

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 KINETICKÝCH PROCESŮ V DOHASÍNAJÍCÍM PLAZMATU TITRAČNÍMI METODAMI

STUDY OF POST-DISCHARGE KINETIC PROCESSES BY TITRATION METHODS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

STANISLAV JOSIEK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. VĚRA MAZÁNKOVÁ, Ph.D.

BRNO 2012



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

## Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	<b>FCH-BAK0689/2011</b>	Akademický rok: <b>2011/2012</b>
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	<b>Stanislav Josiek</b>	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806R002)	
Vedoucí práce	<b>Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.</b>	
Konzultanti:		

### Název bakalářské práce:

Studium kinetických procesů v dohasínajícím plazmatu titračními metodami

### Zadání bakalářské práce:

Změřte optická emisní spektra dohasínajícího dusíkového plazmatu a identifikujte jednotlivé spektrální pásy.

Studujte změny emisních spekter dohasínajícího plazmatu vlivem příměsí přidávaných selektivně do dohasínajícího výboje.

Pokuste se identifikovat mechanismy přenosu energie za podmínek dohasínajícího plazmatu.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 4.5.2012

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

-----  
Stanislav Josiek  
Student(ka)

-----  
Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2012

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## ABSTRAKT

V posledních více než padesáti letech bylo provedeno nesčetně experimentů a publikováno velké množství teoretických prací v oblasti dohasínajícího dusíkového plazmatu. Část těchto prací se zaměřovala i na dusík v aktivním výboji, na dohasínání i na kinetické procesy v něm probíhající. Cílem prezentované bakalářské práce bylo právě studium kinetických procesů v dohasínajícím výboji v čistém dusíku a v dusíku obsahujícím stopy methanu. Metodou popsanou v práci byla stanovena koncentrace atomárního dusíku při různých příměsích methanu titrací oxidu dusného do dohasínajícího výboje.

Všechny experimentální výsledky byly získány optickou emisní spektroskopií. Optická emisní spektra byla změřena v rozsahu 300-600 nm. Mezi elektrodami ve výbojové trubici z křemenného skla byl udržován stejnosměrný výboj a celý experiment probíhal v proudícím režimu. Proudícím režim byl zvolen z důvodu vhodného časového rozlišení dohasínajícího výboje. Průtok dusíku byl 400 mln/min. Oxid dusný byl do dohasínajícího výboje přidáván v různých časech dohasínání a jeho průtok činil 0-10 mln/min. Stopové příměsi methanu v čistém dusíku byly v rozsahu 0,006-0,025 % z celkového objemu proudícího plynu. Totální tlak byl nastaven na 1000 Pa, výboj byl udržován při proudu 150 mA a napětí na 1110 V.

Ve všech spektrech byly identifikovány následující spektrální systémy: 1. pozitivní, 1. negativní a 2. negativní systémy dusíku, dále  $\text{NO}^\beta$  a  $\text{NO}_2^*$ . Koncentrace atomárního dusíku byla určena pomocí naměřených intenzit  $\text{NO}^\beta$  a  $\text{NO}_2^*$ . Ze získaných výsledků lze usoudit, že hodnota koncentrace atomárního dusíku se zvyšuje se zvyšující se koncentrací methanu. Na druhé straně, molekulární ion dusíku je silně zhášen dokonce už při nízkých koncentracích methanu. Z hlediska použití titrační metody a vyhodnocení získaných výsledků se tato práce řadí mezi inovativní a přináší nové poznatky do současného výzkumu.

**KLÍČOVÁ SLOVA:** dusíkové plazma, kinetické procesy, NO titrace, směs plynů dusík-methan, dohasínající výboj, optická emisní spektrometrie

## ABSTRACT

Many experimental and theoretical works on plasma post-discharges have been published during the last more than fifty years. A part of these works was focused in details on nitrogen discharges and post-discharges and kinetic processes in it. The aim of the presented bachelor's thesis was to study kinetic processes in post-discharge in pure nitrogen and nitrogen contained methane traces. Atomic nitrogen concentration at different methane concentrations was measured by the nitrogen monoxide titration into the post-discharge.

All experimental results were obtained by the optical emission spectroscopy. Optical emission spectra were taken in the range of 300-600 nm. DC discharge was created in a quartz tube in a flowing regime. The flowing regime was chosen for this experiment because of better time resolution of the post-discharge. Nitrogen flow was 400 mln/min. Nitrogen oxide flow was in the range of 0-10 mln/min and it was added at the selected post-discharge time. Experiments were carried out for pure nitrogen and for four different methane concentrations – 0,006, 0,013, 0,019 and 0,025 %. Total gas pressure of 1000 Pa, discharge current of 150 mA and voltage of 1110 V were constant during all these experiments.

Nitrogen first positive, second positive and first negative spectral systems,  $\text{NO}^\beta$  spectral system and  $\text{NO}_2^*$  spectral system were recognized in all measured spectra. The atomic nitrogen concentration was determined using  $\text{NO}^\beta$  and  $\text{NO}_2^*$  intensities, and it was increased by the increase of methane concentration. On the other hand, the nitrogen molecular ion emission was strongly quenched even at very low concentration of methane. From this point of view, this thesis is innovative and brings new results into the worldwide research.

**KEYWORDS:** nitrogen plasma, kinetic processes, NO titration, nitrogen-methane gas mixture, post-discharge, optical emission spectroscopy

JOSIEK, S. *Studium kinetických procesů v dohasínajícím plazmatu titračními metodami*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 47 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.

## **PROHLÁŠENÍ**

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

## **PODĚKOVÁNÍ**

Na tomto místě bych chtěl především poděkovat především vedoucí své bakalářské práce Mgr. Věře Mazánkové, Ph.D. za poskytnutí experimentálního zázemí, dále za cenné rady, za poskytnutí odborných konzultací v jejím volném čase a za nekonečnou trpělivost. Dále bych chtěl poděkovat doc. RNDr. Františku Krčmovi za pořízení fotografií publikovaných v této práci a taktéž za příležitostné poskytnutí cenných rad. Nemohu opomenout poděkovat svojí rodině za poskytnuté zázemí, podporu a pochopení v průběhu délky celého studia.

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>TEORIE</b> .....	<b>8</b>
2.1	DOUTNAVÝ VÝBOJ.....	8
2.2	KINETICKÝ MODEL V DOHASÍNAJÍCÍM PLAZMATU .....	9
2.2.1	<i>Kinetický model dusíku</i> .....	10
2.2.1.1	Procesy v-v a v-t.....	10
2.2.1.2	Pooling reakce .....	10
2.2.1.3	Step-vise ionizace.....	11
2.2.1.4	Disociace .....	13
2.2.1.5	Rekombinace .....	13
2.2.2	<i>Kinetický model dusíku – methanu</i> .....	14
2.3	TITRACE OXIDU DUSNÉHO DO DUSÍKU .....	17
2.4	OPTICKÁ EMISNÍ SPEKTROSKOPIE .....	18
<b>3</b>	<b>EXPERIMENT</b> .....	<b>19</b>
3.1	USPOŘÁDÁNÍ POKUSU TITRACE NO DO DUSÍKOVÉHO PLAZMATU A NO DO DUSÍKOVÉHO PLAZMATU S PŘÍMĚSÍ METHANU .....	19
3.2	OPTICKÝ SPEKTROMETR JOBIN YVON TRIAX 550 .....	20
<b>4</b>	<b>VYHODNOCENÍ A VÝSLEDKY</b> .....	<b>22</b>
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>44</b>
<b>6</b>	<b>REFERENCE</b> .....	<b>45</b>
<b>7</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK</b> .....	<b>47</b>

# 1 ÚVOD

Předmětem předkládané práce je studium emisních spekter dohasínajícího dusíkového plazmatu při různých experimentálních podmínkách. Výzkum v oblasti fyziky plazmatu je stále populární, protože jeho výsledky nachází nová a inovativní uplatnění jak v oblasti aplikací, tak v teoretické rovině. Mezi nejvýznamnější technologické aplikace patří například depozice tenkých vrstev v plazmatu [1-2], rozklad škodlivých látek elektrickými výboji [3] nebo sterilizace [4].

Neméně zajímavým uplatněním výsledků výzkumu je simulace atmosféry Titanu. Titan je největší měsíc planety Saturn a je na něm atmosféra, ve které probíhá koloběh methanu podobně jako koloběh vody na Zemi. Tato skutečnost byla objevena v rámci výzkumu agentur NASA/ESA, které vyslaly vesmírnou sondu Cassini–Huygens na Titan. Bylo zjištěno, že atmosféra Titanu je z velké části složena z dusíku s malou příměsí methanu. Dalšími složkami atmosféry jsou také uhlovodíky ( $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_4$ ) a nitrily ( $HCN$ ,  $HC_3N$ ,  $C_2N_2$ ) [5]. Je velmi pravděpodobné, že toto složení je podobné jako složení atmosféry Země těsně po jejím vzniku. Proto se v současnosti hodně laboratoří na světě zabývá experimentálními i teoretickými simulacemi atmosféry Titanu.

Pro celou řadu aplikací, jak již bylo zmíněno výše, se používá plazma. Velmi často se pro vznik plazmatu jako plyn používá dusík. Neutrální dusík vytváří hlavně molekulu  $N_2$ , která se může nacházet až ve 102 různých elektronových stavech, přičemž každý stav má řadu vibračních a rotačních stavů. Jak je vidět, molekula  $N_2$  má sama o sobě složitý kinetický model. Navíc po přidání příměsí ( $O_2$ , Ar, námi sledovaný methan nevyjímaje) ve velmi malém množství, řádově desítky procent až jednotky procent, výrazně ovlivní disociační stupeň dusíku.

Po vypnutí aktivního výboje se snaží plazma jako cokoliv ve vesmíru přejít do stavu termodynamické rovnováhy. Nejprve dochází v řádově mikrosekundách k rychlé elektron-iontové rekombinaci. V dalším časovém úseku, milisekundy až sekundy dochází ke srážkám atomů s molekulami, atomárním rekombinacím, přenosu energie mezi částicemi atd.

Počítačové simulace ale i experimenty ukazují, že spousta procesů v plazmatu je silně ovlivněna termodynamickými podmínkami, ale i zároveň složením plazmatu, proto je nutné dále tyto procesy zkoumat.

K účelu měření absolutní koncentrace dusíku byla navržena metoda NO titrace. Metoda je založena na měření optických emisních spekter získaných při titraci NO do dohasínajícího výboje v čistém dusíku a v dusíku s příměsí methanu. V současné době je tento způsob zkoumání velmi populární díky své nenáročnosti, ceně a relativně velké přesnosti.

## 2 TEORIE

Plazma je často označována za čtvrté skupenství. Nejjednodušší dodnes známá definice je, že plazma je vysoce ionizovaný plyn. Převážná část vesmíru je tvořena plazmatem. Abychom plazma mohli skutečně nazývat plazmatem, je třeba, aby splňovalo tyto podmínky:

1. kvazineutralita, kolektivní chování (ačkoliv se plazma navenek jeví jako neutrální, sama o sobě obsahuje nejen neutrální částice  $n^0$  ale zároveň i kladné  $n^+$  a záporné částice  $n^-$ , ale jejich počet je přibližně stejný)
2. Lineární rozměr plazmatu musí být výrazně větší než Debyeova délka. Je to vzdálenost od bodového náboje, kdy velikost elektrostatického náboje klesne na hodnotu  $e^{-1}$ -krát menší, než by poklesl tento potenciál bodového zdroje ve vakuu.
3. Celkový počet nabitých párů částic v Debyeově kouli

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot h^3, \quad (1.1)$$

kde  $h$  je Debyeova délka, musí být výrazně větší než 1.

4. Plazmová frekvence musí být větší než srážková frekvence (fluktuace oblaku elektronů je větší než nárazy elektronů na molekuly) [6].

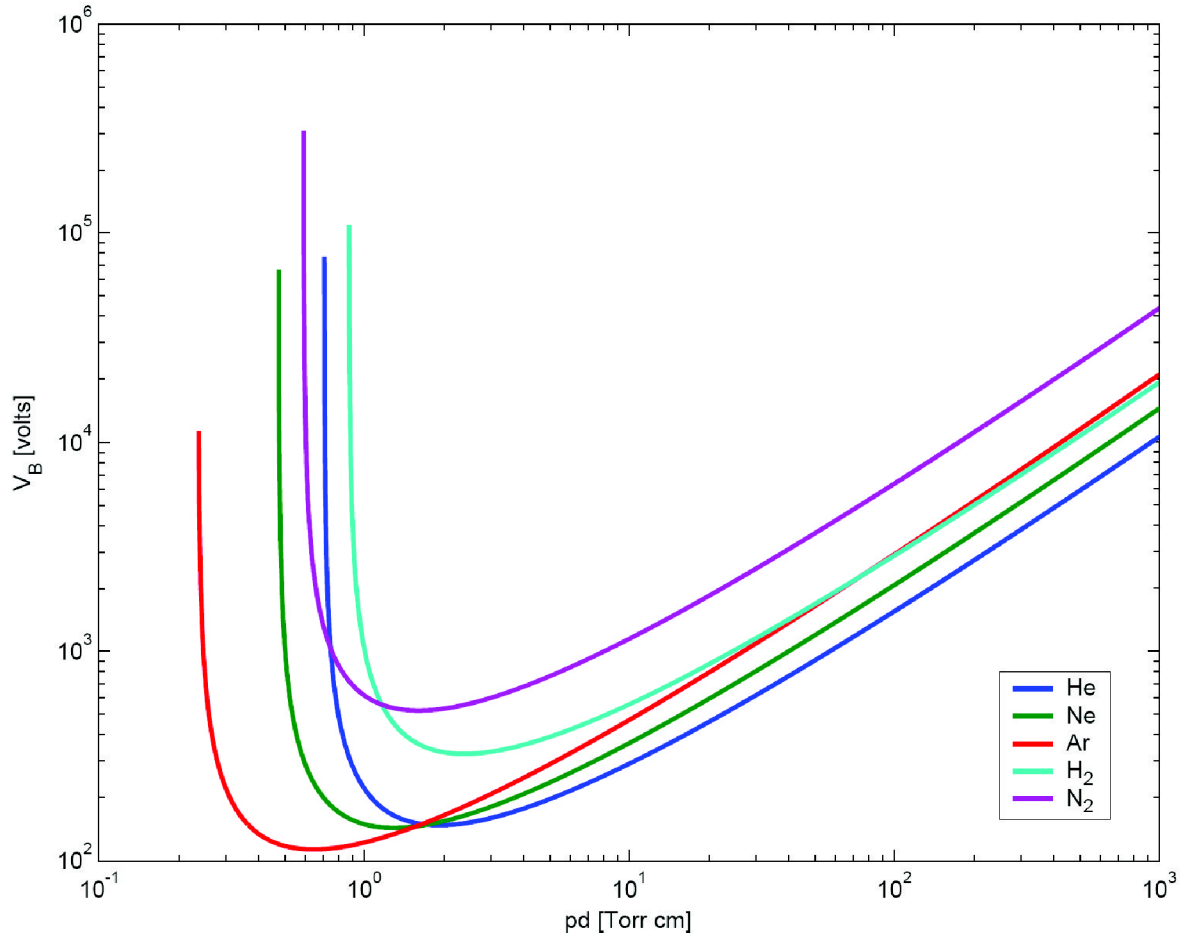
Generace plazmatu může probíhat dvěma způsoby: izotermický způsob, kdy dochází k ohřívání plynu až do doby, než je teplota všech částic přibližně stejná. Druhý způsob (neizotermický) je využití elektrických výbojů. Elektrické pole je vytvořeno mezi elektrodami, pole dodá elektronu dostatečnou energii k jeho urychlení. Takto rychlý elektron může předat energii částicím plynu a tak vzniká alespoň částečně ionizovaný plyn (plazma).

### 2.1 Doutnavý výboj

K zapálení doutnavého výboje se musí vložit napětí na elektrody o velikosti tzv. „zápalného napětí  $U_z$ “, které je dáno Paschenovým zákonem. Paschenovy křivky pro různé plyny jsou zobrazeny na obr. č. 2.1 [7].

Doutnavý výboj je druh elektrického výboje, který se dá vytvořit za podmínek: nízký tlak 1 až  $10^4$  Pa, nízké hodnoty proudu do 200 mA, nízké teploty 300 K. V doutnavém výboji jsou rozlišitelné zejména dvě oblasti a to oblast katodového světla a anodového sloupce. Napětí vložené na elektrody je rozloženo nerovnoměrně. Větší potenciálový spád se nachází v oblasti mezi katodou a katodovým světlem, tím pádem má elektrické pole větší intenzitu než v anodovém sloupci. Vzniklé kationty v oblasti katodového světla jsou urychlovány a při dopadu na katodu mohou některé z nich spustit sekundární emisi elektronů a následně elektronové laviny.





Obr. č. 2.1: Paschenova křivka pro plyny He, Ne, Ar, H<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>, závislost zápalného napětí  $V_B$  na součinu tlaku a vzdálenosti elektrod  $pd$  [7]

## 2.2 Kinetický model v dohasínajícím plazmatu

Plazma začne přecházet po vypnutí aktivního výboje do stavu termodynamické rovnováhy (jako cokoliv jiného ve vesmíru). Po vypnutí výboje nazýváme tento jev dohasínající plazma (post-discharge, afterglow). Na začátku (řádově mikrosekundy) je plazma elektricky neutrální, nicméně v sobě obsahuje spoustu excitovaných molekul a atomů plynů. Po delší době (milisekundy až minuty) dochází ke srážkám mezi těžkými částicemi, stav termodynamické rovnováhy poté nastává až po minutách, dokonce desítkách minut. Rovnovážný stav hodně závisí na tlaku.

Procesy jednotlivých srážek lze rozdělit do pěti hlavních skupin:

1. srážky elektronů s těžkými částicemi
2. vzájemné srážky těžkých částic
3. srážky těžkých částic se stěnami reaktorů
4. vyzařování
5. difuze

Pro aktivní výboje jsou významné srážky elektronů s těžkými částicemi a vyzařování, zejména za nízkého tlaku. Naopak pro dohasínající plazma jsou typické vzájemné srážky těžkých částic a srážky těžkých částic se stěnami reaktorů. Difuze se uplatňuje při obou typech výboje, tedy při aktivním výboji i při dohasínání. Tyto procesy vedou k jednotlivým druhům reakcí. Reakce typické pro námi sledované dohasínající plazma jsou rekombinace, v-t

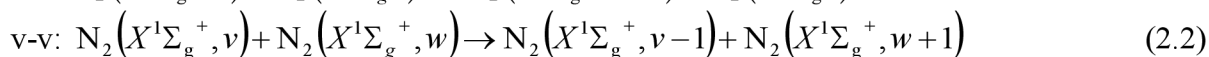
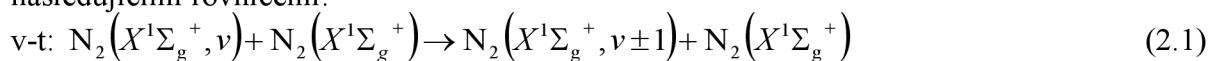
procesy, v-v procesy, pooling reakce, step wise ionizace, disociace a indukovaná emise. Všechny tyto uvedené reakce závisí na určitých faktorech, jako je koncentrace jednotlivých částic, jejich excitace atd. Finální krokem deexcitace je relaxace, která může trvat až několik hodin.

## 2.2.1 Kinetický model dusíku

Je známo, že dusík vytváří velké množství elektronových stavů. Protože je navíc homonukleární, tak jsou všechny vibrační hladiny základního elektronového stavu metastabilní. Metastabilní je taktéž prvních osm hladin stavu  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ , dále jsou metastabilní i excitované stavy ( $N_2(a'^1\Sigma_u^-, a^1\Pi_g)$ ). Jak je vidět, samotné metastabilní stavy jsou velmi složité, nepočítáme do toho různé srážkové procesy.

### 2.2.1.1 Procesy v-v a v-t

Takto jsou označovány procesy vibračně-vibrační a vibračně translační, dochází u nich k přenosu energie mezi hladinami v základním stavu dusíku. Obecně lze tyto procesy zapsat následujícími rovnicemi:



U v-t procesů dojde ke zvýšení součtu jejich kinetické energie při vzájemné srážce na úkor jejich vibrační energie. V drtivé většině případů se jedná pouze o změnu jedné vibrační hladiny, neboť pravděpodobnost změny o více vibračních hladin je z důvodu nepřímé úměry velikost kvant vibrační energie přeměněné v translační energii při v-t přenosu energie velmi malá. Přechody o více vibračních hladin se uskutečňují při velmi vysokých teplotách (tisíce Kelvinů), které nejsou u dohasínajícího plazmatu dosaženy.

