электролита: Дис.канд. хим на-ук. Иваново. 2004. 123 с.
6. Браун С. Элементарные процессы в плазме газового разряда. М.: Госатомиздат. 1961. 324с.
7. Рудзитис Г.Е., Фельдман Ф.Г. / Химия. – М: Просвещение. – 1979. – 510 с.
8. Путилов К.А. Курс физики (Т. 2.) / Путилов К.А. — М: Радянська школа, 1963. – 583.
9. Райзер Ю.П. Физика газового разряда / Ю.П. Райзер – М.: Наука. –1987. –113-157 с.
10. Коробейников С. М., А. В. Мелехов, В. Г. Посух. Электрооптические измерения напряженности электрического поля в воде с приэлектродными проводящими слоями // Доклады академии наук. – 2010. – Т. 433, № 6, С. 753–755.
11. Князев Б. А. Низкотемпературная плазма и газовый разряд / Князев Б. А. –Новосибирск: НГУ, 2003. – 290 с.
12. Гайсин М.Ф., Сон Э.Е. Электрофизические процессы в розрядах с твердыми и жидкими электродами. // Свердловск: Изд. Урал ун-та. –1989. – 432с.
13. Баринов Ю.А. Каплан В.Б, Школьник С.М. О возможности очистки воды от поверхностных загрязнений нефтепродуктами с помощью электрического разряда в открытой атмосфере // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31, №.16. – С. 26-32.
14. Недибалюк О., Черняк В., Ольшевський С. Динамічна плазмово-рідинна система "ТОРНАДО-РЕ" /. // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка: Радіофізика та електроніка. – 2011. – Вип. 15. – С. 36-39.
15. Чумадова Е.С., Шикова Т.Г., Рыбкин В.В., Титов В.А.Образование и гибель активных частиц в жидком катоде под действием розряда атмосферного давления / – Химия и химическая технология. – 2008.– 51.– 11.– С. 29-32.
16. Sirotkin N. A., Khlyustova A. V., Maximov A. I. Numerical simulation of gas-phase composition at glow discharge with electrolyte cathode // Proc. of the

- VII International Conference Plasma Physics and Plasma Technology, 17-21 September 2012.: contributed papers. – Minsk, Belarus. – 2012. – P. 110-113.
17. Райзер Ю.П. Физика газового разряда / Ю.П. Райзер – М.: Наука. – 1987. –113-157 с.
18. Сухов Л. Т. Лазерный спектральный анализ / Л. Т. Сухов – Новосибирск: Наука, 1990. –143 с.
19. Енциклопедія низькотемпературної плазми // под ред В.Е. Фортова. – М.: Наука, 2000. – Т. 2. – 633 с.
20. Сані А.А., Грицак Р.В., Шуайбов О.К., Шевера І.В. Параметри і характеристики плазми газового розряду в чистих парах води // Програма і тези доповідей Міжнародної конференції молодих учених і аспірантів, Ужгород, Україна, 2013. – С. 301-302.
21. Баринов Ю.А., Каплан В.Б, Школьник С.М. О возможности очистки воды от поверхностных загрязнений нефтепродуктами с помощью электрического разряда в открытой атмосфере // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31, №.16. – С.26-32.
22. Корнев М.И., Яворский Н.А., Иванов Г.Ф. Использование эмиссионных спектров для исследования характеристик барьерного разряда в водо-воздушной среде [Электронный ресурс] // Известия Томского ТПУ - 2003. - Т. 306, № 5. С.78-82.

## Лабораторна робота № 3

### ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОСЕКУНДНОГО РОЗРЯДУ НАД ПОВЕРХНЕЮ ЕЛЕКТРОЛІТУ

**1. Мета роботи.** Ознайомити студентів з дослідженням умов синтезу наноструктур оксидів металів в наносекундному розряді атмосферного тиску в повітрі над поверхнею розчинів солей металів в дистильованій воді.

**2. Необхідні прилади і матеріали.** Розрядна комірка з катодом на основі розчинів солей цинку, міді чи алюмінію в дистильованій воді, імпульсна система живлення наносекундного розряду, імпульсний осцилограф **6-ЛОР**, імпульсні давачі для вимірювання осцилограм струму і напруги, монохроматор **МДР-2** (1200 штр./мм), фотопомножувач **ФЕУ-106**, підсилювач постійного струму **У5-9** та система для автоматичної реєстрації спектрів на базі аналогово-цифрового перетворювача і **ЕОМ Pentium-2**.

### **3. Короткі теоретичні відомості. Стан дослідження синтезу наноструктур оксидів металів в лазерній плазмі та з використанням плазмворозчинних технологій**

Наноструктури на основі металів і їх оксидів все ширше використовуються в металургії, мікроелектроніці, виробництві каталізаторів та змащуючих матеріалів, тому актуальним є розроблення високоефективних методів їх синтезу в макроскопічних кількостях. Але це вимагає ретельного дослідження впливу методів та умов одержання наночастинок, а також їх фізико-хімічних і структурних властивостей.

На даний час найбільш широко проводяться дослідження утворення наноструктур благородних металів (золото, срібло) та оксидів інших металів в лазерних факелах, які формуються в середовищі дистильованої води або етилового спирту на поверхні відповідного металу [1-3].

Абляція металу, що знаходиться в рідині, під дією потужного лазерного випромінювання призводить до розпорошення металу в навколишнє середовище. При великих коефіцієнтах поглинання світла мішенню товщина шару, що



видаляється з поверхні мішені, складає одиниці або десятки нанометрів. Видалений матеріал формується в кластери нанометрових розмірів – наночастинки. При цьому тиск пари рідини в лазерному факелі досягає сотень атмосфер, що впливає на розподіл часток за розмірами. При лазерній абляції мішені в рідині порівняно з абляцією у вакуумі легко вирішується задача збору наночастинок, оскільки останні залишаються в об'ємі рідини, утворюючи колоїдний розчин. Після випаровування останнього одержують наноструктури у вигляді дрібнодисперсних порошків.

Ретельне і повне дослідження умов синтезу наноструктур металів при лазерній абляції твердих тіл в рідинах виявило наступне [2]. Морфологія та функція розподілу наночастинок за розмірами при цьому встановлюються в ході двох стадій процесу лазерної абляції. Першою стадією є власне абляція твердотільної мішені, яка знаходиться в рідині. Розмір синтезованих наночастинок не залежить від тривалості імпульсів лазерного випромінювання (в діапазоні від 100 фс до 100 нс) і визначається переважно теплопровідністю твердого тіла і густиною енергії випромінювання. Подальша зміна функції розподілу абльованих наночастинок відбувається на другій стадії, яка представлена процесом взаємодії наночастинок з лазерним пучком. На цій стадії можливою є фрагментація наночастинок на менші за розмірами наночастинки внаслідок їх плавлення в пучку і розвитку гідродинамічних нестійкостей на границі розділу «розплав-пара рідини». Температура наночастинок та імовірність її фрагментації залежить від пікової потужності лазерного випромінювання. Температура наночастинок також залежить від величини відстройки частоти лазерного випромінювання від плазмонного резонансу наночастинок. Тому для заданого рівня пікової потужності лазерного випромінювання існують наночастинки деякого максимального розміру, поглинання якими випромінювання вже є недостатнім для їх плавлення або фрагментації.

Хімічний склад наночастинок, які утворились в процесі лазерної абляції у рідині, залежить від роду рідини внаслідок хімічних реакцій між продуктами деструкції рідини і продуктами абляції твердотільної мішені. З цього випливає, що лазерна абляція твердих тіл в рідинах характеризується досить широким

числом параметрів, які дозволяють синтезувати наночастинки різних матеріалів з наперед заданими характеристиками.

Перевагою синтезу наночастинок при лазерній абляції у рідинах порівняно з відомими хімічними способами є відсутність поверхнево-активних речовин та інших іонів, які завжди присутні при хімічному синтезу наноструктур. Це відкриває перспективи застосування наночастинок як каталізаторів і сенсорів, де відсутність сторонніх з'єднань на поверхні наночастинок є необхідною умовою функціонування цих пристроїв.

Основним недоліком лазерного синтезу наноструктур в рідинах є необхідність використовувати коштовні лазерні установки, хоча вихід наночастинок при цьому є невеликим (синтезованих наночастинок достатньо як правило лише на дослідження їх властивостей і характеристик).

В останні роки проводяться також інтенсивні дослідження характеристик і параметрів об'ємних наносекундних розрядів між металевими електродами в повітрі атмосферного тиску, які формуються шляхом попередньої іонізації міжелектродного проміжку пучком електронів, що втікають, та супутнім рентгенівським випромінюванням [4-8]. В таких розрядах відбувається ерозія металевих електродів, пари металу вступають в хімічні реакції з плазмою повітря, що може приводити до утворення наночастинок оксидів металу. Проте на даний час основна увага приділяється дослідження схем запалювання розрядів та їх характеристик.

Проте в праці [9] здійснено синтез аерозольних наночастинок в генераторі з накачуванням наносекундним розрядом при використанні прокачки повітря через три газорозрядні проміжки. Одержано аерозолі наночастинок з регульованою дисперсністю і розмірами порядку 50 нм, що було зумовлено агломератизацією наночастинок в потоці повітря. Зменшенню впливу агломератизації відбувалось при збільшенні швидкості прокачування потоку газу і зниженню частоти повторення імпульсів накачування, що зумовлено зменшенням часу перебування наночастинок в потоці і загальної концентрації наночастинок. Для суттєвого збільшення виходу наночастинок в подібних генераторах перспективним є використання багатьох однакових міжелектродних проміжків, які послідовно включені в

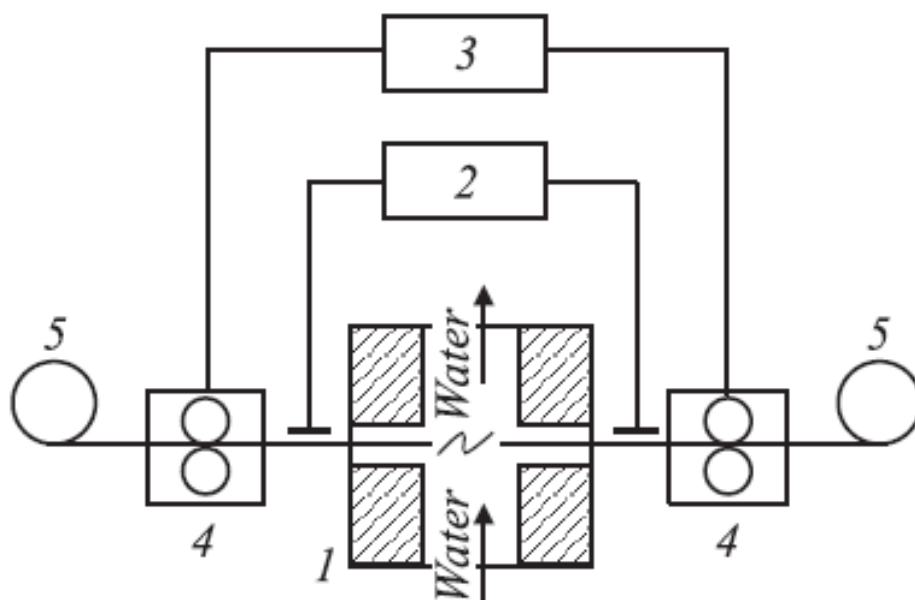
розрядне коло високовольтного імпульсно-періодичного генератора наносекундних імпульсів напруги.

Дугові розряди низького тиску також знаходять застосування, що впливає з результатів праці [10], де успішно синтезовано наноструктури на основі оксиду цирконію з розмірами 5-10 нм.

Досить простими при використанні і такими, що дозволяють проводити синтез наноструктур в макроскопічній кількості на сьогодні є способи синтезу в імпульсних чи дугових розрядах всередині рідини та в імпульсних і тліючих розрядах атмосферного тиску в повітрі над поверхнею електроліту. Розглянемо ці способи більш детально.

У праці [11] наведено стан дослідження і властивості наночастинок, синтезованих за допомогою імпульсного розряду у воді.

Електророзрядна обробка води відбувалась в діелектричній розрядній камері (рис.1). На електроди подавалась імпульсна напруга амплітудою 35 кВ і частотою 10-1000 Гц з генератора, який ініціював іскрові розряди з амплітудою струму  $\sim 150$  А тривалістю 10 мкс.



**Рис.1.** Блок-схема пристрою для синтезу наноструктур: 1 – розрядна камера, 2 – генератор електричних імпульсів, 3 – система контролю і керування, 4 – пристрій подачі електродів, 5 – матеріал для електродів [11].

Імпульсний розряд у воді супроводжує ерозія електродів, в результаті якої частина металу електродів переходить в рідкий і газоподібний стан, тому розряд відбувається в парі води і металу електродів та продуктах їх дисоціації, іонізації і супроводжується окисно-відновними реакціями. Пари і частинки розплаву охолоджуються з утворенням зародків критичного розміру, які в дальнішому стабілізуються з утворенням наночастинок.

