

# ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВИПРОМІНЮВАННЯ КЛАСТЕРІВ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ПРИ ЗБУДЖЕННІ В ПОЛУМ'І ВОДНЮ

М.Т.І. Соскида, Л.Л. Шимон

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина 54

Отримано інтенсивний стабільний потік розпорошеної рідини. Досліджено його збудження в полум'ї водню. Спосіб продемонстровано на випромінюванні кластерів з розчинів KJ, CuCl, BaCl<sub>2</sub> в спектральному діапазоні 300-600 нм. Такі спектри можна вважати характерними для водних розчинів різних речовин.

## Вступ

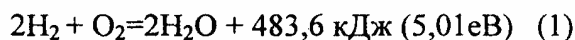
Систематичні дослідження випромінювання кластерів, як атомних так і молекулярних, раніше не проводились. Їх ідентифікація проводиться в основному по спектрам поглинання, що не є достатнім. Як це відмічено в огляді [1], на сьогодні вивчення кластерів є актуальним. Тому результати експериментальних досліджень по випромінюванню кластерів при збудженні різними способами представляють собою важливі додаткові данні для встановлення їх оптичних властивостей.

## Методика досліджень

В результаті експериментальних досліджень розроблено ефективний спосіб збудження в полум'ї значної концентрації кластерів, джерелом яких є розпорошений водний розчин. На рис.1 приведено схему основного вузла експериментальної установки. Водневе полум'я 1 формувалось соплом 2. Для отримання розпорошеної рідини виготовлено джерело 3. В центрі джерела 3 знаходилось сопло 4 з отвором менше 0,1 мм, в яке напускався аргон під тиском 170-250 кПа. Джерело 3 через трубку 5 заповнювалось розчином. Його рівень регулювався рівнем розчину в з'єднаній трубкою 5 посудині 6 більшого об'єму. Посудина 6 піднімалась мікрометричним гвинтом. Відповідно піднімались рівні рідини в 6 і 3. Інтенсивне розпорошення рідини спостерігалось, коли її рівень в джерелі 3 перевищував на 0,1-0,2 мм сопло 4. Конструкція джерела забез-

печувала на виході формуючого отвору 7 необхідну концентрацію розпорошеної рідини в струмені 8, тиск якого встановлювався мінімальним. Це необхідно, щоб полум'я не збурювалось. На рис.1 показано траєкторію струменя 8 при відсутності полум'я. Він добре спостерігається візуально у вигляді тумана. Прямолінійна, паралельна ділянка струменя становила біля 10-12 см. Найбільш важливим параметром нашого розпорошувача є висока стабільність потоку в часі, що необхідно для спектрометричних досліджень. Отвір сопла 2, через яке пропускався водень, експериментально доводився менше 0,1 мм так, щоб при тискові водню 80-200 кПа полум'я горіло на висоті 0,5- 1 мм над отвором і таким чином не розігрівало його. При цьому висоту полум'я  $h$  можна було регулювати в межах 6-18 мм.

Відомо, що водень інтенсивно горить в кисні і повітрі згідно реакції:



в результаті якої утворюється вода. Температура воднево-кисневого полум'я становить біля 2800 °С. При спалюванні в повітрі температура дещо нижча.

Випромінювання з полум'я 1 направлялось в спектрометричну установку 9, що складалась з монохроматора та системи реєстрації. Монохроматор був виготовленим на базі дифракційної ґратки 1200 штр/мм з радіусом кривизни 0,5 м. Він працював в першому порядку дифракції і забезпечував середню величину оберненої дисперсії 1,7 нм/мм. Для детектування