U v-v procesů opět dochází ke srážkám těžkých částic, nicméně přenos energie je uskutečněn z jedné částice na druhou. Zpravidla se jedná o přenos energie z částice o menší excitaci na částici o vyšší excitační energii. Takto částice zaplňují svoje vysoce posazené vibrační hladiny, tzv. v-v up-pumping. Zmíněný mechanismus je velmi častý u dohasínání, proto jsou populovány částice nacházející se na vysoké excitované vibrační hladině, které jsou předpokladem pro tzv. pooling reakce. Stejně jako u v-t procesů, tak i u v-v procesů jsou pravděpodobnější změny o jednu vibrační hladinu.

### 2.2.1.2 Pooling reakce

Pooling reakce jsou reakce, při kterých dochází ke srážce dvou elektronově excitovaných částic a při této srážce dojde k přenosu excitační energie z jedné molekuly na druhou. U dohasínajícího plazmatu jsou tyto pooling reakce velmi významné při obsazování metastabilních stavů  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ,  $N_2(a'^1\Sigma_u^+)$ ,  $N_2(a^1\Pi_g)$ ,  $N_2(w^1\Delta_g)$  a zářivých stavů  $N_2(B^3\Pi_g)$ ,  $N_2(C^3\Pi_u)$ ,  $N_2(C'^3\Pi_u)$ . Pooling reakce jsou velmi dobře prostudované [8,9], přehled těchto reakcí je uveden v následující tabulce 2.1

Tab. č. 2.1: přehled pooling reakcí a jejich rychlostní koeficienty

reakce	$k$ (cm <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup> )	citace
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v') + N_2(X^1\Sigma_g^+, v'') \rightarrow$ $N_2(X^1\Sigma_g^+, v' - \Delta v) + N_2(A^3\Sigma_u^+, v)$	$k < 10^{-16}$	[14]
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v') + N_2(X^1\Sigma_g^+, v'') \rightarrow$ $N_2(X^1\Sigma_g^+, v' - \Delta v) + N_2(B^3\Pi_g, v)$	$k < 10^{-15}$	[14]
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v') + N_2(A^3\Sigma_u^+, v) \rightarrow$ $N_2(X^1\Sigma_g^+, v' - \Delta v) + N_2(B^3\Pi_g, v)$	$k < 1,8 \cdot 10^{-12}$	[20]
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v') + N_2(X^1\Sigma_g^+, v'') \rightarrow$ $N_2(X^1\Sigma_g^+, v' - \Delta v) + N_2(a^1\Sigma_u^+)$	$k < 0,9 \cdot 10^{-15}$	[14]
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v') + N_2(X^1\Sigma_g^+, v'') \rightarrow$ $N_2(X^1\Sigma_g^+, v' - \Delta v) + N_2(w'^1\Delta_u)$	$k < 0,9 \cdot 10^{-15}$	[14]
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v > 24) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v > 24) \rightarrow$ $N_2(X^1\Sigma_g^+, v' - \Delta v) + N_2(C^3\Pi_u)$	$k < 3 \cdot 10^{-10}$	[14]
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v > 19) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow$ $N_2(X^1\Sigma_g^+, v' - \Delta v) + N_2(C^3\Pi_u)$	$k < 3 \cdot 10^{-10}$	[14]
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow$ $N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_2(C^3\Pi_u)$	$k < 2,1 \cdot 10^{-11}$	[14]
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow$ $N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_2(C'^3\Pi_u)$	$k < 10^{-12}$	[21]
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow$ $N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_2(C''^3\Pi_u)$	$k > 2,5 \cdot 10^{-11}$	[22]
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow$ $N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_2(B^3\Pi_u)$	$k < 10^{-11}$	[33]
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + N_2(a'^1\Sigma_u^-, a'^1\Pi_g, w^1\Delta_u) \rightarrow$ $N_2(X^1\Sigma_g^+, v') + N_2(a'^1\Sigma_u^-, a'^1\Pi_g, w^1\Delta_u)$	$k \leq 1,3 \cdot 10^{-11}$	[14]

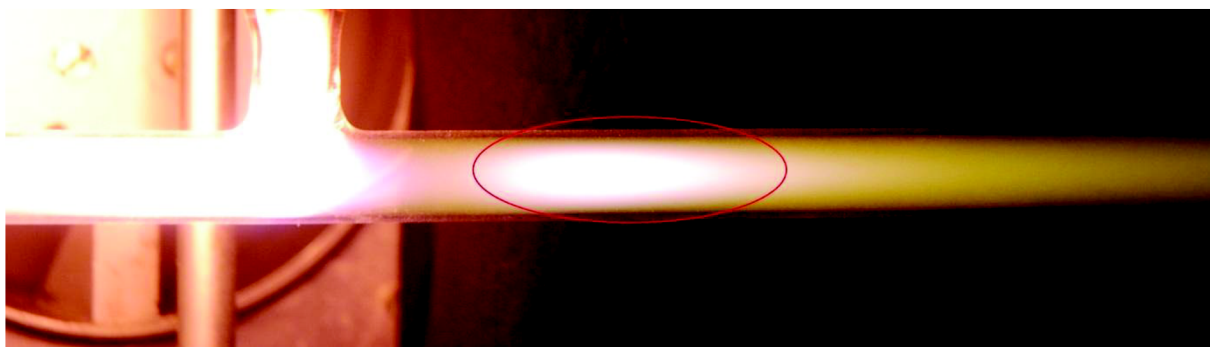
### 2.2.1.3 Step-wise ionizace

Proces step-wise ionizace je vlastně ionizace částic během několika po sobě jdoucích reakcí [10]. Tyto procesy jsou zpravidla iniciovány v-v procesy (2.8). Poté dochází ke srážkovému přenosu energie (energie dostačující k ionizaci) navzájem mezi vysoce excitovanými metastabilními molekulami. Procesy, ke kterým dochází, lze zapsat rovnicemi (viz tab. 2.2) [11].  $N_2^*$  vyskytující se v jedné z reakcí je elektronově excitovaná metastabilní molekula vyskytující se např. ve stavech  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ,  $N_2(a^1\Pi_g)$  či  $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ . Veškeré tyto procesy

vedou k sekundární ionizaci během dohasínání. Pro čistý dusík se to projeví jako tzv. jev pink-afterglow (obr. 2.2)

Tab. č. 2.2: Přehled reakcí step-wise ionizace s rychlostními koeficienty

reakce	$k$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )	citace
$\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v') + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v'') \rightarrow$ $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v' - \Delta v) + \text{N}_2(w'^1\Delta_u)$		
$\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v) + \text{N}_2^* \rightarrow$ $\text{N}_2^+ + \text{N}_2 + e$		
$\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 32) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 32) \rightarrow$ $\text{N}_2^+(B^2\Sigma_u^+) + e$	$k \leq 3,5 \cdot 10^{-15} \cdot e^{-\frac{1160}{T_g}}$	[24]
$\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 30) + \text{N}_2(a^1\Pi_g) \rightarrow$ $\text{N}_2^+ + \text{N}_2 + e$	$k \leq 7,8 \cdot 10^{-11} \cdot e^{-\frac{1160}{T_g}}$	[24]
$\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v) + \text{N}_2(B^1\Sigma_u^+, v) \rightarrow$ $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v+1) + \text{N}_2(B^1\Sigma_u^+, v-1)$	$k_{v=1-3} = (1,8 - 5,4) \cdot 10^{-1}$	[14]
$\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{N}_2(a'^1\Sigma_u^-) \rightarrow$ $\text{N}_2^+ + \text{N}_2 + e$	$k = 5 \cdot 10^{-11}$	[25]
$\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{N}_2(a'^1\Sigma_u^-) \rightarrow$ $\text{N}_4^+ + e$	$k = 6 \cdot 10^{-12}$	[26]
$\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{N}_2(a^1\Pi_g) \rightarrow$ $\text{N}_2^+ + \text{N}_2 + e$	$k = 5 \cdot 10^{-11}$	[27]
$\text{N}_2(a'^1\Sigma_u^-) + \text{N}_2(a'^1\Sigma_u^-) \rightarrow$ $\text{N}_2^+ + \text{N}_2 + e$	$k = 2 \cdot 10^{-10}$	[28]
$\text{N}_2(a'^1\Sigma_u^-) + \text{N}_2(a'^1\Sigma_u^-) \rightarrow$ $\text{N}_4^+ + e$	$k = 5 \cdot 10^{-12}$	[26]
$\text{N}_2(a^1\Pi_g) + \text{N}_2(a^1\Pi_g) \rightarrow$ $\text{N}_2^+ + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+) + e$	$k = 10^{-10}$	[28]



Obr. č. 2.2: Zaznamenaný jev pink afterglow

### 2.2.1.4 Disociace

Disociace obecně znamená rozpad či štěpení, v našem případě je to rozklad elektronově excitovaných molekul dusíku a to díky srážkám elektronů s molekulami v aktivním výboji. Protože mají elektrony nízkou energii a protože se to děje zejména v aktivním výboji, není třeba tento typ disociace uvažovat. U dohasínání probíhá disociace dvěma způsoby: disociace při srážkách těžkých částic (tab. č. 2.3) a disociativní rekombinace (tab. č. 2.4).

Tab. č. 2.3: přehled reakcí disociace při srážkách těžkých částic s rychlostními koeficienty

reakce	$k$	citace
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v') + N_2(A^3\Sigma_u^+, v) \rightarrow N(^4S^0) + N_3(4\Sigma^-)$		
$N_2 + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2 + N_2$		
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N(^4S^0) + N(^2D^0) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$		
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N(^4S^0) + N(^2P^0) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$		
$N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N(^4S^0) + N(^4S^0)$	$k = 3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	[30]
$N_2 + N_2(a'^1\Sigma_u^-) \rightarrow N + N_3$	$k = 4,5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[31]
$N_2(a^1\Pi_g) \rightarrow N(^4S^0) + N(^4S^0)$	$k = 7,3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	[30]
$N_2(a^1\Pi_g) + N_2(a^1\Pi_g) \rightarrow N(^4S^0) + N(^2D^0, ^2P^0) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$		

Tab. č. 2.4: Přehled reakcí disociačních rekombinací s rychlostními koeficienty

reakce	$k (\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	citace
$e + N_2^+ \rightarrow N + N$	$p = 133 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} : k = 2 \cdot 10^{-7}$ $p = 1333 \text{ Pa} : k = 2,5 \cdot 10^{-6}$	[32]
$e + N_2^+ \rightarrow N(^4S^0) + N(^2D^0)$	$k = 2,9 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{300}{Te}\right)^{0,33}$	[33]
$e + N_2^+ \rightarrow N_2(C^3\Pi_u)$	$k = 3,0 \cdot 10^{-6}$	[34]
$e + N_2(X^2\Sigma_g^+, v) \rightarrow N(^4S^0, ^2D^0, ^2P^0) + N(^2D^0, ^2P^0)$	$k = 2 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{300}{Te}\right)^{0,39}$	[15]

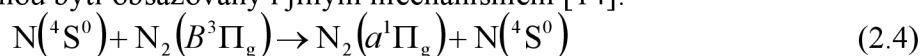
### 2.2.1.5 Rekombinace

Rekombinace je dnes už velmi známý proces, zkoumán je již od 50. let minulého století [12]. Dopodrobna byly tyto procesy předloženy a objasněny až na konci 80. let [13]. Mechanismus lze zapsat pomocí následující rovnice:



kde VdW značí mělké Van der Waalsovo minimum dotyčného stavu. Při laboratorní teplotě 300 K jsou nejčastější vibrační relaxace. Maximálních hodnot intenzit nabývá stav  $B^3\Pi_g$  mezi 10. a 11. vibrační hladinou.

Hladiny ovšem mohou být obsazovány i jiným mechanismem [14]:



$$k = 3,3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} [15]$$

Obecný vztah pro rychlostní koeficient pro rekombinaci je podle [16]:

$$k = 8,3 \cdot 10^{-34} \cdot e^{\frac{500}{T}} \quad (2.5)$$

Rekombinace samozřejmě nemusí probíhat jenom podle těchto mechanismů, ale rekombinovat mohou např. i atomární základní stavy s atomem v excitovaném stavu  $N(^2D^0)$ .

### 2.2.2 Kinetický model dusíku – methanu

Níže uvedené mechanismy byly publikovány v [17] pro dohasínající výboj a experimentálních podmínek: tlak  $p = 67\text{--}200$  Pa a vložený proud  $I = 30\text{--}50$  mA a koncentrace  $\text{CH}_4$   $0\text{--}0,0025\%$ , které jsou velmi blízké podmínkám, při kterých byla naměřena předkládaná bakalářská práce. Různé částice je možné získat z vibračních a elektronových excitačních stavů  $\text{N}_2$ , atomů dusíku, produktů plynoucích z dekompozice  $\text{N}_2\text{-CH}_4$  ( $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{CN}$ ,  $\text{CN}$ ), iontů ( $\text{N}_2^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_4^+$ ) a dokonce z uhlovodíků ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ). V následující tabulce (2.5) je ukázáno, jaké nejdůležitější procesy jsou brány v úvahu při reakci  $\text{N}_2\text{-CH}_4$ .

Tab. č. 2.4: Přehled možných reakcí v plazmatu dusík-methan s rychlostními koeficienty

reakce	$k$	citace
$\text{N} + \text{CH}_2 \rightarrow \text{CN}(\text{X}) + \text{H}_2$	$k = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	převzato z [37,38]
$\text{N} + \text{CH}_2 \rightarrow \text{CN}(\text{X}) + \text{H} + \text{H}$	$k = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	
$\text{CN}(\text{X}) + \text{N}_2(\text{X}, \nu \geq 12) \rightarrow$ $\text{CN}(\text{B}) + \text{N}_2(\text{X}, \nu - 12)$	$k = 1,66 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	
$\text{CN}(\text{X}) + \text{N}_2(\text{A}) \rightarrow$ $\text{CN}(\text{B}) + \text{N}_2(\text{X}, \nu = 0)$	$k = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	
$\text{CN}(\text{X}) + \text{N} \rightarrow \text{C} + \text{N}_2(\text{X}, \nu = 0)$	$k = 6,64 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	
$\text{CN}(\text{X}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCN} + \text{CH}_3$	$k = 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{-857}{T_g(\text{K})}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	
$\text{CN}(\text{X}) + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{HCN} + \text{C}_2\text{H}_5$	$k = 1,8 \cdot 10^{-11} \cdot T_g^{0,5} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	
$\text{CN}(\text{X}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{H}$	$k = 4,98 \cdot 10^{-19} \cdot T_g^{2,45} \cdot \exp\left(\frac{-1118}{T_g(\text{K})}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	
$\text{CN}(\text{X}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{C} + \text{N} + \text{N}_2$	$k = 4,15 \cdot 10^{-10} \cdot \exp\left(\frac{70538,5}{T_g(\text{K})}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	
$\text{C} + \text{N}_2 \rightarrow \text{CN}(\text{X}) + \text{N}$	$k = 1,04 \cdot 10^{-10} \cdot \exp\left(\frac{23000}{T_g(\text{K})}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	
$\text{C} + \text{N} + \text{N}_2 \rightarrow \text{CN}(\text{B}) + \text{N}_2$	$k = 9,4 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	
$\text{CN}(\text{B}) \rightarrow \text{CN}(\text{X}) + h\nu$	$\nu = 1,5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	

$\text{CN(B)} + \text{N}_2 \rightarrow \text{CN(X)} + \text{N}_2$	$k = 2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{CN(B)} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CN(X)} + \text{CH}_4$	$k = 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{A}) + \text{CH}_4 \leftrightarrow \text{N}_2(\text{X}, \nu = 0) + \text{CH}_4$	$k = 3,2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{B}) + \text{CH}_4 \leftrightarrow \text{N}_2(\text{A}) + \text{CH}_4$	$k = 0,95 \cdot 3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{B}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{N}_2(\text{X}, \nu = 0) + \text{CH}_4$	$k = 0,05 \cdot 3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{a}') + \text{CH}_4 \rightarrow \text{N}_2(\text{X}, \nu = 0) + \text{CH}_4$	$k = 3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{a}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{N}_2(\text{X}, \nu = 0) + \text{CH}_4$	$k = 5,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{A}) + \text{H} \rightarrow \text{N}_2(\text{X}, \nu = 0) + \text{H} + \text{H}$	$k = 2,4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{A}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2(\text{X}, \nu = 0) + \text{H}$	$k = 2,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{B}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2(\text{A}) + \text{H}_2$	$k = 2,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{a}') + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2(\text{X}, \nu = 0) + \text{H} + \text{H}$	$k = 2,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{a}') + \text{H} \rightarrow \text{N}_2(\text{X}, \nu = 0) + \text{H}$	$k = 2,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{N} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2$	$k = 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{N} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{CN} + \text{H}$	$k = 6,2 \cdot 10^{-11} +$ $2,2 \cdot 10^{-9} \cdot \exp\left(\frac{-1250}{T_g(\text{K})}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{N} + \text{CH}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{H}$	$k = 5 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{-250}{T_g(\text{K})}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{N} + \text{CH}_2 \rightarrow \text{CN} + \text{H}_2$	$k = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{N} + \text{CH}_2 \rightarrow \text{CN} + \text{H} + \text{H}$	$k = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{N} + \text{H}_2\text{CN} \rightarrow \text{CN} + \text{NH}$	$k = 6,7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{N} + \text{NH} \rightarrow \text{N}_2(\text{X}, \nu = 0) + \text{H}$	$k = 8,6 \cdot 10^{-12} \cdot T_g^{0,5} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{CH}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	$k = 2,14 \cdot 10^{-11} \cdot T_g^{0,5} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{CH}_4^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_5^+$	$k = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	$k = 7,95 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{-127}{T_g(\text{K})}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{CH}_3 + \text{H} + \text{N}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{N}_2$	$k = 6 \cdot 10^{-29} \cdot \left(\frac{T_g(\text{K})}{300}\right)^{-1,8} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$k = 4 \cdot 10^{-10} \cdot T_g^{-0,4} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	$k = 1,3 \cdot 10^{-9} \cdot \exp\left(\frac{-13275}{T_g(\text{K})}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{CH}_3 + \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	$k = 7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{CH}_2 + \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	$k = 1,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

převzato z [37,38]

$C_2H_5 + H \rightarrow C_2H_6$	$k = 6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$C_2H_6 + CH_3 \rightarrow C_2H_5 + CH_4$	$k = 2,5 \cdot 10^{-31} \cdot T_g^6 \exp\left(\frac{-3730}{T_g(\text{K})}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$C_2H_4 + H + (M) \rightarrow C_2H_5 + M$	$k_0 = 2,15 \cdot 10^{-29} \cdot \exp\left(\frac{-349}{T_g(\text{K})}\right) \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$
$HCN + H + (M) \rightarrow H_2CN(X) + (M)$	$k = 6,4 \cdot 10^{-25} \cdot T_g^{0,5} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$
$C_2H_5 + CH_3 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	$k = 3,3 \cdot 10^{-11} \cdot T_g^{0,5} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$C_2H_5 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$	$k = 1,2 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{-540}{T_g(\text{K})}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$CN + C_2H_6 \rightarrow HCN + C_2H_5$	$k = 1,8 \cdot 10^{-11} \cdot T_g^{0,5} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$H + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5$	$k = 2,4 \cdot 10^{-15} \cdot T_g^{1,5} \cdot \exp\left(\frac{-3730}{T_g(\text{K})}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$	$k = 2,2 \cdot 10^{-20} \cdot T_g^3 \cdot \exp\left(\frac{-4045}{T_g(\text{K})}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$CH_3 + CH_4 \rightarrow C_2H_5 + H$	$k = 1,7 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{-11500}{T_g(\text{K})}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$N_2 + H + H \rightarrow N_2 + H_2$	$k = 1,5 \cdot 10^{-29} \cdot T_g^{-1,3} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$
$NH + H \rightarrow N + H_2$	$k = 1,7 \cdot 10^{-12} \cdot T_g^{0,68} \cdot \exp\left(\frac{-950}{T_g(\text{K})}\right) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$NH + NH + (M) \rightarrow$ $H_2 + N_2(X, v=0) + (M)$	$k = 10^{-33} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$
$H_2CN + H \rightarrow HCN + H_2$	$k = 2,9 \cdot 10^{-11} \cdot T_g^{0,5} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 + H_2$	$k = 3,34 \cdot 10^{-11} \cdot T_g^{0,5} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$N_2^+ + CH_4 \rightarrow N_2 + CH_3^+ + H$	$k = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$
$H + \text{wall} \rightarrow \frac{1}{2}H_2$	$\gamma_H = 5 \cdot 10^{-3}$
$CH_3 + \text{wall} \rightarrow CH_4 - \eta H - \frac{1}{2}(1-\eta)H_2$	$\gamma_{CH_3} = 0,003$
$CH_2 + \text{wall} \rightarrow CH_4 - 2\eta H - (1-\eta)H_2$	$\gamma_H = 0,026$
$HCN + \text{wall} \rightarrow$ $CH_4 + \frac{1}{2}N_2(X, v=0) -$ $3\eta H - \frac{3}{2}(1-\eta)H_2$	

převzato z [37,38]



$\text{H}_2\text{CN} + \text{wall} \rightarrow$ $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{N}_2(X, v=0) -$ $2\eta\text{H} - (1-\eta)\text{H}_2$		
--	--	--

### 2.3 Titrace oxidu dusného do dusíku

Titrační metodou oxidu dusného do dusíku je v tomto případě myšleno připouštění malého množství oxidu dusného do dusíkového výboje. Tímto přidáváním se spouští sled reakcí, z nichž nejdůležitější reakce jsou [18,19]:



Tab. č. 2.5: Nejvýznamnější reakce při titraci s příslušnými koeficienty

reakce	k	citace
(2.9)	$k = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[34]
(2.10)	$k = 9,1 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	[35]
(2.12)	$k = 6,4 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[36]

V případě, že je koncentrace N větší než koncentrace NO, veškeré reakce proběhnou rychle podle mechanismu (2.9) a reaktanty se přemění na molekulu dusíku a atom kyslíku, podle reakce (2.10) a (2.11) dojde k tvorbě excitovanému NO\*, excitovaná energie je poté vyzářena jako NO<sup>β</sup> v UV oblasti. Je-li přítomno více molekul NO než atomů N, reakce probíhají podle mechanismu (2.12) a (2.13), dochází k tvorbě excitovaného stavu NO<sub>2</sub>\*, které poté vyzáří jako zeleno-žluté kontinuum a dojde ke tvorbě NO<sub>2</sub> (obr. 2.3).

