

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

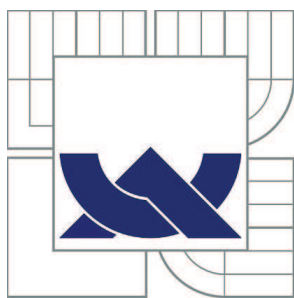
STUDIUM DOHASÍNAJÍCÍHO DUSÍKOVÉHO PLAZMATU POMOCÍ
TITRACE RTUŤOVÝCH PAR

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. IVANA TESLÍKOVÁ

BRNO 2012



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 DOHASÍNAJÍCÍHO DUSÍKOVÉHO PLAZMATU POMOCÍ TITRACE RTUŽOVÝCH PAR

STUDY OF NITROGEN POST-DISCHARGE BY MERCURY VAPOR TITRATION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

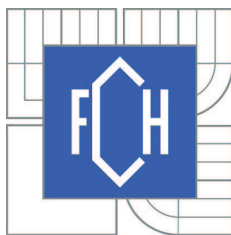
Bc. IVANA TESLÍKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. VĚRA MAZÁNKOVÁ, Ph.D.

BRNO 2012



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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0627/2011	Akademický rok: 2011/2012
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Bc. Ivana Teslíková	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí práce	Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Studium dohasínajícího dusíkového plazmatu pomocí titrace rtuťových par

Zadání diplomové práce:

Seznámení s optickou emisní spektroskopií dohasínajícího plazmatu

Identifikace a zpracování naměřených spekter

Studium vlivu výkonu na dohasínající plazma

Studium vlivu tlaku na dohasínající plazma

Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2012

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

Bc. Ivana Teslíková
Student(ka)

Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 15.1.2012

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Cílem předkládané diplomové práce je studium dohasínajícího dusíkového plazmatu pomocí titrace rtuťových par. Dohasínající dusíkové plazma je zkoumáno již řadu let jak z hlediska teoretického, tak i pro praktické využití. O dohasínajícím plazmatu mluvíme tehdy, kdy je ze systému odstraněn vnější zdroj energie a začne v něm docházet k relaxačním procesům. Experimenty v diplomové práci probíhaly za různých podmínek, pro různé tlaky a výkony ve výboji.

Všechna experimentální data byla získána z optické emisní spektroskopie dohasínajícího plazmatu. Výboj byl generován stejnosměrným zdrojem napětí a měření probíhalo v proudícím režimu. Pro první sérii experimentů byl udržován konstantní proud (100 mA), napětí (1 300 V) a teplota stěny (300 K). Celkový tlak plynu se pohyboval v rozmezích 500-3 000 Pa při průtoku dusíku 0,12-0,68 l/min. Při různých tlacích byly nastavovány hodnoty průtoku dusíku tak, aby rychlost proudění dusíku trubicí byla pro zvolené různé tlaky stejná. Druhá série experimentů se zabývala studiem vlivu výkonu na dohasínání. Pro konstantní napětí 1 300 V se proud pohyboval v rozmezích 50-200 mA. Celkový tlak plynu byl v tomto případě 1 000 Pa. Rtuťové páry byly do systému zaváděny pomocí titrační trubice v příslušném čase dohasínání.

Za všech experimentálních podmínek byl dobře viditelný jev tzv. pink afterglow. Tento jev odpovídá maximální intenzitě vyzařování v dohasínajícím výboji, projevujícím se značným nárůstem charakteristického růžového záření. Optická emisní spektra dohasínajícího výboje byla snímána v rozsahu vlnových délek 320-780 nm. V naměřených spektrech byly identifikovány tři spektrální systémy dusíku (první a druhý pozitivní a první negativní) a také spektrální čára rtuti na vlnové délce 254 nm, která byla ovšem zaznamenána v druhém řádu na vlnové délce 508 nm. Vznik této spektrální čáry v dohasínajícím plazmatu je dán přenosem rezonanční energie pomocí srážek vysoce excitovaných vibračních metastabilů v základním stavu mezi sebou a umožňuje tak jejich detekci.

Z naměřených dat byly sestrojeny závislosti relativních intenzit spektrálních čar rtuti a vybraných přechodů spektrálních systémů dusíku na čase dohasínání pro různé titrační pozice. Obecně lze říci, že relativní intenzita všech dusíkových spektrálních pásů klesá s rostoucí relativní intenzitou rtuťové čáry za všech tlaků. Jev pink afterglow se s rostoucím tlakem posouvá do pozdějších časů dohasínání. V případě experimentu při různých výkonech je vidět, že s klesajícím výkonem klesá i intenzita rtuťové spektrální čáry v celém dohasínání.

Experimentálně byly provedeny první zkoušky unikátní detekce vysoce excitovaných metastabilů dusíku. Předkládaná diplomová práce tak obohacuje základní výzkum v této oblasti a přispívá tím k novému poznávání kinetických procesů a reakcí vedoucích k přenosu excitační energie v plazmatu. Tyto nové poznatky mohou v budoucnu sloužit také k aplikaci pro technologie využívající plazma nebo dohasínající plazma.

KLÍČOVÁ SLOVA

plazma, dohasínající výboj, pink afterglow dusíku, rtuť, titrace rtuťových par, optická emisní spektroskopie

ABSTRACT

The aim of this master thesis is a study of nitrogen post-discharge by mercury vapours titration. The nitrogen post-discharge is investigated for many years theoretically as well as for a practical use. The object of this master thesis is a study of kinetic processes ongoing at titrations of mercury vapours during the nitrogen post-discharge at different pressures and applied powers.

All experimental data were obtained from an optical emission spectroscopy of nitrogen post-discharge. DC discharge in flowing regime was chosen for measurements. The first part of experiments was carried out at the constant discharge current (100 mA), voltage (1300 V) and wall temperature (300 K). The total gas pressure was varied in range of 500-3000 Pa at nitrogen flow in range of 0.12-0.68 l/min. Nitrogen flow values were arranged to obtain constant nitrogen flow velocity for all gas pressures. The second set of experiments studied power dependencies. The current was varied in the range of 50-200 mA for constant voltage 1300 V. The total gas pressure in this case was 1000 Pa. Mercury vapours were introduced into the system by titration tube at different post-discharge time.

The nitrogen pink afterglow effect was well visible at all experimental conditions. This effect corresponds to the maximum intensity of light emission, which expresses as considerable growth of characteristic pink radiation in the post-discharge time. Optical emission spectra of post-discharge were taken in the range of 320-780 nm. Besides three nitrogen spectral systems (first and second positive and first negative), the mercury line at 254 nm was recorded in the second order spectrum at 508 nm under these conditions if mercury was added. This spectral line is excited under post-discharge conditions by collisionally induced resonance energy transfer from nitrogen highly vibrationally excited ground state metastables and it opens a unique technique for their monitoring.

The dependence of relative intensities on decay time for mercury spectral line and selected nitrogen spectral systems at different titration positions were measured. The relative intensities of nitrogen bands decrease with increasing of mercury line relative intensity for all total gas pressures. The pink afterglow phenomenon shifts to the later decay times with the increasing of total gas pressure. In the case of experiments at different power, it can be seen that with decreasing power mercury spectral line intensity decreases in post-discharge time.

The first detailed tests of the unique detection for highly excited of nitrogen metastables were completed. However this master thesis is concentrated on the basic research which supports better indication of kinetic processes and reactions leading to transformation of excitation energy, this new knowledge should be applied in future also in technologies based on the long-lived metastable induced reactions.

KEYWORDS

plasma, post-discharge, nitrogen pink afterglow, mercury, mercury vapor titration, optical emission spectroscopy

TESLÍKOVÁ, I. *Studium dohasínajícího dusíkového plazmatu pomocí titrace rtuťových par*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 52 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych velmi ráda poděkovala své vedoucí diplomové práce Mgr. Věře Mazánkové, Ph.D. za poskytnutí cenných rad, připomínek, trpělivosti a čas věnovaný odborným konzultacím při zpracování diplomové práce. Dále bych chtěla poděkovat doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D. za vybudování experimentálního zařízení a za poskytnuté rady. Také bych ráda poděkovala své rodině, za podporu a trpělivost v průběhu celého mého studia.

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1	Plazma	9
2.1.1	Historie	9
2.1.2	Definice	9
2.1.3	Výskyt	10
2.1.4	Vlastnosti	10
2.1.5	Druhy plazmatu	10
2.1.6	Generace plazmatu – zdroje	11
2.2	Dohasínající plazma	11
2.2.1	Doutnavý výboj	11
2.3	Kinetické procesy v dohasínajícím plazmatu	13
2.3.1	V-T procesy	15
2.3.2	V-V procesy	15
2.3.3	Pooling reakce	15
2.3.4	Spontánní emise	16
2.3.5	Indukovaná emise	16
2.3.6	Step-vise ionizace	16
2.3.7	Rekombinace	16
2.4	Rtuť	18
2.4.1	Historie	18
2.4.2	Využití rtuti	18
2.4.3	Titrace rtuťových par v dohasínajícím dusíkovém výboji	19
2.5	Atomová spektra	20
2.6	Optická emisní spektroskopie	21
2.6.1	Optická emisní spektroskopie plazmatu	21
2.6.2	Optický spektrometr	22
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
3.1	Schéma aparatury pro titraci rtuťových par	23
3.1.1	Přístroje a plyny	24
3.1.2	Optický spektrometr TRIAX 550	25
3.1.3	Výbojová trubice	26

3.1.4	Čerpací systém aparatury	27
3.1.5	Vyhodnocení dat	28
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	29
4.1	Studium vlivu tlaku na dohasínající plazma	29
4.1.1	Průběh intenzit spektrálních systémů během dohasínání.....	39
4.1.2	Průběh maximální intenzity spektrální čáry rtuti při různých tlacích	43
4.2	Studium vlivu výkonu na dohasínající plazma	43
5	ZÁVĚR.....	48
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	49
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	52

1 ÚVOD

Odhaduje se, že 99 % viditelné hmoty ve vesmíru (nitra i atmosféry hvězd, většina mezihvězdného vodíku a plynné mlhoviny) je v plazmatickém stavu. Protože se na povrchu Země běžně v tomto plazmatickém stavu tato hmota nevyskytuje, je nutné látku zahřát na vysokou teplotu nebo v ní vytvořit elektrický výboj. K udržení a vytvoření plazmatu jsou atomy látek rozděleny na elektricky nabitě složky, kterými jsou ionty a elektrony. Přirozený výskyt plazmatu při vysokých teplotách je důvodem pro označení „čtvrté skupenství hmoty“ [1-3]. V běžném životě se s plazmatem setkáváme jen v několika mála případech. Jsou to například jemný svit polární záře, údery blesků, vodivý plyn v zářivkách či neonových reklamních plochách, nepatrné množství ionizovaného plynu proudícího z trysek raket nebo v plazmových televizorech. Plazma je tedy tvořeno směsí elektricky nabitých a neutrálních částic, které na sebe navzájem působí [2, 4].

Studium dohasínajícího plazmatu probíhá již od 50. let 20. století. V současné době je výzkum soustředěn v několika laboratořích, včetně České republiky, v rámci Evropy především ve Francii, Německu a Itálii. Kinetickými modely plazmatu se zabývají především na pracovištích v Portugalsku a Praze. Největší pozornost je však věnována dusíku, protože jeho molekula vytváří celou řadu metastabilních stavů, a to dokonce i s velmi vysokou excitační energií [5].

Během dohasínání může být mechanismus kinetického procesu studován různými metodami. Nejznámější a zároveň hojně uplatňována metoda studia kinetických procesů je optická emisní spektroskopie. Tato metoda se zaměřuje na zjištění atomů a molekul, které vyzařují. Detekovány jsou především dvouatomové molekuly. Víceatomové molekuly jsou odhaleny pouze zřídka. Studium emisního spektra v dohasínání je obvykle měřeno v proudícím režimu [6].

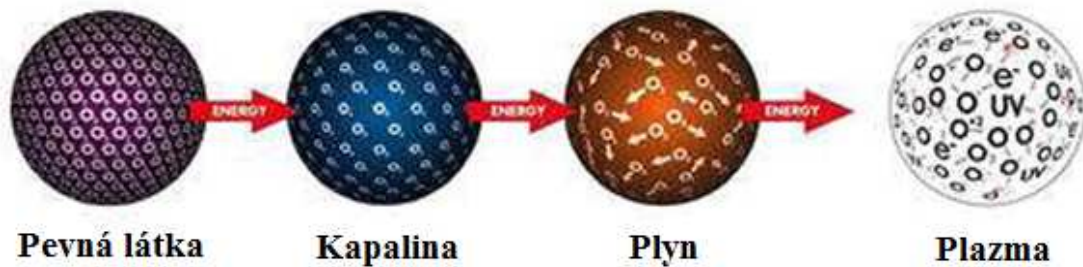
V relaxačních procesech hraje značnou roli vedle nejrozličnějších procesů světelná emise. Viditelné světlo může být pozorováno až do jedné sekundy po odstranění aktivního výboje v závislosti na konkrétních podmínkách. Jev, který je pozorován při času dohasínání po 5-14 ms po skončení aktivního výboje, je známý pod názvem pink afterglow a může být pozorován pouze v čistém dusíku. Pink afterglow čistého dusíku se projevuje značným nárůstem charakteristického růžového záření v časech dohasínání okolo 6-8 ms [7].