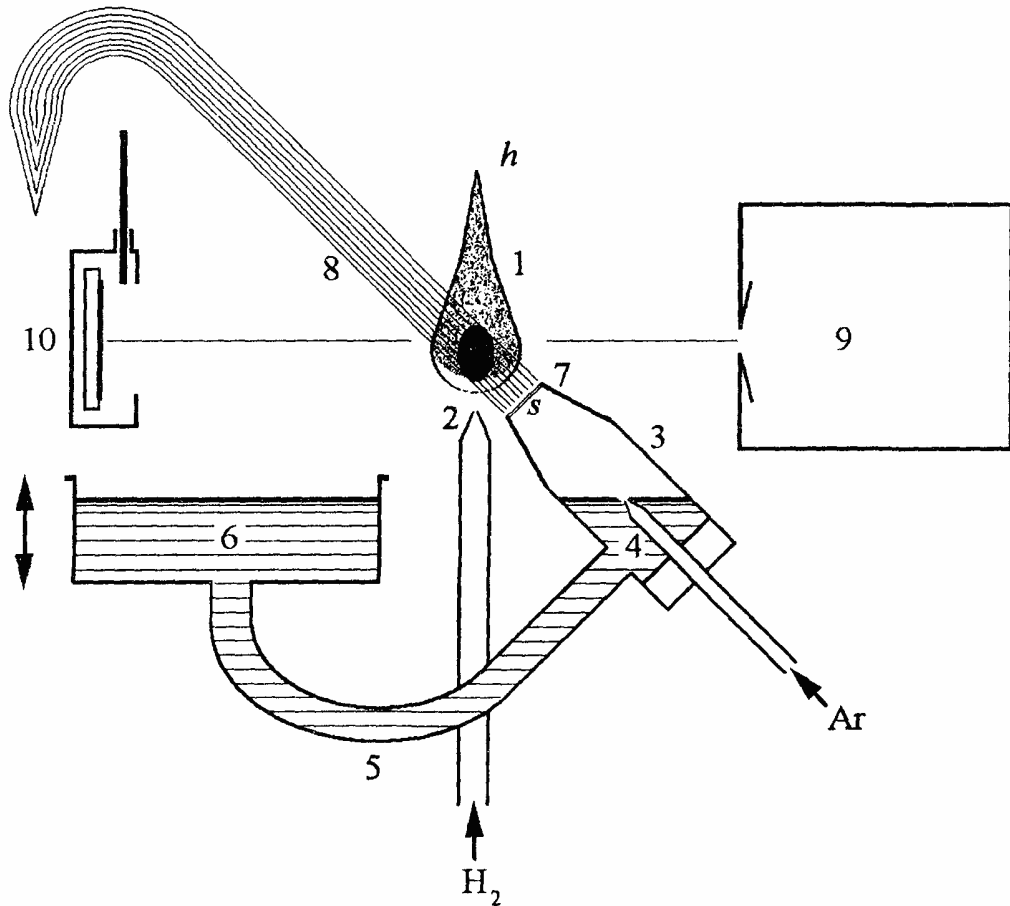


Рис.1. Схема основного вузла експериментальної установки:

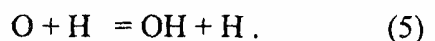
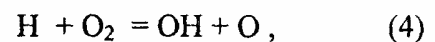
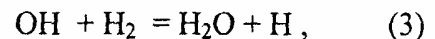
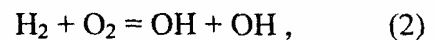
1 - водневе полум'я; 2 - сопло для формування потоку водню; 3 - розпорошувач; 4 - сопло, через яке подається аргон; 5 - трубка; 6 - посудина з рідиною; 7 - формуючий отвір розпорошувача; 8 - траєкторія струменя при відсутності полум'я; 9 - спектрометрична установка; 10 - дзеркало.

випромінювання використовувався фотоелектронний помножувач, який чутливий в спектральному діапазоні 200-700 нм. Реєстрація світлових потоків проводилась в режимі рахунку підсилених через широкосмуговий підсилювач фотоелектричних імпульсів з фотопомножувача. Ці імпульси формувались і після наступного каскаду підсилення рахувались електронним лічильником з необхідною експозицією. Запис спектру проводився електронним самописцем. Спектрометрична установка 9 забезпечувала лінійне співвідношення між інтенсивністю реєстрованого світла та кількістю електричних імпульсів вихідного електронного лічильника. Рахунок середньої інтенсивності випромінювання становив  $10^5$  імп/с при темновому фоні до 10 імп/с. Відносна похибка визначення цієї інтенсивності складала 5-8 %, а абсолютна точність вимірювання довжин хвиль -

0,1 нм.

### Результати

Відомо, що реакція горіння між воднем і киснем є ланцюговою. Послідовність реакцій в результаті яких проходить прогресивне збільшення активних частинок є такою:



В результаті цих реакцій утворюються пари води, а полум'я має високу температуру.