Tyto znalosti umožňují změření a vyhodnocení koncentrací dusíku. Při vhodném zvyšování (snižování) průtoku NO lze změřit optická emisní spektra NO\* a NO<sub>2</sub>\* a zjistit tak relativní intenzity těchto spektrálních systémů. Dochází-li podle rovnice (2.11) ke snižování populace NO\*, vzniká zároveň NO (a z něho NO<sub>2</sub>\*). V případě, že poklesne koncentrace NO\* na nulu a zároveň se objeví první pásy NO<sub>2</sub>\*, nazýváme tento bod tzv. „dark point.“ V takovém případě je množství počátečního atomárního dusíku N rovno množství vloženého oxidu dusného NO. Vzhledem k nenáročnosti této metody (je prakticky potřeba pouze regulátor hmotnostního průtoku a spektrometr), je tato metoda sama o sobě velmi populární a hojně využívána.



Obr. č. 2.3: Zaznamenaný „dark point“ při titraci

Najít „dark point“ není matematicky těžké, předpokládáme-li platnost rovnice (2.9 až 2.13). Na konci reakce (2.9) se nachází excitovaný stav  $\text{NO}^*$ . Jeho intenzita vyzařování je rovna nyní přítomným koncentracím  $[\text{N}]$  a  $[\text{O}]$ . Výsledkem této reakce je, že každá molekula produkuje jeden kyslíkový atom a spotřebuje jeden dusíkový atom. Závislost intenzity NO je tedy:

$$I_{\text{NO}} \propto [\text{N}][\text{O}] = ([\text{N}]_0 - [\text{NO}]_0)[\text{NO}]_0 = [\text{N}]_0[\text{NO}]_0 - ([\text{NO}]_0)^2, \quad (2.14)$$

kde dolní index 0 znamená počáteční koncentraci bez vlivu produktů z rovnice (2.9 až 2.13). Jedná se o rovnici paraboly, která má dva kořeny a to 0 (není relevantní z důvodu samotné přítomnosti dusíku a kyslíku) a druhý kořenem je tzv. „dark point,“ jehož číselná hodnota odpovídá koncentraci dusíku.

Tímto ovšem není problém vyřešen, jak by se mohlo zdát. Popsaná metoda je omezená samotným předpokladem ideálního chování, v případě že existují reakce např. s velmi krátkou dobou životnosti. Tyto „vedlejší“ reakce byly vyloučeny a proto tuto metodu v našem případě považujeme za dostačující.

## 2.4 Optická emisní spektroskopie

Optická spektroskopie je diagnostická metoda založená na interakci elektromagnetického záření se vzorkem. Podle typu interakce s hmotou ji můžeme rozdělit na absorpční – atom nebo molekula mohou záření pohltit, nebo emisní, kdy látka energii uvolní ve formě záření. Může se stát, že látka energii pohltí a po čase opět emituje – fluorescence, fosforescence.

Elektron v atomu, pokud je mu dodáno potřebné množství energie, může excitovat na příslušnou valenční hladinu. V případě, že přestaneme atomu dodávat energii, dojde k deexcitaci na základní hladinu (stav s minimální energií). Při přechodu na základní stav emituje elektron energii o odpovídající frekvenci (vlnové délce) a různé intenzitě. Takto získáme námi studovaná emisní spektra. Atomová emisní spektra mají podobu spekter čárových (viz. obr. č. 4.1 až 4.12).

Pro vznik spekter je nutný převod atomu do plynného prostředí za vysoké teploty, aby mohlo dojít k excitaci atomů (viz výše). Právě převod do plynného prostředí se dá zajistit např. plamenem, ale i plazmatem. Instrumentace metody je blíže popsána v části Experiment.

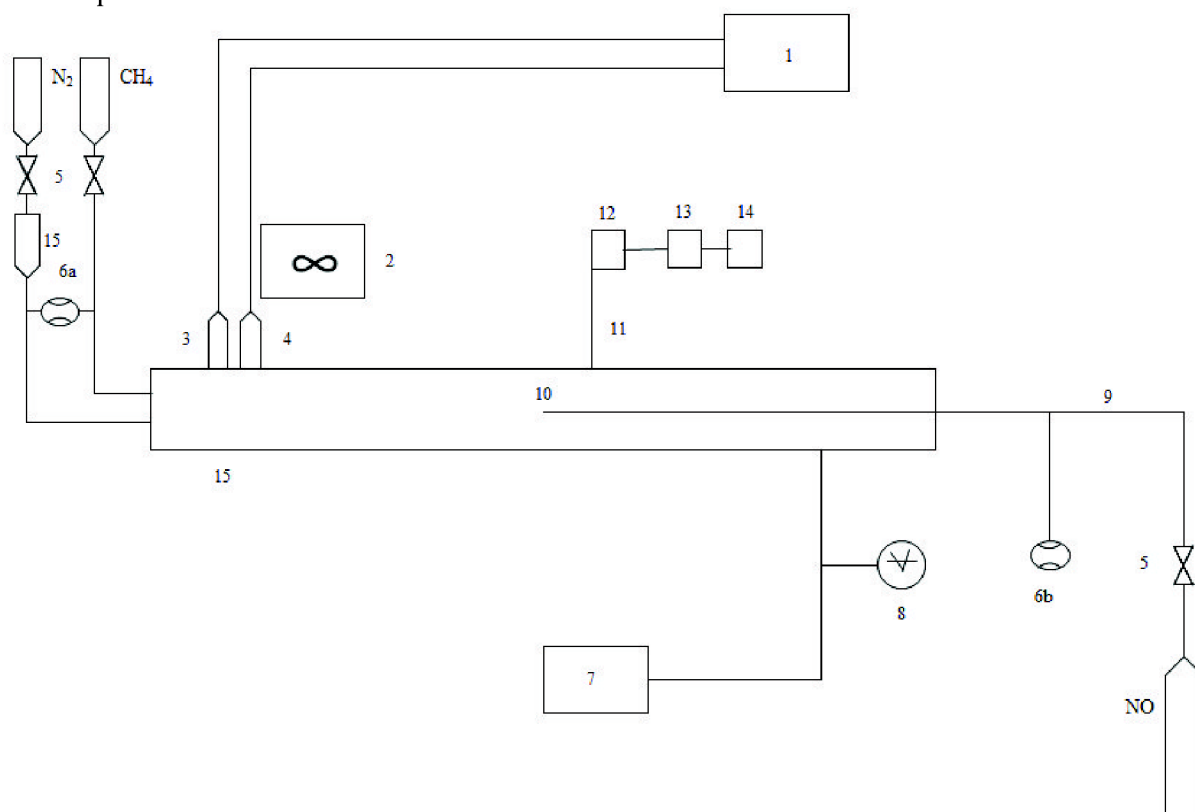
U výsledných spekter odpovídá poloha čar kvalitativní charakteristice, intenzita odpovídá kvantitativní charakteristice. Využití spektroskopii pro měření spekter lze bezproblémově využít pro vlnové délky 100-900 nm.

### 3 EXPERIMENT

Předkládané výsledky jsou získané spektroskopickými měřeními. Experiment by bylo možno provést jak v proudícím, tak ve statickém režimu. Statický režim by znamenalo opakovaně zapalovat a zhášet výboj. To by znamenalo problémy navíc („sfázovat“ detektor a dohasínání), proto byl zvolen proudící režim.

#### 3.1 Uspořádání pokusu titrace NO do dusíkového plazmatu a NO do dusíkového plazmatu s příměsí methanu

Schéma aparatury je zobrazeno na obr. 3.1. Rozdíl mezi oběma typy měření je pouze v přítomnosti/absenci methanové bomby. Obě měření probíhaly ve stejné trubici z křemenného skla typu QUARTZ. Trubice měla následující rozměry: délka  $l: l = 970$  mm; vnitřní průměr  $d: d = 13$  mm.



Obr. č. 3.1: Schéma aparatury: 1. zdroj napětí, 2. větrák ochlazující elektrody, 3. anoda, 4. katoda, 5. ventily, 6a,b. regulátory hmotnostního průtoku, 7. rotační vývěva, 8. kapacitní měřič tlaku, 9. kapilára, 10. ústí kapiláry, 11. optický kabel, 12. monochromátor, 13. CCD detektor, 14. PC, 15. Oxiclear

Veškerá měření probíhala za laboratorní teploty 300 K. Elektrody byly vyrobeny z molybdenu a umístěny v bočních ramenech z důvodu snížení odprašování materiálu elektrod od výboje a potlačení světelné emise z oblasti elektrod do dohasínání [15]. Na anodu bylo přiváděno stejnosměrné vysoké napětí 1110 V, proud byl udržován na konstantní hodnotě 150 mA.

Na jednom konci výbojové trubice byl umístěn kapacitní měřič tlaku. Tlak byl udržován rotační olejovou vývěvou po celou dobu měření na přibližné hodnotě 1000 Pa.

Z obrázku 3.1 je patrné, že ze strany dohasínání proudí plyny dusík a methan. Dusík byl nastaven na 20% průtok, což odpovídá 400 ml/min. V případě že probíhala titrace v dusíkovém plazmatu s příměsí methanu, tak průtok methanu činil 0,025 až po 0,1 ml/min

s krokem 0,025, což odpovídá 0,006-0,025 % z celkového objemu proudícího plynu. Každý plyn byl přiváděn svojí vlastní větví do trubice, jejich průtok byl udržován regulátory hmotnostního toku (Mass Flow Controller). Ze strany proti proudu dohasínání byla vnořena kapilára napojená na oxid dusný, jehož hmotnostní průtok byl taktéž udržován pomocí regulátoru hmotnostního průtoku 0 až 10 mln/min. Kapilára byla polohována postupně od 57 cm s krokem 10 cm až po 7 cm od středu mezi elektrodami, což odpovídá době dohasínání 95,66, 78,88, 62,09, 45,31 28,53 a 11,75 ms. Optické vlákno spektrometru bylo postupně polohováno od 65 cm s krokem 10 cm až po 15 cm, tedy vždy 8 cm za ústí kapiláry. Navrhnuté polohování zajistilo dostatečný čas k proběhnutí reakcí mezi NO + N a NO + N (s příměsí CH<sub>4</sub>).

Tab. č. 3.1: specifikace použitých experimentálních zařízení

Druh zařízení	Výrobce	Typ
zdroj napětí	vyrobena v laboratoři FCH VUT ve spolupráci s ÚFP AV ČR Praha	
tlakoměr	Leybold vacuum	CTR 90
spektrometr	Jobin Yvon	Triax 550
detektor	Hamamatsu	CCD detektor chlazený LN <sub>2</sub> 1024 x 256 pixel
vývěva	LABCLEAR	DGP-125-R2

Tab. č. 3.2: specifikace použitých plynů

použitý plyn	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	NO
čistota (%)	99,9999	99,995	99

Tab. č. 3.3: podmínky měření

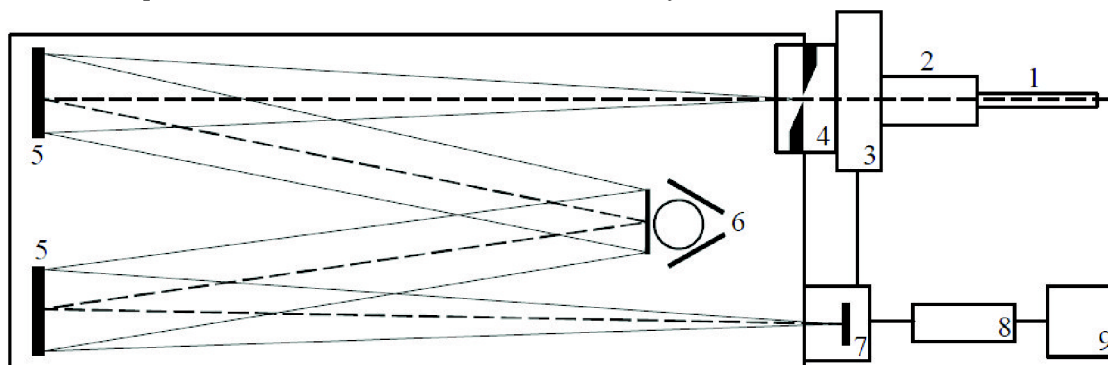
p (Pa)	U (V)	I (mA)	koncentrace N <sub>2</sub> (mln/min)	koncentrace NO (mln/min)	koncentrace CH <sub>4</sub> (mln/min)
1000	1110	150	400	0 až 10	0 až 0,1

### 3.2 Optický spektrometr JOBIN YVON TRIAX 550

Spektrometr Jobin Yvon Triax 550 a obecně vzato jakékoliv spektrometry pro diagnostiku plazmatu musí mít velmi dobré rozlišovací schopnosti. Podrobné schéma lze nalézt na obrázku 3.2 [39].

Přivádění světla do spektrometru je umožněno optickým křemenným kabelem zpevněný kovovou spirálou. Světlo přechází skrze adaptér, který umožňuje zobrazení výstupu světla z optického kabelu na vstupní šterbinu. Ihned za adaptérem se nachází optické filtry. Tyto filtry znemožňují zobrazení spekter vyšších řádů. Regulace světla, respektive jeho intenzita je umožněna vertikální maskou umístěnou před šterbinou a částečně samotnou šířkou šterbiny. Světla dále putuje systémem zrcadel až k disperznímu prvku. Tímto disperzním prvkem mohou být: mřížka a šterbina. Ve spektrometru jsou používány tři různé mřížky s počtem vrypů 300, 1200 a 3600 na 1 mm. Tyto mřížky byly umístěny v držáku a držák bylo možné ovládat předinstalovaným ovládacím softwarem. Každá mřížka se hodí k jinému použití. V našem experimentu byla použita mřížka s hustotou 300 vrypů/mm. Zvolená mřížka

300 vrypů/mm poskytuje široký náhled na spektra. Na výstupu je umístěn detektor, který světlo zachycuje a detekuje. Ve spektrometru Jobin Yvon Triax 550 je jako detektor použit CCD detektor s rozlišením 1026 x 256 bodů chlazený kapalným dusíkem, který omezuje elektronický šum. Detektor zachytí veškerá spektra, dodaný software poté „vystřihne“ požadované spektrum v námi zvoleném rozsahu vlnových délek.



Obr. č. 3.2: Schéma spektrometru Jobin Yvon Triax 550 (pohled shora): 1. optický kabel, 2. adaptér, 3. optické filtry, 4. vstupní štěrba, 5. sférická zrcadla, 6. kruhový držák s mřížkami, 7. CCD detektor, 8. kontroler, 9. PC [39]

Tab. č. 3.4: Základní charakteristiky spektrometru Jobin Yvon Triax 550

ohnisková vzdálenost	0,55 m
světelnost	f/6,4
vstupní štěrba	0 až 2 mm
velikost mřížky	76 x 76 mm
hustota čar mřížky	300 čar/mm, 1200 čar/mm, 3600 čar/mm
rovina snímku	30 mm široký x 12 mm široký

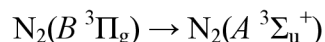
Tabulka č. 3.5: Hodnoty nastavení spektrometru pro všechna měření:

mřížka	300 vrypů/mm
šířka štěrby	0,03 mm
integrační doba	4 s
počet akumulací	1
rozsah měření	300 až 600 nm

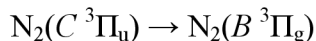
## 4 VYHODNOCENÍ A VÝSLEDKY

Ve všech naměřených spektrech byly identifikovány následující spektrální systémy:

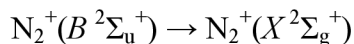
První pozitivní systém dusíku:



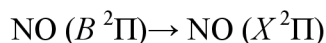
Druhý pozitivní systém dusíku:



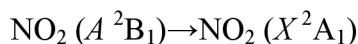
První negativní systém dusíku:



NO<sup>β</sup>



NO<sub>2</sub>\*



Z výsledných naměřených spekter (viz dále) byla odečtena relativní intenzita náležející vlnové délce. Intenzita jednoho vibračního pásu je dána vztahem:

$$I_{v',v''} = \text{konst} \cdot v^4 \cdot A(v',v'') e^{-\frac{E_v}{kT}}, \quad (4.1)$$

kde  $v$  je vlnčet hlavy pásu,  $v'$  je vibrační kvantové číslo horního stavu,  $v''$  je vibrační kvantové číslo dolního stavu a  $A(v',v'')$  je pravděpodobnost přechodu.

Z intenzity jednoho vibračního pásu lze potom vypočítat relativní populace neboli obsazenost na jednotlivých vibračních hladinách [40]:

$$N_{v,rel} = \frac{I_{v',v''}}{A(v',v'')}, \quad (4.2)$$

V následujících obrázcích 4.1 až 4.12 lze pozorovat vliv příměsí methanu na koncentraci dusíkových atomů (intenzity stavů přechodu) před a za bodem „dark point“. Na ose x jsou vyneseny vlnové délky v nanometrech, osy y odpovídá relativní intenzitě. Rozsah na ose y je u každého spektra různá z důvodu přehlednosti, neboť některé intenzity jsou v řádu tisíců, jiné desetitisíců. Veškerá předkládaná spektra (4.1 až 4.12) byla pořízena v čase dohasínání 28,5 ms.

Na obr. 4.1 a 4.7 jsou identifikovaná spektra pro velmi nízké hodnoty průtoku NO v rozsahu 300-500 nm a na obr. 4.2 a 4.8 v rozsahu 550-600 nm. Na obr. 4.3 a 4.9 jsou identifikovaná spektra pro hodnoty průtoku NO před bodem „dark point“ v rozsahu 300-500 nm a na obr. 4.4 a 4.10 v rozsahu 500-600 nm. Na obr. 4.5 a 4.11 jsou představena spektra v rozsahu 300-500 nm za bodem „dark point“, tato spektra ovlivňuje již vzniklý NO<sub>2</sub> (rovnice 2.12 a 2.13). Na obr. 4.6 a 4.12 jsou představena spektra v rozsahu 500-600 nm za bodem „dark point“, tato spektra ovlivňuje již vzniklý NO<sub>2</sub> (rovnice 2.12 a 2.13).

