

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

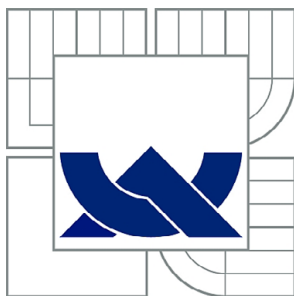
STUDIUM PROCESŮ V DOHASÍNAJÍCÍM PLAZMATU

DIZERTAČNÍ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. IVO SOURAL

BRNO 2011



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM PROCESŮ V DOHASÍNAJÍCÍM PLAZMATU

STUDY OF POST-DISCHARGE PROCESSES

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. IVO SOURAL

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. FRANTIŠEK KRČMA, Ph.D.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání dizertační práce

Číslo dizertační práce:	FCH-DIZ0036/2010	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Ing. Ivo Soral	
Studijní program:	Fyzikální chemie (P1404)	
Studijní obor:	Fyzikální chemie (1404V001)	
Vedoucí práce	doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název dizertační práce:

Studium procesů v dohasínajícím plazmatu

Zadání dizertační práce:

Pomocí optické emisní spektroskopie určete závislosti vibračních rozdělání stavů $N_2(B)$, $N_2(C)$ a $N_2+(B)$ v průběhu dohasínání čistého dusíku.

Sledujte vliv parametrů výboje (tlak, výkon) na vibrační rozdělání.

Proveďte vliv stěnových procesů (materiál stěny a její teplota) na procesy v dohasínání.

Proměřte průběh teploty v dohasínání s ohledem na potřeby numerického modelu kinetických procesů.

Experimentální výsledky konfrontujte s výsledky numerického modelu.

Termín odevzdání dizertační práce: 22.4.2011

Dizertační práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu dizertační práce. Toto zadání je přílohou dizertační práce.

Ing. Ivo Soral
Student(ka)

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

V této práci bylo studováno dohasínající plazma pomocí optické emisní spektroskopie. Výboj v proudícím režimu byl vytvářen stejnosměrným proudem 45 až 200 mA v Pyrexové a křemenné trubici. Emise tří spektrálních systémů dusíku (1. a 2. pozitivní a 1. negativní) byly studovány v časovém vývoji s ms rozlišením pro různé tlaky 500 až 5 000 Pa; za normální a kapalným dusíkem chlazené teploty stěny (za chlazení bylo v dohasínajícím plazmatu 150 K).

Výsledky ukázaly, že všechny tři dusíkové systémy (respektive jejich horní stavy $N_2(B, \nu)$, $N_2(C, \nu)$ a $N_2^+(B, \nu)$) mají maximální hodnoty v dohasínání v tzv. „pink-afterglow“. Tato maxima klesala s rostoucím tlakem a posouvala se k pozdějším časům dohasínání. Maxima rostla s výbojovým proudem (respektive výkonem) a posouvala se ke kratším časům dohasínání. Intenzity a z nich vypočtené vibrační populace za teploty 150 K byly určovány v experimentálním zařízení od 17 ms, a proto nebylo pozorováno maximum „pink-afterglow“ (jen při 5 000 Pa se objevil jeho náznak). Populace byly menší za 150 K než populace měřené za laboratorní teploty v časech okolo 50-100 ms. Za nižšího tlaku a v pozdním čase (přes 120 ms) byly populace vyšší za nižší teploty. V křemenné trubici byly oba posuny maxim populací výraznější než v Pyrexové trubici.

Kromě populací byly také stanoveny rotační teploty těchto vybraných pásů všech tří měřených spektrálních systémů (pro 1. negativní systém pás 0–0, pro 1. pozitivní systém pás 2–0 a pro 2. pozitivní systém pás 0–2). Rotační teploty byly monitorovány z předpokladu, že tento druh teploty je roven teplotě neutrálního plynu (za podmínky lokální termodynamické rovnováhy). Výsledky pro 1. negativní a 1. pozitivní systém ukazují, že na začátku dohasínání (do cca 10 ms) dochází k prudkému poklesu rotačních teplot, pak teploty byly konstantní do 20 ms a poté teploty rostly. Tento průběh byl tedy v podstatě opačný než průběh intenzit u těchto spektrálních systémů. Rotační teploty podle očekávání mírně rostly s rostoucím proudem. V případě teploty vypočtené z 2. pozitivního systému byla pozorována špatná reprodukovatelnost výsledků, lze ale vyzpozorovat zřetelný nárůst teploty v oblasti „pink-afterglow“.

Experimentální výsledky byly konfrontovány s numerickým kinetickým modelem vytvořeným skupinou prof. Vasca Guerry na Instituto Superior Técnico v Portugalsku. Pro kalkulaci korespondující s experimentem bylo nalezeno několik souborů podmínek pro simulaci za teplot 500 a 1 000 K v aktivním výboji. Srovnání numerické simulace a experimentálních dat pro stav $N_2(B)$ ukázalo, že maxima populací v „pink-afterglow“ jsou

závislá na teplotním rozdílu mezi aktivním výbojem a dohasínajícím výbojem. Teoretická maxima populací v „pink-afterglow“ dokonce zmizela v případě, že teploty v aktivním výboji a v dohasínání byly stejné. Výsledky jasně ukazují, že reálný teplotní profil musí být zahrnut do kinetického modelu.

KLÍČOVÁ SLOVA

dusíkové dohasínání, kinetika dohasínání, rotační teplota, optická emisní spektroskopie, numerická simulace

ABSTRACT

The decaying plasma was studied by the optical emission spectroscopy. DC discharge created at 45–200 mA in Pyrex and Quartz tubes in flowing regime was used. The emission of three nitrogen spectral systems (1st and 2nd positive and 1st negative) were studied in time evolution for pressures of 500–5 000 Pa at two wall temperatures—ambient and liquid nitrogen (150 K inside the decaying plasma).

Results showed that all three nitrogen systems (respectively $N_2(B, v)$, $N_2(C, v)$ and $N_2^+(B, v)$ states as their origins) had their population maxima called pink-afterglow in the afterglow part. These maxima decreased with the increase of pressure for all systems, and moved to the later decay time. Maxima increased with discharge current (respectively power) and moved to shorter time. Populations at temperature of 150 K were measured due to the experimental arrangement from 17 ms, only, and thus pink afterglow maximum wasn't observed (only at 5 000 Pa some maximum was recognized). Populations were smaller at 150 K that populations measured at laboratory temperature at the middle decay time (50-100 ms). At the late time, the populations were higher at lower temperature at lower pressure. Higher shifts (in intensity and decaytime) of pink afterglow maxima were observed in Quartz tube in comparison with their values in Pyrex tube.

Besides the populations, rotational temperatures of selected bands of three observed spectral systems (for 1st negative 0–0 band, 1st positive 2–0 band and for 2nd positive 0–2 band) were measured. Rotational temperatures were monitored from presumption that this kind of temperature is equal to temperature of neutral gas (at local thermodynamic equilibrium). Results from 1st negative and 1st positive system showed strong decreasing of rotational temperatures up to about 10 ms at post-discharge begin, then temperatures were constant up to 20 ms of decay time and after that they grew up. Temperatures increased with the increase of current. The part with decreased temperature correlated with pink-afterglow part of post-discharge. Unfortunately, rotational temperatures of 2nd positive system had bad reproducibility and the time profile shape was opposite.

Experimental results were compared with numerical kinetic model created by group of prof. Vasco Guerra at Instituto Superior Técnico in Portugal. Several sets of conditions for simulation at 500 and 1 000 K in active discharge were applicable for the calculation corresponding to the experiment. Comparison of numerical simulation and experimental data done for $N_2(B)$ state demonstrated that maxima populations in pink afterglow are depended on the temperature difference between active discharge and post discharge. Maxima

populations were supposed in pink afterglow disappeared if the same temperatures in active and post discharges were supposed. Temperature in active discharge is higher at higher applied power, as it was showed from rotational temperatures observation. The results clearly showed that real temperature profile must be included into the kinetic model.

KEYWORDS

nitrogen afterglow, processes post-discharge kinetic, rotational temperature, optical emission spectroscopy, numeric simulation

Soural, I. *Studium procesů v dohasínajícím plazmatu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 118 s. Vedoucí dizertační práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ:

Prohlašuji, že jsem dizertační práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Dizertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího dizertační práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis doktoranda

Poděkování:

Chtěl bych poděkovat doc. RNDr. Františku Krčmovi PhD. za poskytnuté technické zázemí, za nezbytné rady a také za poskytnutí materiálů. Zároveň bych chtěl poděkovat i Dr. Vasco Guerrovi PhD. za technické zázemí a za cenné rady poskytnuté na pracovišti v Lisabonu. Bez pomoci obou dvou by tato práce nemohla vzniknout. Oběma zmiňovaným vděčím za vstřícnost při řešení problematiky, a to jak na úrovni teoretické tak i praktické.

OBSAH

1	ÚVOD	10
2	DOSAVADNÍ POZNATKY K PROBLEMATICE.....	15
2.1	Doutnavý výboj.....	15
2.1.1	Dohasínání doutnavého výboje.....	17
2.1.2	Zářivé přechody molekuly dusíku N_2 a molekulárního iontu N_2^+	26
2.1.3	Metastabilní stavy	27
2.1.4	Druhy (části) dohasínání doutnavého výboje v čistém dusíku	28
2.2	Metody studia dohasínajícího plazmatu	31
2.2.1	Energetické hladiny	32
2.2.2	Spektrální přechody	34
2.2.3	Spektroskopie zářivých stavů (klasická OES).....	36
2.2.4	Spektroskopie metastabilních stavů.....	38
3	PRAKTICKÁ ČÁST.....	41
3.1	Schéma a popis experimentálního zařízení.....	41
3.1.1	Přívod plynu a jeho dočištění.....	42
3.1.2	Výbojové trubice.....	42
3.1.3	Čerpací systém aparatury	43
3.1.4	Specifikace použitých přístrojů, plynu a zařízení	44
3.2	Diagnostika plazmatu optickou emisní spektroskopií (OES).....	45
3.2.1	Určení teploty elektronů	46
3.2.2	Určení vibrační populace	47
3.2.3	Určení vibrační teploty	53
3.2.4	Určení rotační teploty	54
4	VÝSLEDKY	60
4.1	Výsledky experimentální části.....	60
4.2	Vliv tlaku na dohasínání (za laboratorní a za snížené teploty).....	61
4.2.1	Průběhy populací $N_2(B, v = 2)$, $N_2(C, v = 0)$ a $N_2^+(B, v = 0)$ za laboratorní a snížené teploty.....	61
4.2.2	Průběh maxima populací $N_2(B, v = 2)$, $N_2(C, v = 0)$ a $N_2^+(B, v = 0)$ v PA oblasti na tlaku v Pyrexovém skle	63
4.2.3	Vybrané vibrační hladiny při 1 000 a 5 000 Pa za laboratorní teploty.....	64
4.2.4	Profily vibračních distribucí v oblasti pink-afterglow za laboratorní teploty	68
4.2.5	Vybrané vibrační hladiny při 1 000 a 5 000 Pa za snížené teploty	69

4.2.6	Srovnání populací $N_2(B, \nu = 2)$, $N_2(C, \nu = 0)$ a $N_2^+(B, \nu = 0)$ při dvou různých teplotách.....	72
4.2.7	Celkový přehled podmínek jednotlivých měření.....	73
4.3	Vliv výbojového proudu na vývoj populací (v Pyrexu a křemenu)	74
4.3.1	Průběhy populací $N_2(B, \nu = 2)$, $N_2(C, \nu = 0)$ a $N_2^+(B, \nu = 0)$ v Pyrexovém a křemenném skle	75
4.3.2	Průběh maxima populací $N_2(B, \nu = 2)$, $N_2(C, \nu = 0)$ a $N_2^+(B, \nu = 0)$ v PA oblasti na proudu v Pyrexovém i křemenném skle	77
4.3.3	Vybrané vibrační hladiny, při 110 a 200 mA v Pyrexovém skle.....	78
4.3.4	Vybrané vibrační hladiny při 110 a 200 mA v křemenném skle	81
4.3.5	Profily vibračních distribucí v maximu PA, v Pyrexovém a křemenném skle.....	84
4.3.6	Srovnání populací $N_2(B, \nu = 2)$, $N_2(C, \nu = 0)$ a $N_2^+(B, \nu = 0)$ při dvou různých materiálech trubice.....	86
4.3.7	Celkový přehled podmínek jednotlivých měření.....	87
4.4	Rotační teploty	88
4.4.1	Vliv proudu na vývoj rotační teploty z 1. negativního systému	88
4.4.2	Vliv proudu na vývoj rotační teploty z 1. pozitivního systému.....	89
4.4.3	Vliv proudu na vývoj rotační teploty z 2. pozitivního systému.....	91
4.5	Numerická simulace	92
4.5.1	Popis jednotlivých souborů v simulaci	92
4.5.2	Výsledky numerické simulace	96
4.5.3	Vliv proudu na dohasínání	97
4.5.4	Srovnání výsledků ze simulace s experimentem	98
5	ZÁVĚR.....	101
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	104
7	SEZNAM AUTOROVÝCH PUBLIKACÍ SOUVISEJÍCÍCH S PRACÍ ...	112
	PŘÍLOHY	115
7.1	Intenzita $NO_\beta(0-9)$	115
7.1.1	Intenzita $NO_\beta(0-9)$ za laboratorní i snížené teploty	115
7.1.2	Intenzita NO_β v obou materiálech.....	116
7.1.3	Intenzita NO_β za dvou teplot stěny a ve dvou materiálech	117

1 ÚVOD

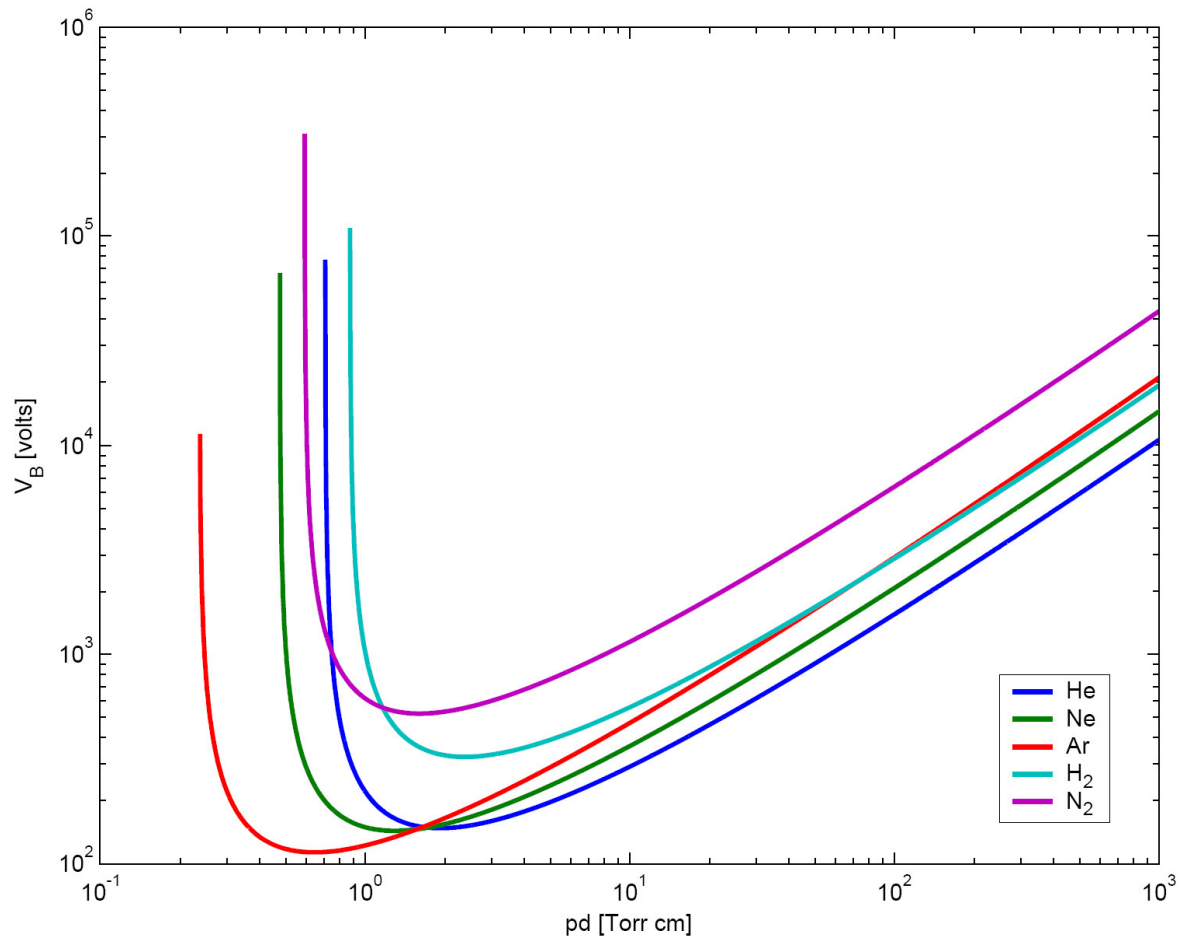
Za plazma lze považovat částečně nebo úplně ionizovaný plyn, který je navenek neutrální, a jehož částice vykazují kolektivní chování. Splňuje čtyři podmínky:

1. Kvazineutralita (počet záporných částic n^- je přibližně roven počtu kladných částic n^+ , a zároveň roven počtu párů částic n^0);
2. Lineární rozměr plazmatu musí být větší než Debyeova délka, což je vzdálenost od bodového náboje, kde elektrostatický potenciál v plazmatu poklesne na hodnotu e^{-1} -krát menší, než by poklesl potenciál stejného bodového náboje ve vakuu;
3. Počet nabitých párů částic v Debyově kouli (tedy o poloměru Debyeovy délky) musí být větší než jedna;
4. Plazmová frekvence musí být větší než srážková frekvence. Při objasnění plazmové frekvence se předpokládají nepohyblivé (kladné) ionty a kmitající elektrony kolem rovnovážné polohy. Elektrony při svém pohybu narážejí na molekuly, to se projeví jako tření. Toto narážení se dá vyjádřit jako srážková frekvence, která musí být menší než plazmová frekvence (frekvence kmitání) [1, 2].

Plazma tedy obsahuje elektrony, atomární i molekulové ionty (proto je také elektricky vodivé), dále neutrální částice, přičemž všechny jsou zpravidla v různých excitovaných stavech. Díky elektrické vodivosti působí na plazma i magnetické pole [1].

V zásadě existují dva způsoby generace plazmatu. První spočívá v ohřívání plynu na vysokou teplotu až nastane termická ionizace, kdy teploty všech částic jsou zhruba stejné, hovoříme o izotermickém (termickém) plazmatu. Druhý způsob je založený na využití elektrických výbojů (kde elektrony jsou zpravidla rychlejší než ostatní částice, tomuto systému říkáme neizotermické plazma). Zde se vytváří elektrické pole mezi elektrodami, ve kterém elektrony získávají kinetickou rychlost, díky níž jsou schopny ionizovat molekuly plynu. Aby se při překročení určitého napětí vytvořilo vodivé prostředí, je potřeba vnějších sil (například kosmické záření, radioaktivní záření) k vytvoření volných elektronů tzv. „primárních elektronů“. Tyto elektrony v elektrickém poli získávají kinetickou energii, a tak při následné srážce je elektron schopen molekulou plynu ionizovat, což vede k uvolnění dalšího elektronu, schopného ionizovat další molekuly. Opakováním tohoto procesu (tzv. „elektronové laviny“) vnikají další volné elektrony. Tímto vzniká mezi elektrodami ionizovaný plyn, což se projeví nárůstem elektrické vodivosti systému. Dalším způsobem tvorby volných elektronů je tzv. „potenciálová emise“. Zde se uvolňují elektrony při dopadu kladných iontů na kovový povrch katody. [1]

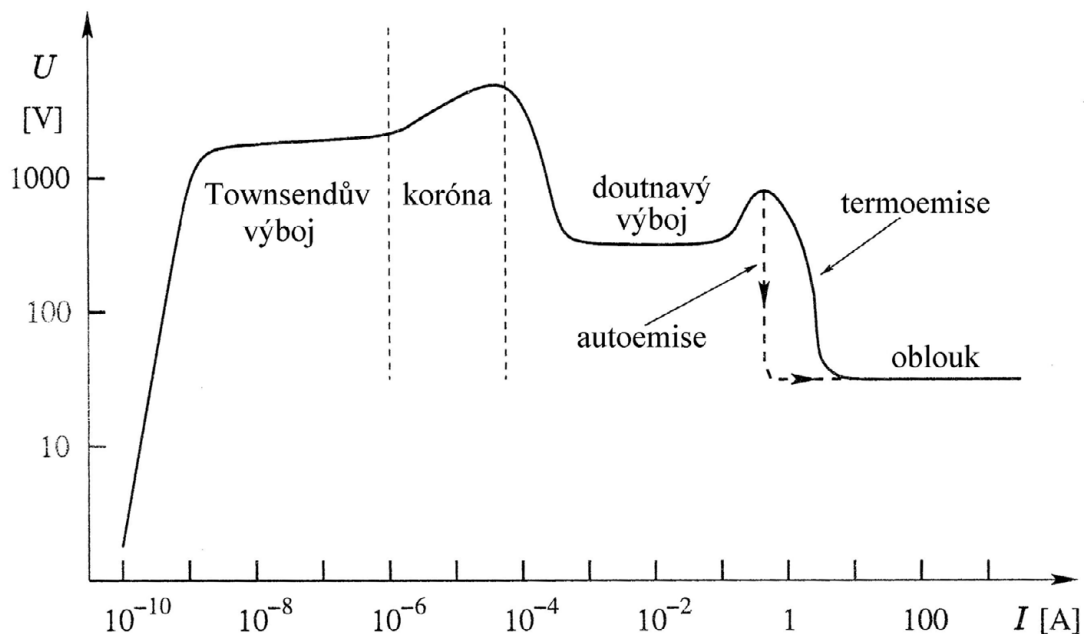
Pro zapálení elektrického výboje je potřeba dosáhnout napětí o velikosti alespoň „zápalného napětí“ U_z , které je dáno Paschenovým zákonem, který lze vyjádřit křivkou zápalného napětí (tedy „Paschenovou křivkou“) [1].



Obr. 1: Paschenova křivka pro dusík a jiné plyny (tedy závislost zápalného napětí „ V_B “ na součinu tlaku a vzdálenosti elektrod „ pd “) [3].

Na získání všeobecné představy o typech výbojích se dá použít voltampérová charakteristika (viz obr. 2), a to za předpokladu, že ostatní parametry (tlak plynu, tvar elektrod, aj.) budou pro daný typ výboje optimálně zvolené. Výsledná voltampérová charakteristika má jen orientační charakter. Při zvyšování napětí začínají primární elektrony generovat elektronové laviny, tím vzniká nesamostatný výboj (tzv. Townsendův výboj), pro nějž jsou charakteristické proudy v řádu 10^{-8} A a napětí několik kV. Při dalším zvyšování napětí mezi elektrodami, přejde tento typ výboje na samostatný výboj: korónový, doutnavý a nebo obloukový výboj. Nárůstem napětí v korónovém výboji se rozšiřuje korónová vrstva až nastává přechod do doutnavého výboje. Napětí na elektrodách při přeměně výboje z korónového na doutnavý výrazně poklesne. Dále i při dalším nárůstu proudu zůstává napětí

zhruba konstantní, a to až k hodnotám proudu kolem 0,1 A. Zde se doutnavý výboj začíná měnit, přechází od normálního k tzv. abnormálnímu, a při proudu kolem 1 A začíná přecházet na obloukový výboj. Tento přechod probíhá pomocí autoemise a nebo termoemise. Při dalším nárůstu proudu v obloukovém výboji se napětí již výrazně nemění [1].



Obr. 2: Oblasti existence jednotlivých typů výboje a evoluce mezi nimi [1].

V poslední době roste používání plazmochemických reakcí v mnoha výrobních procesech (depozice tenkých [4] a ochranných vrstev [5], výroba mikroelektronických prvků [6], povrchová aktivace materiálů [7], syntézy nových materiálů [8], atd.), v různých ekologických aplikacích (rozklad velmi stabilních škodlivých látek [9]) i v běžném spotřebním průmyslu (osvětlovací technika, plazmové displeje). V posledních letech se obrat průmyslu spojeného s plazmochemickými technologiemi každoročně zhruba zdvojnásobuje a odvětví tak patří mezi nejdynamičtější se rozvíjející oblasti tzv. High-Tech technologií [10].

Jako příklad povrchové úpravy může být iontová nitridace, kde iontovou nitridací připravené vrstvy vykazují vysokou tvrdost, odolnost proti otěru (využití v automobilovém průmyslu), jsou odolné vůči teplotě (až do 600 °C) a také vůči korozi. V elektrotechnickém průmyslu se využívají metody napařování [11] aktivním plazmatem, katodové napařování [12] a řada dalších. Trendem posledních let jsou úpravy nejrůznějších polymerních materiálů. Zde je ale problém s využíváním aktivního výboje, neboť plazma aktivního výboje je zpravidla příliš horké a narušuje strukturu a tím i vlastnosti opracovávaného materiálu. Proto se ukazuje, že na některé plazmochemické procesy je vhodnější využít dohasínající výboj místo aktivního výboje.

Po odstranění vnějšího zdroje energie, začíná plazma dohasínat. Při dohasínání se částice s vyšší energií snaží dostat do stavu o nižší energii, kromě toho si ale částice při vzájemných srážkách navzájem vyměňují svou energii. Zároveň část energie emitují pryč z plazmatu ve formě fotonů nebo přes stěny plazmového reaktoru při interakcích se stěnami. Takovýto systém se tedy snaží dostat do termodynamické rovnováhy s okolím (cca 300 K).

Dohasínání doprovázejí různé relaxační procesy. Na začátku dohasínání jsou nejvýznamnější rekombinace elektronů s ionty, které trvají cca první milisekundu od počátku dohasínání. Současně s elektron-iontovou rekombinací, ale také i po jejím skončení, probíhají reakce mezi těžkými částicemi. V době probíhajících rekombinací mají zanedbatelnou roli vůči rekombinacím (protože elektron-iontové reakce probíhají podstatně rychleji než reakce mezi těžkými částicemi), ale jejich vliv je dominantní až po skončení elektron-iontových rekombinačních procesů.

Čistý dusík a jeho dohasínání jsou předmětem intenzivního studia během posledních zhruba 50 let [13-17]. Řádově stovky publikovaných prací přináší celou řadu informací o kinetických procesech a reakcích přenosu excitační energie [16-18]. Přítomnost nečistot má významný vliv na průběh těchto reakcí.

Dohasínající výboj nachází uplatnění ve sterilizačních procesech. V plazmatické sterilizaci se dá použít s výhodou dohasínající výboj a to jak za atmosférického tak i za sníženého tlaku, neboť díky nízké teplotě nedochází k termické destrukci materiálů. Přitom je v dohasínání vysoká koncentrace aktivních částic. Například ve směsi N_2-O_2 za sníženého tlaku byly identifikovány jako sterilizační částice atomy N a O a dále emise UV záření z NO_β systému (na „E. Coli“) [19]. Sterilizační účinek roste nejen s výkonem výboje, tedy s vyšší koncentrací N a O, ale také s rostoucí teplotou (ať už vnějším zahříváním či v důsledku vyššího výkonu výboje), čím se snižuje i potřebný sterilizační čas. Teplota navíc vykazuje synergetický efekt s koncentrací aktivních částic. Vyšší teplota ale může mít destruktivní účinky na sterilizovaný předmět. Kyslíkový atom může vést k povrchové oxidaci, v takovém případě je lepší použít čisté dusíkové plazma [19]. Co se týče UV záření, to působí převážně jen na horní vrstvy bakteriových filmů (povlaků). Maximální emise UV záření NO_β systému je při poměru 99 % N_2 a 1 % O_2 [19]. Za atmosférického tlaku jsou hlavními reaktivními částicemi pro sterilizaci O, OH a NO_2 [20].

Právě procesy při srážkách těžkých částic a emise záření poskytují informace o struktuře molekul, jejich excitacích, přenosech excitačních energií, atd. Znalost těchto procesů pak pomáhá při praktických aplikacích, a to i v jiných oborech. Jak z experimentálního tak i z teoretického studia plazmochemických procesů se zjistilo, že řada procesů je citlivá právě

na složení plazmatu, stopové příměsi, a na další experimentální podmínky. Proto je nutné tyto procesy podrobně studovat. Studium všech procesů v plazmatu je velice náročné, proto se hledají jistá zjednodušení, například se studují procesy dominantně populovaných elektronových stavů a jejich vibrační distribuce.

Cílem práce je popis a studium procesů probíhajících v dohasínajícím plazmatu, tedy v době po odstranění vnějšího zdroje energie, kdy systém relaxuje do podmínek běžné termodynamické rovnováhy s okolím. U dusíkového plazmatu se v dohasínání vyskytuje charakteristická oblast „pink afterglow“ (v překladu růžové dohasínání), jejíž studium je hlavní náplní této práce. Práce sestává ze dvou částí, a to čistě experimentální a dále srovnávací, kdy jsou porovnávány výsledky numerického modelu plazmatu (vytvořeným Vasco Guerrem a jeho kolektivem) s experimentem. Snahou je vytvořit komplexní numerický model, který co nejreálněji popisuje skutečné chování dohasínání plazmatu v dusíku a jeho směsích při různých podmínkách výboje.

Na základě experimentálních měření v proudícím DC plazmatu jsou prostudovány vibrační populace vybraných elektronových stavů dusíku a oxidu dusnatého, zároveň je sledován vliv tlaku, výkonu, dále vliv teploty stěny a také materiálu stěny výbojové trubice na vývoj těchto populací.

Srovnávání výsledků z experimentu s výsledky z numerické simulace může pomoci najít nesrovnalosti v numerickém modelu (dosud nezahrnuté mechanismy, reakce). Na druhé straně samotný model může ukázat na vývoj některých procesů při různých podmínkách a to včetně těch, které by laboratorní cestou nešly dosáhnout, což může pomoci lépe pochopit kinetiku dohasínání.

2 DOSAVADNÍ POZNATKY K PROBLEMATICE

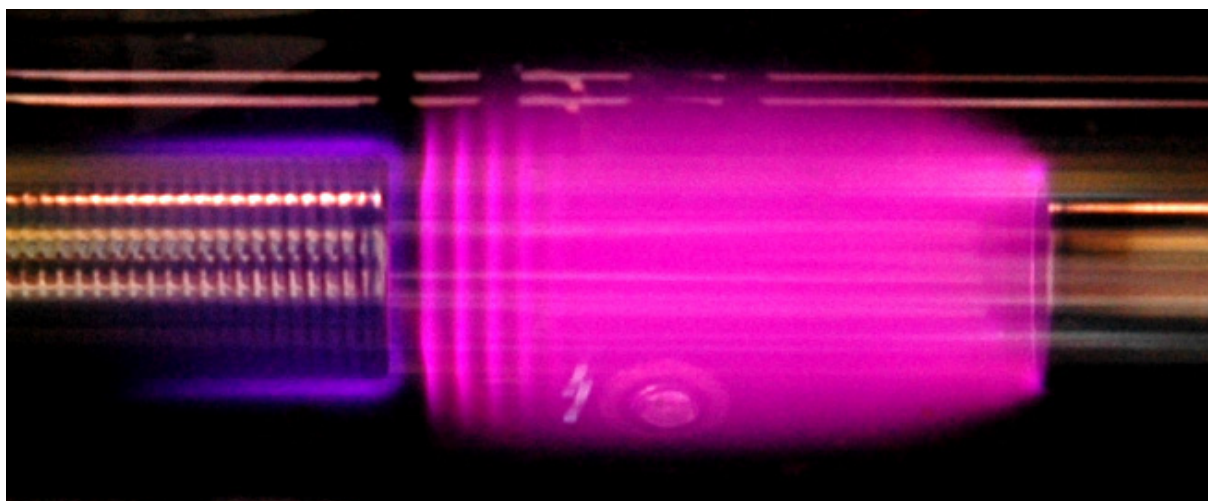
2.1 Doutnavý výboj

Typický doutnavý výboj hoří při tlacích 1 až 10 000 Pa a při proudech 0,1 až 200 mA. (v experimentu se proud pohyboval v rozmezí 45 až 200 mA). Lze jej udržet i při atmosférickém tlaku, ale jen za velmi malých proudů, aby nepřešel do obloukového výboje, kde by potenciálovou emisí elektronů z katody nahradila termoemise nebo autoemise. Nejčastěji se doutnavý výboj realizuje ve skleněných trubicích. Doutnavý výboj se skládá z několika částí, a to z jasně svítících (záporné světlo, kladný sloupec) a méně vyzařujících (označovaných jako tmavé prostory) viz obr. 3 a 4 [1].

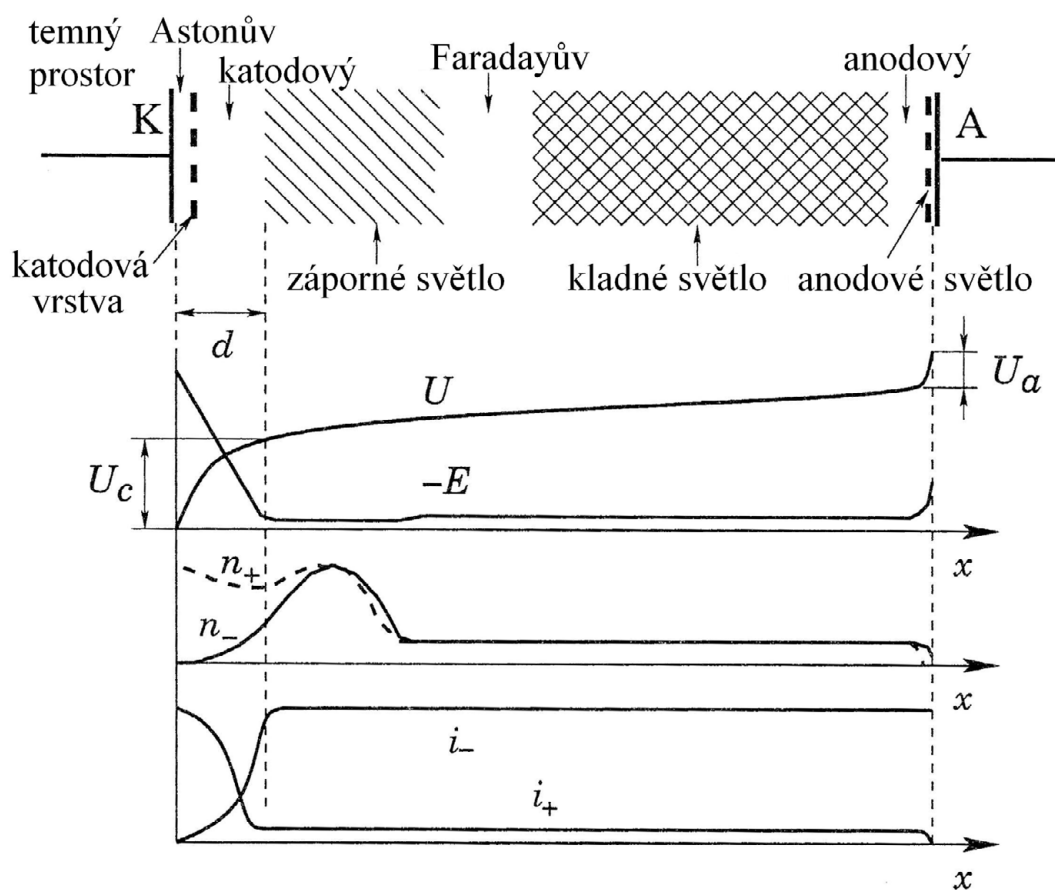
Oblasti kladného světla a částečně i záporného světla mají stejné koncentrace elektronů a kladných iontů – je zde splněna podmínka kvazineutality. Kladné světlo považujeme za plazma. Ve Faradayově temném prostoru je také koncentrace kladných a záporných částic prakticky stejná, ale u elektronů převládá ještě usměrněný pohyb od silného elektrického pole v katodovém temném prostoru, proto Faradayův temný prostor nepovažujeme za plazma.

Délky všech částí jsou dané typem plynu, tlakem plynu, a nemění se při změně vzdálenosti elektrod (pokud vzdálenost elektrod není velmi malá), kromě kladného sloupce, který se mění dle vzdálenosti elektrod a jeho délku lze tímto způsobem téměř libovolně měnit. Při zmenšování vzdálenosti elektrod na velmi nízké hodnoty nejprve zaniká kladné světlo, pak při dalším zkracování výboje se začínají zmenšovat i ostatní části výboje, které se předtím v oblasti vysokých vzdáleností neměnily. Co se týče napětí, tak při změnách vzdáleností od vyšších hodnot k hloubce katodového spádu d se napětí stále zmenšuje a při vzdálenosti elektrod rovnající se d je napětí rovno katodovému spádu napětí U_c . Pokud se vzdálenost elektrod ještě zmenšuje (pod hodnotu d), tak napětí mezi elektrodami začne narůstat. To je způsobené tím, že dochází k likvidaci katodového tmavého prostoru, který je nezbytný pro existenci doutnavého výboje. V něm totiž dochází k lavinové ionizaci, při srážce elektronů s částicemi plynu, a tím ke tvorbě nabitých částic. Bez něj nedochází ke tvorbě sekundárních elektronů a tím výboj zhasne [1].

Za specifických podmínek lze dosáhnout toho, že kladné světlo nemusí být homogenním plazmatem, ale může mít vrstevnatou strukturu, což znamená, že se skládá ze světlých a tmavých vrstev. Pak lze pozorovat stojící nebo pohyblivé vrstvy [1].



Obr. 3: Fotografie vrstevnaté struktury kladného světla (fotografie pořízená v laboratoři Plazmochemie na FCH VUT v Brně).



Obr. 4: Schéma doutnavého výboje a průběhy podélného elektrického pole E , potenciálu U , koncentrace nabitých částic n^+ a n^- a hustoty kladných iontů a elektronů i^+ a i^- [1].

Průběh elektrického pole E má nejstrmější spád v oblasti katody, kde lineárně klesá až po hranici záporného světla, v dalších oblastech je elektrické pole zhruba konstantní, až těsně před anodou se elektrické pole opět zesiluje.

Mezi katodou a záporným světlem je oblast „katodového spádu potenciálu“ U_c , zde potenciál nejstrměji roste, pak téměř v celém zbývajícím objemu plazmatu pozvolna roste, až v blízkosti anody se nachází „anodový spád potenciálu“ U_a , zde opět začíná potenciál prudce růst.

Vzdálenost d se nazývá hloubka katodového spádu. V oblastech katodového a anodového spádu dochází k interakci plazmatu s povrchem elektrod a v těchto místech se nachází nadbytek kladného náboje (u katody) nebo záporného náboje (u anody), čímž dochází k porušení kvazineutrálnosti. Hodnoty napětí v oblasti hloubky katodového spádu d jsou závislé na druhu plynu, materiálu a nabývají hodnot 80 až 400 V, přičemž celkové napětí na výboji dosahuje několik stovek voltů [1].

Kinetika doutnavého aktivního i dohasínajícího výboje je závislá na mnoha parametrech: teplota, napětí, proud, příměsi, typ stěny reaktoru. Například disociace a ionizace se oproti čistému N_2 plazmatu zvýší přidáním jiného plynu (H_2 , Ar), kdy zvýšení disociace je mnohem větší než zvýšení ionizace [21].

2.1.1 Dohasínání doutnavého výboje

Po odstranění vnějšího zdroje energie začíná plazma dohasínat. Při tomto procesu se částice s vysokou energií snaží dostat do stavu o nižší energii (deexcitací a rekombinací), částice si při srážkách navzájem vyměňují energii. Zároveň část energie emitují pryč z plazmatu ve formě fotonů nebo při interakcích se stěnami plazmového reaktoru. Takovýto systém se tedy snaží dostat do termodynamické rovnováhy s okolím. Během tohoto procesu zvyšuje dohasínající plazma energii okolí na úkor své vnitřní energie.

Při dohasínání probíhají různé relaxační procesy. Na počátku dohasínání jsou nejvýznamnější rekombinace elektronů s ionty, které trvají cca první milisekundu od počátku dohasínání (doba trvání rekombinací je závislá na podmínkách v plazmatu). Současně s elektron-iontovou rekombinací, ale i po jejím skončení, probíhají reakce mezi těžkými částicemi. To je způsobené tím, že elektron-iontové reakce probíhají podstatně rychleji než reakce mezi těžkými částicemi (viz. tab. 1).

Tab. 1.:_Srovnání koeficientů reakcí

Reakce	Koeficient reakce		
$e + N_2^+ \rightarrow N + N$ nebo N_2	$k = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$= 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[22, 23]
$N + N_2^+ \rightarrow N^+ + N_2$	$k = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$= 1,0 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[22, 24]
$N + N + N_2 \rightarrow N_2 + N_2$	$k = 2,5 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	$= 2,5 \cdot 10^{-38} \text{ m}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	[22, 25]

Z hlediska kinetických procesů dělíme částice v plazmatu na lehké (elektrony, fotony) a těžké (atomy, molekuly, ionty), speciální roli pak hrají stěny aparatury.

Reakce lehkých částic s těžkými

Z hlediska důležitosti jsou srážky částic s fotony prakticky zanedbatelné, fotony jsou spíše systémem emitovány než absorbovány, čemuž může i napomáhat geometrie aparatury. V případě malých rozměrů plazmatu je navíc i krátká dráha fotonu v plazmatu a tedy jeho interakce s plazmatem je obvykle zanedbatelná. Proto obvykle neuvažujeme fotodisociaci, fotoionizaci a fotoexcitaci.

Tab. 2.:_Reakce s fotony

Reakce	Název procesu [26-28]
$h\nu + AB \rightarrow A + B$	fotodisociace
$h\nu + AB \rightarrow AB^+ + e^-$	fotoionizace
$h\nu + AB \rightarrow AB^*$	fotoexcitace (absorbce)

Procesy při srážkách elektronů s těžkými částicemi v dohasínajícím plazmatu jsou významné hlavně v počátku dohasínání (<1 ms), kdy elektrony mají ještě vysokou kinetickou energii, kterou získaly z aktivního výboje a jsou přítomny ve vysoké koncentraci. Takovéto elektrony jsou schopny přeměnit svou kinetickou energii na excitaci či ionizaci těžkých částic. Protože v podmínkách dohasínání na elektrony už nepůsobí vnější elektrické pole, které by jim dodávalo opět kinetickou energii, probíhá jejich termalizace [29]. Kinetická energie elektronů je po termalizaci pro iniciaci ostatních procesů příliš malá, činí zhruba 0,03 eV. Pro elektronové excitace a ionizace je třeba energie řádově až jednotek eV, pro vibrační excitaci pak přibližně desetiny eV. Reakce pomalých elektronů jsou uvedeny v tabulce 2. V dohasínání jsou ale i elektrony s vysokou energií (až 0,8 eV), ovšem je jich celkem málo [30].

Tab. 3.:_Reakce pomalých elektronů

Reakce	Název procesu
$e^- + AB^* \rightarrow AB + h\nu + e^-$	deexcitace srážkami
$e^- + A^* \rightarrow A + e^- + E_{kin}$	super-elastické srážky
$e^- + A \rightarrow A^-$	záchyt elektronů
$e^- + A^+ \rightarrow A$	elektron-iontová rekombinace
$e^- + AB^+ \rightarrow A + B$	disociativní rekombinace

Po termalizaci se stává významným procesem rekombinace elektronů, která snižuje populaci elektronů, tím je v pozdějším čase dohasínání koncentrace elektronů velmi malá a význam elektronů je zanedbatelný vzhledem ke kinetice těžkých částic.

Nicméně i přes absenci vnějšího elektrického pole se mohou v dohasínajícím plazmatu generovat nové elektrony a to dokonce i z vysokou kinetickou energií, schopnou k ionizaci či excitaci. Nové elektrony vznikají pomocí „Penningovy ionizace“ při srážce elektronově excitovaných molekul. Takto vzniklé pomalé elektrony nebo elektrony po termalizaci pocházející z aktivního výboje, mohou zvýšit svou kinetickou energii pomocí super-elastických srážek například s vibračně excitovanou molekulou $N_2(X, \nu)$.

Tab. 4.:_Reakce rychlých elektronů

Reakce	Název procesu
$e^- + A \rightarrow A^+ + 2e^-$	přímá ionizace elektronem
$e^- + AB \rightarrow A + B + e^-$	přímá disociace elektronem [31]
$e^- + AB \rightarrow A + B^+ + 2e^-$	disociativní ionizace [31]
$e^- + A \rightarrow A^* + e^-$	excitace [31]

Největší význam elektronových reakcí je v bezprostředním začátku dohasínání a dále pak v brzkém dohasínání. V pozdějších časech je už koncentrace elektronů velmi malá a proto reakce elektronů ztrácí význam. Namísto toho jsou dominantní reakce těžkých částic.

Reakce těžkých částic:

Interakce těžkých částic lze rozdělit do dvou základních skupin: srážky mezi těžkými částicemi navzájem a srážky těžkých částic se stěnami. Tyto interakce vedou k nejrozličnějším chemickým a fyzikálním reakcím, jejichž konečným důsledkem je postupné ustanovování termodynamické rovnováhy s okolím.

Tab. 5.: Chemické procesy v plazmatu (při srážkách těžkých částic)

Reakce	Název procesu
$A^+ + B \rightarrow A + B^+$	přenos náboje mezi částicemi
$A^+ + BC \rightarrow AC^+ + B$	reakce iontů s molekulami
$A + BC \rightarrow AC^+ + B + e^-$	chemická ionizace
$A^{**} + B \rightarrow A + B^+ + e^-$	Penningova ionizace [32]
$A^* + A^* \rightarrow A + A^+ + e^-$	párové srážky
$A^{**} + B \rightarrow AB^+ + e^-$	Hornbeck-Molnárova ionizace [33]
$A^* + B^* \rightarrow AB^+ + e^-$	asociativní ionizace [34]
$A^+ + B^- \rightarrow AB$	rekombinace iontů
$A + B \rightarrow AB^*$	rekombinace částic
$A + B + M \rightarrow AB^* + M$	třítělesová rekombinace
$R + BC \rightarrow RC + B$	reakce s plazmovým radikálem
$A^* + BC \rightarrow AC + B$	reakce s excitovanými atomy nebo molekulami

Netypickými chemickými reakcemi jsou Penningova ionizace, Hornbeck-Molnárova ionizace a asociativní ionizace:

Při **Penningově ionizaci** dochází k vytvoření iontu a elektronu, u srážky dvou atomů (molekul či radikálů), kdy jedna těžká částice je ve vysoce excitované elektronové hladině a druhá v základním stavu. Excitovaná částice má v sobě uloženou velkou energii, která se použije na ionizaci druhé (neexcitované) [32].