Проведено запис спектру випромінювання полум'я 1 спектрометром 9 в діапазоні 200-700 нм, який приведено на рис.2. У цьому діапазоні реєструється тільки одна смуга. Вона випромінює в ультрафіо-

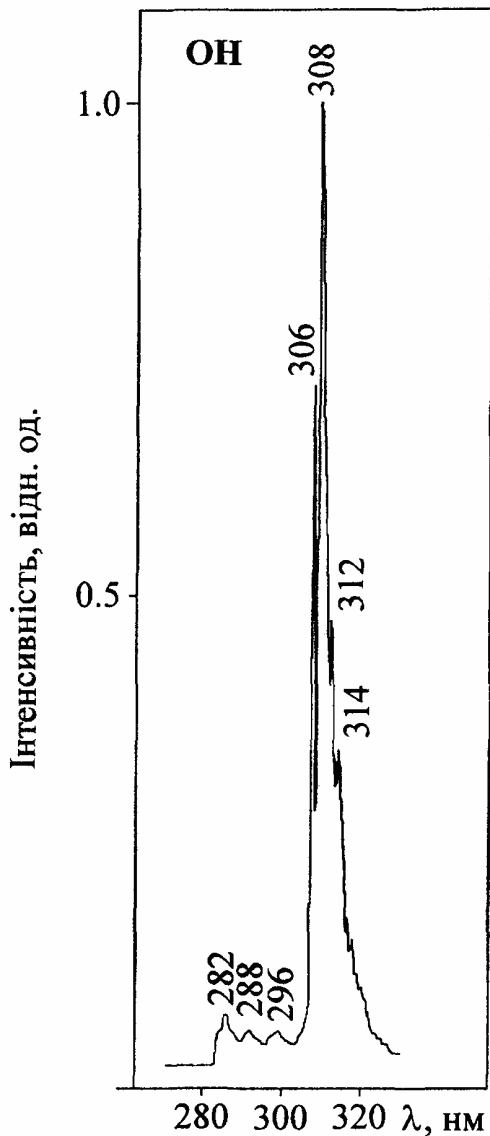


Рис.2. Спектр випромінювання полум'я водню в повітрі.

летовому діапазоні 280-320 нм. Смуга належить електронному переходу  $X^2\Pi - A^2\Sigma^+$  молекули ОН. Найбільш інтенсивним є довгохвильове крило смуги. Тут добре розділяються дві обертові складові коливного переходу (0-0) тобто 306,4/7 ( $R_1, R_2$  вітки) і 308,2 нм ( $Q_2$  вітка), яка найбільш інтенсивна в коливній смузі (0-0). Смуга 307,8 нм ( $Q_1$  вітка), яка знаходиться між смугами 306,4 і 308,2 нм в полум'ї збуджується слабо. Приблизно в 2-3 рази менш ефективно збуджуються обертові смуги 312, 313, 314 нм коливної смуги (1-1) і найменш інтенсивні короткохвильові обертові смуги 282, 288 і 296 нм колив-

них смуг (1-0), (2-1) і (3-2).

Особливості збудження стану  $A^2\Sigma^+$  ОН в різних умовах є достатньо вивченими. Нами для ідентифікації цієї смуги використовувалась робота [2]. Вигляд смуги електронного переходу  $X^2\Pi - A^2\Sigma^+$  молекули ОН (далі будемо називати її - смугою 308 нм) не змінюється від висоти полум'я  $h$ . Із збільшенням  $h$  пропорційно зростає тільки інтенсивність її випромінювання. Застосовуючи методику описану в [3], з допомогою плоского дзеркала 10 виміряно відносне поглинання на смузі 308 нм. В 1 мм полум'я її інтенсивність поглинається на 12-15%.

Далі максимальна інтенсивність смуги 308 нм буде нами прирівнюватись до одиниці, а інтенсивності інших смуг будуть нормуватись до неї.

Виміри температури полум'я 1 вказують, що безпосередньо при поверхні полум'я вона швидко зростає від кімнатної до 1100-1200  $^{\circ}\text{C}$ . Направлений на полум'я струмінь ніби вдаряється в високотемпературну поверхню. І хоч швидкість потоку розпорошеної рідини мала, його збудження еквівалентно імпульсному внаслідок цього різкого фронту наростання температури.