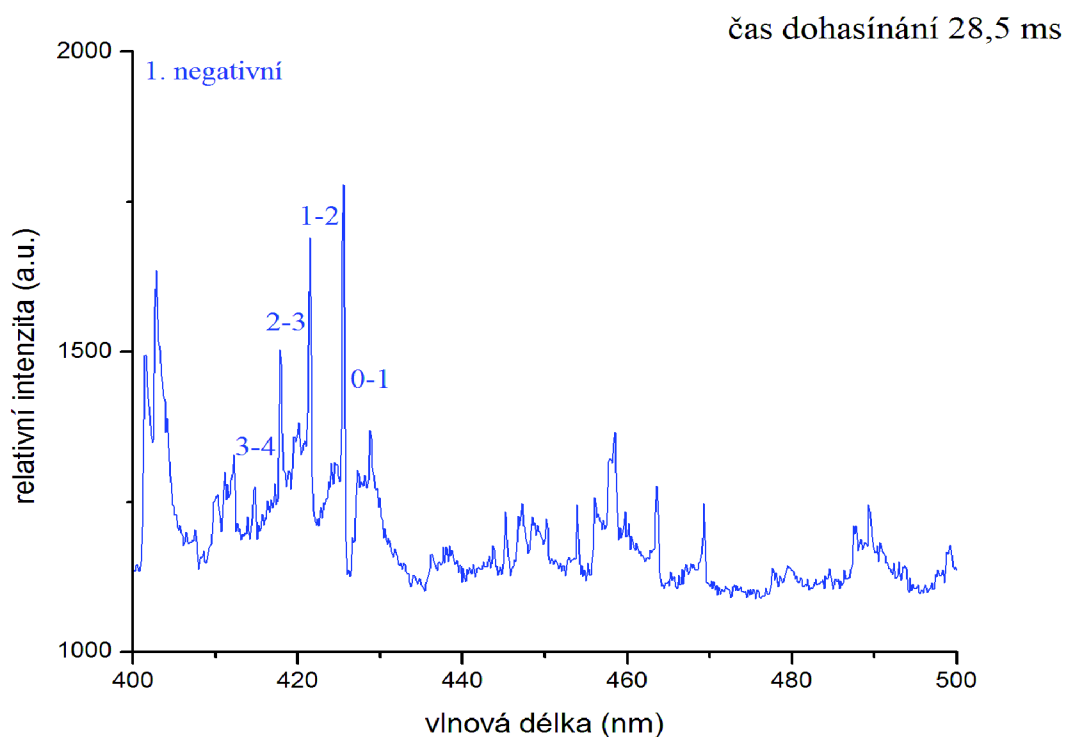
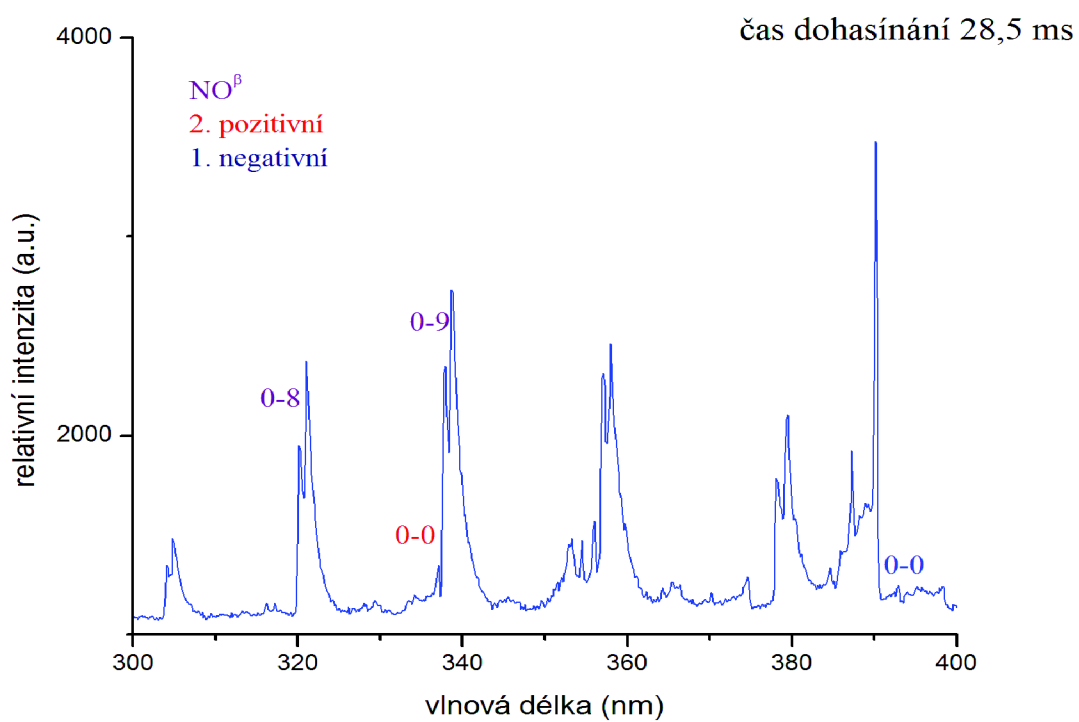
Obrázky 4.1 až 4.6 představují spektra získaná při titraci v čistém dusíku, obrázky 4.7 až 4.12 představují spektra získaná při titraci v dusíku s 0,0025 % příměsí CH<sub>4</sub>.

Pro nízké hodnoty průtoků NO jsou pozorovatelné velké rozdíly intenzit v celém rozsahu vlnové délky mezi intenzitami jednotlivých stavů pro čistý dusík (obr. 4.1 a 4.2) a pro dusík s 0,0025 % příměsí methanu (obr. 4.7 a 4.8). Intenzity dusíkových stavů u příměsí jsou až desetkrát vyšší než u čistého dusíku.

Pro hodnoty průtoků NO před bodem „dark point“ jsou pozorovatelné také velké rozdíly intenzit v celém rozsahu vlnové délky mezi intenzitami jednotlivých stavů pro čistý dusík (obr. 4.3 a 4.4) a pro dusík s 0,0025 % příměsí methanu (obr. 4.9 a 4.10). Intenzity dusíkových spektrálních systémů u příměsí jsou asi pětkrát vyšší než u čistého dusíku.

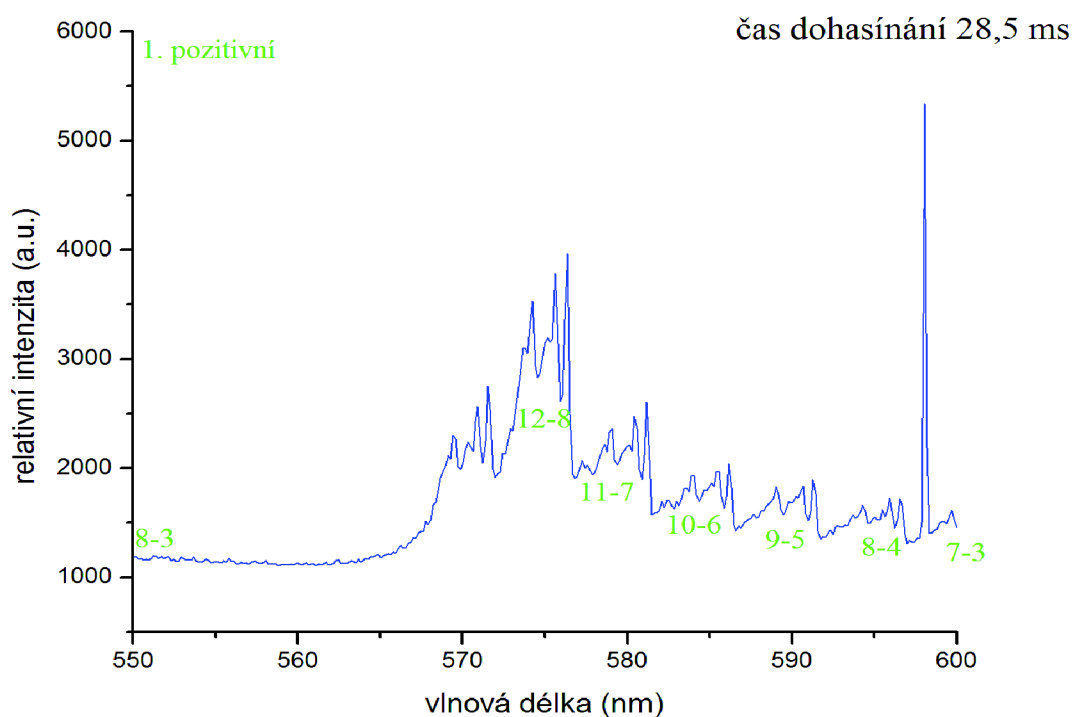
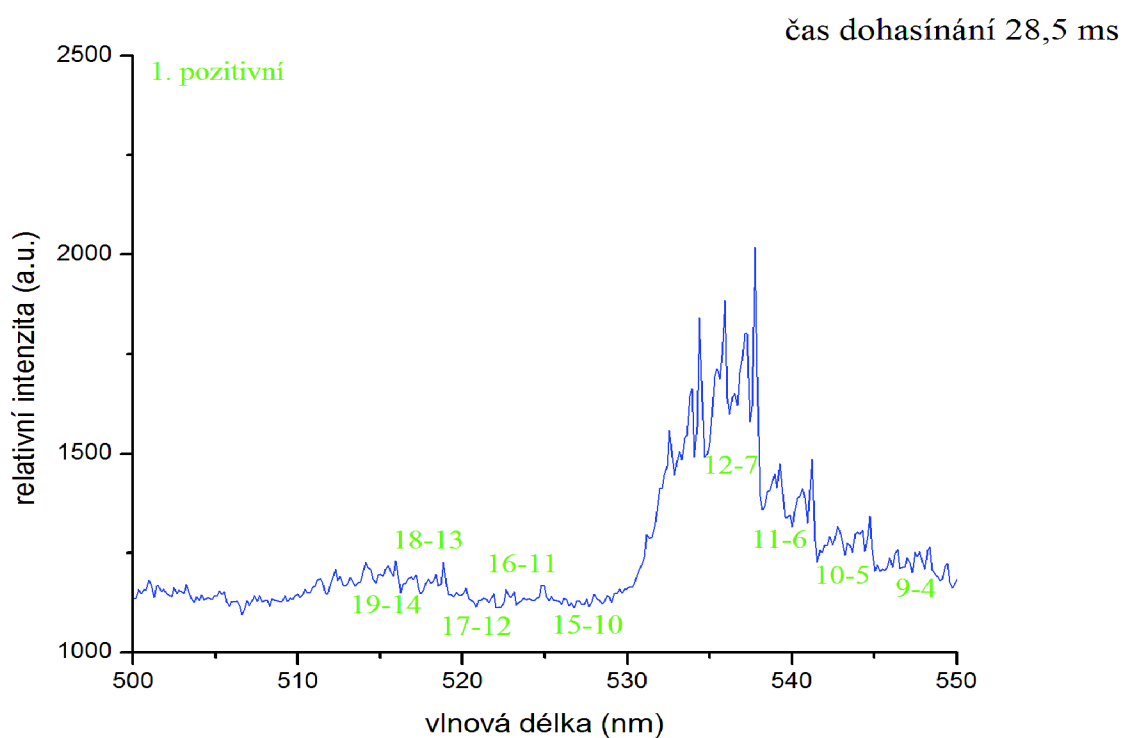
Pro vysoké hodnoty průtoků NO, obsahující NO<sub>2</sub>, nelze obecně stanovit vliv CH<sub>4</sub> na intenzitu u stejných vlnových délek. Pro vlnové délky 300-400 nm vychází intenzity spektrálních systémů u čistého dusíku až o 1000 a.u. jednotek vyšší. U vlnových délek 400-550 nm jsou změny asi 2x četnější intenzity dusíkových stavů u příměsi. Intenzity spektrálních systémů dusíku jsou u vlnových délek 550 až 600 nm u příměsi asi 3x vyšší než u čistého dusíku.

Lze tedy pozorovat trend, že se zvyšující se příměsí methanu se zvyšují intenzity dusíkových spektrálních systémů. Se zvyšujícím se průtokem NO klesá vliv příměsi na intenzity, za bodem „dark point“ lze tento jev přisoudit vzniklému NO<sub>2</sub>. U vysokého průtoku u vlnových délek 300-400 nm je pozorovatelný jev opačný, to lze přisoudit chybě měření (viz dále).

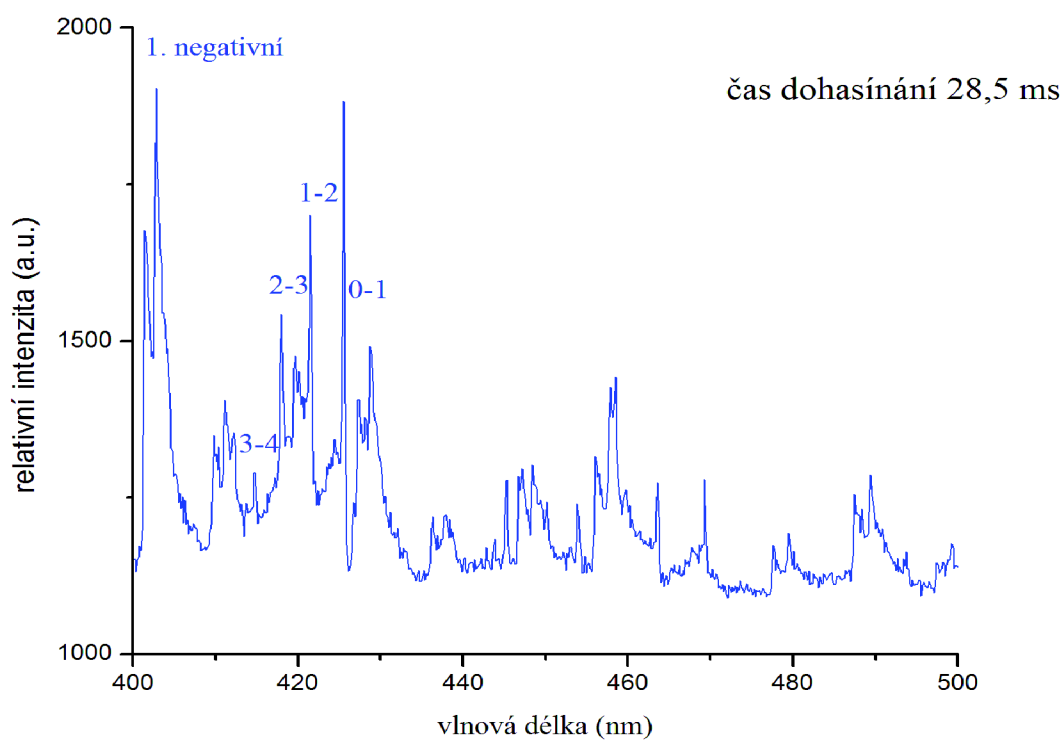
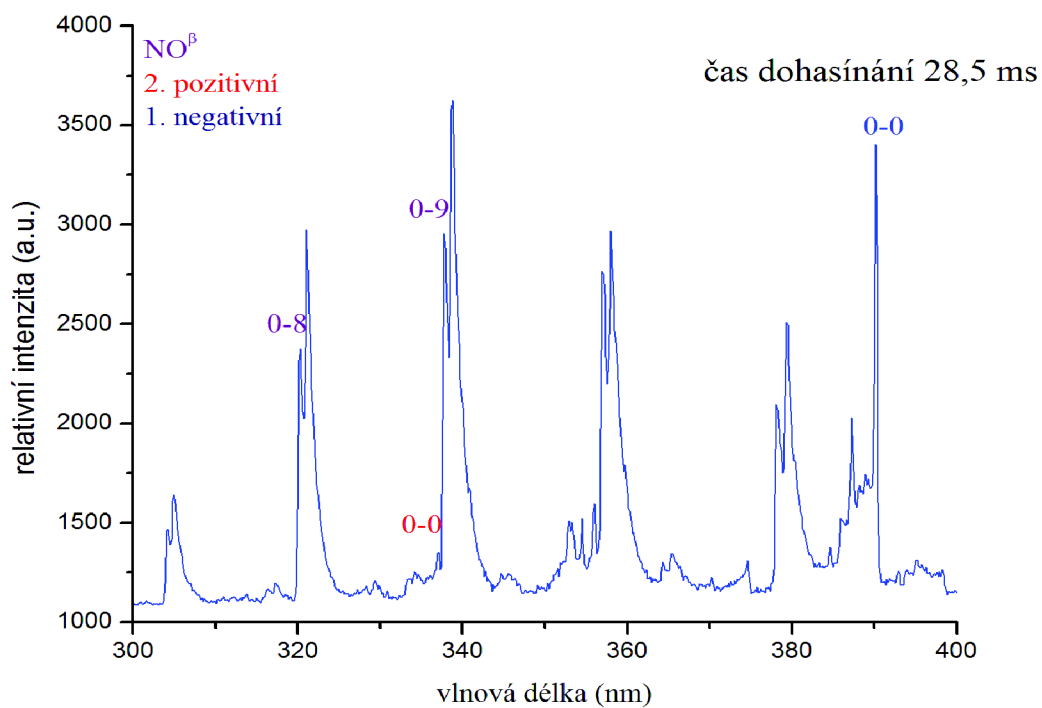


Obr. č. 4.1: Naměřená spektra čistého dusíku v čase dohasinani 28,5 ms před bodem „dark point“ pro nízku koncentraci NO pro vlnové délky 300 až 500 nm

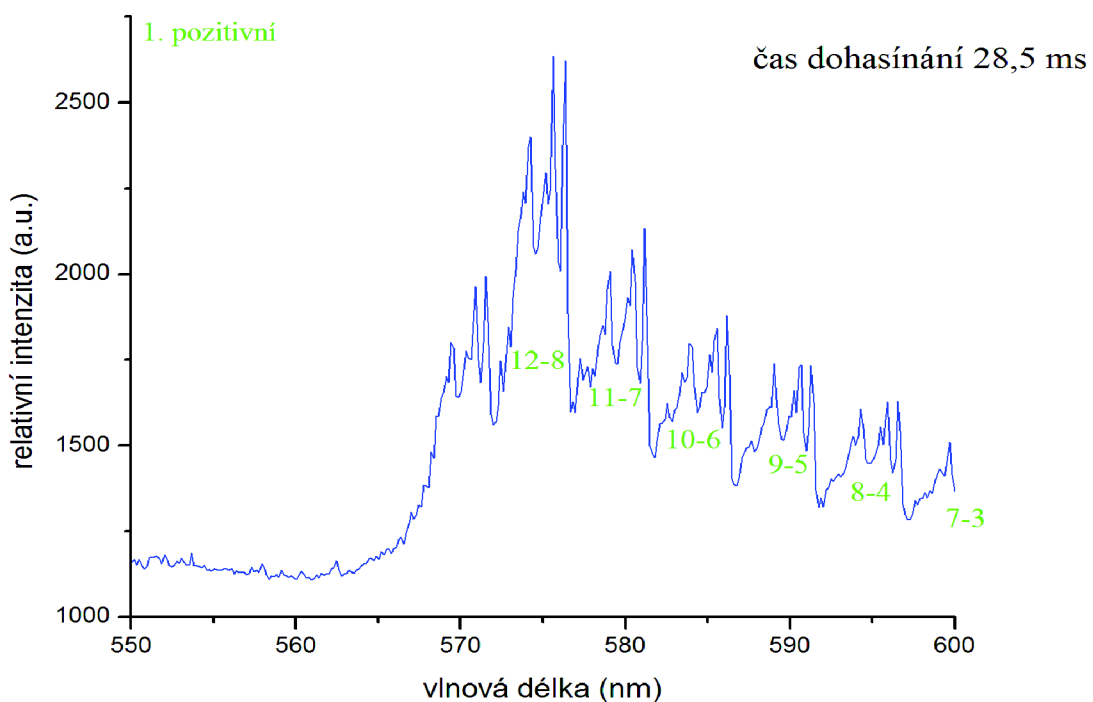
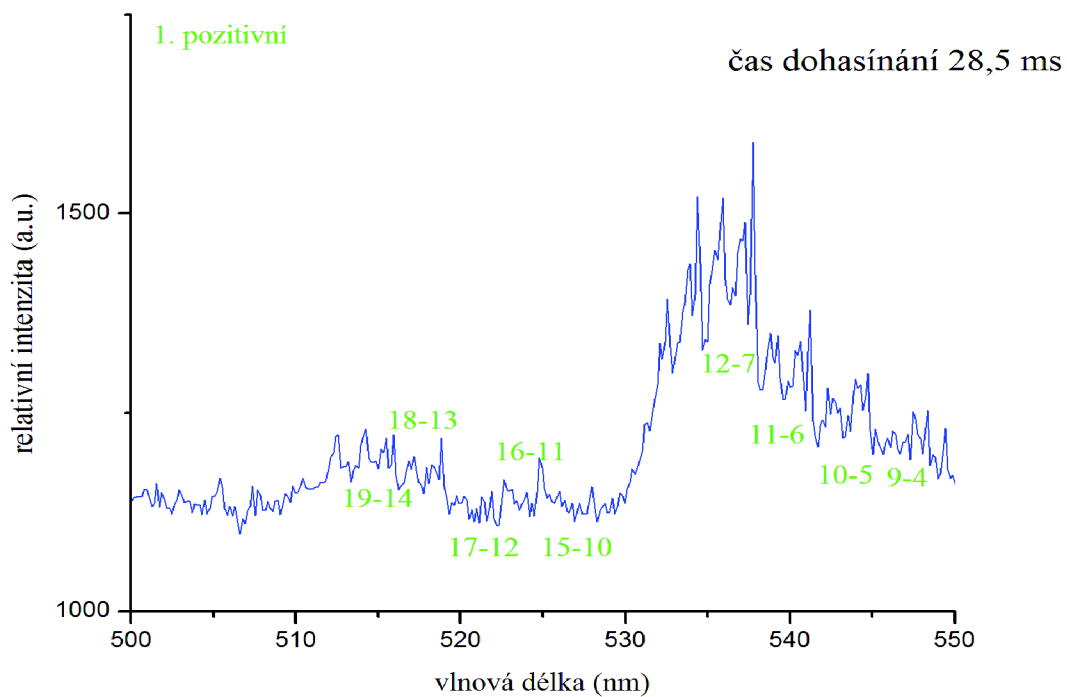