Форма і розміри синтезованих частинок залежать від параметрів імпульсу струму, температури і витрат води. Тривалий режим роботи установки забезпечує система керування пристроями подачі електродного матеріалу, яка автоматично підтримує необхідну віддаль між електродами при зміні провідності води, яка піддається обробці, і при збільшенні міжелектродної віддалі, яка спричинена ерозією електродів.

Досліджено водні дисперсії наночастинок на основі срібла, міді і заліза. Масові концентрації наночастинок у водних дисперсіях наведено в таблиці 1.

**Таблиця 1.[11]**

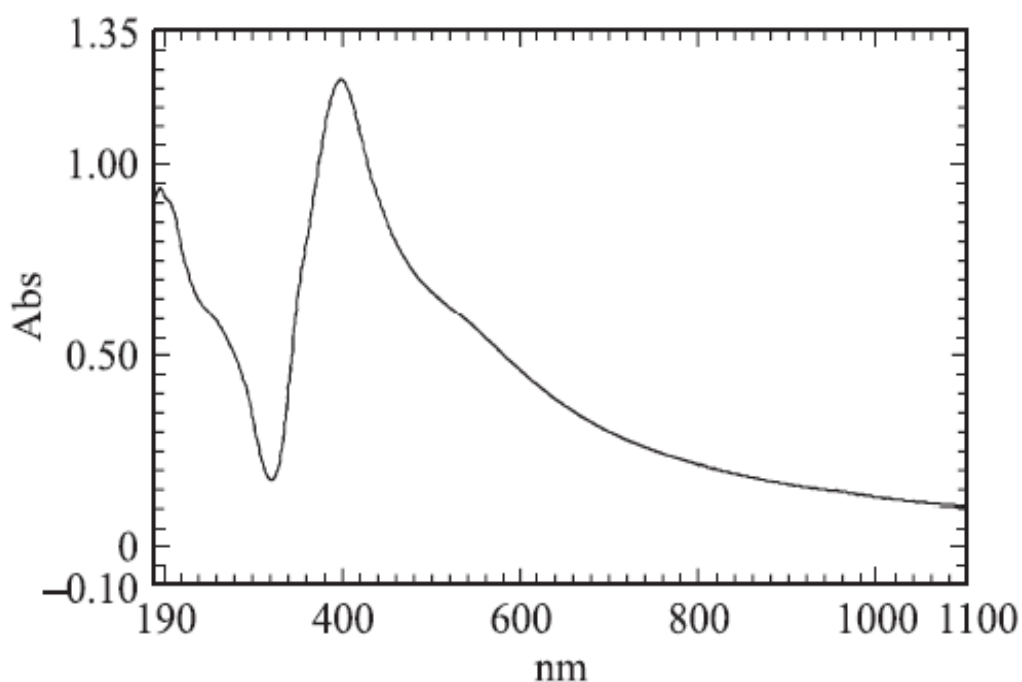
№ зразка	Метал електродів	Концентрація наночастинок, мг/л
1	Срібло	35.3
2	Мідь	36.7
3	«	50-60
4	Залізо	13.1
5	«	50-60

Дослідження методом скануючої електронної мікроскопії з одночасним елементним аналізом зразка «1» (табл.1) показало, що агломерати наночастинок різняться формою і складаються переважно з металевого срібла. В зразках «2-5» наночастинок виявлено агломерати наночастинок міді та заліза різної форми (методи: оптична спектроскопія та рентгеноструктурний аналіз).

Спектр поглинання водяної дисперсії срібла (зразок 1) в УФ та видимій областях мав характерний пік в області 380-440 нм, який співпадав з піком поглинання наночастинок срібла і плеч в областях  $\Delta\lambda = 230-250$  і  $520-560$  нм (**рис.2**). Аналогічний вигляд цього спектру одержано і для наночастинок срібла, синтезованих

в лазерній плазмі. Співставлення з УФ спектрами поглинання, розрахованими для кластерної моделі  $\text{Ag}_{12} - 3\text{O}$ , яка включала катіонну вакансію на поверхні  $\text{Ag}(111)$  показало що плече при 230-250 нм і широкий пік при 520-560 нм можливо віднести з піками 515 і 565 нм в розрахунковому спектрі для кластерів, що моделюють оксидну поверхню срібла [11].

Дифрактограма порошоків наночастинок, одержаних в розряді з мідними електродами виявила наявність частинок на основі молекул  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  та металеві міді.



**Рис.2.** Спектр поглинання водної дисперсії наночастинок срібла (зразок 1) [11].

Співставлення інфрачервоного ( $\Gamma\text{C}$ ) – спектру наночастинок, приготовлених випаровуванням води з водної дисперсії на основі продуктів розряду між мідними електродами (зразок «3») (рис.3), з базою даних **Zair** показало, що широка смуга на частоті 500-600  $\text{cm}^{-1}$  присутня і в зразку, який досліджувався. В діапазоні частот 1400-1700  $\text{cm}^{-1}$  спостерігався ряд піків, які можуть відповідати плечам при 1400 і 1650  $\text{cm}^{-1}$  в спектрі  $\text{CuO}$ , а також деформаційним коливанням в молекулі води. Вузкий та інтенсивний пік в  $\Gamma\text{C}$ -спектрі  $\text{Cu}_2\text{O}$  при 600  $\text{cm}^{-1}$  і плече при 1100  $\text{cm}^{-1}$  накладуються на відповідний пік і плече в спектрі  $\text{CuO}$  [11].

Дифрактограма порошоків наночастинок, одержаних в розряді з мідними електродами (рис.4.) вивила наявність частинок на основі  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  та металеві міді. На основі даних про ширини ліній рентгенівських дифрактограм і формули Шерера були встановлені розміри областей когерентного розсіяння наночастинок оксиду міді I – 16 нм (зразок «2») і 26 нм (зразок «3»), оксид міді II – 6 нм (зразок «2») і 10 нм (зразок «3»), металеві міді – 42 нм (зразок «2») і 49 нм (зразок «3»).

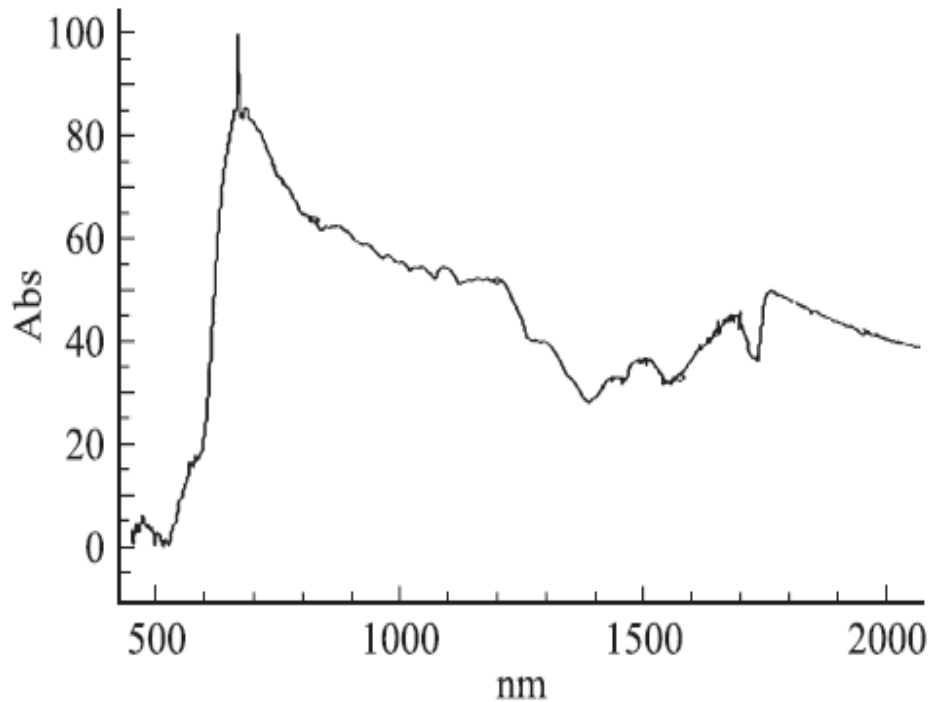


Рис.3. ІЧ – спектр пропускання наночастинок міді (зразок «3») [11].

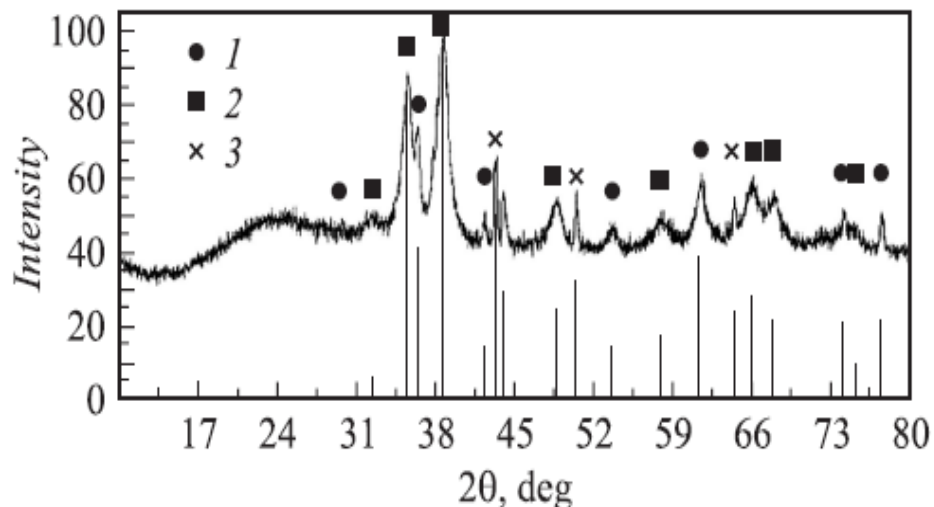
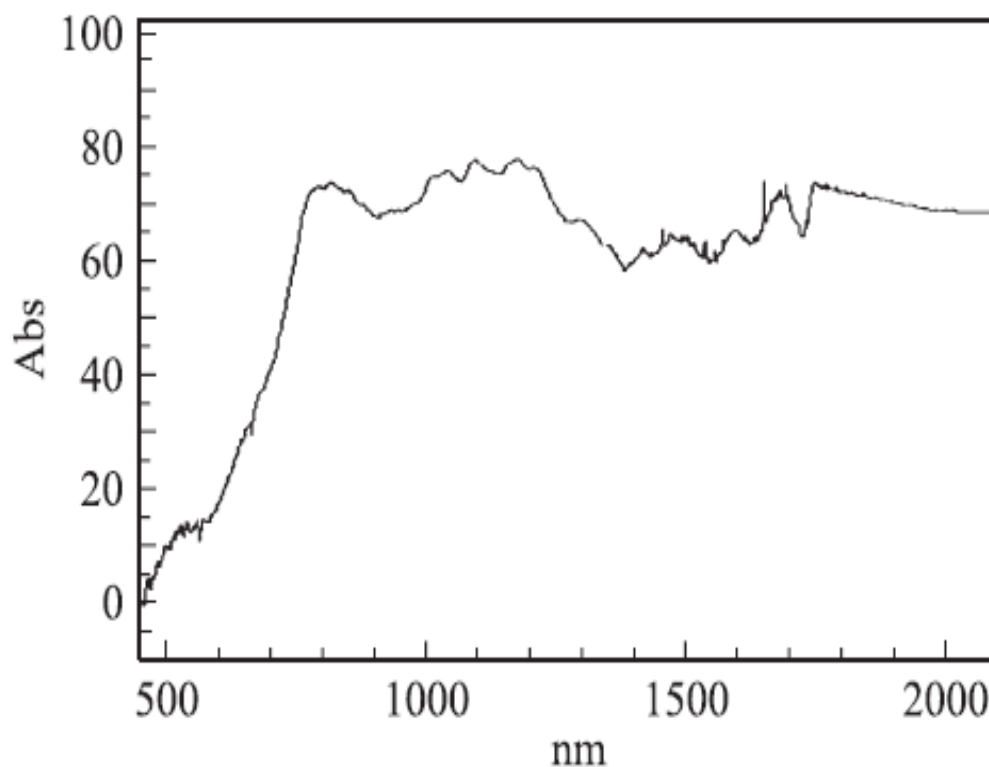


Рис.4. Дифрактограма наночастинок міді (зразок «3»). Вертикальні лінії  $\text{Cu}_2\text{O}$  (1),  $\text{CuO}$  (2) та  $\text{Cu}$  [11].

На основі даних про ширини ліній рентгенівських дифрактограм і формули Шерера були встановлені розміри областей когерентного розсіяння наночастинок оксиду міді I – 16 нм (зразок «2») і 26 нм (зразок «3»), оксид міді II – 6 нм (зразок «2») і 10 нм (зразок «3»), металевої міді – 42 нм (зразок «2») і 49 нм (зразок «3»).