Dohasínání dusíku je již dlouhou dobu předmětem mnoha studií. Na procesy probíhající v plazmatu mají vliv převážně experimentální podmínky, jako je např. tlak nebo výkon. Tato práce má za úkol prostudovat kinetiku dohasínajícího dusíkového plazmatu pomocí titrace rtuťových par. Bude prostudován vliv tlaku a výkonu na dohasínající dusíkové plazma při titracích rtuťových par v době odstranění vnějšího zdroje energie. Soustředit se převážně budeme na spektrální čáru rtuti ve spektru druhého řádu, která se nachází ve spektru při vlnové délce 508 nm.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Plazma

Plazma je kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic, který vykazuje kolektivní chování. Plazma je popisováno jako čtvrté skupenství hmoty. Představuje skupenství, ve kterém je taková teplota, při které se částice plynu pohybují tak rychle, že se začínají svými vzájemnými srážkami "rozbíjet". Štěpí se na kladně nabitá jádra a záporně nabitě elektrony [8].



Obrázek č. 1: Plazma jako čtvrté skupenství hmoty [9].

2.1.1 Historie

V roce 1830 studovali elektrický výboj v plynech M. Faraday a W. Crookes a označili tento výboj za čtvrtý stav hmoty roku 1879. V roce 1884 studoval jako první bezelektroodové plazma Hittorf a po objevení elektronu J. J. Thomsonem roku 1897 popsal J. W. Strutt lord Rayleigh (1906) tzv. kolektivní chování elektronů, které je dodnes základní definicí plazmatu. Termín "plazma" byl pro označení čtvrtého stavu hmoty poprvé použit I. Langmuirem a Tonksem v roce 1928 na základě analogie mezi oscilacemi elektronového oblaku a želatinovou konsistencí krevní plazmy. Umělý plazmový výboj za atmosférického tlaku jako první získal G. I. Babat v roce 1942 a první analytické aplikace plazmových zdrojů byly uváděny M. Margoshes a B. F. Scribner a nezávisle V. V. Koroljev a E. E. Vajnštajn v roce 1959 [10].

2.1.2 Definice

Definice plazmatu existuje několik, proto je obtížné rozhodnout, která z nich je optimální a nejvíce pravdivá. Nejvhodnějším tvrzením je však definice ta, která říká, že plazma je kvazineutrální ionizovaný plyn, jehož částice vykazují kolektivní chování. Jedná se tedy o soubor částic, volných elektronů a iontů, které jsou kladně i záporně nabitě, přičemž v dostatečně velkém objemu definovaném pomocí tzv. Debyeovy koule je počet kladných a záporných nábojů stejný. Plazma se tedy navenek jeví jako neutrální. Kolektivním chováním bývá zpravidla myšlen vztah vůči vnějším elektromagnetickým polím. Záporné částice se pohybují jedním směrem, kladné pak směrem opačným [5].

Abychom mohli plyn považovat za plazma, musí být, kromě podmínky kvazineutrarality a kolektivního chování, splněny ještě následující dvě podmínky. Musí platit, že lineární rozměr plazmatu L je větší než Debyeova délka λ_D . Debyeova stínící délka je definována jako vzdálenost, ve které klesne elektrický potenciál ze své původní hodnoty j_0 na j_0/e .

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot k \cdot T_e}{n_0 \cdot e^2}} \ll L, \quad (1)$$

kde ϵ_0 je permitivita vakua, k je Boltzmannova konstanta, T_e je teplota elektronů, n_0 je hustota částic a e je elementární náboj.

Poslední podmínka, která odlišuje plyn od plazmatu, souvisí s počtem srážek nabitých částic a neutrálních atomů. Je-li τ střední doba mezi srážkami s neutrálními atomy a ω frekvence typických oscilací plazmatu, musí plazma splňovat

$$\omega \cdot \tau > 1. \quad (2)$$

2.1.3 Výskyt

Na zemi je přirozený výskyt plazmatu poměrně řídký. např. formou blesků při bouřkách, nebo v polární záři. Ve vesmíru je však situace jiná. Plazma ve vesmíru je převážně silně ionizované. 99 % známé viditelné vesmírné hmoty je plazmatem. Jsou to např. mezihvězdné a meziplanetární prostory nebo hvězdy, včetně Slunce. V blízkosti Země se pak plazma nachází v ionosféře neboli magnetosféře a ve Van Allenových radiačních pásech.

V běžném životě se nejčastěji setkáváme s plazmatem, které je slabě ionizované. Je zejména ve výbojových trubicích jako zdroj světla např. vysokotlaké výbojky s velkým světelným výkonem, poté zářivky nebo výbojky na reklamní účely. Ve spotřební elektronice se začínají používat čím dál tím častěji plazmové obrazovky nebo plazmové displeje. Plazma obloukového výboje se používá např. při svařování kovových materiálů. Významné jsou také plazmové technologie, ve kterých se plazma ve výbojích používá na technologické operace v mikroelektronickém, papírenském, textilním průmyslu nebo při aplikacích na likvidaci různých škodlivin.

Silně ionizované a vysokoteplotní plazma se pak v pozemských podmínkách nevyskytuje, s výjimkou laboratorních zařízení na ohřev vodíkového plazmatu pro výzkum termojaderné syntézy [1, 5].

2.1.4 Vlastnosti

Vlastnost plazmatu je dána povahou jednotlivých složek, např. teplotou, hustotou nebo stupněm ionizace [11]. Plazma obsahuje elektrony, atomární i molekulové ionty, ale také neutrální částice, přičemž všechny jsou zpravidla v různých excitovaných stavech. Vzhledem k různým hmotnostem částic odpovídají k jejich pohybu často rozdílné teploty. Plazma obsahuje volné elektrické náboje, a proto je elektricky vodivé. Silně také reaguje na elektrické a magnetické pole [1].

2.1.5 Druhy plazmatu

Rozlišujeme dva druhy plazmatu. Plazma nízkoteplotní a vysokoteplotní. Z praktického hlediska se plazma považuje za vysokoteplotní, pokud je střední energie částic větší než 100 eV (1 eV = 11 600 K), tomu odpovídá teplota větší než 1 MK. Na základě tohoto kritéria považujeme plazma v experimentech s řízenou termojadernou syntézou za vysokoteplotní a plazma používané ve výbojích a plazmových technologiích za nízkoteplotní. Nízkoteplotní plazma se dále dělí na izotermické, pro které platí, že všechny typy částic mají stejnou

teplotu, a neizotermické, ve kterém teplota elektronů převažuje nad teplotou ostatních typů částic. Vznik nízkoteplotního nebo vysokoteplotního plazmatu závisí na tom, jakým způsobem byla plazmatu dodávána energie. Izotermicita bývá obvykle spojena s vysokou teplotou plazmatu, není to ale vždy podmínkou. Platí však, že neizotermické plazma v přírodě samovolně zaniká, musí se tedy udržovat uměle [1, 9, 12].

Podle stupně ionizace rozlišujeme slabě ionizované plazma a silně ionizované plazma. U slabě ionizovaného plazmatu elektrická vodivost s koncentrací nabitých částic roste, při konstantní koncentraci nabitých částic klesá elektrická vodivost se zvyšující se teplotou elektronů. Mluvíme-li o silně ionizovaném plazmatu, elektrická vodivost nezávisí na koncentraci nabitých částic a roste s kinetickou energií elektronů (teplotou elektronů) [1].

Tabulka č. 1: Rozdělení plazmatu dle teploty [9].

Nízkoteplotní plazma		Vysokoteplotní plazma
Izotermické	Neizotermické	
$T_e \approx T_i \approx T \leq 2 \cdot 10^4 \text{ K}$ ↓ stupeň ionizace 1–10 % např. obloukový plazmový výboj za atmosférického tlaku	$T_i \approx T \approx 300 \text{ K}$ $T_i \ll T_e \leq 10^5 \text{ K}$ ↓ stupeň ionizace 1–10 % např. nízkotlaký doutnavý výboj	$T_i \approx T_e \geq 10^7 \text{ K}$ ↑ stupeň ionizace (až 100 %) plazmové fuzní reakce

2.1.6 Generace plazmatu – zdroje

Plazma můžeme generovat dvěma způsoby. První způsob spočívá v ohřívání plynu na vysokou teplotu do té doby, než nastane termická ionizace. Druhý způsob je pak založen na využití elektrických výbojů. Vytváří se elektrické pole mezi elektrodami, ve kterých elektrony získávají kinetickou energii, díky které jsou molekuly plynu schopny ionizovat a kompenzovat tak úbytek nabitých částic v plazmatu. Zdroje plazmatu jsou odlišné. Některé pracují při velmi nízkém tlaku plynu, jiné při atmosférickém nebo tlaku vyšším. Vznik plazmatu lze iniciovat stejnosměrným nebo střídavým proudem, případně vysokofrekvenčním nebo magnetickým polem. Plazmové zdroje mohou pracovat v režimu kontinuálním nebo pulzním. Za laboratorních podmínek vzniká plazma v elektrických výbojích v plynech [13].

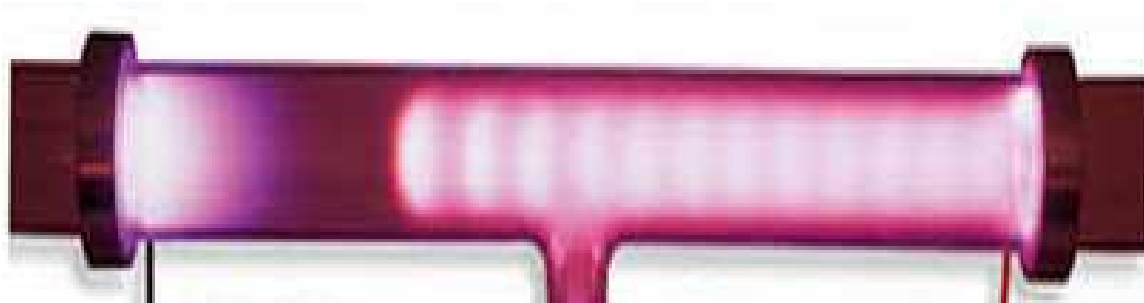
2.2 Dohasínající plazma

2.2.1 Doutnavý výboj

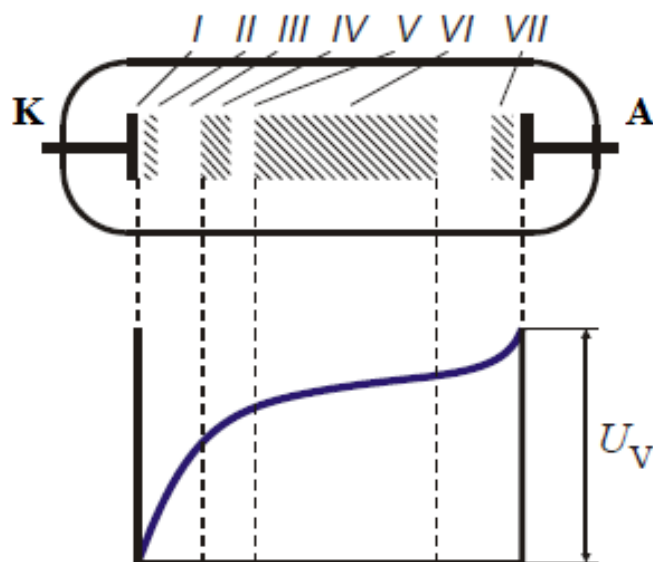
Typický doutnavý výboj hoří při tlacích 1 až 10 000 Pa a při proudech 0,1 až 200 mA. Při dostatečně malých proudech, aby nedocházelo k zahřívání elektrod, ho můžeme udržet i při atmosférickém tlaku. Nejčastěji je doutnavý výboj generován ve skleněných trubicích při napětí několik set voltů a proudech řádově desítek miliampér.

Doutnavý výboj je znázorněn na obrázku 2 a 3. Typické součásti doutnavého výboje a průběh potenciálu jsou znázorněny na obrázku 3:

- I. katodový temný prostor (slabě vyzařující), oblast urychlení elektronů směrem k anodě a iontů ke katodě,
- II. katodové (záporné) světlo, prostor kde dochází k ionizaci a záření iontů,
- III. Crookesův tmavý katodový prostor, kde dochází k urychlení elektronů,
- IV. prostor doutnavého katodového světla, kde elektrony ztrácejí část své energie ionizačními a excitačními srážkami,
- V. Faradayův temný prostor, oblast kde elektrony a ionty rekombinují,
- VI. kladný světelný sloupec, prostor kde svítí převážně neutrální molekuly a atomy a nabitě částice unikají ke stěně, kde rekombinují (ambipolární difúze),
- VII. anodové doutnavé světlo [1, 6, 14].



Obrázek č. 2: *Doutnavý výboj ve výbojové trubici* [15].



Obrázek č. 3: *Schéma doutnavého výboje a průběh potenciálu* [14].