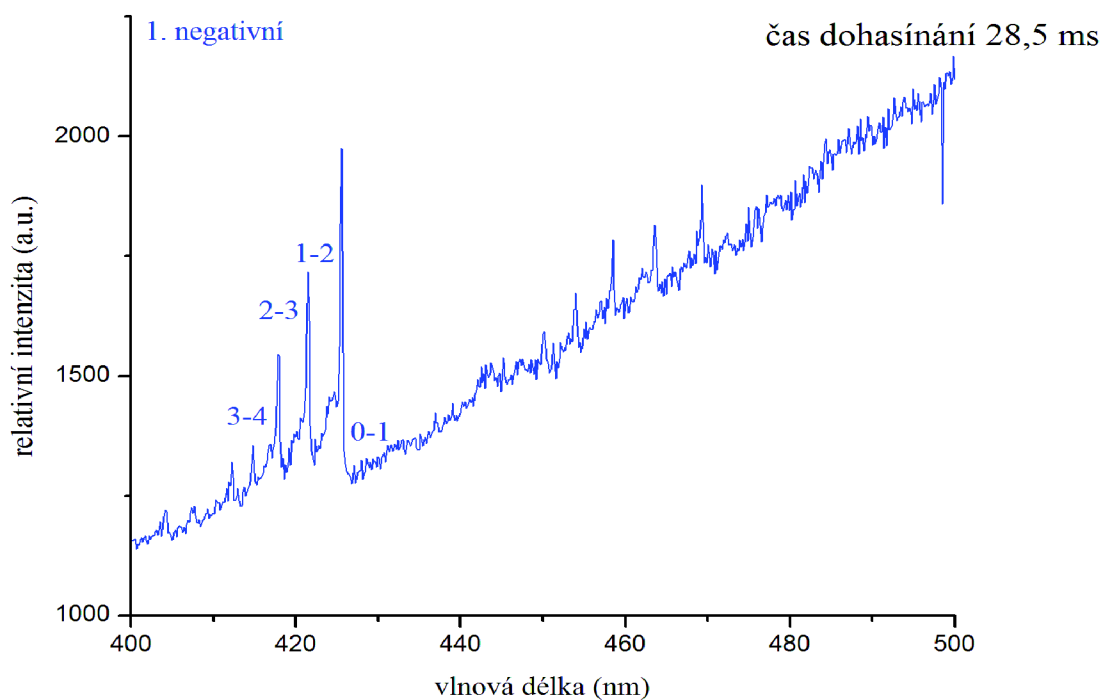
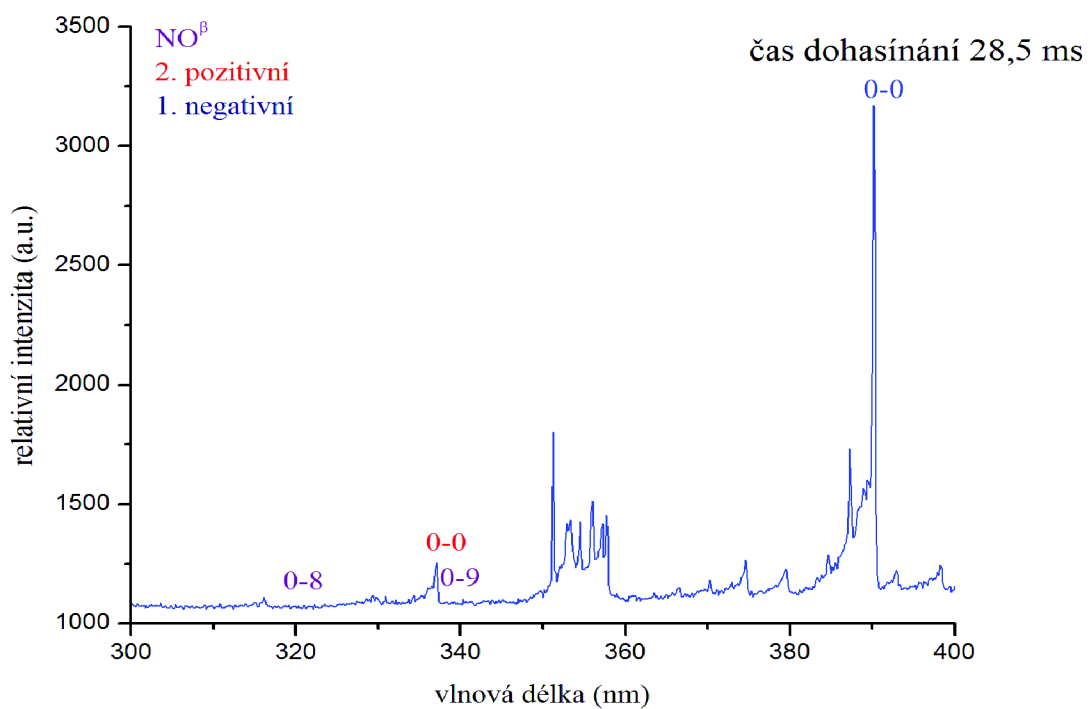
Obr. č. 4.2: Naměřená spektra čistého dusíku v čase dohasinani 28,5 ms před bodem „dark point“ pro nízkou koncentraci NO pro vlnové délky 500 až 600 nm



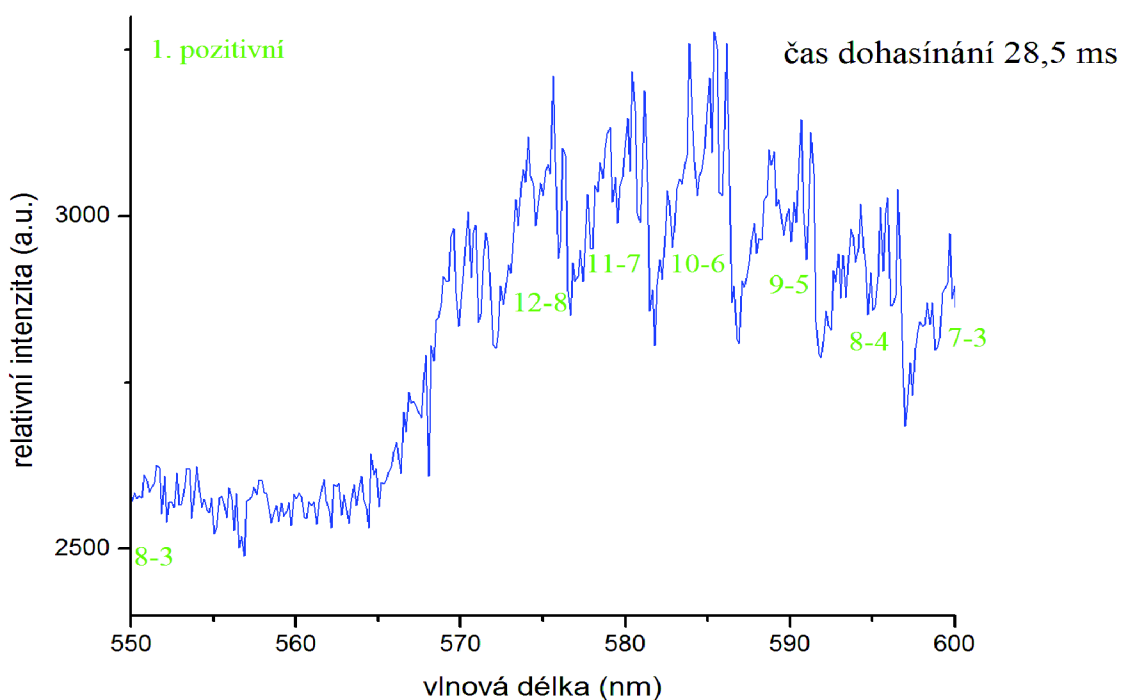
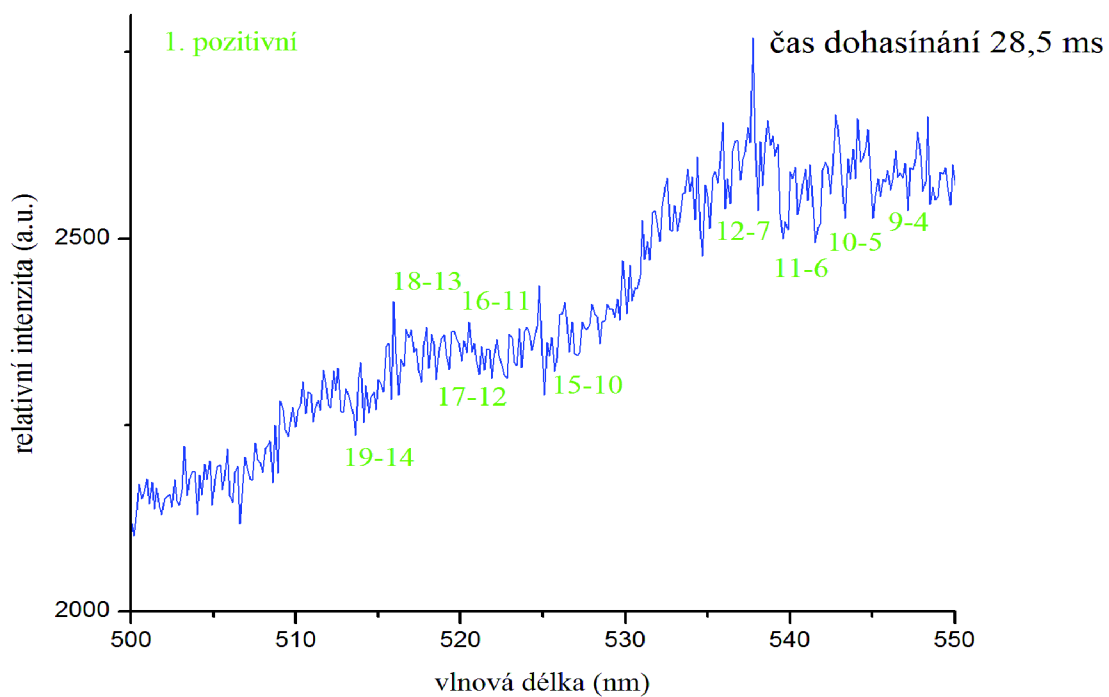
Obr. č. 4.3: Naměřená spektra čistého dusíku v čase dohasínání 28,5 ms před bodem „dark point“ pro vlnové délky 300 až 500 nm



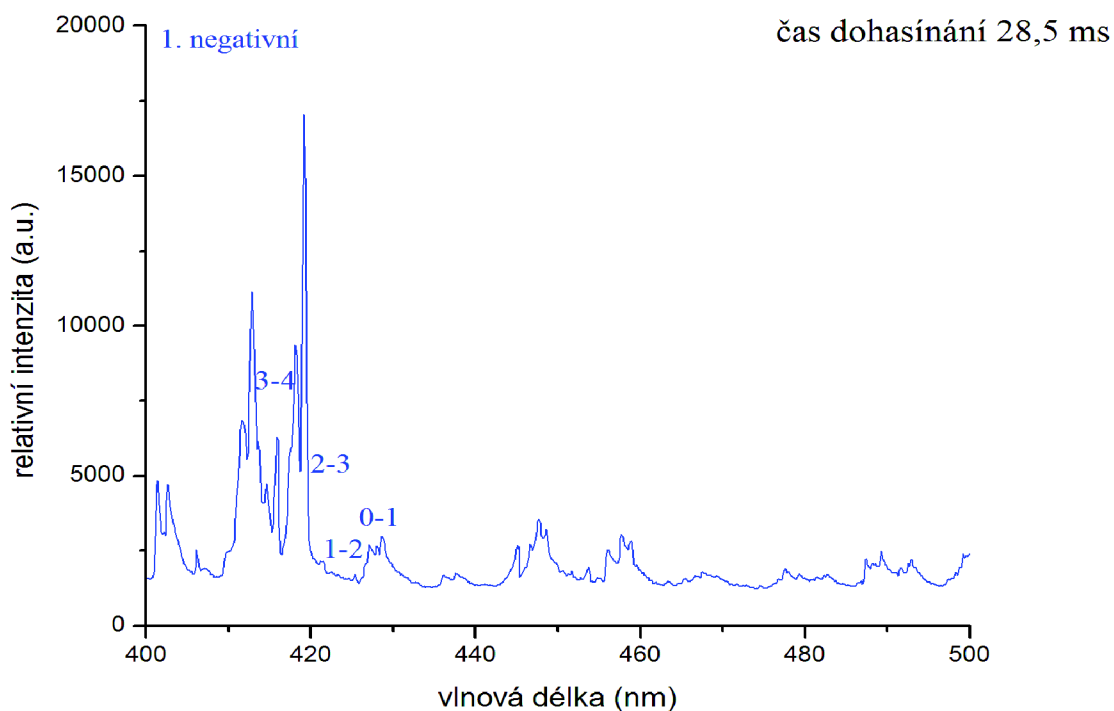
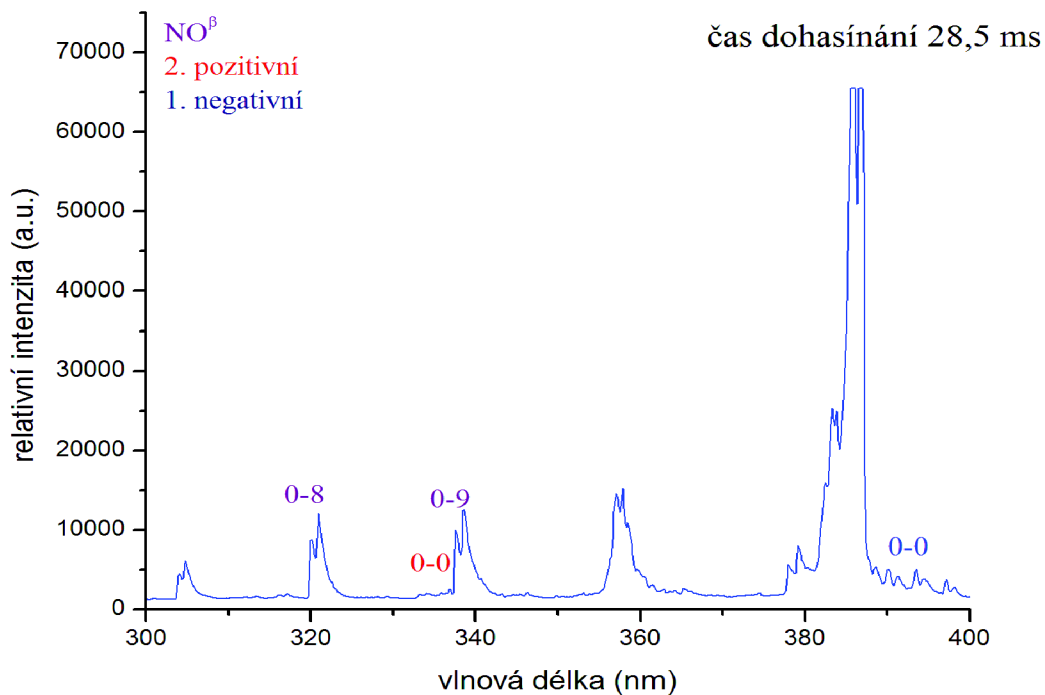
Obr. č. 4.4: Naměřená spektra čistého dusíku v čase dohasínání 28,5 ms před bodem „dark point“ pro vlnové délky 500 až 600 nm



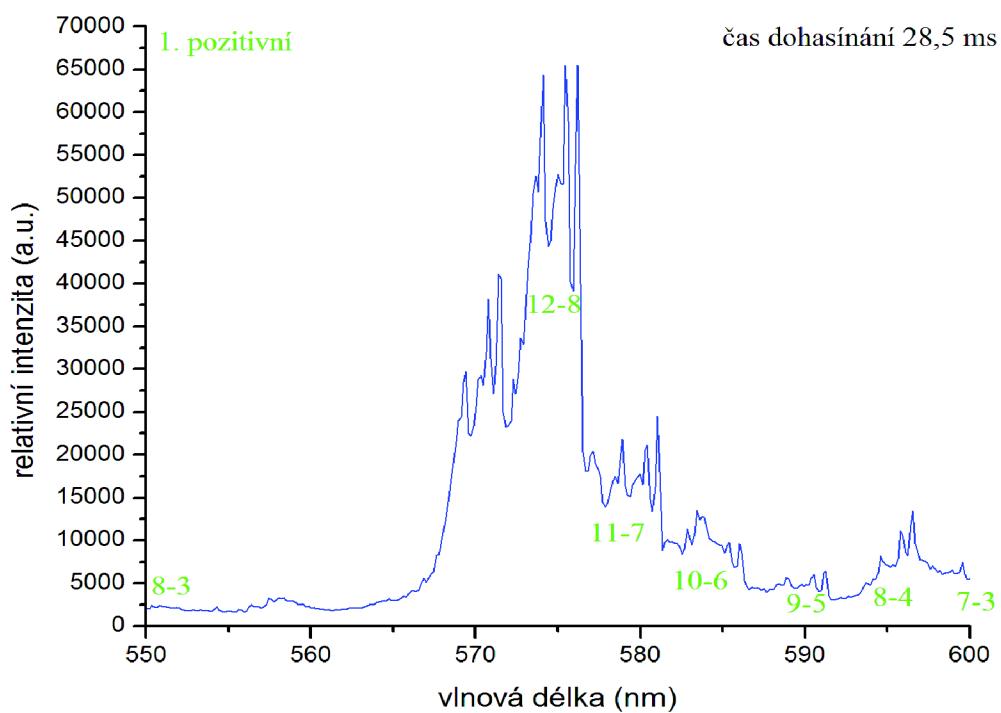
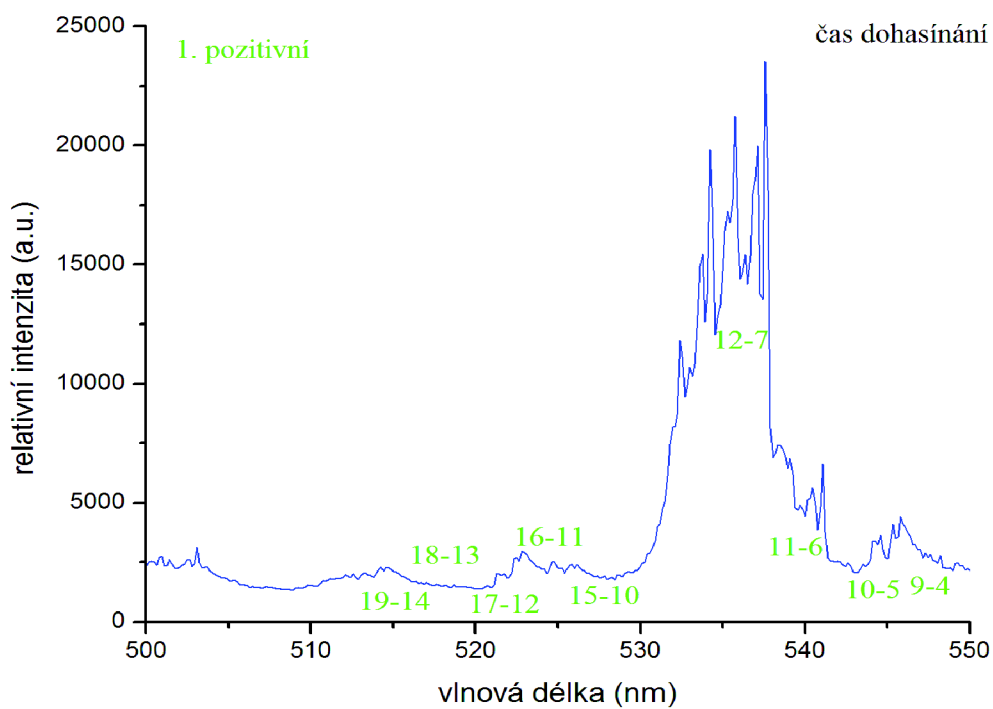
Obr. č. 4.5: Naměřená spektra čistého dusíku v čase dohasínání 28,5 ms za bodem „dark point“ pro vlnové délky 300 až 500 nm