Нами спочатку на полум'я направлявся струмінь розпорошеної чистої води. Візуально добре спостерігається, що цей потік збуджується безпосередньо на поверхні полум'я (див. темну пляму на рис.1). Це яскраво жовта чітка пляма, яка зображує переріз струменя 8. Якщо рухати джерело 3, то пляма переміщується по поверхні полум'я, описуючи його форму. Загалом весь об'єм полум'я 1 забарвлюється в жовтий колір, однак ця інтенсивність дещо менша від інтенсивності поверхневої плями. Виконується також важлива умова – відсутність збурення полум'я, адже переріз плями співпадає з перерізом  $s$  вихідного отвору 7 джерела 3. Це вказує на те, що тиск в струмені 8 близький до атмосферного. Слід відмітити, що при направленні на полум'я струменя розпорошеної води інтенсивність смуги 308 нм зменшується до 0,6.

На рис. 3 приведено спектр полум'я 1

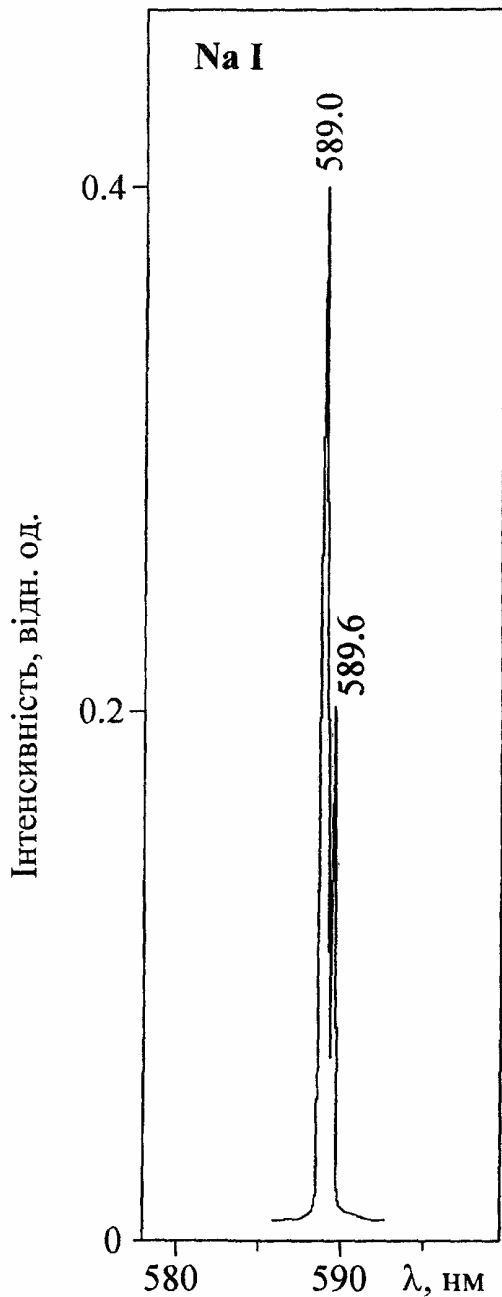


Рис.3. Довгохвильова частина спектра полум'я при направленні на нього струменя чистої води. Лінії 589,0 та 589,6 нм належать NaI.

із плямою від струменя розпорошеної води. В спектральному діапазоні 320-700 нм реєструються тільки дві вузькі лінії 589,0 та 589,6 нм. Для їх ідентифікації замість дзеркала 10 юстувалась високочастотна спектральна Хе-На лампа і проводився одночасний запис випромінювань полум'я і лампи, яка просвічувала полум'я. Встановлено, що лінії із полум'я точно співпадають із резонансним дублетом атома натрію 588,99 та 589,59 нм  $3s\ ^2S_{1/2} - 3p$

$^2P_{3/2,1/2}$  переходу в NaI. Співпадає також співвідношення інтенсивностей 2/1 в дублеті. Таким чином, в діапазоні 200-700 нм випромінюють тільки смуга 308 нм ОН і резонансний дублет NaI. Це полегшує аналіз та ідентифікацію спектрів збуджених в полум'ї розпорошених водних розчинів. При розпорошенні чистої води інтенсивність лінії 589,0 нм NaI складає 0,4 від інтенсивності смуги 308 нм ОН. При розпорошенні дистильованої води інтенсивність лінії 589,0 нм NaI біля 0,1 від інтенсивності смуги 308 нм ОН. Це вказує на високу ефективність збудження в полум'ї  $3p\ ^2P_{3/2,1/2}$  рівнів NaI навіть при незначній концентрації іонів натрію. Відомо, що в дистильованій воді їх концентрація становить біля  $10^{-5}M$ .