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 a 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 se napětí stále zmenšuje a při vzdálenosti elektrod rovnajících se hloubce katodového spádu je napětí rovno katodovému spádu napětí. Pokud se vzdálenost elektrod ještě zmenšuje (pod hodnotu katodového spádu), 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, 6, 16].

Kinetika doutnavého aktivního i dohasínajícího výboje je závislá na mnoha parametrech jako např. teplota, napětí, proud, příměsi, typ stěny reaktoru. Disociace a ionizace se oproti čistému N_2 plazmatu zvýší přidávkem jiného plynu (H_2 , Ar), kdy zvýšení disociace je mnohem větší než zvýšení ionizace [16-17].

2.3 Kinetické procesy v dohasínajícím plazmatu

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 emituje pryč z plazmatu ve formě fotonů nebo při interakcích se stěnami plazmového reaktoru. Systém se tedy snaží dostat do termodynamické rovnováhy s okolím. Plazma v průběhu tohoto přechodu nazýváme dohasínající plazma (post-discharge, afterglow). Během prvních pár mikrosekund se plazma stává elektricky neutrální, ale s vysoce excitovanými molekulami a atomy plynu. V dalším, již déle trvajícím úseku (milisekundy až sekundy), probíhají srážky mezi těžkými částicemi a k ustavení rovnováhy dochází řádově během minut až desítek minut v závislosti na tlaku.

Po rekombinaci zůstává v plazmatu malé množství elektronů, které mohou interagovat s neutrálními částicemi [5-6, 16, 18].

Tabulka č. 2: Přehled vybraných procesů probíhajících při srážkách elektronů s těžkými částicemi.

reakce	proces	reference
$A^{*/m} \rightarrow e^- + A$	spontánní ionizace	[6]
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A + e^-$	deexcitace srážkami	
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A + e^- + E_{kin.}$	elastické srážky	
$e^- + A^+ \rightarrow A$	rekombinace	

Pozn. * značí excitovaný stav, ^m označuje metastabilní částici

Jednotlivé interakce mezi těžkými částicemi dělíme na srážky mezi těžkými částicemi navzájem a srážky těžkých částic se stěnami reaktoru. Tyto interakce vedou k reakcím, během nichž se vytvoří termodynamická rovnováha s okolím.

Tabulka č. 3: Přehled vybraných procesů probíhajících při srážkách mezi těžkými částicemi.

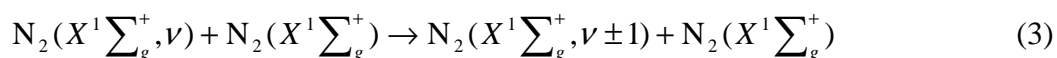
reakce	proces	reference
$AB^* \rightarrow AB + h\nu$	spontánní emise záření	[6]
$AB + h\nu \rightarrow AB^*$	absorpce záření	
$AB^* \rightarrow A + B$	spontánní disociace	
$AB^* + h\nu \rightarrow A + B$	indukovaná disociace	
$A + B \rightarrow AB^*$	rekombinace	
$A^* + B^* \rightarrow A + B^{**}$	pooling	
$A^+ + B \rightarrow A + B^+$	přenos náboje	

Pozn. * značí excitovaný stav

Fyzikální procesy v plazmatu (při srážkách těžkých částic) jsou následující:

2.3.1 V-T procesy

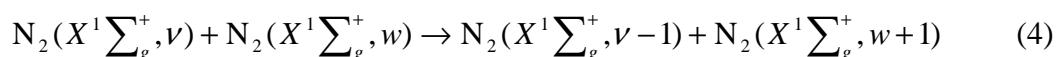
Vibračně-translační přenosy energie neboli v-t procesy se nachází mezi hladinami v základním stavu dusíku a lze je zapsat pomocí následující reakce [19]



V-T procesy jsou reakce, při kterých dochází ke srážkám dvou těžkých částic, během kterých se zvyšuje součet jejich kinetické energie na úkor energie částic. Jedná se o tzv. jednotkovou změnu, tedy změnu o jednu vibrační hladinu. Pravděpodobnost přechodu o více hladin tzv. multikvantová změna je při jedné srážce zanedbatelná, protože pravděpodobnost v-t přenosu energie je nepřímo úměrná velikosti kvanta vibrační energie přeměněné v translační energii [20].

2.3.2 V-V procesy

Vibračně-vibrační procesy nebo také v-v procesy jsou reakce, které se podobají v-t procesům a lze je zapsat pomocí následující reakce [19]



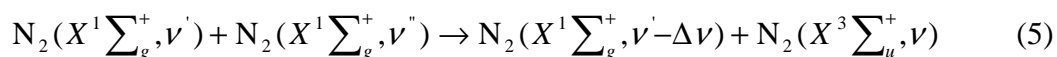
Opět u těchto v-v procesech dochází k přenosu energie při srážkách s těžkými částicemi. Oproti v-t procesům, ale dochází k přenosu vibrační energie z jedné částice na druhou [21]. Energie se přenáší z méně excitované částice na částici o vyšší excitační energii. Takový proces se potom nazývá v-v up-pumping a vede k postupnému obsazování vysoce excitovaných hladin.

V dohasínajícím výboji, na rozdíl od aktivního výboje, jsou díky tomuto mechanismu velmi významně populovány vysoce excitované vibrační hladiny, což je předpokladem pro pooling procesy (viz. následující kapitola). Podobně jako u v-t procesů je pravděpodobnost přechodu o jednu vibrační hladinu vyšší než pravděpodobnost přechodu o více hladin.

Při nízkých a středních srážkových rychlostích je pravděpodobnost přenosu energie pomocí v-v procesů větší než pravděpodobnost přenosu energie pomocí v-t procesů [18, 20].

2.3.3 Pooling reakce

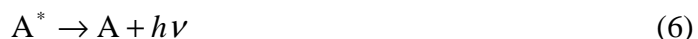
Pooling je obdobný jako v-v procesy s tím rozdílem, že dochází k výměně elektronové excitační energie, místo energie vibrační. Tato energie je při srážce přenesena z jedné částice na druhou [21].



Pooling reakce jsou v dohasínajícím plazmatu dusíku významné při obsazování metastabilních stavů např. $N_2(A^3 \sum_u^+)$, $N_2(a^1 \Pi_g)$ a zářivých stavů např. $N_2(B^3 \Pi_g)$ a $N_2(C^3 \Pi_u)$. Podrobný popis pooling reakcí je uveden v [22-23].

2.3.4 Spontánní emise

Spontánní emise je proces, při kterém částice (molekula nebo atom) v excitovaném stavu samovolně emituje kvantum elektromagnetického záření podle rovnice 6 a přechází do stavu s nižší energií [24].



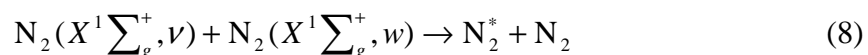
2.3.5 Indukovaná emise

Indukovaná emise neboli stimulovaná emise je proces, při kterém dochází pomocí fotonu nebo srážkou další částice k přechodu elektronu z excitovaného stavu do stavu základního za současného vyzáření fotonu [25].



2.3.6 Step-vise ionizace

Step-vise ionizace je proces, při kterém dochází k ionizaci částice během několika po sobě jdoucích reakcí [26]. Tento proces je odstartován reakcemi v-v procesů. Následují procesy, kdy dochází ke srážkově indukovanému přenosu energie mezi vysoce excitovanými (elektronově i vibračně) metastabilními molekulami. Tato energie je dostatečná pro ionizaci molekul. Součet energií vysoce excitovaných částic je větší než ionizační energie a tak dochází ke tvorbě nabitých částic v dohasínání [18, 27].



2.3.7 Rekombinace

Rekombinace je proces, při kterém se částice zpravidla spolu spojují. Existuje několik typů rekombinačních procesů. Při rekombinaci elektronu s iontem vzniká atom nebo neutrální molekula, v excitovaném stavu (iontová rekombinace) nebo může dojít po rekombinaci s elektronem k disociaci molekuly (disociativní rekombinace). Rovněž dochází k rekombinačním procesům mezi neutrálními částicemi (atomy a radikály). K tomuto procesu může docházet buď na stěně výbojové trubice, nebo v objemu, za účasti třetí částice [6].

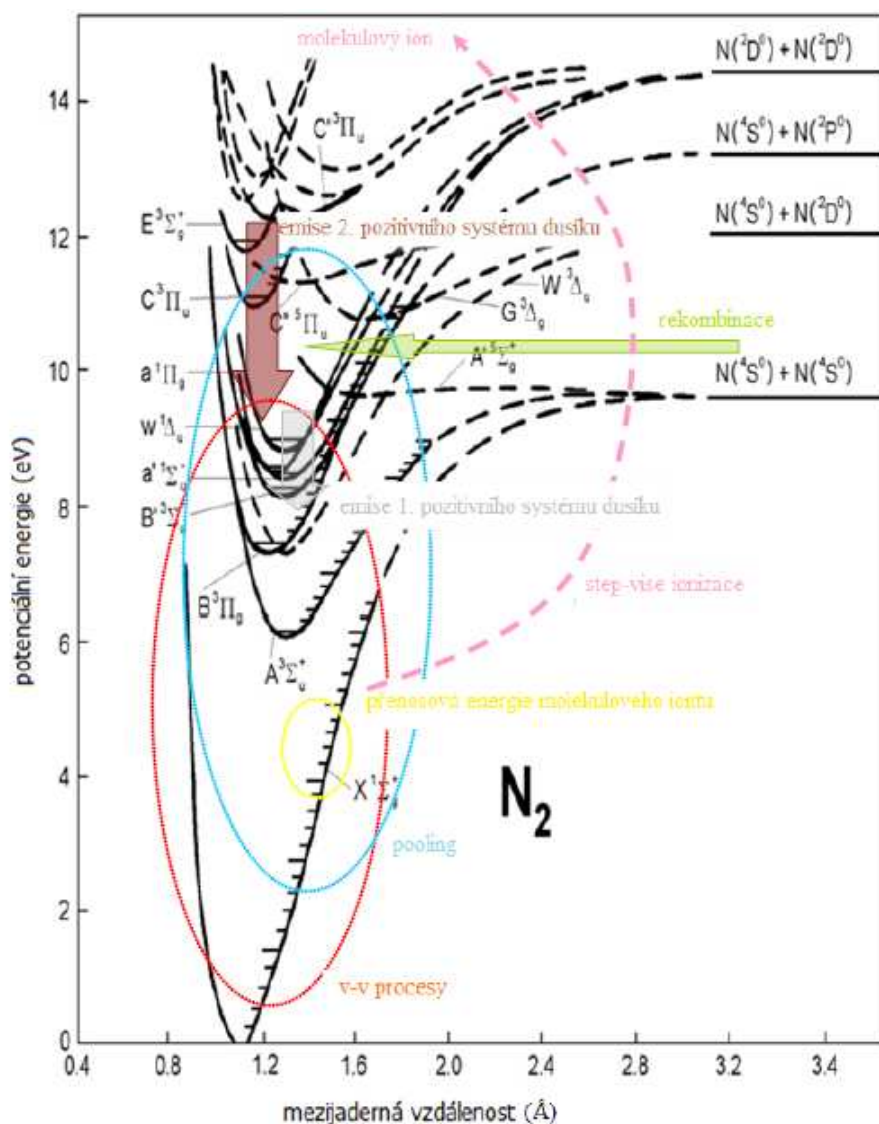
Dvoutělesová rekombinace:



Třítělesová rekombinace:



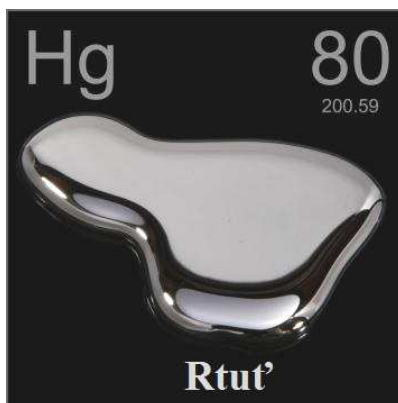
Na obrázku 5 jsou znázorněny elektronové a vibrační hladiny molekuly dusíku, mezi kterými některé tyto procesy probíhají.



Obrázek č. 5: Energetické schéma molekuly dusíku s vyznačenými procesy mezi těžkými částicemi [6].

2.4 Rtuť

V posledních letech se stala rtuť velmi sledovaným kovem. Rtuť je za normálních podmínek stříbrolesklý, kapalný kov, který vede dobře elektrický proud. Na suchém vzduchu je rtuť stálá, vlivem vlhkosti se rychle oxiduje. Vypařuje se již za laboratorních podmínek a její páry jsou i v malých dávkách prudce jedovaté. Páry rtuti těkají s vodní parou, které jsou 7× těžší než vzduch [28-29]. Rtuť je doposud jediným známým prvkem, který tvoří sloučeniny s heliem – helidy [30].



Obrázek č. 6: Rtuť [31].