Hornbeck-Molnárova ionizace je reakce kdy se při srážce dvou těžkých částic dochází k vytvoření molekulárního iontu a elektronu, přičemž jedna částice je ve vysoce excitované elektronové hladině a druhá v základní hladině. Excitovaná částice musí mít v sobě značnou vnitřní energii, která se využije na ionizaci nově vznikající molekuly [33].

Pokud je částicí atom, pak tento atom s vysokým hlavním kvantovým číslem (vyskytující se v Penningově a Hornbeck-Molnárově ionizaci jako „A^{**}“) se označuje jako Rydbergův atom [33], který je zvláštní svou nadměrnou velikostí oproti atomu v základním stavu, dle literatury takovéto atomy dosahují velikosti několika mikrometrů až k 1 mm, oproti klasickým velikostem kolem 100 pm. Jedná-li se o molekulu s vysokou excitací je označována analogicky, tedy Rydbergovská molekula [35].

U **asociativní ionizace** je mechanismus obdobný Hornbeck-Molnárově ionizaci, s tím že obě částice vstupující do reakce jsou v excitovaném stavu (nikoli jedna ve vysoce excitované

a druhá v základní) a tak se na ionizaci vznikající molekuly použije excitační energie z obou částic – odtud slovo asociativní [33, 34].

Tab. 6.:_ Fyzikální procesy v plazmatu při srážkách těžkých částic

V-T:	$N_2(X, \nu = 20) + \text{těžká částice} \rightarrow N_2(X, \nu = 19) + \text{těžká částice} + E_{\text{KIN.}}$
V-V:	$N_2(X, \nu = 2) + N_2(X, \nu = 25) \rightarrow N_2(X, \nu = 1) + N_2(X, \nu = 26) + E_{\text{KIN.}}$
V-E:	$N_2(X, \nu \geq 12) + N_2^+(X) \rightarrow N_2(X, \nu - 12) + N_2^+(B)$
V-D:	$N_2(X, 11 \leq \nu \leq 24) + N_2(X, 11 \leq \nu \leq 24) \rightarrow N_2(X) + 2N(S)$
V-I:	$N_2(X, \nu) + N_2(X, w) \rightarrow N_2(X) + N_2^+(X) + e^-$ [36]
E-T:	$N_2(C) + \text{těžká částice} \rightarrow N_2(B) + \text{těžká částice} + E_{\text{KIN.}}$
E-V:	$N_2(C) + N_2(X, \nu = 0) \rightarrow N_2(B) + N_2(X, \nu = 10) + E_{\text{KIN.}}$
Pooling (E-E):	$N_2(B) + N_2(A) \rightarrow N_2(C) + N_2(X) + E_{\text{KIN.}}$
Přímá ionizace (E-I):	$N_2(B) + N_2(A) \rightarrow N_2^+(X) + N_2(X) + e^-$
Step-wise ionizace:	$N_2(X, \nu = 20) \xrightarrow{V-V} N_2(X, \nu = 50) \xrightarrow{\text{Pooling}} N_2(A) \rightarrow N_2^+(X)$
Indukovaná emise:	$N_2^* + \text{částice} \xrightarrow{\text{srážka s částicí}} N_2 + \text{částice} + h\nu$
Rezonanční přenos:	$N_2(A) \xrightarrow{\text{srážka s částicí}} N_2(B)$
Predisociace:	$N_2(B, \nu = 13) \xrightarrow{\text{predisociace}} 2N(S)$ [37]
Preionizace:	$N^{**} \xrightarrow{\text{preionizace}} N^+ + e^-$

1) **V-T proces** je reakce, při které se po srážce dvou těžkých částic zvýší součet kinetických energií částic oproti součtu kinetických energií před srážkou na úkor vibrační energie. Zpravidla se jedná o změnu jen o jednu vibrační hladinu (tedy jednokvantovou změnu), protože pravděpodobnosti přechodu o více hladin (multikvantové změny), při jedné srážce, jsou zanedbatelné [38]. Pravděpodobnost V-T přenosu energie je totiž nepřímo úměrná velikosti kvanta vibrační energie, přeměněné na translační energii [38]. Význam multikvantové změny se objevuje až při vyšších rychlostech molekul [38], čehož je dosaženo při teplotách plazmatu nad cca 5 000 K [39], což v podmínkách dohasínání není obvyklé.

Při změně z vibrační na translační energii, tedy deexcitaci, mají částice po srážce vyšší celkovou kinetickou energii než před srážkou a jedná se o „super-elastickou“ srážku [40, 41], v případě opačného procesu, tedy vibrační excitaci, se jedná o „nepružnou“ srážku [42], kdy částice po srážce mají dohromady nižší kinetickou energii než před srážkou [42].

2) V-V proces je podobný V-T procesu, neboť také při něm dochází ke změně vibrační energie, ale tentokrát se při srážce přeneso kvantum vibrační energie z jedné částice na druhou [38], zpravidla z méně vibračně excitované částice se přeneso energie na částici o vyšší excitační energii. Takovému V-V procesu se říká „up-pumping“, protože vede k postupnému obsazování vysoce excitovaných vibračních hladin [43]. Vysoce excitované vibrační hladiny v aktivním výboji jsou zpravidla obsazeny jen málo, zatímco v dohasínajícím výboji jsou právě v důsledku up-pumpingového efektu populovány velmi významně [44].

Obdobně jako u V-T procesu je pravděpodobnost přechodu do nejbližší vibrační hladiny (změna jednoho kvanta) vyšší než pravděpodobnost přechodu o více kvant [38].

Za nízkých a středních srážkových rychlostí je pravděpodobnost přenosu energie V-V procesem větší než pravděpodobnost přenosu V-T procesem [38]. Energetické rozdíly mezi jednotlivými vibračními hladinami nejsou stejné ale díky anharmonicitě elektrického potenciálu klesají s rostoucím vibračním kvantovým číslem [45]. Proto je up-pumping exotermní reakcí.

V literatuře se dá narazit i na označení V-V-T, což zahrnuje V-V proces společně i s přeměnou části vibrační energie na translační [46].

3) Při V-E procesu probíhá přeměna energie z vibrační na elektronovou excitační (případně i naopak), kdy např. jedna z molekul se vibračně deexcituje a současně v druhé dochází k elektronové excitaci [47].

Výše zmíněné tři procesy (V-T, V-V a V-E) vychází ze změny vibrační energie, kdy část vibrační energie se přeměňuje na translační, vibrační nebo elektronovou či naopak přeměny jedné z těchto energií na vibrační.

4) V-D proces označuje vibračně-disociační reakci, kdy dochází, při srážce 2 molekul ke ztrátě vibrační energie na obou molekulách, kdy tato sumární vibrační energie z obou molekul se využije k disociaci jedné molekuly. Pokud by sumární vibrační energie byla menší než disociační energie, tak k disociaci V-D procesem nedojde [37]. Vibrační energie přesahující disociační energii se může z části přeměnit na translační formu, tedy na kinetickou energii.

Disociační energie molekuly dusíku ze základního elektronovém stavu ($s \nu = 0$ a $J = 0$) je 9,75 eV [48], při disociaci do základních elektronových hladin atomů dusíku 2 N(S). Pro disociaci do alespoň jednoho atomu v excitovaném stavu je pak pro N(D) 12 eV a pro N(P) 13 eV.

5) V-I proces označuje vibrační ionizaci. Mechanismus obdobný V-D procesu, kde namísto disociace dochází k ionizaci jedné z molekul. Celkový součet vibračních energií obou

molekul, při dvoučásticové srážce, tak musí odpovídat minimálně ionizační energii jedné z molekul [36, 49].

V případě molekul dusíku v základním elektronovém stavu musí být sumární vibrační energie větší než 15,6 eV [50], což znamená, že molekuly dusíku musí být ve vysoce vibračně excitovaném stavu.

6) E-T proces je reakce obdobná mechanismu u V-T procesu [51], přičemž místo vibračních energií zde vystupují elektronové hladiny, kdy energie z elektronových hladin se přeměňuje na kinetickou energii (translační) a opačně. Tato reakce probíhá jen u elektronově excitovaných stavů. Na rozdíl od „vibračních procesů“ tento „elektronový proces“ může probíhat nejen u dvou molekul ale i při srážce dvou atomů nebo srážce atomu s molekulou).

7) E-V proces je mechanismus při němž se vyměňuje energie ze stavu s elektronovou excitační energií na molekulu, kde se zvýší vibrační excitační energie a naopak. Tento mechanismus koresponduje s V-V procesem [51], kdy jedna z částic musí být molekulou (kvůli přítomnosti vibračních hladin) a druhá může být i atomem či molekulou.

8) Pooling. Tento reakční mechanismus se označuje také jako **E-E proces** [51] a jedná se téměř o stejný proces jako V-V, ale na místo vibrační energie se zde vyměňuje elektronová excitační energie, která je opět při srážce přenášena z jedné částice na druhou [14, 16, 17]. Na rozdíl od V-V procesu, který se uskutečňuje při srážce dvou molekul, může pooling probíhat i mezi atomy a molekulami vzájemně [51]. To je z důvodu, že atomy nemají vibrační a rotační hladiny ale pouze elektronové hladiny a tak se u nich nevyskytují vibrační ani rotační procesy. V případě molekuly reagující poolingovým mechanismem jsou přeměny elektronových hladin doprovázeny současnou změnou vibračních (i rotačních) hladin.

9) (E-I) je elektronově ionizační proces principiálně založený na pooling, kdy jedna z neutrálních molekul přejde na molekulární iont (případně atom na iont) a elektron a druhá částice (molekula či atom) se elektronově deexcituje [52]. Jedná se o poslední krok step-wise ionizace (viz dále). Tento proces může probíhat dvojím mechanismem a to Pennigovou ionizací nebo párovými srážkami.

10) step-wise ionizace. Doslovný překlad znamená kroková ionizace, v literatuře označována jako postupná ionizace [53]. Jedná se o postupný proces, kdy ionizace částice probíhá přes několik kroků (oproti jednokrokové, nebo-li přímé ionizaci), které jsou realizovány poolingem, V-V procesem a případně srážkou molekuly s rychlým elektronem [53] (což probíhá převážně v aktivním výboji a v ranných fázích dohasínání), kde vznikají po určitém kroku vysoce excitované metastabilní stavy, a ty pak při dalších srážkách poolingového typu mohou získat takovou energii, až dojde k ionizaci [54].

11) indukovaná emise, neboli stimulovaná emise, je proces, kdy jedna z částic je v excitovaném stavu schopném zářivého přechodu do nižšího energetického stavu s malou pravděpodobností. Takovýto přechod vyvolá srážka s druhou částicí [55]. Při srážce excitované částice s fotonem je energie vyzářeného fotonu stejná jako energie příchozího fotonu, což je v důsledku toho, že fotony jsou bosony [56], tedy částice které mají tendenci se shlukovat se stejnými kvantovými stavy, a tak oba fotony jsou koherentní [57]. Druhou částicí mohou být i atomy, molekuly, ionty a také i stěny samotného reaktoru, tam už energie vyzářeného fotonu není určena jiným fotonem. Na takovou částici se při stimulované emisi dá nahlížet jako na katalyzátor fyzikální nebo chemické reakce.

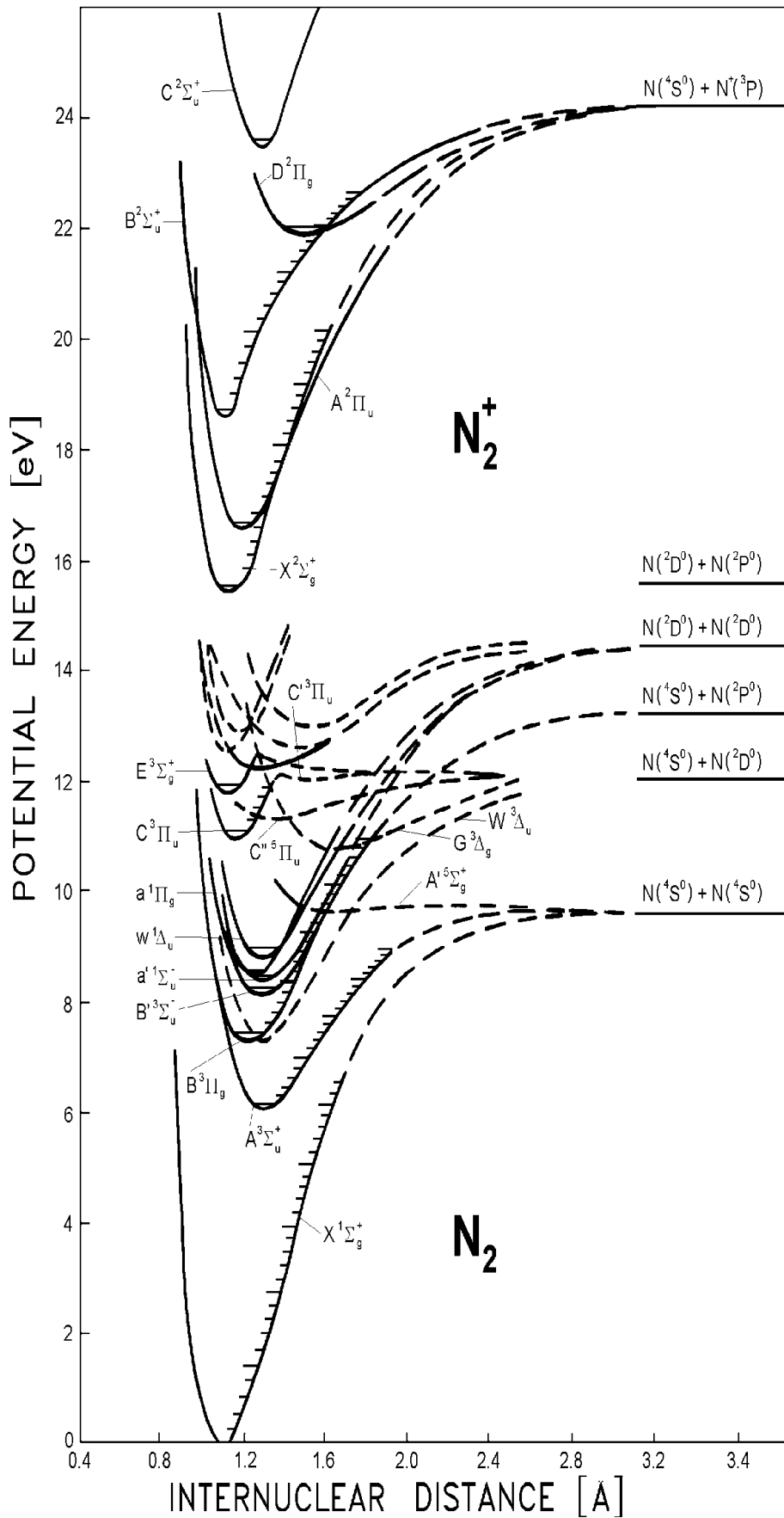
12) rezonanční přenos energie mezi blízko ležícími hladinami je proces, kdy jedna z částic je v libovolném elektronovém excitovaném stavu a při srážce s jinou částicí přechází do jiného elektronového stavu, ale prakticky nedochází k přenosu energie mezi částicemi. To znamená, že u první částice se energie přenesla z jedné série stavů (elektronového, vibračního a rotačního) do jiné série stavů o sumárně stejné energii [58].

13) Predisociace je mechanismem, kdy se molekula „sama od sebe“ disociuje. Tento reakční mechanismus je energeticky možný z důvodu, že molekula má v sobě uloženou celkovou excitační energii o vyšších hodnotách než je disociační energie [48]. Tento jev probíhá při překrývání dvou potenciálních křivek, kdy molekula přechází z vazebného do antivazebného stavu pomocí vnitřní konverze, což má za následek její disociaci (případně i přechodem z vyššího vazebného stavu do nižšího, který má menší disociační limit a tím se molekula rozpadne) [59].

14) Preionizace, nebo-li auto-ionizace, [60] je mechanismus, kdy atom má dva a více excitovaných valenčních elektronů a celková excitační energie je vyšší než ionizační energie, pak při následné dexcitaci dochází k ionizaci samotné molekuly [61]. Stav, kdy je v atomu uložena energie o vyšší hodnotě než ionizační, může nastat i v případě, když alespoň jeden elektron v nižších hladinách (tedy nevalenčních) chybí, a následným přesunem vyššího elektronu do této „vakance“ se uvolněná energie využije na ionizaci, avšak tento druh preionizace se nevyskytuje v podmínkách dohasínajícího plazmatu.

V případě V-D, V-I, přímé i step-vise ionizace, predisociace a preionizace se jedná o fyzikálněchemické procesy, protože dochází zároveň i ke změně chemické vazby.

Jednotlivé elektronové a vibrační hladiny molekuly neutrálního dusíku N_2 i molekulárního iontu dusíku N_2^+ a dále součty elektronových hladin atomů dusíku N mezi kterými probíhají tyto procesy, jsou zakresleny v energiovém schématu – viz. na obr. 5.



Obr. 5: Energiové schéma molekuly dusíku [45].

2.1.2 Zářivé přechody molekuly dusíku N_2 a molekulárního iontu N_2^+

Jak je vidět z obr. 5, molekula dusíku má celou řadu el. stavů. Proto má molekula dusíku mnoho různých zářivých přechodů mezi elektronovými hladinami, nejvýznamnějšími jsou první a druhý pozitivní a první negativní systém, na které se tato práce také zaměřuje. Tyto přechody jsou ve viditelné, případně blízko viditelné oblasti spektra [62].

Tab. 7.: *Zářivé přechody molekuly N_2 [62]*

první pozitivní systém	$N_2(B^3 \Pi_g) \rightarrow N_2(A^3 \Sigma_u^+)$
druhý pozitivní systém	$N_2(C^3 \Pi_u) \rightarrow N_2(B^3 \Pi_g)$
čtvrtý pozitivní systém	$N_2(D^3 \Sigma_u^+) \rightarrow N_2(B^3 \Pi_g)$
Vegard-Kaplanovy pásy	$N_2(A^3 \Sigma_u^+) \rightarrow N_2(X^1 \Sigma_g^+)$
Lyman-Birge-Hopfieldův systém	$N_2(a^1 \Pi_g) \rightarrow N_2(X^1 \Sigma_g^+)$
Gaydon-Hermanův singletový systém	singletové hladiny „u“ symetrie $\rightarrow N_2(a^1 \Pi_g)$
pátý pozitivní systém	$N_2(x^1 \Sigma_g^-) \rightarrow N_2(a'^1 \Sigma_u^-)$
Kaplanův první systém	$N_2(y^1 \Pi_g) \rightarrow N_2(a'^1 \Sigma_u^-)$
Kaplanův druhý systém	$N_2(y^1 \Pi_g) \rightarrow N_2(w^1 \Delta_u)$
Lofthusův systém	$N_2(z^1 \Delta_g) \rightarrow N_2(w^1 \Delta_u)$
Herman-Kaplanův systém	$N_2(E^3 \Sigma_g^+) \rightarrow N_2(A^3 \Sigma_u^+)$
Goldstein-Kaplanův pás	$N_2(C'^3 \Pi_u) \rightarrow N_2(B^3 \Pi_g)$
Gaydonův zelený systém	$N_2(H^3 \Phi_u) \rightarrow N_2(G^3 \Delta_g)$
Hermanův infa-červený systém	$N_2(C'''^5 \Pi_u) \rightarrow N_2(A'^5 \Sigma_g^+) [63]$
infračervený dohasínající systém	$N_2(B'^3 \Sigma_u^-) \rightarrow N_2(B^3 \Pi_g)$
$B'^3 \Sigma_u^- - X^1 \Sigma_g^+$ systém	$N_2(B'^3 \Sigma_u^-) \rightarrow N_2(X^1 \Sigma_g^+)$
Ledbetter-Rydbergův systém	$N_2(C^1 \Pi_u) \rightarrow N_2(a''^1 \Sigma_g^+)$

Tab. 8.: Zářivé přechody molekuly N_2^+ [62]

První negativní systém	$N_2^+ (B^2 \Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+ (X^2 \Sigma_g^+)$
Druhý negativní systém	$N_2^+ (C^2 \Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+ (X^2 \Sigma_g^+)$
Meinel-Auroralní systém	$N_2^+ (A^2 \Pi_u) \rightarrow N_2^+ (X^2 \Sigma_g^+)$
Janin-D'incanův systém	$N_2^+ (D^2 \Pi_g) \rightarrow N_2^+ (A^2 \Pi_u)$

2.1.3 Metastabilní stavy

V dohasínajícím plazmatu jsou po skončení elektronově-iontových rekombinací hlavními nosiči energie atomy a metastabilní stavy molekul. Metastabilní částice jsou částice (atomy, ionty a molekuly) s různou excitační energií, ať už ve formě elektronové či vibrační excitace. Metastability mají dlouhou dobu života (typicky delší než ms), to znamená, že jejich samovolná deexcitace probíhá pomalu [64]. Na základě tohoto fungují v systému jako přenašeči energie, kterou jsou schopny si předávat jak mezi sebou tak i s ostatními částicemi [65].

V oblasti aktivního výboje jsou jak metastabilní tak i nestabilní částice neustále vytvářeny a zároveň také neustále zanikají, čímž se ustavuje jistá rovnováha v systému, kde část energie ze zdroje se ukládá v populacích jednotlivých excitovaných stavů. Po vypnutí zdroje začíná plazma dohasínat. Nestabilní částice se velmi rychle deexcitují, zatímco metastability ztrácejí excitaci jen velmi pomalu. Proto metastability hrají nejvýznamnější roli v dohasínání, kde následné kinetické procesy jsou spjaté s přesunem energie z metastabilů na excitaci jiných částic včetně generace jiných metastabilů.

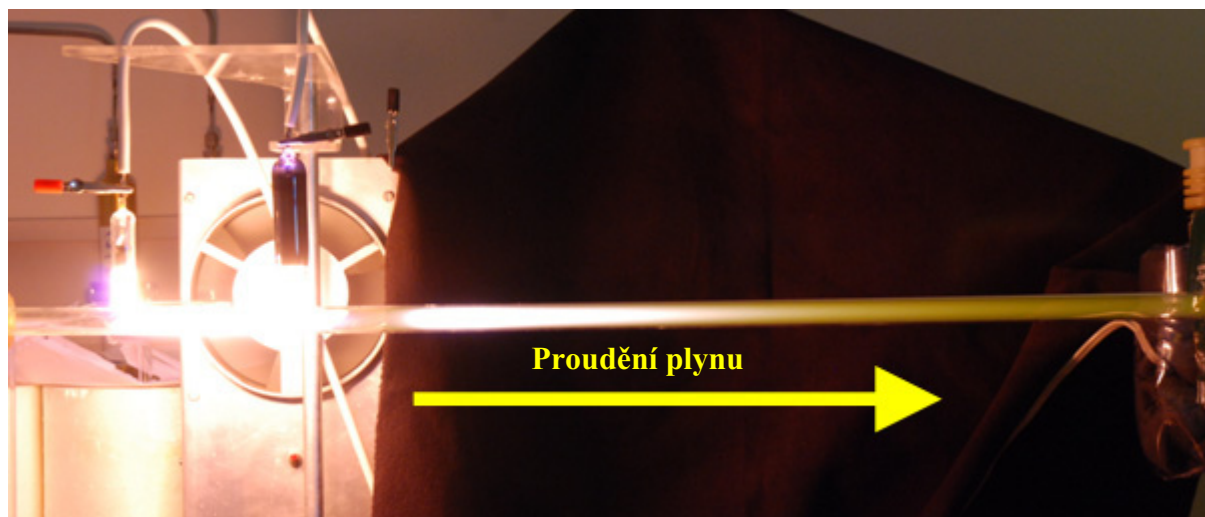
Dusík je homonukleární molekula a proto jsou metastabilní všechny vibračně excitované částice v základním elektronovém stavu $N_2(X, \nu)$ [65]. Mimo to jsou metastability elektronově excitované stavy $N_2(A, \nu = 0-7)$ [43] (s dobou života $t_{life} = 10$ s [66]) $N_2(a')$ [43, 65] (t_{life} mezi 300 μ s do 0,5 s [64]), $N_2(a)$ [19] s dobou života kolem 60 μ s [67, 68], stav $N_2(B)$ s dobou života kolem 6 μ s [69] lze považovat za částečně metastabilní. Bylo zjištěno, že koncentrace elektronově excitovaných metastabilů na úplném počátku dohasínání není příliš velká. Proto tyto částice, i přes svoji vysokou excitační energii na jednu částici, nefigurují jako hlavní přenašeči energie z aktivního výboje do dohasínajícího plazmatu. Jako majoritní přenašeči energie mezi aktivním výbojem a dohasínajícím systémem jsou vibračně excitované molekuly N_2 v základním elektronovém stavu $N_2(X, \nu)$ [43]. V oblasti dohasínání jsou pak další nejen metastabilní částice generovány (zejména poolingovým mechanismem spjatým společně

s V-V, V-T a V-E procesem) na úkor právě vibračně excitovaných molekul [43, 70]. Po takovémto zvýšení koncentrací elektronově excitovaných molekul a iontů už mají tyto metastabilní (např.: $N_2(A)$ a $N_2(a')$ [43]) významnou roli z hlediska kinetiky dohasínání. Zpravidla přenáší větší množství energie než vibračně excitované molekuly dusíku v základním elektronové stavu. A tím mohou probíhat i energeticky náročnější reakce.

Celý systém reakcí v dohasínajícím plazmatu je tak třeba uvažovat selektivně pro jednotlivé vibrační hladiny, což vzhledem k počtu různých elektronových stavů a jejich vibračních hladin (viz obr. 5) vytváří velmi komplikovaný systém, který dosud nebyl korektně řešen.

2.1.4 Druhy (části) dohasínání doutnavého výboje v čistém dusíku

Při pohledu na fotografii (viz. obr. 6), kde je dohasínání dusíkového plazmatu v režimu proudícím zleva doprava, jsou patrné různě barevné části plazmatu – temná část, pak převážně růžová a žlutá oblast. Temná část se v literatuře označuje jako „temná zóna“ (anglicky „Dark Zone“, ve zkratce DZ), růžová jako „růžové dohasínání“ (v angličtině „pink-afterglow“ [65], zkratka tedy PA), a žluté oblasti se v literatuře říká „Lewisovo-Rayleighovo dohasínání“ (zkratka LRA z anglického „Lewis-Rayleigh Afterglow“ [65]). Nejintenzivnější oblastí je PA. Pro PA se někdy také objevuje zkratka SLA (short live afterglow), pro pozdnější LRA pak LLA (long live afterglow).



Obr. 6: Fotografie dohasínání dusíkového plazmatu pořízena v laboratoři plazmochemie na FCH VUT, za podmínek 1 000 Pa, 200 mA, za laboratorní teploty v Pyrexové trubici.

Temná zóna (DZ)

Základem celé kinetiky dohasínání jsou metastability $N_2(X, \nu)$ s různou vibrační excitací. Ty fungují jako majoritní přenašeči energie z aktivního do dohasínajícího plazmatu. V brzké fázi dohasínání (část 1), především pomocí V-V procesu a následně V-E procesem (poolingem), vznikají důležité metastability $N_2(A)$ či $N_2(a')$ pro následnou kinetiku. Tyto částice jsou tedy vytvářeny převážně až během dohasínání, což je doprovázeno také vznikem maxim koncentrací pro $N(P)$ a $N_2(a^1)$, dále se objevují píky pro elektronovou hustotu, $N_2(B)$, $N_2^+(B)$, $N_2(A)$ a to až po temné zóně [43].

V průběhu dohasínání je jedním z důležitých procesů současná depopulace a populace $N_2(A)$ molekuly a $N(S)$ atomu v zacyklených reakcích, kdy přibývá $N_2(X, 6 < \nu < 9)$ a zároveň ubývá $N_2(X, \nu \geq 10)$. Protože vibrační populace základního elektronového stavu molekuly dusíku $N_2(X, \nu)$ je na počátku dohasínání velmi vysoká oproti jiným částicím a dokonce v důsledku V-V procesu roste populace vyšších vibračních hladin na úkor nižších, nemá toto zacyklení zásadní význam na změnu populace $N_2(A)$ či $N(S)$ [43, 65].

Pink-afterglow (PA)

Důležitým krokem je reakce metastabilů $N_2(A)$ a $N_2(a')$, která vede ke vzniku molekulárního iontu $N_2^+(X)$. Ten pomocí V-E procesu s $N_2(X, \nu \geq 12)$ přechází na excitovaný molekulární iont $N_2^+(B)$, kde následná deexcitace zpět na $N_2^+(X)$ je spjata s emisí fotonu, prvního negativního systému dusíku (ve zkratce 1^- sys.) [65].

V PA dochází k nárůstu koncentrací všech elektronových metastabilů, které dále svým zhášením excitují další částice na zářivé stavy. Avšak nejcharakterističtější je vznik právě $N_2^+(X)$, který je následně vibračně excitován molekulami $N_2(X, \nu)$, které mají v systému relativně vysoké koncentrace, a tak záření prvního negativního systému je dominantní v PA oblasti.

Lewisovo-Rayleighovo dohasínání (LRA)

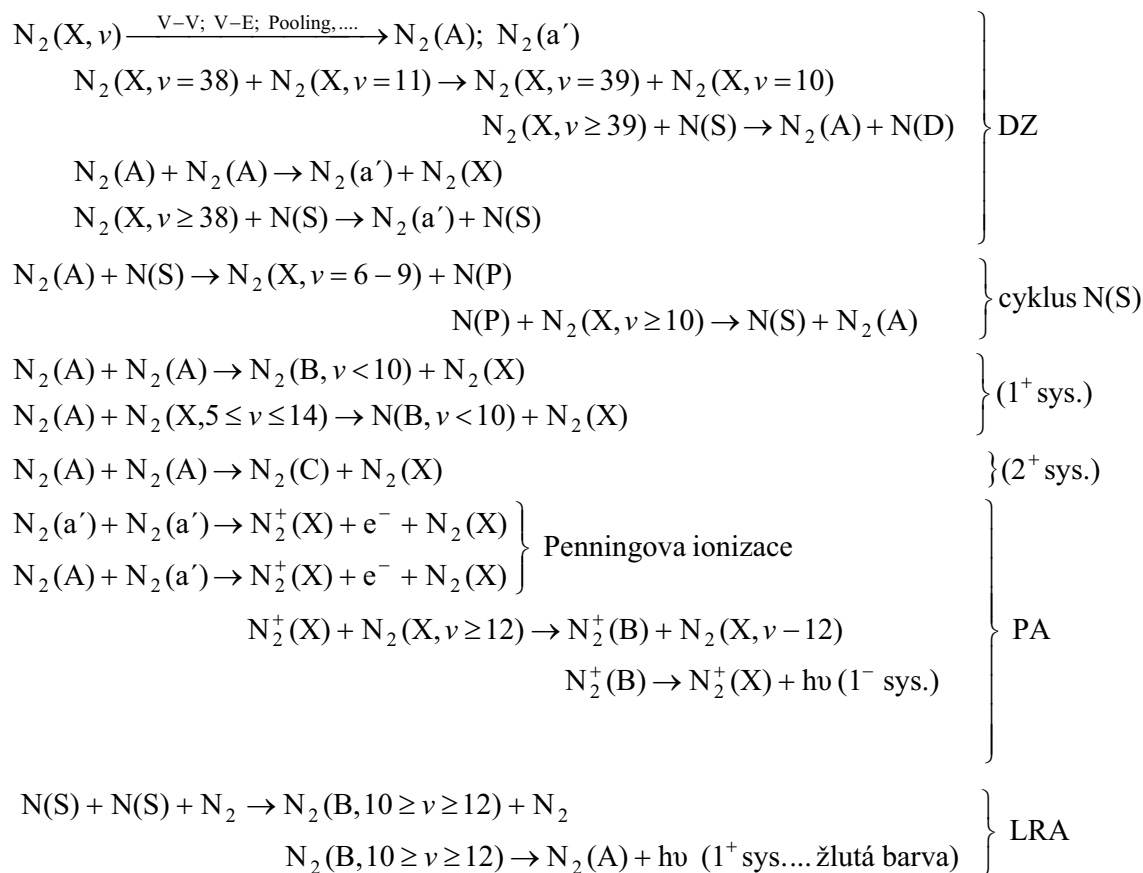
Hlavní reakcí v této části dohasínání je troj-částicová srážka $N(S)$ atomů, za vzniku $N_2(B)$, případně $N_2(a)$ molekuly, kdy poté $N_2(B)$ přechází na $N_2(A)$ za současné emise záření prvního pozitivního systému dusíku (1^+ sys.). Protože koeficient reakce pro troj-částicovou reakci $N(S)$ atomů klesá s rostoucí teplotou, je následná reakce pro emisi 1^+ systému významnější za nižších teplot, což odpovídá v proudícím režimu větší vzdálenosti dohasínajícího plazmatu od aktivního výboje, kdy teplota při dohasínání je zhruba rovna teplotě okolí, tedy laboratoře.

Proto se LRA objevuje až při pozdějších časech dohasínání [65], v počátku dohasínání je totiž skryto intenzitou PA.

V průběhu celého dohasínání dochází k postupné depopulaci $N_2(X, \nu)$ pomocí V-T procesu, což vede k postupnému snížení tří významných rychlostí reakcí (v důsledku snížení koncentrace reaktantů). Tyto reakce jsou dominantní pro následný průběh emise 1^- systému, charakteristický pro PA. Jednak se sníží rychlost produkce $N_2(A)$ a $N_2(a')$. Třetí reakce se vyskytuje v zacyklené dvoj-reakci, kde probíhá současná depopulace a populace $N_2(A)$ a $N(S)$ za úbytku $N_2(X, \nu \geq 10)$. To vede opět ke snížení koncentrace $N_2(A)$ molekuly. V důsledku snížení rychlostí těchto 3 reakcí se zároveň sníží produkce $N_2(A)$ a následně i produkce $N_2^+(X)$. Další reakce jsou z kinetického pohledu následné, proto se sníží koncentrace $N_2^+(B)$ a to vede k poklesu emise 1^- systému. To se projeví převážně v pozdějších časech dohasínání, kde emise PA je plynule nahrazena LRA emisí, která naopak v důsledku ochlazování dohasínajícího systému ještě zesiluje svou intenzitu [65].

Intenzitu LRA snižují dva důležité procesy, při kterých dochází k poklesu koncentrace N atomů (jakožto reaktantu pro emisi 1^- systému). Prvním je rekombinace N atomů za vzniku excitované molekuly N_2 (která produkuje samotnou emisi 1^+ sys.) a druhým je ztráta atomů N na stěnách reaktoru. První proces je výraznější v počátku LRA, kdy je koncentrace N atomů ještě relativně vysoká, v pozdějších časech začne převládat druhý proces, kde je už výrazně nižší koncentrace N atomů [70].

Schéma významných reakcí při dohasínání:



[43, 65]

K emisi 1^+ systému dochází nejen v LRA ale i v dřívějším čase dohasínání, avšak tato emise nemá charakteristicky žlutou barvu, protože je obvykle maskována emisí 1^- systému, kdy jsou dominantněji populovány stavy $N_2(B, \nu < 10)$ narozdíl od LRA, kde jsou primárně populovány hladiny 10 až 12 stavu $N_2(B)$, jejichž emisí vzniká takovéto typické žluté zabarvení dohasínajícího plazmatu.

2.2 Metody studia dohasínajícího plazmatu

K diagnostice plazmatu lze použít řadu metod např: optickou spektroskopií, sondové techniky, hmotnostní spektroskopií, dále také i chemické metody jako například titraci [71]. Tato práce je zaměřena na diagnostiku plazmatu pomocí optické emisní spektroskopie, proto zde jsou rozepsány jednotlivé techniky optických spektroskopických měření. Ostatním metodikám se práce nevěnuje.

Spektroskopie se zabývá studiem interakce látek se zářením. Ze změřených vlnových délek emitovaného (nebo absorbovaného) záření dává spektroskopie informace o energetických hladinách studovaných látek. Výhodou spektroskopie je, že při analýze zpravidla nedochází ke zničení vzorku a zároveň pro měření stačí malé množství vzorku [55].

2.2.1 Energetické hladiny

Molekula může kromě translačního pohybu vykonávat ještě další pohyby, a to rotační a vibrační. Dále se molekula či atom mohou nacházet v různých elektronových stavech (případně mohou mít atomová jádra a elektrony různé orientace, a tím existují další stavy; tento vliv se projevuje v degeneraci energiových hladin a v běžných podmínkách plazmatu se jím obvykle není nutné zabývat). Tyto různé pohyby dávají informace o struktuře molekuly a o povaze jaderných sil určujících její stabilitu. O každé molekule můžeme říct, že se nachází v určitém elektronovém stavu, na určité vibrační a určité rotační hladině. Molekula musí být reprezentována jen jednou hladinou pro daný typ pohybu nebo uspořádání, takže například jedna jediná molekula nemůže být současně ve dvou různých vibračních stavech (hladinách) zároveň. Avšak molekula může přejít z jednoho energetického stavu do druhého za odevzdání či přijetí energie, která odpovídá energetickému rozdílu těchto dvou hladin [55].

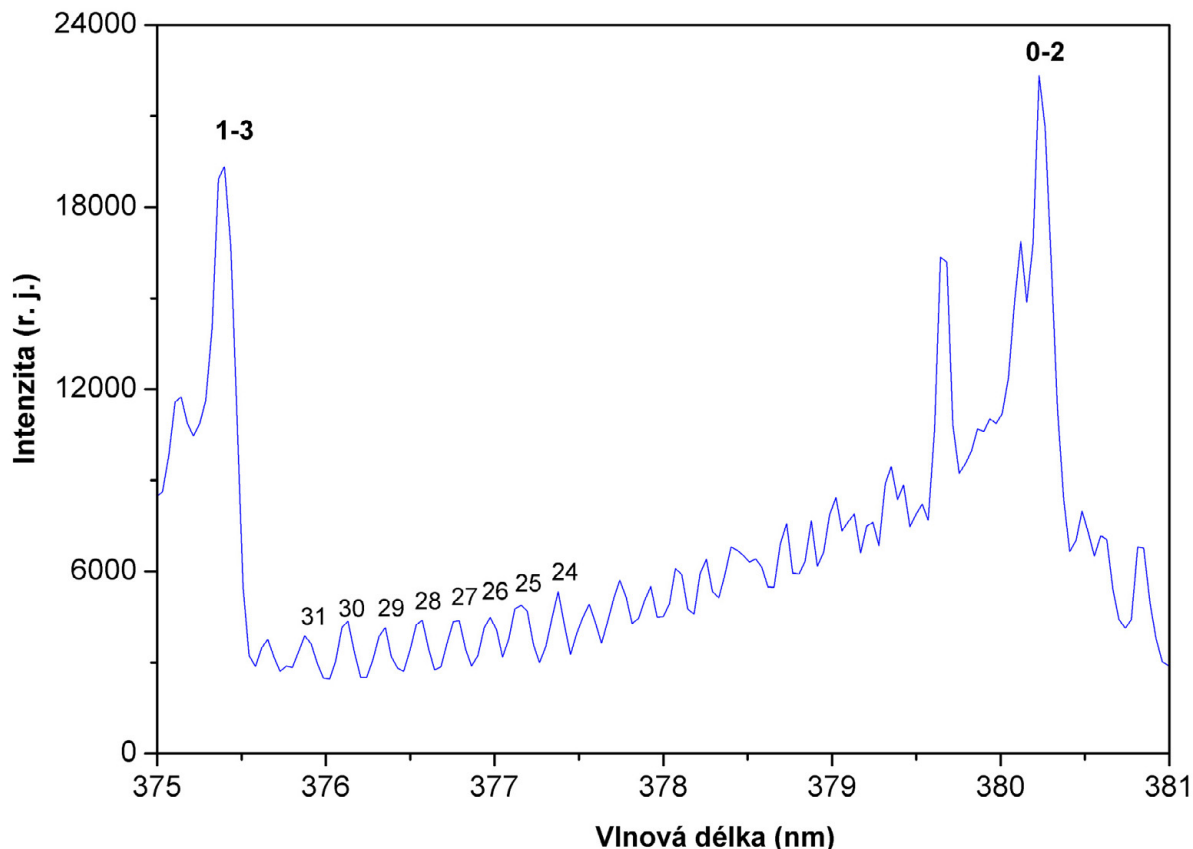
Obsazení jednotlivých hladin (pro daný druh hladin) je dáno rozdílem energií mezi hladinami a teplotou. Toto obsazení (relativní obsazení) je dáno Boltzmannovým rozdělovacím zákonem

$$\frac{N_n}{N_m} = \exp\left(\frac{E_m - E_n}{k_B \cdot T}\right),$$

kde symboly N_n a N_m značí počet částic v hladině n a m ; E_m a E_n příslušné excitační energie hladin těchto hladin, k_B je Boltzmannova konstanta a T je termodynamická teplota.

U hladin, u kterých jsou energetické rozdíly mezi nimi velmi malé v porovnání s teplotou, se dosáhne toho, že jednotlivé hladiny budou obsazené (populované) téměř se stejnou pravděpodobností, takovýto model je například u hladin jaderných orientací při laboratorní teplotě. Pokud ale energetické rozdíly mezi hladinami jsou dostatečně velké s porovnáním s teplotou, tak populace bude nejvyšší pro základní hladinu, další hladiny budou daleko méně obsazované a jednotlivé populace budou klesat s rostoucím rozdílem energie mezi základní hladinou a konkrétní hladinou. Jinými slovy vyšší a vyšší hladiny budou obsazené méně a méně, tomuto případu mohou odpovídat třeba vibrační hladiny při laboratorní teplotě. Když je ale rozdíl mezi hladinami extrémně velký v porovnání s teplotou,

tak je obsazena jen základní hladina (všemi molekulami či atomy) a ostatní hladiny nejsou populovány vůbec, což může být splněno u elektronových hladin při nízké teplotě (nízkou teplotou chápeme teplotu laboratorní i teplotu běžných chemických procesů, tedy do několika tisíc stupňů) [55].



Obr. 7: Naměřená rotační struktura pásu 0-2 v druhém pozitivním systému N_2 molekuly, tedy při přechodu z $N_2(C^3\Pi_u, v=0)$ do $N_2(B^3\Pi_g, v=2)$.

Molekula v jednom elektronovém stavu současně vibruje a rotuje. Struktura různých typů hladin (pohybů) je zobrazena v obrázku 5. Jak je zřejmé, každá elektronová hladina je tvořena z jednotlivých hladin vibračních. Dále se každá vibrační hladina skládá z jednotlivých hladin rotačních. Proto molekula například v základním stavu, neboli v základní elektronové hladině, může být v libovolné vibrační hladině, přičemž pro každou vibrační hladinu může molekula být v libovolné rotační hladině. Tím je získáno velmi jemné diskrétní rozdělení energie v rámci jednoho druhu molekuly, které se projeví hyperjemnou strukturou ve spektru (viz obr. 7) [55].

2.2.2 Spektrální přechody

Spektrální přechody je možné dělit dvěma různými způsoby. Za prvé podle směru a způsobu přechodu (absorpce, emise, stimulovaná emise), druhé dělení je podle toho, o jaký přechod jedná (elektronový, vibrační či rotační).

Podle směru a způsobu přechodu:

1) Absorpce

je proces, při kterém atom nebo molekula absorbuje foton, tedy kvantum elektromagnetického záření, a tím přechází do energetického stavu o vyšší excitační energii.

2) Spontánní emise

je proces, kdy částice sama od sebe přechází z excitovaného stavu do nižšího energetického stavu za emitování fotonu.

3) Stimulovaná emise

je proces, při kterém dochází k zářivému přechodu, přičemž proces deexcitace je vyvolán srážkou této částice s fotonem o energii odpovídající energii přechodu [55].

Podle typu přechodu:

1) Elektronové

Jde o přechod mezi jednotlivými elektronovými hladinami (stavy), a to jak v molekule, tak i v atomech. Energie potřebná k takovému přechodu (nebo uvolněná v případě emise) se pohybuje v řádech okolo $10^5 - 10^6$ J/mol, což odpovídá energiím potřebným k disociaci molekuly. Elektronové přechody jsou doprovázeny změnou vibračních a rotačních hladin. Při přechodu ze základního stavu do excitovaného stavu mohou nastat různé případy: 1) přechod do vyššího stabilního stavu, kde molekula může mít různé stavy rotační a vibrační; 2) přechod do vyššího nestabilního stavu, což může vést k disociaci; 3) přechod do vyššího stabilního elektronového stavu, ale do vysokého vibračního stavu, který vede k disociaci molekuly; 4) přechod způsobující ionizaci molekuly. Pravděpodobnost přechodu mezi dvěma elektronovými stavy je úměrná čtverci dipólového momentu:

$$|P_{mn}|^2 = \int \psi_m^* \hat{\mu} \psi_n d\tau,$$

kde P_{mn} je přechodový moment, ψ_m a ψ_n jsou vlnové funkce horního a dolního stavu přechodu, $\hat{\mu}$ je operátor dipólového momentu a $d\tau$ je diferenciál času. Pokud je pravděpodobnost daného přechodu různá od nuly, jedná se o povolený přechod (tedy intenzita

bude relativně vysoká), v opačném případě se jedná o zakázaný přechod (tzn. že intenzita zakázaného přechodu je zanedbatelná oproti povoleným přechodům). Na základě přechodového dipólového momentu jsou dána výběrová pravidla pro povolené přechody: 1) povolené přechody jsou jen takové, kde mění stav jen jeden elektron, hovoříme proto o jednoelektronových přechodech; 2) povolené přechody jsou jen mezi stavy o stejných multiplacitách [55].

2) Vibrační

Jedná se o přechod mezi jednotlivými vibračními hladinami v rámci téhož elektronového stavu. Vibrační přechod je možný jen u molekul s dipólovým momentem (proto N_2 a O_2 nemají absorpční vibrační spektrum). Při vibračních přechodech je změna energie v řádech 10^3 - 10^4 J/mol. Změna vibrační energie se projeví změnou vibrace molekuly, přičemž vibrace mohou mít vícero podob (periodické změny délky vazeb nebo změny valenčních úhlů, či kombinace těchto změn). Vibrační energie je reprezentována vibračními hladinami a může být vyjádřena v nejjednodušším případě dvouatomové molekuly jako

$$E_V = h \cdot \nu_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - h \cdot \nu_e \cdot \chi_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + h \cdot \nu_e \cdot y_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 - \dots,$$

kde E_V je vibrační energie, h je Planckova konstanta, ν_e je základní frekvence oscilátoru (která je jiná pro každý typ molekuly) a ν je číslo určující vibrační stav (nabývá celých nezáporných hodnot, tedy 0, 1, 2, ...). Tato rovnice vystihuje anharmonický oscilátor, což je model běžně užívaný pro popis reálných molekul. Důsledkem anharmonicity reprezentované konstantami χ_e a y_e se energetický rozdíl mezi sousedními vibračními hladinami zmenšuje s rostoucí vibrační hladinou (díky tomu funguje up-pumping efekt – viz dříve) [55].