Ефективність розробленої нами методики демонструється на рис.4-6. Для проведення досліджень були використані 10% розчини KJ, CuCl та BaCl<sub>2</sub> в дистильованій воді. На рис.4 приведено спектр випромінювання розпорошеного розчину KJ, а на рис.5 і рис.6 відповідно розчинів CuCl та BaCl<sub>2</sub>.

При збудженні кластерів з KJ розчину реєструється широка, інтенсивна смуга 330-520 нм з максимумом випромінювання біля 400 нм, а також атомна лінія 404,4/7 нм переходу  $4s\ ^2S_{1/2} - 5p\ ^2P_{3/2,1/2}$  в K I [4]. Інтенсивність цього дублета близька до інтенсивності лінії 589,0 NaI.

При збудженні розпорошеного CuCl розчину реєструється дві широкі смуги 505, 530 нм та дві вузькі 420, 425 нм. В ультрафіолетовому діапазоні випромінюють резонансні лінії атома міді 324,7 та 327,3 нм з переходів  $4s^2\ ^1S_{1/2} - 4p^2\ ^3P_{3/2,1/2}$  в Cu I. Лінія 415 нм не ідентифікована.

При збудженні розпорошеного BaCl<sub>2</sub> розчину, багаточисельні смуги випромінюють в зелено-жовтій області спектру 450-600 нм. Тут також реєструється резонансна лінія барію 553,5 нм з переходу з  $6s\ ^1S_0 - 6p\ ^1P_1$  в Ba I. Вона в 4 рази інтенсивніша від смуг, однак в 2 рази слабша від лінії 589,0 NaI. Для досліджуваних розчинів, так само як і для чистої води, спостерігаються яскраві плями на полум'ях та характерне для кожного розчи-

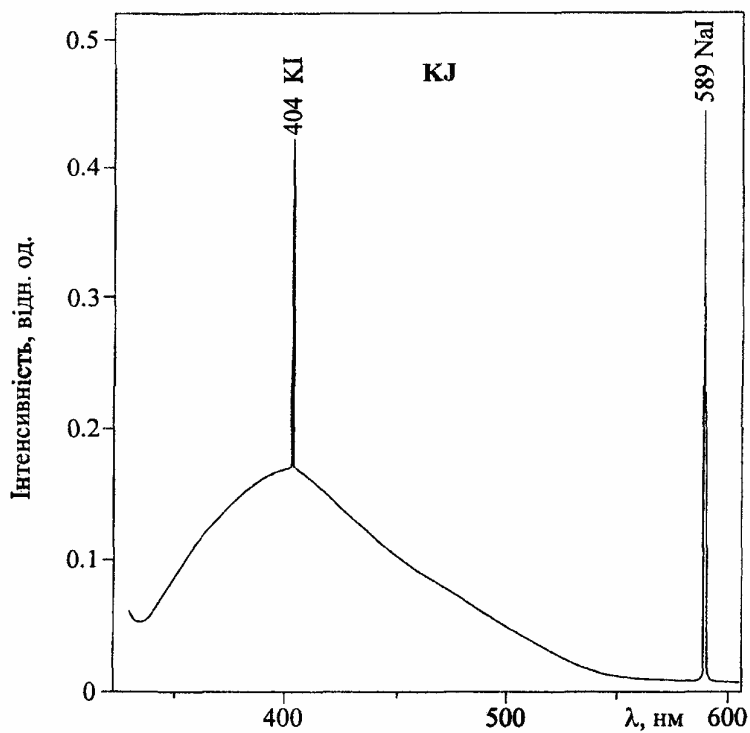


Рис.4. Спектр випромінювання полум'я при направленні на нього струменя розпорошеного водного розчину KJ.