2.4.1 Historie

Prvek rtuť (lat. *mercurius* nebo *hydrargyrum*, Hg) je známý již od pradávna. Po celém světě měla dokonce několik názvů např. vodnaté stříbro, dračí ocas, nebo ve starověkém Řecku vznikl název Merkur, podle rychlonohého posla bohů, který představoval pohyblivost rtuti. Své uplatnění našla také v Indii nebo v Číně. Rtuť se využívala při výrobě barevného inkoustu, nebo v 15. století n. l. např. při léčbě syfilidy. Při kontaktu se rtutí docházelo k celé řadě otrav [32].

V roce 1787 vyšla kniha s názvem *Metoda chemického názvosloví* ve Francii, která patří dodnes k nejvýznamnějším dílům v dějinách chemie. Kniha obsahovala nové chemické názvosloví, které bylo uvedeno oficiálně na schůzi Akademie 18. dubna téhož roku a většina názvů v ní platí dodnes, jako např. rtuť. Hlavním představitelem a tvůrcem této knihy byl Antoine Lavoisier [33].

2.4.2 Využití rtuti

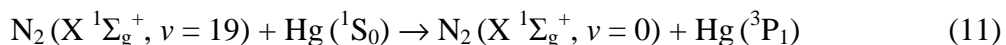
Elementární rtuť se používá jako náplň do řady různých jednoduchých fyzikálních měřících (např. teploměrů, tlakoměrů) a laboratorních přístrojů, a pro výrobu výbojek a spínačů. Elektrický výboj v prostředí rtuťových par s nízkým tlakem spolu s různými inertními plyny (např. He) vyvolává silné světelné vyzařování v ultrafialové oblasti spektra [34]. Sloučeniny rtuti nacházejí značné využití ve farmacii a jako laboratorní činidla v řadě analytických metod [30].

2.4.3 Titrace rtuťových par v dohasínajícím dusíkovém výboji

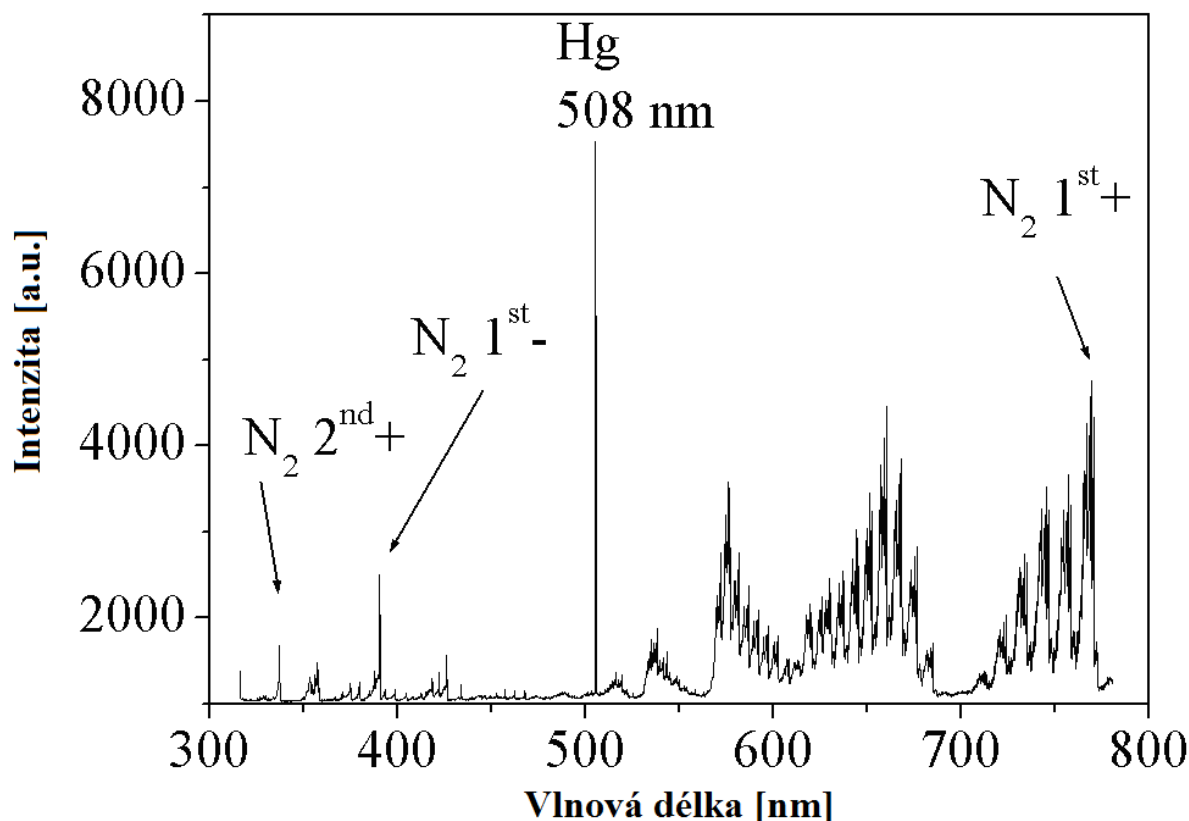
Dohasínající plazma s obsahem dusíku se využívá pro různé aplikace např. nitridování [35], hojně rozšířená je také chemická plazmová depozice tenkých vrstev nitridů [36], nebo plazmová sterilizace [7, 37].

Relaxační procesy atomových a metastabilních molekulových stavů dusíku vytváří v průběhu aktivního výboje termodynamickou rovnováhu při určité teplotě. Kromě srážkových procesů, hraje významnou roli ve ztrátě energie také emise světla. Viditelné světlo je možné pozorovat až po dobu jedné sekundy po vypnutí aktivního výboje v závislosti na podmínkách, zejména na tlaku. První perioda (cca do 3 ms) od dohasínajícího výboje v čistém dusíku je charakteristická velkým poklesem emisí světla. Jev, který je pozorován při čase dohasínání po 5-14 ms po skončení aktivního výboje, je známý pod názvem pink afterglow a může být pozorován pouze v čistém dusíku [7, 38-39].

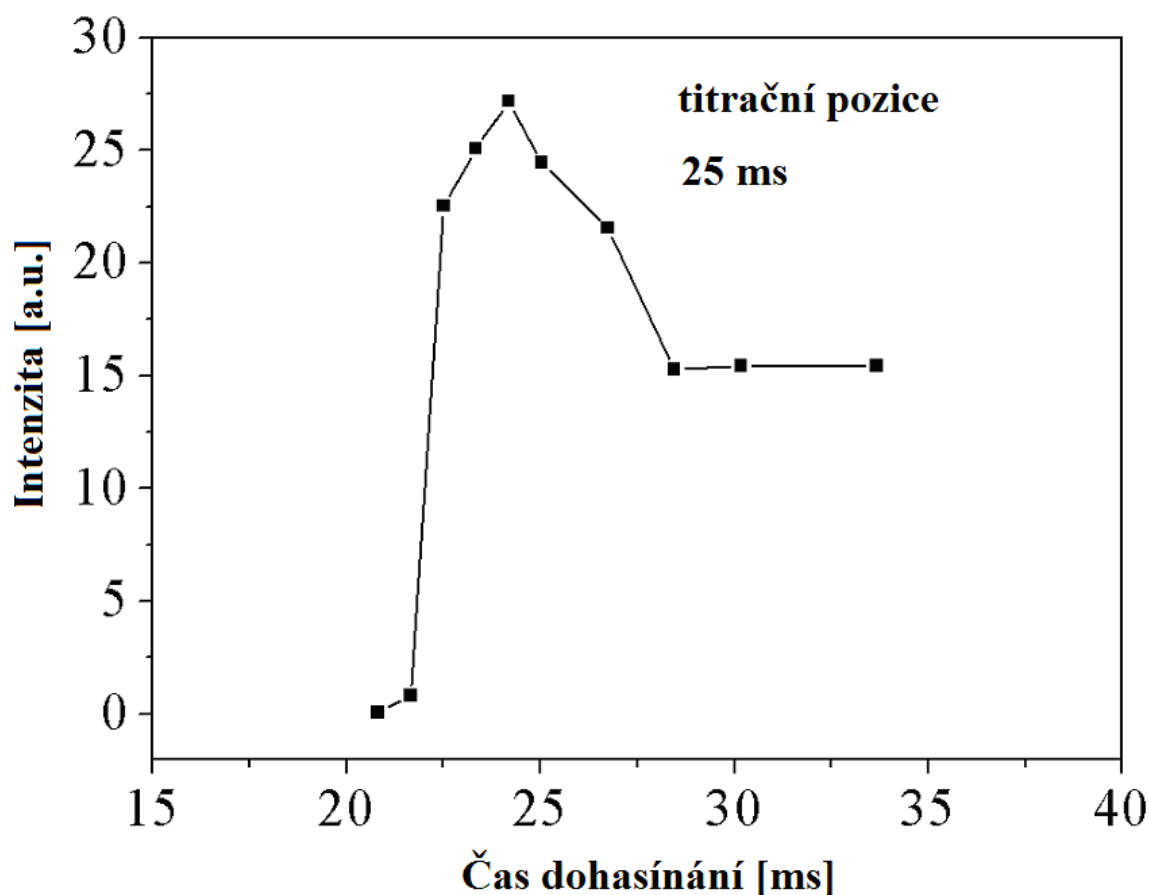
Rtuťová čára je pozorována v titrační poloze 5 ms, která odpovídá maximu dohasínání (pink afterglow) čistého dusíku. Jednoduchý kinetický model, který vytváří rtuťovou čáru dohasínajícího dusíkového výboje je určen následující reakcí:



Rtuťová čára je identifikovatelná po několika ms po bodu titrace, kdy je dosaženo maximální hodnoty intenzity viz. obrázek 7. Exponenciální pokles intenzity je pak znázorněn na obrázku 8 [7].



Obrázek č. 7: Spektrum dohasínajícího dusíkového výboje pomocí titrace rtuťových par se rtuťovou čarou 2. řádu [7].



Obrázek č. 8: Exponenciální závislost intenzity rtuťové čáry během dohasínajícího výboje v titrační poloze rtuti 25 ms [7].

2.5 Atomová spektra

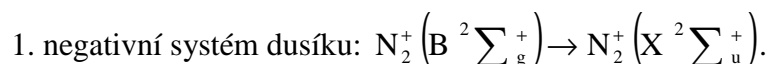
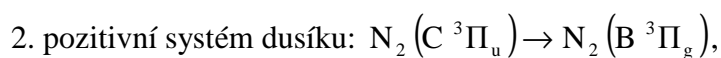
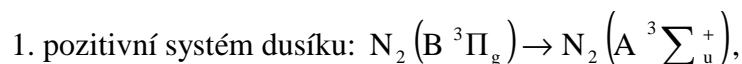
Atomy mohou elektromagnetické záření určité energie pohlcovat (absorbovat) nebo naopak vysílat (emitovat). Energie atomů v různých stavech jsou určeny především výskytem elektronů v určitých energetických hladinách. Při absorpci nebo emisi záření dochází k přechodu elektronů mezi energetickými hladinami. Jednotlivé stavy atomů se liší energií podle toho, na kterou hladinu byl elektron excitován. Při přechodu mezi jednotlivými stavy atomu může atom absorbovat nebo emitovat foton, jehož energie je rovna úbytku nebo přírůstku energie atomu ΔE podle Bohrova vztahu

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu, \quad (12)$$

kde E_2 , E_1 jsou energie atomu ve vyšším a nižším energetickém stavu, h je Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$) a ν frekvence vyzářeného nebo absorbovaného záření. Záření charakterizujeme též pomocí vlnové délky λ nebo vlnočtu $\tilde{\nu}$ a platí $\nu = c / \lambda = c \cdot \tilde{\nu}$, kde c je rychlost světla.

K excitaci může dojít buď absorpcí elektromagnetického záření, nebo předáním energie elektrickým výbojem, zahřátím na vysokou teplotu apod. Jestliže jsou atomy excitovány termicky nebo elektricky, pak je absorbovaná energie uvolněna jako emisní záření, které po spektrálním rozkladu poskytuje čárové emisní spektrum. Kdyby atomy existovaly pouze v jednom excitovaném stavu, pak by se v emisním spektru objevila pouze jedna čára. Ve spektrech atomů však existuje více čar [41].

Spektrální systémy, které jsou využívány pro diagnostiku dusíkového plazmatu, jsou následující:



2.6 Optická emisní spektroskopie

Optická atomová emisní spektroskopie (OAES) je instrumentální metoda, při které se na analytickou informaci dekóduje signál – emisní čárové spektrum, které vzniká interakcí složek vzorku s tepelnou nebo elektrickou energií. Metoda je založena na měření vlnové délky čárového spektra (kvalitativní analýza) a jeho intenzity (kvantitativní analýza). Vyhodnocují se čáry s vlnovými délkami od 200 do 800 nm. Metoda se používá na celkovou i lokální analýzu [40].

2.6.1 Optická emisní spektroskopie plazmatu

Optická emisní spektroskopie (OES) je základní metodou diagnostiky plazmatu. Její předností je značná univerzálnost pro nejrůznější typy plazmatu (jak nízkotlaké, tak i vysokotlaké, bez ohledu na teplotu), navíc nijak neovlivňuje vlastní plazma (neinvasivní metoda) [42]. Optickou emisní spektroskopii používáme ke stanovení složení plazmatu (zde jsme bohužel omezeni pouze na atomy a molekuly, které září) a ke stanovení teploty neutrálního plynu a vibračního rozdělení jednotlivých molekulových stavů, tedy pro určení energetických poměrů ve výboji. Vzhledem ke komplikovanosti spekter se ve většině případů omezujeme jen na spektra dvouatomových molekul, která jsou nejjednodušší [43].