V případě čistě vibračních přechodů jsou možné jen přechody se změnou vibrační hladiny právě o jednu hladinu ($\Delta\nu = \pm 1$), ostatní jsou tzv. zakázané, jinými slovy pravděpodobnost přechodu o 2 a více hladin (tzv. overtonové přechody) je zanedbatelná a navíc ještě pravděpodobnost klesá s vyšším rozdílem mezi hladinami (tyto přechody jsou výrazné až při vyšších teplotách [39]). Pokud molekula přejde do velmi vysokého vibračního stavu, je možné, že dojde k vibrační disociaci molekuly [55].

Protože pravděpodobnost emise klesá s rostoucí vlnovou délkou, jsou vibrační přechody pozorovatelné prakticky pouze v absorpci v IČ oblasti spektra.

3) Rotační

Jedná se o přechod mezi jednotlivými rotačními hladinami (stavy) v molekule. V daném elektronovém a vibračním stavu rotační absorpční přechod je pozorovatelný jen, když má molekula nenulový permanentní dipólový moment. Přechod mezi rotačními hladinami je spjat se změnou rotace molekuly, respektive rotační energie je reprezentována rotačními hladinami. Změna energie při změně rotační hladiny je v řádech $10^2 - 10^3$ J/mol. Rotační energie má různé vztahy pro různé typy molekul (sférické, asymetrické, symetrické). Pro lineární molekulu (zvláštní případ symetrické molekuly, jak jsou například N_2 a O_2) platí v prvním přiblížení následující vztah:

$$E_R(J) = h \cdot c \cdot B \cdot J(J + 1),$$

kde $E_R(J)$ je rotační energie, h je Planckova konstanta, c je rychlost světla ve vakuu, B je tzv. rotační konstanta (která je specifická pro konkrétní elektronově-vibrační stav molekuly) a J je rotační kvantové číslo, které nabývá hodnot celých nezáporných čísel včetně nuly [55].

Pokud nastane v molekule jen změna jejího rotačního stavu o ΔJ , tak tato změna je reprezentována změnou rotační energie $\Delta E_R(J)$. Změna rotačního kvantového čísla J je možná pouze o ± 1 [55]. Mezi rotačními hladinami je jen malý rozdíl energie a proto dochází při čistě rotačních přechodech jen k absorpci záření a to v mikrovlnné oblasti.

Lze konstatovat že energie elektronových přechodů je asi 100krát větší než energie vibračních přechodů a asi 1 000krát větší než energie rotačních přechodů. Proto změny elektronových hladin jsou v podstatě vždy doprovázeny i změnami vibračních a rotačních hladin [55].

2.2.3 Spektroskopie zářivých stavů (klasická OES)

Zářivé stavy jsou stavy částic (molekuly, atomy či ionty), ze kterých částice snadno přechází na nižší hladiny se současným vyzářením fotonu. Tyto fotony se pak dají snadno detekovat pomocí klasické OES.

Za běžných podmínek, jak již bylo uvedeno, jsou elektronově excitované stavy obsazeny jen málo. V plazmatu ale díky přítomnosti excitovaných energetických hladin a vzájemnými interakcemi excitovaných částic mohou být populovány v podstatě všechny elektronové stavy.

Proto se v plazmatu dá využít jak absorpce tak i emise, pro oba tyto typy přechodů platí následující výběrová pravidla:

- 1) zachovává se multiplicita (celkový spin),
- 2) změna elektronového termu je nulová nebo maximálně ± 1 ,
- 3) kladné termy mohou přecházet jen v záporné a naopak,
- 4) u homonukleárních molekul se zachovává symetrie vazby jader,
- 5) u jader se stejným nábojem se navíc mění symetrie vlnové funkce $g - u$ a naopak,
- 6) u stejných nábojů nejsou povoleny přechody $\Sigma^+ - \Sigma^+$ ani $\Sigma^- - \Sigma^-$, a to vzhledem k orientaci dipólového momentu.

Protože dochází ke změnám elektronového stavu, jsou možné všechny kombinace přechodu v rámci vibračních stavů (tedy ne jen ± 1 vibrační hladinu, jak tomu bylo u čistě vibračních přechodů). Pro změnu rotačního kvantového čísla platí obecně $\Delta J = -1; 0, +1$ (tedy P, Q a R větve ve spektru). Intenzity jednotlivých přechodů jsou pak závislé na překryvu elektronových a vibračních vlnových funkcí. Elektronově-vibračně-rotační spektrum je pak složeno z jednotlivých sekvencí, přičemž sekvencí se rozumí pásy se stejným rozdílem vibračních hladin. V důsledku různých hodnot rotační konstanty mezi oběma elektronovými stavy (počátečního a koncového), jsou vzdálenosti jednotlivých rotačních čar závislé na J , a podle toho je pak pozorována fialová nebo červená degradace příslušných vibračně-rotačních pásů. U spekter dvouatomových molekul se vyskytuje hyperjemná struktura, která vzniká důsledkem rozštěpení degenerovaných hladin multipletů. Tím se stávají spektra podstatně komplikovanější a proto jsou při jejich interpretaci často využívány numerické simulace. Hyperjemná struktura složitějších molekul již zpravidla není rozlišitelná běžnými spektrometry, protože jednotlivé čáry multipletů jsou příliš blízko u sebe a vzájemně se překrývají [55].

Poloha jednotlivých čar ve spektru je daná velikostí rozdílu energie mezi počátečním a koncovým stavem. Zde platí Bohrova frekvenční podmínka, která říká, že k absorpci nebo emisi může docházet pouze tehdy, když energie fotonu je rovna rozdílu energií mezi počáteční a koncovou hladinou přechodu. Tedy emitované nebo absorbované fotony mají frekvenci takovou, která právě odpovídá energetickému rozdílu mezi těmito dvěma hladinami. Důležitým parametrem je i intenzita jednotlivých (rotačních) čar. Ta v emisním spektru udává vyzářenou energii do celého prostoru za časovou jednotku. Intenzita emitované rotační čáry pak je dána vztahem

$$I_{n',v',J'}^{n'',v'',J''} = N_{n',v',J'} \cdot h \cdot c \cdot \nu \cdot A_{n',v',J'}^{n'',v'',J''},$$

kde $I_{n',v',J'}^{n'',v'',J''}$ je intenzita emitované čáry, $N_{n',v',J'}$ je počet molekul v daném počátečním stavu, n značí elektronový stav, v vibrační stav a J rotační stav, přičemž počáteční stav je označen jednou čárkou a konečný dvěma čárkami, h je Planckova konstanta, c rychlost světla ve vakuu, ν je vlnčet dané emitované čáry a $A_{n',v',J'}^{n'',v'',J''}$ je Einsteinův koeficient pravděpodobnosti spontánní emise (odpovídá překryvu stavových funkcí obou stavů) [55]. Celková síla čáry $S(n'v'J',n''v''J'')$ pro dvouatomové molekuly může být v dostatečném přiblížení aproximována jako součin elektronově-vibrační síly čáry $S(n'v',n''v'')$ s Hönl-Londonovým faktorem $S(J',J'')$, ve vztahu: $S(n'v'J',n''v''J'')=S(n'v',n''v'') \cdot S(J',J'')$ [72].

2.2.4 Spektroskopie metastabilních stavů

Na základě relativně dlouhé doby života metabilů je pravděpodobnost jejich samovolné deexcitace společně s vyzářením fotonu malá. Zároveň s dlouhou dobou života (ms a více) je spjato tzv. zhášení metastabilů, kdy při srážce s jinou částicí či stěnou reaktoru dojde k přenosu energie z jedné částice na jinou bez emise záření. Tento proces roste společně s rostoucím tlakem. Klasická optická emisní spektroskopie (OES) není vhodná ke stanovení populací jednotlivých metastabilů, protože jejich vyzařování je velmi slabé a v naprosté většině bývá překryto silnými dovolenými spektrálními přechody. Vzájemná kombinace laserových technik spolu s emisní spektroskopií a znalostí kinetiky (v samotném dohasínání díky zhášení probíhají poolingové procesy, které při následné emisi vypovídají sice o jaké metastabilu před reakcí šlo ale tyto údaje mají spíše kvalitativní než kvantitativní charakter) však umožňují stanovit nejen přítomnost, ale i koncentraci metastabilů [73].

LIF

Laserově Indukovaná Fluorescence společně s optickou emisní spektroskopií (LIF-OES) lze použít např. pro stanovení metastabilu $N_2(A)$ či $N_2(A')$ [74], který z hlediska emise fotonu sice metastabilní je ale z hlediska stability není (zhášením totiž zaniká za vzniku $N_2(A)$ nebo $N_2(B)$ či jiných částic a nebo disociuje). Metastabil $N_2(A)$ je nejprve excitován pomocí laseru s vlnovou délkou v oblasti $\lambda = 550-620$ nm do stavu $N_2(B)$ a z něj pak samovolnou deexcitací přechází zpět do stavu $N_2(A)$, přičemž vyzáří foton v oblasti $\lambda = 640-780$ nm (jedná se o emisi prvního pozitivního systému dusíku). Intenzita tohoto systému je následně analyzována OES. Nevýhoda této metody spočívá v relativně větší době života $N_2(B)$ (částečný metastabil s dobou života okolo 6 μs [69]), která umožňuje dodatečnou redistribuci populace v rámci tohoto stavu při srážkách s ostatními částicemi v systému. Proto je tato

metoda vhodná za nízkých tlaků, kde je střední volná dráha větší a tím je větší i střední doba mezi dvěma srážkami [73].

V případě částice $N_2(A')$ je tento stav excitován do $N_2(C')$, který má dobu života kolem 5 μs a následně přechází zpět do $N_2(A')$ se současnou emisí fotonu v oblasti od 706 do 710 nm [74].

OODF-LIF (OODR-LIF)

Jedná se o metodu založenou také na LIF, ale na rozdíl od klasické LIF zde dochází k dvojité excitaci (DF – Double Fotons, česky Dvou Fotonově). Protože oba excitační přechody jsou ve viditelné oblasti spektra je v názvu metody označení OO (Optical-Optical, v češtině Opticko-Opticko). Používá se opět na stanovení metastabilu $N_2(A)$, kde první přechod je stejný jako v předcházející metodě (ze stavu $N_2(A)$ do stavu $N_2(B)$). Vzápětí je stav $N_2(B)$ excitován pomocí druhého laseru do stavu $N_2(C)$. Dusík ve stavu $N_2(C)$ má velmi krátkou dobu života (cca 40 ns [69]), a tak dochází k okamžité deexcitaci zpět do stavu $N_2(B)$ [75] za emise druhého pozitivního systému dusíku, který je opět analyzován OES. Protože populace stavu $N_2(C)$ z důvodu jeho velmi krátké doby života nepodléhá tolik zhášení jako populace stavu $N_2(B)$, lze tuto metodu použít i za vysokých tlaků, kde zhášeující procesy hrají významnější roli [73, 76].

Metodu lze použít i pro měření rychlostních konstant zhášení (např. $N_2(C)$ stavu, při kolizi s další N_2 molekulou) [75, 77].

TALIF

Metoda dvou-fotonově absorpční laserově-indukovaná fluorescence (v angličtině Two-photon Absorption Laser-Induced Fluorescence, zkráceně tedy TALIF) je ve své podstatě založena na OODF-LIF, kde ale nastává současná absorpce dvou fotonů (v jednom okamžiku) o stejné energii [78, 79]. Proto dochází k většímu energetickému skoku, např. stav $N_2(A)$ absorpcí dvou fotonů přechází na $N_2(C)$, který jakožto nestabilní částice se samovolně deexcituje na $N_2(B)$ za vyzáření fotonu. Metodu lze také použít i na sledování koncentrace atomů např. N(S) v dusíkovém plazmatu [79]. Dostí exotickým příkladem metody TALIF s třífotonovou excitací může být např. fotoionizace při přechodu ze stavu $N_2(a)$ do stavu $N_2^+(B)$, který je detekován následnou emisí prvního negativního systému [78].

CRDS

CRDS je zkratka z angličtiny Cavity Ring Down Spectroscopy. Jedná se o metodu založenou na principu absorpční spektroskopie s prodloužením dráhy absorpce pomocí

mnohanásobného odrazu (typicky 10^4). Z hlediska malých koncentrací částic z důvodu sníženého tlaku a zároveň malému zastoupení metastabilů vůči celému systému není klasická absorpční spektroskopie (AS) vhodnou metodou. Proto je v metodě Cavity Ring Down prodloužena dráha absorpce a tím dochází většímu rozdílu mezi vstupním a výstupním světelným tokem, což vede k přesnějšímu měření. V principu je plasma umístěno v dutině mezi dvěma zpravidla sférickými zrcadly, kde jedno je vysoce odrazivé zrcadlo (odrazivost minimálně 99,99 %), kterým projde laserový paprsek do systému. Druhé zrcadlo má odrazivost nižší (cca 99 %), takže přes něj prochází část záření, která je následně detekována. Výsledkem měření je exponenciální pokles intenzity prošlého záření, jehož konstanta závisí na koncentraci absorbující látky, v našem případě měřeného metastabilu [80].

Díky rezonanci je metoda extrémně selektivní ve vlnové délce a zpravidla jde detekovat jen 1 až 2 rotační čáry ve vibračně-rotačním spektru. Z hlediska dusíkového plazmatu lze tuto metodu využít například ke stanovení $N_2(A)$ stavu, kdy je využita absorpce záření při 770 nm, kdy stav $N_2(A)$ přechází na $N_2(B)$. Oproti LIF metodám nevyžaduje kalibraci a má vysokou citlivost [81].

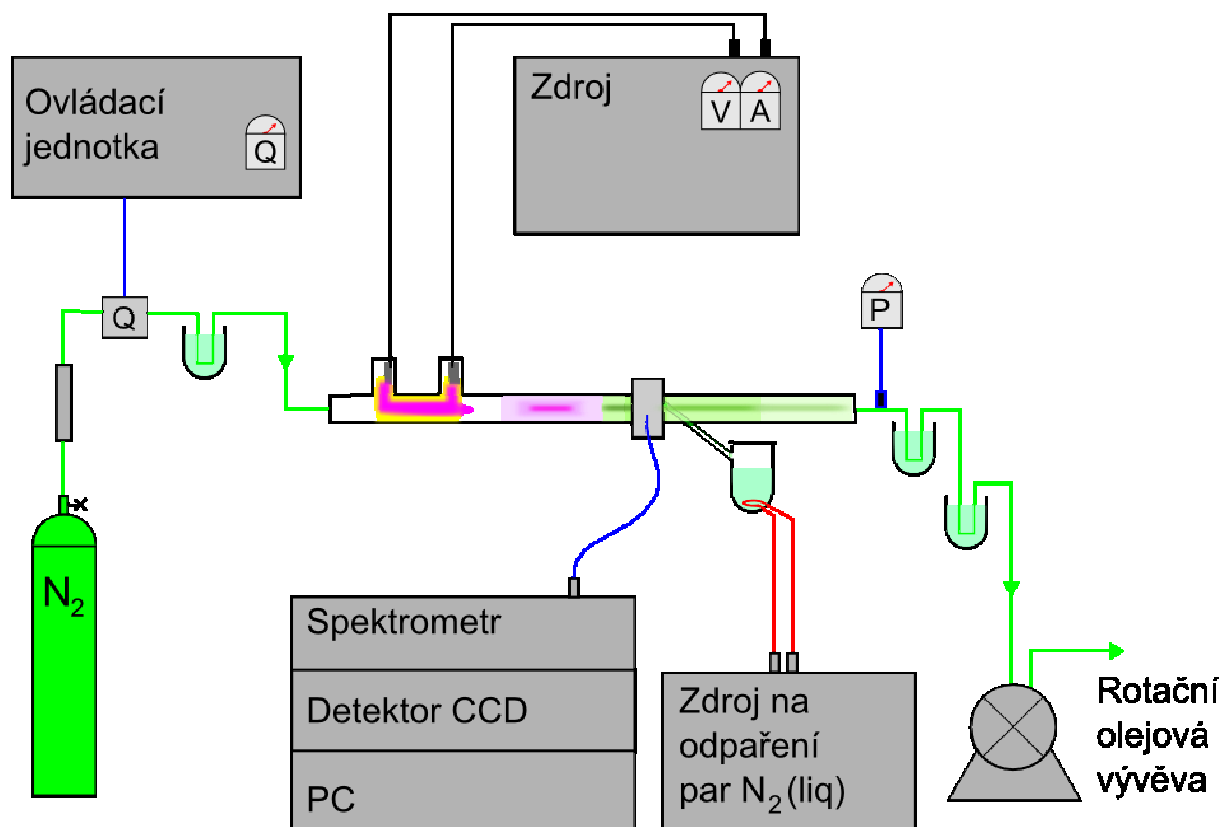
CARS

Celým jménem „koherentní anti-Stokesová Ramanova spektroskopie“ (v angličtině Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy, ve zkratce CARS) je metodou, kde se částice vnějším koherentním zářením excituje do vyšší hladiny a odtud se deexcituje do nižší hladiny. Při deexcitaci mohou nastat 3 případy, a) deexcitace do stejné hladiny, ve které se částice nacházela před excitací, kdy se vyzáří foton o stejné vlnové délce jako budící záření (jedná se Rayleighův rozptyl); b) deexcitace do vyšší hladiny než byla původní, kdy foton má větší vlnovou délku než původní záření (Stokesův rozptyl); c) deexcitace do ještě nižší hladiny než byla původní před excitací, kdy emitovaný foton má kratší vlnovou délku než budící záření (anti-Stokesův rozptyl); právě tohoto jevu využívá CARS metoda. Případy b) a c) jsou společně značeny jako Ramanův rozptyl. Následná detekce záření z anti-Stokesova rozptylu udává informaci o tom v jaké hladině byla původní částice [82, 83].

V rámci dusíkového plazmatu lze metodu použít na stanovení vibrační distribuční funkce (VDF) molekuly dusíku v základním elektronovém stavu $N_2(X)$ dále ke stanovení translační rotační i vibrační teploty [84, 85].

3 PRAKTICKÁ ČÁST

3.1 Schéma a popis experimentálního zařízení



Obr. 8: Schéma aparatury, kde přístroje měří podmínky experimentu: Q – průtok (sccm); V – napětí (kV); A – proudu (mA), P – tlaku (Pa).

Pro měření dohasínajícího plazmatu byl zvolen tzv. proudící režim [86], kdy plazma z aktivního výboje je průběžně odčerpáváno a vzdálenost ve skleněné trubici od konce výboje tak odpovídá času v dohasínání.

Experimentální zařízení využívá k buzení plazmatu stejnosměrného doutnavého výboje za sníženého tlaku, který následně opouští oblast výboje a tím přechází z aktivního na dohasínající plazma. Takto získané dohasínající plazma je poté analyzováno OES.



Obr. 9: Fotografie aparatury – laboratoř plazmochemie na FCH VUT.

3.1.1 Přívod plynu a jeho dočišťování

Dusík 5.0 (případně 6.0 o čistotě 99,999 9 %) z tlakové láhve je přečišťován přes čistící zařízení Oxiclear, odstraňující zbylý kyslík, který byl přítomen v láhvi o koncentraci pod 0,3 ppm. Za použitých podmínek měření, je na výstupu čistícího zařízení koncentrace kyslíku menší než 50 ppb. Dále se dusík (5.0) dočišťuje průchodem přes vymrazovačku, která je chlazena kapalným dusíkem. Tím se odstraní stopy oxidu uhličitého, vodních par a dalších příměsí s teplotou varu nad 77 K ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$). Takto získaný přečištěný dusík je přes regulátor hmotnostního průtoku, přiváděn na vstup do výbojové trubice.

Regulátor hmotnostního průtoku je s rozsahem do 2 000 sccm (jednotka sccm je standardní litr za minutu, tedy $\text{cm}^3_{[t=25^{\circ}\text{C}]}/\text{min}$), při experimentu byl nastavován průtok plynu ovládním regulátoru pomocí rozhraní.

3.1.2 Výbojové trubice

Výbojové trubice o délce 970 mm jsou vyrobeny z Pyrexového a křemenného skla, kdy vnitřní průměry jsou 12 mm pro Pyrexové sklo a 14 mm pro křemenné. Molybdenové duté

elektrody jsou umístěny do bočních ramen trubic pro omezení vlivu materiálu, který je z nich naprašován na vnitřní stěny aparatury, při zapáleném výboji. Vzdálenost elektrod činí 140 mm. Délka části trubic pro studium dohasínajícího plazmatu je až 73 cm. Na elektrody se z regulovatelného vysokonapěťového zdroje přivádí napětí kolem 1,5 kV při výbojovém proudu v rozmezí 45 až 200 mA. Při experimentech se nastavuje tlak ve výbojce od 500 Pa do 5 000 Pa. K měření tlaku je použito absolutního měřiče tlaku – kapacitronu, s rozsahem do 13 kPa (tedy do 100 Torr).

Při dohasínání je měřeno emisní spektrum v rozsahu vlnových délek 320 – 780 nm, v závislosti na čase dohasínání. Spektrometr TRIAX 550 obsahuje 3 mřížky: 300, 1 200 a 3 600 vrypů/mm, vstupní štěrbina byla nastavena na hodnoty 10 a 30 μm , rozsah vlnových délek spektrometru je 1 – 1 500 nm a s přesností měření 0,025 nm (při mřížce 1 200 g/mm) [87]. Ke spektrometru je připojen CCD detektor s rozlišením 1 024×256 bodů, který je chlazen pomocí kapalného dusíku na teplotu čidla 150 K. Záření dohasínajícího plazmatu je do spektrometru přiváděno multimodovým optickým kabelem (o průměru 1,57 mm) zhotoveným z křemenného skla. Vstup vlákna je optimalizován v jezdcí posuvném podél výbojové trubice na optické lavici. Poloha jezdece oproti konci výbojové trubice odpovídá času v dohasínání. Výpočet je založen na aplikaci stavové rovnice ideálního plynu a rovnici kontinuity. Vlastní jezdec je téměř uzavřenou komůrkou o délce 60 mm a průměru 60 mm. Díky tomu je omezen vliv rozptýleného záření aktivního výboje, který září o více jak 2 řády intenzivněji než dohasínání. Navíc v kombinaci s chladícím systémem poskytuje možnost chladit okolí bodu, v němž je spektrum snímáno.

Chladící zařízení je na principu topné spirály, která zahřívá nádobku s kapalným dusíkem o teplotě $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, jenž následně vře. Vycházející páry velmi chladného dusíku ochlazují vnější stěnu trubice. A tím dochází ke snížení teploty i na vnitřní straně trubice a to má samozřejmě vliv i na procesy probíhající během dohasínání, což se projeví i v pozorovaných spektrech.

3.1.3 Čerpací systém aparatury

Výbojová trubice (aparatura) byla kontinuálně čerpána rotační olejovou vývěvou. Pro omezení difúze nečistot při odstavení aparatury bylo celé zařízení zaplněno čistým dusíkem na tlak o něco málo vyšší než atmosférický. Regulace tlaku plynu byla prováděna přiškrcením regulačního ventilu před vývěvou. Aby byly dosaženy zhruba stejné časy dohasínání ve stejných vzdálenostech od aktivního plazmatu, při různých tlacích, upravoval se vždy tlak

souběžně s průtokem. Tím se profil rychlosti proudění plynu udržoval na co nejvíce konstantní hodnotě. Kdy v malých vzdálenostech od aktivního výboje rychlost plynu byla vyšší než na konci skleněné trubice. Důvodem je postupné chladnutí plynu, čímž se zmenšuje molární objem a tím také rychlost proudění. Rychlost na počátku se pohybovala kolem $4,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a na konci $3,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ v případě měření za laboratorní teploty. V případě měření vlivu výbojového proudu na dohasínání se rychlost měnila od $13,3$ do $10,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.1.4 Specifikace použitých přístrojů, plynu a zařízení

Tab. 9.:_Přístroje

	Výrobce	Typ
zdroj na generaci výboje	výroba doc. Františkem Krčmou ve spolupráci s ÚFP AV ČR Praha	
zdroj pro chlazení	autotransformátor Statron	5358.1
regulátor hmotnostního průtoku	Bronkhorst	HI-TEC 201C-FA-22-V, s rozsahem 2 000 sml/min.
rozhraní pro průtokoměr	Bronkhorst	HI-TEC E-7100-AAA
tlakoměry	Leybold Vacuum GmbH Lavac	Baratron, CRT 90 Pirani, VPR1
vyhodnocovací jednotka tlaku	Leybold Vacuum GmbH	CENTER ONE
spektrometr	Jobin Yvon	TRIAx 550
detektor	Hamamatsu	LN ₂ cooled back illuminated CCD 1 024×256 pixel
rotační olejová vývěva	Siemens	VRD 25 classic

Tab. 10.: Parametry použitých plynů

Dusík 6.0 od firmy Linde ; tlak 200,0 bar při 15 °C [88].			
N ₂	min. 99,9999 %	C _n H _m	≤ 0,1 ppm
O ₂	≤ 0,3 ppm	CO	≤ 0,1 ppm
H ₂ O	≤ 0,5 ppm	CO ₂	≤ 0,1 ppm

Dusík 5.0 od firmy Linde ; plnicí přetlak 20 MPa při 15 °C [89].			
N ₂	min. 99,999 %	C _n H _m	≤ 1 ppm
O ₂	≤ 3 ppm	H ₂ O	≤ 5 ppm
Ostatní plyny nespecifikovány			

Tab. 11.: Další vybavení

	Výrobce	Typ
čistící zařízení plynů	Oxiclear	DGP-125-R2

3.2 Diagnostika plazmatu optickou emisní spektroskopií (OES)

Při této diagnostice se využívá vyzařování atomů, iontů nebo molekul při přechodu z excitovaného stavu (o vysoké energii) do stavů o nižší energii. Výhodné je při diagnostice používat takové přechody, které jsou ve viditelné nebo UV oblasti spektra a zároveň se u nich nevyskytuje samoabsorpce. Emisní diagnostika se dá provádět dvěma způsoby, a to absolutním měřením nebo relativním měřením počtu částic v daném excitovaném stavu. Pro použití absolutní metody je třeba znát veškeré parametry z rovnice pro intenzitu emitované rotační čáry, dále vyžaduje přesnou kalibraci aparatury, nutnost správného určení objemu, který spektrum vyzařuje, a dále korekci na vyzařování do celého prostoru, což je velice náročné [55]. Proto se častěji využívá relativní metoda, při níž se využívá srovnání více čar nebo pásů ve spektru, tím odpadá pracná nutnost kalibrace aparatury, ovšem získané veličiny jsou pouze relativní.

Ze spektra lze zjistit vedle složení plazmatu, tedy atomy, molekuly a ionty a jejich (jak již bylo uvedeno zpravidla relativní) koncentrace, také teploty plazmatu, a to elektronovou, vibrační i rotační, respektive populace jednotlivých stavů [55].

Z experimentu na základě optických emisních spekter v rozmezí vlnových délek 320 – 780 nm naměřených pro různé časy dohasínání, byly určeny následující údaje: relativní populace pro vybrané vibrační hladiny molekul N_2 a N_2^+ (pro 1. pozitivní, 2. pozitivní a 1. negativní systém), rotační teploty T_R vybraných vibračních hladin horních elektronových stavů těchto 3 systémů a rovněž byla sledována intenzita spektrálního systému $NO\beta$, která je uvedena v příloze.

3.2.1 Určení teploty elektronů

Teplota elektronů se dá zjistit pomocí naměřeného spektra z poměru dvou intenzit elektronového přechodu, kdy pak platí vztah

$$\frac{I_j^k}{I_i^k} = \frac{N_j \cdot h \cdot c \cdot \nu_j \cdot A_j^k}{N_i \cdot h \cdot c \cdot \nu_i \cdot A_i^k},$$

kde poměr intenzit $\frac{I_j^k}{I_i^k}$ se získá přímo z naměřeného spektra, hodnoty vlnočtů ν_j, ν_i (po případě přepočtených na frekvence) jsou i s Einsteinovými koeficienty A_j^k, A_i^k v tabulkách a na NIST (National Institut for Standards and Technologies [90]), h je Planckova konstanta a c je rychlost světla ve vakuu. Indexy i a j označují počáteční elektronové hladiny (vyšší energetický stav) a index k označuje koncovou elektronovou hladinu (nižší energetický stav). Za předpokladu izotermie plazmatu (Boltzmannovského rozdělení populací) je doposud neznámý poměr částic $\frac{N_j}{N_i}$ dán vztahem

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j}{g_i} \exp\left(-\frac{\Delta W_{ji}}{k_B \cdot T_e}\right),$$

kde ΔW_{ji} je rozdíl energie mezi j -tou hladinou a i -tou hladinou a g_j, g_i jsou statistické váhy stavů i a j , k_B je Boltzmanova konstanta a T_e je teplota elektronů. To je dáno tím, že populace jednotlivých hladin souvisí s rozdělovací funkcí pro energii elektronů v plazmatu, což je splněno za podmínky termodynamické rovnováhy v plazmatu (tím se dosáhne Boltzmannovo rozdělení obsazení excitovaných hladin). Termodynamická rovnováha ve skutečnosti nemůže být splněna, protože emitováním záření se způsobuje nerovnovážný stav plazmatu, ale z experimentálního měření se zjistilo, že i v takovémto nerovnovážném stavu lze dosáhnout s dobrou aproximací Boltzmannova rozdělení. Proto z experimentálního hlediska je podmínkou, aby srážky elektronů s těžkými částicemi byly dominantní pro

přerozdělování energie mezi energetickými hladinami. Pak se hovoří o tom, že dané plazma se nachází v „lokální termodynamické rovnováze“. Tím je možné spočítat teplotu plazmatu z předchozích dvou vztahů pomocí následující rovnice

$$\ln\left(\frac{I_i^k \cdot h \cdot c \cdot \nu_j \cdot A_j^k \cdot g_j}{I_j^k \cdot h \cdot c \cdot \nu_i \cdot A_i^k \cdot g_i}\right) = \frac{\Delta W_{ji}}{k_B \cdot T_e}.$$

V praxi je ale lepší použít větší množství spektrálních přechodů, tím se zvýší přesnost a zároveň se ověří, zda je splněna podmínka lokální termodynamické rovnováhy. Toho se dosáhne konstrukcí grafu, kde osa y je ΔW a osa x je logaritmický člen předchozí rovnice, získaná přímka má pak směrnici $-1/(k_B \cdot T_e)$. Pokud některé body neleží na přímce, tak se plazma nenachází v lokální termodynamické rovnováze a je nutné je vyloučit [1].

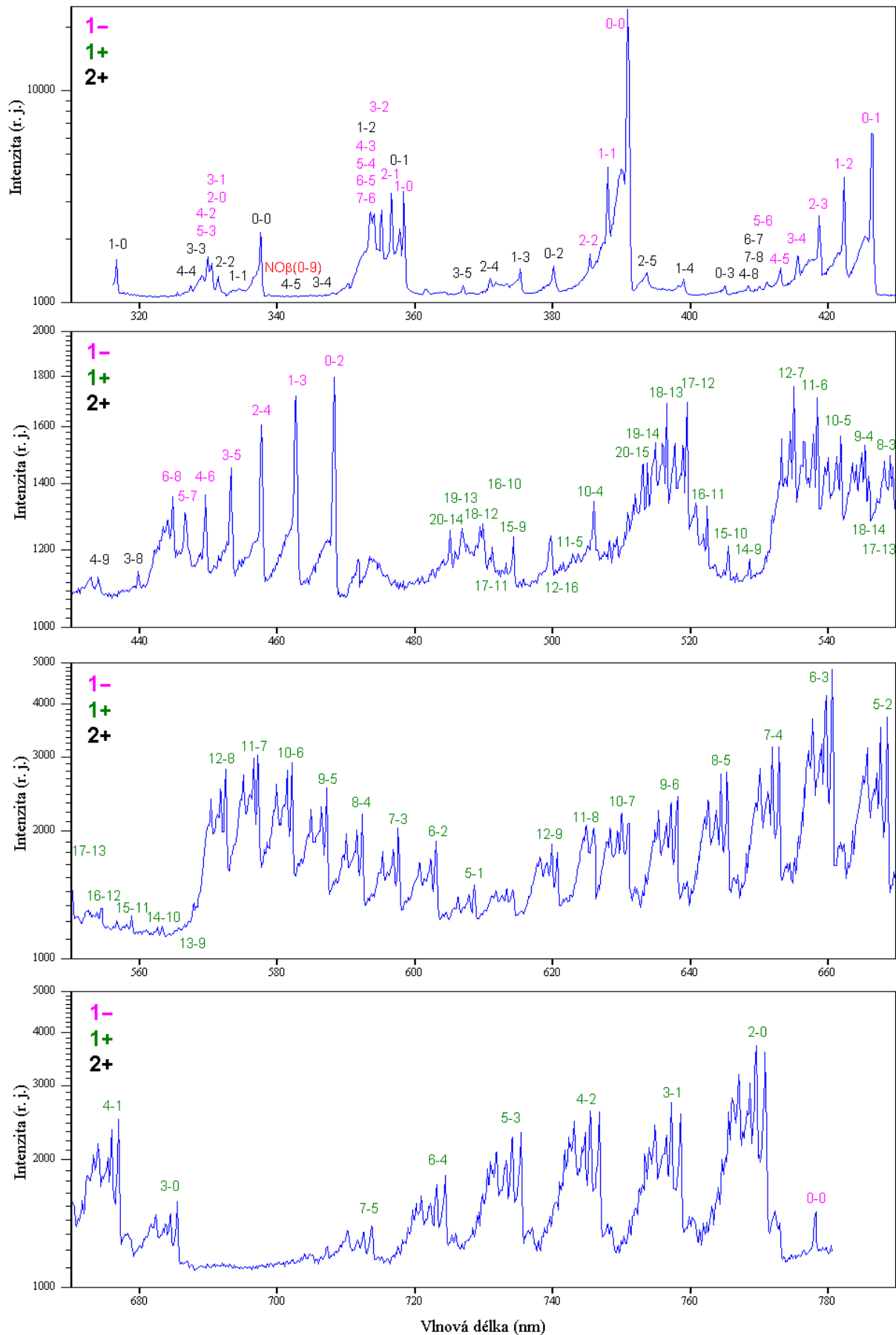
Z hlediska dohasínajícího plazmatu, kde se v důsledku termalizace vyskytuje jen malé množství elektronů a kdy množství srážek těžkých částic navzájem je dominantní, nebyla elektronová teplota měřena.

3.2.2 Určení vibrační populace

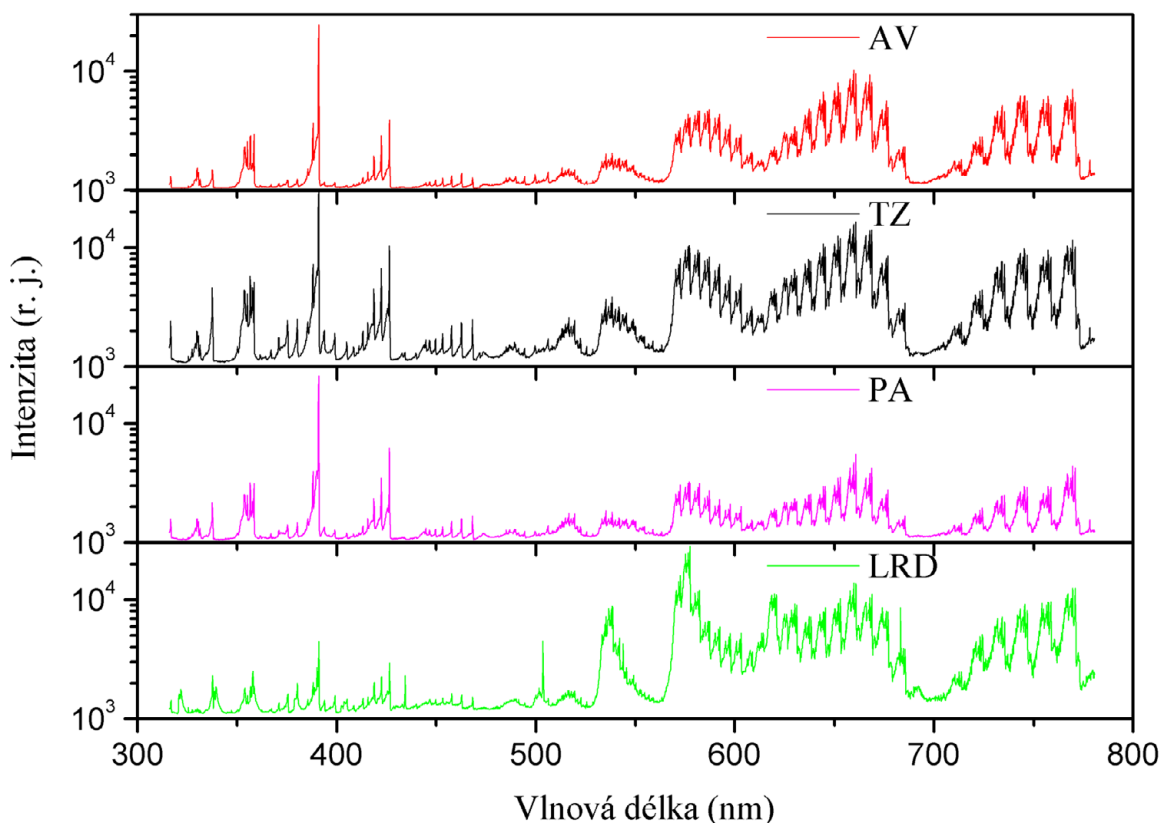
Při některých chemických či fyzikálních reakcích dochází ke změně Boltzmannovského rozdělení vibračních populací na pseudoboltzmannovské, což znemožňuje určení vibrační teploty. Poté se na místo vibrační teploty viz. dále stanovuje relativní vibrační populace

$$N_{v,rel.} = \frac{I_{v',v''}}{\nu^4 \cdot A(v',v'')},$$

kde $N_{v,rel.}$ je relativní koncentrace molekul v dané vibrační hladině; $I_{v',v''}$ je intenzita záření při přechodu z hladiny v' do v'' (kdy v' do v'' jsou vibrační kvantová čísla horního a dolního stavu); ν je vlnovětlivost pásu (většinou hlava pásu ze spektra), tj. převrácená hodnota vlnové délky a $A(v',v'')$ je koeficient pravděpodobnosti přechodu z v' hladiny do v'' (a bývá uváděn pro jednotlivé přechody v tabulkách).



Obr. 10: Spektrum s označením jednotlivých pásů (při 110 mA v Pyrexu).



Obr. 11: Naměřená spektra v aktivním výboji (AV při $-0,8$ ms od konce aktivního výboje), v temné zóně (TZ při $2,3$ ms), v pink-afterglow (PA při $6,9$ ms) a v Lewis-Reylighově dohasínání (LRD při $51,3$ ms). Spektra jsou naměřena při 110 mA, 1000 Pa, za laboratorní teploty v Pyrexové trubici.

Z naměřených spekter $320 - 780$ nm za použití optické mřížky s 300 vrypů na mm byly vyhodnocovány následné přechody pro určení relativních populací vybraných částic.

Tab. 12.: Spektrální přechody

system *	pás	λ (nm)	$A(v',v'')$
NO-beta	0-9	319,80	11 900 000
2+	0-0	337,00	13 100 000
2+	4-6	364,10	998 000
2+	3-5	367,10	2 350 000
2+	2-4	370,90	4 040 000
2+	1-3	375,40	4 930 000
2+	0-2	380,40	3 560 000
1-	0-0	391,20	11 400 000
1-	7-8, 6-7	410,90	227 400
1-	5-6	412,00	607 000
1-	3-4	416,50	2 320 000
1-	1-2	423,40	4 280 000

system *	pás	λ (nm)	$A(v',v'')$
1+	20-15	511,60	103 000
1+	19-14	514,50	100 000
1+	18-13	517,40	93 800
1+	17-12	520,40	85 200
1+	16-11	523,40	74 900
1+	15-10	526,50	63 600
1+	14-9	529,70	52 000
1+	13-8	532,90	40 600
1+	12-7	536,30	30 200
1+	11-6	539,70	21 200
1+	10-5	543,20	13 800
1+	9-4	546,80	8 150
1+	12-8	574,40	106 000
1+	11-7	579,20	95 800

system *	pás	λ (nm)	$A(v',v'')$
1-	0-1	427,50	3 710 000
1-	6-8	446,40	1 150 000
1-	5-7	448,50	1 560 000
1-	4-6	451,40	1 930 000
1-	3-5	455,20	2 130 000
1-	2-4	459,70	2 040 000
1-	1-3	464,90	1 570 000
1-	0-2	470,60	784 000

system *	pás	λ (nm)	$A(v',v'')$
1+	10-6	584,20	81 300
1+	9-5	589,40	64 000
1+	8-4	594,70	46 000
1+	7-3	600,10	29 300
1+	6-2	605,70	15 900
1+	5-1	611,40	6 590
1+	7-5	714,70	22 000
1+	6-4	725,50	46 000
1+	5-3	736,80	70 300
1+	4-2	748,40	84 000
1+	3-1	760,60	76 100
1+	2-0	773,20	42 900

*) zkratka „1-“ reprezentuje první negativní systém; „1+“ první negativní a „2+“ druhý pozitivní systém. [91]

Na základě intenzit těchto přechodů byly spočteny jednotlivé vibrační populace pro tyto 3 systémy dusíku.

Příklad výpočtu populace $N_2^+(B, v=0)$

Pro tuto částici byly sledovány 3 typy přechodů a to 0-0; 0-1 a 0-2. Tento příklad výpočtu je za podmínek: 1 000 Pa, 110 mA, vzdálenost od aktivního výboje 7 cm (tedy čas dohasínání 5,38 ms), a integrační čas byl 0,1 s.

Tab. 13.: Přechody k určení populace $N_2^+(B, v=0)$

Přechod:	λ (nm)	$A(v',v'')$ (s^{-1})	$I_{v',v''}$	$F_{kor.}$	$I_{kor. v',v''}$	$N_{v,rel.}$
$N_2^+(B, v=0) \rightarrow N_2^+(X, v=0)$	391,2	11 400 000	23111	0,89	206 075	$4,2 \cdot 10^8$
$N_2^+(B, v=0) \rightarrow N_2^+(X, v=1)$	427,5	3 710 000	5169	0,99	51 208	$4,6 \cdot 10^8$
$N_2^+(B, v=0) \rightarrow N_2^+(X, v=2)$	470,6	784 000	715	1,43	10 196	$6,4 \cdot 10^8$

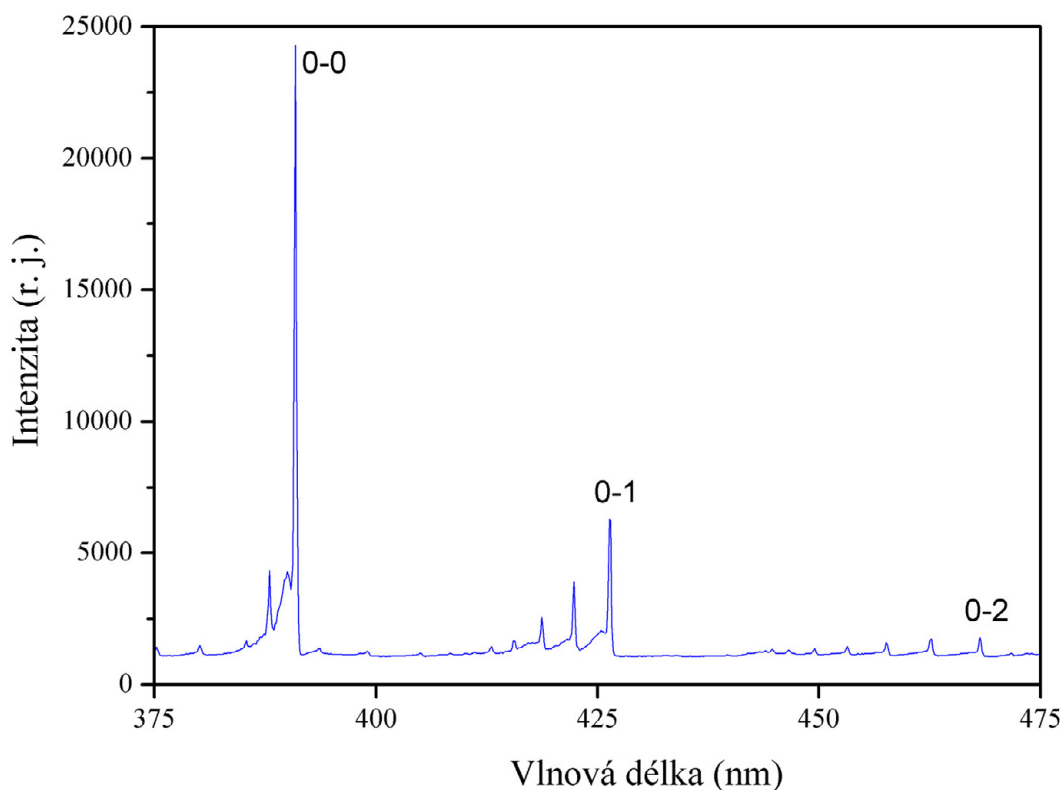
Vlnové délky λ a koeficienty pravděpodobnosti přechodu $A(v',v'')$ jsou známy pro tyto přechody (jedná se o tabelované hodnoty) [91].

Intenzita přechodu ($I_{v',v''}$) byla spočtena jako rozdíl mezi maximem a minimem píku (viz.

obr. 12): $I_{0-0} = 24\,275 - 1\,164 = 23\,111$

$$I_{0-1} = 6\,298 - 1\,129 = 5\,169$$

$$I_{0-2} = 1\,795 - 1\,080 = 715$$



Obr. 12: Detailnější pohled na spektrum pro určení populace $N_2^+(B, v=0)$ z čar 0-0, 0-1 a 0-2.