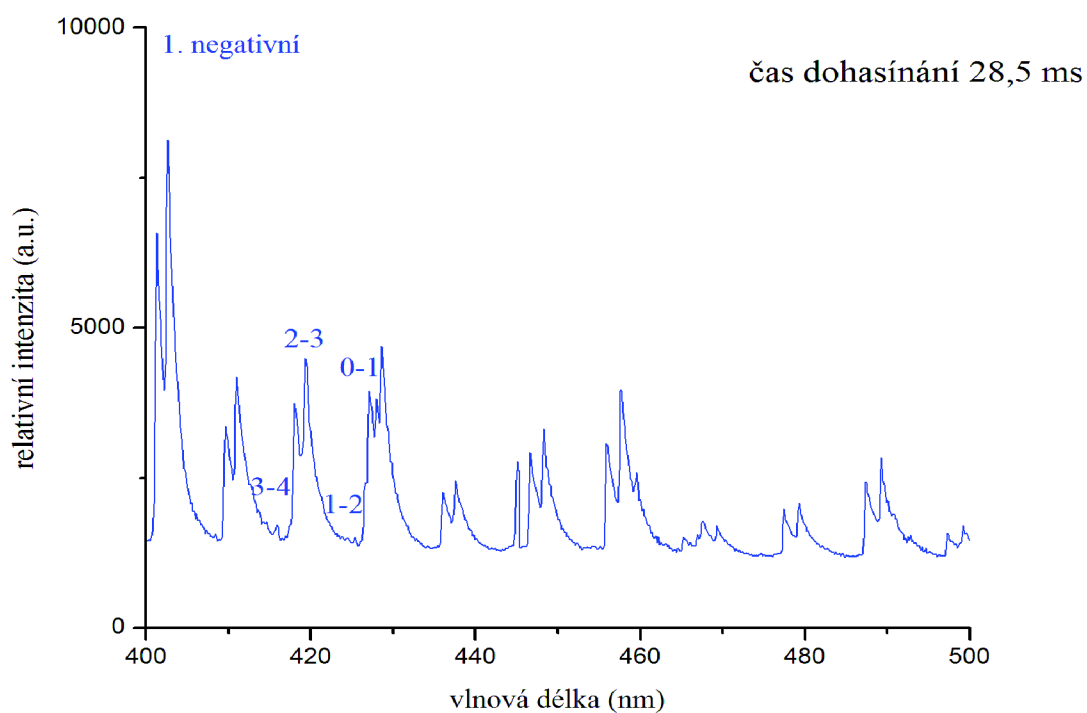
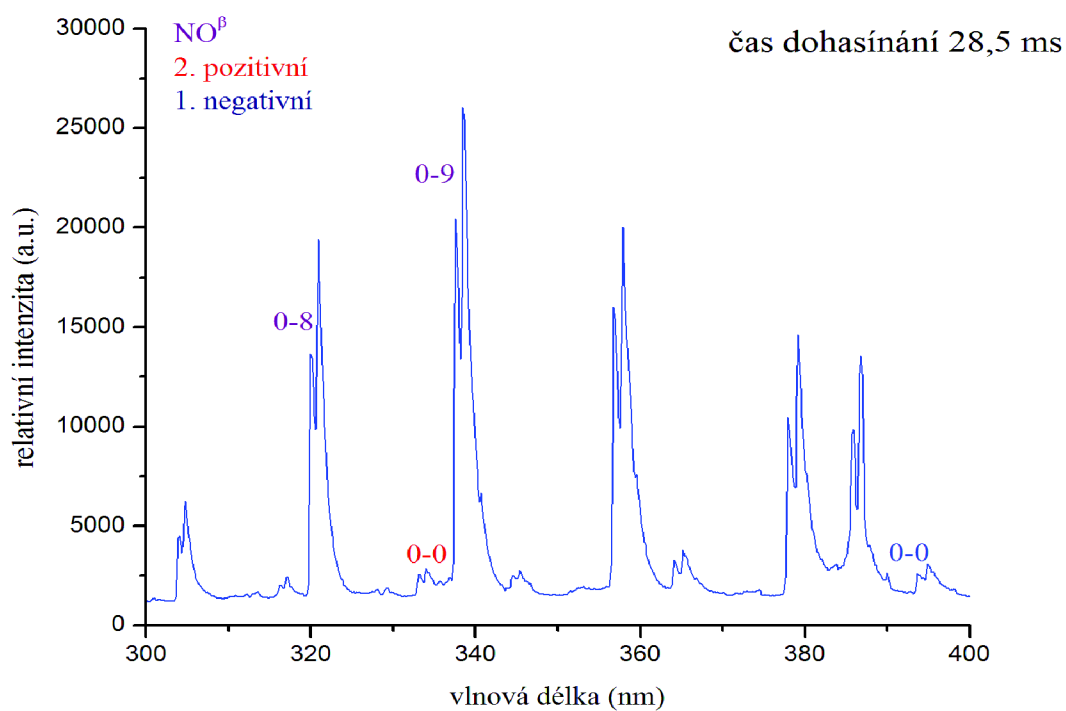
Obr. č. 4.6: Naměřená spektra čistého dusíku v čase dohasinání 28,5 ms za bodem „dark point“ pro vlnové délky 500 až 600 nm



Obr. č. 4.7: Naměřená spektra dusíku s 0,0025% příměsí methanu v čase dohasinání 28,5 ms před bodem „dark point“ pro nízkou koncentraci NO pro vlnové délky 300 až 500 nm

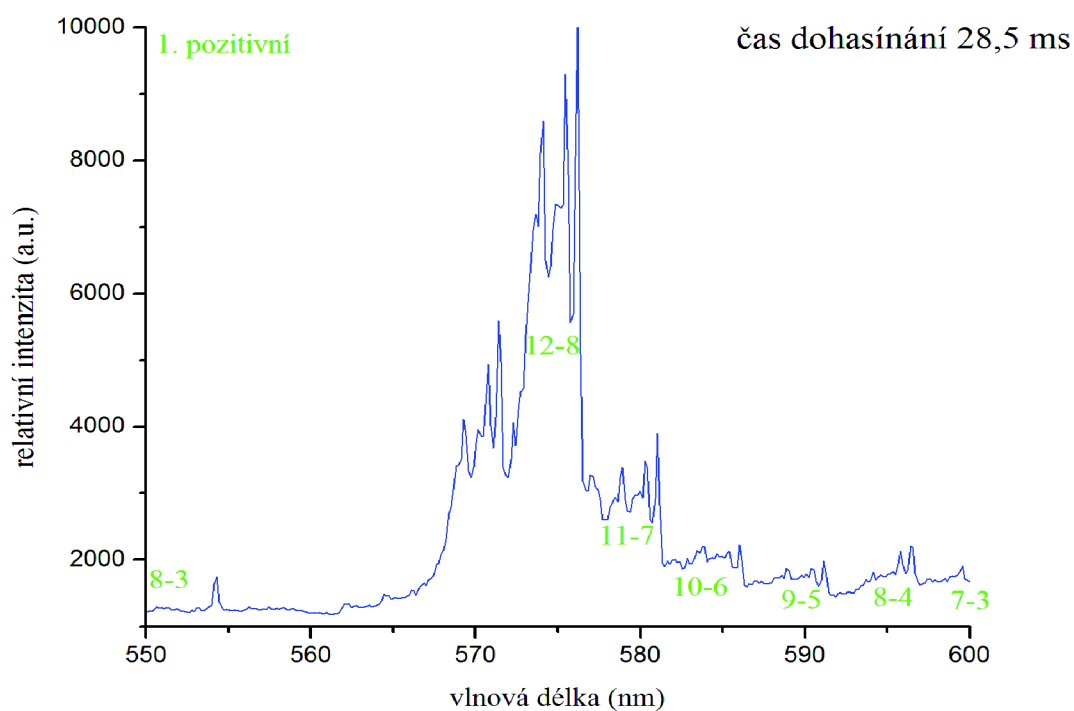
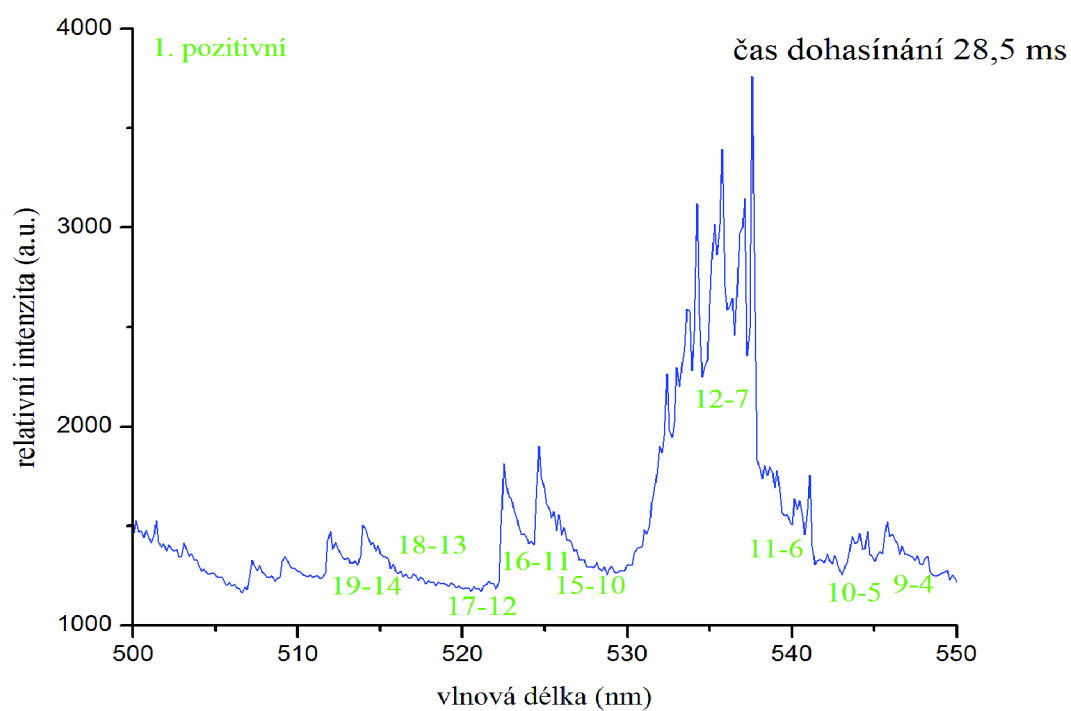


Obr. č. 4.8: Naměřená spektra dusíku s 0,0025% příměsí methanu v čase dohasinání 28,5 ms před bodem „dark point“ pro nízkou koncentraci NO pro vlnové délky 500 až 600 nm

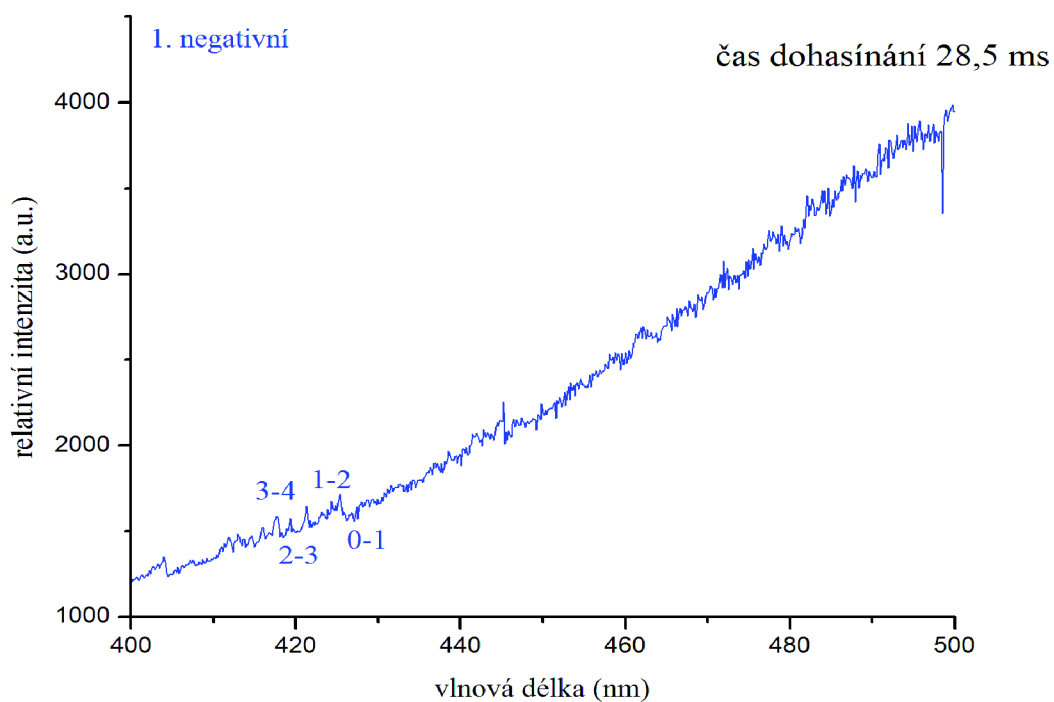
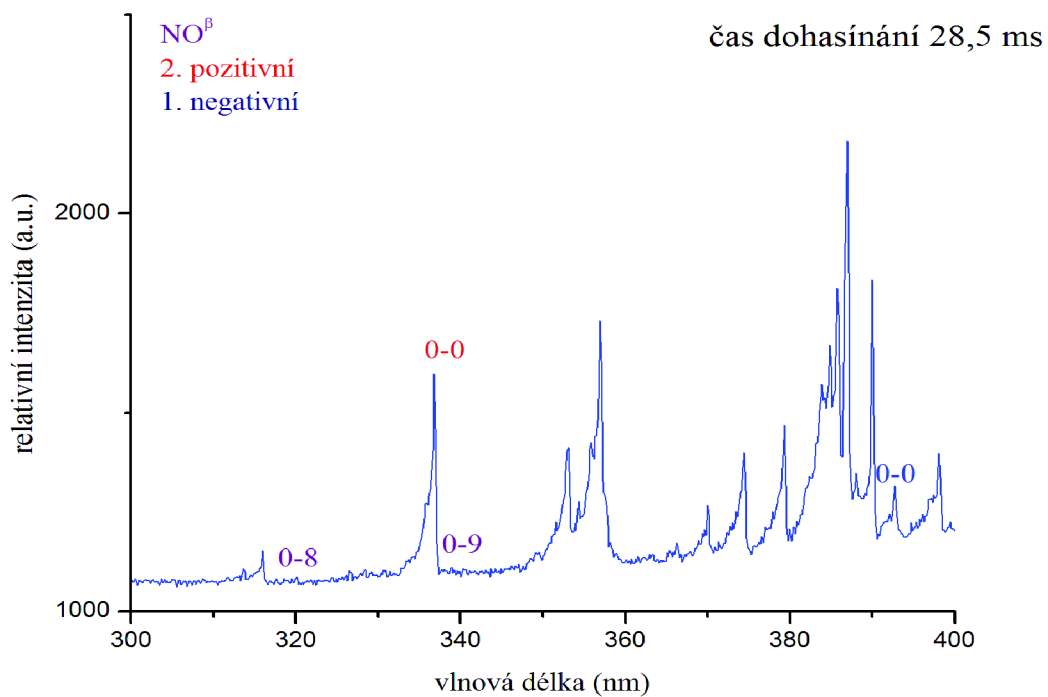


Obr. č. 4.9: Naměřená spektra dusíku s 0,0025% příměsí methanu v čase dohasínání 28,5 ms před bodem „dark point“ pro vlnové délky 300 až 500 nm

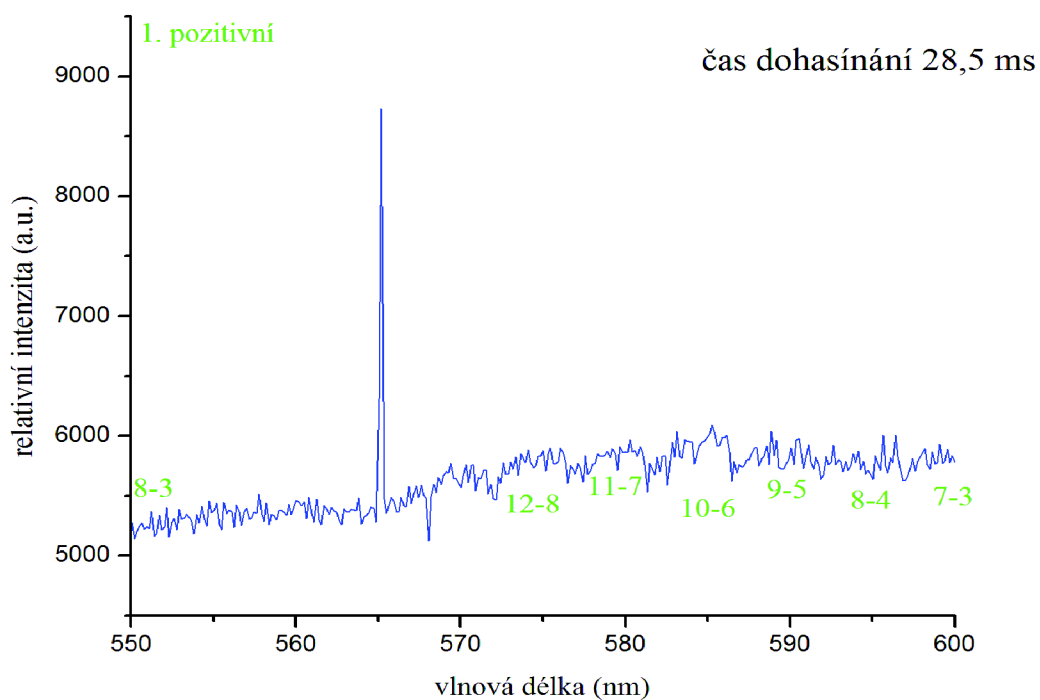
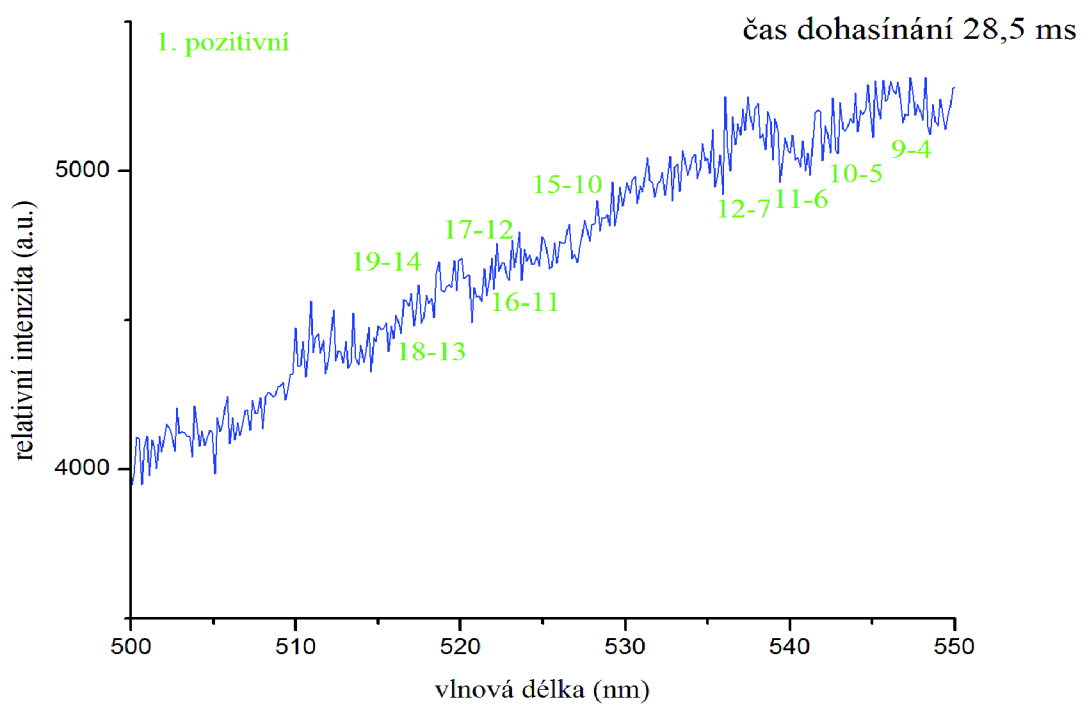