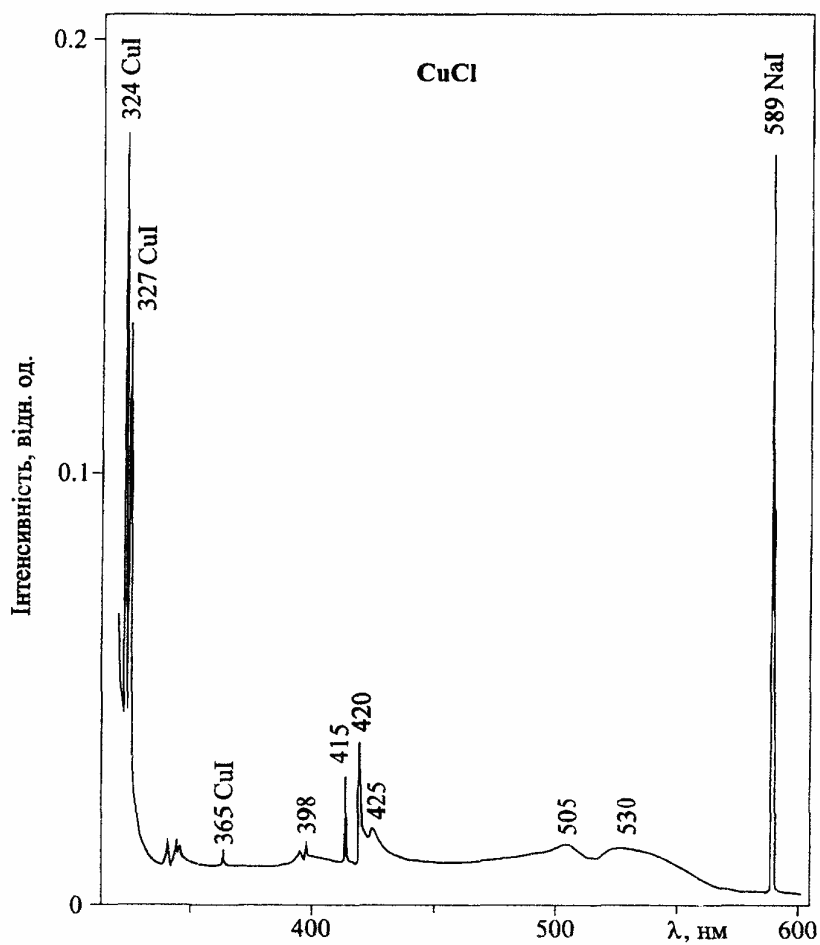


Рис.5. Спектр випромінювання полум'я при направленні на нього струменя розпорошеного водного розчину CuCl.