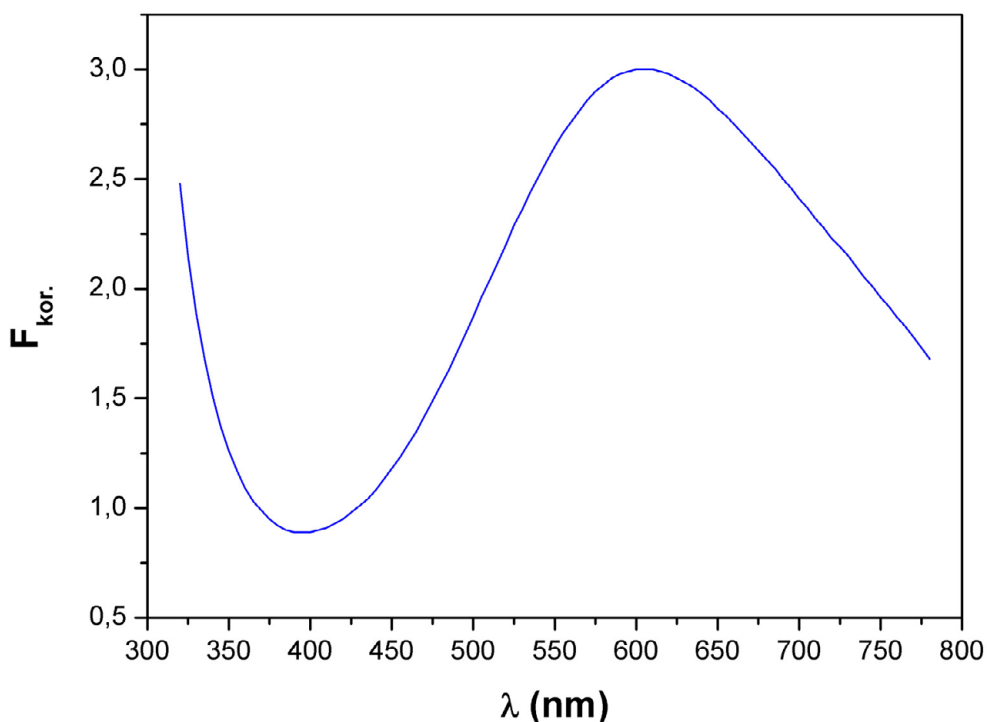
Intenzita byla počtena tímto způsobem (rozdíl mezi maximem a minimem hlavy pásu), protože lze předpokládat, že teplota v průběhu dohasínání se nemění nijak dramaticky (o tisíce K), a tedy, že hlava pásu obsahuje naprostou většinu významně intenzivních rotačních čar. Korektní výpočet z integrálu píku by vzhledem k nepřesnosti měření byl pouze zdoluhavější z důvodu existence náhodných chyb detektoru, které se objevují zejména při použití delších integračních časů.

Korekční faktor ($F_{kor.}$):

Protože spektrometr není ideální a má různou citlivost pro různé vlnové délky, musely být naměřené intenzity ($I_{v',v''}$) upraveny, tak aby nebyly zatíženy touto proměnlivou citlivostí. Tím se získají intenzity různých přechodů (viz. dále), které lze navzájem porovnávat, nezávislé na citlivosti spektrometru.

$$F_{kor.} = \text{EXP}(-122,32388 + 2,16494 \cdot \lambda - 1,381 \cdot 10^{-2} \cdot \lambda^2 + 4,34647 \cdot 10^{-5} \cdot \lambda^3 - 7,09006 \cdot 10^{-8} \cdot \lambda^4 + 4,78082 \cdot 10^{-11} \cdot \lambda^5 + 2,15738 \cdot 10^{-14} \cdot \lambda^6 - 6,0554 \cdot 10^{-17} \cdot \lambda^7 + 3,93369 \cdot 10^{-20} \cdot \lambda^8 - 8,96047 \cdot 10^{-24} \cdot \lambda^9) / 20$$

$$F_{kor.} = 0,89$$



Obr. 13: Závislost korekčního faktoru $F_{kor.}$ na vlnové délce λ .

Integrační čas ($t_{int.}$):

Vzhledem k měření různě „zářivého“ plazmatu, bylo nutné měnit dobu expozice (tzv. integrační čas) na CCD detektor. V případě aktivního výboje o vysoké intenzitě musely být tyto časy kratší aby nedošlo k saturaci části spektra a naopak u dohasínajícího plazmatu se časy zvyšovaly, aby intenzity přechodů byly výraznější oproti šumu, a tím bylo i lepší stanovení populací. Integrační čas se pohyboval až na výjimky v rozmezí 0,03 až 30 s. Integrační čas byl zvolen tak aby maximální intenzita z celého spektra se pohybovala v rozsahu 5 000 až 50 000 (Saturace detektoru je při 65 000).

Intenzita s korekcí $I_{kor. v',v''}$:

Aby bylo možné srovnávat intenzity získané z různých měření (jak aktivního tak i dohasínajícího výboje) a zároveň libovolných přechodů, bylo nutné upravit intenzity, tak aby nebyly zatíženy citlivostí spektrometru a také aby byly vztaženy k jednomu integračnímu času (k 1 sekundě). Takováto intenzita byla označena jako „intenzita s korekcí“ značena $I_{kor. v',v''}$.

$$I_{kor. v',v''} = I_{v',v''} \cdot F_{kor.} / t_{int.}$$

$$I_{kor. 0-0} = 23\,111 \cdot 0,89 / 0,1 = 206\,075$$

$$I_{kor. 0-1} = 5\,169 \cdot 0,99 / 0,1 = 51\,208$$

$$I_{kor. 0-2} = 715 \cdot 1,43 / 0,1 = 10\,196$$

(případné odlišnosti výsledků jsou možné vzhledem k zaokrouhlení korekčního faktoru).

Relativní populace ($N_{v,rel.}$):

Hodnota populace je závislá od intenzity přechodu, dále na vlnové délce a také na Einsteinově koeficientu přechodu (označovaném jako pravděpodobnost přechodu). Dle vztahu:

$$N_{v,rel.} = I_{kor. v',v''} \cdot \lambda^4 / A(v',v'')$$

$$N_{0,rel.}(0-0) = 206\,075 \cdot 391,2^4 / 11\,400\,000 = 4,2 \cdot 10^8$$

$$N_{0,rel.}(0-1) = 51\,208 \cdot 427,5^4 / 3\,710\,000 = 4,6 \cdot 10^8$$

$$N_{0,rel.}(0-2) = 10\,196 \cdot 470,6^4 / 784\,000 = 6,4 \cdot 10^8$$

Průměrná hodnota relativní populace N_2^+ ($B, v = 0$) částic byla stanovena jako aritmetický průměr $N_0 = 5,1 \cdot 10^8$.

3.2.3 Určení vibrační teploty

Vibrační teplota se určí z grafu, při jehož konstrukci se vychází z několika intenzit vibračních pásů, kdy intenzita vibračního pásu je dána vztahem

$$I_{v',v''} = konst. \cdot \nu^4 \cdot A(v',v'') \cdot \exp\left(-\frac{E_V}{k_B \cdot T_V}\right),$$

kde E_V je vibrační energie a T_V je vibrační teplota (ostatní symboly jsou uvedeny výše v podkapitole „*Určení teploty elektronů*“). Převodem této rovnice na logaritmický tvar

$$\ln\left(\frac{I_{v',v''}}{\nu^4 \cdot A(v',v'')}\right) = -\frac{1}{k_B \cdot T_V} E_V + konst.$$

a jejím vykreslením do grafu, kde vynesení logaritmického tvaru $\ln\left(\frac{I_{v',v''}}{\nu^4 \cdot A(v',v'')}\right)$ na osu

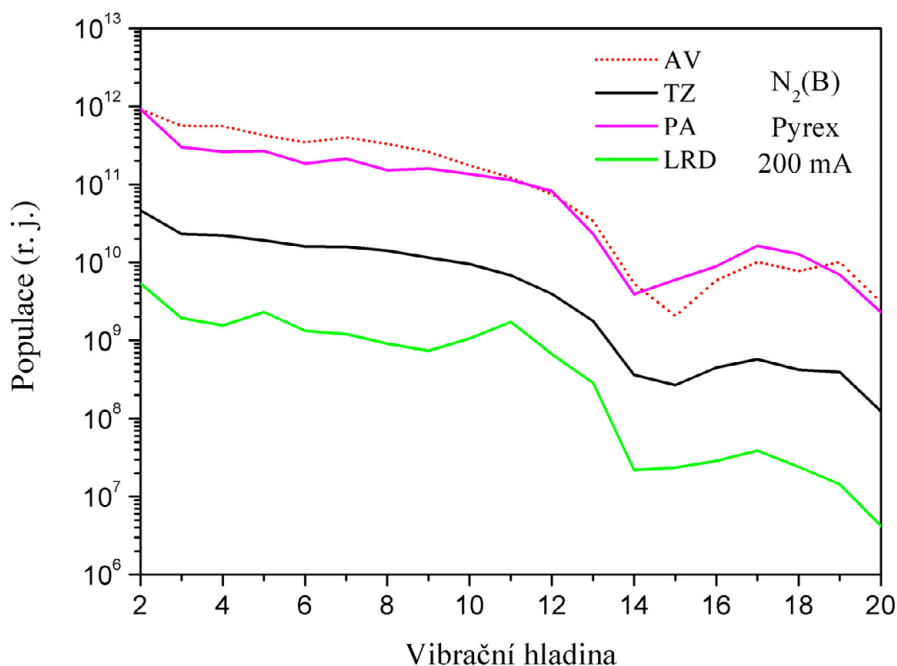
y a vibrační energie E_V na osu x, se získá přímková závislost. Ze směrnice této přímky

$-\frac{1}{k_B \cdot T_V}$ se pak spočte vibrační teplota. Konstrukce takového grafu je možná jen za

předpokladu Boltzmannovského rozložení stavů, což je splněno v izotermickém plazmatu [92], využití v podmínkách dohasínání nemusí vést vždy k reálným výsledkům [92].

Orientačně lze nejprve sestavit graf, za účelem zda rozdělení vibrační energie je Boltzmanovské či nikoliv, tedy zda má smysl počítat vibrační teplotu nebo ne. Ose y v orientačním grafu odpovídá logaritmus relativní koncentrace částic $\ln(N_{v,rel.})$ v daném vibračním stavu a ose x vibrační kvantové číslo ν' , (které má v tomto orientačním hledisku

přibližně lineární závislost na vibrační energii) [92]. Pokud takovýto graf vykazuje zhruba lineární charakter, lze poté stanovit vibrační teplotu T_V .



Obr. 14: VDF (vibrační distribuční funkce) pro stav $N_2(B)$ v aktivním výboji (AV při $-0,8$ ms od konce aktivního výboje), v temné zóně (TZ při $2,3$ ms), v pink-afterglow (PA při $6,9$ ms) a v Lewis-Reylighově dohasínání (LRD při $51,3$ ms) v Pyrexu při proudu 200 mA, při tlaku $1\ 000$ Pa.

Vibrační distribuční funkce (VDF) pro stav $N_2(B, v = 2 - 20)$ nevykazuje díky predisociaci a rekombinaci lineární charakter, a proto nebyla vibrační teplota T_V počítána.

3.2.4 Určení rotační teploty

Rotační teplota prakticky odpovídá teplotě neutrálního plynu, to je způsobeno tím, že dochází k velmi rychlé termalizaci rotačních stavů, tím rotační rozdělení energie odpovídá Boltzmannovskému rozdělení, které odpovídá teplotě neutrálního plynu.

Rotační teplota se určí z konstrukce grafu, za pomoci intenzit rotačních čar, získaných ze spektra, kde intenzita rotační čáry je dána následujícím výrazem

$$I_{n',v',J'}^{n'',v'',J''} = C \cdot |R_{el.}^{n',n''}| \cdot |R_{vib.}^{v',v''}| \cdot S_{J',J''} \cdot \exp\left(-\frac{h \cdot c \cdot F_{J'}}{k_B \cdot T_R}\right),$$

přičemž $I_{n',v',J'}^{n'',v'',J''}$ je intenzita rotační čáry (získá se z naměřeného spektra), C je konstanta (stejná pro všechny rotační čáry v dané větvi), $|R_{el.}^{n',n''}|$ je maticový element pro čistě

elektronový přechod, $|R_{vib.}^{v',v''}|$ je maticový element pro čistě vibrační přechod, $S_{J',J''}$ je tzv. síla čáry, $F_{J'}$ je rotační term a T_R je rotační teplota (jak již bylo zmíněno dříve h je Planckova konstanta, k_B je Boltzmanova konstanta a c je rychlost světla ve vakuu).

Pro konstrukci grafu se použijí rotační čáry z jedné dané větve při stálé teplotě. Tím se výpočet značně zjednoduší, protože několik proměnných ($C, |R_{el.}^{n',n''}|, |R_{vib.}^{v',v''}|$) je pro tyto rotační hladiny konstantní. Dále hodnotu rotačního termu $F_{J'}$ aproximujeme na

$$F_{J'} = B_v \cdot J(J+1),$$

kdy aproximace z hlediska přesnosti spektroskopických měření je dostačující. Většinou se pro výpočet používá vztah pro singletový přechod, kde faktor $S_{J',J''}$ je pro R-větev

$$S_{J',J''} = J + 1$$

a pro P-větev $S_{J',J''} = J$. Za předpokladu výpočtu z R-větvě, se rovnice intenzity rotační čáry převede na logaritmický tvar

$$\ln\left(\frac{I_{n',v',J'}}{I_{n'',v'',J''}}\right) = -\frac{h \cdot c \cdot B_v}{k_B \cdot T_R} J(J+1) + konst.,$$

vynesením závislosti logaritmického členu $\ln\left(\frac{I_{n',v',J'}}{I_{n'',v'',J''}}\right)$ na hodnotě $J(J+1)$ se získá graf

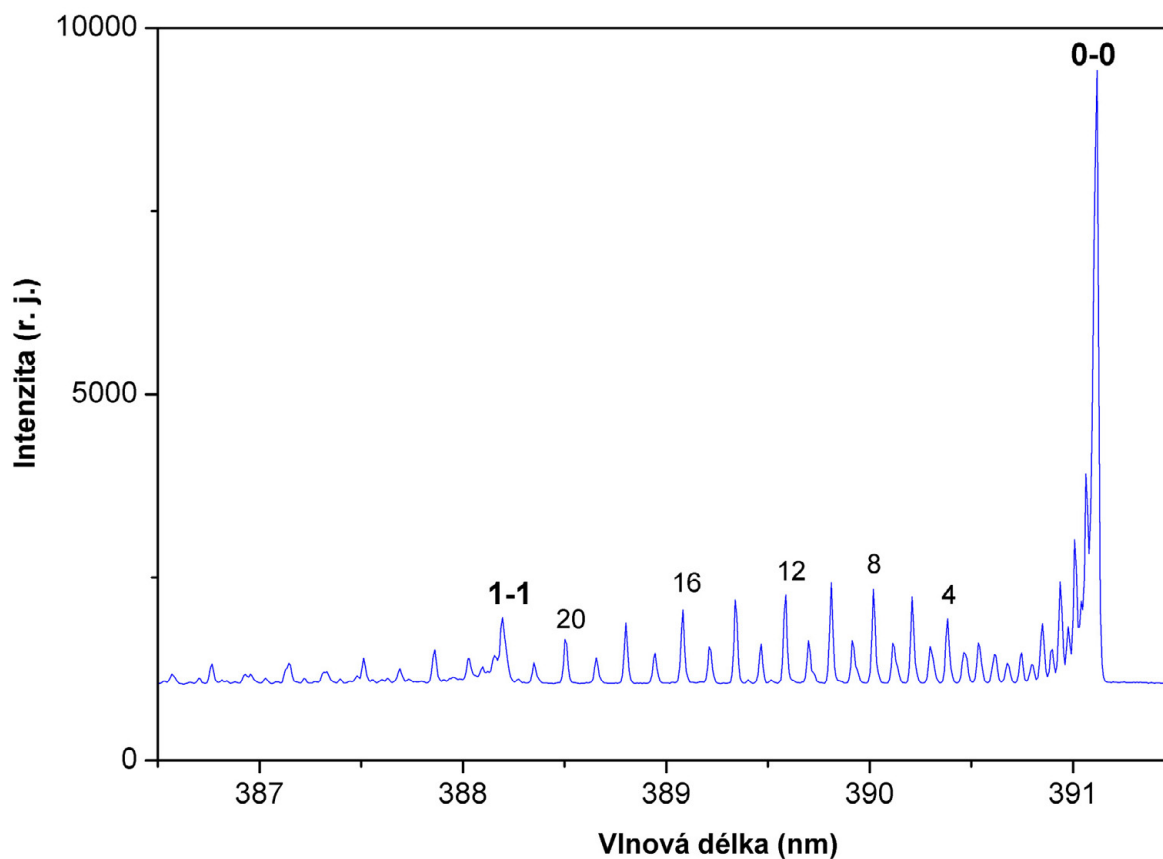
o přímkové závislosti se směrnici $-\frac{h \cdot c \cdot B_v}{k_B \cdot T_R}$ a z té se určí rotační teplota [93].

Pomocí OES byly měřeny rotační teploty prvního negativního, prvního a druhého pozitivního systému dusíku.

Rotační spektra byla naměřena v úzké oblasti, u prvního negativního systému (388 ± 4) nm (při mřížce 3 600 vrypů/mm) u prvního pozitivního přímo ze spekter 320–780 nm (mřížka s 300 vropy/mm) a u druhého pozitivního systému (378 ± 18) nm (mřížka 1 200 vrypů/mm), tím byla získána spektra s dobře rozlišenou rotační strukturou. V případě prvního negativního systému šlo o pás 0–0, tedy přechod $N_2^+(B, v=0, J=8-20) \rightarrow N_2^+(X, v=0, J=7-19)$ u prvního pozitivního 2–0 $N_2(B, v=2, J \sim 15) \rightarrow N_2(A, v=0, J \sim 14)$ a u druhého pozitivního systému byl sledován pás 0–2, tj. $N_2(C, v=0, J=24-31) \rightarrow N_2(B, v=2, J=23-30)$.

Příklad výpočtu rotační teploty z prvního negativního systému

Tento příklad výpočtu je za podmínek: 1 000 Pa, 110 mA, vzdálenost od aktivního výboje 5 cm, tedy čas dohasínání je 3,8 ms (integrační čas byl 10 s, ten ale vzhledem k tomuto typu výpočtu není potřeba znát), rozlišení spekter bylo 0,008 nm.



Obr. 15: Spektrum 1. negativního systému dusíku pásu 0–0 měřeného v Pyrexu, při 110 mA, za 1 000 Pa pro 3,8 ms.

Tab. 14.: Konstanty pro určení rotační teploty prvního negativního systému

λ (nm) [94]	J'	$S_{J',J''} = J+1$	$I_{X,v=0,J''}^{B,v=0,J'}$	$\ln(I/S_{J',J''})$	$J(J+1)$
390,41	8	9	1 272,0	4,951 121 17	72
390,19	10	11	1 355,0	4,813 661 46	110
389,96	12	13	1 190,5	4,517 179 31	156
389,71	14	15	1 139,0	4,329 855 76	210
389,44	16	17	991,0	4,065 501 19	272
389,15	18	19	822,5	3,767 909 50	342
388,84	20	21	592,5	3,339 828 44	420

Intenzita přechodu ($I_{n',v',J'}^{n'',v'',J''}$) byla spočtena jako rozdíl mezi maximem a průměrným minimem daného píku:

$$I_{J=8} = 2337 - 1065 = 1272$$

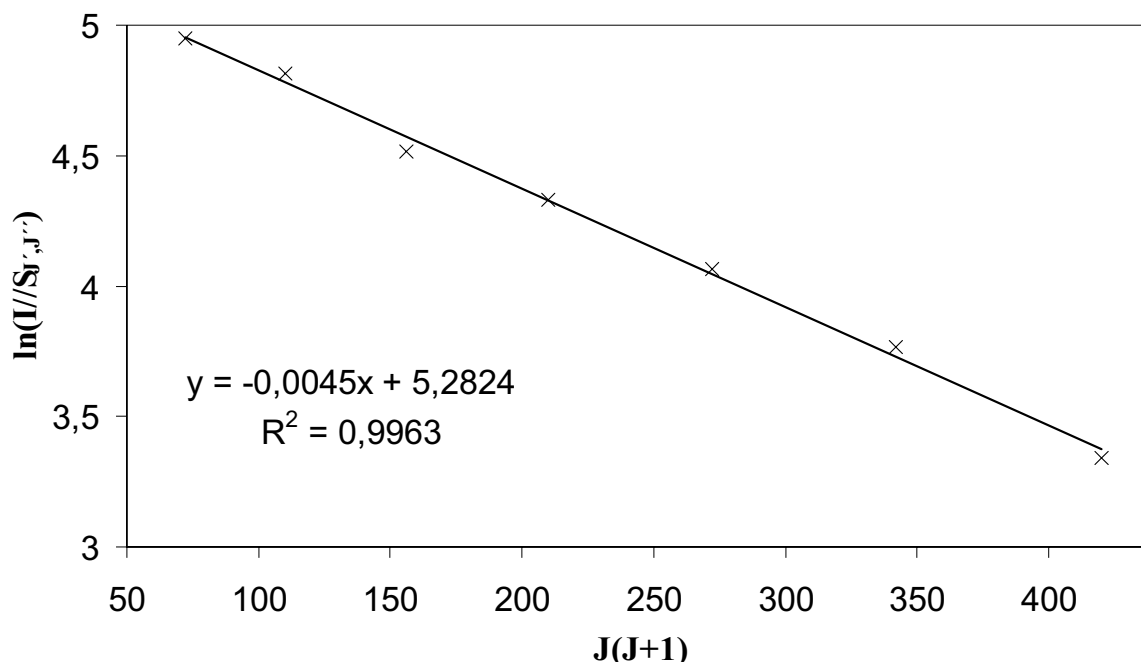
$$I_{J=10} = 2427 - 1072 = 1355.$$

Na rozdíl od vibrační populace, zde nebyly jednotlivé intenzity přepočítávány na „intenzity s korekcí“, zahrnující citlivost spektrometru. Je to z důvodu, že u rotačního spektra jsou rozdíly vlnových délek minimální (maximálně v řádu jednotek nanometrů) oproti populacím elektronových systémů, kde jsou velké rozdíly vlnových délek (v řádu stovek nanometrů). Proto zde při stanovování rotační teploty považovat citlivost spektrometru za konstantní v celém rozsahu vlnových délek.

Logaritmus intenzity dělené $S_{J',J''}$:

$$\ln(I/S_{J',J''}) = \ln(1272/9) = 4,9511211$$

Graf závislosti logaritmu intenzity lomený silou čáry $\ln(I/S_{J',J''})$ na $J(J+1)$:



Obr. 16: Závislost logaritmu intenzity dělené $S_{J',J''}$ na součinu $J(J+1)$, pro 1. negativní systém dusíku pásu 0–0 (měřeno v Pyrexu, při 110 mA, za 1 000 Pa pro čas 3,8 ms).

Pomocí programu „MS Excel“ a jeho vestavěné funkce „LINREGRESE“ byla provedena lineární regrese této závislosti, čímž se získaly hodnoty směrnice přímky „ a “ a konstanta „ b “ zároveň s jejich nepřesnostmi „ Δa “ „ Δb “, kdy $a = -0,004\,546\,143$; $b = 5,282\,436\,535$; $\Delta a = 0,000\,123\,214$; $\Delta b = 0,031\,346\,731$.

Rotační teplota (T_R):

Rotační konstanta pro 1. negativní systém pásu 0–0 $B_v = 208,656\text{ m}^{-1}$ [45, 95].

$$a = -\frac{h \cdot c \cdot B_v}{k_B \cdot T_R}$$

$$T_R = -\frac{h \cdot c \cdot B_v}{k_B \cdot a} = -6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 208,656 / [1,38 \cdot 10^{-23} \cdot (-0,004\,546\,143)]$$

$$T_R = 661,1\text{ K};$$

$$\Delta T_R = T_R \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2} = 661,1 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,000\,123\,214}{-0,004\,546\,143}\right)^2} = 17,9\text{ K};$$

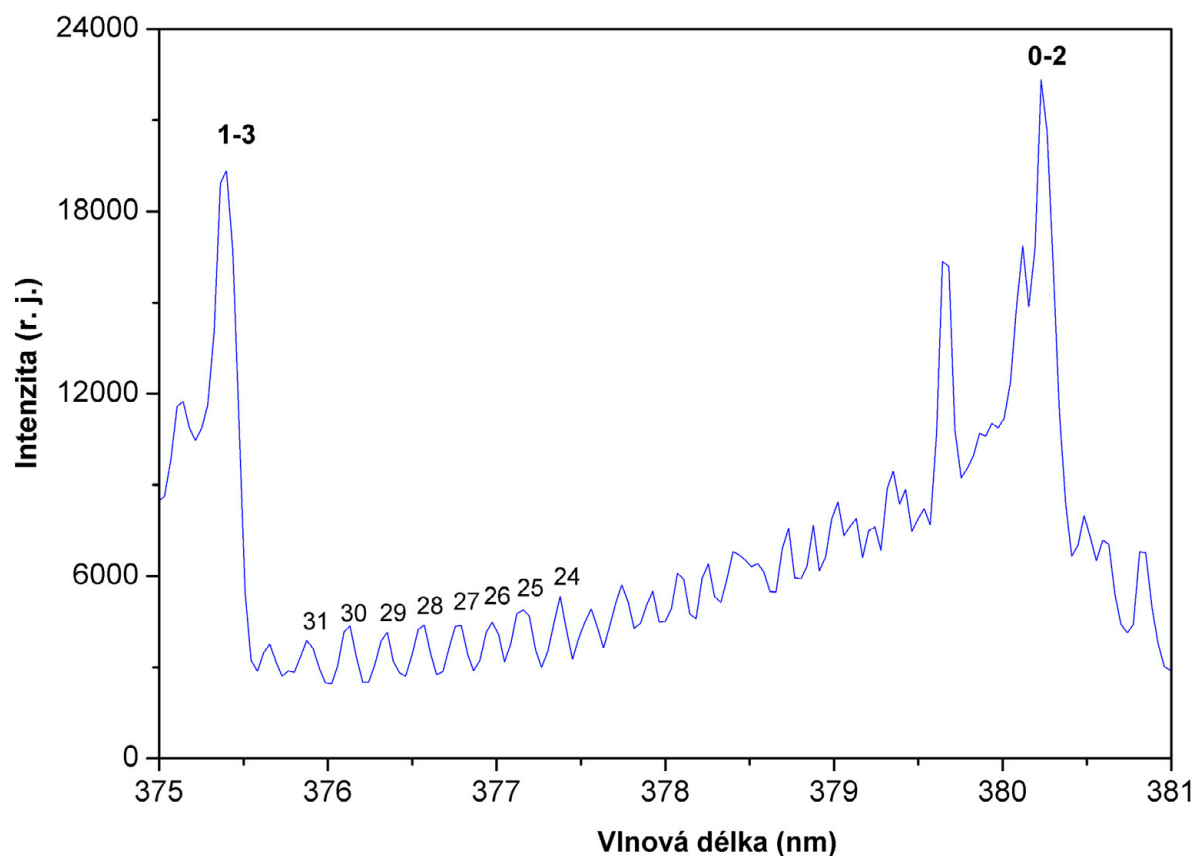
Rotační teplota byla spočtena jako $T_R = (661 \pm 18)\text{ K}$.

Příklad výpočtu rotační teploty z prvního pozitivního systému

Výpočet této rotační teploty byl realizován RNDr. Milanem Šimkem, Ph.D. na Ústavu fyziky plazmatu, v.v.i. za pomoci jím vytvořeného výpočetního algoritmu (popsaného v citaci viz. [96]), kdy teploty byly počítány přímo ze spekter s rozlišením 0,15 nm (získaných s použitím mřížky 300 vrypů / mm). Proto zde není uveden příklad výpočtu. Rotační teplota byla spočtena z pásu 2–0.

Příklad výpočtu rotační teploty z druhého pozitivního systému

Výpočet rotační teploty z druhého pozitivního systému probíhal stejným způsobem jako v případě 1. negativního systému. Teplota byla určena z hladin $J = 24$ až 31; rotační konstanta pro 2. pozitivní systém pásu 0–2 $B_v = 181,491\text{ m}^{-1}$ [45] a rozlišení spekter bylo 0,04 nm.



Obr. 17: Spektrum 2. pozitivního systému dusíku pásu 0–2 měřeného v Pyrexu, při 200 mA, za 1 000 Pa pro 0,8 ms (vzdálenost 1 cm od aktivního výboje).

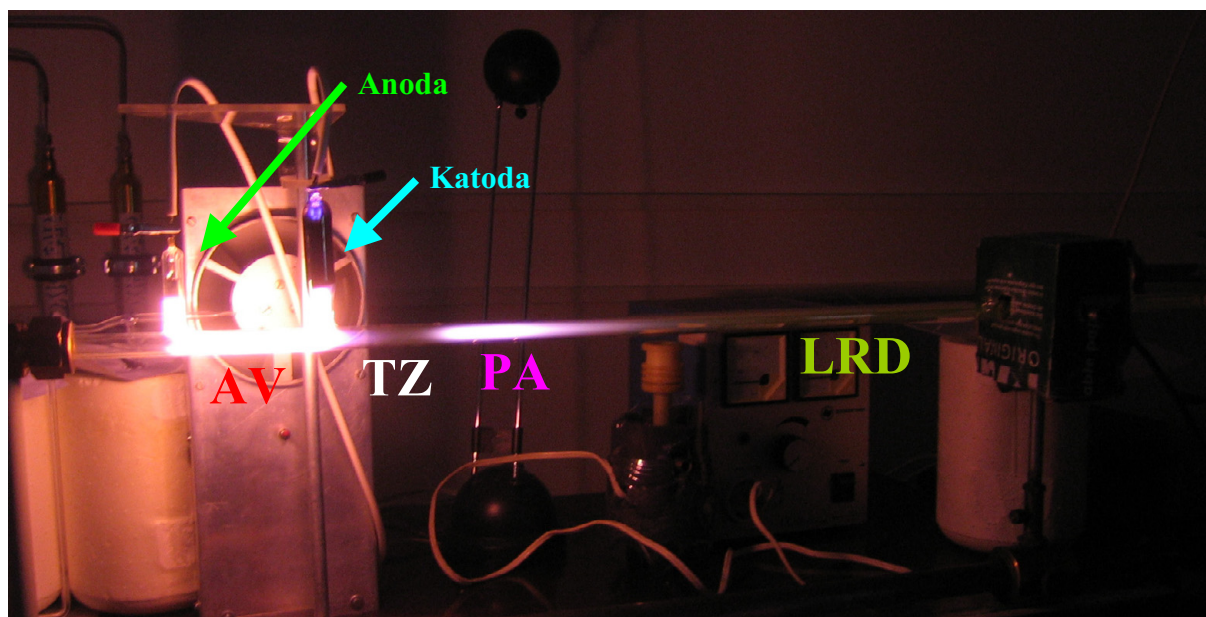
Tab. 15.: Konstanty pro určení rotační teploty druhého pozitivního systému

λ (nm) [97]	J'	$S_{J',J''=J+1}$	$I_{B,v=2,J''}^{C,v=0,J'}$	$\ln(I/S_{J',J''})$	$J(J+1)$
376,44	31	32	1 296,5	3,701 687 702	992
376,66	30	31	1 870,0	4,099 706 505	930
376,87	29	30	1 548,5	3,943 844 618	870
377,08	28	29	1 656,0	4,044 864 505	812
377,28	27	28	1 555,0	4,017 026 314	756
377,49	26	27	1 445,0	3,980 027 735	702
377,68	25	26	1 797,5	4,236 055 552	650
377,88	24	25	2 211,5	4,482 550 472	600

Rotační teplota by v tomto případě byla $T_R = 1\,995$ K a $\Delta T_R = 628$ K.

4 VÝSLEDKY

Získané výsledky jsou dvojího typu. První částí jsou čistě experimentální výsledky, kde je sledován převážně jev „pink-afterglow“ dusíkového plazmatu při různých podmínkách dohasínání. Druhá část je zaměřena na srovnávání numerické simulace plazmatu s experimentálními daty. Výsledky obou typů byly průběžně publikovány (viz. „Seznam autorových publikací souvisejících s prací“).



Obr. 18: Fotografie dohasínajícího plazmatu v čistém dusíku, kdy plazma proudí zleva doprava, přičemž je možno vidět: aktivní výboj (AV), tmavou zónu (TZ), pink afterglow (PA) a Lewisovo-Rayleighovo dohasínání (LRD).

4.1 Výsledky experimentální části

V první části jsem se zaměřil na sledování evoluce dohasínání doutnavého výboje velmi čistého dusíkového plazmatu v různých skleněných trubicích (Pyrexová a křemenná) za různých podmínek: tlaku (500 až 5 000 Pa), teploty stěny trubice (150 a 300 K), výbojového proudu (45 až 200 mA). Z naměřených spekter byly pomocí vyhodnocovacího programu (vytvořeného pro MS Excel) získány relativní populace stavů $N_2(B, \nu)$; $N_2(C, \nu)$ a $N_2^+(B, \nu)$ a to pro vybrané vibrační hladiny: $N_2(B, \nu)$ $\nu = 2 - 20$; $N_2(C, \nu)$ $\nu = 0 - 4$; $N_2^+(B, \nu)$ $\nu = 0 - 6$. Dále byla sledována i intenzita $NO_\beta(0-9)$, kdy na základě nečistot v systému byl přítomen kyslík, který umožnil vznik NO molekuly. Avšak intenzita $NO_\beta(0-9)$ byla minoritní oproti výše zmíněným systémům dusíku a v některých případech dokonce nebyla zaznamenána, což dokládá vysokou čistotu použitého dusíku.

4.2 Vliv tlaku na dohasínání (za laboratorní a za snížené teploty)

Populace byly získány z naměřených spekter v oblasti vlnových délek 320–780 nm za použití mřížky 300 vrypů/mm a šířky vstupní štěrbinu 10 μm .

Jednotlivé populace byly měřeny v Pyrexové trubici a to za dvou různých teplot: laboratorní teploty stěny trubice a za chlazené pomocí par kapalného dusíku, kterým odpovídala teplota 77 K, tedy -196°C . V případě chlazení je odhadnuta vnitřní teplota stěny na 150 K, tento odhad je potvrzen simulací [98]. Měření probíhala při tlacích 500, 1 000, 1 500, 2 000, 3 000, 4 000 a 5 000 Pa.

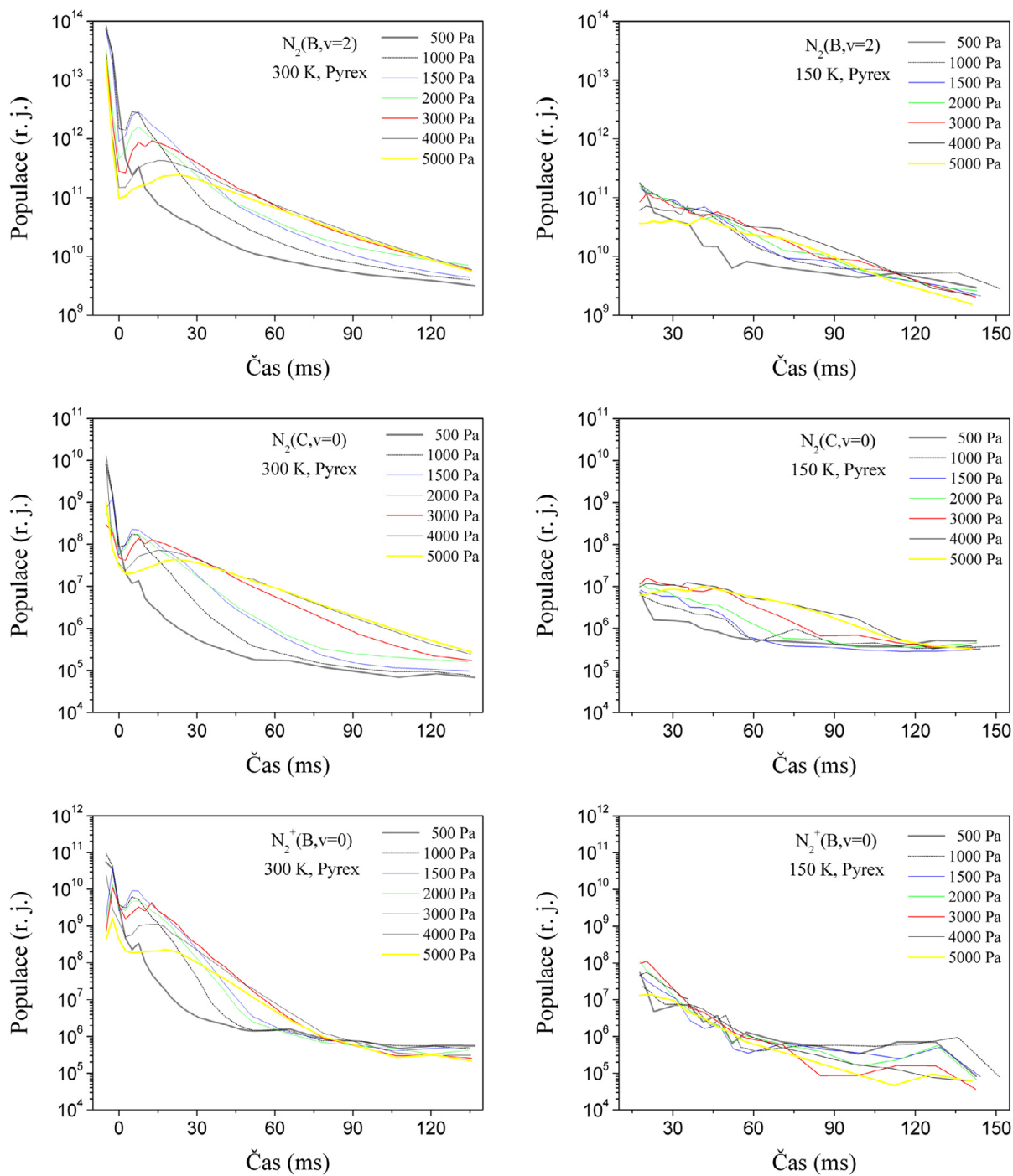
Za laboratorní teploty se výbojový proud pohyboval v rozmezí 160 až 290 mA a napětí v intervalu 1,0 až 1,6 kV, celkový výkon byl od 261 do 301 W.

V případě režimu chlazení stěny, elektrický proud s tlakem klesal od 240 ke 150 mA a napětí rostlo od 1,2 k 2,0 kV, celkový výkon byl více méně konstantní kolem 295 W s rozptylem ± 7 W.

Jednotlivá spektra byla měřena v oblasti aktivního výboje a dohasínajícího výboje až do vzdálenosti 50 cm od konce aktivního výboje (při laboratorní teplotě to odpovídá časům do 137 ms). Ale za snížené teploty byly spektra měřena pouze v dohasínající oblasti od 11 do 56 cm (tj. 17 do 141 ms). Důvodem nenaměření oblasti aktivního a brzkého dohasínajícího výboje jsou prostorové důvody chladícího zařízení. Průtoky plynu byly od 122 do 1 200 scm a použitý plyn byl dusík o čistotě 5.0 o rychlosti proudění $4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

4.2.1 Průběhy populací $\text{N}_2(\text{B}, \nu = 2)$, $\text{N}_2(\text{C}, \nu = 0)$ a $\text{N}_2^+(\text{B}, \nu = 0)$ za laboratorní a snížené teploty

Populace všech tří systémů mají celkově klesající charakter a to pro obě teploty měření (viz obr. 19). Za laboratorní teploty byly zaznamenány i oblasti aktivního a brzkého dohasínajícího výboje, ve kterých je lokální maximum a lokální minimum populací všech 3 systémů. Všechny systémy vykazují prvotní prudký pokles populace na konci aktivního výboje až k rannému dohasínání (do 2,5 ms), dále následný růst populace v oblasti pink-afterglow (čas v němž nasává maximum je závislý na tlaku) a poslední částí charakteristiky je pokles populací (nastávající před 30 ms).



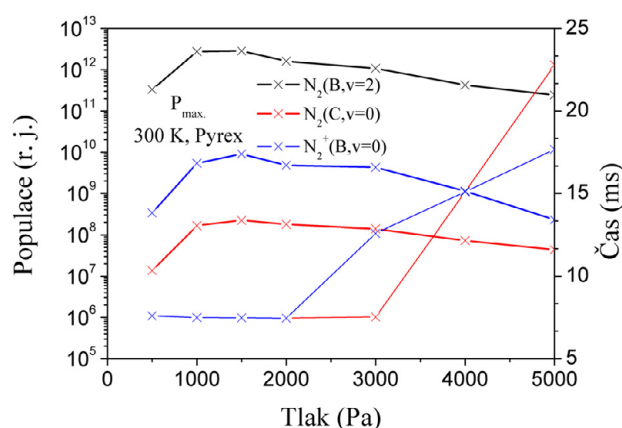
Obr. 19: Průběh populace v čase pro hladiny: $N_2(B, v = 2)$ vlevo nahoře; $N_2(C, v = 0)$ uprostřed a $N_2^+(B, v = 0)$ dole, vlevo jsou grafy naměřené při laboratorní teplotě a vpravo při teplotě 150 K vnitřní stěny Pyrexové trubice.

S rostoucím tlakem dochází k posunu lokálních maxim populací k pozdějším časům dohasínání, zatímco jednotlivá minima se neposouvají. Dále s rostoucím tlakem klesají hodnoty jak lokálních maxim, tak i minim (pohyby maxim jsou více rozepsány v následující podkapitole). Atypická charakteristika je při tlaku 500 Pa, kdy evoluce populací

(v logaritmickém měřítku) připomínají exponenciálně klesající křivku až na jediný bod určující lokální maximum a to v oblasti pink-afterglow. Hodnoty populací $N_2(B, \nu = 2)$ se pohybovaly v rozmezí 10^9 až 10^{14} , $N_2(C, \nu = 0)$ převážně v intervalu 10^5 do 10^{10} a prvního negativního systému $N_2^+(B, \nu = 0)$ od 10^5 do 10^{11} relativních jednotek.

Evoluce populací za snížené teploty mají jen klesající charakter pro všechny systémy $N_2(B, \nu = 2)$; $N_2(C, \nu = 0)$ a $N_2^+(B, \nu = 0)$, tyto evoluce nemají tak hladké průběhy jako profily populací za normální teploty. To může být způsobeno přesycenými parami dusíku, proudících z chladicího zařízení, které mohly vytvářet „mlhu“ mezi optickým kabelem a skleněnou trubicí a tak měření OES zatěžovaly větší nepřesnostmi. Populace $N_2(B, \nu = 2)$ systému byly zhruba o 4 řády větší než $N_2(C, \nu = 0)$ a $N_2^+(B, \nu = 0)$ systémy.

4.2.2 Průběh maxima populací $N_2(B, \nu = 2)$, $N_2(C, \nu = 0)$ a $N_2^+(B, \nu = 0)$ v PA oblasti na tlaku v Pyrexovém skle



Obr. 20: Závislost maxima populací v oblasti pink-afterglow na tlaku (tučné křivky) společně s příslušnými časy dohasínání, ve kterých stavy dosahují maxima (tenké křivky).

Průběhy maxim populací (v pink-afterglow oblasti) stavů $N_2(B, \nu = 2)$; $N_2(C, \nu = 0)$ a $N_2^+(B, \nu = 0)$ ukazují, že všechny systémy vykazují obdobný charakter závislosti. Nejprve prudký růst logaritmu populace i přes 1 řád mezi 500 a 1000 Pa, dále nepatrný nárůst k 1500 Pa a poté pozvolné klesání od 1500 k 5000 Pa. Nejvyšší maximum populací tedy nastává při 1500 Pa. Klesání je nejintenzivnější pro $N_2^+(B, \nu = 0)$, kdy dosahuje necelých 2 řádů, u $N_2(B, \nu = 2)$ a $N_2(C, \nu = 0)$ se pokles pohybuje kolem 1 řádu.

S rostoucím tlakem nedochází jen k posunu maxim populací (v pink-afterglow oblasti) ale i k posunu času v dohasínání, kdy k maximu dochází a to směrem k pozdějším časům. Časová závislost na tlaku vykazuje zprvu konstantní průběh od 500 k 2000 Pa, kdy je čas 7,5 ms

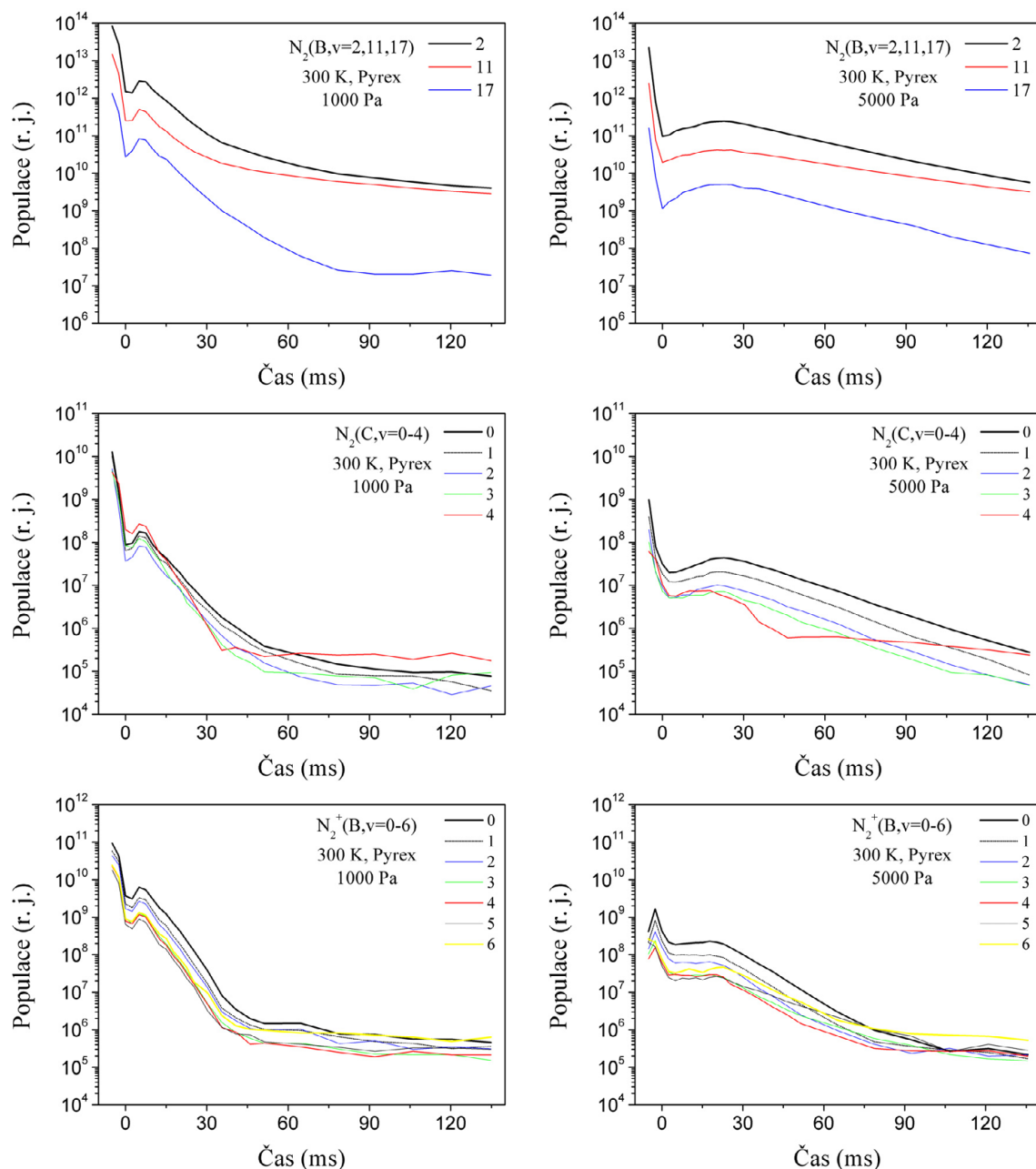
(resp. při 500 Pa je necelých 7,6 ms), tato prakticky konstantní oblast platí pro všechny systémy (proto se také křivky překrývají). Od 2 000 Pa nastává růst pro $N_2(B, \nu = 2)$ a $N_2^+(B, \nu = 0)$, zatímco $N_2(C, \nu = 0)$ je zde stále konstantní (7,5 ms) a roste až od 3 000 Pa výše. Růst pokračuje až k nejvyšším hodnotám tlaku 5 000 Pa, kdy maximální populace pro $N_2^+(B, \nu = 0)$ nastává při 17,7 ms a pro $N_2(B, \nu = 2)$ a $N_2(C, \nu = 0)$ při 22,8 ms.