На **рис.5.** приведено ІЧ-спектр порошку наночастинок, одержаних з використанням залізних електродів (зразок «5»). На основі бази *Zair*: характерні смуги поглинання в ІЧ-спектрі  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при 500-600 і 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$  явно проявились в зразку, що досліджувався. Поглинання в області 1400-1700 та 3400-3500  $\text{cm}^{-1}$  відноситься до деформаційних і валентних коливань зв'язку О-Н в молекулі води.



**Рис.5.** ІЧ – спектр пропускання наночастинок заліза (зразок «5») [11].

Рентгенівські дифрактограми залізовмісних нанопорошків показали наявність малоінтенсивних піків, які відповідають оксидам заліза ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – гематит,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – магнетит).

Дослідження ІЧ-спектрів порошку наночастинок, одержаних з використанням залізних електродів (зразок «5»)

виявило характерні смуги поглинання в ІЧ-спектрі  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при 500-600 і 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$ , яке явно проявилось в зразку, що досліджувався. Поглинання в спектральній області 1400-1700 та 3400-3500  $\text{cm}^{-1}$  відноситься до деформаційних і валентних коливань зв'язку **О-Н** в молекулі води.

Ренгенівські дифрактограми залізовмісних нанопорошків показали також наявність малоінтенсивних піків, які відповідають оксидам заліза ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – гематит,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – магнетит).

В сучасних медичних і біологічних дослідженнях перспективним є застосування магнітних **НЧ**. Так, наночастинки з маггеміту і магнетиту, які інкапсульовані в силікатну матрицю, застосовують для лікування пухлин за рахунок нагрівання вихровими струмами. Магнітні **НЧ** застосовують і в полімерних оболонках з пришитими чи сорбованими хімічними агентами. Якщо в якості агентів використати специфічні антитіла, то магнітні **НЧ**, які їх переносять, відіграють роль міток для візуалізації. Властивість магнітних наночастинок переміщуватись під дією магнітного поля може бути використано для направленою транспорту, осадження і концентрації в заданій області.

В Інституті електрофізики і енергетики **РАН** (**ІЕЕ**; м. Санкт-Петербург), де на протязі останніх 20-ти років ведуться роботи з дослідження імпульсно-періодичних розрядів в рідинах, виявлено, що вода, оброблена розрядами – це дисперсія наноструктур та іонів металів електродів, між якими існує концентраційна рівновага. Ці дисперсії характеризуються пролонгованою бактерицидністю, тобто здатністю на протязі тривалого часу (рік і більше) вражати патогенні бактерії, в тому числі і термотолерантні, а також спори мікроскопічних грибків, які найбільш стійкі до негативних дій на них. При цьому, ступінь бактерицидності водяних дисперсій пропорційна масовій концентрації наноструктур.

В установці, розробленій в **ІЕЕ**, для електророзрядної обробки води використано напівпромисловий модуль, що працює від мережі змінного струму ( $\sim 220$  В) і має потужність близько 250 Вт. Напруга холостого ходу – 50 кВ, струм в імпульсі – 20 А, тривалість імпульсу – 20 мкс, швидкість наростання струму  $3 \times 10^6$  А/с, частота 50 Гц, міжелектродний проміжок  $\leq 10$  мм, діаметр



електрода  $\sim 1$  мм, продуктивність установки 1-10 літр/хвилина і її габарити 60x60x80 см [12].

Експерименти підтвердили, що в результаті ерозії електродів в воду поступають вільні іони і НЧ металу електродів. Характер розподілу НЧ за розмірами – полідисперсний, з модою розподілу, що відповідає 10 нм.

При формуванні НЧ на їх поверхні утворюється від'ємний електричний заряд величиною  $\sim 0.012$  Кл/м<sup>2</sup>, який виступає ефективним діючим фактором як при враженні патогенних мікроорганізмів, який руйнує їх іонний захист, так і сприяє більш ефективній їх взаємодії з біооб'єктами.

Незалежно від способу одержання наночастинок, необхідно запобігати їх злипанню і захищати їх від дії зовнішнього середовища. Для цього на магнітні НЧ наносять покриття з благородних металів чи кремнезему. Однак, більш перспективним є застосування політерів (типу полі етиленгліколь, тощо), оскільки при цьому відбувається модифікація поверхневих хімічних груп і приєднання різних агентів, що забезпечує їм біосумісність. Показано, що зв'язування таких частинок з білками або нуклеотидами стабілізує останні і захищає їх від дії протеаз і нуклеаз.

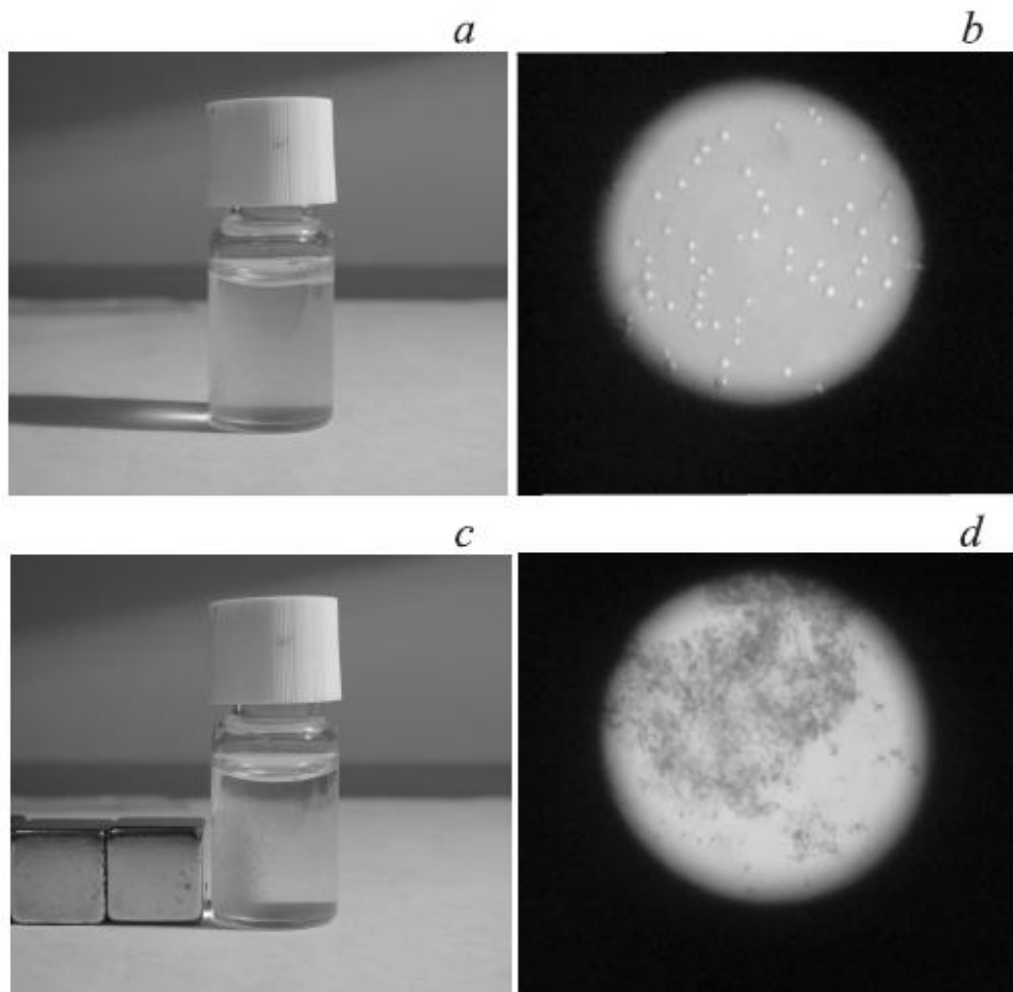
При дослідженні неселективного захоплення і концентруванні мікроорганізмів використано безоболонкові парамагнітні наночастинок на основі Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. **[Ошибка! Закладка не определена.]** Магнітні НЧ адсорбувались на поверхні клітин *Saccharomyces cerevisiae* з утворенням макроагрегатів і транспортувались вздовж ліній магнітного поля в задану область (рис.6.).

В **[Ошибка! Закладка не определена.]** була також розроблена удосконалена математична модель, яка описує поведінку магнітних наночастинок, абсорбованих біоструктурами, на які накладено зовнішнє магнітне поле. Модель дозволяє оцінити область концентрування магнітних НЧ в магнітному полі.

В праці [13] для синтезу феромагнітного порошка використано розряд з рідинним анодом та металевим катодом циліндричної форми з сталі 45. Діаметр катода знаходився в межах 10-40 мм. В залежності від діаметра металевого катода віддаль між електродами змінювалась в діапазоні 2 – 10 мм. Розрядний струм знаходився в межах 1.5 – 5 А. При малих струмах розряду

припинялось розпилення металевго катода, а збільшення струму більше за 5 А приводила до крапельного зриву матеріалу. Для металевго катода діаметром 15 мм оптимальною була міжелектродна віддаль 3 мм і сила струму – 3А при цих умовах досягалась продуктивність установки ( $P = 0.13$  кг/год) з одержання порошку оксиду заліза. Основна маса одержаного оксиду заліза (~75%) мала дисперсність 0.025-0.03.

Збільшення діаметра металевго катода до 30 мм приводило до зростання продуктивності синтезу до 0.14 кг/год (при струмі розряду – 4 А).



**Рис.6.** Концентрування клітин дріжджів, модифікованих магнітними НЧ, під дією магнітного поля ( $B=1.4$  Т) **а,в** – макророзподіл і світлина клітин дріжджів в момент часу  $t = 0$ ; **с,д** – теж саме в момент часу  $t = 10$  хвилин [Ошибка! Закладка не определена.].

Біля 90 % порошку складав магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а іншу частину – оксид заліза –  $\text{FeO}$ . Магнетит входить в групу ферритів з структурою шпінелі і являє практичний інтерес для порошкової металургії магнітних матеріалів. Особливо важливо, що ці частинки мають сферичну форму, оскільки це є основною умовою ізотропності його магнітних властивостей. Дослідження синтезованого порошку, в порівнянні з еталонними феритами, показали його значно вищі магнітні властивості. Можливість одержання більших значень магнітної індукції в порошці оксиду заліза та сфертичність форми його частинок вказують на перспективність застосування цих порошоків в машинобудуванні.

У праці [14] запропоновано метод формування нанорозмірних частинок оксиду цинку ( $\text{ZnO}$ ) в результаті розпилення матеріалу електродів при електричних розрядах в дистильованій воді. Міжелектродна віддаль – 0.5 мм. Джерело високовольтних імпульсів працювало при частоті 300 Гц. По мірі руйнування електродів віддаль між ними коректувалась для забезпечення стабільності розряду. Для оптимізації синтезу наночастинок варіювались накопичувальна ємність, індуктивність і активний опір розрядного кола.

Шляхи, якими поступав кисень для утворення  $\text{ZnO}$ : електроліз води і його присутність у розчиненому вигляді. Для встановлення механізмів поступлення кисню в зону хімічної реакції порівнювались результати утворення  $\text{ZnO}$  без розчиненого газу і при збагаченні води киснем. Дослідження синтезованих матеріалів проводилось методами електронної спектроскопії, рентгеноструктурного та люмінесцентного аналізу.

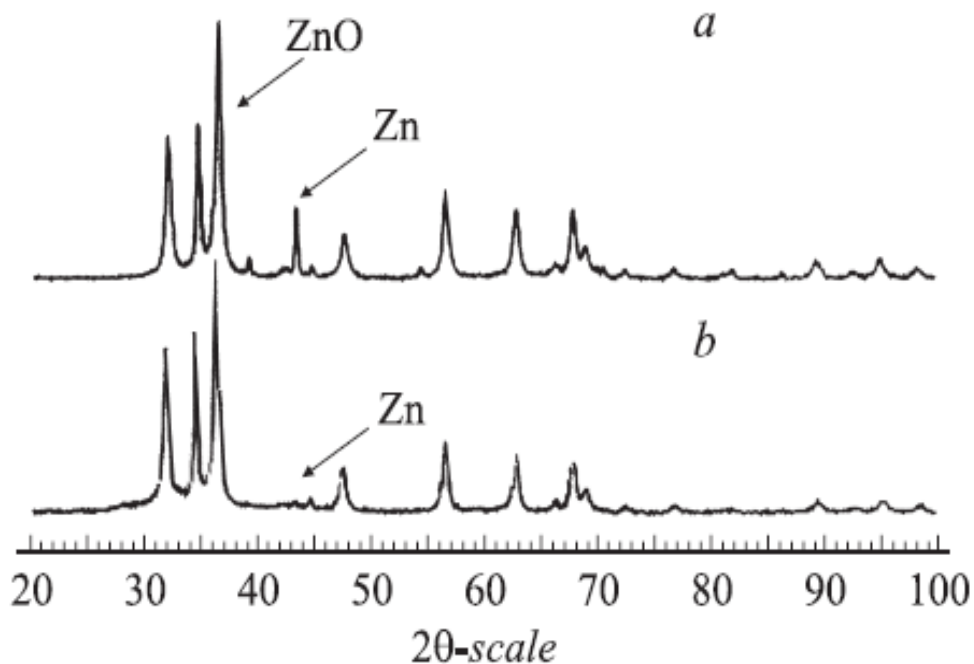
Як показали результати, одержані методами скануючої електронної мікроскопії, плівка на кремнієвій підкладці складалась з випадково розподілених, упакованих стовпчико-подібних гранул довжиною 500-800 нм і діаметром 100 нм. Середній же розмір частинок, складав ~ 20 нм. Великі розміри кристалітів на підкладці зумовлені агломерацією **НЧ** при їх видаленні з колоїдного розчину.