Obr. č. 4.10: Naměřená spektra dusíku s 0,0025% příměsí methanu v čase dohasínání 28,5 ms před bodem „dark point“ pro vlnové délky 500 až 600 nm



Obr. č. 4.11: Naměřená spektra dusíku s 0,0025% příměsí methanu v čase dohasínání 28,5 ms za bodem „dark point“ pro vlnové délky 300 až 500 nm

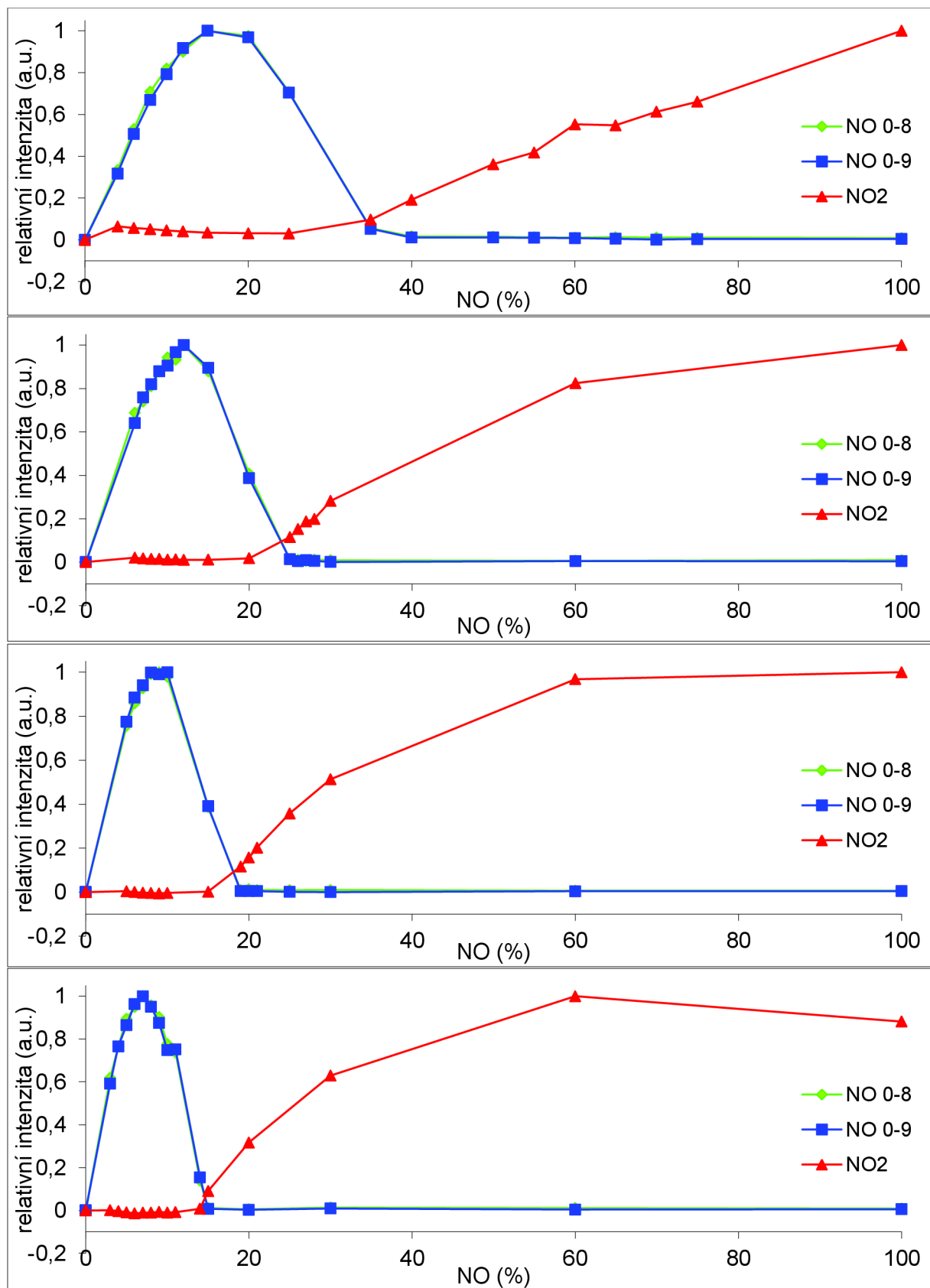


Obr. č. 4.12: Naměřená spektra dusíku s 0,0025% příměsí methanu v čase dohasínání 28,5 ms za bodem „dark point“ pro vlnové délky 500 až 600 nm

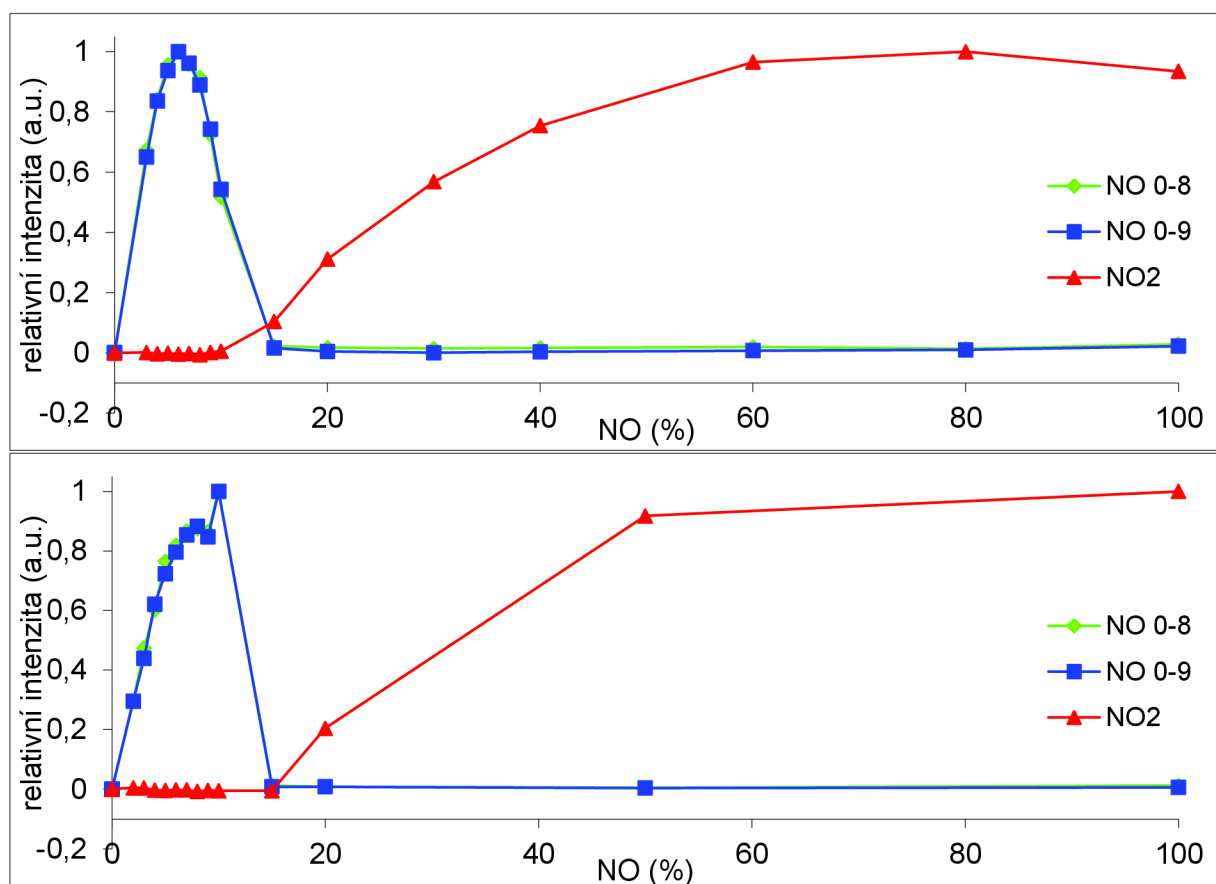
Pro výpočet koncentrace atomárního dusíku byla použita metoda popsaná v kapitole 2.3. Do vyhodnocení byly vybrány intenzity spektrálních systémů  $\text{NO}^{\beta}$  přechod 0-8 a 0-9 a spektrální systém  $\text{NO}_2^*$ . Takto získané relativní intenzity byly normovány (tzn. maximum odpovídá hodnotě 1) a byly vyneseny do grafů v závislosti na průtocích NO uvedených v procentech.

Typické příklady těchto závislostí jsou uvedeny na obr. č. 4.13 a 4.14. Ze všech grafů byly odečteny průniky křivek  $\text{NO}^{\beta}$  0-8 a  $\text{NO}^{\beta}$  0-9 s křivkou  $\text{NO}_2^*$ , které odpovídají bodům „dark point“ získaných při měření. Příklad odečtených výsledků je zaznamenán do tab. č. 4.1. Tyto grafy a tabulka jsou pro 0 % příměsi  $\text{CH}_4$ .

Všechny body „dark point“ odečtené z grafů pro jednotlivé časy dohasínání a pro příměsi jsou uvedené v tab. č. 2, ze které byly následně sestrojeny grafy na obr. č. 4.15 a 4.16. Obr. č. 4.15 představuje hodnoty bodů „dark point“ vynesené v závislosti na koncentraci atomárního dusíku na době dohasínání pro jednotlivé příměsi. Je patrné, že se zvyšující se dobou dohasínání klesá koncentrace atomů. Taktéž lze pozorovat, že příměs  $\text{CH}_4$  zvyšuje koncentraci volných atomů dusíku. Největší rozdíl mezi koncentracemi dusíku u dvou po sobě jdoucích příměsí je u 0% a 0,0006% příměsí. Naproti tomu nejmenší rozdíly se nacházejí mezi 0,0013 a 0,0019 % příměsí. Dokonce 0,0019% příměs vybočuje z trendu a některé číselné hodnoty bodů „dark point“ jsou větší než u 0,0025% příměsí. I toto lze přičíst chybě měření (viz dále). Graf, který je na obrázku č. 4.16, je podobný jako graf na obr. č. 4.15. Místo doby dohasínání, která je vynášena na osu x pro jednotlivé koncentrace, jsou na obr. č. 4.16 vynášeny na osu x příměsi  $\text{CH}_4$  pro jednotlivé doby dohasínání. Oba grafy vypovídají shodně, že se zvyšující se dobou dohasínání klesá koncentrace atomárního dusíku a se zvyšující se koncentrací příměsí naopak roste koncentrace atomárního dusíku.



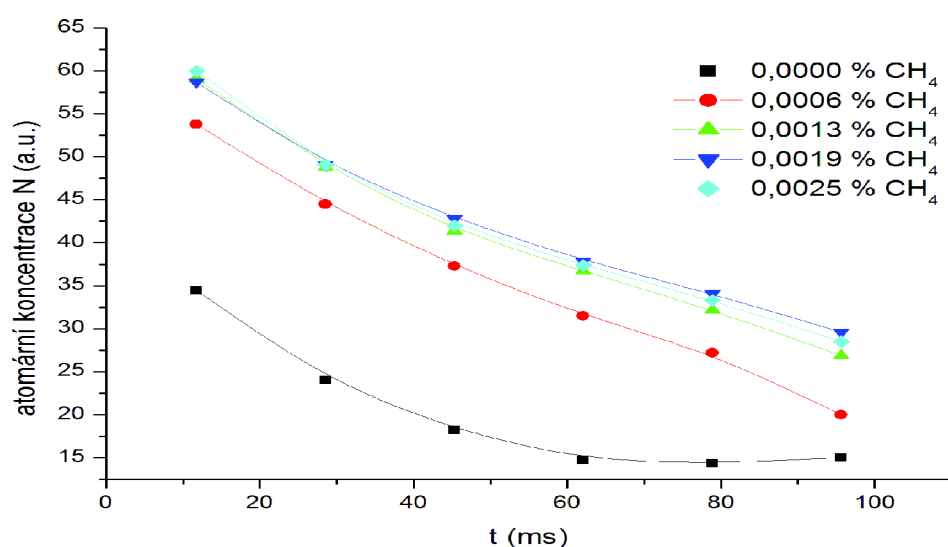
Obr. č. 4.13: koncentrace N atomů jako funkce NO v čistém dusíku pro časy dohasínání vzato sestupně: 11,75; 28,53; 45,31 a 62,09 ms



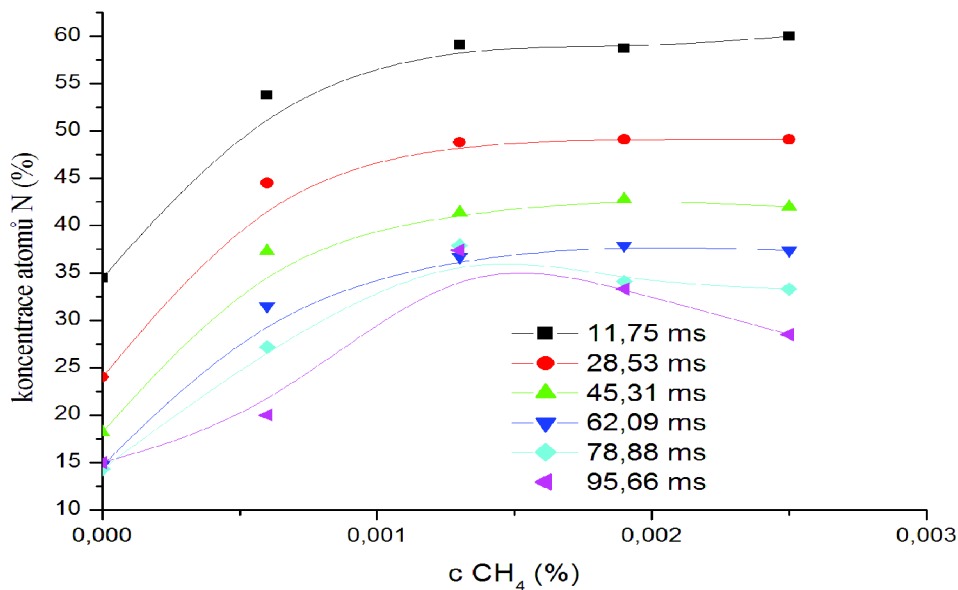
Obr. č. 4.14: koncentrace N atomů jako funkce NO v čistém dusíku pro časy dohasínání vzato sestupně: 78,88 a 95,66 ms

Tab. č. 4.1: odečtené hodnoty bodů „dark point“ pro daný čas dohasínání

t (ms)	11,75	28,53	45,31	62,09	78,88	95,66
c N (a.u.)	34,5	24	18,2	14,7	14,3	15



Obr. č. 4.15: Body „dark point“ vynesené do grafu v závislosti na koncentraci atomů N na době dohasínání

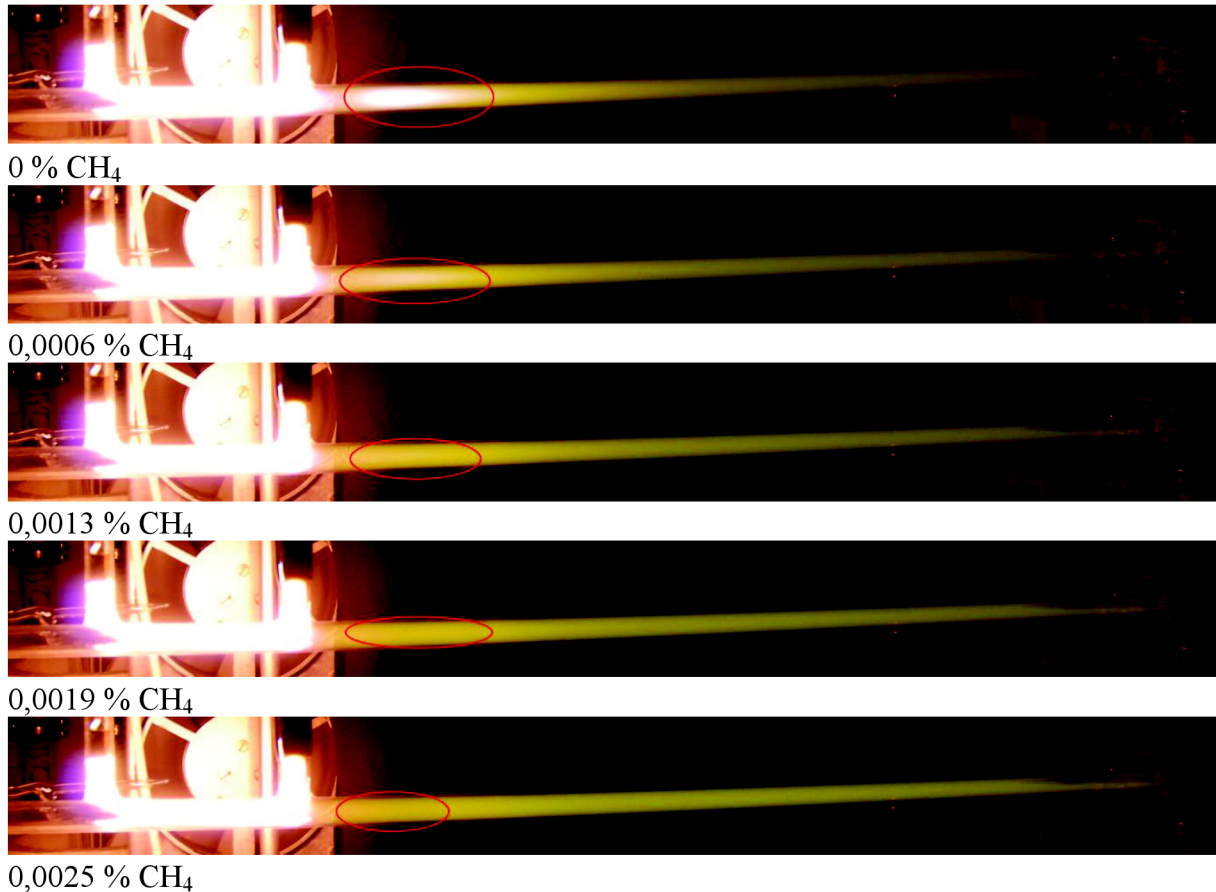


Obr. č. 4.15: Body „dark point“ vynesené do grafu v závislosti na koncentraci N na příměsi  $CH_4$

Tab. č. 4.2: odečtené hodnoty bodů „dark point“ pro daný čas dohasínání a danou hodnotu koncentrace příměsi  $CH_4$

	příměs $CH_4$ (%)				
	0	0,0006	0,0013	0,0019	0,0025
t (ms)	koncentrace atomů N (a.u.)				
11,75	34,5	53,8	59,1	58,7	60
28,53	24,0	44,5	48,8	49,1	49,1
45,31	18,2	37,3	41,4	42,8	42,0
62,09	14,7	31,5	36,7	37,9	37,4
78,88	14,3	27,2	32,2	34,1	33,3
95,66	15,0	20,0	26,9	29,6	28,5

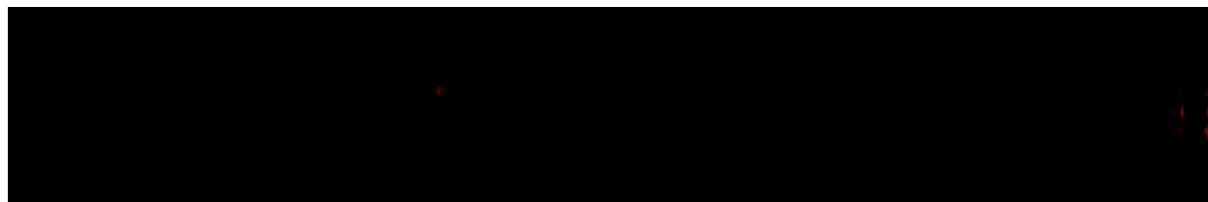
V dalším bodě byl pozorován vliv množství příměsí na jev pink afterglow. Vizuálně je tento vliv zobrazen na fotografiích na obr. 4.16. Zatímco u čistého dusíku je jev pink afterglow dobře pozorovatelný, již nejmenší možná příměs 0,0006 %  $\text{CH}_4$  má tendenci ho zhasět. Od 0,0013% příměsí už výrazný jev pink afterglow není rozpoznatelný. Z těchto faktů a z grafů na obr. č. 4.14 a 4.15 a tab. 4.2 lze vyvodit, že toto zhasení má spojitost s výslednou koncentrací atomárního dusíku, že ji zvyšuje.