4.2.3 Vybrané vibrační hladiny při 1 000 a 5 000 Pa za laboratorní teploty

Dále byly sledovány průběhy vybraných vibračních populací těchto tří elektronových stavů dusíku v čase. Zde jsou vybrány výsledky při 1 000 a 5 000 Pa (viz obr. 21).

Populace vyšších vibračních hladin stavů: $N_2(B, \nu)$; $N_2(C, \nu)$ a $N_2^+(B, \nu)$ mají podobnou charakteristiku jako již výše zmiňované stavy $N_2(B, \nu = 2)$; $N_2(C, \nu = 0)$ a $N_2^+(B, \nu = 0)$, kdy u vyšších vibračních hladin většinou platí, že hodnoty populací se snižují s rostoucím vibračním číslem.

U stavu $N_2(B)$ byly vybrány hladiny 2, 11 a 17, které jsou populovány různými procesy. $N_2(B, \nu = 2)$ vzniká primárně poolingovým mechanismem [99] ze dvou metastabilů $N_2(A)$ (nebo z $N_2(A)$ a $N_2(X)$). U stavu $N_2(B, \nu = 11)$ je dominantní v dohasínání (zejména za nižší teploty) populování pomocí tříčásticové rekombinace dvou N atomů se současnou srážkou s N_2 molekulou [20] a stav $N_2(B, \nu = 17)$ je produkován opět ze dvou metastabilů $N_2(X, \nu)$ s vyšší vibrační hladinou a $N_2(A)$ s $N_2(X, \nu)$ [58]. Rozdíly v hodnotách populací mezi $N_2(B, \nu = 11, 17)$ a $N_2(B, \nu = 2)$ dosahují téměř 3 řádů. Populace $N_2(B, \nu = 11)$ je zhruba o 1 řád menší a $N_2(B, \nu = 17)$ je zhruba o 2 řády nižší než $N_2(B, \nu = 2)$ v počátku dohasínání (a i v aktivní části výboje). Obě křivky mají takto stejný tvar jako $N_2(B, \nu = 2)$ až na hodnoty populace do oblasti maxima PA a to za obou tlaků. V pozdějším čase dohasínání, cca od 30 ms, se hodnoty populací $N_2(B, \nu = 11)$ pozvolna přibližují k $N_2(B, \nu = 2)$ a tím se rozdíl mezi populacemi snižuje. To ukazuje na fakt, že stav $N_2(B, \nu = 11)$ je populován v pozdějším čase dohasínání třítělesovou rekombinací [58], která lépe probíhá za nižších teplot [44]. Naopak populace $N_2(B, \nu = 17)$ se více vzdaluje od $N_2(B, \nu = 2)$, také od cca 30 ms a to jen při tlaku 1 000 Pa. To je způsobeno menší rychlostí vzniku tohoto stavu (v pozdějším dohasínání) oproti $N_2(B, \nu = 2)$ z důvodu malé koncentrace vysoce vibračně excitovaných $N_2(X, \nu)$ metastabilů [58], které jsou prekurzory pro $N_2(B, \nu = 17)$. V případě tlaku 5 000 Pa je závislost $N_2(B, \nu = 17)$ téměř stejná jako $N_2(B, \nu = 2)$ v celém rozsahu časů až na hodnoty populací (tedy až na posun na ose y).

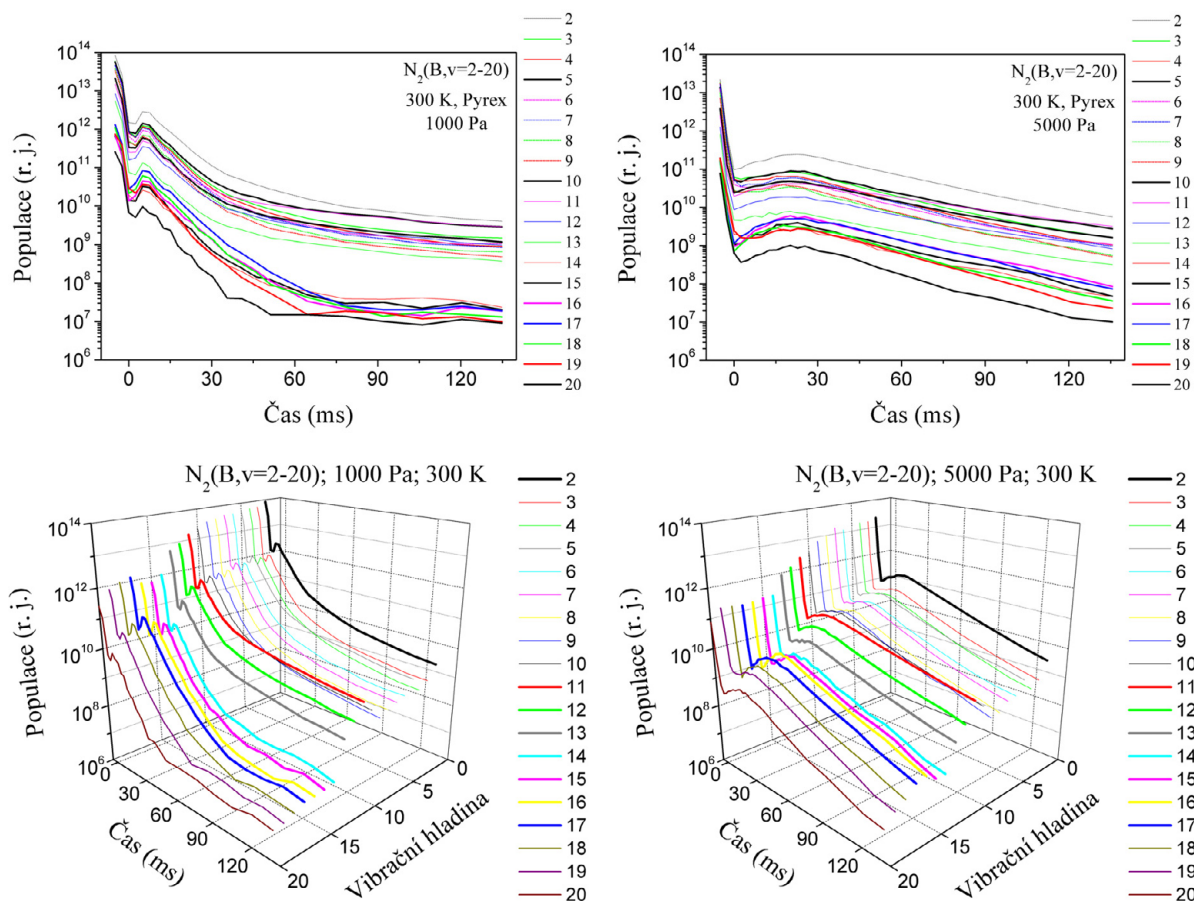


Obr. 21: Průběh vibračních populací v čase v Pyrexovém skle, za laboratorní teploty při tlaku 1 000 a 5 000 Pa (levé grafy pro 1 000 Pa a pravé pro 5 000 Pa): nahoře $N_2(B, v = 2, 11, 17)$; uprostřed $N_2(C, v = 0$ až 4) a dole $N_2^+(B, v = 0$ až 6).

U stavů $N_2(C, v)$ má nejnižší populaci $N_2(C, v = 2)$, téměř v celém rozsahu časů, pro 1 000 Pa (při tlaku 5 000 Pa má nejnižší populaci $N_2(C, v = 3)$). Směrem k vibrační hladině 0 i 4 populace ve většině případů rostou. Minimální rozdíly mezi hodnotami jednotlivých vibračních populací jsou v oblasti aktivního výboje, dále v počátku dohasínání, naopak větší rozdíly v hodnotách populací jsou v pozdějších časech dohasínání, toto platí pro oba tlaky. Relativní populace s časem klesaly zhruba od 10^{10} (při 1 000 Pa a 10^9 při 5 000 Pa) pro

všechny hladiny v aktivním výboji k 10^5 v pozdních časech dohasínání. Jednotlivé vibrační hladiny vykazují mírně rozdílné průběhy populací, v případě 1 000 Pa, z hlediska logaritmického měřítka, hladina 0 má v pozdějších časech dohasínání, exponenciální klesání populace s časem; od $\nu = 0$ k hladině $\nu = 4$ se tento exponenciální pokles postupně mění na lineární pokles a následné udržování kolem konstantních hodnot populace v čase. Přechod mezi lineární a konstantní částí je dobře patrný pro $\nu = 4$, v čase kolem 35 ms. V případě 5 000 Pa, jsou jednotlivé průběhy vibračních hladin obdobné a to až na hladinu $\nu = 4$. U hladin 0 až 3 po maxima PA nastává klesání populací s časem, kdy u hladiny $\nu = 4$ je prudké klesání do 45 ms a následné mírné klesání s časem do konce měřeného času dohasínání. Rozdílnost profilu $\nu = 4$ oproti nižším hladinám je způsobena rozdílnými kinetickými procesy, kdy stav $N_2(C, \nu = 4)$ je populován v počátku dohasínání poolingovým mechanismem $N_2(A)$ jako i ostatní vibrační hladiny. Při větším poměru $N_2(A, \nu = 0)$ ku $N_2(A, \nu = 1)$, kdy poolingem ze stavů $N_2(A, \nu = 0)$ hladina $\nu = 4$ velmi špatně vzniká, se projeví výraznější pokles populace oproti nižším hladinám. Hladiny $N_2(C, \nu = 2$ a $3)$ naopak lépe vznikají při menším poměru $N_2(A, \nu = 0)$ ku $N_2(A, \nu = 1)$ [100] a tím pokles jejich populací je méně výrazný. Nicméně v pozdním čase dohasínání stav $N_2(C, \nu = 4)$ vzniká dalším procesem a to třítělesovou rekombinací $N(D)$ a $N(S)$ atomů s N_2 molekulou. To se projevuje naopak praktickou stagnací populace v čase [101].

Rozdíly populací pro jednotlivé vibrační hladiny stavu $N_2^+(B, \nu)$ za tlaku 1 000 Pa jsou zhruba konstantní v celém rozsahu časů, populace s časem dohasínání klesají, a to od 10^{11} v aktivním výboji k 10^5 relativních jednotek v pozdních časech dohasínání. Veškeré hladiny vykazují lineárně klesající a konstantní průběh logaritmu populace v čase (v pozdější době dohasínání). Lineární pokles je v rozmezí od maxima v PA do času kolem 40 ms. Při tlaku 5 000 Pa jsou rozdíly jednotlivých populací výraznější než za 1 000 Pa do zhruba 30 ms, poté se rozdíl populací snižuje s časem (výjimkou je hladina $\nu = 6$). Hladina $\nu = 6$ zde má mírnější pokles a tím si udržuje vyšší hodnoty populace. Hodnoty populací, při 5 000 Pa, v aktivním výboji dosahují hodnot až 10^9 a s časem klesají do intervalu 10^5 až 10^6 . Opět jako v případě 1 000 Pa, je i zde zhruba lineární klesání populace (z hlediska logaritmické osy) od maxima PA k cca 75 ms avšak mírnější a poté se zde vyskytuje také víceméně konstantní průběh populace v čase.



Obr. 22: Průběh vibračních populací $N_2(B, v = 2 \text{ až } 20)$ v čase v Pyrexovém skle, při tlaku 1 000 (vlevo) a 5 000 Pa (vpravo) za laboratorní teploty nahoře ve 2D (pro lepší odečet hodnot populací) a dole ve 3D (kde jsou více rozlišitelné vibrační hladiny).

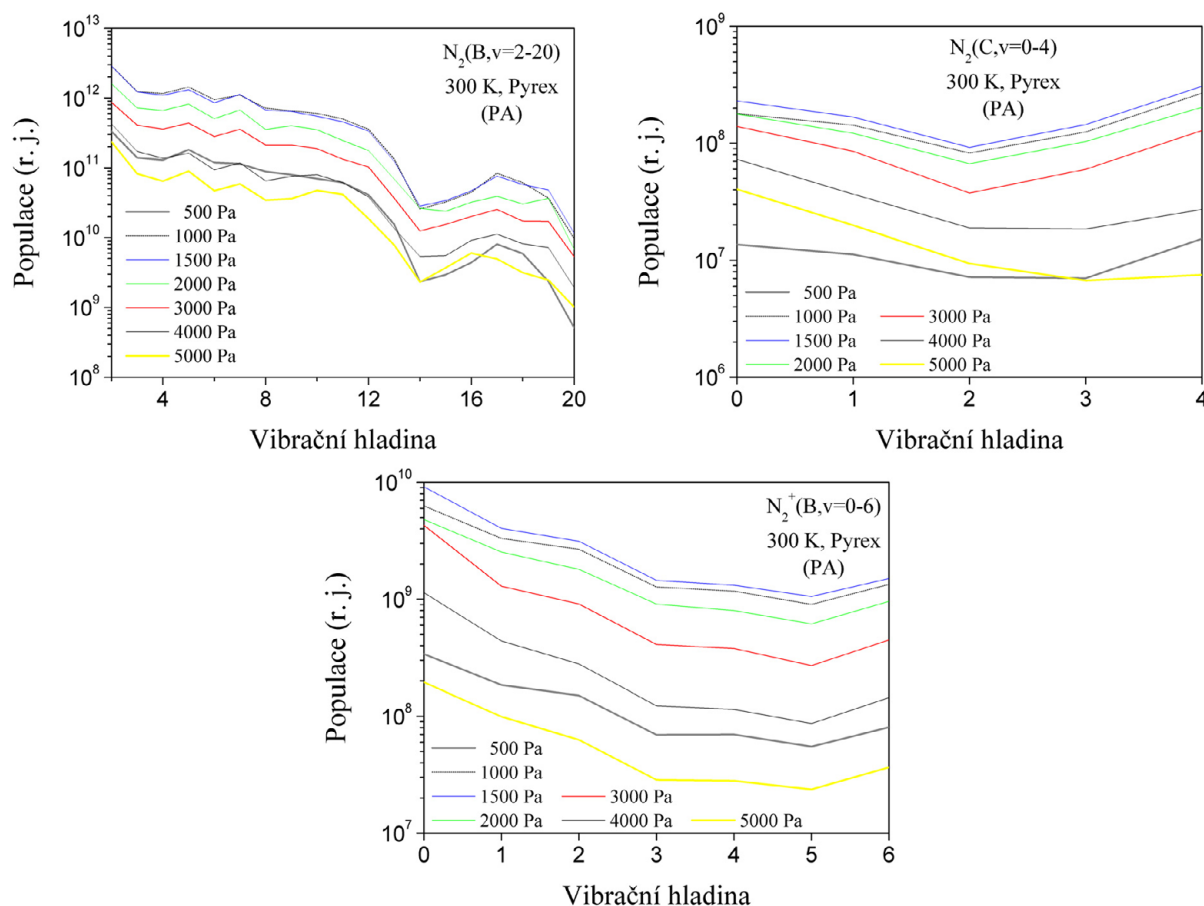
Detailnější pohled na jednotlivé vibrační hladiny $N_2(B, v)$ ukazuje, že rozdíly v hodnotách populací pro různé vibrační hladiny, dosahují až 3,5 řádu.

V případě tlaku 1 000 Pa, průběhy jednotlivých populací se prakticky rozdělují na 2 skupiny. První skupina je pro $v = 2$ až 12, a vykazuje zhruba exponenciální pokles logaritmu populace v čase po lokálním maximu PA. Druhá skupina zahrnuje vibrační hladiny 14 až 20 a jeho charakteristika je spíše lineární klesání do 60 ms a následné ustanovení na konstantních hodnotách do 135 ms. Zvláštní průběh má 13-tá hladina, kdy do 20 ms má charakter druhé skupiny a následně plynule přechází do první.

Za tlaku 5 000 Pa k takovému dělení do 2 proudů nedochází, respektive je zanedbatelné. Všechny systémy totiž vykazují stejné chování (až na hodnoty populací). Nicméně opět 13-tá hladina po maximu v PA oblasti pomaleji klesá než ostatní hladiny a tím se hodnota populace s časem přibližuje k hodnotám nižších vibračních hladin a zároveň vzdaluje od vyšších hladin.

Stavy $N_2(B, \nu > 14)$ nevznikají třítělesovou rekombinací, která je významná pro stav 11 a navíc podléhají predisociaci, která snižuje jejich koncentraci. Z tohoto důvodu se populace vyšších vibračních hladin více snižuje ve srovnání s nižšími vibračními hladinami.

4.2.4 Profily vibračních distribucí v oblasti pink-afterglow za laboratorní teploty



Obr. 23: Průběh jednotlivých vibračních populací v maximu PA: vlevo nahoře pro $N_2(B, \nu = 2$ až 20); vpravo nahoře $N_2(C, \nu = 0$ až 4) a dole $N_2^+(B, \nu = 0$ až 6), za laboratorní teploty.

V samotném maximu v oblasti pink-afterglow byly sledovány hodnoty maximálních populací v závislosti na vibračním čísle, a to při různých tlacích za laboratorní teploty. Takovéto závislosti jsou běžně označovány jako vibrační distribuční funkce (VDF). U všech 3 stavů $N_2(B, \nu)$; $N_2(C, \nu)$ a $N_2^+(B, \nu)$ klesají VDF s rostoucím tlakem, kromě atypického chování VDF při 500 Pa, jak již bylo zmíněno výše, kde byl popsán vliv tlaku na populace $N_2(B, \nu = 2)$; $N_2(C, \nu = 0)$ a $N_2^+(B, \nu = 0)$ stavů.

Z hlediska logaritmického měřítka, stav $N_2(B, \nu)$ vykazuje sumárně klesající charakter; plynulé klesání populací je pro hladiny 0 až 12, poté prudký pokles od $\nu = 13$ do 15, to je způsobeno faktem, že u hladin 13 až 15 probíhá predisociace, která vede ke snížení jejich koncentrací [58]. Dále nastává mírný růst od $\nu = 14$ až 17 a nakonec prudší pokles k vibrační hladině 20.

U stavu $N_2(C, \nu)$ je (z hlediska logaritmického měřítka) mírný pokles hodnot, od $\nu = 0$ do $\nu = 2$, poté nasává nárůst k hladině $\nu = 4$, takže minimum populace je při $\nu = 2$, výjimkou je závislost při 5 000 Pa, kde minimum je posunuto na vibrační hladinu $\nu = 3$.

VDF $N_2^+(B, \nu)$ stavu má globálně klesající tendenci, klesání má (v logaritmickém měřítku) zhruba lineární charakter pro hladiny 0 až 5, kde se nachází minimum a poté následuje mírný nárůst hodnot, pro $\nu = 6$.

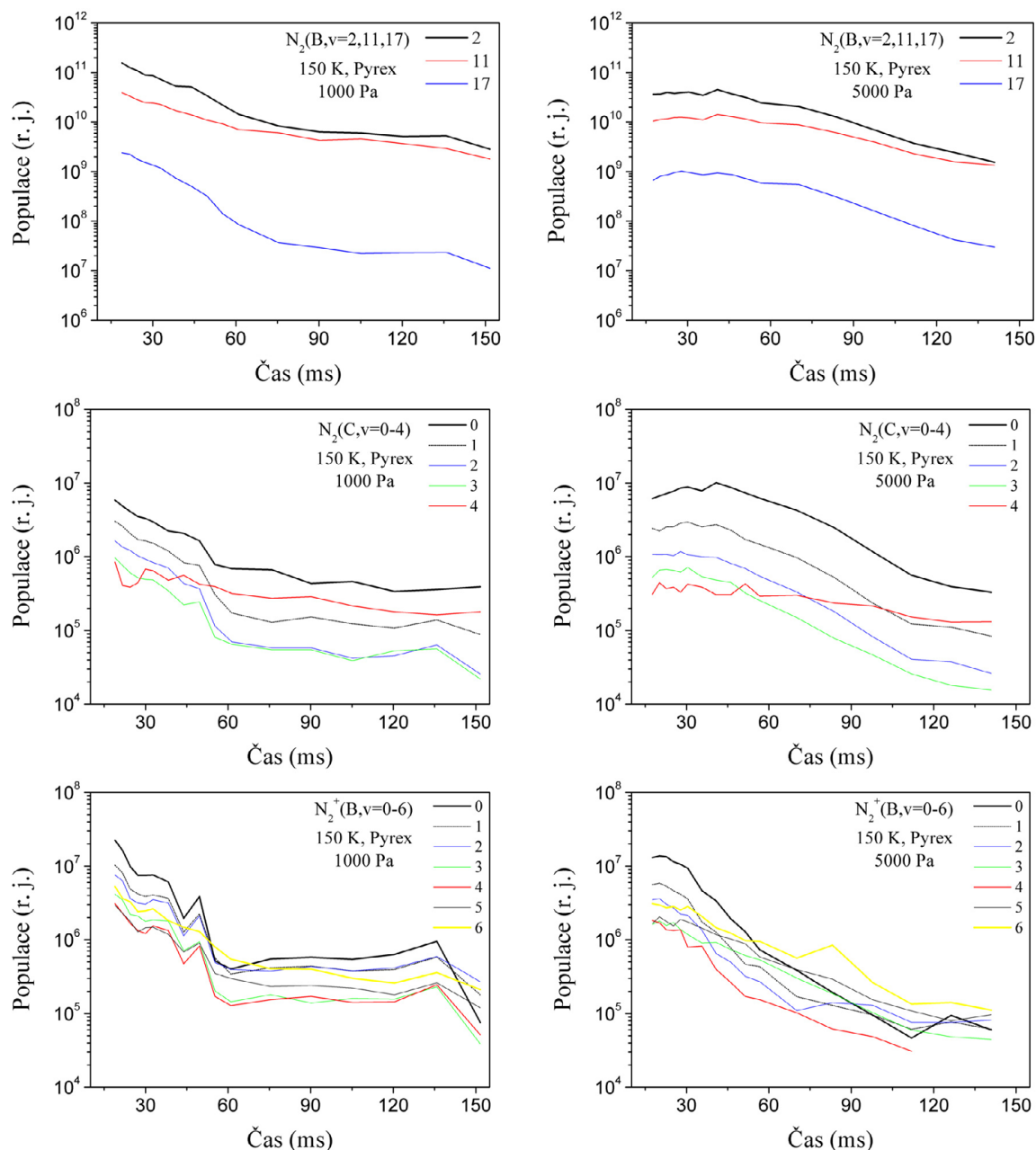
4.2.5 Vybrané vibrační hladiny při 1 000 a 5 000 Pa za snížené teploty

Také za snížené teploty byly sledovány průběhy jednotlivých vibračních populací těchto tři elektronových stavů dusíku v čase, pro srovnání s laboratorní teplotou jsou zde vybrány výsledky při 1 000 a 5 000 Pa. Opět platí, že populace vyšších vibračních hladin $N_2(B, \nu)$; $N_2(C, \nu)$ a $N_2^+(B, \nu)$ mají podobný charakter jako $N_2(B, \nu = 2)$; $N_2(C, \nu = 0)$ a $N_2^+(B, \nu = 0)$ a také, že většinou s rostoucí vibrační hladinou se hodnoty populací snižují (viz obr. 24).

Rozdíl v hodnotách populací mezi $N_2(B, \nu = 17)$ a $N_2(B, \nu = 2)$ je víceméně konstantní do cca 45 ms v případě 1 000 Pa poté nastává mírný nárůst; při tlaku 5 000 Pa se rozdíl udržuje prakticky konstantní v celém rozsahu. Populace $N_2(B, \nu = 11)$ opět s rostoucím časem se více přibližují k $N_2(B, \nu = 2)$. V případě tlaku 1 000 Pa má průběh logaritmu populací v čase zhruba mírně exponenciálně klesající charakter, za tlaku 5 000 Pa je patrné i maximum populace v PA oblasti, kolem 40 ms. Při 1 000 Pa se hodnoty $N_2(B, \nu = 2)$ pohybovaly od cca 10^{11} k více než 10^9 , při 5 000 Pa od necelých 10^{11} k více než 10^9 relativních jednotek populací. I v případě měření za snížené teploty se ukázalo, že stav $N_2(B, \nu = 11)$ je populován třítělesovou rekombinací [58] oproti stavům $N_2(B, \nu = 2$ a 17), jejichž populace proto více s časem klesají.

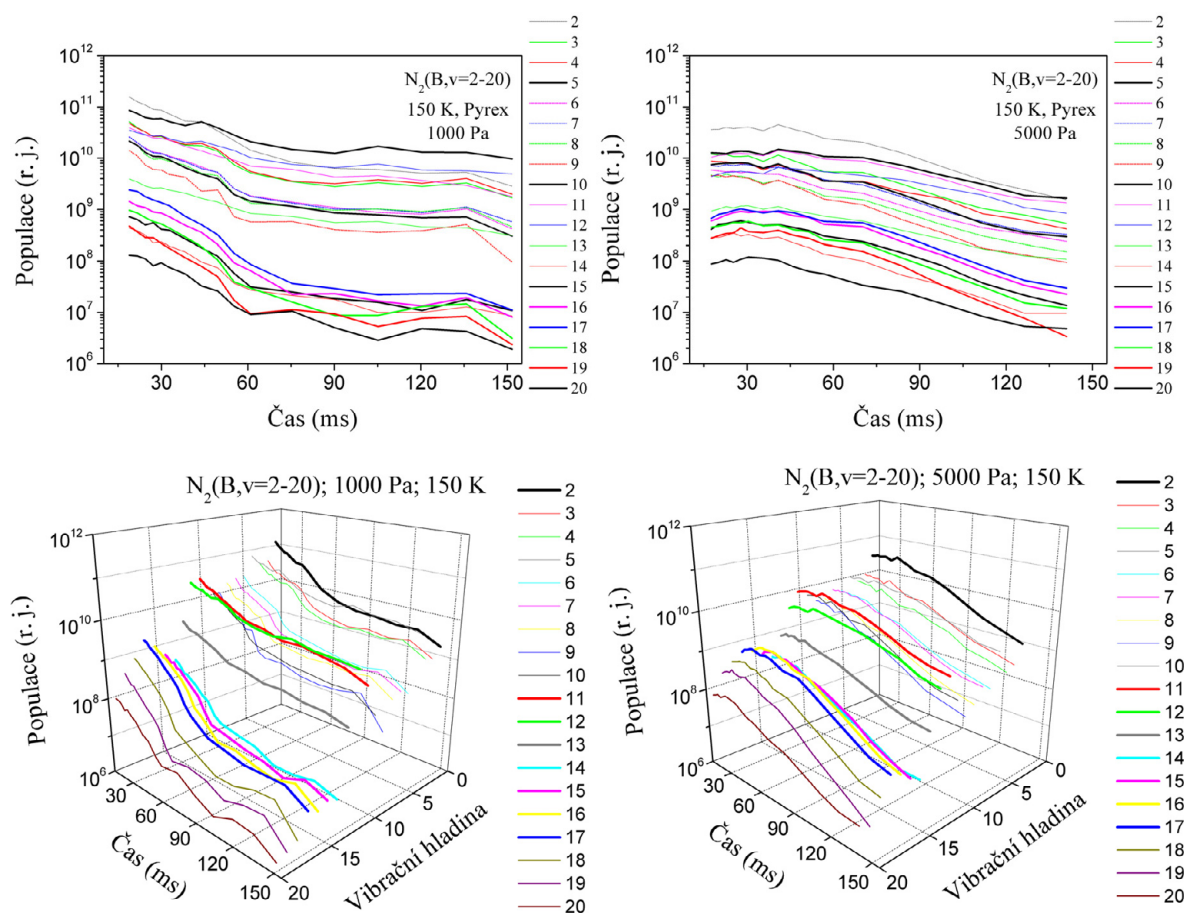
U systému $N_2(C, \nu)$ má nejnižší populaci $N_2(C, \nu = 3)$, téměř v celém rozsahu časů, pro oba tlaky. Rozdíly mezi hodnotami jednotlivých vibračních populací, za obou tlaků jsou v celém rozsahu časů dohasínání konstantní. Odlišný průběh populace má vibrační hladina $\nu = 4$, která má téměř konstantní průběh (respektive nepatrně klesající) v čase za obou tlaků, ostatní 3 hladiny vykazují obdobnou závislost jako $\nu = 0$ při 1 000 i 5 000 Pa. Při 1 000 Pa, je pokles

relativní populace $N_2(C, v = 0)$ od necelých 10^7 k hodnotám o 1 řád nižším, u tlaku 5 000 Pa je patrné maximum (v PA oblasti) kolem 40 ms kdy populace $N_2(C, v = 0)$ dosahuje 10^7 a na konci měřeného času dohasínání méně než 10^6 relativních jednotek. Hladina $v = 4$ vykazuje odlišnost z důvodu, že v pozdních časech je populována pomocí tříčásticové rekombinaci [101] na rozdíl od nižších hladin, a proto je klesání její populace potlačeno, jak již bylo zmíněno.



Obr. 24: Průběh vibračních populací v čase v Pyrexovém skle za snížené teploty při tlaku 1 000 a 5 000 Pa (levé grafy pro 1 000 Pa a pravé pro 5 000 Pa): $N_2(B, v = 2, 11, 17)$ nahoře; uprostřed $N_2(C, v = 0$ až 4) a dole $N_2^+(B, v = 0$ až 6).

Rozdíly hodnot jednotlivých vibračních populací $N_2^+(B, \nu)$ jsou zhruba až 1 řád, při obou tlacích. Všechny hladiny vykazují prakticky stejné chování jako $N_2^+(B, \nu = 0)$, až na velikost populace. Výjimkou je populace pro hladinu $\nu = 6$, která má mírně odlišnou tendenci. Populace jednotlivých vibračních hladin systému $N_2^+(B, \nu)$ za tlaku 1 000 Pa mají zprvu klesající charakter do 60 ms a následný mírný růst ke 135 ms, poté je prudký pokles. Při tlaku 5 000 Pa je závislost logaritmu populací v čase zhruba mírně exponenciálně klesající. Populace $N_2^+(B, \nu = 0)$ se pohybují s časem od více než 10^7 k necelým 10^5 relativních jednotek, v obou tlacích.



Obr. 25: Průběh vibračních populací $N_2(B, \nu = 2$ až $20)$ v čase v Pyrexovém skle, při tlaku 1 000 (vlevo) a 5 000 Pa (vpravo) za snížené teploty nahoře ve 2D (pro lepší odečet hodnot populací) a dole ve 3D (kde jsou více rozlišitelné vibrační hladiny).

Pro úplnost jsou zde zobrazeny všechny sledované hladiny systému $N_2(B, \nu)$, tedy nejen hladiny 2, 11 a 17 dominantní pro různé procesy. Populace vyšších vibračních hladin systému $N_2(B, \nu)$ mají prakticky stejný průběh jako výše zmíněné 3 hladiny. Rozdíly v hodnotách populací pro jednotlivé vibrační hladiny dosahují i více než 3 řádů.

Podobně jako v případě laboratorní teploty se i zde průběhy jednotlivých populací (při 1 000 Pa) se rozdělují na 2 skupiny. První skupina je pro $\nu = 2$ až 12 (kdy logaritmus populace mírně exponenciálně klesá) a druhá skupina pro $\nu = 14$ až 20 (má spíše lineární klesání do 60 ms a následně víceméně konstantní průběh populace v čase). Zvláštní průběh má 13-tá hladina, kdy plynule přechází z první skupiny do druhé. I v případě snížené teploty platí, že stavy $N_2(B, \nu > 13)$ podléhají predisociaci, která snižuje jejich koncentrace. Z tohoto důvodu se populace vyšších vibračních hladin více snižují s časem ve srovnání s populacemi nižších vibračních hladin.

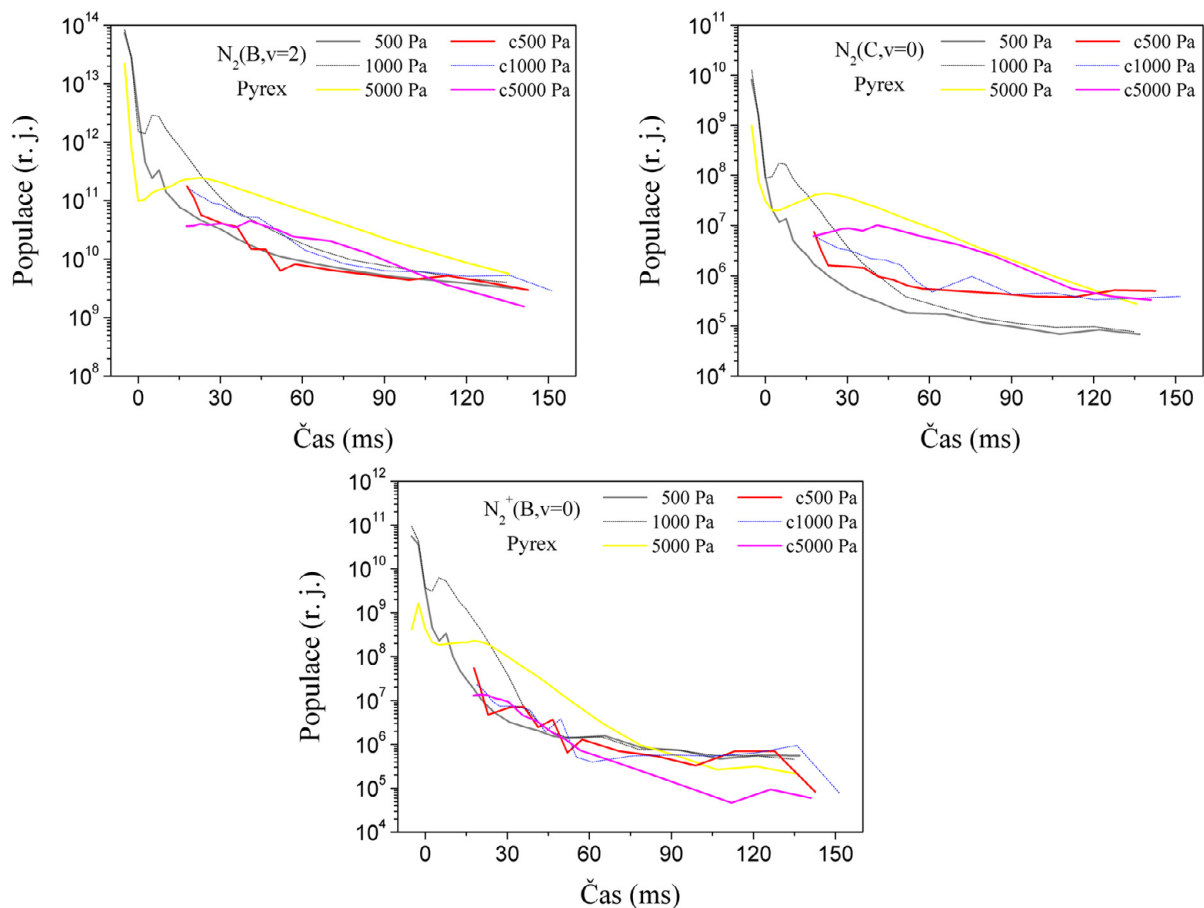
Za tlaku 5 000 Pa jsou zde sotva patrné takovéto skupiny (mají prakticky stejný průběh ale jsou posunuty v hodnotách populací). Na rozdíl od 1 000 Pa, kdy se skupiny od sebe více vzdalují s časem dohasínání, se zde skupiny naopak k sobě přibližují s časem. V tomto případě 13-tá hladina přechází z druhé skupiny do první (tedy ze skupiny s nižší populací do skupiny s vyšší populací) a 14-tá hladina naopak z první do druhé.

4.2.6 Srovnání populací $N_2(B, \nu = 2)$, $N_2(C, \nu = 0)$ a $N_2^+(B, \nu = 0)$ při dvou různých teplotách

Dále byly srovnány výsledky při dvou teplotách viz obr. 26. Pro stav $N_2(B, \nu = 2)$ je rozdíl v naměřených hodnotách populací za různých teplot minimální pro nízké tlaky, zejména pro 500 a 1 000 Pa jsou evoluce prakticky shodné. Za vysokého tlaku (5 000 Pa) dochází k rozdílu mezi křivkami evolucí, kdy hodnoty za laboratorní teploty jsou vyšší než za snížené teploty.

U stavu $N_2(C, \nu = 0)$ je situace víceméně opačná, kdy za vyššího tlaku výsledky za obou teplot vykazují větší shodnost a prakticky jsou populace stejné od 75 ms k pozdějším časům dohasínání. Hodnoty populací pro 1 000 Pa se liší už výrazněji a největší rozdíly jsou při tlaku 500 Pa. Vyšší hodnoty vykazují populace za snížené teploty (u nízkých tlaků) a to v oblasti pozdějších časů dohasínání, při tlaku 5 000 Pa je tomu naopak. V brzké oblasti dohasínání jsou populace za laboratorní teploty větší než za snížené (mimo data pro 500 Pa, která jsou větší za snížené teploty v celém rozsahu).

Pro stav $N_2^+(B, \nu = 0)$ je situace obdobná $N_2(B, \nu = 2)$ stavu, kdy hodnoty při 500 Pa jsou prakticky shodné v celém rozsahu a při 1 000 Pa pro časy od 30 ms (kromě oblasti 50 až 75 ms). Pro 5 000 Pa je už dobře pozorovatelný rozdíl mezi hodnotami, kdy vyšší hodnoty populací jsou pro křivky za laboratorní teploty oproti hodnotám za snížené teploty.



Obr. 26: Průběhy populací pro stavy $N_2(B, v = 2)$ vlevo nahoře; $N_2(C, v = 0)$ vpravo nahoře; $N_2^+(B, v = 0)$ dole. Křivky označené jen hodnotou tlaku jsou naměřené za laboratorní teploty a křivky značené s „c“ jsou za nižší teploty.

4.2.7 Celkový přehled podmínek jednotlivých měření

Tab. 16.: Za laboratorní teploty (300 K)

p [Pa]	500	1 000	1 500	2 000	3 000	4 000	5 000
Q [scm]	122	244	366	488	730	974	1 200
U [kV]	1,0	1,6	1,6	1,3	1,0	1,4	1,2
I [mA]	290	160	180	210	280	220	240
P [W]	290	262	293	280	289	301	299

Plyn 5.0 N_2 , rychlost proudění $4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, materiál Pyrex.

Tab. 17.: Za snížené teploty (150 K)

p [Pa]	500	1 000	1 500	2 000	3 000	4 000	5 000
Q [sccm]	122	244	366	488	730	974	1 200
U [kV]	2,0	1,8	1,6	1,4	1,4	1,3	1,2
I [mA]	150	160	180	210	210	220	240
P [W]	301	287	287	304	291	294	291

Plyn 5.0 N₂, rychlost proudění 4 m·s⁻¹, materiál Pyrex.

Originální spektra při laboratorní teplotě byly použity z diplomové práce Marie Žákové (rozené Valentové) [102], ostatní měření intenzit (za snížené teploty) a veškeré výpočty populací a jejich zpracování byly provedeny již mnou.

4.3 Vliv výbojového proudu na vývoj populací (v Pyrexu a křemenu)

Pomocí OES byla snímána spektra v intervalu vlnových délek od 320 do 780 nm za použití mřížky 300 vrypů/mm a šířky vstupní štěrby 10 μm. Použitým plynem byl dusík 6.0, který byl čištěn jen přes zařízení Oxiclear (dočištění přes vymrazovačky neprobíhalo). Spektra byla měřena v oblasti aktivního výboje a také pro několik vzdáleností od aktivního výboje (0 až 61 cm), kdy vzdálenost na základě rychlosti proudění plynu odpovídá času dohasínání plazmatu 0 až 50 ms.

Jednotlivé populace byly měřeny v Pyrexové a křemenné trubici za tlaku 1 000 Pa průtok plynu byl 800 sccm při pokojové teplotě stěny a pro několik hodnot výbojového proudu (50, 60, 70, 90, 110, 130, 150, 200 mA v případě Pyrexu i pro 45 mA) a napětí se pohybovalo v oblasti 1,2 – 1,6 kV. Výkon s proudem rostl od 71 do 267 W v Pyrexu a v křemenu od 74 do 287 W.

V případě měření v Pyrexu v oblasti aktivního výboje za 130, 150 a 200 mA nebyly některé populace vyhodnoceny, zde byla intenzita záření příliš vysoká a ani zkrácením integrační doby nešlo zamezit saturaci. Proto bylo přistoupeno ke snížení vstupní štěrby, ale to také nebylo v konečném důsledku ideální. Štěrbina musela být totiž snížena z 10 μm až na hodnotu 0 μm (teoreticky by nemělo být nic naměřeno při takovéto šířce štěrby) nicméně až při této hodnotě mohlo být zaznamenáno celé spektrum s relativně vhodným integračním časem. Intenzita pro 10 μm byla následně spočtena ze dvou stejných měření ale s různě širokou štěrbinou a různými integračními časy, odkud se získal koeficient

$K = (I_{10} / t_{10}) / (I_0 / t_0)$, kde I_{10} a I_0 jsou intenzity při 10 a 0 μm a t_{10} s t_0 jsou integrační časy při 10 a 0 μm . Koeficient K udává kolikrát je nižší intenzita při šterbině 0 μm . Intenzita jiného měření při nulové šterbině násobená tímto koeficientem pak udává intenzitu při 10 μm za stejného času. Nicméně při tomto postupu intenzity „vyskočily“ o více než 3 řády nahoru (tedy k nesprávným hodnotám), proto zde nejsou celé evoluce populací naměřených při 130, 150 a 200 mA, ale jen část ve srovnání se 110, 90, 70, 60, 50 a 45 mA.

4.3.1 Průběhy populací $N_2(\text{B}, \nu = 2)$, $N_2(\text{C}, \nu = 0)$ a $N_2^+(\text{B}, \nu = 0)$ v Pyrexovém a křemenném skle

Veškeré průběhy populací mají globálně klesající charakter s lokální růstovou částí odpovídající oblasti začátku „pink-afterglow“ a to u všech proudů (výkonů). Charakteristiky na obr. 27 vykazují prvotní prudký pokles populace (v aktivním a brzkém dohasínání max. do 15 ms), následně růst v oblasti pink-afterglow (kdy čas maxima je závislý na proudu) a poté pokles populace v pozdějším dohasínání.

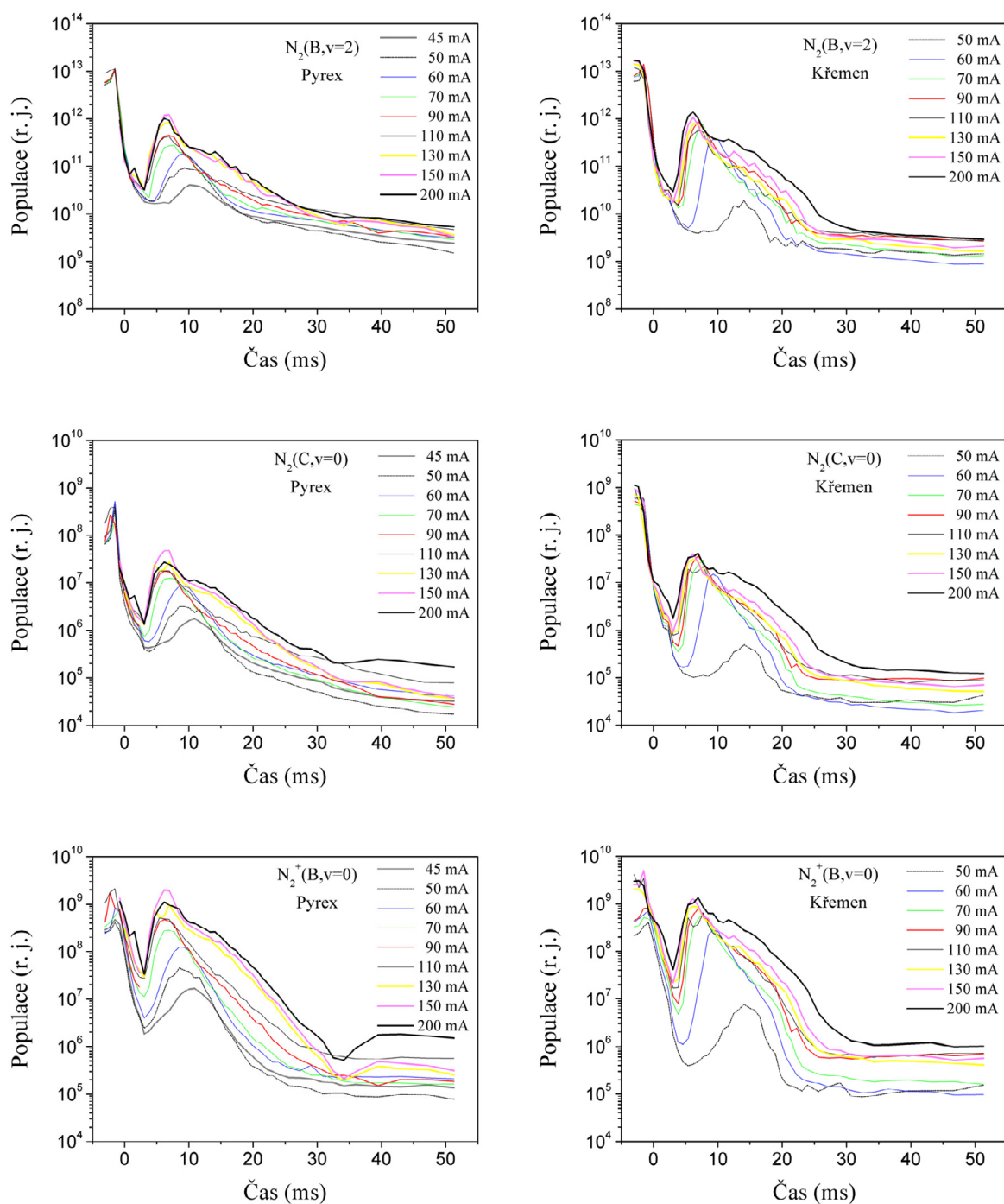
Populace stavu $N_2(\text{B}, \nu = 2)$ je zhruba o 4,5 řádu vyšší než populace stavu $N_2(\text{C}, \nu = 0)$, který je řádově téměř shodný s prvním negativním systémem $N_2^+(\text{B}, \nu = 0)$. Rozsah populace $N_2(\text{B}, \nu = 2)$ je v intervalu 10^9 až zhruba 10^{13} , $N_2(\text{B}, \nu = 2)$ je v rozmezí 10^4 až 10^9 a $N_2^+(\text{B}, \nu = 0)$ v intervalu 10^5 do 10^{10} .