При зростанні часу горіння розряду змінювалась прозорість розчину і навантажувальні характеристики. **ВАХ** розряду залежала від міжелектродної віддалі, температури рідини і густини частинок розпиленого матеріалу. Вміст

полікристалічного **ZnO** в порошку залежав від умов синтезу, зокрема, від механізму поступлення кисню в зону хімічної реакції. Так, у випадку насичення води киснем, вміст оксиду цинку в розчині був більшим, ніж в розчинах з цинком, який не прореагував з киснем.

При збільшенні температури розчину величина пробійної напруги зменшувалась, а стабільність розряду зростала. До збільшення стабільності розряду приводила також додаткове утворення газових пухирців в зоні розряду, що знижувало пробійну напругу. Формування газових пухирців досягалось дією ультразвуку на воду і її кипіння. Дія ультразвуку на розчин в процесі розряду приводила до збільшення відносного виходу частинок металу в розчині в порівнянні з оксидом, хоча загальний вихід часток на одиницю витраченої енергії зростає.

Типові рентгенограми порошку, одержаному при випаровуванні з колоїдного розчину, наведені на **рис.7**.

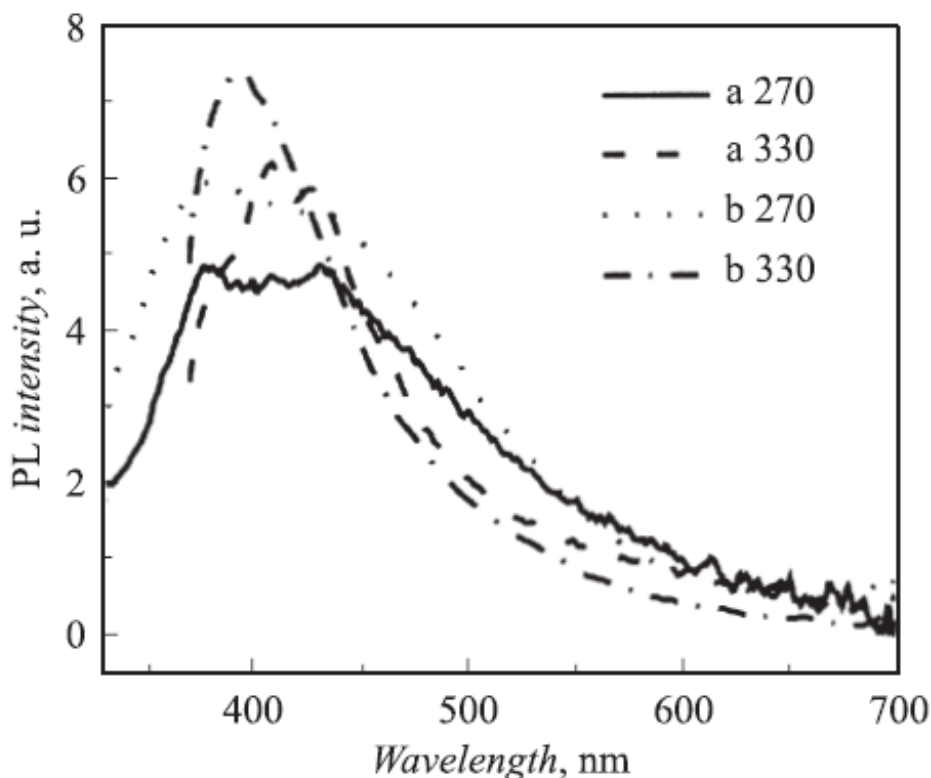


**Рис.7.** Рентгеноструктурні діаграми порошку цинку через 1 (а) і 60 (б) годин після проведення синтезу [Ошибка! Закладка не определена.4].

Видно, що порошки були полікристалічними і містили дифракційні піки для кристалічних площин **ZnO** гексагональної структури з періодом решітки  $a=0.255$  нм,  $c=0.52$  нм та слабкі лінії

цинку гексагональної структури з періодом решітки  $a=0.2665$  нм і  $c=0.4947$  нм. Вміст оксиду в порошок залежав від умов його синтезу. Так, для розряду у воді насиченій киснем, вміст оксиду зростав до 80 % (а близько 20 % - це частинки цинку, що не прореагували з киснем). Середній розмір кристалітів оксиду цинку – 20 нм, а металевого цинку – 500 нм (рис.7.а. – рентгенограма цього зразка порошку). Прокалювання порошку оксиду цинку в кисневій камері атмосферного тиску при температурі  $380^{\circ}\text{C}$  приводило до повного доокислення частинок металевого цинку на протязі трьох годин.

Для осаджених на кремнієву підкладку зразків досліджено спектри люмінесценції при збудженні на довжинах хвиль в діапазоні 240-400 нм. Найбільш інтенсивність люмінесценції спостерігалась при збудженні на  $\lambda=270$  і 330 нм. Спектри люмінесценції (при кімнатній температурі) для двох зразків, що готувались в знегазованій воді (а) і у воді, збагаченій киснем (в), приведені на рис.8.



**Рис.8.** Спектри люмінесценції порошку оксиду цинку, синтезованого в знегазованій воді (а) і у воді, збагаченій киснем (в), при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі  $\lambda=270$  і 330 нм [Ошибка! Закладка не определена.4].

Наявність у воді розчиненого кисню в процесі синтезу оксиду приводило до зростання інтенсивності і звуженню спектра люмінесценції. При збудженні люмінесценції випромінюванням при  $\lambda = 330$  нм спостерігалось зміщення максимуму інтенсивності в УФ – область. Максимуми в спектрах люмінесценції при збудженні на  $\lambda = 270$  нм для випадків а і в знаходились приблизно в одній і тій же області: 338 і 430-440 нм.

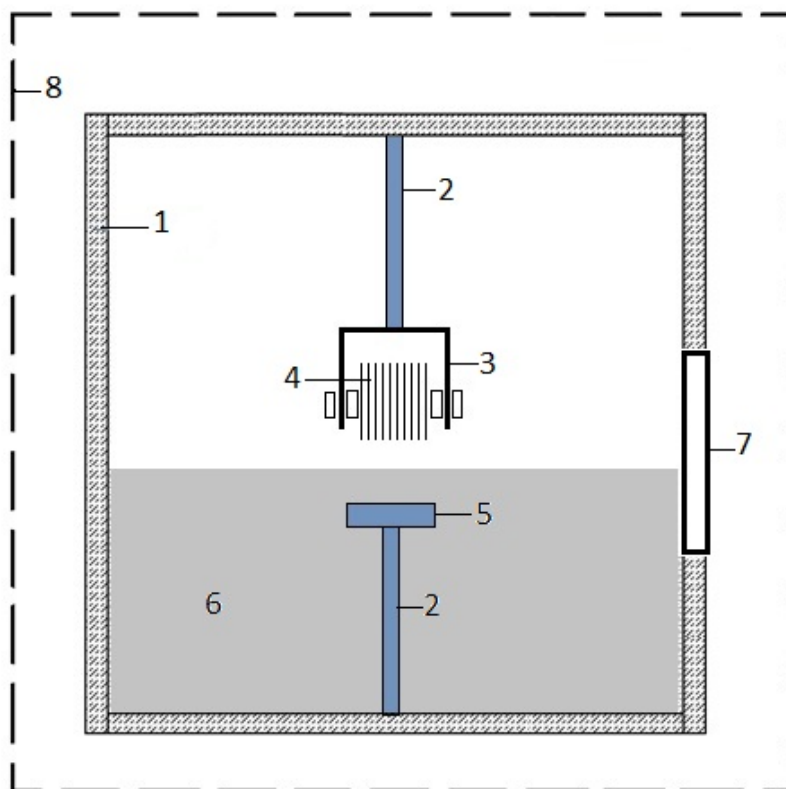
УФ - смугу люмінесценції приписують екситонному випромінюванню, а більш довгохвильову смугу – рекомбінаційному випромінюванню електронно-діркових пар.

При синтезі НЧ в розряді у рідині існує можливість сепарації навіть візуально, оскільки прозорість розчинів стає неоднорідною за висотою стовпа рідини. Вже через 15 хвилин після вимкнення розряду всі частинки з розмірами більшими за 100 нм опускаються на дно посудини.

Особлива зацікавленість на даний час спостерігається до одержання в макроскопічній кількості надмалих наночасток металів з розмірами 1-5 нм. Такі кластери і наночастинки золота (розміри кластерів до 1,5 нм і наночастинок до – 3,5 нм) було синтезовано в імпульсному розряді у воді, етиловому спирті та рідкому азоті. В реакторі використано циліндричні електроди із золота високої проби (чистота біля 99,5 %) при відстані між скругленими торцями електродів  $\sim 0,3$  мм. Імпульсний розряд збуджувався за допомогою генератора біполярних імпульсів напруги при тривалості окремого імпульсу  $\sim 2$  мкс і частоті повторення імпульсів – 20 кГц. Експерименти з поглинання широкосмугового випромінювання колоїдним розчином на основі наночастинок золота з максимальними розмірами 3,5 нм виявили наявність плазмонного резонансу при довжині хвилі  $\lambda = 511$  нм. Найменші ж розміри кластерів золота синтезовано у розряді в рідкому азоті, де більшість кластерів мала розміри в діапазоні 1 – 1,5 нм.

#### **4. Техніка та методика дослідження характеристик наносекундного розряду атмосферного тиску над поверхнею рідин**

Коронний розряд над поверхнею рідини реалізовувався в кюветі (рис.9.) з системою електродів: електрод-лезо (верхній електрод) та електрод-площина (нижній електрод).



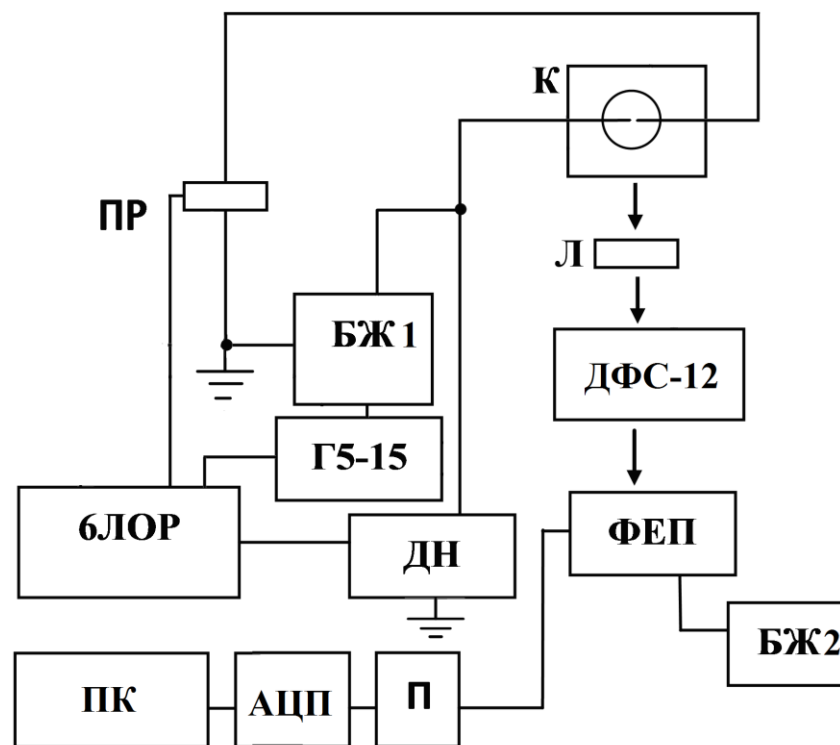
**Рис.9.** Будова розрядної комірки: 1 – кювета; 2 – регулювальні електродні гвинти; 3 – кріплення електрода; 4 – система лез; 5 – електрод-площина; 6 – розчин сульфату цинку 7 – кварцове віконечко; 8 – металевий екран [15].

Відстань між електродами можна було варіювати за допомогою кріплень електродів, нижній металевий електрод був зафіксований, а регулювання міжелектродної віддалі здійснювалося положенням верхнього електрода. Визначення віддалі між електродами здійснювалося за міліметровим еталоном і за різьбовим обертом кріплення електроду. Для визначення товщини шару рідини над нижнім електродом використовувався медичний шприц з мілілітровою шкалою, чим забезпечувалася точність визначення товщини шару рідини близько 0,1 мм.

