

УДК 537.525:539.19

Л.В. Месарош, О.К. Шуайбов, М.П. Чучман

Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, Ужгород, 88000

e-mail: liviamesarosh@gmail.com

ПАРАМЕТРИ ПЛАЗМИ ТЛІЮЧОГО РОЗРЯДУ НАД ПОВЕРХНЕЮ ВОДНОГО РОЗЧИНУ СУЛЬФАТУ АЛЮМІНІЮ

Наведено методику визначення обертової та коливної температури в тліючому розряді у повітрі атмосферного тиску для катоду на основі дистильованої води та розчинів сірчаноокислого алюмінію різної концентрації в дистильованій воді. Представлено залежності температури електронів, обертової та коливної температури від величини струму розряду.

Ключові слова: тліючий розряд, розчин сульфату алюмінію, дистильована вода, спектри випромінювання, температура електронів, обертова та коливна температура.

Вступ

Проведені дослідження неперервних тліючих розрядів з рідинними електродами у повітрі недостатні, щоб пояснити всю сукупність явищ, які відбуваються в позитивному стовпі, а також в приелектродних областях розряду [1]. Такі плазмоутворення широко використовуються в мікроелектроніці і є унікальними об'єктами для комплексного вивчення фізико-хімічних явищ, що відбуваються в молекулярних газах. Властивості таких систем залежать не лише від властивостей рідинних електродів, але і від тиску і складу газової фази. Наявність експериментальних даних про такі системи «плазма-рідинний електрод» на разі обмежена.

Характеристики і параметри подібних розрядів на основі розчинів NaCl, KCl, LiCl, H₂SO₄ в дистильованій воді ретельно досліджувались в [2], але відсутні праці, де проводилися б дослідження розряду з рідким електродом на основі водного розчину Al₂(SO₄)₃. Це стримує розвиток технологій синтезу наноструктур на основі оксиду алюмінію (Al₂O₃), оскільки одним із сучасних застосувань тліючого розряду з рідинними електродами є одержання наночастинок оксидів металів [3].

Метою роботи було дослідження параметрів плазми тліючого розряду атмосферного тиску в повітрі з рідким катодом на основі розчину сульфату алюмінію в дистильованій воді.

Техніка та методика експерименту

Тліючий розряд запалювався у кюветі, виготовленій з оргскла; одним електродом служила голка з міді, а другим – поверхня розчину Al₂(SO₄)₃. Контрольні експерименти були виконані над поверхнею дистильованої води. Дослідження проводилися при відстані між металевим електродом і поверхнею розчину $h = 8$ мм, товщина шару водного розчину сірчаноокислого алюмінію становила 2 мм.

Для живлення розряду був використаний високовольтний випрямляч ($U = 1-25$ кВ; $I = 1-100$ мА). Реєстрація спектрів здійснювалася в області 250-450 нм за допомогою монохроматора МДР-2, фотопомножувача ФЕУ-106, підсилювача У5-9 та системи для автоматичної реєстрації спектрів на базі аналогово-цифрового перетворювача та ЕОМ Pentium-2 [4]. Розшифровка спектрів проводилась за допомогою довідника [5].

Інтенсивність випромінювання молекул визначає заселеності їх рівнів. Заселеності електронно-коливно-оберткових рівнів при термодинамічній рівновазі підлягають розподілу Больцмана:

$$N_{1g_2}/N_{2g_1} = \exp((E_2 - E_1)/kT). \quad (1)$$

Для переходів у межах однакових електронних та коливних станів можемо розглядати співвідношення заселеностей оберткових рівнів, а для переходів у межах

однакових електронних станів – співвідношення заселеностей коливних рівнів. З експериментальних даних можемо одержати значення інтенсивності та частоти випромінювання. Для значення імовірності переходів відомий вираз [6]:

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

де P_{ik} - дипольний момент 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:

$$P_{ik}=\int \psi_i(x)P(x)\psi_k(x)dx, \quad (3)$$

де x – сукупність координат, від яких залежить хвильова функція і дипольний момент. Виразивши хвильову функцію в залежності від обертового (v) та коливного (J) квантових чисел, дипольний момент можемо виразити в виді:

$$|P_{ik}|^2=|P|^2 q_{v'v''} S_{J'J''}, \quad (4)$$

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, його значення можна знайти у довіднику [7]. Численні експериментальні та теоретичні роботи з цього питання вказують на можливість використання спрощених методів визначення обертової температури, яка при атмосферному тиску відповідає температурі газу. Так, для обертової структури R гілки електронно-коливного переходу другої позитивної системи молекули азоту 337,13 нм можна виділити область, де вплив інших гілок незначний, а $J \gg 1$. В таких умовах з експериментальних даних можна знайти значення інтенсивностей для відповідних довжин хвиль [8], а імовірність обертового переходу ($S_{J'J''}$) в межах електронних станів П-П пропорційна J [9]. Внаслідок того, що обертові переходи добре проявляються, вплив фону незначний, використовуючи обертову R гілку електронно-коливного переходу 337,13 нм

$C^3\Pi_u(v=0) \rightarrow V^3\Pi_g(v=0) N_2$ можемо розрахувати обертову температуру молекул азоту. Таким чином, формули для визначення логарифма заселеності нормованого на статвагу та енергії обертових станів наступні: $\ln(N_o/g_o)=\ln(I\lambda^4/(J(2J+1)))$, $E_o \approx V_e J(J+1)$, де V_e – обертова стала для заданого електронного стану. В розрахунках використані значення $J=14-17$, $V_e=1,825 \text{ см}^{-1}$ [8].

Для визначення обертової температури радикалів гідроксилу використано розподіл заселеностей обертових станів для $J=14-17$ згідно P гілки коливного переходу $(0-0) A^2\Sigma^+-X^2\Pi_i$ ОН [10]. Для значень $J \gg 1$ фактор Хенля-Лондона для переходів у межах електронних станів Σ - Π пропорційний до значень $J/2$ [9]. Формула для визначення логарифма заселеності нормованого на статвагу та обертова стала наступні: $\ln(N_o/g_o)=\ln(2I\lambda^4/(J(2J+1)))$, $V_e=17,35 \text{ см}^{-1}$ [9]. Обертова структура електронно-коливного переходу $C^3\Pi_u(v=0) \rightarrow V^3\Pi_g(v=0) N_2$ та $A^2\Sigma^+(v=0) \rightarrow X^2\Pi_i(v=0)$ ОН представлені у [10].

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

$$\ln(N_k/g_k)=\ln(I\lambda^4/q_{v'v''}). \quad (5)$$

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

$$E_k=w_e(v+1/2)-x_e w_e(v+1/2)^2, \quad (6)$$

де w_e – енергія коливального кванта, $x_e w_e$ – постійна ангармонізму. Для стану $C^3\Pi_u N_2$ $w_e = 2047 \text{ см}^{-1}$, $x_e w_e = 28,4 \text{ см}^{-1}$, а для $A^2\Sigma^+$ ОН $w_e = 3184 \text{ см}^{-1}$, $x_e w_e = 97,8 \text{ см}^{-1}$ [7].

Електронна температура плазми розряду була розрахована на основі відношення інтенсивності спектральних ліній водню H_α та H_β . Константи для обчислень представлені у таблиці 1.

Параметри розряду

Як впливає з рис. 1, найвище значення електронної температури плазми розряду для катоду на основі дистильованої води та одновідсоткового водного розчину сірчаноокислого алюмінію $Al_2(SO_4)_3$

досягалося при струмі розряду 12 мА. Судячи з рис. 1 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.