V aktivním výboji průběhy $N_2(\text{B}, \nu = 2)$ a $N_2(\text{C}, \nu = 0)$ pro různé proudy vykazují přibližně stejné hodnoty (proto se křivky v grafech překrývají). Situace je odlišná u systému $N_2^+(\text{B}, \nu = 0)$, kdy jsou rozdíly v hodnotách populací za různých proudů v celém rozsahu, a to včetně aktivní a brzké oblasti dohasínání.

V oblasti maxima PA dochází k posunu maxima populace a to ve dvou směrech, s proudem se mění hodnota maxima ale i doba, ve které k maximu dochází. Tyto posuny maxima jsou detailněji rozepsány v následující podkapitole.

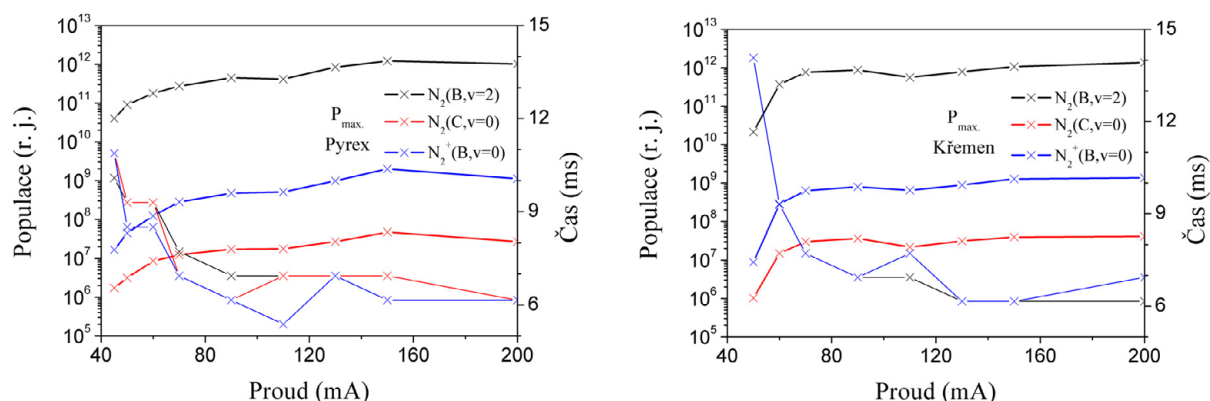
Následné dohasínání v pozdějších časech (od maxima v PA) má z hlediska exponenciální osy klesající tendenci složenou ze dvou částí: výraznější pokles (do cca 30 ms v závislosti na systému a podmínkách) a následný velmi malý pokles, který je až téměř nulový. Tyto dva poklesy téměř splývají u stavů $N_2(\text{B}, \nu = 2)$ a $N_2(\text{C}, \nu = 0)$ v Pyrexovém skle, ale naopak v křemenném skle jsou rozdílné, proto jsou dobře patrné. V případě $N_2^+(\text{B}, \nu = 0)$ jsou obě části poklesu v obou materiálech velmi výrazné, v křemenném skle má druhá část dokonce konstantní charakter, a tak se jeví populace nezávislá na čase dohasínání.

Z hlediska závislosti populací na proudu, jsou nejmenší rozdíly populací pro $N_2(B, \nu = 2)$, dále pro $N_2(C, \nu = 0)$ a největší rozdíly populací na proudu vykazuje $N_2^+(B, \nu = 0)$.



Obr. 27: Průběh populace v čase pro stavy: $N_2(B, \nu = 2)$ nahoře; $N_2(C, \nu = 0)$ uprostřed a $N_2^+(B, \nu = 0)$ dole, vlevo jsou grafy pro Pyrexové sklo a vpravo pro křemenné.

4.3.2 Průběh maxima populací $N_2(B, \nu = 2)$, $N_2(C, \nu = 0)$ a $N_2^+(B, \nu = 0)$ v PA oblasti na proudu v Pyrexovém i křemenném skle



Obr. 28: Závislost maxima populací v oblasti pink-afterglow na proudu (tučné křivky) společně s příslušnými časy dohasínání, ve kterých stavy dosahují maxima (tenké křivky), graf vlevo je pro Pyrexové sklo a vpravo pro křemenné.

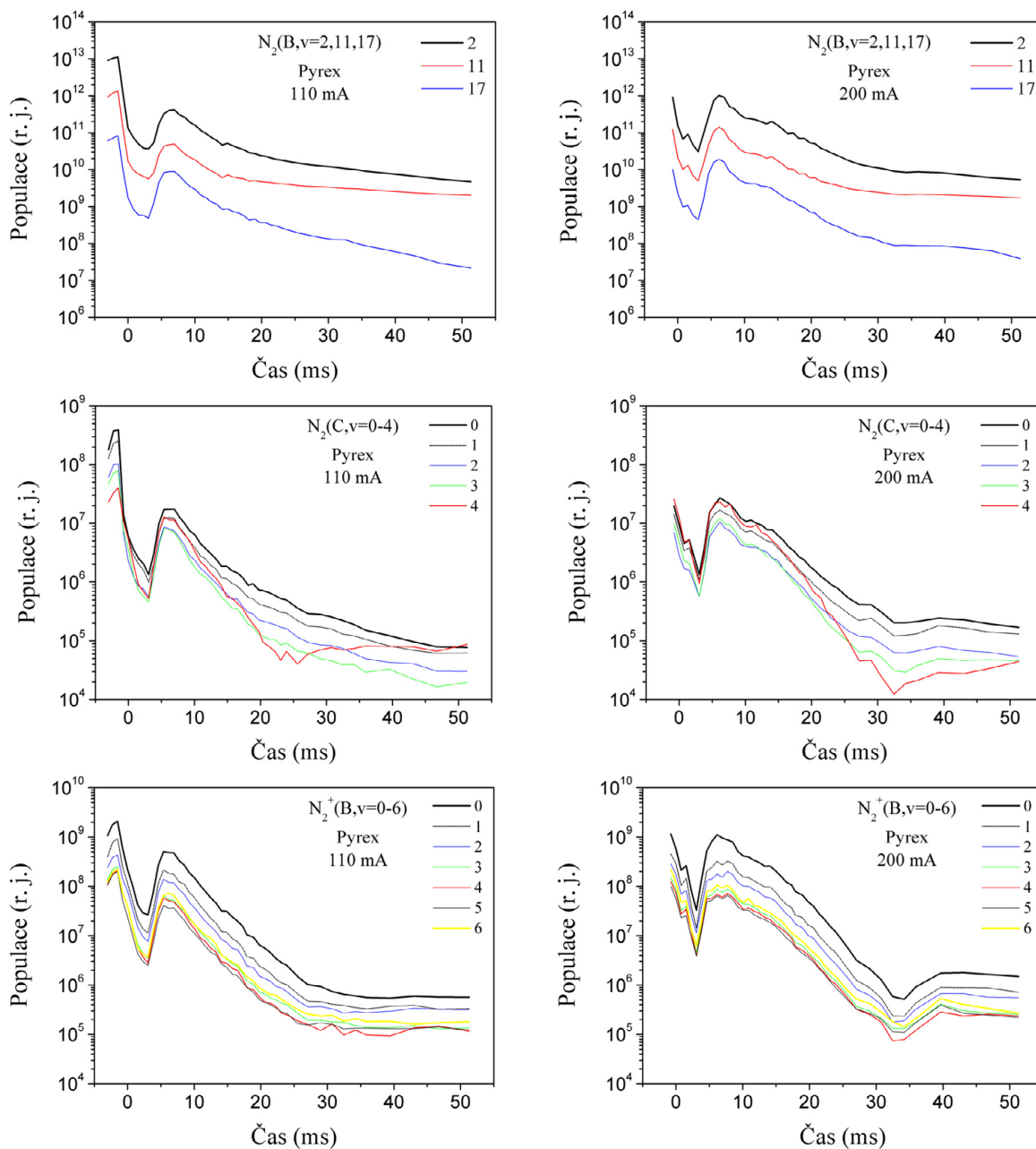
Detailnější pohled na průběh maxim populací stavů: $N_2(B, \nu = 2)$; $N_2(C, \nu = 0)$ a $N_2^+(B, \nu = 0)$ ukazuje, že všechny systémy v Pyrexovém skle vykazují růst maxima s rostoucím proudem prakticky v celém rozsahu proudu, kdy tyto křivky vykazují téměř stejný charakter až na velikost populace. Maximum populace $N_2(B, \nu = 2)$ se posouvá zhruba od 10^{10} k 10^{12} , $N_2(C, \nu = 0)$ od více než 10^6 k necelým 10^8 a $N_2^+(B, \nu = 0)$ cca od 10^7 k 10^9 relativním jednotkám.

Oproti Pyrexovému sklu je v křemenném sklu při nízkých proudech (50, 60 a 70 mA) prudký růst maxim logaritmu populací a při větších proudech je růst velmi pozvolný až téměř nulový. Tento prudký růst je více než o 1,5 řádu pro všechny stavy. Celkový růst maxim populací je stejný jako v Pyrexu. Tento horizontální posun maxima je intenzivnější v křemenném skle nežli v Pyrexovém (nejvýraznější je pro $N_2^+(B, \nu = 0)$ v křemenném skle).

Druhý posun nastává v časové ose (v intervalu mezi 5 ms a 15 ms), kdy maximum populace se objevuje v kratších časech dohasínání s rostoucím proudem. Pokles času na proudu má zhruba exponenciálně klesající charakter. Tento posun maxima v časové ose je také výraznější pro populace měřené v křemenné trubici než v Pyrexové. V Pyrexu se tento čas pohybuje v intervalu 5 až 11 ms a v křemenu 6 až 14 ms. V křemenném skle jsou časy pro všechny částice zhruba stejné až na 2 hodnoty, proto se také křivky značně překrývají, kdy pro $N_2(C, \nu = 0)$ jsou naprosto stejné časy jako pro stav $N_2^+(B, \nu = 0)$; ale v Pyrexovém skle nastávají maxima $N_2(B, \nu = 2)$; $N_2(C, \nu = 0)$ a $N_2^+(B, \nu = 0)$ většinou v mírně odlišných

časech dohasínání, kdy maximum pro stav $N_2(B, \nu = 2)$ je při vyšších časech a, pokud není jeho křivka patrná, splývá s maximy $N_2(C, \nu = 0)$.

4.3.3 Vybrané vibrační hladiny, při 110 a 200 mA v Pyrexovém skle



Obr. 29: Průběh vibračních populací v čase v Pyrexovém skle při proudu 110 a 200 mA (levé grafy pro 110 mA a pravé pro 200 mA): nahoře $N_2(B, \nu = 2, 11, 17)$; uprostřed $N_2(C, \nu = 0$ až 4) a dole $N_2^+(B, \nu = 0$ až 6).

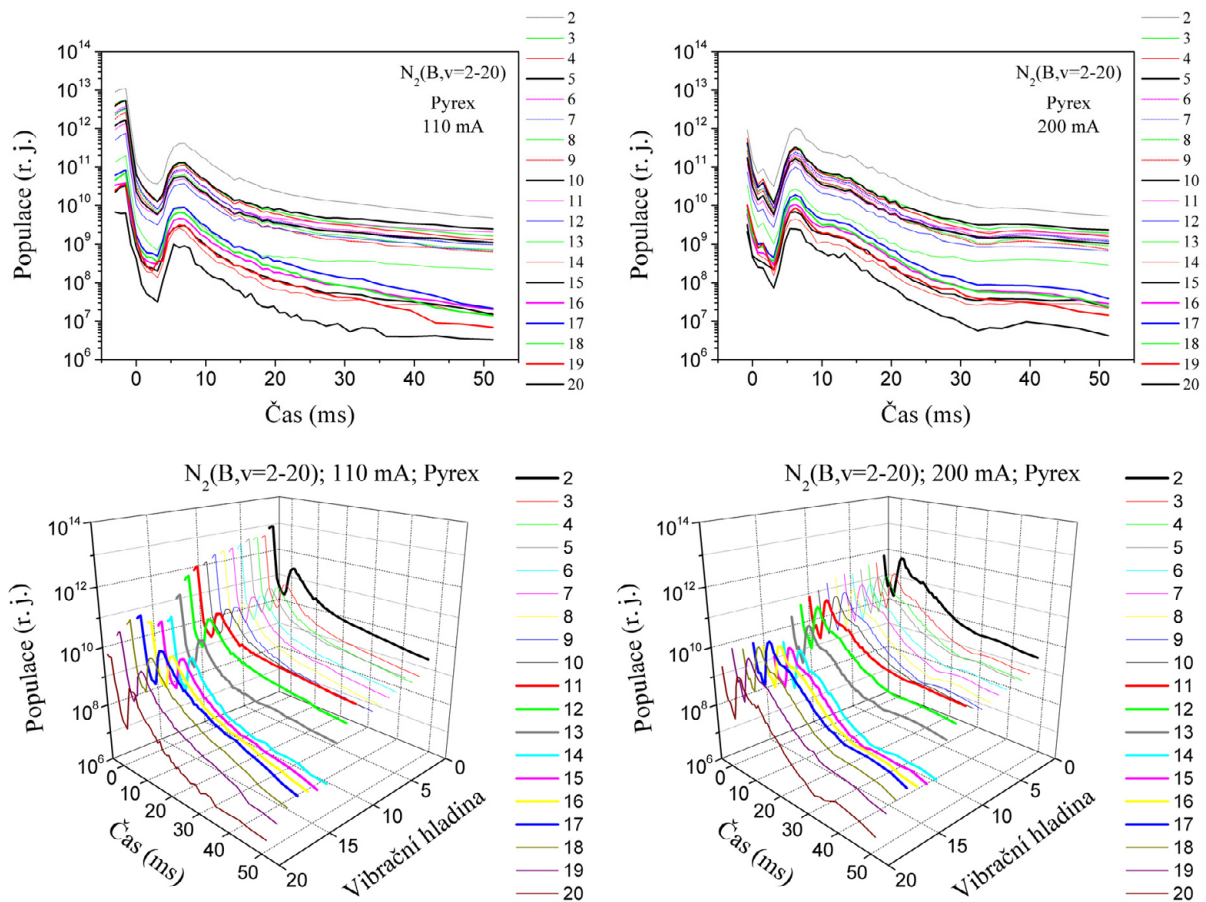
Populace vyšších vibračních hladin stavů $N_2(B, \nu)$; $N_2(C, \nu)$ a $N_2^+(B, \nu)$ mají obdobný průběh jako již výše zmiňované stavy $N_2(B, \nu = 2)$; $N_2(C, \nu = 0)$ a $N_2^+(B, \nu = 0)$, liší se jen velikostí populací. Ve většině případů platí, že velikost populace klesá s rostoucí vibrační hladinou a to ve vše třech stavech.

Vývoje populací $N_2(B, \nu = 17)$ a $N_2(B, \nu = 11)$ mají prakticky stejnou závislost jako $N_2(B, \nu = 2)$, až na velikost populace, která je nižší u $N_2(B, \nu = 11)$ a ještě menší u $N_2(B, \nu = 17)$. Při 110 mA tyto stejné průběhy trvají od aktivního výboje do zhruba 15 ms (při 200 mA cca do 20 ms), kdy nastávají mírné odlišnosti mezi křivkami. Při 110 mA, v pozdějším čase dohasínání se stav $N_2(B, \nu = 11)$ více přibližuje k $N_2(B, \nu = 2)$, tím se rozdíl plynule zmenšuje. To je díky rozdílnému mechanismu vzniku hladiny 11, která v pozdějších časech dohasínání (kde je nižší teplota) převážně vzniká pomocí tříčásticové rekombinace [58] a tak je její pokles populace mírnější než u hladiny 2. Naopak stav $N_2(B, \nu = 17)$ se více vzdaluje (klesá) od $N_2(B, \nu = 2)$, to z důvodu, že v pozdějších časech dohasínání už není dostatek vysoce excitovaných $N_2(X, \nu)$ metastabilů, ze kterých tato částice vzniká a tím je vznik částic $N_2(B, \nu = 17)$ více potlačen [58] než u stavu $N_2(B, \nu = 2)$. V případě 200 mA se zde vyskytují také tyto posuny charakteristik (stejnými směry) ale jsou méně výrazné než za 110 mA.

V případě vývoje populací $N_2(C, \nu = 1$ až 4) zhruba opět platí, že s rostoucím vibračním číslem klesá velikost populace a také podobnost křivek s $N_2(C, \nu = 0)$ pro oba proudy. Mírnou odlišnost vykazuje $N_2(C, \nu = 4)$, kdy v oblasti pozdějšího dohasínání se vyskytuje jisté minimum populace (při 110 mA kolem 25 ms a při 200 mA v oblasti 33 ms). Rozdíly populací jednotlivých hladin od hladiny $N_2(C, \nu = 0)$ v aktivním výboji (pro 110 mA) dosahují až 1 řádu, dále v oblasti brzkého dohasínání až maxima PA jsou menší; poté se rozdíl populací opět zvyšuje (plynule s rostoucím časem). V pozdějším dohasínání (po maximu PA) má populace (z hlediska logaritmické osy) mírnou exponenciálně klesající tendenci při 110 mA, ale při 200 mA je oblast složena ze dvou částí: významné zhruba lineární klesání do 33 ms a poté spíše konstantní oblast (u nižších hladin) nebo případně i mírně rostoucí (u vyšších hladin). Jak již bylo zmíněno stav $N_2(C, \nu = 4)$ je v pozdním čase dohasínání populován třítělesovou srážkovou rekombinací $N(D)$ a $N(S)$ atomů s N_2 molekulou, což se v tomto případě projevilo dokonce i růstem populace tohoto stavu s časem dohasínání.

U stavů $N_2^+(B, \nu = 1$ až 6) rozdíly populací jednotlivých vibračních hladin od hladiny $N_2^+(B, \nu = 0)$ jsou prakticky konstantní v celém rozsahu času (tedy od aktivní části až po

pozdní dohasínání). V pozdějším čase dohasínání (po PA oblasti) se i zde vyskytují dvě části poklesu (z hlediska logaritmu populace) při 110 mA: lineární pokles od maxima v PA oblasti až k cca 28 ms a následná konstantní část až k času dohasínání 51 ms. V případě 200 mA jsou tyto obě části odlišné, významnější pokles k 33 ms, kde se evoluce populace dostává do druhého minima, dále z minima roste až do 40 ms a poté je v celku konstantní část do konce měřeného dohasínání 51 ms.



Obr. 30: Průběh vibračních populací $N_2(B, v = 2$ až $20)$ v čase v Pyrexovém skle, při proudu 110 (vlevo) a 200 mA (vpravo) nahoře ve 2D (pro lepší odečet hodnot populací) a dole ve 3D (kde jsou více rozlišitelné vibrační hladiny).

Pro úplnost vibračních hladin systému $N_2(B, v)$ jsou zde zobrazeny všechny sledované hladiny, tedy nejen hladiny 2, 11 a 17 dominantní pro různé procesy. Populace vyšších vibračních hladin systému $N_2(B, v)$ mají prakticky stejný průběh jako již výše zmiňované stavy $N_2(B, v = 2, 11, 17)$, kromě velikosti populace. Až na výjimky také platí, že velikost populace klesá s rostoucí vibrační hladinou. Rozdíly v populacích $N_2(B, v = 3 - 20)$ od $N_2(B, v = 2)$ dosahují až 3 řádů a to v celém rozsahu dohasínajících časů. Populace jednotlivých vibračních hladin se „shlukují“ do dvou významnějších skupin $N_2(B, v = 3 - 12)$

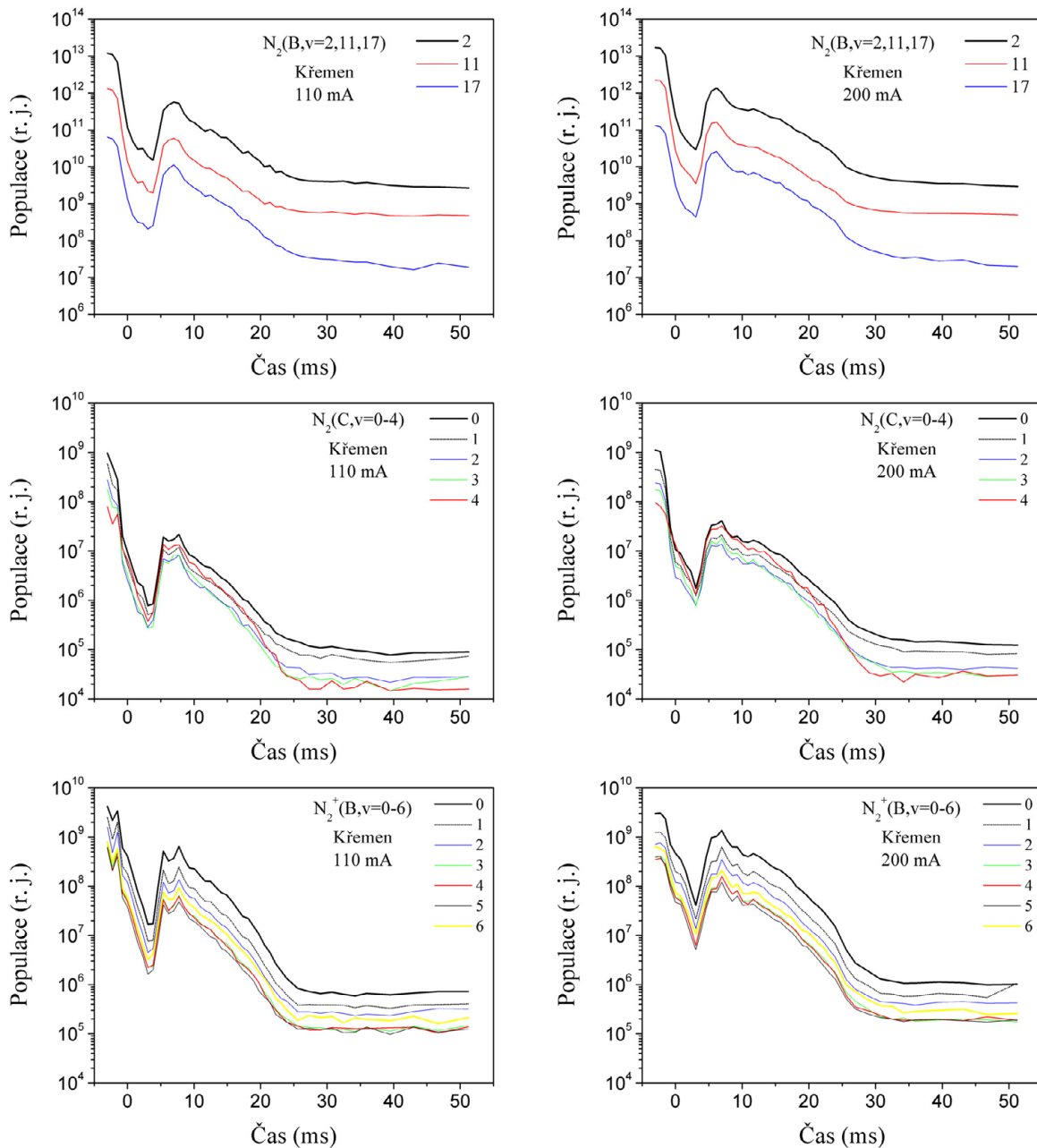
a $N_2(B, \nu = 14 - 19)$, přičemž vůči sobě se s časem vzdalují. Od maxima PA, při 110 mA (z hlediska logaritmu populace) první skupina $N_2(B, \nu = 3 - 12)$ mírně exponenciálně klesá a druhá $N_2(B, \nu = 14 - 19)$ se spíše přibližuje k lineárnímu klesání, tím se skupiny v pozdějším čase vzdalují (rozdíl středů těchto skupin se zvyšuje z cca 1 řádu na 2 řády). V případě 200 mA se zde toto vzdalování skupin také vyskytuje, ale průběhy skupin jsou mírně odlišné, první skupina $N_2(B, \nu = 3 - 12)$ má prudší klesání (do zhruba 30 ms) a následně konstantní závislost, naopak druhá skupina po prudším klesání má další klesání již mírnější. Jak již bylo řečeno, toto vzdalování dvou skupin je způsobeno tím, že stavy $N_2(B, \nu > 13)$ podléhají predisociaci, která snižuje jejich koncentraci. Z tohoto důvodu se populace vyšších vibračních hladin více snižují s časem ve srovnání s populacemi nižších vibračních hladin.

Odlišné chování má populace vibrační hladiny $\nu = 12$, která se po 20 ms posouvá z druhé skupiny k první skupině. Hladina $\nu = 2$ má významně vyšší populaci než skupina $N_2(B, \nu = 3 - 12)$ a hladina $\nu = 20$ naopak významně nižší než druhá skupina $N_2(B, \nu = 14 - 19)$.

4.3.4 Vybrané vibrační hladiny při 110 a 200 mA v křemenném skle

Na obr. 31 mají populace vyšších vibračních hladin stavů: $N_2(B, \nu)$; $N_2(C, \nu)$ a $N_2^+(B, \nu)$ obdobnou evoluci v čase jako již dříve zmiňované stavy $N_2(B, \nu = 2)$; $N_2(C, \nu = 0)$ a $N_2^+(B, \nu = 0)$, až na velikosti populací. Stejně jako v Pyrexovém skle, u většiny případů platí, že velikost populace klesá s rostoucí vibrační hladinou.

Evoluce populací $N_2(B, \nu = 17)$ a $N_2(B, \nu = 11)$ mají prakticky stejný charakter jako $N_2(B, \nu = 2)$, tedy až na hodnoty populací, které jsou nižší pro $N_2(B, \nu = 11)$ a ještě výrazněji nižší pro $N_2(B, \nu = 17)$. Při 110 mA tyto stejné charakteristiky trvají od aktivního výboje do časů zhruba 20 ms (při 200 mA cca do 25 ms), kdy se začínají vyskytovat nevýrazné odlišnosti mezi křivkami. Stav $N_2(B, \nu = 17)$ za obou proudů, v pozdějším čase dohasínání, více klesá od $N_2(B, \nu = 2)$, a rozdíly populací dosahují větších rozdílů. Naopak stav $N_2(B, \nu = 11)$ se zhruba „drží“ konstantního rozdílu v celém rozsahu dohasínajícího času. To ukazuje, že v křemenu je oproti Pyrexu potlačen efekt mírnějšího klesání populace $N_2(B, \nu = 11)$ vůči $N_2(B, \nu = 2)$, a tím je i populování trojčásticovou rekombinací méně intenzivní než v Pyrexu.

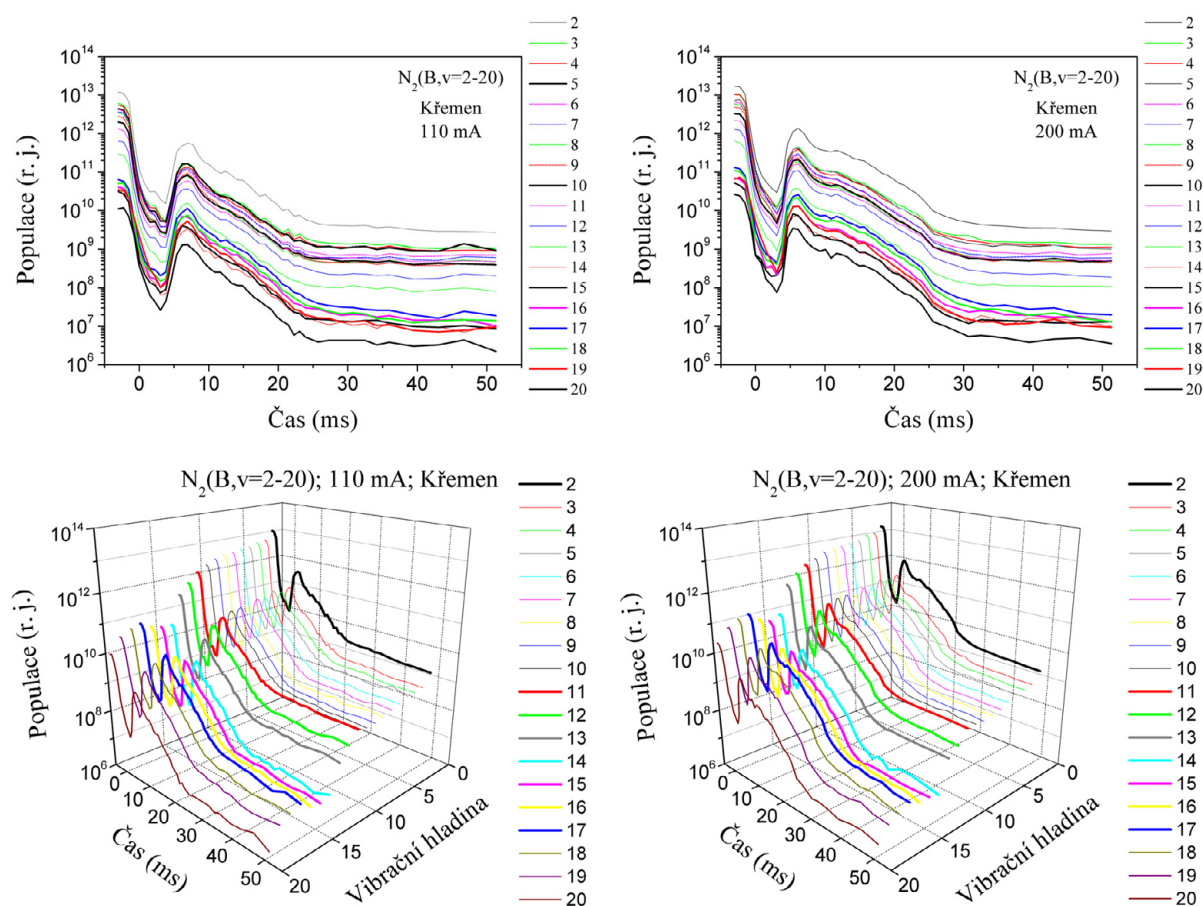


Obr. 31: Průběh vibračních populací v čase v křemenném skle, při proudu 110 a 200 mA (levé grafy pro 110 mA a pravé pro 200 mA): nahoře $N_2(B, v = 2, 11, 17)$; uprostřed $N_2(C, v = 0$ až $4)$ a dole $N_2^+(B, v = 0$ až $6)$.

U systému $N_2(C, v = 1 - 4)$ rozdíly populací jednotlivých hladin od hladiny $N_2(C, v = 0)$ v aktivním výboji (pro 110 mA) dosahují až 1 řádu, dále v oblasti počátku dohasínání až k pozdějšímu dohasínání cca 20 ms (pro 110 mA, případně 25 ms pro 200 mA) jsou menší než v aktivním výboji; poté rozdíly populací prudce přechází opět k vyšším hodnotám. V čase po maximu PA má populace (z pohledu logaritmické osy) lineární klesání a od zhruba 23 ms

konstantní průběh při proudu 110 mA. Ale při 200 mA je pozorované klesání, kdy následná konstantní část probíhá až od cca 30 ms.

V případě $N_2^+(B, \nu = 1 - 6)$, rozdíly populací jednotlivých vibračních hladin od hladiny $N_2^+(B, \nu = 0)$ se pohybují kolem konstantních hodnot prakticky v celém rozsahu času (tedy od aktivní části až po pozdní dohasínání). Po maximu PA oblasti je zde nepatrné konkávní klesání, při 110 mA, a od cca 25 ms jsou populace konstantní v čase. V případě 200 mA je výraznější konkávní klesání a konstantní průběh populace v čase nastává až po 30 ms.



Obr. 32: Průběh vibračních populací $N_2(B, \nu = 2$ až $20)$ v čase v křemenném skle, při proudu 110 (vlevo) a 200 mA (vpravo) nahoře ve 2D (pro lepší odečet hodnot populací) a dole ve 3D (kde jsou více rozlišitelné vibrační hladiny).

Výsledky populací jednotlivých vibračních hladin, měřených v křemenném skle, vykazují prakticky obdobné výsledky jako v Pyrexovém skle. I zde jsou 2 významné skupiny populací $N_2(B, \nu = 3 - 11)$ a $N_2(B, \nu = 14 - 19)$. Opět vibrační hladina $\nu = 2$ má výraznější hodnoty populací než první skupina a $\nu = 20$ naopak výrazněji menší hodnoty než skupina $N_2(B, \nu = 14 - 19)$ a hladina $\nu = 13$ se „přesouvá“ ze skupiny $N_2(B, \nu = 14 - 19)$ ke skupině

$N_2(B, \nu = 3 - 11)$ v případě 110 mA od cca 20 ms a při proudu 200 mA zhruba od 25 ms. Jistou odlišnost má hladina $\nu = 12$, kdy její profil populace má mírný „odstup“ od „shluku“ hodnot skupiny $N_2(B, \nu = 3 - 11)$.

Při 110 mA, průběh logaritmu populací obou skupin má po maximu PA prudký lineární pokles do cca 25 ms, následně je konstantní závislost u větve $N_2(B, \nu = 3 - 11)$ a mírně klesající závislost u skupiny $N_2(B, \nu = 14 - 19)$. Tyto dvě větve se začínají od sebe vzdalovat až v čase kolem 20 ms. Za proudu 200 mA je prvotní klesání (po maximu v PA oblasti) spíše mírně konkávní až do cca 27 ms, poté nastává konstantní závislost u první skupiny a mírně klesající u druhé. Opět rozdíly hodnot populací obou skupin se zvyšují od 20 ms dohasínání, za obou proudů.

Tyto rozdíly, stejně jako v případě Pyrexového skla, jsou způsobeny rozdílnou kinetikou (kdy u částic s vyššími hodnotami vibračních čísel dochází k predisociaci).

4.3.5 Profily vibračních distribucí v maximu PA, v Pyrexovém a křemenném skle

Hodnoty maximálních populací v pink-afterglow oblasti byly sledovány v závislosti na vibračním čísle (viz obr. 33), a to při různých proudech a v různých materiálech trubice (Pyrex a křemen). Tyto vibrační distribuční funkce (VDF) ukazují, že maxima populací jednotlivých vibračních hladin (všech 3 stavů), až na výjimky, rostou s výbojovým proudem.

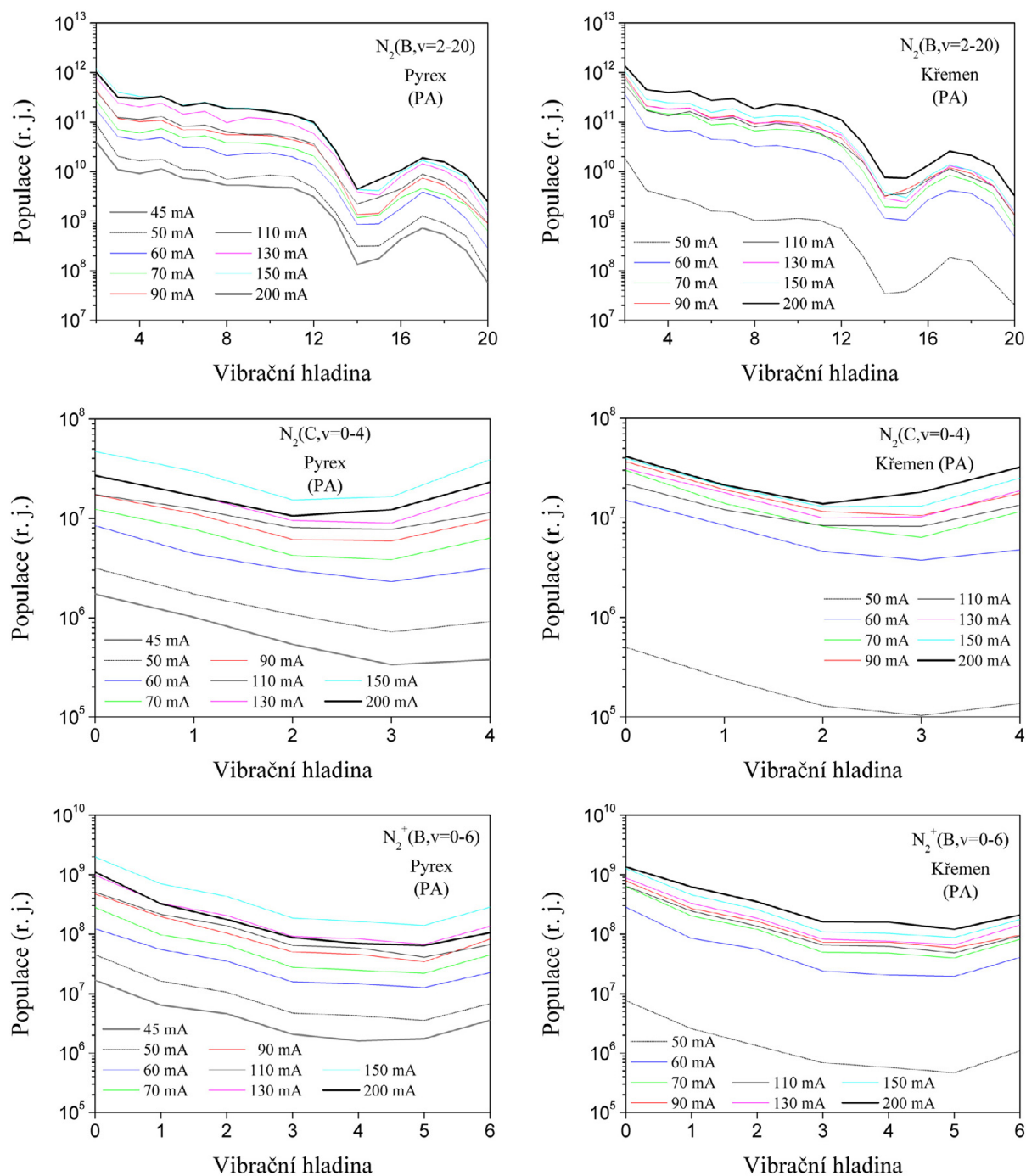
Stav $N_2(B, \nu)$ v Pyrexu i křemenu vykazuje sumárně klesající charakter; plynulé klesání populací je pro hladiny $\nu = 0$ až 12, poté prudký pokles od $\nu = 13$ do 15, dále nastává mírný růst od $\nu = 15$ až 17 a nakonec prudší pokles k vibrační hladině 20. Minimum ve VDF je pro hladinu $\nu = 14$, klesání k této hodnotě a následný nárůst jsou výraznější v Pyrexovém skle než v křemenném. Tento pokles je způsoben faktem, že u hladin $\nu = 13$ až $\nu = 15$ probíhá predisociace, která vede ke snížení jejich koncentrací [58].

Ve stavu $N_2(C, \nu)$ mají VDF mírný pokles hodnot od $\nu = 0$ do $\nu = 3$, poté nasává mírný nárůst k hladině $\nu = 4$, takže minimum populace je při $\nu = 3$. Důvodem vyšších hodnot pro hladinu $\nu = 4$ oproti očekávanému poklesu (mezi $\nu = 0$ a $\nu = 3$) je její populování tříčásticovou srážkovou rekombinací $N(D)$ a $N(S)$ atomů s N_2 molekulou [101].

Obdobnou charakteristiku vykazuje i systém $N_2^+(B, \nu)$, kdy minimum je pro vibrační hladinu $\nu = 5$ v obou materiálech.

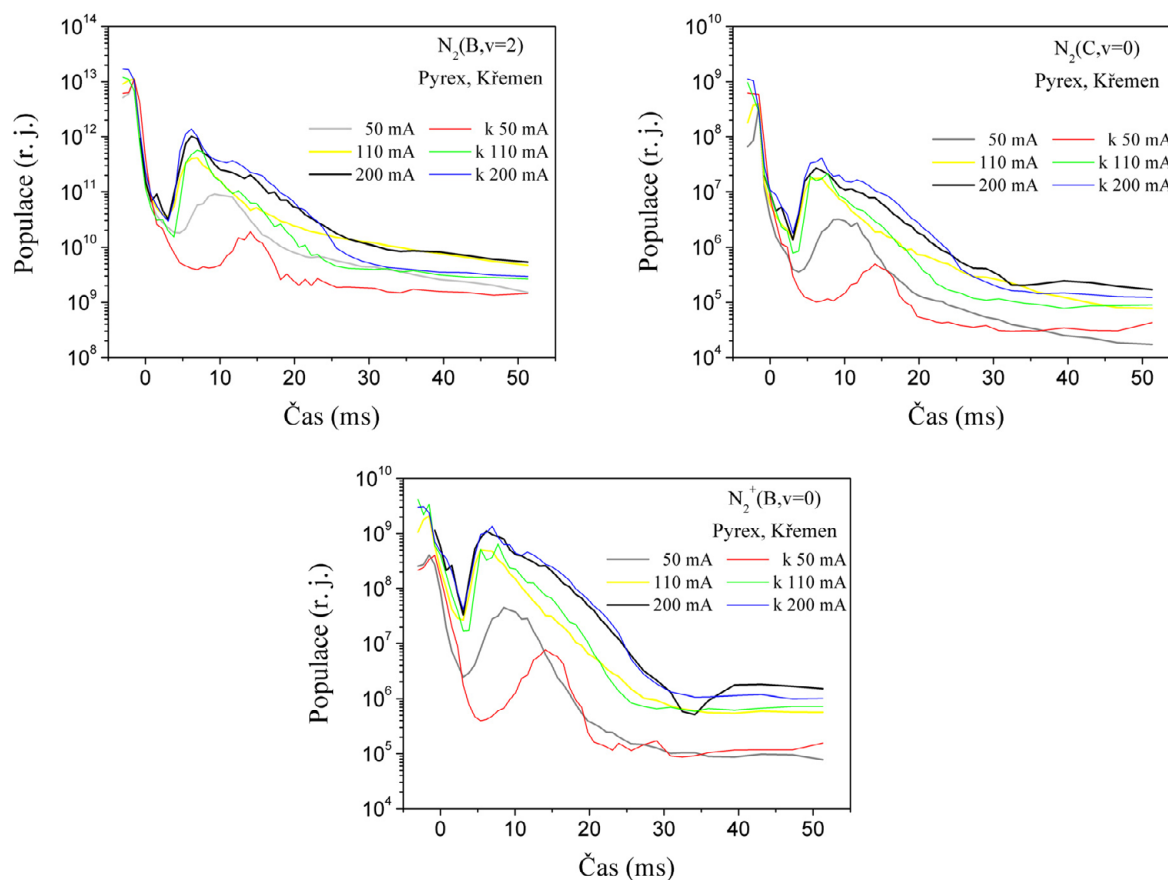
Ve všech 3 stavech u křemenného skla se odlišuje VDF pro 50 mA od VDF ostatních proudů výraznějším poklesem hodnot populací. Zatím co rozdíly v hodnotách populací pro

60 až 200 mA jsou do 1 řádu u všech systémů, tak populace pro 50 mA jsou nižší o více než 1 řád od 60 mA. Obdobná situace je i v případě Pyrexového skla, kdy je nepatrně výraznější pokles u VDF pro 50 mA. Je vidět, že VDF se s proudem dramaticky nemění, jen se posouvají výš (kromě $N_2(C)$, kde je nápadný růst na $v = 4$).



Obr. 33: Průběh jednotlivých vibračních rozdělení v maximu PA: nahoře $N_2(B, v = 2$ až 20), uprostřed $N_2(C, v = 0$ až 4) a dole $N_2^+(B, v = 0$ až 6); vlevo jsou grafy pro Pyrexové sklo a vpravo pro křemenné.

4.3.6 Srovnání populací $N_2(B, \nu = 2)$, $N_2(C, \nu = 0)$ a $N_2^+(B, \nu = 0)$ při dvou různých materiálech trubice



Obr. 34: Průběhy populací pro stavy $N_2(B, \nu = 2)$ vlevo nahoře; $N_2(C, \nu = 0)$ vpravo nahoře a $N_2^+(B, \nu = 0)$ dole. Křivky označené jen hodnotou proudu jsou naměřené v Pyrexovém a křivky značené s „k“ jsou v křemenném skle.

Pro stav $N_2(B, \nu = 2)$ je rozdíl v naměřených hodnotách populací mezi Pyrexovým a křemenným sklem minimální pro vysoké proudy, kdy evoluce jsou prakticky shodné do pozdějších časů dohasínání pro 200 mA do 25 ms, poté se rozdíl populací zvyšuje (až na 1/3 řádu a při 110 mA je „shodnost“ do 20 ms a následný rozdíl jde až k 0,5 řádu). U nízkého proudu 50 mA dochází k výraznějšímu rozdílu mezi křivkami evolucí, již od počátku dohasínání. Při nízkém proudu v křemenném skle nastává výraznější posun maxima v PA oblasti do pozdějšího času a dále posun maxima k menším hodnotám populací než v Pyrexovém skle. V důsledku těchto posunů je rozdíl mezi populacemi velmi proměnlivý, kolem 10 ms (čas maxima PA v Pyrexu) je výrazný a naopak kolem 15 ms (čas maxima PA v křemenu) je téměř nulový.

U stavu $N_2(C, \nu = 0)$ je situace obdobná, kdy za vyšších proudů výsledky pro oba materiály vykazují větší shodnost. Při 200 mA jsou evoluce prakticky shodné v celém rozsahu dohasínajících časů, při 110 mA opět nastává výraznější rozdíl populací od času 20 ms, kdy dosahuje až 0,5 řádu ale v pozdním čase od 40 ms se populace „blíží“ k sobě a tím nastává zase podobnost evolucí. V případě proudu 50 mA nastávají stejné posuny maxima jako u $N_2(B, \nu = 2)$; v pozdějších časech dohasínání (od 20 ms) křivky ale vykazují odlišné průběhy. Zatímco u Pyrexového skla je mírný exponenciální pokles logaritmu populace v křemenném skle je populace s časem víceméně konstantní. Proto jsou rozdíly v hodnotách populací velmi proměnlivé.