Кювета (1) була виготовлена з органічного скла і облаштована кварцовим віконцем (7) діаметром 50 мм. Товщина стінок становила 8 мм, внутрішні розміри кювети склали

100×100×100 (мм). Верхній електрод виготовлений з 15 неіржавіючих побутових лез, товщиною 0,1 мм, та віддаллю між лезами - 1 мм. Площа робочої поверхні електрода на основі системи лез складала 37×16 мм<sup>2</sup>. Електроди були закріплені металевими стрижнями на рівні центру кварцового віконця. Нижній електрод виготовлений з неіржавіючої сталі, розміри його складала 60×40×14 мм. Розрядна комірка розташована в металевому екрані (8) з метою зменшення впливу електромагнітних полів на систему реєстрації спектральних і часових характеристик випромінювання.

Для дослідження електричних і оптичних характеристик імпульсного наносекундного розряду над поверхнею сульфату цинку, використовувалась експериментальна установка, блок-схема якої приведена на **рис.10**.



**Рис.10.** Загальна схема експериментальної установки: **БЖ1** – блок живлення розряду; **К** – розрядна комірка; **Л** – збиральна лінза; **ДФС-12** – спектрометр; **ФЕП** – фотоелектричний помножувач; **БЖ2** – блок живлення **ФЕП**; **П** – підсилювач; **АЦП** – аналогово-цифровий перетворювач сигналу; **ПК** – персональний комп'ютер; **ПР** – пояс Роговського;



**ДН** – дільник напруги для визначення спаду напруги в колі; **Г5-15** – генератор імпульсів; **6-ЛОР** – осцилограф.

Випромінювання плазми, що реєструвалося у спектральному діапазоні  $\lambda=196 - 663$  нм поступало через вхідну щілину спектрометра з дифракційною решіткою 1200 штрихів на мм. На виході спектрометра для детектування випромінювання використовувався фотоелектронний помножувач **ФЕП-106**, підключений до підсилювача постійного струму. Сигнал з останнього надходив на аналогово-цифровий перетворювач і далі подавався на персональний комп'ютер. Робоча величина чутливості фотопомножувача **ФЕП-106** знаходилась в діапазоні спектру 150-500 нм, з максимумом чутливості для довжини хвилі 254 нм. Живлення фотопомножувача здійснювалось від стабілізованого джерела високої напруги **ВС-22**.

Спектри випромінювання розряду реєструвалися в on-line режимі персональним комп'ютером у графічному вигляді з збереженням у цифровому форматі.

Для оцінки енерговнеску в плазму розряду реєструвались осцилограми струму, напруги та свічення з допомогою шестиканального осцилографа **6ЛОР-04**. Імпульси напруги на електродах подавались через ємнісний дільник на перший канал осцилографа. Імпульси сили струму через калібрований пояс Роговського подавались на другий канал осцилографа. Синхронізація імпульсів блоку живлення розряду з запуском наносекундного осцилографа здійснювалась за допомогою генератора імпульсів **Г5-15**.

### **5. Результати досліджень (приклад). Характеристики наносекундного розряду атмосферного тиску над поверхнею розчину суфату цинку в дистильованій воді**

В праці [15] наведено результати експериментального дослідження імпульсного поперечного розряду наносекундної тривалості на поверхню на двох середовищ: дистильованої води ( $\text{H}_2\text{O}$ ) та 10 % водного розчину сульфату цинку  $\text{ZnSO}_4$ . Віддаль між електродами в обох експериментах складала 7,5 мм, товщина шару води над електродом - площиною – 4 мм, відповідно товщина газового шару складала 3,5 мм. Свічення розряду

(рис.11.) мало синьо-фіолетовий відтінок і заповнювало майже весь проміжок між вістрями лез та поверхнею рідини.

Використовуваний імпульсний блок живлення коронного розряду дозволяв фіксовано при 10, 25, 50, 100 Гц змінювати частоту слідування імпульсів розряду. При частоті 25 Гц розряд мав дость однорідний вигляд, при інших значеннях спостерігалось виникнення іскрових каналців – стримерів.

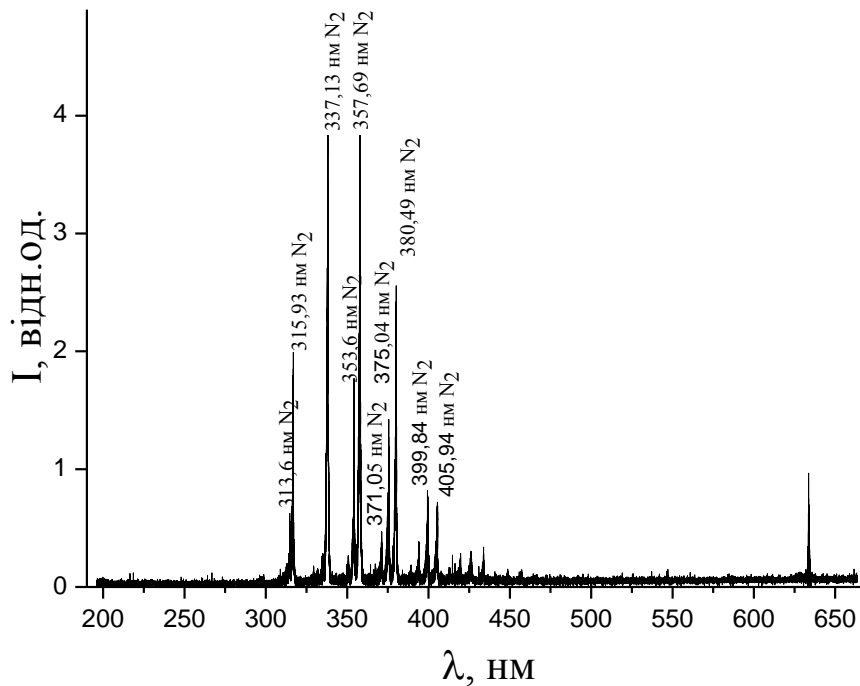
Збільшення товщини шару рідини над зануреним електродом ускладнювало перехід коронного розряду у стримерний режим.

В експериментах з 10 % водним розчином сульфату цинку  $ZnSO_4$  на нижній електрод – площину випадав осад біло-сірого кольору (в літературі на аналогічному розчині описано осідання оксиду цинку (наноматеріалу)).

На **рис.12.** наведено спектр випромінювання розряду на поверхню дистильованої води в діапазоні 196-664 нм.



**Рис.11.** Свічення імпульсного коронного розряду наносекундної тривалості над поверхнею 10% водного розчину сульфату цинку при між електродній віддалі 7.5 мм та товщини шару рідини 4 мм [15].



**Рис.12.** Спектр випромінювання наносекундного розряду над поверхнею дистильованої води.

У спектрі випромінювання наносекундного розряду на поверхню дистильованої води домінувало випромінювання другої позитивної системи молекули азоту  $N_2(C^3\Pi-B^3\Pi)$ . Детальна розшифровка випромінювання наведена у таблиці 2.

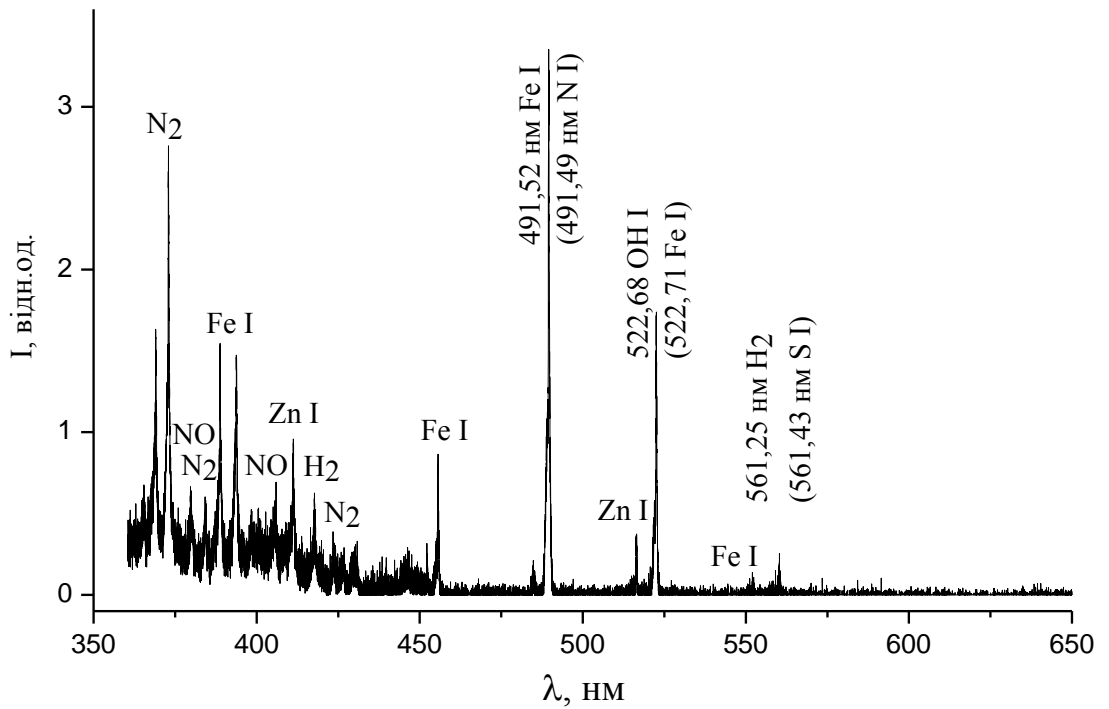
У спектрі випромінювання розряду на поверхню 10 відсоткового водного розчину сульфату цинку (рис.13.) спостерігалася випромінювання молекул  $N_2$ ,  $NO$ ,  $OH$ ,  $H_2$  та атомів  $N$ ,  $Fe$ ,  $Zn$ ,  $S$ . Ідентифікація спектру наведено в таблиці 3.2.

Розшифровка спектрів для розчину сульфату цинку була доволі складною, оскільки випромінювання від передбачуваних часток ( $N_2$ ,  $NO$ ,  $OH$ ,  $H_2$ ,  $N$ ,  $Fe$ ,  $Zn$ ,  $S$ ) у досліджуваному діапазоні в більшості випадків накладалося в межах похибки визначення довжини хвилі випромінювання.

Виникнення у спектрі ліній випромінювання атому заліза можна пояснити розпиленням матеріалу лез в процесі розряду на поверхню більш електропровідної рідини (електроліту) ніж дистильована вода, де вони не спостерігалися.

**Таблиця 2.** Деталізація випромінювання другої позитивної системи молекули азоту  $N_2(C^3\Pi-B^3\Pi)$ , що спостерігалася у випромінюванні коронного розряду на поверхню дистильованої води.

$\lambda$ , нм		$v'$	$v''$	$E(v')$ , eV
313,6	$N_2$	2	1	0,619
315,93	$N_2$	1	0	0,376
337,13	$N_2$	0	0	0,128
353,67	$N_2$	1	2	0,376
357,69	$N_2$	0	1	0,128
371,05	$N_2$	2	4	0,619
375,04	$N_2$	1	3	0,376
380,49	$N_2$	0	2	0,128
389,46	$N_2$	3	6	0,855
394,3	$N_2$	2	5	0,619
399,84	$N_2$	1	4	0,376
405,94	$N_2$	0	3	0,128
420,05	$N_2$	2	6	0,619
426,97	$N_2$	1	5	0,376
434,36	$N_2$	0	4	0,128



**Рис.13.** Спектр випромінювання наносекундного розряду над поверхнею 10 відсоткового розчину сульфату цинку  $\text{ZnSO}_4$  в дистильованій воді при міжелектродній віддалі 7,5 мм та товщині шару рідини 4 мм [15].

Ряд спектральних ліній випромінювання атомів цинку та сірки пояснюється дисоціацією молекули  $\text{ZnSO}_4$  в розряді.

На **рис.14.** наведено часові залежності струму, напруги та потужності, що вноситься в наносекундний розряд над поверхнею електроліту.