Spektrální diagnostické metody využívající měření intenzit molekulových spekter jsou využívány hlavně pro spektra dvouatomových molekul a radikálů. Víceatomové molekuly snadno disociují a celá hierarchie aktivačních energií různých plazmochemických reakcí znesnadňuje správnou interpretaci naměřených hodnot. Pro určení složení plazmatu obvykle využíváme porovnání změřeného spektra se spektry v tabulkách.

Problém molekulární spektroskopie se v případě plazmatu zpravidla omezuje jen na dvouatomové molekuly, v jejichž elektronově-vibračně-rotačním spektru UV-VIS oblasti lze pozorovat jemnou rotační strukturu. Stanovení složení plazmatu z molekulárních spekter je poměrně obtížné, neboť jednotlivé molekulární pásy se rozkládají v širokém oboru vlnových délek, překrývají se jak vzájemně, tak i atomárními spektry.

Pro studium složení plazmatu je nutné využívat i dalších analytických metod jako hmotnostní spektroskopie a plynové chromatografie, případně i jiných metod [42].

2.6.2 Optický spektrometr

Spektrometry používané pro diagnostiku plazmatu jsou v principu obdobné jako spektrometry používané pro UV-VIS spektroskopii v analytické chemii. Pro potřeby diagnostiky se ovšem podstatně odlišují rozlišovací schopností, která pro rozlišení rotační struktury musí být v řádu setin nm. V případě emisní spektroskopie pak navíc odpadá nutnost zdroje spojitého záření uvnitř vlastního přístroje [42]. Používají se zejména mřížkové spektrometry [44].

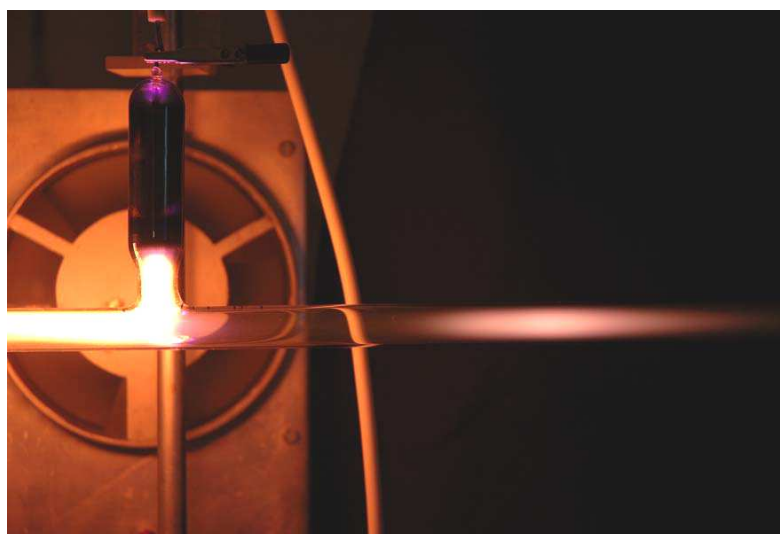
K rozkladu světla se dnes obvykle užívá optických mřížek s hustotou minimálně 300 čar/mm (pro přehledová spektra). Mřížky s hustotou do 1 200 čar/mm jsou obvykle vyráběny klasicky (rytím), větší hustoty jsou dosahovány u holografických mřížek (běžně až 5 400 čar/mm). Ve starších přístrojích se lze setkat i s různými optickými hranoly podle oblastí spektra. Zde ale není disperze lineární, což komplikuje vyhodnocování spekter. Všechny spektrometry jsou vybaveny vstupní štěrbinou (zpravidla spojitě nastavitelnou), kterou se dá nastavit výsledná rozlišovací schopnost přístroje, částečně se jí dá regulovat i intenzita světla vstupujícího do spektrometru [42].

Dalším důležitým prvkem spektrometru je detektor, který převádí optický signál na elektrický. Nejčastěji se používají fotonásobiče a CCD kamera (Charge – Coupled Device). CCD kamera bývá chlazená tekutým dusíkem za účelem potlačení elektronického šumu. Výhoda fotonásobiče je v jeho vyšší rychlosti a větším dynamickém rozsahu ve srovnání s CCD detektorem. Hlavní výhoda CCD je v tom, že snímá větší úsek spektra najednou, až několik desítek nanometrů, tím podstatně zrychluje snímání přehledových spekter [45]. V případě použití fotonásobiče je možné výsledné spektrum zaznamenávat buď pomocí zapisovače na papír nebo u modernějších přístrojů do počítače. Spektrum pořízené CCD detektorem lze zaznamenávat pouze pomocí počítače [42].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

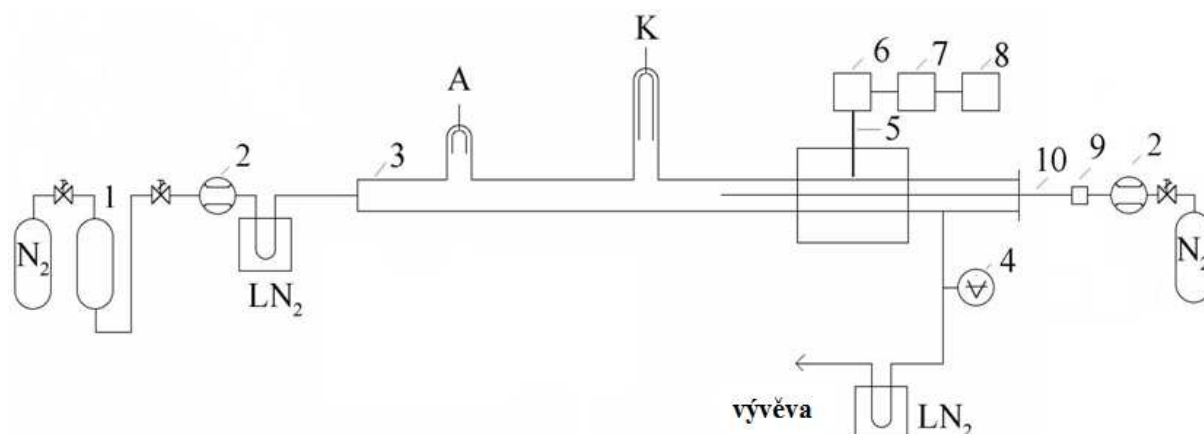
3.1 Schéma aparatury pro titraci rtuťových par

Pro tento experiment bylo sestaveno a použito zařízení, které využívalo stejnosměrného doutnavého výboje za sníženého tlaku. Měření dohasínajícího plazmatu se provádělo v tzv. proudícím režimu (obrázek 9), kdy byla plazma z aktivního výboje průběžně odčerpávána a vzdálenost od konce výboje tak odpovídala času dohasínání. V proudícím režimu se lépe pozorují pomalejší procesy, které jsou vhodné pro studium kinetiky atomů a molekul. Experimentální výsledky byly získány spektroskopickými měřeními a jednalo se o optickou emisní spektroskopii dohasínajícího plazmatu. Emisní spektra dohasínajícího plazmatu byla měřena pro čistý dusík v aktivním výboji.



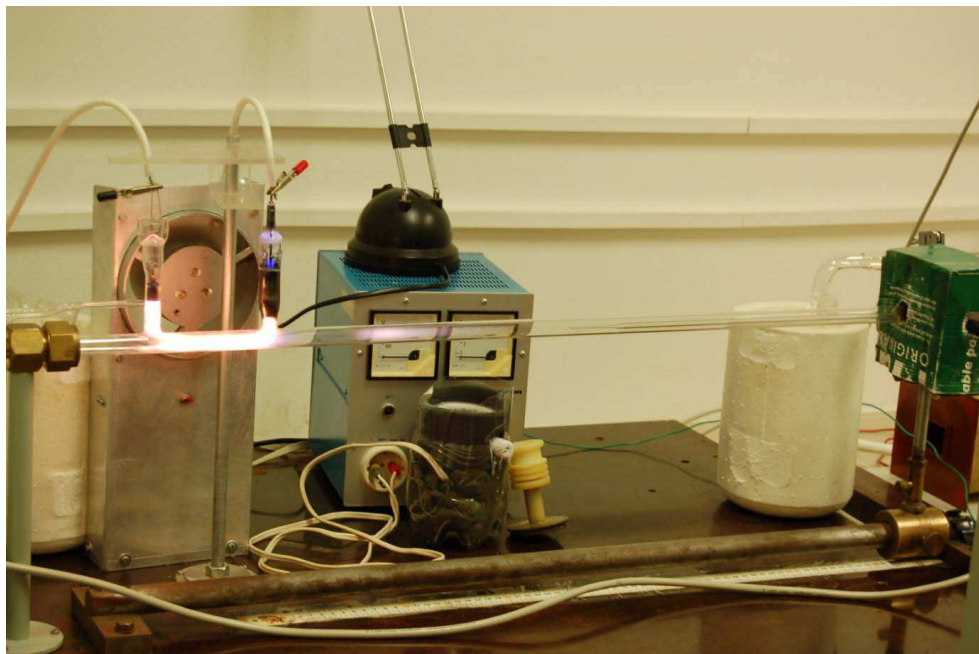
Obrázek č. 9: Fotografie dohasínajícího plazmatu v čistém dusíku – vlevo katoda s aktivním výbojem, vpravo jev pink afterglow (pořízeno v laboratoři plazmochemie FCH VUT v Brně).

Schéma aparatury pro měření spekter dusíku v aktivním výboji je na obrázku 10 a fotografie schématu experimentálního zařízení, na které byl experiment uskutečněn, je na obrázku 11.



Obrázek č. 10: Schéma aparatury: 1. katalyzátor Oxiclear, 2. regulátor hmotnostního průtoku (průtok 7,5 ml/min), 3. výbojová trubice z křemenného skla, 4. kapacitní měřidlo tlaku, 5. optický kabel, 6. monochromátor, 7. CCD detektor, 8. PC, 9. ampulka se rtuťí, 10. dávkovací titrační trubice ze skla PYREX.

Pozn.: Ačkoliv byla baňka se rtuťí připojena pořád, nebyl zaznamenán žádný podstatný vliv přítomnosti rtuťi v aparatuře, pokud ovšem nebyla rtuť aktivně vnášena pomocným titračním proudem dusíku.



Obrázek č. 11: Schéma experimentálního zařízení (laboratoř plazmochemie FCH VUT v Brně) [6].

3.1.1 Přístroje a plyny

Pro měření bylo použito různých druhů experimentálního zařízení, jejichž specifikace jsou uvedeny v tabulce 4. Specifikace plynů proudících v aparatuře jsou pak uvedeny v tabulce 5.

Tabulka č. 4: Specifikace použitých experimentálních zařízení.

Druh zařízení	Výrobce	Typ
zdroj napětí	vyrobena v laboratoři FCH VUT ve spolupráci s ÚFP AV ČR Praha	
regulátor hmotnostního průtoku	Bronkhorst	HI-TEC 200C-FAC-22-V, rozsah 7,5 ml/min.
tlakoměr	Leybold	CRT 90
spektrometr	Jobin Yvon	TRIAX 550
detektor	Hamamatsu	CCD detektor chlazený LN ₂ 1024×256 pixel
vývěva	Lavat	rotační olejová vývěva RV05
katalyzátor	Labclear	Oxiclear

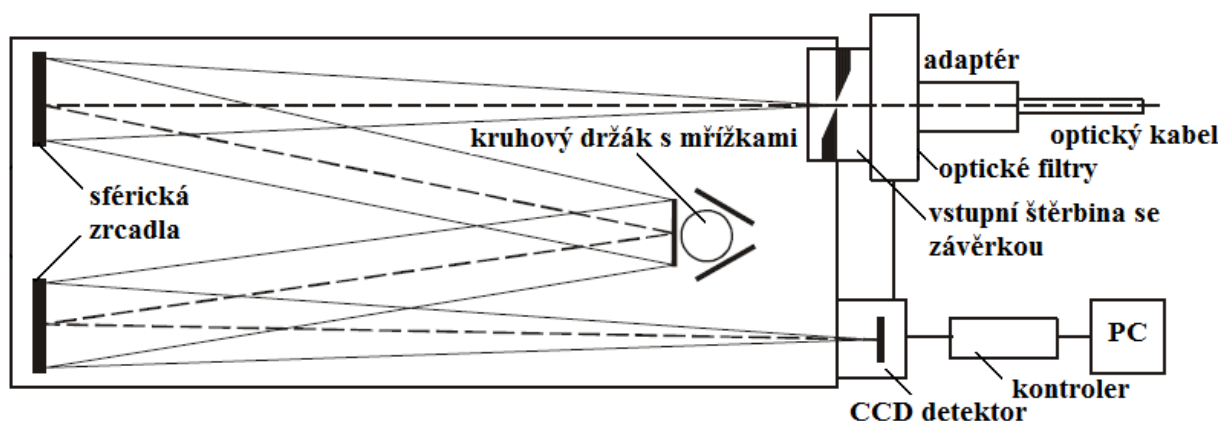
Tabulka č. 5: *Použité plyny a jejich čistota.*

	Dusík 5.0		Dusík 6.0
N ₂	min. 99,999 %	N ₂	min. 99,999 9 %

3.1.2 Optický spektrometr TRIAX 550

Spektrometry pro diagnostiku plazmatu mají rozlišovací schopnost řádově setin nm, protože čáry spekter jsou od sebe nepatrně vzdáleny. Pro experimentální měření byl používán spektrometr Jobin Yvon Triax 550, jehož schéma je na obrázku 12.