Таблиця 1

Спектроскопічні константи для H_α та H_β

λ , нм	Перехід	g	$A, 10^7 \text{ c}^{-1}$	k_λ	E_b , еВ
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

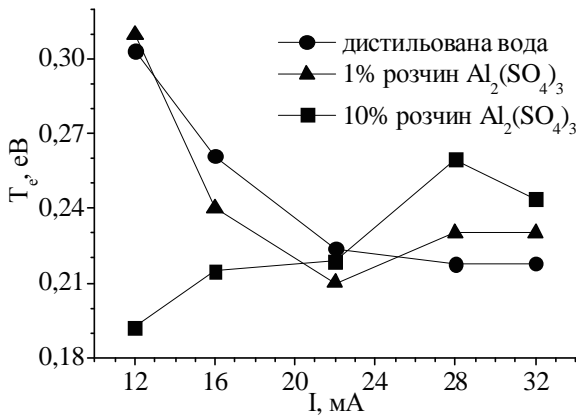


Рис. 1. Залежність температури електронів від струму в тліючому розряді.

З рис. 2.а, випливає, що коливна температура плазми розряду визначена за інтенсивністю смуг N_2 для катоду на основі дистильованої води зростає (0,15-0,33) еВ із ростом струму розряду, для 1 % розчину $Al_2(SO_4)_3$ на проміжку (12-22) мА спадає, приймаючи значення (0,27-0,17) еВ, а далі при (22-32) мА спостерігається незначний ріст. У випадку 10 % розчину $Al_2(SO_4)_3$ коливна температура знаходилась у межах 0,2-0,3 еВ.

З аналізу рис. 2 можна судити про те, що коливна температура визначена на основі смуг OH була дещо вищою, ніж на основі смуг молекули N_2 . Звідси випливає, що радикали гідроксилу знаходяться в більш гарячій ділянці розряду ніж молекули нітрогену. Коливна температура плазми розряду для катоду на основі дистильованої води та 10 % розчину $Al_2(SO_4)_3$ на проміжку (12-32) мА зростала, приймаючи значення до 0,4 еВ.

Колівна температура плазми розряду для катоду на основі 1 % розчину $Al_2(SO_4)_3$ має дещо специфічну поведінку: після

різкого спаду (0,5-0,34) еВ спостерігався повторний ріст до 0,5 еВ.

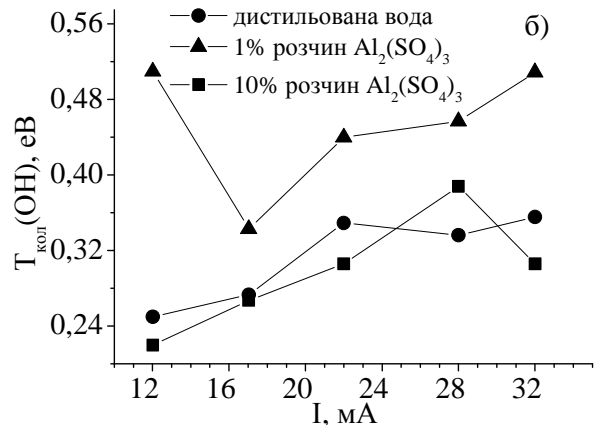
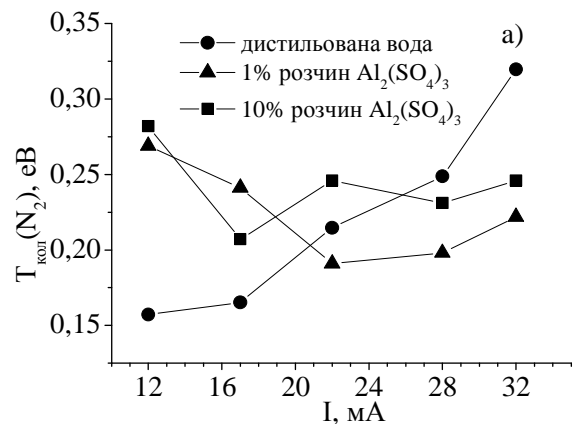


Рис. 2. Залежність коливної температури визначеної на основі смуг: а) N_2 , б) OH, від струму в тліючому розряді.