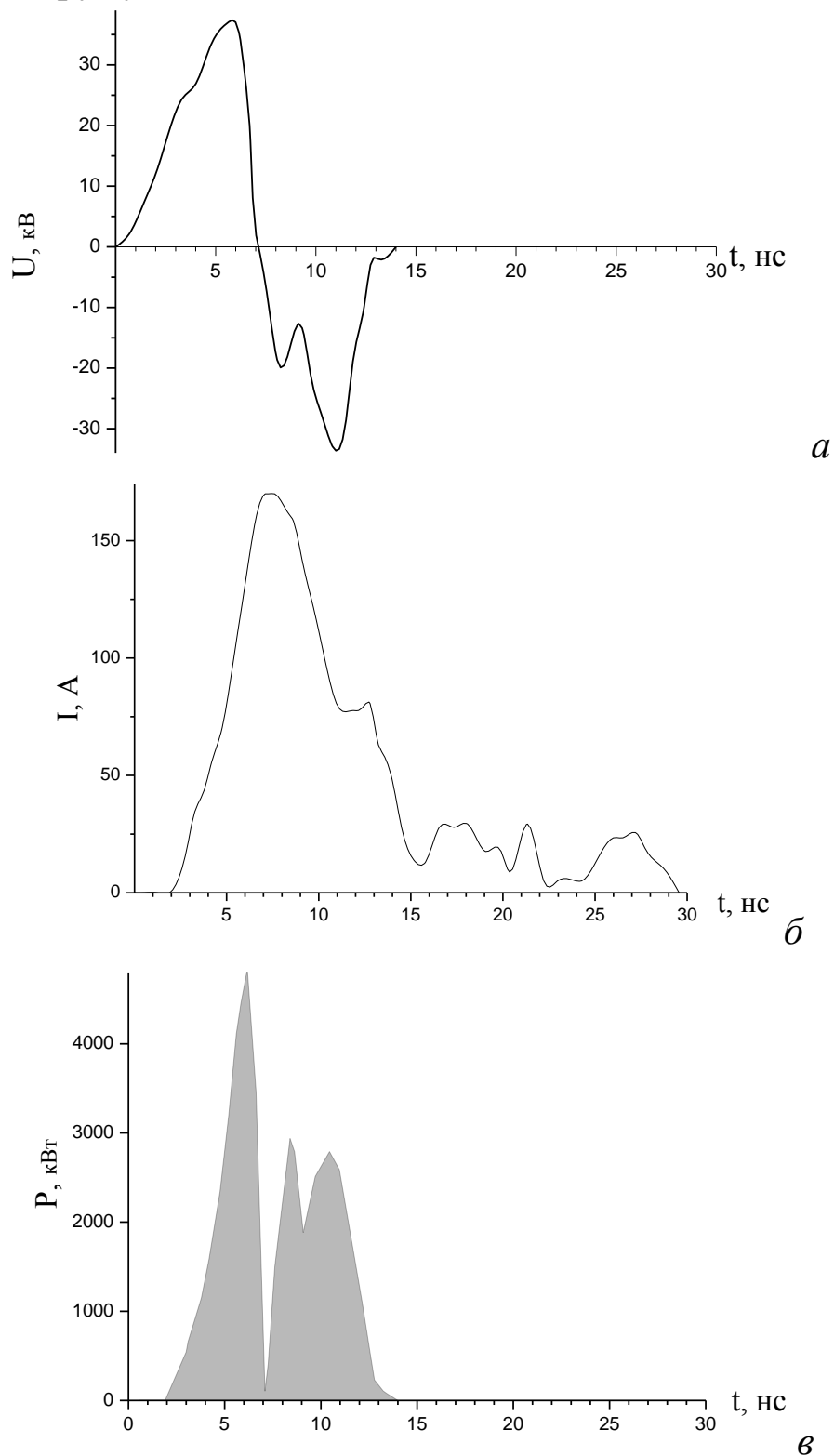
**Таблиця 3.** Результати ідентифікації спектру випромінювання наносекундного розряду на поверхню 10 відсоткового розчину сульфату цинку.

364,17 нм <b>N<sub>2</sub></b>
371,05 нм <b>N<sub>2</sub></b>
375,54 нм <b>N<sub>2</sub></b>
380,09 нм <b>NO</b>
385,75 нм <b>N<sub>2</sub></b>
388,62 нм <b>Fe</b>
393,03 нм <b>Fe</b>
406,14 нм <b>NO</b>
411,32 нм <b>Zn</b>
417,71 нм <b>H<sub>2</sub></b>
423,43 нм <b>N<sub>2</sub></b>
446,26 нм <b>NO</b>
455,98 нм <b>Fe</b>
484,86 нм <b>N<sub>2</sub></b>
491,52 нм <b>Fe</b> (491,49 нм <b>N</b> )
516,49 нм <b>Zn</b>
522,68 нм <b>OH</b> (522,71 нм <b>Fe</b> )
552,40 нм <b>Fe</b>
561,25 нм <b>H<sub>2</sub></b> (561,43 нм <b>S</b> )

Амплітуда імпульсу напруги складала близько 30 кВ, а його тривалість - 14 нс. Амплітуда імпульсу струму складала 180 А, а тривалість його була зтягнута до 30 нс. Після початку наростання напруги майже одразу (через час близько 2 нс) виникав струм, що відобразилося на осцилограмі напруги незначним стрибком в момент часу 2 нс.

Імпульс напруги складався з двох ділянок: додатної та від'ємної. Амплітуда першого імпульсу напруги визначалась початковим опором розрядного проміжку, який складається з шару повітря та шару рідини, який в свою чергу виступав як баластний опір. Він обмежував різке наростання струму, яке в свою чергу впливало на формування розряду наступним чином: чим більше товщина шару електроліту над металевим електродом і менша його електропровідність, тим меншою була амплітуда струму.

Збільшення величини повітряного шару викликало зниження амплітуди струму.



**Рис.14.** Часові залежності напруги (а), струму (б) та електричної потужності (в) наносекундного розряду над поверхнею 10 відсоткового розчину сульфату цинку в дистильованій воді [15].

Електродна системи лева - площина, що була занурена у рідину вела себе як конденсатор певної електроємності, який упродовж першого імпульсу напруги накопичував заряд. Це підтверджується характером осцилограми напруги, а саме наявністю другого - від'ємного імпульсу напруги, як наслідку перезарядки ємності.

Наявність від'ємної складової імпульсу напруги викликала зтягування імпульсу струму.

## **6. Порядок виконання роботи:**

- 6.1. Зібрати схему експериментальної установки зображеної на **рис.2**.
- 6.2. Зареєструвати спектр випромінювання плазми із середини розрядного проміжку наносекундного розряду над поверхнею 10 – ти відсоткового розчину сульфату цинку в дистильованій воді при віддалі між анодом і поверхнею рідинного катода – 8 мм. Провести ідентифікацію спектральних смуг та спектральних ліній.
- 6.3. Зареєструвати осцилограми струму розряду та напруги на розрядному проміжку.
- 6.4. Методом графічного множення осцилограм напруги і струму розрахувати залежність електричної (імпульсної) потужності від часу.
- 6.5. Шляхом графічного інтегрування імпульсної потужності за часом визначити енергію, яка вноситься в плазму наносекундного розряду за один імпульс.
- 6.6. Зробити висновки.

## **7. Контрольні запитання**

1. Охарактеризуйте переваги і недоліки основних способів синтезу наноструктур, що сформовані на основі оксидів металів.
2. Якими є основні фізичні методи дослідження характеристик наноструктур з оксидів металів ?
3. В чому полягає перспективність синтезу магнітних наночастинок ?



## Список використаних джерел

1. Бозон –Вердюра Ф., Брайнер Р., Воронов В.В., Кириченко Н.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. Образование наночастиц при лазерной абляции металлов в жидкостях // Квантовая электроника 2003. Т.33, №8. С.714-720.
2. Симакин А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях //Труды ИОФАН им. А.М. Прохорова. РАН. 2004. Т.60. С.83-107.
3. Бармина Е.В., Барбероглу М., Зорба В., Симакин А.В., Стратакис Э., Фотакис К., Шафеев Г.А. Образование наноструктур на поверхности тантала при его лазерной абляции в воде // Квантовая электроника 2009. Т.39, №1. С.89-93.
4. Lomaev M.I., Rybka D.V., Sorokin D.A., Tarasenko V.F., and Krivonogova K.Yu. Radiative Characteristics of Nitrogen upon Excitation by Volume Discharge Initiated by Runaway Electron Beam // Optics and Spectroscopy. 2009. Vol.107.N 1. P.33-40.
5. Елистратов Е.А., Кузнецов А.П. Масленников С.П., Протасов А.А., Школьников Э.А. Измерение параметров импульсного объемного разряда наносекундной длительности в воздухе атмосферного давления // Письма в ЖТФ. 2012. Т.38, вып.17. С.31-38.
6. Лепехин Н.М., Присеко Ю.С., Пуресев Н.И., Филиппов В.Г. Объемная импульсная корона при импульсно-периодическом наносекундном разряде отрицательной полярности в коротких промежутках с потоком воздуха атмосферного давления // Письма в ЖТФ. 2014. Т.40, вып.12. С.59-65.
7. Шуайбов А.К., Ласлов Г.Э., Козак Я.Ю. Эмиссионные характеристики катодной части наносекундного разряда в воздухе атмосферного давления // Оптика и спектроскопия. 2014. Т.116, №4. С.593-597.
8. Laslov Geza, Shuaibov Alexander, Szegeli Sandor and Laszlo Elemer Spectroscopic Diagnostics of Sparc Discharge Plasma at Atmospheric Pressure // J. Chem. Eng. 2014. V.8. P.302-305.
9. Ефимов А.А., Иванов В.В., Багазеев А.В., Бекетов И.В. и др. Получение аэрозольных наночастиц в многозазорном газоразрядном генераторе // Письма в ЖТФ. 2013. Т.39, вып.23. С.51-57.
10. Карпов И.В., Ушаков А.В., Федоров Л.Ю., Лепешев А.А. Метод получения нанодисперсных материалов в плазме импульсного дугового разряда низкого давления // ЖТФ. 2014. Т.84, вып.4. С.93-97.
11. Рутберг Ф.Г., Гусаров В. В., Коликов В.А., Воскресенская И.П., Снетов В.Н., Стогов А.Ю., Черенкова И.А. Исследование физико-химических свойств наночастиц, полученных с помощью

- импульсных электрических разрядов в воде // ЖТФ. 2012. Т.82, вып.12. С.33-36.
12. Рутберг Ф.Г., Коликов В.А., Снетов В.Н., Стогов А.Ю., Абрамов Е.Г., Богомолова Е.В., Панина Л.К. Импульсные электрические разряды в воде как средство получения магнитных наночастиц для транспортировки микроорганизмов // ЖТФ. 2012. Т.82, вып.12. С.52-57.
13. Гайсин А.Ф., Гумеров А.З., Абдуллин И.Ш. Получение оксидного порошка в струйном многоканальном разряде между электролитическим анодом и металлическом катодом при атмосферном давлении // Перспективные материалы. 2007. № 1. С.73-77.
14. Бураков В.С., Невар М.И., Неделько М.И., Тарасенко Н.В. Образование наночастиц оксида цинка при электрических разрядах в воде // Письма в ЖТФ. 2008. Т.34, вып.16. С.1-8.
15. Шуайбов А.К., Шевера И.В., Козак Я.Ю., Кентеш Г.В. Характеристики наносекундного разряда в воздухе атмосферного давления с жидким электролитическим электродом // Журнал технической физики. 2014. Т.84, вып.6. С.143-146.

## Лабораторна робота № 4

### ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОСЕКУНДНОГО РОЗРЯДУ В ДИСТИЛЬОВАНІЙ ВОДІ

**1. Мета роботи.** Ознайомити студентів з дослідженням умов синтезу наноструктур оксидів металів в наносекундному розряді з металевими електродами у дистильованій воді.

**2. Необхідні прилади і матеріали.** Розрядна комірка електродами з алюмінію, призначена для запалювання наносекундного розряду в дистильованій воді, імпульсна система живлення наносекундного розряду, імпульсний осцилограф **6-ЛОР**, імпульсні давачі для вимірювання осцилограм струму і напруги, монохроматор **МДР-2** (1200 штр./мм), фотопомножувач **ФЕУ-106**, підсилювач постійного струму **У5-9** та система для автоматичної реєстрації спектрів на базі аналогово-цифрового перетворювача і **ЕОМ Pentium-2**.

**3. Короткі теоретичні відомості** (див. п.3 лабораторної роботи -2).

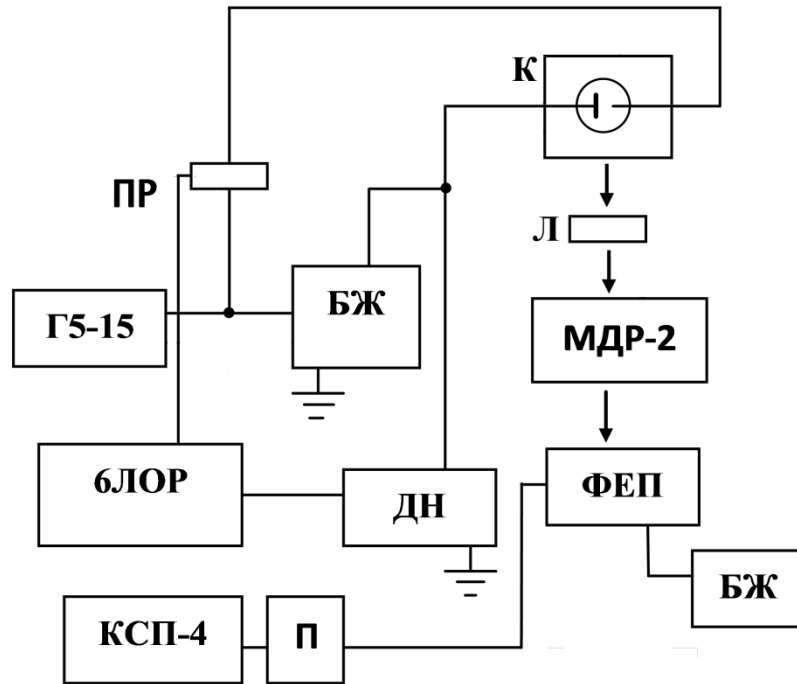
**4. Техніка та методика дослідження характеристик наносекундного розряду з металевими електродами в дистильованій воді.**

Для дослідження електричних і емісійних характеристик імпульсного наносекундного розряду в дистильованій воді з алюмінієвими електродами (система «голка-площина») використовувалась експериментальна установка, блок-схема якої приведена на **рис.1**.