Emitované světlo bylo pomocí optického kabelu vedeno do spektrometru Jobin Yvon Triax 550. Světlo procházelo ve spektrometru vstupní štěrbinou 30 μm, která určovala intenzitu světelného toku vstupujícího do optických soustav. Vstupní štěrbinou lze nastavit výslednou rozlišovací schopnost přístroje. Světlo bylo přiváděné jen v určitém směru, aby se zabránilo rušivému vlivu světla z více směrů na mřížku. Pro všechny experimenty byla zvolena mřížka s hustotou 300 čar/mm. Rozložené světlo bylo snímáno pomocí CCD detektoru rozlišením 1024×256 pixelu. Detektor byl chlazen kapalným dusíkem pro potlačení šumu. Pro měření byla volena různě dlouhá integrační doba v řádech sekund. Proto bylo možné naměřit spektra s dostatečným rozlišením. Různé integrační doby byly samozřejmě zohledněny při zpracování výsledků. Základní charakteristiky spektrometru Jobin Yvon Triax 550 jsou v tabulce 6.



Obrázek č. 12: *Schéma spektrometru Jobin Yvon Triax 550 (pohled shora).*

Tabulka č. 6: *Základní charakteristiky spektrometru Jobin Yvon Triax 550 [46].*

ohnisková vzdálenost	0,55 mm
světelnost	f/6,4
vstupní štěrbinu	0 až 2 mm
velikost mřížky	76×76 mm
hustota čar mřížky	300 čar/mm
rovina snímku	30×12 mm (šířka×výška)

3.1.3 Výbojová trubice

Výbojová trubice o délce 970 mm s vnitřním průměrem 13 mm byla vyrobena z křemenného skla. Molybdenové duté elektrody, které byly od sebe vzdálené 140 mm, byly umístěny do bočních ramen trubice pro omezení odprašování materiálu elektrod do výboje. Uvnitř výbojové trubice byla umístěna tenká kapilární titrační trubice ze skla PYREX (obrázek 13), přes niž byla dávkována rtuť do prostoru dohasínání.

Pomocí optického spektrometru byla naměřena emisní spektra v rozsahu vlnových délek 320 až 780 nm. Rtuťová čára byla konstantně na vlnové délce 254 nm ve spektru prvního řádu a 508 nm ve spektru řádu druhého. Záření dohasínajícího plazmatu bylo přiváděno do spektrometru optickým kabelem, který byl vyrobený z křemenného skla. Vlákno bylo umístěno v posuvném jezdcí podél výbojové trubice, který se pohyboval po celé její délce. Poloha jezdce vzhledem ke konci výbojové trubice aktivního výboje odpovídala příslušnému času dohasínání, tabulka 7 a 8.

Tabulka č. 7: *Vzdálenosti od aktivního výboje pro studium vlivu tlaku, tlak 3 000 Pa a jím odpovídající časy dohasínání.*

Vzdálenost [cm]	Čas dohasínání [ms]	Vzdálenost [cm]	Čas dohasínání [ms]
6	16	22	61
8	22	24	67
10	27	26	73
12	33	28	79
14	39	30	85
16	44	35	100
18	50	40	115
20	56		

Tabulka č. 8: *Vzdálenosti od aktivního výboje pro studium vlivu výkonu, tlak 1 000 Pa a jím odpovídající časy dohasínání.*

Vzdálenost [cm]	Čas dohasínání [ms]	Vzdálenost [cm]	Čas dohasínání [ms]
-3	Aktivní výboj	12	33
-2	Aktivní výboj	14	39
-1	Aktivní výboj	16	44
0	0	18	50
1	3	20	56
2	5	22	61
3	8	24	67
4	11	26	73
5	14	28	79
6	16	30	85
7	19	35	100
8	22	40	115
10	27		

Všechna data byla měřena při pokojové teplotě (300 K). Pro studium vlivu tlaku na dohasínající plazma byly nastaveny různé hodnoty tlaků (500 Pa, 700 Pa, 1 000 Pa, 1 500 Pa a 3 000 Pa). Napětí bylo přiváděno z vysokonapěťového zdroje, kdy jeho hodnota byla 1 332 V a proud byl udržován kolem 100 mA. K příslušejícím tlakům byly nastaveny průtoky dusíku do aktivního výboje tak, aby bylo možno nastavit pro všechny tlaky srovnatelný výkon (tabulka 9). Pro studium vlivu výkonu na dohasínající plazma byly nastaveny různé hodnoty proudu, kterým příslušely požadované hodnoty napětí (tabulka 10). Napětí bylo přiváděno ze zdroje.

Tabulka č. 9: *Tabulka různých hodnot tlaků a k nim požadovaných průtoků dusíku.*

Tlak [Pa]	500	700	1 000	1 500	3 000
Průtok N₂ [Sccm]	570	820	1 130	1 700	3 390

Tabulka č. 10: *Tabulka různých hodnot proudu a napětí pro studium výkonu.*

Proud [mA]	50	70	100	140	200
Napětí [V]	1 332	1 498,5	1 332	1 165,5	1 332



Obrázek č. 13: *Fotografie detailu dávkovací titrační aparatury uvnitř výbojové trubice (laboratoř plazmochemie FCH VUT v Brně).*

3.1.4 Čerpací systém aparatury

Výbojová trubice byla kontinuálně čerpána rotační olejovou vývěvou. Pro minimalizaci zpětného proudu olejových par z vývěvy byly mezi výbojovou trubicí a vývěvou umístěny vymrazovací nádoby s kapalným dusíkem, což zaručovalo dostatečnou čistotu během celého experimentu. Pomocí kulového ventilu bylo možné regulovat tlak v aparatuře. Pro různé tlaky byla udržována konstantní rychlost proudění plynu v trubicí a konstantní výkon.

3.1.5 Vyhodnocení dat

Spektra byla snímána jak v aktivním výboji (pouze pro výkonovou závislost), tak v různých vzdálenostech od konce aktivního výboje. Protože měření probíhalo v proudícím režimu, odečtené vzdálenosti na délkovém měřidle umístěném pod výbojovou trubicí v místě vstupujícího optického kabelu od konce aktivního výboje byly přepočítány na časovou závislost.

Intenzity naměřených spektrálních systémů byly zpracovány pomocí programů Excel, kde byly následně přepočteny všechny expoziční doby na čas 1 s. Pomocí programu Origin pak byly vyneseny v grafech významné přechody dusíkových stavů a závislosti zjištěných intenzit.

Stanovení nejistoty měření lze reálně jen stěží odhadnout, protože jsou do ní zahrnuty vlivy související se stabilitou vlastního výboje, průtoku plynů, nastavení výbojového proudu nebo přítomnost šumu ve spektru. Celková nejistota měření byla reálně odhadnuta v rozmezích 10-15 %.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Tato kapitola je rozčleněna na několik částí. Nejprve se budeme zabývat studiem vlivu tlaku na dohasínající plazma a následně pak studiem vlivu výkonu na dohasínající plazma.

Pozornost bude věnována především průběhům intenzit rtuťové čáry naměřených v různých časech dohasínání od aktivního výboje v závislosti na zvolených experimentálních podmínkách. Zaměříme se také na průběhy intenzit spektrálních systémů dusíku během dohasínání pro různé celkové tlaky a výkony dodávané do výboje. Na závěr provedeme shrnutí získaných poznatků.

Všechny výsledky byly získány pomocí optické emisní spektroskopie. Spektra byla proměřena v oblasti aktivního výboje, tedy mezi anodou a katodou a také v samotném dohasínání. Jelikož bylo naměřeno velké množství experimentálních dat, v předkládané práci jsou uvedeny pouze vybrané typické výsledky, které jsou shrnuty do prezentovaných grafů.

Ve všech naměřených spektrech byly identifikovány spektrální systémy dusíku uvedené v tabulce 11 a rtuťová čára na vlnové délce 254 nm, která byla ovšem zaznamenána ve druhém řádu na vlnové délce 508 nm.

Tabulka č. 11: Přehled vybraných spektrálních přechodů.

Spektrální systém	Vybraný přechod
2. pozitivní	0-0
1. pozitivní	17-12, 11-7, 2-0
1. negativní	0-0

4.1 Studium vlivu tlaku na dohasínající plazma

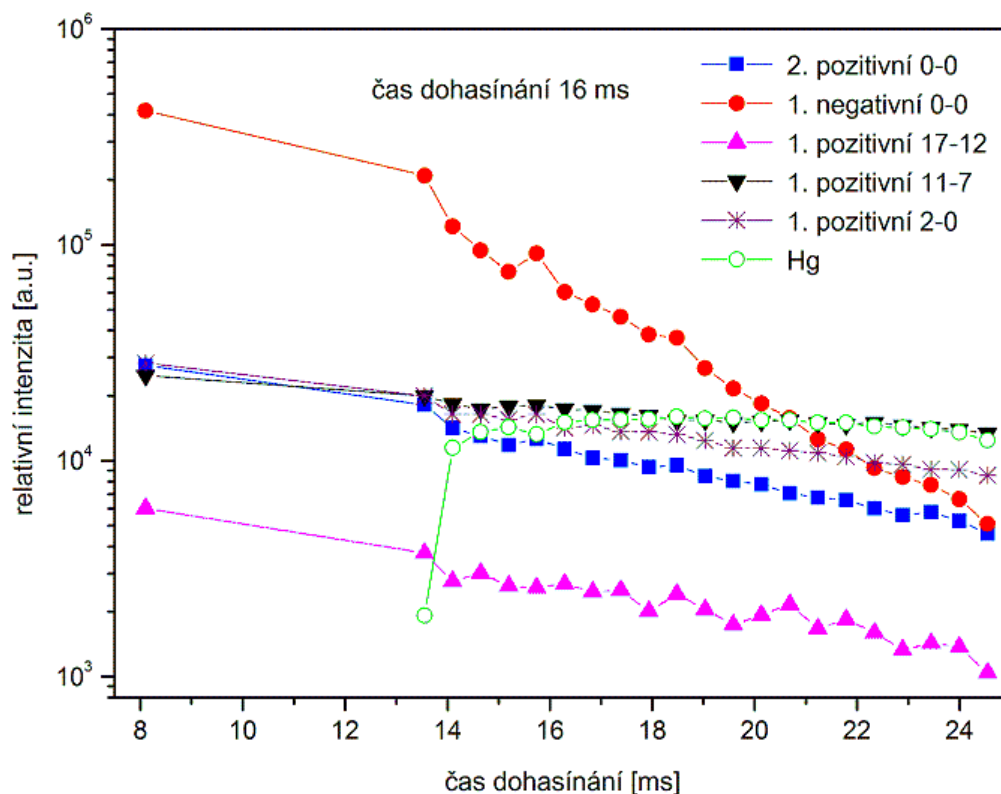
V první sérii experimentů byla provedena měření s různým nastavením tlaků a k nim požadovaných průtoků dusíku (viz. tabulka 9). Průtok dusíku titrační trubicí se rtuťovými parami byl $7,5 \text{ ml/min}^{-1}$.

Ze všech naměřených spekter byly odečteny relativní intenzity a jejich hodnoty byly vyneseny do grafů vykazující závislosti intenzit na čase dohasínání pro nastavené polohy titrační trubice. Jako příklad výsledků bylo vybráno měření za tlaku 3 000 Pa. Pro zbývající tlaky vykazovaly průběhy obdobný charakter, shrnutí všech výsledků je na konci celé kapitoly. V tabulce 7 jsou uvedeny vzdálenosti, ve kterých bylo provedeno měření a jim odpovídající časy dohasínání.