На рис. 3 представлена обертова температура, визначена на основі смуг N_2 , яка знаходиться в межах 0,034-0,05 еВ, а визначена на основі смуг OH: 0,18-0,38 еВ.

У праці [10] експерименти були виконані з мідним анодом і водним катодом, при $h=5$ мм, коливна температура визначена на основі смуг OH зростала зі струмом 15-50 мА від 0,17-0,26 еВ, а на основі смуг

молекули N_2 складала 0,36 еВ, температура газу складала 0,15 еВ і не залежала від струму розряду.

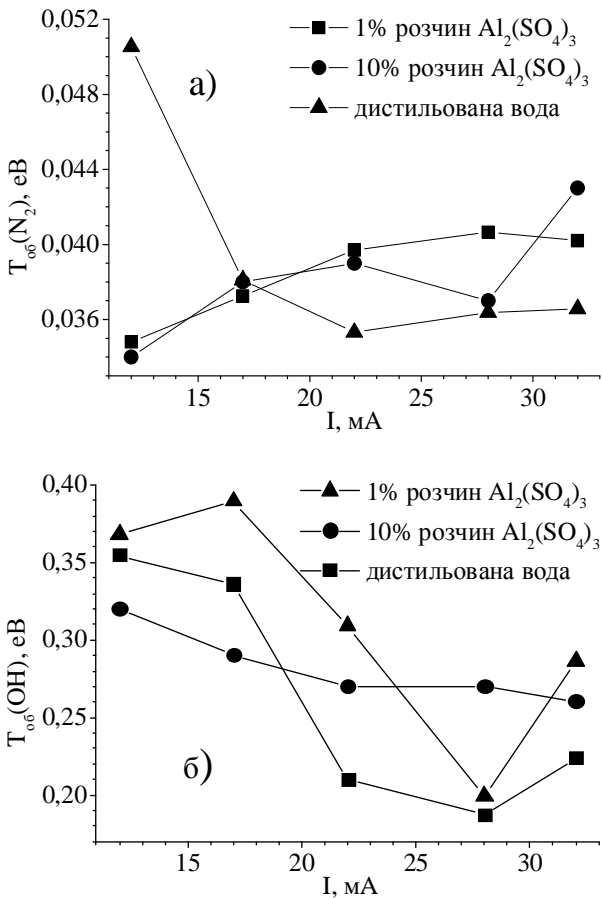


Рис. 3. Обертова температура: а) визначена на основі смуги N_2 , б) на основі смуг OH .

У праці [11] запропоновано методику визначення температур $T_{кол}$, $T_{об}$ у розряді атмосферного тиску використовуючи моделювання випромінювання смуг OH , N_2 , N_2^+ . Отримано параметри тліючого

розряду з рідким катодом на основі дистильованої води та мідним анодом. Температура електронів визначена за випромінюванням міді та водню складає $T_e(H)=0,37$ еВ та $T_e(Cu)=0,62$ еВ при струмі розряду 200 мА. Випромінювання смуг OH (А-Х) вказує на коливну температуру 0,33 еВ. Випромінювання N_2 , N_2^+ відповідає коливній температурі 0,34 еВ.

Висновки

Приведено методику визначення електронної, коливної та обертової температур. Значення електронної температури T_e (знайдене на основі спектральних ліній H_α , H_β) плазми розряду для катоду на основі дистильованої води, 1 та 10% розчину $Al_2(SO_4)_3$ змінювалося в межах (0,19-0,31) еВ. До 22 мА для розчинів більшої концентрації T_e менша ніж для води, а після – навпаки. Коливна температура, визначена на основі смуг N_2 , знаходилася в межах 0,15-0,33 еВ, а визначена на основі смуг OH – 0,22-0,5 еВ. Обертова температура, визначена на основі смуг N_2 , знаходилася в межах 0,034-0,05 еВ, а визначена на основі смуг OH – 0,18-0,38 еВ. Отримані результати дають змогу прогнозувати покращення плазмота електрохімічних процесів за участю гідроксильних груп.