Také stav $N_2^+(B, \nu = 0)$ má situaci podobnou jako $N_2(B, \nu = 2)$, kdy při 200 a 110 mA jsou evoluce v obou typech trubic téměř shodné a významné odlišnosti nastávají až od 30 ms do konce dohasínání pro 200 mA; pro 110 mA jsou výraznější rozdíly populací kolem 15 a 25 ms, naopak ke konci dohasínání jsou rozdíly malé. I zde se vyskytují oba posuny maxima mezi Pyrexovým a křemenným sklem při proudu 50 mA a nejvyšší rozdíly v logaritmech populací dosahují kolem 7 ms, situace je ale jiná od 15 ms kdy rozdíly jsou velmi malé a objevuje se zde víceméně shodnost obou evolucí až do konce dohasínání. Nicméně při detailním pohledu od 20 ms jsou vidět mírně rozdílné závislosti populací v čase, kdy v Pyrexovém skle logaritmus populace exponenciálně klesá s časem a v křemenném je populace zhruba konstantní. Tento jev se objevil i u stavu $N_2(C, \nu = 0)$ ale zde rozdíl mezi populacemi se neprojevil tak výrazně.

4.3.7 Celkový přehled podmínek jednotlivých měření

Tab. 18.: Pyrexové sklo

I [mA]	50	60	70	80	100	120	150	200
U [kV]	1,4	1,3	1,3	1,3	1,2	1,2	1,2	1,3
P [W]	71	80	92	105	124	148	187	267

Plyn 6.0 N_2 , rychlost proudění $12 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, teplota stěny 300 K (laboratorní), tlak 1 000 Pa a průtok 800 sccm.

Tab. 19.: Křemenné sklo

I [mA]	50	60	70	90	110	130	150	200
U [kV]	1,5	1,4	1,4	1,4	1,3	1,3	1,4	1,4
P [W]	74	86	99	124	144	173	207	287

Plyn 6.0 N₂, rychlost proudění 12 m·s⁻¹, teplota stěny 300 K (laboratorní), tlak 1 000 Pa a průtok 800 sccm.

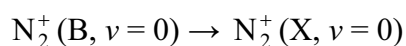
4.4 Rotační teploty

Protože rychlosti fyzikálních i chemických reakcí jsou závislé na teplotě, je celá kinetika ovlivněna teplotou plazmatu. Teplotu plazmatu lze stanovit pomocí OES na předpokladu výskytu Boltzmanovy lokální rovnováhy v systému, kdy rotační populace částic jsou v Boltzmanovém rozdělení, tedy v rozdělení odpovídajícím konkrétní teplotě (rotační teplotě).

Pomocí OES byly měřeny rotační teploty prvního negativního systému, prvního a druhého pozitivního systému dusíku.

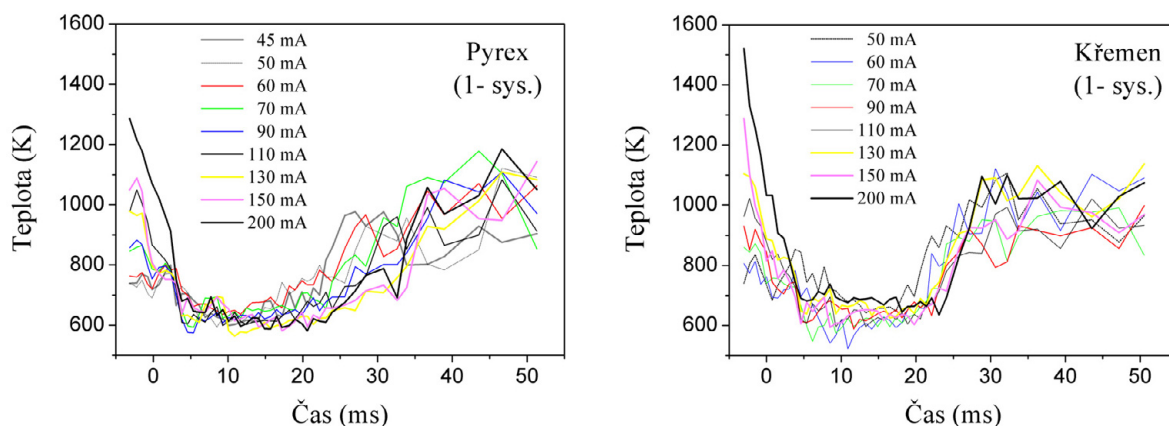
4.4.1 Vliv proudu na vývoj rotační teploty z 1. negativního systému

Optickou emisní spektroskopií byla naměřena spektra (vlnové délky v intervalu od 384 do 392 nm) prvního negativního systému dusíku pásu 0–0, tedy z přechodu



a to, o šířce štěrbin 10 μm, za použití mřížky 3 600 vrypů/mm.

Rotační teplota byla měřena při tlaku 1 000 Pa, za pokojové teploty, při čistotě dusíku 6.0, průtoku 800 sccm a rychlosti proudění 12 m·s⁻¹ (v oblasti trubice) pro dva různé materiály skleněné trubice (Pyrexové a křemenné sklo) a to pro proudy 50, 60, 70, 90, 110, 130, 150, 200 mA, kdy napětí bylo víceméně konstantní a pohybovalo se v rozmezí 1,2 – 1,6 kV. Detailnější hodnoty podmínek všech jednotlivých měření jsou uvedeny v odstavci „*Celkový přehled podmínek jednotlivých měření*“ obsaženém v kapitole „*Vliv výbojového proudu na vývoj populací (v Pyrexu a křemenu)*“. Měření rotační teploty 1. negativního systému totiž probíhala souběžně s měřením populací dusíkových systémů v obou materiálech.

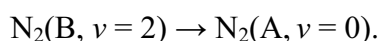


Obr. 35: Závislosti rotační teploty na čase vlevo jsou grafy pro Pyrexové a vpravo pro křemenné sklo pro proudy 50 až 200 mA (u Pyrexu navíc i při 45 mA).

Vývoj rotačních teplot v čase dohasínání lze rozdělit na 3 části a to pro oba materiály skleněných trubic současně. Zleva doprava, tedy ve směru proudu plazmatu, je první částí prudký pokles teplot, který probíhá do zhruba 5 ms. Teploty přitom klesají z hodnot v rozmezí 700 až 1 500 K (v závislosti na elektrickém proudu) až na hodnoty kolem 650 K. Ve většině případů v křemenném skle byly počáteční teploty vyšší než v Pyrexovém při stejných prouděch. Větším proudům odpovídaly i vyšší počáteční teploty. Druhou etapou a to od cca 5 ms do 20 ms je víceméně konstantní profil teplot v čase, kdy teploty se udržují na hodnotách blízkých 650 K. V Pyrexu byl teplotní interval druhé etapy menší a to v rozmezí 600 – 700 K, oproti křemennému sklu kde byl 550 – 750 K. Třetí, a tedy poslední fázi, je nárůst teplot z 650 K na hodnoty kolem 950 K, který probíhá po cca 20 ms dohasínání. Zde se průběhy teplot výrazně liší mezi Pyrexovou a křemennou stěnou. V Pyrexu nastává plynulý a postupný nárůst teplot a to od 20 ms do 50 ms, kdy teploty rostou od 650 K k hodnotám 800 až 1 300 K (pro různé proudy). Kdežto v křemenné trubici je prudký nárůst mezi 20 ms a 30 ms, teploty zde vzrostou zhruba o 200 K a to na hodnoty 800 až 1 200 K. Poté, tedy v časech 30 až 50 ms mají konstantní nebo mírně klesající tendenci a nachází se v intervalu 700 až 1 100 K.

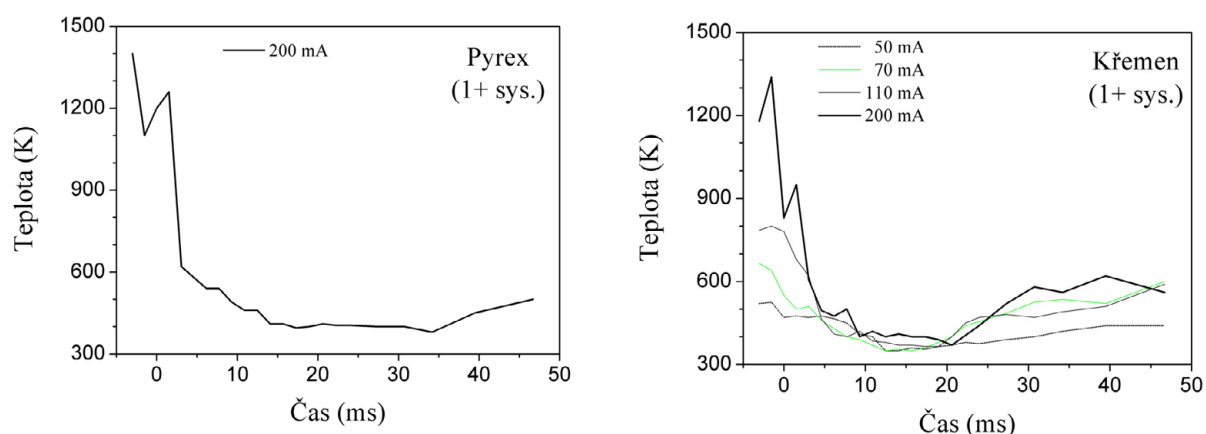
4.4.2 Vliv proudu na vývoj rotační teploty z 1. pozitivního systému

Přímo z naměřených spekter pro určení vibračních populací (tedy pro vlnové délky v intervalu 320 až 780 nm; při mřížce 300 vrypů/mm a o šířce štěrby 10 μm), byly spočteny rotační teploty prvního pozitivního systému dusíku pásu 2–0, tedy přechodu



Podmínky měření rotační teploty jsou proto naprosto shodné s podmínkami měření vibračních populací viz. podkapitola „*Celkový přehled podmínek jednotlivých měření*“ v kapitole „*Vliv elektrického proudu na vývoj populací (v Pyrexu a křemenu)*“.

Jak již bylo zmíněno výpočet této rotační teploty byl realizován RNDr. Milanem Šimkem, Ph.D. na Ústavu fyziky plazmatu, v.v.i. za pomoci jím vytvořeného výpočetního algoritmu (více viz. „*Příklad výpočtu rotační teploty z prvního pozitivního systému*“). Rotační teplota z prvního pozitivního systému je zde uvedena pro srovnání vůči teplotě z prvního negativního a druhého pozitivního systému, které byly důkladněji sledovány, čemuž odpovídá i použití mřížek s vícero vrypy na milimetr.



Obr. 36: Závislost rotační teploty (z prvního pozitivního systému dusíku) na čase v Pyrexovém skle (vlevo) pro proud 200 mA a v křemenném skle (vpravo) pro proudy 50, 70, 110 a 200 mA.

Vývoj rotačních teplot lze též rozdělit na 3 části jako u teplot prvního negativního systému. Opět se zde vyskytuje nejprve prudký pokles teplot, který probíhá do zhruba 10 ms. Teploty přitom klesají z hodnot v rozmezí 500 až 1 400 K (v závislosti na výbojovém proudu) až k hodnotám kolem 400 K. Druhou částí evoluce teploty je víceméně konstantní profil teploty v čase a to od 14 do 35 ms v Pyrexovém skle pro 200 mA (a od 10 do 20 ms v křemenném skle), kdy teploty se udržují na hodnotách blízkých 400 K. Tak jako u prvního negativního systému třetí částí je růst teplot z cca 400 K na hodnoty k 500 K v Pyrexu (a až k hodnotám kolem 600 K v křemenu), který probíhá v pozdním čase dohasínání.

Při pohledu na vliv proudu (v křemenném skle) lze konstatovat, že rotační teplota klesá s klesajícím výbojovým proudem (respektive výkonem).

Srovnání vlivu materiálu ukazuje, že v Pyrexu je „konstantní“ oblast časově delší a zároveň je více posunuta do pozdějších časů, a také, že v křemenu je následný růst teploty více intenzivní než v Pyrexu (tento rozdíl růstů je obdobný prvnímu negativnímu systému).

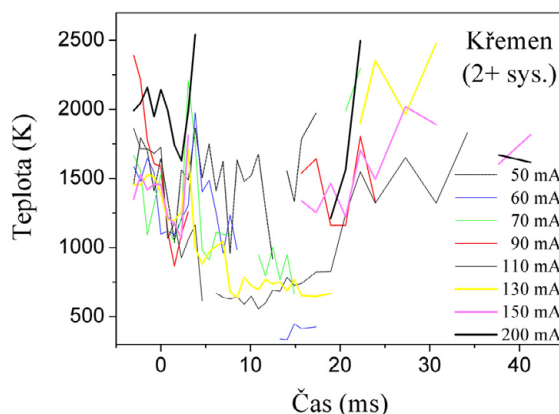
4.4.3 Vliv proudu na vývoj rotační teploty z 2. pozitivního systému

Pomocí OES byla naměřena spektra o intervalu vlnových délek od 359 do 396 nm, kde se nachází pás 0–2 pro 2. pozitivní systém dusíku (375,5 až 380,5 nm) a za šířky štěrbinu 30 μm .

Celkový přehled jednotlivých podmínek měření

<i>Křemenné sklo, tlak 1 000 Pa, průtok plynu 800 sccm o rychlosti 12 m·s⁻¹</i>								
<i>I [mA]</i>	50	60	70	90	110	130	150	200
<i>U [kV]</i>	1,5	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
<i>P [W]</i>	74	86	97	122	149	179	207	278

Měření rotační teploty 2. pozitivního systému dusíku neprobíhalo souběžně s měřením populací dusíkových systémů (narozdíl od rotační teploty 1. negativního systému), a proto jsou mezi jednotlivými podmínkami obou měření mírné odlišnosti a to i přesto, že byla snaha udržet podmínky co nejvíce konstantní. Rozdíly ve výkonech obou měření jsou při nejvyšším výkonu jsou 9 W a směrem k nižším výkonům víceméně klesají pod hodnotu 1 W.



Obr. 37: Závislost rotační teploty (z druhého pozitivního systému dusíku) na čase v křemenném skle pro proudy 50 až 200 mA.

Vývoj rotačních teplot (z druhého pozitivního systému) pro různé proudy místy vykazovaly záporné hodnoty teplot a také vysoké nepřesnosti (70 % a více), takové hodnoty nebyly do vyhodnocení zařazeny. Z tohoto důvodu nejsou evoluce teplot (tedy křivky) celé ale místy mají vynechané body a to převážně v pozdějších časech dohasínání.

Z uvedených hodnot nelze vyvodit korektní závěr ale lze pouze konstatovat, že průběhy teplot vykazují zhruba obdobný charakter jako rotační teploty u prvního negativního systému. Také zde (pro proudy 60, 70, 110 a 130 mA) nastává pokles teploty z aktivního výboje do brzkého dohasínání do cca 5 ms, teploty zde klesají od intervalu 1 200–2 500 K až

k intervalu 300–1 000 K; dále je evoluce v oblasti svého minima do zhruba 20 ms a poté roste k vyšším teplotám v intervalu 1 200–2 500 K. Na rozdíl od teplot prvního negativního systému se ve všech případech proudů (v oblasti poklesu teploty) vyskytuje prudký nárůst (kolem 2 ms) a poté pokles (do 5 ms), kdy je nárůst až o 700 K.

4.5 Numerická simulace

Vzhledem k tomu, že celá kinetika plazmatu představuje velmi komplexní problém s celou řadou známých reakcí popsaných v literatuře, jsou vytvářeny počítačové modely kinetických procesů. Počítačové modely mohou v dnešní době pojmut řádově i stovky reakcí s patřičnými rychlostními koeficienty, a to i v teplotní závislosti. Systém kinetických rovnic a jejich řešení nepatří z matematického hlediska mezi příliš stabilní úlohy, a proto i mírné odlišnosti v rychlostních konstantách či reakcích mohou vést k podstatným rozdílům. Na víc se stále objevují nové možné kanály reakcí. Ty se ale dají snadno implementovat do numerických modelů, a tím se modely stále posouvají blíže k popisu reálného plazmatu.

Jedním z počítačových modelů je simulace aktivního a dohasínajícího výboje, který je vytvářen na univerzitě „Instituto Superior Técnico“ v Lisaboně v Portugalsku skupinou: Jorge Loureiro, Vasco Guerra, Paulo Sá, a Mário Lino da Silva. Tato simulace vychází ze samotného vstupujícího plynu přes aktivní výboj (DC nebo MW) a končí jeho dohasínáním. V současné době jsou implementovány N_2 , O_2 , H_2 a Ar a jejich směsi za libovolných proudů, napětí, průměru výbojové trubice pro vybrané teploty. Současný model, ačkoli umožňuje simulace za v podstatě libovolného tlaku, poskytuje výsledky v dobré shodě s experimenty pouze pro tlaky do několika kPa.

4.5.1 Popis jednotlivých souborů v simulaci

Simulace je prováděná pomocí 2 počítačových programů napsaných v jazycích Fortran a MatLab. V simulaci vystupuje celá řada souborů pro přehlednost popsaných níže v tabulce s názvem „Popis jednotlivých souborů v numerické simulaci“. Před spuštěním simulace se v souboru **mix09.dat** podle potřeby nastavují konstanty pro daný výboj (E/N, frekvence střídavého výboje, teplota neutrálního plynu, vibrační teplota O_2 a N_2 a tlak). Následně se spustí simulace pomocí souboru **a.out** ve Fortranu, kdy se načtou data a funkce ze vstupního souboru **mix09.dat**, **mix09.for** a **dgjr.for**. Výstupem celého souhrnu funkcí a konstant v těchto jednotlivých souborech určených pro Fortran je vytvoření nových souborů **MatLabAr.dat**, **MatLabO2.dat**, **MatLabN2.dat** a dále souboru **mix09.out**, které obsahují

výsledky simulace aktivního výboje. Tato data jsou následně použita jako vstup pro program v Matlabu.

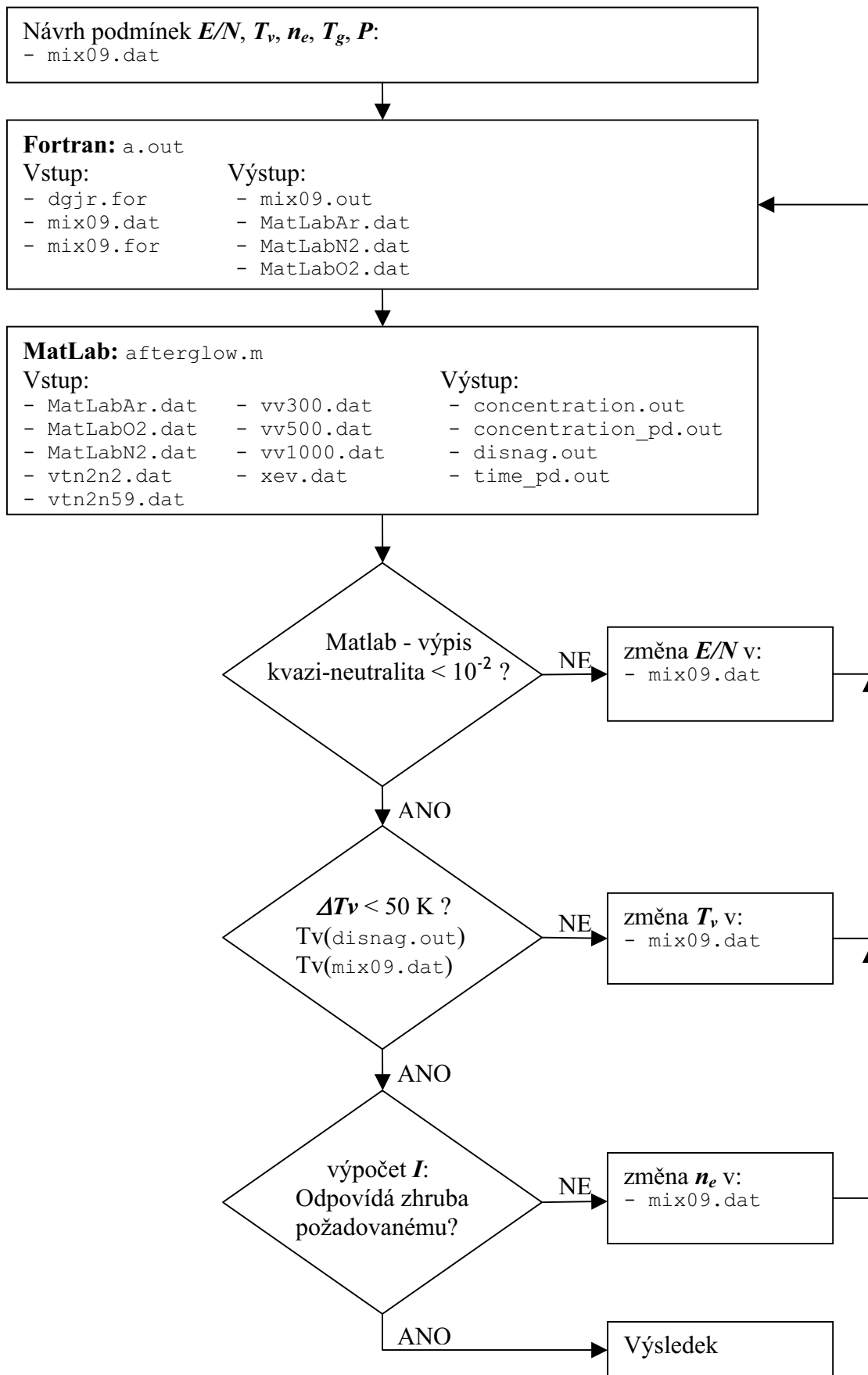
Poté se spustí druhá část simulace pomocí souboru **afterglow.m** v programu MatLab, kde se musí nejdříve některé z konstant přepsat na hodnoty ekvivalentní s hodnotami upravenými v souboru **mix09.dat**. Spuštěním **afterglow.m** se načítají data s neměnnými konstantami, respektive hodnotami nezávislými na parametrech výboje. Jsou obsažena v souborech **vtn2n2.dat**, **vtn2n59.dat**, **vv300.dat**, **vv500.dat** a **vv1000.dat**, které obsahují rychlostní konstanty pro vybrané teploty, a **xev.dat**, který obsahuje hodnoty vibrační energie základních elektronových stavů. Rovněž dochází k načtení dat popisujících podmínky aktivního výboje (soubory **MatLabAr.dat**, **MatLabO2.dat** a **MatLabN2.dat**). Výsledkem druhé části simulace prováděné v Matlabu jsou nově vzniklé soubory s vývojovými profily koncentrací jednotlivých částic na čase v dohasínajícím výboji (**concentration.out** a **concentration_pd.out**) a dále jednotlivé dohasínající časy **time_pd.out**, ke kterým jsou spočteny předešlé koncentrace. Současně probíhá i grafický výstup, kdy ve formě grafu v programu MatLab jsou zobrazeny časové průběhy koncentrací vybraných částic obsažených v systému (různě excitované molekuly a atomy).

Pro přehlednost zmíněného postupu v numerické simulaci je na obrázku č. 38 uvedeno blokové schéma charakterizující následnost jednotlivých kroků během numerické simulace.

Popis jednotlivých souborů v numerické simulaci:

Soubor:	Program*:	Popis a obsah:
a.out	F	Soubor příkazů a funkcí pro Fortran s výstupy pro MatLab.
afterglow.m	M	Soubor rovnic, funkcí a konstant s grafickými a textovými výstupy pro vlastní simulaci v MatLabu.
dgjr.for	F	Matice rychlostních koeficientů v závislosti na energiích elektronů.
disnag.out	M	Výstup finálních koncentrací a rychlostí reakcí.
concentration.out	M	Výstup průběhu koncentrací jednotlivých částic.
concentration_pd.out	M	Výstup průběhu koncentrací jednotlivých částic při dohasínání.
MatLabAr.dat	o	Rychlostní konstanty pro různé typy reakcí argonu.
MatLabN2.dat	o	Rychlostní konstanty pro různé typy reakcí molekulárního i atomárního dusíku.
MatLabO2.dat	o	Rychlostní konstanty pro různé typy reakcí molekulárního i atomárního kyslíku.
mix09.dat	F	Konstanty pro jednotlivé plyny (Ar, O ₂ , N ₂) a také podmínky výboje: E/N, účinný průřez, frekvence el. pole, teploty, hustota elektronů, tlak.
mix09.for	F	Soubor příkazů zapisující jednotlivé vypočtené konstanty do dalších souborů.
mix09.out	F	Rychlostní konstanty pro jednotlivé plyny, konstanty charakteristické pro daný výboj (např.: elektronová pohyblivost aj.).
time_pd.out	M	Výstup jednotlivých časů dohasínání.
Vtn2n2.dat	M	Rychlostní konstanty V-T procesu pro N ₂ (X) molekulu při srážce N ₂ -N ₂ pro teploty 1 000, 700, 500, 400 a 300 K.
Vtn2n59.dat	M	Rychlostní konstanty V-T procesu pro N ₂ (X) molekulu při srážce N ₂ -N pro teploty 1 000, 700, 500, 400 a 300 K.
Vv300.dat	M	Rychlostní konstanty V-V procesu při srážce dvou N ₂ (X) molekul pro všechny možné kombinace vibračních hladin za 300 K.
Vv500.dat	M	Rychlostní konstanty V-V procesu při srážce dvou N ₂ (X) molekul pro všechny možné kombinace vibračních hladin za 500 K.
Vv1000.dat	M	Rychlostní konstanty V-V procesu při srážce dvou N ₂ (X) molekul pro všechny možné kombinace vibračních hladin za 1 000 K.
Xev.dat	M	Vibrační energie N ₂ (X) molekuly.

*) Jedná se o zkratku programu, ve kterém se soubor používá (ať už na vstupu či na výstupu), kdy: „M“ je MatLab; „F“ odpovídá Fortranu a „o“ značí oba programy.



Obr. 38: Blokové schéma znázorňující postup práce v numerické simulaci.

4.5.2 Výsledky numerické simulace

Počáteční podmínky byly zvoleny co nejvíce podobným experimentálním, aby bylo možné výsledky navzájem porovnat. Byl proto zvolen tlak 1 000 Pa (respektive 7,5 Torr), teplota neutrálního plynu 500 K (reakční koeficienty byly v modelu spočteny jen pro teploty 300, 500 a 1 000 K), vzdálenost elektrod 14 cm a vnitřní průměr výbojové trubice 13 mm. Simulace byla realizována v čistém dusíku.

Numerický model byl realizován pro několik výbojových proudů. Set podmínek pro 51,4 mA již byl na pracovišti znám, ostatní byly v rámci vlastní práce nalezeny metodou postupných iterací. Na tomto základě pak proběhla simulace aktivního výboje a následně i jeho dohasínání.

Sety podmínek aktivního výboje:

E/N (V·cm ²)	$\Delta E/N$ r.j.	T _{v_m} (K)	T _{v_d} (K)	n _e (cm ⁻³)	v _d (cm·s ⁻¹)	I (mA)	U (V)	T _{gAD} (K)
4,10·10 ⁻¹⁶	5,77·10 ⁻³	4 500	4 496	4,00·10 ¹⁰	5,27·10 ⁶	44,8	832	500
5,30·10 ⁻¹⁶	7,89·10 ⁻³	4 620	–	3,80·10 ¹⁰	6,37·10 ⁶	51,4	1 075	500
5,90·10 ⁻¹⁶	5,38·10 ⁻³	4 750	4 776	4,25·10 ¹⁰	6,86·10 ⁶	62,0	1 197	500
6,00·10 ⁻¹⁶	2,24·10 ⁻³	4 900	4 909	4,80·10 ¹⁰	6,88·10 ⁶	69,4	1 217	500
6,97·10 ⁻¹⁶	9,88·10 ⁻⁴	5 870	5 862	4,22·10 ¹⁰	7,89·10 ⁶	70,8	1 414	1 000
6,00·10 ⁻¹⁶	9,63·10 ⁻³	5 060	5 032	5,25·10 ¹⁰	6,81·10 ⁶	76,0	1 217	500
6,89·10 ⁻¹⁶	7,32·10 ⁻³	5 940	5 944	4,75·10 ¹⁰	7,80·10 ⁶	78,8	1 398	1 000
5,95·10 ⁻¹⁶	8,81·10 ⁻³	5 185	5 167	6,00·10 ¹⁰	6,72·10 ⁶	85,7	1 207	500
5,88·10 ⁻¹⁶	8,49·10 ⁻⁴	5 350	5 324	6,86·10 ¹⁰	6,59·10 ⁶	96,1	1 193	500

Význam jednotlivých symbolů je:

E/N intenzita elektrického pole na jednu částici

$\Delta E/N$ nejistota E/N v relativních jednotkách;

T_{v_m} vibrační teplota v **mix09.dat** souboru;

T_{v_d} vibrační teplota v **disnag.out** souboru;

n_e koncentrace elektronů; v_d difúzní rychlost;

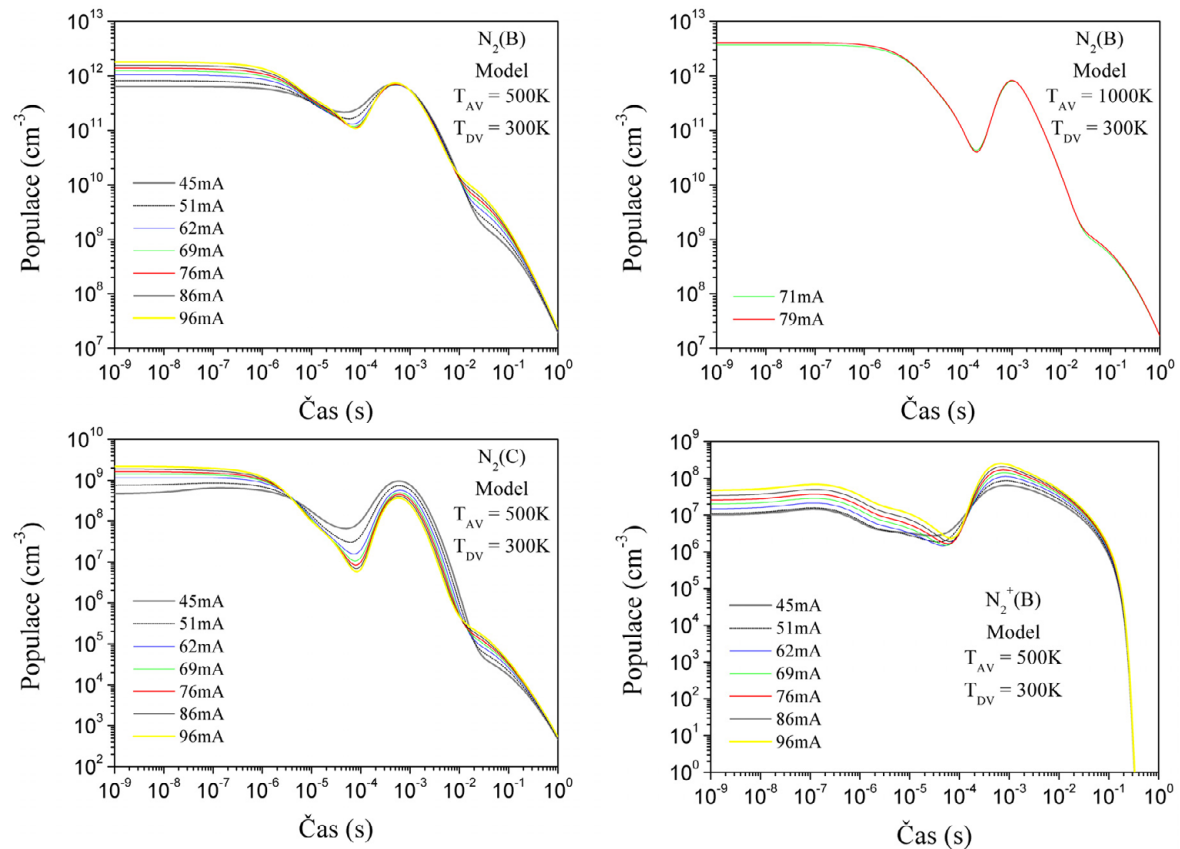
I elektrický proud; U elektrické napětí;

T_{gAD} teplota neutrálního plynu v aktivní části výboje.

Pozn.: Nacházení podmínek bylo zkomplikováno faktem, že program Fortran byl spouštěn v operačním systému Linux (distribuce Debian) a program Matlab v operačním systému

Windows XP. Proto každý cyklus (uvedený v blokovém schématu) vyžadoval prostřídání dvou operačních systémů, což značně komplikovalo práci.

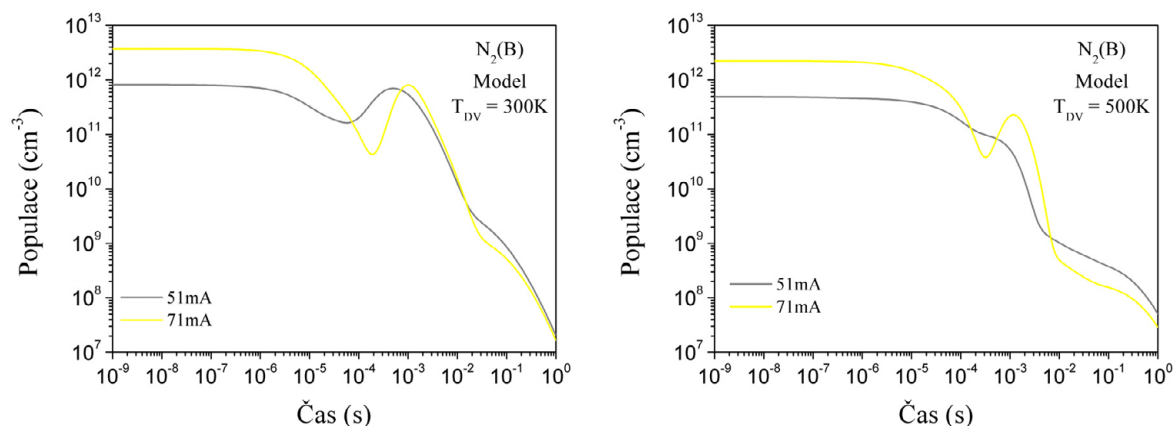
4.5.3 Vliv proudu na dohasínání



Obr. 39: Závislost populací na čase pro stavy: $N_2(B)$ vlevo nahoře, $N_2(B)$ vpravo nahoře, pro $N_2(C)$ vlevo dole a $N_2^+(B)$ vpravo dole. Všechny grafy jsou při $T_{AV} = 500\text{ K}$ v aktivním výboji (kromě stavu $N_2(B)$ vpravo nahoře, kde je 1000 K) a $T_{DV} = 300\text{ K}$ v dohasínání.

Protože celá experimentální práce byla zaměřena na dohasínající výboj, soustředila se i numerická simulace právě na tuto výbojovou fázi. Teplota dohasínajícího výboje byla zvolena jako $T_{DV} = 300\text{ K}$, zatímco teplota aktivního výboje $T_{AV} = 500\text{ K}$. Čas dohasínání byl vždy zvolen nelineárně v rozmezí od 10^{-9} s do 1 s . Numerické výsledky pro různé výbojové proudy ukázaly, že v PA oblasti jsou mezi jednotlivými populacemi minimální rozdíly (křivky téměř splývají). To bylo ale v rozporu s experimentálním měřením. Proto se následná práce zaměřila na hledání tohoto rozporu (převážně pro stav $N_2(B)$). Prvotním předpokladem bylo, že teplota v aktivním výboji bude vyšší než 500 K . Proto byla teplota v aktivním výboji zvýšena na 1000 K . Zde se již při srovnání populací stavu $N_2(B)$ objevil výraznější pík

odpovídající pink-afterglow. Nicméně rozdíl populací pro stav $N_2(B)$ za proudy 71 a 79 mA byl prakticky nulový (viz obr 39). Proto se práce následně zaměřila na změny v teplotách, jak aktivního tak i dohasínajícího výboje.

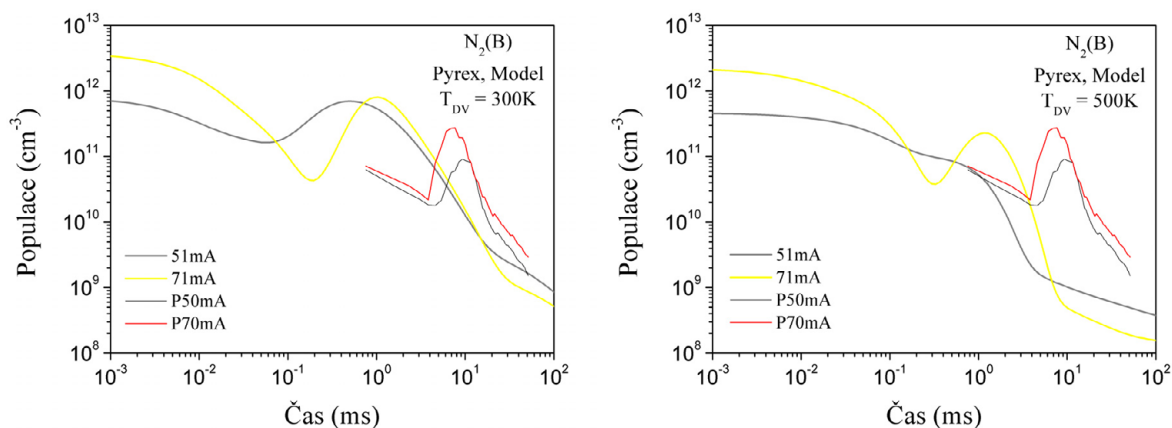


Obr. 40: Závislost populací na čase pro stav $N_2(B)$ vlevo při teplotě dohasínajícího výboje $T_{DV} = 300\text{ K}$ a vpravo při $T_{DV} = 500\text{ K}$. Při proudu 51 mA je $T_{AV} = 500\text{ K}$ a při 71 mA je $T_{AV} = 1\,000\text{ K}$.

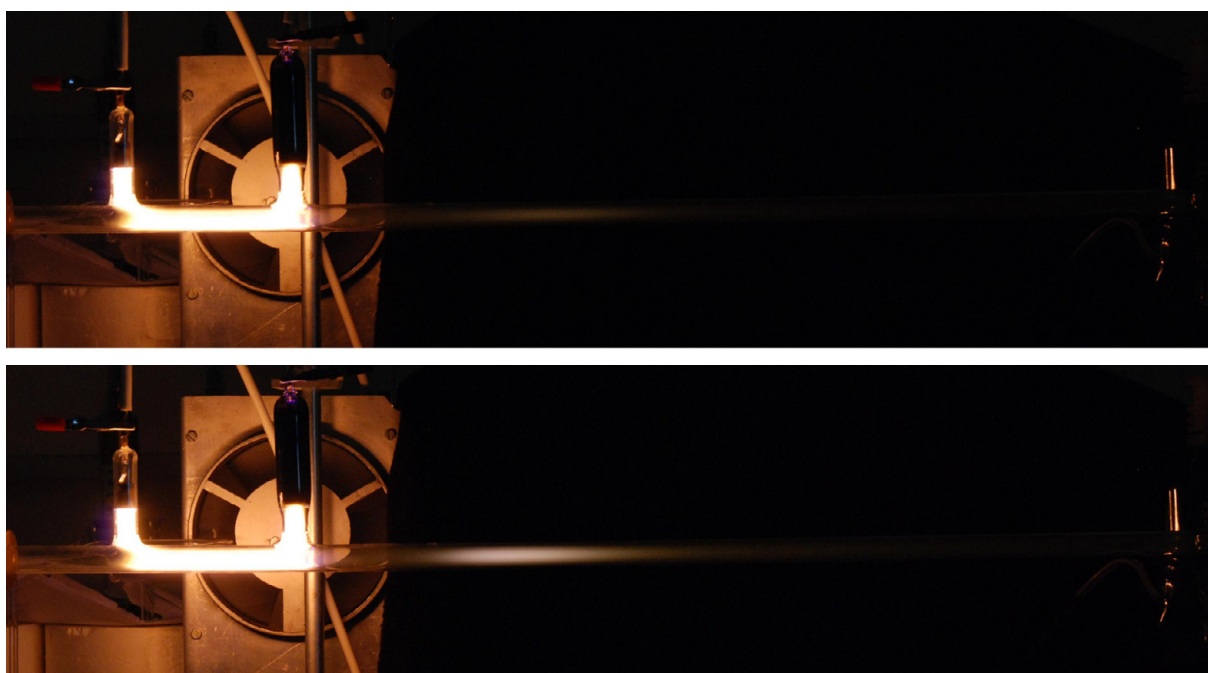
Dohasínání za $T_{DV} = 300\text{ K}$ ukázalo, že při rozdílu v teplotách mezi 51 mA (s 500 K) a 71 mA (s 1 000 K v aktivním výboji), se objevily výraznější odchylky v populacích v oblasti PA oproti situaci, kdy byla předpokládána stejná teplota (viz. dříve). V případě dohasínání za $T_{DV} = 500\text{ K}$ při proudu 51 mA se ani PA vůbec neobjevilo. Je tedy vidět, že je-li teplota výboje i jeho dohasínání stejná, k jevu pink afterglow nedochází.

4.5.4 Srovnání výsledků ze simulace s experimentem

Srovnání výsledků z experimentu a numerické simulace (viz obr. 41) ukazuje, že mezi polohou maxima PA oblasti je rozdíl zhruba jednoho řádu, kdy k maximu dochází kolem 1 ms v modelu a zhruba při 10 ms v experimentu. Populace v experimentu jsou v relativních jednotkách a proto jejich hodnoty nejsou srovnávány s hodnotami populací z modelu, které jsou v cm^{-3} . Nicméně jejich profily v čase mohou být srovnány se simulací. To ukazuje, že je jistá podobnost profilů při 70 mA mezi experimentem a simulací (křivky vykazují obdobný charakter, i když v různých časech dohasínání), kdy před „píkem“ PA je patrný pokles populace. Tato podobnost charakteristik (při 70 mA) je za obou teplot dohasínání. V případě 50 mA je zde menší podobnost při 300 K v dohasínání (než při 70 mA) a při 500 K křivky již nevykazují žádnou podobnost.



Obr. 41: Porovnání populací stavu $N_2(B)$ vypočtených z numerického modelu s experimentálními daty. Vlevo při teplotě dohasínajícího výboje 300 K a vpravo při 500 K (při proudu 51 mA je teplota aktivního výboje 500 K a při 71 mA je 1 000 K). V obou grafech jsou relativní populace získané z experimentu v Pyrexové trubici (křivky jsou označeny „P“).



Obr. 42: Fotografie plazmatu při 50 mA (nahore) a při 70 mA (dole), za tlaku 1 000 Pa v Pyrexu.

Pro názornost jsou zde uvedeny i fotografie plazmatu z experimentální části pro právě zmíněné proudy 50 a 70 mA, kde je jasně patrné, že při nízkém proudu se prakticky oblast PA nevyskytuje.

Srovnání výsledků lze interpretovat tak, že při nízkých proudech je menší rozdíl mezi teplotou v aktivním výboji a v dohasínajícím výboji, a tak maximum v PA je menší než za

vyšších rozdílů mezi teplotami, které nastávají u větších proudů (tedy výkonů). Toto lze nepřímo dokázat i na modelu, kdy dohasínání při 1 000 K při 71 mA a teplotě 1 000 K v aktivním výboji vykazovalo obdobnou charakteristiku jako křivka pro 51 mA s teplotami $T_{AD} = 500$ K a $T_{DV} = 500$ K (viz obr 40). Bohužel model dosud neumožňoval simulaci pro jiné teploty než 300, 500 a 1 000 K, navíc teplota při přechodu plazmatu z aktivní části do dohasínající se v modelu měnila skokem, což neodpovídá plynulé změně jako je tomu v experimentu viz. kapitola „*Vliv tlaku na dohasínání (za laboratorní a za snížené teploty)*“. I přes tyto dva negativní vlivy se našla jistá podobnost profilů populací mezi simulací a experimentem. Lze tedy poznamenat, že kdyby teplotní průběh v numerické simulaci korespondoval s teplotním průběhem v experimentu, dosáhlo by se pravděpodobněji i lepších výsledů. Rovněž lze předpokládat, že implementací korektního průběhu teploty dojde k posunutí maxima PA v simulaci k pozdějším časům, které budou v lepší shodě s experimentálními daty.

5 ZÁVĚR

Práce se zaměřila na sledování kinetických procesů probíhajících převážně v dohasínajícím dusíkovém plazmatu (částečně ale i v aktivním výboji) generovaném stejnosměrným výbojem v proudícím režimu a to za různých podmínek. Byly sledovány vlivy výbojového proudu (45 až 200 mA), tlaku (500 až 5 000 Pa), materiálu výbojové trubice (Pyrexové či křemenné sklo) a teploty stěny (150 nebo 300 K) na dohasínání. Veškeré tyto parametry ovlivňují kinetické procesy probíhající v dohasínajícím plazmatu, a tím zde dochází ke změnám populací jednotlivých stavů a i k posunu maxima jevu pink-afterglow ke kratším či delším časům dohasínání.

Pro diagnostiku plazmatu byla použita optická emisní spektroskopie (OES), kde byly sledovány přechody tří systémů dusíku (první negativní, první pozitivní a druhý pozitivní), z jejichž intenzit byly vypočteny a analyzovány vibrační populace stavů $N_2(B, \nu = 2-20)$, $N_2(C, \nu = 0-4)$ a $N_2^+(B, \nu = 0-6)$. Z naměřených výsledků lze vyvodit, jaký mají různé podmínky měření dopad na evoluci populací stavů $N_2(B)$, $N_2(C)$ a $N_2^+(B)$. Dále jsou proto rozepsány jednotlivé vlivy.

Vliv tlaku

S rostoucím tlakem klesaly populace $N_2(B)$, $N_2(C)$ a $N_2^+(B)$ jak v aktivní části výboje, tak i v brzkém dohasínání (do maxima v PA oblasti). S vyšším tlakem se nejen snižovaly hodnoty maxim populací v dohasínání ale maxima se i posouvala k pozdějším časům dohasínání, proto v pozdějších časech dohasínání (po maximum v PA) měly populace při vyšších tlacích většinou vyšší hodnoty než při nižších tlacích. Časový posun maxima PA (k pozdějším časům) byl intenzivnější u vyšších tlaků, u nízkých byl naopak minimální.

Jistou odlišnost vykazovala evoluce populace při 500 Pa, kde maximum PA bylo dokonce nejnižší ze všech tlaků.