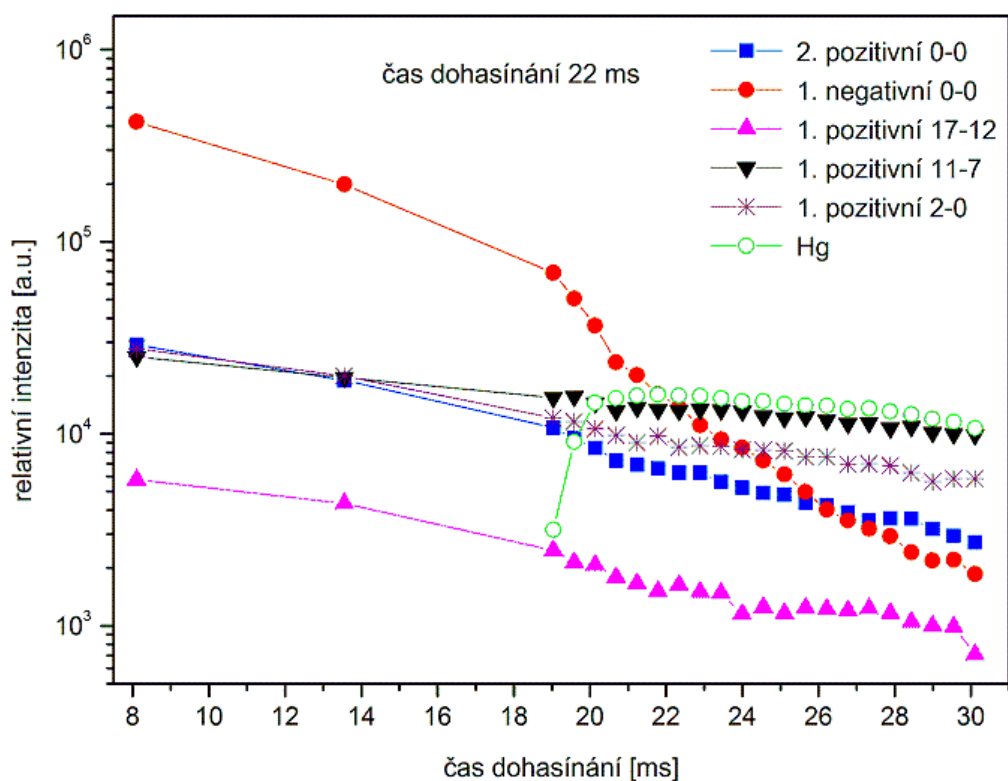
Na obrázcích 14-28 je možné sledovat změny intenzit vybraných spektrálních přechodů dusíku a rtuťové čáry při tlaku 3 000 Pa pro všechny vzdálenosti titrační trubice rtuťových par od aktivního výboje, které odpovídají příslušným časům dohasínání. Z grafů lze zpozorovat, že v kratších časech dohasínání, kdy je titrační trubice blíže k aktivnímu výboji, dodaná rtuť velmi ovlivňuje kinetické procesy a jev pink afterglow, který během dohasínání vzniká. Na obrázcích 14-18 dochází k prudkému poklesu intenzity prvního negativního systému dusíku přechodu 0-0, který přispívá hlavně k emisi záření v dohasínání. Tento trend je pozorovatelný v časech mezi 16-39 ms. Ostatní sledované spektrální přechody mají standardní průběh intenzity, kdy dochází k jejímu pozvolnému poklesu s časem dohasínání.

Když byla titrační trubice umístěna do pozdějších časů dohasínání 44-115 ms, lze na obrázcích 19-28 pozorovat odlišný charakter závislosti prvního negativního systému dusíku přechod 0-0. Tady už nedochází k prudkému poklesu, ale pokles je naopak mírnější a s malým maximem v čase dohasínání okolo 50 ms (viz. obrázek 20). Toto maximum je pozorovatelné také u druhého pozitivního systému dusíku přechod 0-0. Lze tedy předpokládat, že v pozdějších časech dohasínání jsou odlišné kinetické procesy než bezprostředně za aktivním výbojem. V pozdějších časech dohasínání (viz. obrázek 26) už v systému není dostatečné množství energie, aby mohli probíhat pooling procesy a step vise ionizace, ale probíhají spíše rekombinační reakce a systém se dostává do stavu termodynamické rovnováhy.

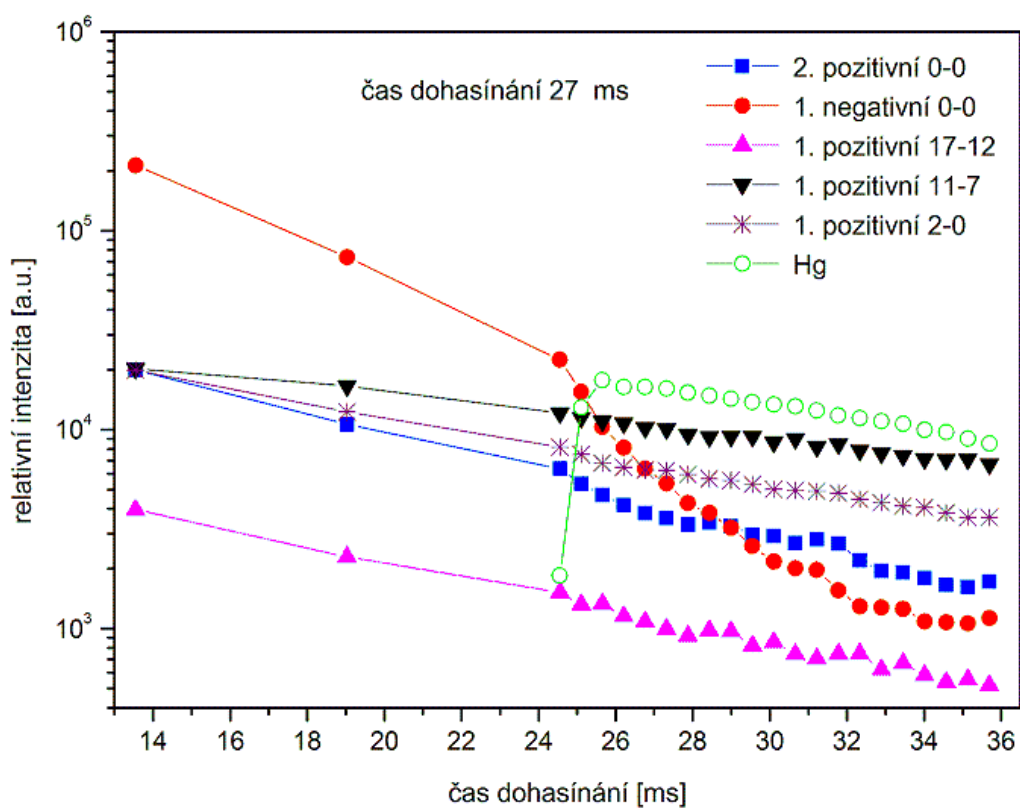
Relativní intenzita rtuťové čáry vykazuje ve všech polohách titrační trubice prudký nárůst v poloze cca 3 ms před titrační trubicí. Souvisí to s tím, že rychlost titrace rtuťových par je menší než proudění v dohasínání, kdy rtuťové páry ústící z titrační trubice zasahují asi 1 cm do proudícího dusíku ve výbojové trubici (obrázek 29). Jakmile vniknou rtuťové páry do dohasínajícího dusíku, ihned začnou reagovat s vysoce excitovanými metastabily jak již bylo řečeno a ovlivňují kinetické procesy v dohasínání.



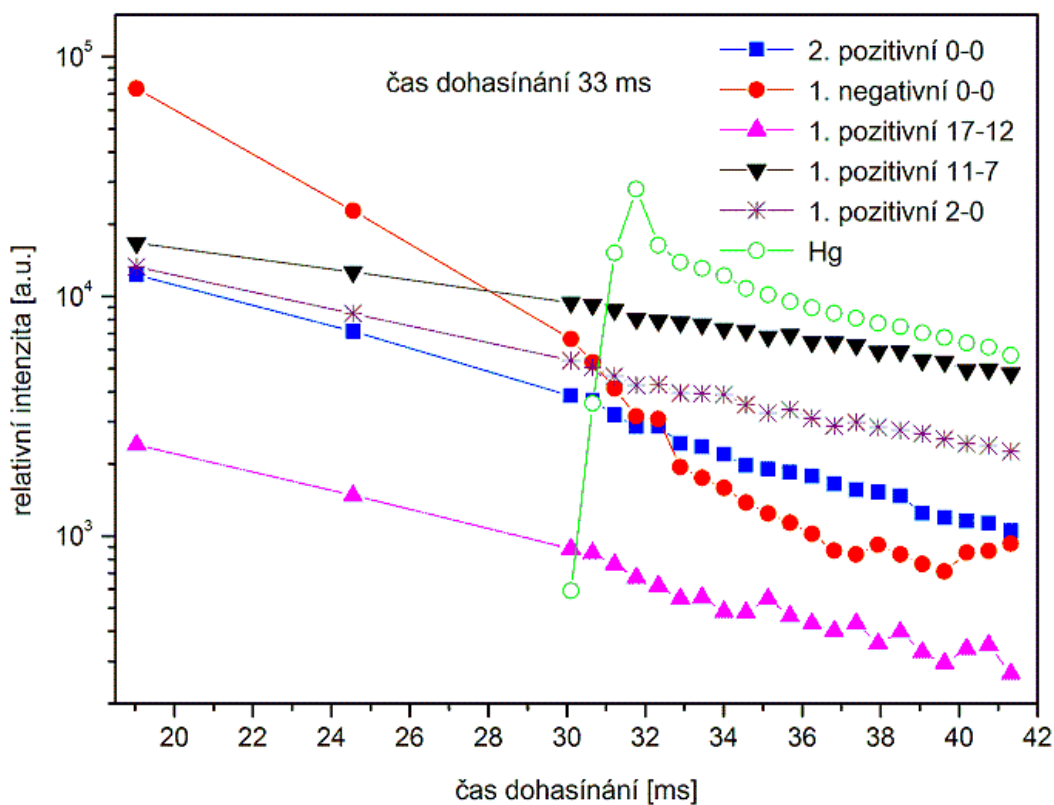
Obrázek č. 14: Závislost relativní intenzity na čase dohasínání pro umístění titrační trubice v čase dohasínání 16 ms, pro vybrané spektrální přechody.



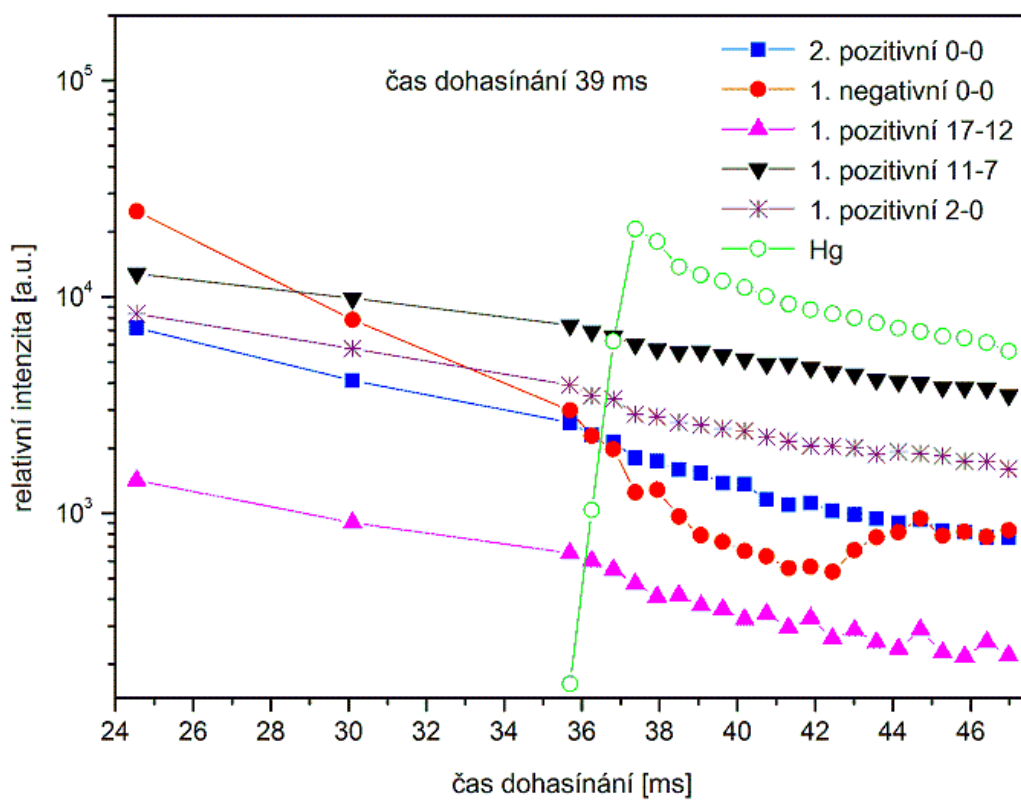
Obrázek č. 15: Závislost relativní intenzity na čase dohasínání pro umístění titrační trubice v čase dohasínání 22 ms, pro vybrané spektrální přechody.