Основні вузли експериментальної установки це розрядна комірка з електродами, імпульсно-періодичне високовольтне джерело живлення, монохроматор, система реєстрації випромінювання розряду та імпульсів напруги на електродах і струму.

Випромінювання плазми поступало через вхідну щілину монохроматора **МДР-2** з дифракційною решіткою 1200 штрих./мм. На виході монохроматора для детектування випромінювання використовувався фотоелектронний

помножувач **ФЕП-106**, підключений до підсилювача постійного струму. Фотопомножувач має високу чутливість в діапазоні спектру 200-450 нм, з максимальною чутливістю на довжині хвилі 254 нм. Електричне живлення фотопомножувача здійснювалось від стабілізованого джерела високої напруги **ВС-22**.



**Рис.1.** Блок-схема експериментальної установки: **К** – розрядна комірка; **ПР** – пояс Роговського; **МДР-2** – монохроматор; **ФЕП** фотоелектричний помножувач; **БЖ** – блок живлення; **Г5-15** – генератор імпульсів; **БЛОР** – осцилограф; **КСП-4** – самописець; **ДН** – дільник напруги для визначення спаду напруги в колі; **П** – підсилювач; **Л** – збиральна лінза. [1-3].

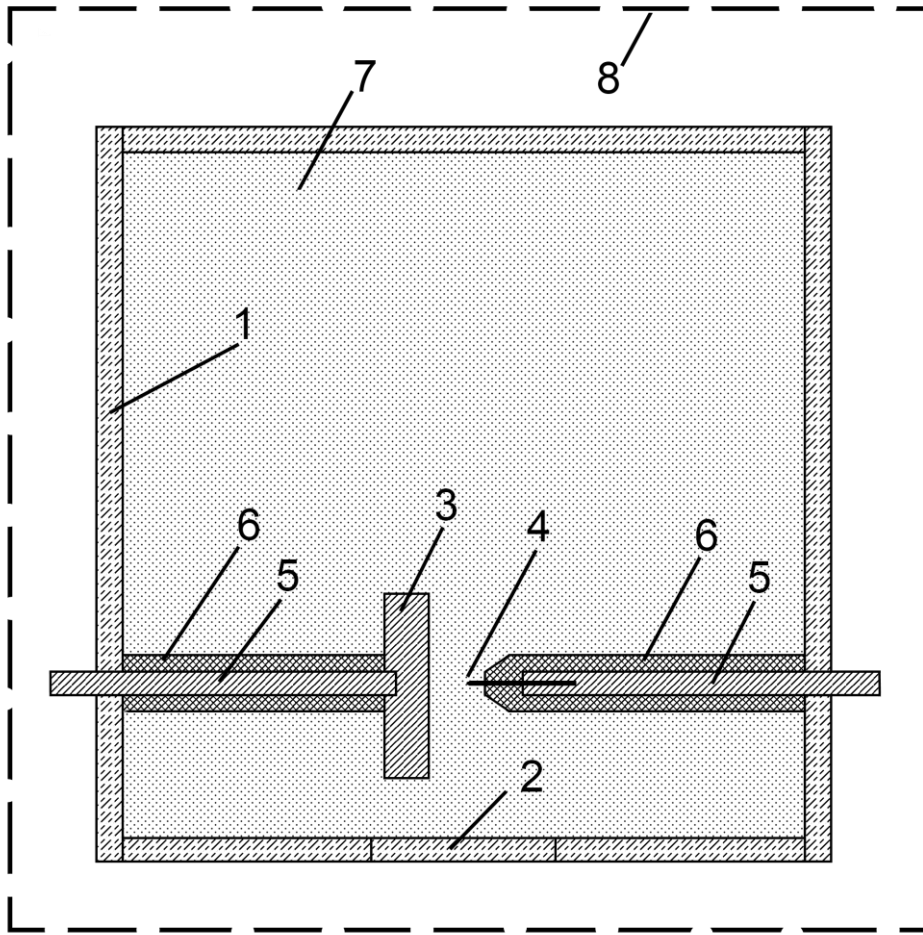
Спектри випромінювання розряду та інтенсивність атомарних спектральних ліній і молекулярних спектральних смуг реєструвалися імпульсним фотометром та самописцем **КСП-4**. Частота повторення імпульсів становила  $f \sim 35$  Гц.

Для оцінки енергетичного внеску в плазму розряду реєструвались осцилограми струму, напруги та свічення з допомогою шестиканального широкосмугового імпульсного осцилографа **БЛОР-04**.

Юстування системи проводилося в два етапи. На першому етапі потрібно було виставити всі елементи системи на одній оптичній осі, а саме розрядну комірку, лінзу, а також вхідну щілину монохроматора за допомогою гелій-неонового лазера. Промінь лазера був націлений на середину щілини і перпендикулярно до неї. Розрядна комірка була розташована таким чином, щоб промінь лазера проходив між електродами. Лінза була розташована між щілиною і розрядною коміркою так, щоб промінь проходив через її центр. На другому етапі потрібно було за допомогою лінзи сфокусувати випромінювання розряду на щілину монохроматора. При включеній установці сфокусувати випромінювання розряду було неможливо із-за небезпеки ураження струмом і тому для імітування свічення плазми розряду був використаний світлодіод, що розміщувався на місці електродів.

Дослідження проводилися за допомогою кювети з дистильованою водою, в якій знаходилися два алюмінієві електроди і яка була виготовлена з діелектрика – оргскла. Відстань між електродами складала 1 мм, але цю відстань можна змінювати за допомогою системи кріплення електродів. Будова цього модуля представлена на **рис.2**.

Кювета (1) була облаштована кварцовим віконцем (2) діаметром 50 мм. Товщина стінок кювети становить 8 мм, внутрішні розміри кювети складають 100×100×100 мм. Діаметр електрода-голки (4) складав 2 мм, а електрода-площини (3) становить 23 мм з алюмінію та 16 мм з дюралюмінію. Електроди розміщені близько біля стінки з кварцовим віконцем, для того щоб зменшити поглинання водою (7) випромінювання плазми розряду. Кріплення електродів закриті фторопластом (6) для уникнення небажаних пробоїв у воді. Розрядна комірка розташована в металевому екрані (8) з метою зменшення впливу електромагнітних полів на систему реєстрації спектральних характеристик.



**Рис.2.** Будова розрядної комірки: 1 – кювета; 2 – кварцеве віконце; 3 – електрод-площина; 4 – електрод-голка; 5 – металеве кріплення для електродів, до яких підводиться напруга; 6 – ізолятор з фторопласту; 7 – дистильована вода; 8 – металевий екран. [3].

## **5. Результати досліджень (приклад). Характеристики наносекундного розряду в дистильованій воді**

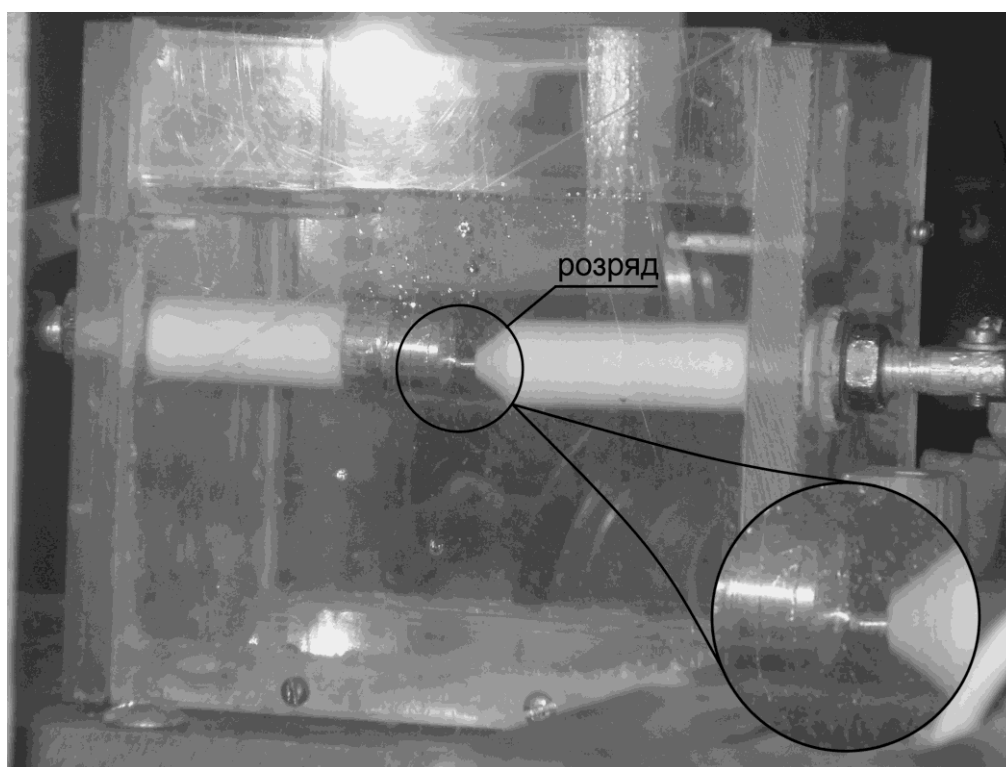
Контрольний експеримент з дослідження наносекундного розряду в дистильованій воді проводився з використанням системи електродів типу «голка-площина». Основні параметри експерименту були наступними: відстань між електродами становила 1 мм, напруга на аноді тиратронак **ТГИ-1000-25** була 13 кВ, частота слідування імпульсів 35 Гц, баластний опір 150 Ом. Реєстрація спектрів випромінювання плазми проводилася в діапазоні довжин хвиль 300-650 нм, тривалість

експерименту в середньому становила 20 – 30 хвилин. Експеримент був проведений з двома різними електродами: алюмінієвим і дюралюмінієвим.

На **рис.3.** показано світлини загального вигляду розрядної комірки та наносекундного розряду у дистильованій воді.

В ході експерименту за однакових умов (напрузі, частоті слідування імпульсів, тривалості) виявлено, що алюмінієві електроди розпилюються набагато швидше, ніж дюралюмінієві, що пов'язано з теплотехнічними характеристиками цих матеріалів.

Кратери, які утворюються на поверхні плоских електродів, можна побачити на **рис.4.** Видно, що алюмінієвий електрод руйнується швидше за однакових умов. Експеримент також показав, що екранування розрядної комірки покращує роботу системи реєстрації оптичних характеристик.

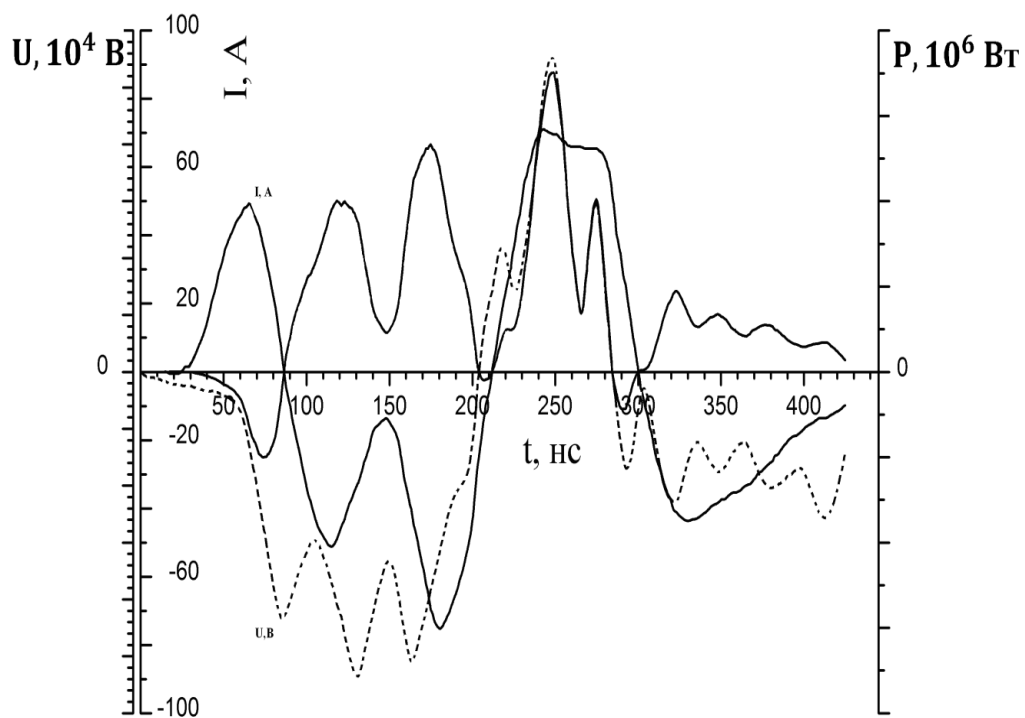


**Рис.3.** Світлина розрядної комірки та імпульсного наносекундного розряду у дистильованій воді. [3].



**Рис.4.** Кратери, які утворюються на поверхні плоских електродів: алюмінієвий (а) і дюралюмінієвий (б) електроди після експерименту, який тривав 20 – 30 хвилин [3].