Vliv teploty

Z důvodu uspořádání experimentálního zařízení (respektive jeho chladicí části) mohlo být za snížené teploty měřeno dohasínání až od časů 17 ms, proto vliv teploty lze analyzovat od tohoto času k pozdějšímu dohasínání. V počátku měřeného dohasínání od 17 do 30 ms populace stavů $N_2(B)$, $N_2(C)$ a $N_2^+(B)$ vykazují za nízké teploty stěny nižší hodnoty oproti populacím za laboratorní teploty. Nižší hodnoty byly za 5 000 Pa téměř v celém rozsahu časů a kromě stavu $N_2(C)$ víceméně také při 2 000 a 1 000 Pa. Dále pro $N_2(B, \nu = 2)$

a $N_2^+(B, \nu = 0)$ při tlaku 5 000 Pa, za snížené teploty byl zaznamenán náznak maxima v PA kolem 40 ms oproti laboratorní teplotě v 17,7 ms pro $N_2(B, \nu = 2)$ a v 22,8 ms pro $N_2(C, \nu = 0)$ u stavu $N_2^+(B, \nu = 0)$ byl náznak maxima obdobně jako za laboratorní teploty kolem 18 ms. Případná maxima mají také nižší hodnoty populací vůči laboratorní teplotě. Výraznější odlišnosti populací byly za 500 Pa.

Vliv teploty lze tedy interpretovat tak, že populace stavů $N_2(B, \nu = 2)$, $N_2(C, \nu = 0)$ a $N_2^+(B, \nu = 0)$ jsou nižší při snížené teplotě (v malých časech dohasínání) a stejně jako v případě vlivu tlaku se posouvá maximum PA s klesající teplotou; tím může docházet k tomu, že v pozdějších časech dohasínání hodnoty populací za snížené teploty stěny mohou být vyšší než za laboratorní (u nižších tlaků).

Vliv elektrického proudu

S rostoucím proudem populace stavů $N_2(B)$, $N_2(C)$ a $N_2^+(B)$ rostly, tento růst je pozorován v dohasínající části výboje. V aktivní části výboje je růst logaritmu populace s proudem jen u $N_2^+(B)$ a to výrazně menší ve srovnání s dohasínáním; u zbylých dvou stavů $N_2(B)$ a $N_2(C)$ jsou populace na proudy nezávislé (v aktivní oblasti). I vlivem změny proudu dochází k posunu maxima populací v PA oblasti a to tak, že populace rostou s proudem a zároveň se posouvají ke kratším časům dohasínání. Nejvýraznější změna populace se změnou proudu je u stavu $N_2^+(B)$.

Vliv materiálu dohasínající trubice

Srovnání průběhů populací těchto tří stavů v obou materiálech ukazuje, že v křemenném skle (při nízkých proudech) dochází k výraznějším změnám posunu maxima PA, ať již v hodnotách populací či času dohasínání, ve kterém se maximum objevuje. Nejnižší populace jsou při 50 mA a čas nastání maxima je 14 ms, zatímco v Pyrexu je kolem 9 ms. Dále z hlediska materiálu trubice jsou evoluce populací po PA odlišné; v Pyrexovém skle je spíše exponenciální pokles logaritmu populace, zatímco v křemenném jde víceméně o lineární a následně konstantní profil.

Dále byla sledována rotační teplota vypočtená z pásu 0–0 pro první negativní systém, 2–0 pro první pozitivní a 0–2 pro druhý pozitivní systém dusíku. Rotační teplota byla primárně sledována za účelem zjištění teploty neutrálního plynu (za předpokladu lokální termodynamické rovnováhy). Výsledky stanovených rotačních teplot ukazují, že při přechodu z aktivního do dohasínajícího plazmatu dochází k prudkému poklesu teploty (do cca 10 ms

dohasínání), která je zhruba konstantní a od časů kolem 20 ms se objevuje její nárůst s časem dohasínání. Vyšší teploty jsou při vyšších výkonech, kdy výraznější rozdíly jsou v aktivním výboji a v dohasínajícím plazmatu jsou rozdíly už minimální.

Výsledky experimentální části byly srovnávány s kinetickým modelem vytvořeným na technické univerzitě v Lisabonu (Instituto Superior Técnico) skupinou okolo prof. Vasco Guerry. Srovnání výsledků z experimentu s výsledky ze simulace ukázalo na velký význam teplotního „schodku“ mezi aktivním a dohasínajícím plazmatem, který silně ovlivňuje kinetiku dohasínání. To bylo patrné při sledování rozdílů v populacích stavu $N_2(B)$ při různých výkonech v experimentu i modelu. U výraznějšího rozdílu teplot (tedy při vyšším výkonu) se objevovalo maximum pink-afterglow (PA) v poměrně dobré shodě s experimentem. V případě simulace s nulovým rozdílem teplot (u nižšího výkonu) se maximum populace v dohasínání neobjevilo, a jev pink afterglow tak nebyl pozorován. Důvodem menších rozdílů teplot je nižší teplota v aktivním výboji, která nastává při nižších proudech, což ukazují i experimentální výsledky při měření rotačních teplot i vizuální pozorování.

Získané výsledky ukázaly, že procesy v dohasínajícím plazmatu jsou velmi silně ovlivněny kinetickými procesy. Jejich studium odděleně, tedy studium jednotlivých reakcí, je v podstatě nemožné, a proto byl pro interpretaci některých pozorovaných jevů využit kinetický model dohasínajícího plazmatu. Ukazuje se, že klíčovým parametrem, který ovlivňuje všechny kinetické procesy, je teplota. Je tedy nanejvýš žádoucí zahrnout do numerické simulace reálné teplotní poměry v plazmatu a jeho dohasínání. Pak lze očekávat i podstatně lepší shodu numerického modelu s experimentálními daty. To by následně mělo umožnit podstatně lepší využitelnost dohasínajícího plazmatu v technologiích.

Dizertační práce probíhala za podpory Grantové agentury České republiky v rámci projektů 202/05/0111, 202/08/1106 a 202/09/H062.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Martišovits V.: *Základy Fyziky Plazmy*, skripta Fakulty matematiky, fyziky a informatiky Univerzity Komenského v Bratislavě, 1. vydání (2006).
- [2] Janča J., Kudrle V., Eliáš M., Zajíčková L.: *Fyzika Plazmatu I.*, skripta Fakulty přírodovědecké Masarykovy Univerzity v Brně, Brno (2003).
- [3] http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Paschen_Curves.PNG
- [4] Massines F., Gherardi N., Fornelli A., Martin S.: Atmospheric Pressure Plasma Deposition of Thin Films by Townsend Dielectric Barrier Discharge, *Surface and Coatings Technology* **200**, No.5–6, 1855–1861 (2005).
- [5] Oehr C., Schindler B.: Barrier Layers on Aluminium and Gold by Plasma Polymerization, *Surface and Coatings Technology* **98**, No.1–3, 848–850 (1998).
- [6] Rogers B. R., Cale T. S.: Plasma Processes in Microelectronic Device Manufacturing, *Vacuum* **65**, No.3, 267–279 (2002).
- [7] Habib S. B., Gonzalez E., Hicks R. F.: Atmospheric Oxygen Plasma Activation of Silicon (100) Surfaces, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **28**, No.3, 476–485 (2010).
- [8] Vollath D.: Plasma Synthesis of Nanoparticles, *KONA (Hosokawa Powder Technology Foundation)*, No.25 (2007).
- [9] Cal M. P., Schluep M.: Destruction of Benzene in a Dielectric Barrier Discharge Plasma Reactor, *Air and Waste Management Association's 2000 Annual Conference and Exhibition (AWMA)*, (June 18-22 2000).
- [10] Ellingboe A. R.: Assessing Plasma Source Technology for Manufacturing, *23rd Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases (SPIG)*, Kapaonik 268–268 (2006).
- [11] Santra K., Sarkar C. K., Mukherjee M. K., Ghosh B.: Copper Oxide Thin Films Grown by Plasma Evaporation Method, *Thin Solid Films* **213**, 226–229 (1992).
- [12] Žižka E.: Cathode Sputtering of Metals Using Copper Ions, *Czechoslovak Journal of Physics* **12**, No.11, 865–867 (1962).
- [13] Berkowitz J., Chrupka W. A., Kistiakowsky G. B.: Mass Spectrometric Study of the Kinetics of Nitrogen Afterglow, *Journal of Chemical Physics* **25**, 457–466 (1956).
- [14] Piper L. G.: The Excitation of $N_2(B^3\Pi_{g,v} = 1-12)$ in the Reaction Between $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ and $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 5)$, *Journal of Chemical Physics* **91**, No.2, 864–873 (1989).
- [15] Guerra V., Sá P. A., Loureiro J.: Role Played by the $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ Metastable in Stationary N_2 and N_2 - O_2 Discharges, *Journal of Physics D: Applied Physics* **34**, No.12, 1745–1755 (2001).

- [16] Piper L. G.: State-to-State $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ Energy-Pooling Reactions. 1. the Formation of $N_2(C^3\Pi_u)$ and the Herman Infrared System, *Journal of Chemical Physics* **88**, No.1, 231–239 (1988).
- [17] Piper L. G.: State-to-State $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ Energy Pooling Reactions. 2. the Formation and Quenching of $N_2(B^3\Pi_g)$, *Journal of Chemical Physics* **88**, No.11, 6911–6921 (1988).
- [18] Vašina P., Dvořák P., Mrázková M., Kudrle V., Tálský A.: Dissociation Increase Due to Admixtures, *Czechoslovak Journal of Physics* **56**, No.S2, B877–B881 (2006).
- [19] Villeger S., Sarrette J. P., Ricard A.: Synergy Between N and O Atom Action and Substrate Surface Temperature in a Sterilization Process Using a Flowing N_2 - O_2 Microwave Post Discharge, *Plasma Processes and Polymers* **2**, No.9, 709–714 (2005).
- [20] Pointu A. M., Ricard A., Dodet B., Odic E., Larbre J., Ganciu M.: Production of Active Species in N_2 - O_2 Flowing Post-Discharges at Atmospheric Pressure for Sterilisation, *Journal of Physics D: Applied Physics* **38**, No.12, 1905–1909 (2005).
- [21] Liu J., Sun F., Yu H.: Enhancement of the Molecular Dissociation and Ionization Levels by Argon Mixture in Flue Nitrogen Plasma, *Current Applied Physics* **5**, No.6, 625–628 (2004).
- [22] Krčma F.: *Spectroscopic Studies of the Methane Traces Influence on the Nitrogen Afterglow*, doktorská práce, Fakulta přírodovědecká Masarykovy Univerzity v Brně, (1995).
- [23] Maier H. N., Fessenden R. W.: Electron–Ion Recombination Rate Constants for Some Compounds of Moderate Complexity, *Journal of Chemical Physics* **62**, No.2, 4790–4795 (1975).
- [24] Niles F. E.: Airlike Discharges with CO_2 , NO , NO_2 , and N_2O as Impurities, *Journal of Chemical Physics* **52**, 408–424 (1970).
- [25] Herron J. T., Franklin J. L., Bradt P., Dibeler V. H.: Kinetics of Nitrogen Atom Recombination, *Journal of Chemical Physics* **29**, No.1, 230–231 (1958).
- [26] Jan-Khan V. M., Samuel R.: Absorption Spectra and Photodissociation of Some Inorganic Molecules, *Proceedings of the Physical Society* **48**, No.4, 626–641 (1936).
- [27] Papoular R.: Off-Resonance Photoexcitation and Photoionization of a Gas, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* **2**, No.2, 175–183 (1969).
- [28] Vilesov F. I.: Photoionization of Gases and Vapors by Vacuum Ultraviolet Radiation, *Soviet Physics Uspekhi* **6**, No.6, 888–925 (1964).
- [29] Petrović Z. L., Stojanović V., Nikitović Ž.: Modeling of Thermalization of Fast Electrons in Nitrogen at Low Pressures, *Plasma Sources Science and Technology* **18**, No.3, 034017, 6pp (2009).

- [30] Guerra V., Dias F. M., Loureiro J., Sá P. A., Supiot P. Dupret Ch., Popov T.: Time-Dependence of the Electron Energy Distribution Function in the Nitrogen Afterglow, *IEEE Transactions on Plasma Science* **31**, No.4, 542–552 (2003).
- [31] Douai D., Brndt J., Winter J.: Active Nitrogen Species in the Remote Plasma of a Surface Wave Sustained Discharge, *14th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC)*, Praha (1999).
- [32] Qing Li, Wen-Chao Zhu, Xi-Ming Zhu, Yi-Kang Pu: Effect of Penning Ionization on the Discharge Patterns of Atmospheric Pressure Plasma Jets, *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, No.38, 382001 (2010).
- [33] Gabbaniti C., Biagini M., Gozzini S., Moi L.: Na-Cs Hornbeck-Molnar Ionization, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **24**, No.17, 3807–3814 (1991).
- [34] v Popov N. A.: Associative Ionization Reactions Involving Excited Atoms in Nitrogen Plasma, *Plasma Physics Reports* **35**, No.5, 436-449 (2009); v originále: *Fizika Plasmy* **35**, No.5, 482–496 (2009).
- [35] Browaeys A., Pillet P.: Rydberg Molecules: The Making and Breaking of Bonds, *Nature Physics* **6**, No.12, 941–942 (2010).
- [36] Giannetas B., Persephonis P., Rigopoulos R.: Observations on the Power of a N₂ Laser, *Revue de Physique Appliquée* **20**, No.9, 671–678 (1985).
- [37] Guerra V.: Dissociation Mechanisms in Nitrogen Discharges, *Chemical Physics Letters* **371**, No.5–6, 576–581 (2003).
- [38] Zelechov A., Rapp D. Sharp T. E.: Vibrational–Vibrational–Translational Energy Transfer between Two Diatomic Molecules, *Journal of Chemical Physics* **49**, No.1, 286–299 (1968).
- [39] Rapp D., Sharp T. E.: Vibrational Energy Transfer in Molecular Collisions Involving Large Transition Probabilities, *Journal of Chemical Physics* **38**, No.11, 2641–2648 (1963).
- [40] http://en.wikipedia.org/wiki/Elastic_collision
- [41] Blagoev A. B., Mishonov T. M., Popov T. K.: Superelastic Collision between Slow Electrons and Excited Kr and Xe Atoms. Possible Reaction Mechanism for Rare-Gas Atoms, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* **17**, No.3, 435–441 (1984).
- [42] Hofmann J., Urbanová M.: *Fyzika I*, skripta (verze 1.0 v elektronické podobě) Vysoké školy Chemicko-Technologické v Praze (2005).
- [43] Guerra V., Sá P. A., Loureiro J.: Nitrogen Pink Afterglow: the Mystery Continues, *Journal of Physics: Conference Series* **63**, No.1, 012007 (2007).

- [44] Guerra V., Sá P. A., Loureiro J.: Kinetic Modeling of Low-Pressure Nitrogen Discharges and Post-Discharges, *European Physical Journal – Applied Physics* **28**, No.2, 125–152 (2004).
- [45] Lofthus A., Krupenie P. H.: The Spectrum of Molecular Nitrogen, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **6**, No.1, 113–307 (1977).
- [46] Adamovich I. V., Macheret S. O., Rich J. W.: Vibration Relaxation and Dissociation Behind Shock Waves Part 1: Kinetic Rate Models, *American Institute of Aeronautics and Astronautics* **33**, No.6, 1064–1069 (1995).
- [47] Wallaart H. L., Piar B., Perrin M. Y., Martin J. P.: Transfer of Vibrational Energy to Electronic Excited States and Vibration Enhanced Carbon Production in Optically Excited V-V Pumped CO, *Chemical Physics* **196**, No.1–2, 149–169 (1995).
- [48] Magin T.E., Panesi M., Bourdon A., Jaffe R., Schwenke D.: Internal Energy Excitation and Dissociation of Molecular Nitrogen in a Compressing Flow, *Center for Turbulence Research, Annual Research Briefs*, 59–70 (2009).
- [49] Plönjes E., Palm P., Rich J. W., Adamovich I. V. Urban W.: Electron-Mediated Vibration-Electronic (V-E) Transfer in Optically Pumped Plasmas, *Chemical Physics* **279**, No.1, 43–54 (2002).
- [50] (B_20): Nogueira J. C., Eschiapati Ferreira M. A., Barbieri R. S.: Doubly Differential Cross Section for Electron Scattered by Nitrogen, *Brazilian Journal of Physics* **25**, No.1, 14–19 (1995).
- [51] Kulagin Yu. A., Shelepin L. A.: Metastable-State Population Kinetics, *Journal of applied Spectroscopy* **39**, No.5, 1316–1319 (1983).
- [52] Dugan C. H.: Excitation and Ionization of Hg by Metastable States of N, and CO', *Canadian Journal of Chemistry* **47**, No.12, 2314–2317 (1969).
- [53] Kubeš P.: *Impulsní Silnoproudové Výboje a Jejich Diagnostika*, skripta (v elektronické podobě) fakulty elektrotechnické, Českého Vysokého Učení Technického v Praze (2004).
- [54] Polak L.S., Sergeev P. A., Slovetskii D. I.: Nitrogen Ionization Mechanism in a Glow Discharge, *High Temperature* **15**, No.1, 13–20 (1977); v ruském originále *Teplofizika Vysokikh Temperatur* **15**, 15–23 (1977).
- [55] Pelikán P., Lapčík L., Zmeškal O., Krčma F.: *Fyzikální Chemie – Struktura Hmoty*, skripta Vysokého Učení Technického v Brně, 1. vydání, Vutium (2000).
- [56] Demille, D.; Budker, D.; Derr, N.; Deveney, E.: How we Know That Photons are Bosons: Experimental Tests of Spin-Statistics for Photons, *Spin-Statistics Connection and Communication Relations: Experimental Tests and Theoretical Implications. AIP Conference Proceedings* **545**, 227–340 (2000).

- [57] Tilstra L. G., Arts A. F. M., Wijn H. W.: Coherent Phonons Generated by Stimulated Emission in Ruby, *Physica Status Solidi (c)* **1**, No.11, 2666–2669 (2004).
- [58] Bockel S., Diamy A. M., Ricard A.: Optical Diagnostics of Active Species in N₂ Microwave Flowing Post-Discharges, *Surface and Coatings Technology* **74–75**, No.1, 474–478 (1995).
- [59] Rice O. K.: Types of Unimolecular Reactions, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **15**, No.6, 459–462 (1929).
- [60] Herzberg G.: *Atomic Spectra and Atomic Structure*, skripta Univerzity Saskatchewanu, Kanada (1944).
- [61] Rensbergen W. V.: Collisional Excitation of Auto-Ionizing Levels in the Term System of Si IX at Coronal Temperatures, *Bulletin of the Astronomical Institutes of the Netherlands* **19**, 6–10 (1967).
- [62] Pearse R. W. B., Gaydon A. G.: *The Identification of Molecular Spectra*, skripta 4. vydání, London, ISBN 0 412 1450 X (1976).
- [63] Šimek M., Babický V., Člupek M., Šunka P.: Observation of the N₂ Herman Infrared System in Pulsed Positive Streamer Induced Emission at Atmospheric Pressure, *Journal of Physics D: Applied Physics* **34**, No.21, 3185–3190 (2001).
- [64] Veis P., Cernogora G., Magne L.: Quenching Rates of N₂(a¹Π_g) Vibrational Levels From v′=3 to v′=6, *Journal of Physics D: Applied Physics* **26**, No.5, 753–759 (1993).
- [65] Loureiro J., Sá P. A., Guerra V.: On the Difficulty of N(⁴S) Atom Recombination to Explain the Appearance of the Pink Afterglow in a N₂ Flowing Discharge, *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**, No.1, 122–125 (2006).
- [66] Brömer H. H., Spieweck F.: Lifetime and Diffusion Coefficient of the A³Σ_u⁺ State of N₂, *Planetary and Space Science* **15**, No.4, 689–692 (1967).
- [67] Dahl F., Oddershede J.: Radiative Lifetime of the “Forbinden” a¹Π_g – X¹Σ_g⁺ Transition of N₂, *Physica Scripta* **33**, No.2, 135–140 (1986).
- [68] Marinelli W. J., Kessler W. J., Green B. D., Blumberg W. A. M.: The Radiative Lifetime of N₂(a¹Π_g, v=0-2), *Journal of Chemical Physics* **91**, No.2, 701–707 (1989).
- [69] Kwek K. H., Tou T. Y., Lee S.: A Preionized Nitrogen Laser as a Diagnostic Light Source for Fast Pulsed Experiments, *IEEE Transaction on Instrumentation and Measurement*, **38**, No.1, 103–107 (1989).
- [70] Pillow M. E., Rogers A. J.: Some Factors Affecting the Decay Rate of the Lewis-Rayleigh Afterglow in Nitrogen, *Proceedings of the Physical Society* **81**, No.6, 1034–1037 (1963).
- [71] Ricard A.: Spectroscopy of flowing discharges and post-discharges in reactive gases, *Surface and Coatings Technology* **59**, No.1–3, 67–76 (1993).

- [72] Hornkohl J. O., Parigger Ch. G., Nemes L.: Diatomic Hönl-London Factor Computer Program, *Applied Optic* **44**, No.18, 3686–3695 (2005).
- [73] Šimek M.: *Optická diagnostika nerovnovážných výbojů za atmosférického tlaku*, disertační práce, Fakulta elektrotechnická Českého Vysokého Učení Technického v Praze (2009).
- [74] Ottinger Ch., Vilesov A. F.: LIF Detection of the $A'^5\Sigma_g^+$ State of N_2 in a Beam and Lifetime of the $C'^5\Pi_u$ State, *Chemical Physics Letters* **221**, No.2–3, 175–178 (1993).
- [75] Dilecce G., Ambrico P., Benedictis S. D.: Optical-Optical Double Resonance LIF Measurement of $N_2(C^3\Pi_u, v=2)$ Deactivation Rate Constant by N_2 Collisions, *Chemical Physics Letters* **407**, No.4–6, 303–307 (2005).
- [76] Dilecce G., Ambrico P. F., Benedictis S. De.: Advances in the Optical Diagnostics of Kinetics Processes in Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharges, *Journal of Physics: Conference Series* **133**, No.1, 012018 (2008).
- [77] Dilecce G., Ambrico P. F., Benedictis S. D.: OODR-LIF Direct Measurement of $N_2(C^3\Pi_u, v=0-4)$ Electronic Quenching and Vibrational Relaxation Rate Coefficients by N_2 Collision, *Chemical Physics Letters* **431**, No.4–6, 241–246 (2006).
- [78] Kaminski C. F., Löfstedt B., Fritzon R., Aldén M.: Two-Photon Polarization Spectroscopy and (2+3)-Photon Laser Induced Fluorescence of N_2 , *Optics Communications* **129**, No.1–2, 38–43 (1996).
- [79] Es-sebbar E., Benilan Y., Gazeau J., Gazeau M-C.: Characterization of an N_2 Flowing Microwave Post-Discharge by OES Spectroscopy and Determination of Absolute Ground-State Nitrogen Atom Densities by TALIF, *Journal of Physics D: Applied Physics* **42**, No.13, 135206, 11pp (2009).
- [80] <http://atrey.karlin.mff.cuni.cz/~marble/d/?p=11>
- [81] Sttancu G. D., Kaddouri F. Lacoste D. A. Laux C. O.: Atmospheric Pressure Plasma Diagnostics by OES, CRDS and TALIF, *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, No.12, 124002, 10pp (2010).
- [82] http://cs.wikipedia.org/wiki/Ramanův_jev
- [83] http://en.wikipedia.org/wiki/Coherent_anti-Stokes_Raman_spectroscopy
- [84] Papac M. J., Dunn-Rankin D., Stipe C. B., Lucas D.: N_2 CARS Thermometry and O_2 LIF Concentration Measurement in a Flame Under Electrically Induced Microbuoyancy, *Combustion and Flame* **133**, No.3, 241–254 (2003).
- [85] Shakhmatov V. A., Gordeev O. A.: CARS Spectroscopy and Optical Interferometry of Glow Discharge Plasma in Nitrogen, *High Temperature* **44**, No.2, 206–215 (2006); originál *Teplofizika Vysokikh Temperatur* **44**, No.2, 212–210 (2006).

- [86] Repsilber T., Uhlenbusch J.: Absolute Calibration of TALIF of Atomic Nitrogen by NO Titration-Experimental and Theoretical Analysis, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **24**, No.3, 373–392 (2004).
- [87] Jobin Yvon: *Triax Series 180/190/320/550 Fully Automated Imaging Spectrometers*, uživatelský manuál (revidován 5. února 1999).
- [88] The Linde Group: *Certificate of Conformity Nitrogen 6.0*
- [89] Linde Technoplyn a.s.: *Certifikát č. 041006358 Dusík Vyšší Čistoty*
- [90] <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>
- [91] Gilmore F. R., Laher R. R., Espy P. J.: Franck–Condon Factors, r-Centroids, Electronic Transition Moments, and Einstein Coefficients for Many Nitrogen and Oxygen Band Systems, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **21**, No.21, 1005–1107 (1992).
- [92] Krčma F.: Diagnostika Plazmatu pro PACVD, *Sborník Letní Školy Vakuové Techniky* 131, Bystrianská Dolina (1999).
- [93] Krčma F.: *Optická Emisní Spektroskopie Plazmatu*, návody do praktik: *Praktikum z Plazmochemie*, Fakulta Chemická Vysokého Učení Technického v Brně (2007).
- [94] Luque J., Crosley D.R.: "*LIFBASE: Database and Spectral Simulation (version 1.5)*", *SRI International*, počítačový program Report MP 99-009 (1999).
- [95] Huber K. P., Herzberg, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of Diatomic Molecules*, *Van Nostrand Reinhold Company*, New York, ISBN 0442233949 (1979).
- [96] Šimek M., DeBenedictis S.: On the Use of the Numerical Simulation of the First Positive System of N₂: 1. Emission and LIF Analysis, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **15**, No.3, 427–449 (1995).
- [97] Laux Ch., Angreasson J., Risberg J.: *Specair 2.2.0.0 "Radiation and Nonequilibrium Collisional-Radiative Models," von Karman Institute Lecture Series 2002-07, Physico-Chemical Modeling of High Enthalpy and Plasma Flows*, počítačový program, Fletcher D., Charbonnier J.-M., Sarma G.S.R., Magin T., Rhode-Saint-Genese, Belgium (2002).
- [98] Krčma F., Mazaánková V., Soral I., Šimek M.: Light Emission and Temperatures During the DC Afterglow in Nitrogen-Oxygen Mixtures, *28th International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG)*, Prague (July 15-20, 2007).
- [99] Mazaánková V., Krčma F.: Influence of Oxygen Traces on Recombination Processes in Nitrogen Post-Discharge, *Chemické Listy* **102**, No.16, s1388–s1393 (2008).
- [100] Šimek M., DeBenedictis S., Dilecce G., Babický V., Člupek M., Šunka P.: Time and Space Resolved Analysis of N₂(C³Π_u) Vibrational Distributions in Pulsed Positive

- Corona Discharge, *Journal of Physics D: Applied Physics* **35**, No.16, 1981–1990 (2002).
- [101] Amorim J., Kiohara V.: $N(^2D)$ in Nitrogen Afterglow, *Chemical Physics Letters* **385**, No.3-4, 268–272 (2004).
- [102] Žáková M.: *Optická Emisní Spektroskopie Dohasínajícího Plazmatu ve Směsi Dusík-Argon*, diplomová práce, Fakulta chemická Vysokého Učení Technického v Brně (2008).
- [103] Krčma F., Mazánková V., Soral I.: Short Live Afterglow in Pure Nitrogen and Nitrogen Containing Traces of Methane and Oxygen, *Publication of the Astronomical Observatory Belgrade* **82**, No.1, 133-147 (2007).

7 SEZNAM AUTOROVÝCH PUBLIKACÍ SOUVISEJÍCÍCH S PRACÍ

Časopisecké publikace:

1. Krčma F., Mazánková V., Soral I.: Secondary "Pink Afterglow" in Post-Discharge in Pure Nitrogen, *Czechoslovak Journal of Physics*, **56**, B871-B876 (2006), ISSN 0011-4626.
2. Krčma F., Mazánková V., Soral I.: Short Live Afterglow in Pure Nitrogen and Nitrogen Containing Traces of Methane and Oxygen, *Publications of the Astronomical Observatory of Belgrade* **82**, 133-147 (2007), ISSN 0373-3742.
3. Soral I., Krčma F., Guerra V.: Numeric Modelling of V-T Process in Nitrogen Ground State under Post-Discharge Conditions, *Chemické listy* **102**, s1189-s1193 (2008), ISSN 0009-2770.
4. Krčma F., Bocková I., Mazánková V., Soral I., Hrdlička A., Kanický V.: Excitation of Mercury Atoms in Nitrogen Post-Discharge, *Journal of Physics: Conference Series*, 10 stran (2011), ISSN: 1742-6596, v tisku.
5. Mazánková V., Krčma F., Bocková I., Soral I., Guerra V.: Mercury Titration in Nitrogen Post-Discharge, *Publications of the Astronomical Observatory of Belgrade* **89**, 213-216 (2010), ISSN: 0373-3742.

Sdělení na mezinárodních konferencích:

1. Krčma F., Soral I., Mazánková V.: Nitrogen Pink Afterglow Quenching by Oxygen Traces, *Europhysics Conference Abstracts* **30G**, *Proceedings of ESCAMPIG XVIII*, 129-130, Lecce (2006), ISBN 2-914771-38-X.
2. Krčma F., Mazánková V., Soral I.: Secondary "Pink Afterglow" in Post-Discharge in Pure Nitrogen, *22th Symposium on Plasma Physics and Technology – Book of Abstracts*, 45, Prague (2006), ISBN 80-01-03506-9.
3. Krčma F., Mazánková V., Soral I.: $N_2(B^3\Pi_g, v = 2 - 12)$ Populations During the Post-Discharge of Nitrogen-Oxygen Mixtures, *Proceedings of 23rd Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases*, 387-390, Kapaonik (2006), ISBN 86-82441-18-7.
4. Krčma F., Mazánková V., Soral I.: Short Live Afterglow in Pure Nitrogen and Nitrogen Containing Traces of Methane and Oxygen, *VI Serbian-Belarusian Symposium on Physics and Diagnostics of Laboratory & Astrophysical Plasma - Book of Abstracts*, 11, Beograd (2006).
5. Mazánková V., Soral I., Krčma F.: Short Live Afterglow of Nitrogen Containing Oxygen Traces at Low Temperature, *Proceedings of 16th Symposium on Application of Plasma Processes*, 231-232, Podbanské (20.-25.1. 2007), ISBN 978-80-89186-13-6.
6. Mazánková V., Krčma F., Soral I.: Influence of Oxygen Traces on Kinetics of Pure Nitrogen Post-Discharge at Decreased Wall Temperature, *3rd International Symposium on*

Non-Equilibrium Processes, Plasma, Combustion and Atmospheric Phenomena **26**, Soči, (2007), ISBN 978-5-94588-047-4.

7. Krčma F., Mazánková V., Soural I. Šimek M.: Light Emission and Temperatures During the DC Afterglow in Nitrogen-Oxygen Mixtures, *Proceedings of ICPIG XXVIII* **207**, 1722-1725, Praha (2007), ISBN 978-80-87026-00-7/978-80-87026-01-4.
8. Krčma F., Mazánková V., Soural I.: Influence of Oxygen Traces on Pink Afterglow of Pure Nitrogen, *Europhysics Conference Abstracts* **32A**, *Proceedings of ESCAMPIG XIX*, 2 pages on CD (P-1-13), Granada (2008), ISBN 2-914771-04-5.
9. Soural I., Krčma F., Mazánková V.: Influence of Oxygen Traces on Pure Nitrogen Post-Discharge Kinetics, *IEEE Conference Records – Abstracts of 35th International Conference on Plasma Physics (ICOPS)*, **396**, Karlsruhe (2008), ISSN: 0730-9244, ISBN: 978-1-4244-1930-2.
10. Vrajová J. Soural I., Krčma F., Novotný O., Sťahel P.: Removal of Paper Microbial Contamination by Means of Dielectric Barrier Discharge, *IEEE Conference Records – Abstracts of 35th International Conference on Plasma Physics (ICOPS)*, 294, Karlsruhe (2008), ISSN: 0730-9244, ISBN: 978-1-4244-1930-2.
11. Krčma F., Mazánková V., Žáková M., Soural I.: Pressure Dependence of the DC Nitrogen Pink Afterglow, *Europhysics Conference Abstracts* **33E**, *Proceedings of 36th European Physical Society Conference on Plasma Physics*, P2-126, 4 pages on CD, Sofia (29.6.-3.7. 2009), ISBN 2-914771-61-4.
12. Soural I., Guerra V., Lino da Silva M., Sá P. A., Krčma F.: The Importance of the Discharge Current in the Formation of the Pink Afterglow of a Nitrogen DC Discharge, *Europhysics Conference Abstracts* **33E**, *Proceedings of 36th European Physical Society Conference on Plasma Physics*, P2-103, 4 pages on CD, Sofia 29.6.-3.7. (2009), ISBN 2-914771-61-4.
13. Soural I., Guerra V., Krčma F.: Experimental and Modelling Study of the Nitrogen Kinetics in Active Discharge and Post-Discharge, *Proceedings of Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics VIII*, 63-63, Blansko (19.-23.4. 2009), ISBN: 978-80-214-3875-0.
14. Mazánková V., Krčma F., Žáková M., Soural I.: Influence of Gas Pressure in Nitrogen Post-Discharge, *Proceedings of ISPC XIX*, Abstract 372, full P2.2.49 (4 pages) on flash, Bochum (2009).
15. Soural I., Krčma F.: Evolution of Molecular Ion Rotational Temperature in Nitrogen Afterglow with Respect to Discharge Current, *Europhysics Conference Abstracts* **34B**, *Proceedings of ESCAMPIG XX*, 2 pages on CD (P-2-31), Novi Sad (2010), ISBN 2-914771-63-0.
16. Soural I., Krčma F.: Studying Molecular Ion Temperature and Population of First Negative System During Nitrogen Afterglow in Pyrex Tube, *24th Symposium on Plasma Physics and Technology – Book of Abstracts*, 56, Prague (2010), ISBN 978-80-01-04548-0.

17. Soral I., Krčma F., Mazánková V.: Study of Pressure and Temperature Influence on the Nitrogen Plasma under Discharge and Post- Discharge Conditions. *Book of Contributed Papers: 18th Symposium on Application of Plasma Processes and Workshop on Plasmas as a Planetary Atmospheres Mimics*, s. 124-128, Bratislava (2011), ISBN 978-80-89186-77- 8

Sdělení na tuzemských konferencích:

1. Mazánková V., Krčma F., Soral I.: „*Influence of Oxygen Traces on Kinetics of Pure Nitrogen Post-Discharge*“, *Proceedings of New Trends in Physics*, 229-232, Brno (2007), ISBN 978-80-7355-078-3.
2. Soral I., Krčma F.: „*Numeric Modeling of Nitrogen Ground State Kinetics under Post-Discharge Conditions*“, *Proceedings of New Trends in Physics*“, 237-240, Brno (2007), ISBN 978-80-7355-078-3.
3. Soral I., Krčma F., Guerra V.: V-T Process in Nitrogen Ground State Post-Discharge Kinetics, *Proceedings of Week of Doctoral Students, Part II*, 52-55, Matfyzpress, Praha (2008). ISBN 978-80-7378-066-1.

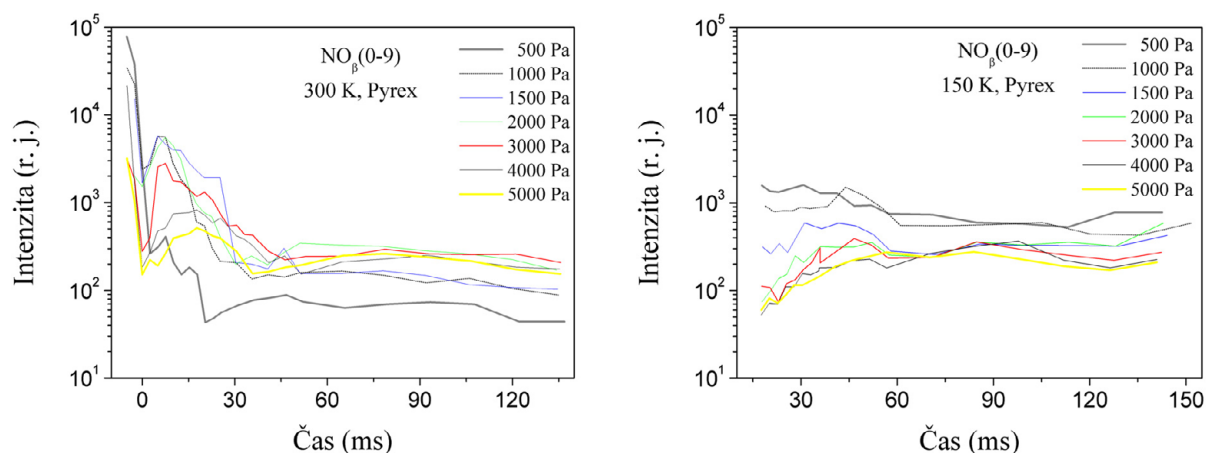
PŘÍLOHY

7.1 Intenzita $\text{NO}_\beta(0-9)$

Vedle 1. a 2. pozitivního a 1. negativního systému dusíku byla sledována také intenzita pásu $\text{NO}_\beta(0-9)$. Kyslík potřebný pro vznik NO molekuly, se mohl do výboje dostat ve formě nečistot v tlakové láhvi, případně částečně i netěsností aparatury. Dusík 5.0 (v případě sledování vlivu tlaku) i 6.0 (v případě vlivu proudu na dohasínání) byl sice čištěn přes zařízení Oxiclear, které odstranilo přítomný kyslík (na koncentraci pod 0,05 ppm) a následně přes vymrazovačku, kde se zachytávaly další nečistoty jako např. CO_2 a H_2O , nicméně veškerý kyslík (ať již ve formě O_2 či kyslíku jako atomu přítomného v jiných molekulách) nebyl z aparatury odstraněn, a tak mohla molekula NO vzniknout. Důvodem přítomnosti kyslíku může být přítomnost nečistot v tlakové láhvi současně s částečnou netěsností aparatury, kdy vzduch (s obsahem kyslíku) z atmosféry mohl difundovat do aparatury.

Stav $\text{NO}(B)$ zodpovědný za následnou emisi NO_β vzniká v plazmatu tříčásticovou rekombinací dusíkového atomu s kyslíkovým atomem a molekulou dusíku [20]. Molekula NO následně po emisi rekombinačního záření může být snadno disociována při srážkách s dusíkovými metastabilů a protože je koncentrace metastabilů vysoká, může být celý cyklus opakován v časovém horizontu desetin mikrosekundy (v závislosti na srážkové frekvenci, tedy na tlaku a teplotě). Proto je emise tohoto systému významná i za velmi malých koncentrací kyslíku v úrovni ppm [103].

7.1.1 Intenzita $\text{NO}_\beta(0-9)$ za laboratorní i snížené teploty



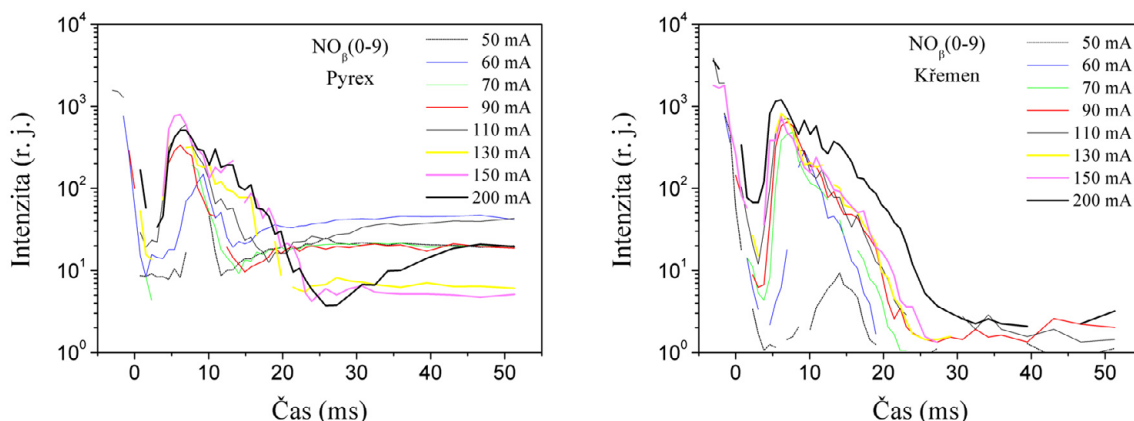
Obr. 43: Průběh intenzity v čase pro $\text{NO}_\beta(0-9)$ vlevo naměřené při laboratorní teplotě a vpravo při teplotě 150 K vnitřní stěny Pyrexové trubice.

Vývoj intenzit $\text{NO}_\beta(0-9)$ se celkově pohyboval v rozmezí řádů 10^1 do 10^5 . Při laboratorní teplotě jsou zaznamenány průběhy klesání intenzity v oblasti brzkého dohasínání, kde se vyskytují lokální maxima, u kterých klesá jejich hodnota s rostoucím tlakem a také posun s tlakem k pozdějším časům (od 5 k 15 ms). Tyto brzké části dohasínání mají posuny obdobné charakteristikám pro tři výše zmíněné systémy dusíku. V pozdějších časech dohasínání jsou intenzity prakticky konstantní.

Za snížené teploty v rozmezí časů 18 až 51 ms je zaznamenán jednak rostoucí průběh intenzit pro vyšší tlaky (5 000, 4 000 a 3 000 Pa), ale také konstantní průběh pro nižší tlaky.

To signalizuje, že snížená teplota ovlivňuje procesy v neprospěch $\text{NO}_\beta(0-9)$ emise, a o to významněji čím vyšší je tlak. Což je pravděpodobně způsobeno intenzivnějším přestupem tepla na základě četnějších srážek částic dohasínajícího plazmatu se stěnou při vyšším tlaku. Pozdější nárůst intenzit (časy větší než 51 ms) je zhruba konstantní v rozmezí 10^2 až 10^3 .

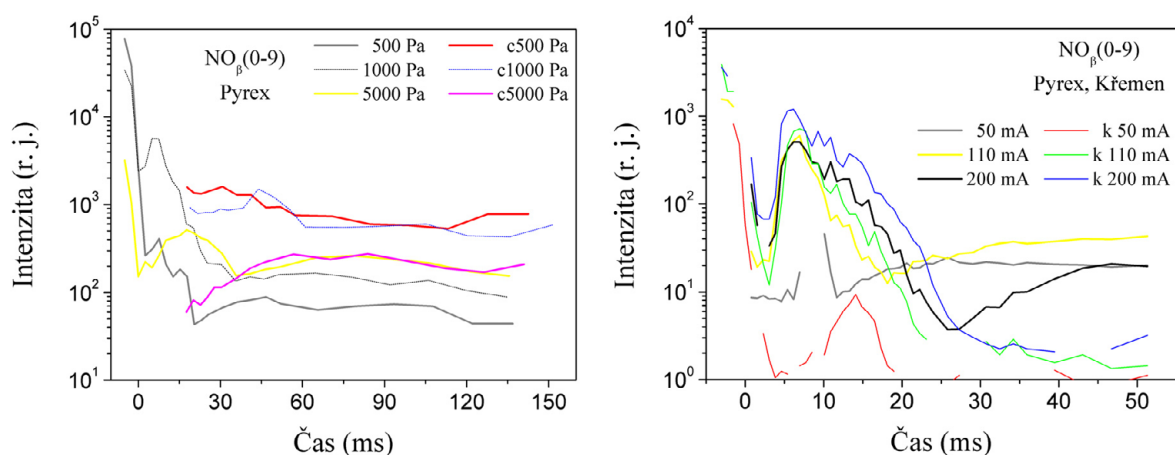
7.1.2 Intenzita NO_β v obou materiálech



Obr. 44: Průběh populace v čase pro $\text{NO}_\beta(0-9)$ vlevo pro Pyrexové a vpravo pro křemenné sklo.

Intenzita $\text{NO}_\beta(0-9)$ byla velmi nízká a tím byla zatížena i větší nejistotou, proto se v grafech místy vyskytují strmé píky, neodpovídající reálné evoluci intenzity. V některých případech dokonce z důvodu velké chyby nebyla intenzita ani vyhodnocena, což v grafech odpovídá oblasti přerušení křivek. Průběh intenzity v čase je obdobný jako u spektrálních systémů dusíku, respektive populací jejich horních stavů. Větší rozdíly v řádech jsou v křemenném skle oproti Pyrexovému.

7.1.3 Intenzita NO_β za dvou teplot stěny a ve dvou materiálech



Obr. 45: Průběhy intenzit $\text{NO}_\beta(0-9)$ pro různé teploty stěny (křivky označené jen hodnotou tlaku jsou naměřené za laboratorní teploty, křivky značené „c“ jsou za snížené teploty) Vlevo je vliv tlaku, vpravo pak výbojového proudu.

Vliv tlaku

U intenzit $\text{NO}_\beta(0-9)$ je situace stejná jako u populací dusíkových stavů, kdy s rostoucím tlakem klesají hodnoty intenzit jak v aktivním výboji tak i v brzkém dohasínání včetně PA a jeho maxima; dokonce posuny maxima PA jsou stejné jako u těchto stavů a v pozdějších časech od cca 45 ms (za laboratorní teploty) jsou naopak spíše vyšší intenzity při vyšších tlacích. Opět křivka pro 500 Pa (při laboratorní teplotě) vykazuje odlišné chování.

Vliv teploty

Teplota na intenzitu $\text{NO}_\beta(0-9)$ má poněkud opačný vliv oproti populacím dusíkových stavů (viz. dříve). Za snížené teploty jsou intenzity vyšší než za laboratorní teploty (respektive od 17 ms dohasínání), což lze vysvětlit negativní teplotní závislostí rychlostní konstanty pro rekombinaci formující molekulu NO (podobně jako populace stavu $\text{N}_2(\text{B})$ na hladinách 10 až 12).

Vliv výbojového proudu

Intenzita $\text{NO}_\beta(0-9)$ s rostoucím proudem roste (a to i v aktivní části výboje, i když nepatrně), vliv proudu je nejvýraznější v průběhu PA. Až na výjimky i zde dochází k posunu maxima v PA oblasti s proudem ke kratším časům dohasínání a k vyšším hodnotám intenzit. Od zhruba 20 ms je vliv proudu potlačen vlivem materiálu trubice – viz. dále.

Vliv materiálu výbojové trubice

Z pohledu intenzit $\text{NO}_\beta(0-9)$ jsou v aktivním výboji a v maximu PA oblasti hodnoty vyšší v křemenném skle, naopak minima před PA jsou vyšší v Pyrexovém skle. V pozdějších časech (od 20 ms) v Pyrexu jsou vyšší intenzity než v křemenu; dokonce jsou hodnoty intenzit spíše větší u nižších proudů než u vysokých, ale v křemenném skle jsou prakticky v celém rozsahu dohasínajících časů intenzity vždy vyšší pro větší proudy.

Vliv materiálu lze tedy interpretovat tak, že v křemenu dochází k výraznějším změnám hodnot populací i intenzit oproti Pyrexu a také k výraznějším změnám časů maxima PA. To ukazuje na významnou roli heterogenních procesů v kinetice dohasínajícího plazmatu.