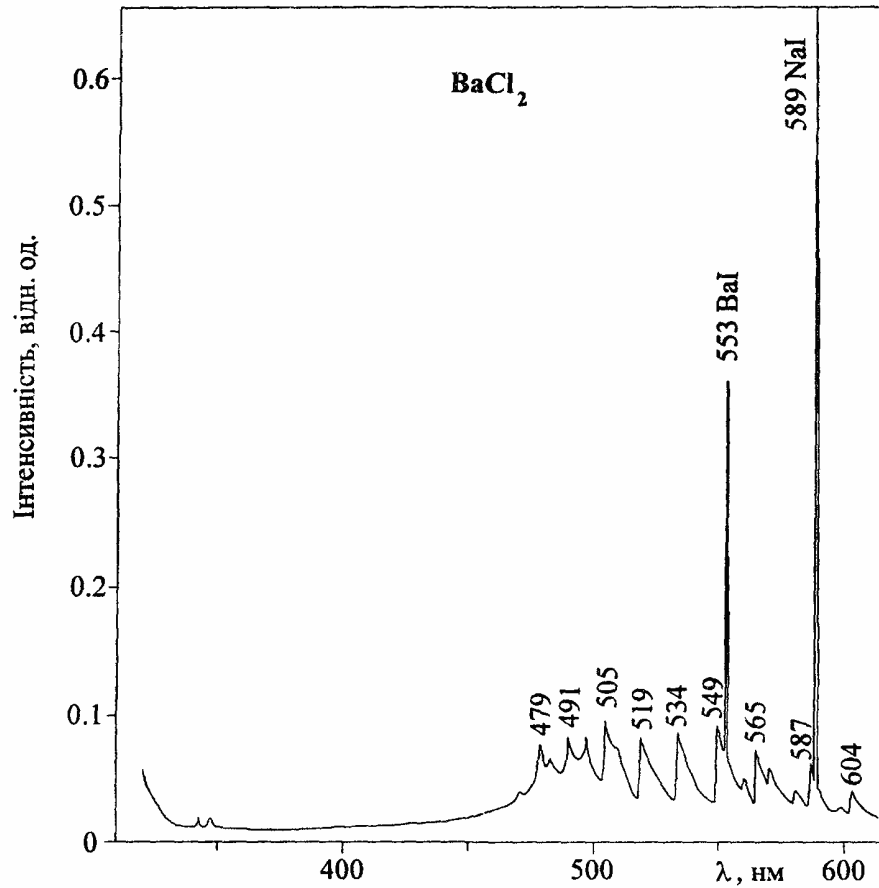


Рис.6. Спектр випромінювання полум'я при направленні на нього струменя розпоршеного водного розчину BaCl<sub>2</sub>.

ну їх забарвлення.

Розпоршені розчини, які спочатку є маленькими кусочками (краплинками) рідини, попадаючи на поверхню полум'я починають дробитись на кластери. Деагрегація великих кластерів до малих багатоступенева. Можливий внаслідок різкого перегріву вибух великого кластера на багаточисельні малі кластери. Іде також випаровування води із кластера і утворення малих кластерів із молекул KJ, CuCl та BaCl<sub>2</sub>. Рухаючись вглибину полум'я, де температура значно вища, їх розпад продовжується аж до утворення парів цих молекул і їх дисоціація на атоми. Реєстрація інтенсивних резонансних ліній атомів калію, міді та барію вказує на те що в водневому полум'ї збуджується велика концентрація парів цих металів, тобто деагрегація доходить до атомів. В полум'ї

може проходити і зворотній процес – агрегація атомів або молекул з утворенням кластерів в холодніших ділянках полум'я та про виході вверх із полум'я.

Таким чином, спектри на рис.4-6 це інтегральні спектри багатокаскадних процесів збудження атомів, молекул, кластерів від початку входження струменя в полум'я аж до їх виходу із полум'я. Збудження і випромінювання може проходити як при деагрегації, так і при агрегації. Вважаємо, що широкі смуги в спектрах розпоршених розчинів KJ та CuCl випромінюють збуджені кластери калію та міді, які складаються від 10 до 50 атомів. Відсутність такої смуги в спектрі розпоршеного розчину BaCl<sub>2</sub> вказує на слабку агрегацію атомів барію при виході із полум'я. Слід відмітити, що випромінювання довгоживучих збуджених кластерів

можна спостерігати візуально при їх виході вгору із полум'я, внаслідок чого висота свічення такого полум'я більша ніж висота  $h$  чистого водневого полум'я.

Досліджено, що вид спектрів на рис.4-6 не залежить від концентрації розчину. Зменшується тільки загальна інтенсивність смуг та ліній при зменшенні концентрації розчину. Внаслідок такої стабільно-

сті спектра його можна вважати характерним для даного розчину. Тому запропонований нами спосіб дослідження має практичне значення. Аналогічні спектри для різних сполук можуть бути використані для створення довідника по емісійним спектрам водних розчинів певних речовин.

1. Б.М.Смирнов, Кластерная плазма, УФН, **170**, 5, 495 (2000).
2. N. Bose, W. Sroka, Dissociative Excitation Processes in  $H_2O$ , Z. Naturforsch. **28a**, 22 (1973).
3. Фриш С.Э, Определение концентрации нормальных и возбуждённых атомов и сил осцилляторов методами

- испускания и поглощения света. Кн:
4. Спектроскопия газоразрядной плазмы. Изд. Л.: «Наука», (1970) 62с.
5. Стриганов А.Р., Свентицкий И.С, Таблицы спектральных линий.
6. Справочник, М.: Атомиздат. (1966) 899с.

## **THE EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE WATER SOLUTIONS CLUSTERS RADIATION AT EXCITATION IN HYDROGEN FLAME.**

**M.T.I. Soskida, L.L.Shimon**

Uzhgorod National University, Uzhgorod, 88000, 54 Voloshina Str.

We have obtained the intensive and stable stream of liquid spray. Its excitation in the hydrogen flame has been investigated. This method is shown on radiation of clusters from the solutions  $KJ$ ,  $CuCl$ ,  $BaCl_2$  in the spectral region 200-700 nm. Such spectrums can be considered characteristic of various substances water solutions.