На **рис.5.** приведені осцилограми напруги (**U**), струму (**I**) та електричної потужності (**P**) наносекундного підводного розряду.



**Рис.5.** Електричні характеристики наносекундного розряду в дистильованій воді: приведено осцилограми напруги (**U**), струму (**I**) та електричної потужності (**P**), що вноситься в наносекундний підводний розряд. [3].

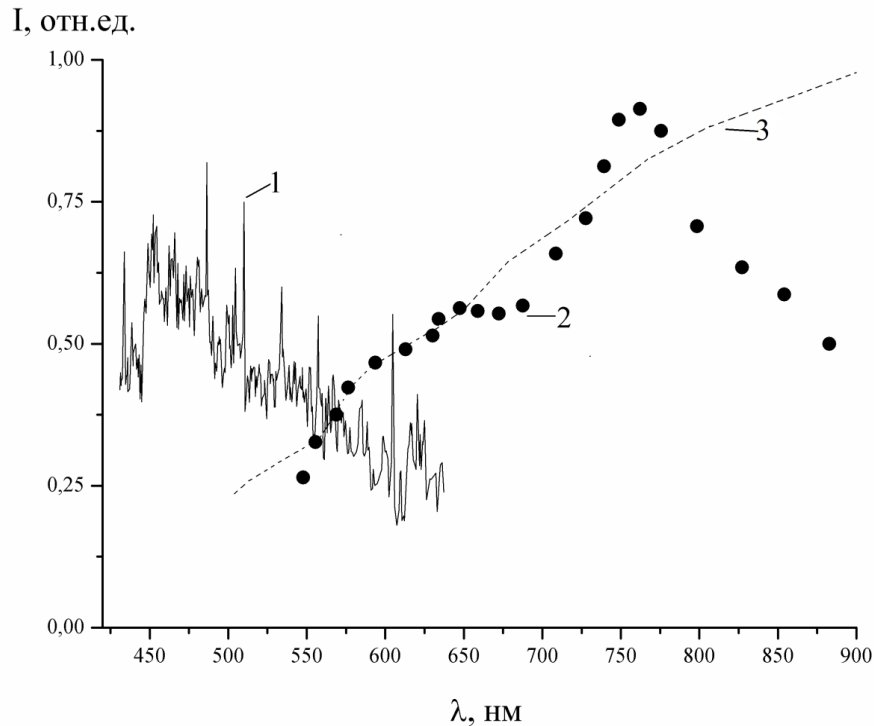


Тривалість першого максимуму імпульсу напруги складала близько 110 нс, а другого максимуму – 60 нс. Тривалість першого максимуму імпульсу струму дорівнювала 100 нс, другого – 65 нс. Амплітуда імпульсу напруги в максимумі досягала 52,2 кВ, а струму – 73 А. Графічний добуток осцилограм напруги і струму дозволяє отримувати імпульсну потужність розряду, яка в максимумі досягала 3,2 МВт. Приблизний об'єм плазми розряду складав  $24 \times 10^{-4} \text{ см}^3$ . На основі цих даних питомий енергетичний внесок в першому максимумі струму дорівнював  $2.6 \times 10^{10} \text{ Вт/см}^3$ , а в другому –  $1.8 \times 10^{10} \text{ Вт/см}^3$ .

Характерний спектр випромінювання наносекундного розряду в дистильованій воді приведено на **рис.6**. Він складався з інтенсивного континууму в спектральному інтервалі 400–640 нм, на фоні якого зареєстровані спектральні лінії матеріалів електродів і продуктів деструкції молекули води. Найбільш інтенсивні спектральні лінії випромінювання плазми представлені в **табл.1**.

Неперервний спектр видимого випромінювання наносекундного розряду в дистильованій воді сильно відрізняється від відповідного спектру випромінювання довгоживучого плазмоутворення [5, 6] (**рис.6**), яке формується з використанням тугоплавких електродів, що не піддаються розпиленню, та характеризується великою температурою плавлення. Для плазми довгоживучого утворення розподіл неперервного випромінювання в спектральному діапазоні 550–750 нм був близьким до розподілу абсолютно чорного тіла (при  $T = 2850 \text{ К}$ ), але потужність цього випромінювання була порівняно низькою і знаходилася в межах  $7 \times 10^{-4} - 7 \times 10^{-3} \text{ Вт}$ .

Спектр неперервного випромінювання наносекундного розряду в ультрафіолетовому діапазоні довжин хвиль перекривав ділянку  $\Delta\lambda = 250 - 270 \text{ нм}$ , яка має важливе значення в фотомедицині і фотобіології, оскільки в ній знаходиться основний максимум поглинання молекул ДНК. Спектр випромінювання в цьому спектральному діапазоні може бути апроксимований спектром випромінювання абсолютно чорного тіла з ефективною температурою  $(4 - 5) \times 10^3 \text{ К}$ . Він корелює зі спектрами неперервного УФ випромінювання імпульсних підводних розрядів між металевими електродами [7].



**Рис.6.** Спектр видимого випромінювання плазми наносекундного підводного розряду (1) [4], довготривалого плазмоутворення у воді (2) [5.6] та розподіл в спектрі випромінювання абсолютно чорного тіла при  $T=2850$  К (3) [7].

На дні реактора виявлено в макроскопічній кількості дрібнозернистий порошок білого кольору, який, ймовірно, складається з оксидів алюмінію.

Таким чином, дослідження електричних і оптичних характеристик наносекундного підводного розряду в системі електродів «голка–площина», виготовлених з алюмінію та дюралюмінію показало, що при питомому енергетичному внеску в розряд  $(2-3) \times 10^{10}$  Вт/см<sup>3</sup> спектр його випромінювання складається з неперервної складової, на фоні якої реєструвалися окремі спектральні лінії матеріалу електродів і продуктів деструкції молекул води.

Виявлено відмінність спектру випромінювання плазми наносекундного розряду у видимій області від відповідного спектру випромінювання довгоживучих плазмових утворень, які формуються у воді при використанні тугоплавких електродів (вольфрам, графіт високої чистоти).

Розроблений реактор придатний для отримання в макроскопічній кількості дрібнодисперсного білого порошку на основі оксидів алюмінію і може використовуватися для бактерицидної очистки води.

## 6. Порядок виконання роботи:

- 6.1. Зібрати схему експериментальної установки зображеної на **рис.1-2**.
- 6.2. Зареєструвати спектр випромінювання плазми із середини розрядного проміжку наносекундного розряду з алюмінієвими електродами в дистильованій воді при віддалі між анодом і поверхнею рідинного катода – 1-2 мм. Провести ідентифікацію спектральних смуг та спектральних ліній.
- 6.3. Зареєструвати осцилограми струму розряду та напруги на розрядному проміжку.

**Таблиця 1.** Результати ідентифікації спектру випромінювання наносекундного розряду в дистильованій воді з електродами з алюмінію та дюралюмінію. [4].

$\lambda$ , нм	Атом	$E_H$ , еВ	$E_B$ , еВ	Перехід
276.63	<b>Cu I</b>	1.64	6.12	$4s^2 \ ^2D_{3/2} - 5p \ ^2P_{3/2}$
324.31	<b>Cu I</b>	0	3.81	$4s \ ^2S_{1/2} - 4p \ ^2P_{3/2}$
330.79	<b>Cu I</b>	5.07	8.81	$4p \ ^4F_{3/2} - 4d \ ^4G_{5/2}$
353.03	<b>Cu I</b>	1.64	5.15	$4s^2 \ ^2D_{3/2} - 4p \ ^4F_{5/2}$
394.4	<b>Al I</b>	0	3.14	$3p \ ^2P_{1/2} - 4s \ ^2S_{1/2}$
396.15	<b>Al I</b>	0.01	3.14	$3p \ ^2P_{3/2} - 4s \ ^2S_{1/2}$
406.26	<b>Cu I</b>	3.81	6.86	$4p \ ^2P_{3/2} - 5d \ ^2D_{5/2}$
434.04	<b>H<math>\gamma</math> I</b>	10.19	13.05	$2s \ ^2S_{1/2} - 5p \ ^2P_{1/2}$
486.12	<b>H<math>\beta</math> I</b>	10.19	12.74	$2s \ ^2S_{1/2} - 4d \ ^2D_{5/2}$
510.55	<b>Cu I</b>	1.38	3.81	$4s^2 \ ^2D_{5/2} - 4p \ ^2P_{3/2}$
533.07	<b>O I</b>	10.76	13.06	$3p \ ^5P_3 - 5d \ ^5D_4$
557.73	<b>O I</b>	1.96	4.18	$2p^4 \ ^1D_2 - 2p^4 \ ^1S_0$
604.64	<b>O I</b>	10.98	13.03	$3p \ ^3P_2 - 6s \ ^3S_1$

- 6.4. Методом графічного множення осцилограм напруги і струму розрахувати залежність електричної (імпульсної) потужності від часу.
- 6.5. Шляхом графічного інтегрування імпульсної потужності за часом визначити енергію, яка вноситься в плазму наносекундного розряду за один імпульс.
- 6.6. Зробити висновки.

### **7. Контрольні запитання**

4. Охарактеризуйте особливості синтезу наноструктур з оксидів металів у підводних наносекундних розрядах.
5. Яка техніка використовується для дослідження характеристик підводних наносекундних розрядів ?
6. Як визначити імпульсну потужність та енергію в імпульсі підводного наносекундного розряду ?
7. В чому полягають основні особливості спектрів випромінювання підводного наносекундного розряду з металевими електродами ?
8. Якою є природа випромінювання довгоживучих плазмоутворень в підводних імпульсних розрядах з тугоплавкими електродами ?

### **Список використаних джерел**

1. Миня О.І., Шуаїбов О.К., Гомокі З.Т., Шевера І.В., Шулевка Р.Ю., Козак Я.Ю. Характеристики наносекундного розряду в дистильованій воді з електродами із алюмінію // Міжнародна конф. «Новітні напрями в атомній фізиці та спектроскопії». Ужгород: ІЕФ НАНУ, 2012. С. 90.
2. Minya O.I., Shuaibov A.K., Homoki Z.T., Shevera I.V., Kozak Y.Yu. Emissive Characteristics of Plasma of Nanosecond Discharge in Distilled Water // Proc. 8th Int. Conf. "Electronics and Applied Physics". Kyiv. Oct. 24–27. 2012. P. 160.
3. Миня О.І., Шуаїбов О.К., Гомокі З.Т., Шевера І.В., Шулевка Р.Ю., Козак Я.Ю. Характеристики наносекундного розряду в дистильованій воді з електродами на основі алюмінію // Вісник Ужгородського університету. Сер. Фізика. 2012. № 32. С. 89.
4. Шуаїбов А.К., Миня А.И., Гомоки З.Т., Козак Я.Ю. Излучательные характеристики наносекундного разряда в воде с электродами на основе алюминия // Теплофизика высоких температур. 2014. Т.52, №3. С.469-472.
5. Веремеенко И.Л., Голубничий А.П., Голубничий П.И., Крутов Ю.М. Анализ свойств долгоживущих светящихся объектов,

- образующихся при мощном искровом энерговыделении в воде // Вестн. Восточноукр. нац. ун-та им. В. Даля. 2000. № 1. С. 98.
6. Веремеенко И.Л., Голубничий П.И., Крутов Ю.М., Решетняк Д.В. Долгоживущие светящиеся объекты, образующиеся в крупномасштабной водяной каверне // Вісник Східноукраїнського університету. 2010. № 8(150). Ч. 2. 6 с.
  7. Bing Sun, Shinta Runitomon, Chiaki Igarashi. Characteristics of Ultraviolet Light and Radicals Formed by Pulsed Discharge in Water // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39. P. 3814.

**Навчальне видання**

**Месарош Лівія Василівна, Шуаїбов Олександр Камілович**

**АКТУАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ КВАНТОВОЇ  
ФІЗИКИ.**

**Практикум з лабораторних робіт**

**Навчальний посібник  
для самостійної роботи студентів-магістрів,  
які спеціалізуються на кафедрі квантової електроніки**

Формат 60×84/16. Умовн. друк. арк. Зам. № Наклад 100 прим.  
Видавництво УжНУ “Говерла”  
88000, м. Ужгород, вул. Капітульна, 18., E: mail: hoverla@i.ua

*Свідотство про внесення до державного реєстру видавців, виготавників і  
розповсюджувачів продукції-  
Серія 3т № 32 від 31 травня 2006 року*