Робота виконана за підтримки державного агентства з питань науки, інновацій та інформатизації України, Державного Фонду Фундаментальних Досліджень України, грант Ф54.1/030.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Никифоров А.Ю. Плазменное распыление молекул воды из жидкой фазы ионами низкой энергии 50-500 эВ // Химия высоких энергий. – 2008. - Т.42, № 3. – С. 272-276.
2. Воробьев Е.А. Хлюстова А.В. Изменение реологических и диэлектрических свойств раствора LiCl под действием тлеющего разряда // V Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». 16-19 ноября 2010.: тезисы докладов. Иваново, Россия. – 2010. – 61 с.
3. Гайсин А.Ф., Абдуллин И.Ш., Гайсин М.Ф. Струйный многоканальный разряд с электролитическими электродами в процессах обработки твердых тел // Казань: Изд. Казанского университета. –2006. – 446 с.
4. Месарош Л.В., Чучман М.П., Шуайбов О.К. Вивчення розряду над поверхнею води // ІЕФ Тез. допов. Міжн. конф. Новітні напрями в атомній фізиці та спектроскопії. Ужгород. – 2012. – С. 70-71.
5. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров. – М.: Изд.

- иностранный литературы. – 1949. – 248 с.
6. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия // М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 896 с.
 7. Кузьменко Н.Е. Кузнецова Л.А., Кузякин Ю.Я. Факторы Франка-Кондона двухатомных молекул // М.: Изд. МГУ, 1984 – 345с.
 8. Радциг А.А. Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомарных ионов: Справочник // М.: Энергоатомиздат, 1986. – 344 с.
 9. Методы исследования плазмы / Под ред. В. Лохте-Хольтгревена. – М.: Мир. – 1971. – 552 с.
 10. De Izarra G. Cormier J. New methods to determine temperatures from UV OH spectrum // J. Phys. D: Appl. Phys. -2013. – V. 46. – 105503 (17p).
 11. Titov V.A., Rybkin V.V., Smirnov S.A. et al. Characteristics of atmospheric pressure glow discharge with liquid cathode // Proceedings of the V International Symposium on Theoretical and Applied Plasma Chemistry, September 3-8, 2008. - Ivanovo, Russia.- P. 151- 155.
 12. Присяжневич І.В., Черняк В.Я., Ольшевський С.В., Соломенко К.В. Методика визначення температур заселення коливальних та обертальних рівнів молекул в плазмі газових розрядів атмосферного тиску // Український фізичний журнал. – 2010. – Т. 55, № 10. – Р. 1096-1104.

Стаття надійшла до редакції 30.08.2013

L.V. Mesarosh, A.K. Shuaibov, M.P. Chuchman
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

PARAMETERS OF A GLOW DISCHARGE PLASMA ABOVE SURFACE OF THE ALUMINIUM SULFATE AQUEOUS SOLUTION

The methods of determination of the rotational and vibrational temperature of atmospheric pressure glow discharge for the cathode on the basis of distilled water and aqueous solutions of the aluminium sulphate salt with different concentration are described. The dependence of electron temperature and the rotational and vibrational temperature on discharges current are presented.

Keywords: glow discharge, aqueous solution of aluminium sulfate, distilled water, temperature of electrons, emission spectra, rotational and vibrational temperature.

Л.В. Месарош, А.К. Шуаибов, М.П. Чучман
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМЫ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА НАД ПОВЕРХНОСТЬЮ ВОДНОГО РАСТВОРА СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ

Приведены методики определения вращательной и колебательной температуры в тлеющем разряде атмосферного давления для катода на основе дистиллированной воды и водных растворов сернокислого алюминия разной концентрации. Представлены зависимости температуры электронов, вращательной и колебательной температуры от значения тока разряда.

Ключевые слова: тлеющий разряд, водный раствор сульфата алюминия, дистиллированная вода, спектры излучения, температура электронов, вращательная и колебательная температура.