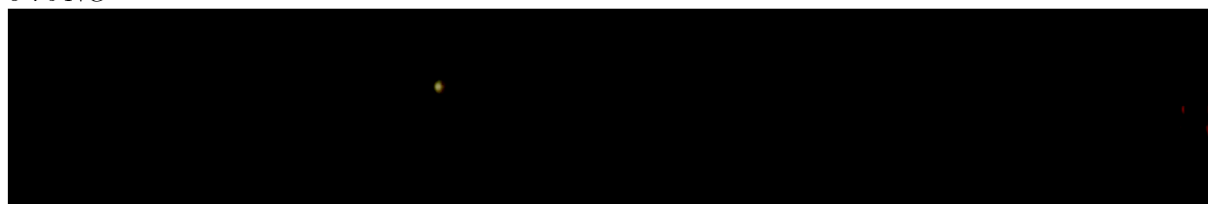
Obr. č. 4.16: *Vliv množství příměsí  $\text{CH}_4$  na jev pink afterglow*



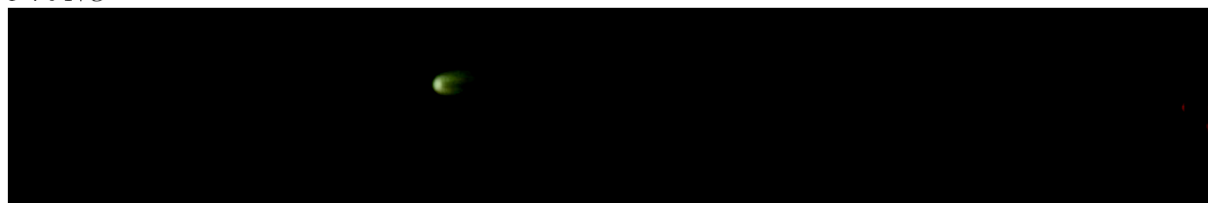
V posledním bodě byly vyhodnocovány barevné změny při samotné titraci. U 0 % NO nelze pozorovat nic jiného než dusíková spektra. U 5 až 20% průtoku NO (obr. č. 4.17) jsou pozorovatelné barevné změny, kdy se objevuje zeleno-žluté kontinuum způsobené NO. Prakticky od 20% průtoku (obr. č. 4.17 a 4.18) jsou v oblasti titrací pozorovatelná už jen bílá spektra, způsobené výrazným přebytkem vzniklého NO<sub>2</sub>.



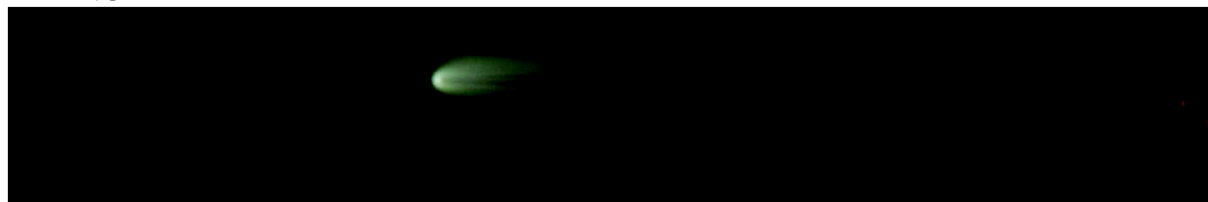
0 % NO



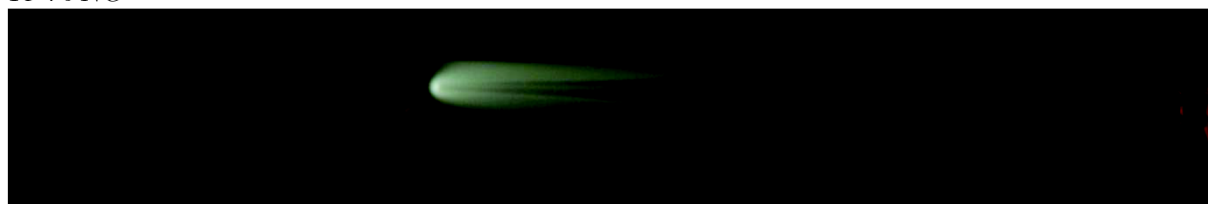
5 % NO



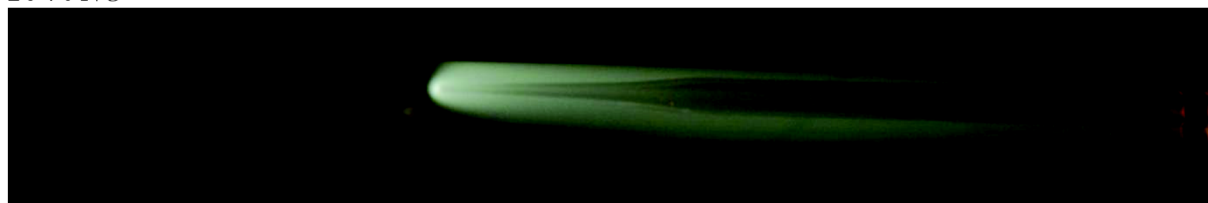
10 % NO



15 % NO



20 % NO

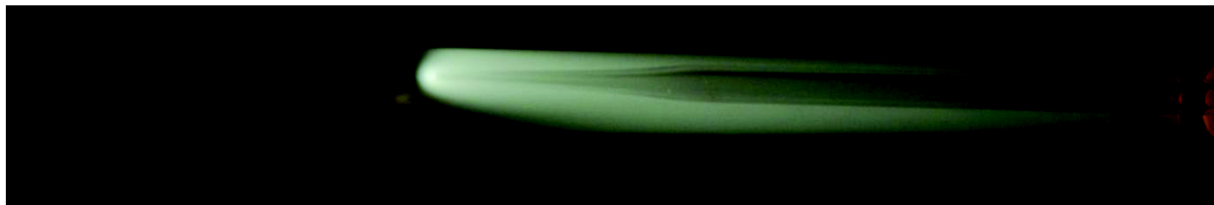


30 % NO

Obr. č. 4.17: *Titrace oxidu dusného do dusíku*



40 % NO



50 % NO



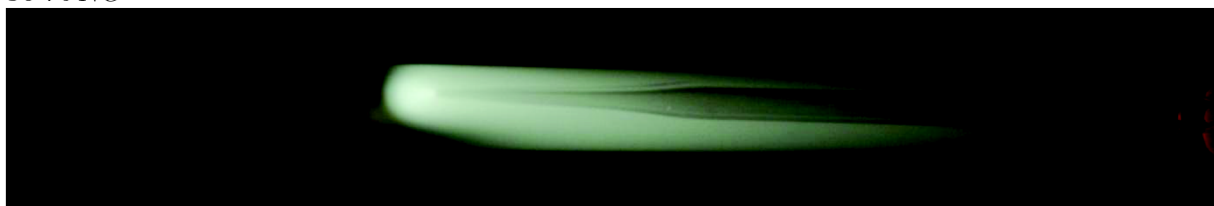
60 % NO



70 % NO



80 % NO



90 % NO



100 % NO

Obr. č. 4.18: *Titrace oxidu dusného do dusíku*

Stanovení nejistoty měření a výpočtu je velmi těžké. Do nejistoty je nutno zahrnout veškeré vlivy působící na stabilitu vlastního výboje (tlak, který kolísal v rozmezí 960 až 1050 Pa, průtok plynů), přítomnost šumu, který nelze úplně odstranit atd. Proto lze pouze nejistotu odhadnout. S využitím veškerých poznatků o plazmatu a zkušeností s měřením v laboratoři je možno nejistotu odhadnout na 20 %.

## 5 ZÁVĚR

Plazma a kinetické procesy v něm probíhající jsou v oblasti fyziky předmětem mnoha prací publikovaných v posledních letech. V případě dohasínajícího plazmatu se ukazuje, že příprava některých materiálů předtím nepřipravitelných je možná vzhledem k novým získaným poznatkům a technologickým procesům. Nicméně kinetika procesů ještě není zcela prozkoumaná, proto je využití dohasínání značně omezené a další zkoumání má tedy smysl.

Cílem této práce bylo proměřit spektra a určit spektrální pásy v dohasínajícím dusíkovém plazmatu, zjistit atomární koncentraci dusíku titrační metodou a poté určit vliv příměsí  $\text{CH}_4$  na spektra dusíku a atomární koncentraci dusíku. Methan byl zvolen z důvodu jeho přítomnosti v atmosféře Titanu, neboť současné složení atmosféry Titanu zřejmě odpovídá složení atmosféry Země těsně po jejím vzniku. Ke změření spekter byla použita optická emisní spektrometrie. Tuto metodu můžeme považovat za poměrně přesnou, ale její hlavní přednost tkví v tom, že nijak nenarušuje samotné procesy probíhající v trubici, je dokonale neinvazivní.

Vlastní měření probíhala za velmi nízkého tlaku, cca 1000 Pa, na generaci a udržení plazmatu byl použit stejnosměrný výboj. Výboj byl udržován za konstantního napětí 1110 V a proudu 150 mA.

Jak již bylo řečeno, byla použita metoda optická emisní spektroskopie. Výsledkem měření byla spektra, ze kterých byly odečteny relativní intenzity spektrálních pásů  $\text{NO}^\beta$  0-8,  $\text{NO}^\beta$  0-9 a  $\text{NO}_2^*$ . Získané relativní intenzity byly normovány a vyneseny v závislosti na průtoku NO v procentech. Průnikem závislostí intenzit  $\text{NO}^\beta$  0-8,  $\text{NO}^\beta$  0-9 a  $\text{NO}_2^*$  byly získány body, které označujeme jako „dark point“. Číselná hodnota bodů „dark point“ odpovídá koncentraci atomárního dusíku. Hodnoty bodů „dark point“ byly odečteny pro všechny doby dohasínání a pro jednotlivé příměsi a zaznamenány do tabulky. Z tabulky byly vytvořeny grafy závislosti koncentrace atomárního dusíku na čase dohasínání nebo na koncentraci příměsí  $\text{CH}_4$ . Oba grafy vypovídají stejné skutečnosti a to, že čím kratší doba dohasínání a čím větší příměs  $\text{CH}_4$ , tím větší koncentrace atomárního dusíku. Jak již bylo zmíněno, veškerá měření probíhala za jednoho tlaku 1000 Pa.

Výsledky předkládané práce jsou základem pro další experimenty v oblasti titrace oxidu dusného do dohasínajícího dusíkového plazmatu. Tyto experimenty povedou ke stanovení koncentrace atomárního dusíku za různých tlaků. Bohužel z principu předložené metody nelze experimentálně dosáhnout atmosférického tlaku. Proto bude vhodné naměřit tlakovou závislost v co nejširším rozsahu (cca 100-5000 Pa) a poté data extrapolovat až do hodnot atmosférického tlaku, který se nachází i v atmosféře Titanu. Tato měření budou cenným materiálem ve výzkumu atmosféry Titanu a vhodným porovnáním s různými navrhovanými teoretickými modely. Jak je velmi dobře známo, za atmosférického tlaku a za přítomnosti biogenních prvků (C, O, N, H) by mohl vzniknout organismus.

## 6 REFERENCE

- [1] 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).
- [2] Oehr C., Schindler B.: Barrier Layers on Aluminium and Gold by Plasma Polymerization, *Surface and Coatings Technology* **98**, No.1–3, 848–850 (1998).
- [3] Cal M. P., Schlupe 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).
- [4] Halfmann, H, Bibinov N, Wunderlich J, Awakowicz A, A double inductively coupled plasma for sterilization of medical devices. *Journal of physics d-applied physics*, 2007, **14**, 4145-4154.
- [5] Thompson W R, Henry T J, Schwartz J M, Khare B N and Sagan C 1991, *ICARUS* **90**, 57
- [6] Martišoviš V.: *Základy Fyziky Plazmy*, skripta Fakulty matematiky, fyziky a informatiky Univerzity Komenského v Bratislavě, 1. vydání (2006).
- [7] [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Paschen\\_Curves.PNG](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Paschen_Curves.PNG)
- [8] Piper L. G.: The excitation of  $N_2(B^3\Pi_g, v=1-12)$  in the reaction between  $N_2(A^3\Sigma^+)$  and  $N_2(X, v \geq 5)$ . *Journal of Chemical Physics*, 1989, **91**, 864-873.
- [9] Piper L. G.: Further observations on the nitrogen orange afterglow. *Journal of Chemical Physics*, 1994, 101, 10229-10236.
- [10] Paniccia F., Gorse C., Cacciatore M., Capitelli M.: Nonequilibrium ionization of nitrogen: The role of step-wise ionization from metastable states in the presence of superelastic electronic collisions. *Journal of Applied Physics.*, 1987, **61**, 3123-3126.
- [11] Krčma F., Protasevich E. T.: *Post-discharges in Pure Nitrogen and in Nitrogen Containing Halogenated Hydrocarbon Traces*, 1st ed. Tomsk: Tomsk Polytechnic University publishing, 2003, ISBN 189 8326 444.
- [12] Berkowitz J., Chupka W. A., Kistiakowsky G. B.: Mass Spectrometric Study of the Kinetics of Nitrogen Afterglow., *Journal of Chemical Physics*, **25**, 1956, 457-465.
- [13] Partridge H., Langhoff S.R., Bauschlicher C. W., Schwenke D. W.: Theoretical study of the  $A' ^5\Sigma_g^+$  and  $C'' ^5\Pi_u$  states of  $N_2$ : Implications for the  $N_2$  afterglow. *Journal of Chemical Physics*, 1988, **88**, 3174 - 3186.
- [14] Golde M. F., Thrush B.A.: Formation of excited states of  $N_2$  from ground state nitrogen atoms. *Faraday Discussion of the Chemical Society*, 1972, **53**, 52-62.
- [15] Slovetskii D. I.: *Chemical Reaction Mechanisms in Non-equilibrium Plasma*, 1st ed. Moskva: Nauka, 1980.
- [16] Klopovsky K. S., Mukhovatova A. V., Popov A. M., Popovicheva O. B., Rakhimova T.V.: Kinetics of metastable states in high-pressure nitrogen plasma pumped by highcurrent electron beam. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1994, **27**, 1399-1405.
- [17] Pinteassilgo, C D, Lourreiro J, Cwrnogora G, Touzeau M. Methane decomposition and active nitrogen in a  $N_2$ - $CH_4$  glow discharge at low pressures. *Plasma Sources Sci. Technol.* 1999, **8**, 463-478.
- [18] Vašina, P, Kudrle V, Tálský A, Botoš P, Mrázková M, MEŠKO M. Simultaneous measurement of N and O densities in plasma afterglow by means of NO titration. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2004, **13**, 668-674.
- [19] Vašina, P, Kudrle V, Tálský A, Janča J. Measurement of concentration of N atoms in afterglow. *Czechoslovak Journal of Physics.* 2002, **52**, 598-595.

- [20] Pivovarov A. V., Sidorova T. D.: Numerical analysis of stepwise ionization in a self-sustaining bulk discharge in nitrogen. *Soviet Physics – Technical Physics*, 1985, **30**, 308-310.
- [21] Hays G. N., Tracy C. J., Demonchy A. R., Oskam H. J. : Production of  $N_2(C^3\Pi_u)$  and  $N_2(C^3\Pi_u)$  by mutual collisions of  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  metastable molecules. *Chemical Physics Letters*, 1972, **14**, 352-355.
- [22] Nadler I., Setser D. W., Rosenwaks S.: Production of the  $n_2$  herman infrared system by the energy pooling reaction of  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  metastable nitrogen molecules. *Chemical Physics Letters*, 1980, **72**, 536-540.
- [23] Piper L.G.: State-to-state  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  energy pooling reactions. II. The formation and quenching of  $N_2(B^3\Pi_g, v=1-12)$ . *Journal of Chemical Physics*, 1988, **88**, 6911-6915.
- [24] Polak L.S., Sergeev P. A., Slovetskii D. I.: Nitrogen ionization mechanism in a glow discharge. *High Temperature*, 1977, **15**, 13-20.
- [25] Brunet H., Rocca-Serra J.: Model for a glow discharge in flowing nitrogen. *Journal of Applied Physics*, 1985, **57**, 1574-1581.
- [26] Berdyshev, A., V., Kochetkov, I., V., Napartovich A., P.: *Soviet Journal of Plasma Physics*, 1988, **14**, 438.
- [27] Kumar S., Gosh P. K.: Dissociation of nitrogen in flowing DC glow plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1993, **26**, 1419-1426.
- [28] Brunet H., Vincent P., Rocca-Serra J.: Ionization mechanism in a nitrogen glow discharge. *Journal of Applied Physics*, 1983, **54**, 4951-4962.
- [29] Golde M. F., Thrush B.A.: Formation of excited states of  $N_2$  from ground state nitrogen atoms. *Faraday Discussion of the Chemical Society*, 1972, **53**, 52-62.
- [30] Dreyer J. W., Perner D.: The deactivation of  $N_2(B^3\Pi_g, v=0-2)$  and  $N_2(a'^1\Sigma_u^-, v=0)$  by nitrogen. *Chemical Physics Letters*, 1972, **16**, 169-173.
- [31] Maier H. N., Fessenden R. W.: Electron ion recombination rate constants for some compounds of moderate complexity. *Journal of Chemical Physics*, 1975, **62**, 4790 - 4795.
- [32] Strobel D. F., Oran E. S., Feldman P. D.: The Aeronomy of Odd Nitrogen in the Thermosphere: II. Twilight Emission, *Journal of Geophysical Research*, 1976, **81**, 3734-3752.
- [33] Sauer M. C., Mulac W. A.: Studies of Light Emission in the Pulse Radiolysis of Gases: Electron-Ion Recombination in Nitrogen. *Journal of Chemical Physics*, 1972, **56**, 4995-5004.
- [34] Wright A N and Winkler C A 1968 *Active Nitrogen* (New York: Academic)
- [35] Kretschmer C B and Peterson H L 1963 *J. Chem. Phys.* **39**, 1772
- [36] Fontijn A, Meyer C B and Schiff H I 1964 *J. Chem. Phys.* **40**, 64
- [37] Pinteassilgo, C D, Cernogora, G, a Loureiro J. Spectroscopy study and modelling of an afterglow created by a low-pressure pulsed discharge in  $N_2-CH_4$ . *Plasma Sources Sci. Technol.* 2001, 10, 147–161.
- [38] Pinteassilgo, C D, Cernogora, G, a Loureiro J, Touzeau M. Methane decomposition and active nitrogen in a  $N_2-CH_4$  glow discharge at low pressures. *Plasma Sources Sci. Technol.* 1999, č. 8, s. 463-478.
- [39] Mazánková, V. *Spektroskopické studium dohasínajících výbojů v dusíku a jeho směsích*. Brno, 30. 5. 2009. Dizertační práce. FCH VUT. Vedoucí práce František Krčma.
- [40] Pelikán P., Lapčík L., Zmeškal O., Krčma F.: *Fyzikální chemie struktura hmoty*, 1. vyd. Brno: VUTIUM, 2000, ISBN 80-214-1583-5.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

nm – nanometr

mln/min – normované mililitry za minutu

$\pi$  – Ludolfovo číslo „pí“

h – Debyeova délka

$U_z$  – zápalné napětí

V – volt

K – Kelvin

k – rychlostní konstanta

t – čas dohasínání

ms – milisekundy

p – tlak

Pa – pascal

I – proud

mA – miliampér

l – délka trubice

d – vnitřní průměr trubice

$I_{v',v''}$  - intenzita vibračního pásu

v – vlnočet

$A(v',v'')$  – pravděpodobnost přechodu

$E_v$  – vibrační energie

K – Boltzmannova konstanta

$N_{v,rel}$  – relativní populace neboli obsazenost