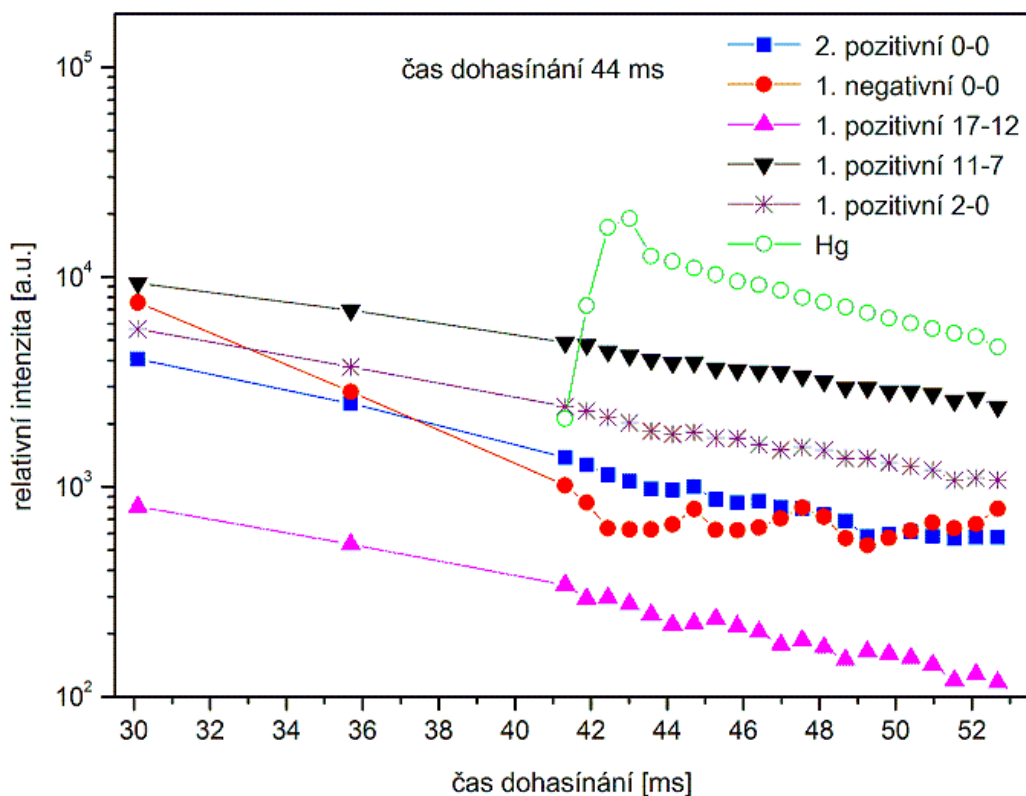
Obrázek č. 16: Závislost relativní intenzity na čase dohasínání pro umístění titrační trubice v čase dohasínání 27 ms, pro vybrané spektrální přechody.



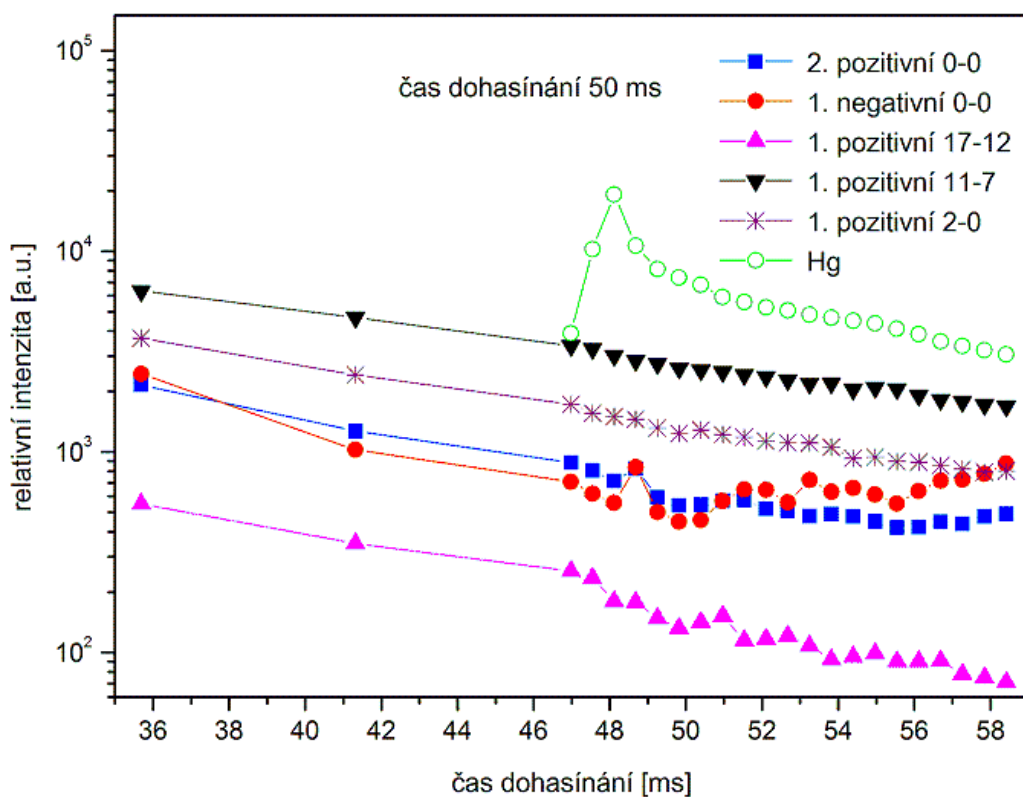
Obrázek č. 17: Závislost relativní intenzity na čase dohasínání pro umístění titrační trubice v čase dohasínání 33 ms, pro vybrané spektrální přechody.



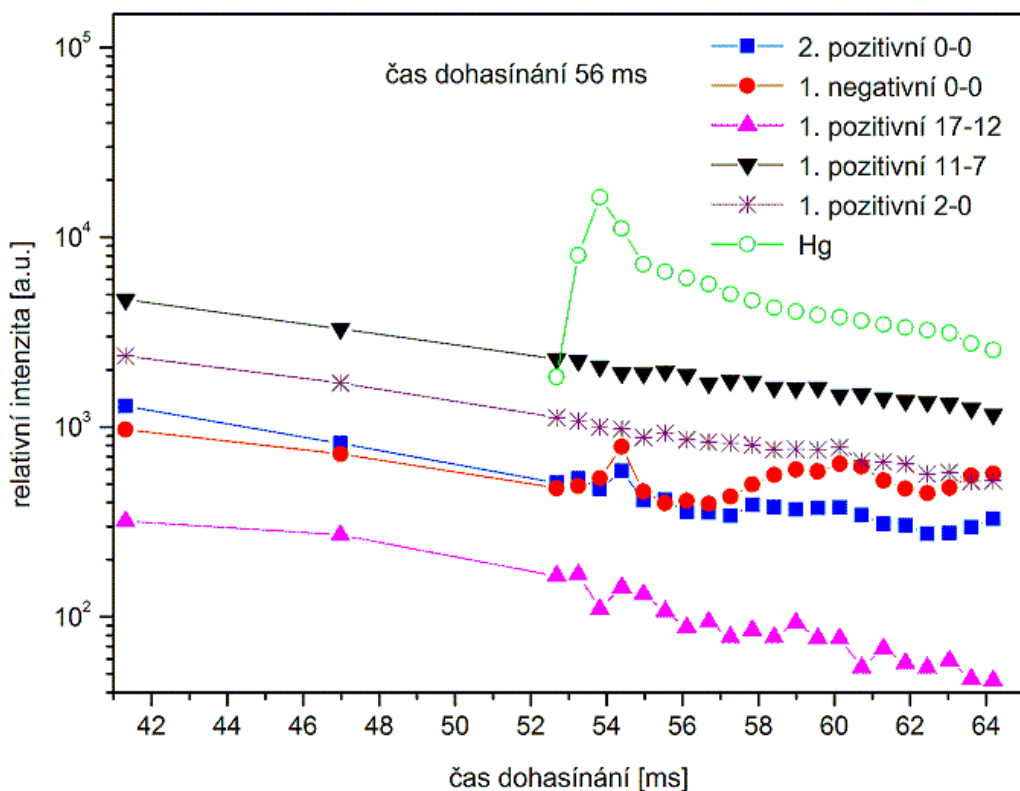
Obrázek č. 18: Závislost relativní intenzity na čase dohasínání pro umístění titrační trubice v čase dohasínání 39 ms, pro vybrané spektrální přechody.



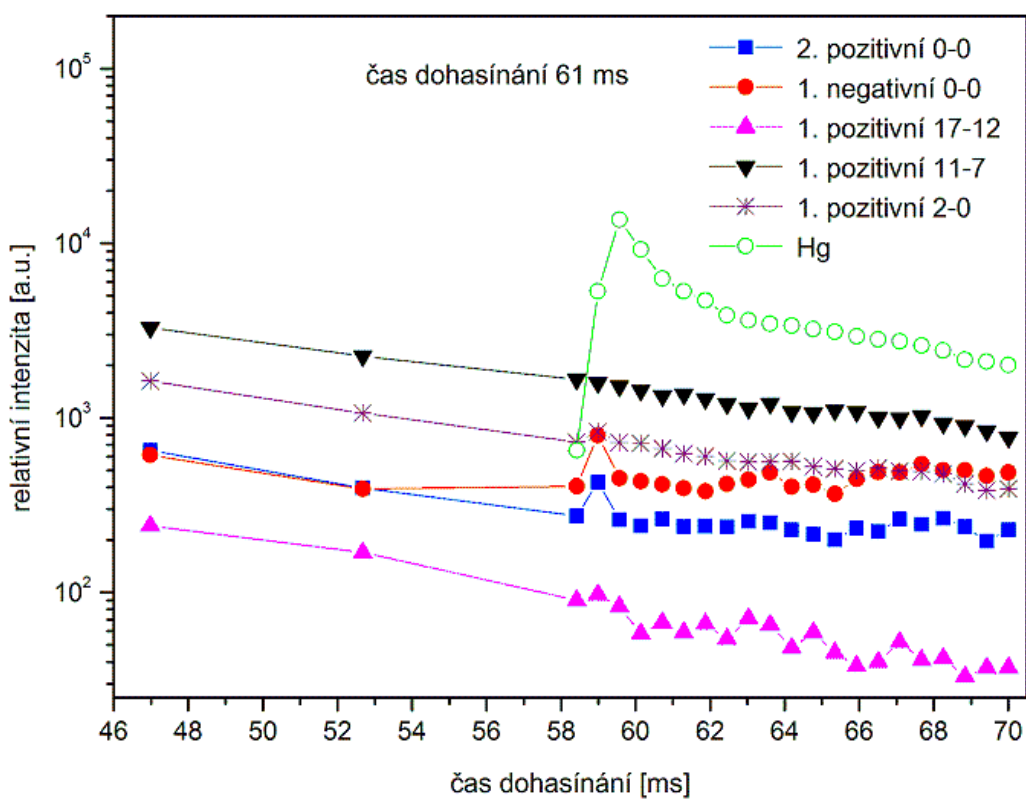
Obrázek č. 19: Závislost relativní intenzity na čase dohasínání pro umístění titrační trubice v čase dohasínání 44 ms, pro vybrané spektrální přechody.



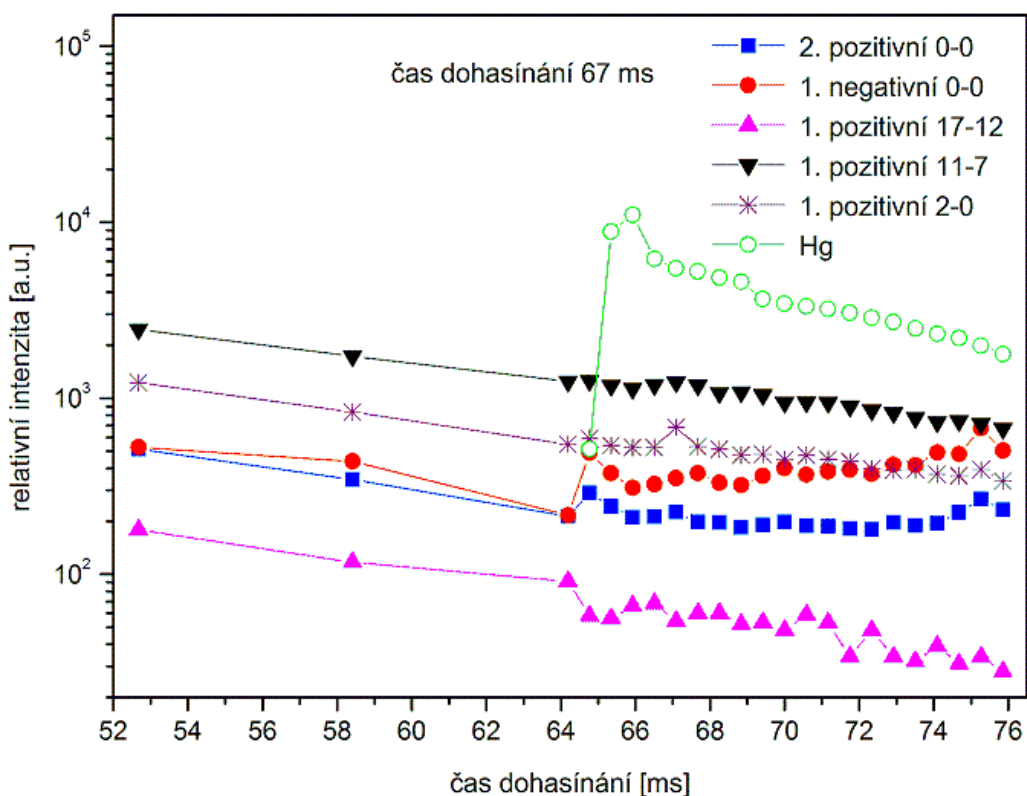
Obrázek č. 20: Závislost relativní intenzity na čase dohasínání pro umístění titrační trubice v čase dohasínání 50 ms, pro vybrané spektrální přechody.



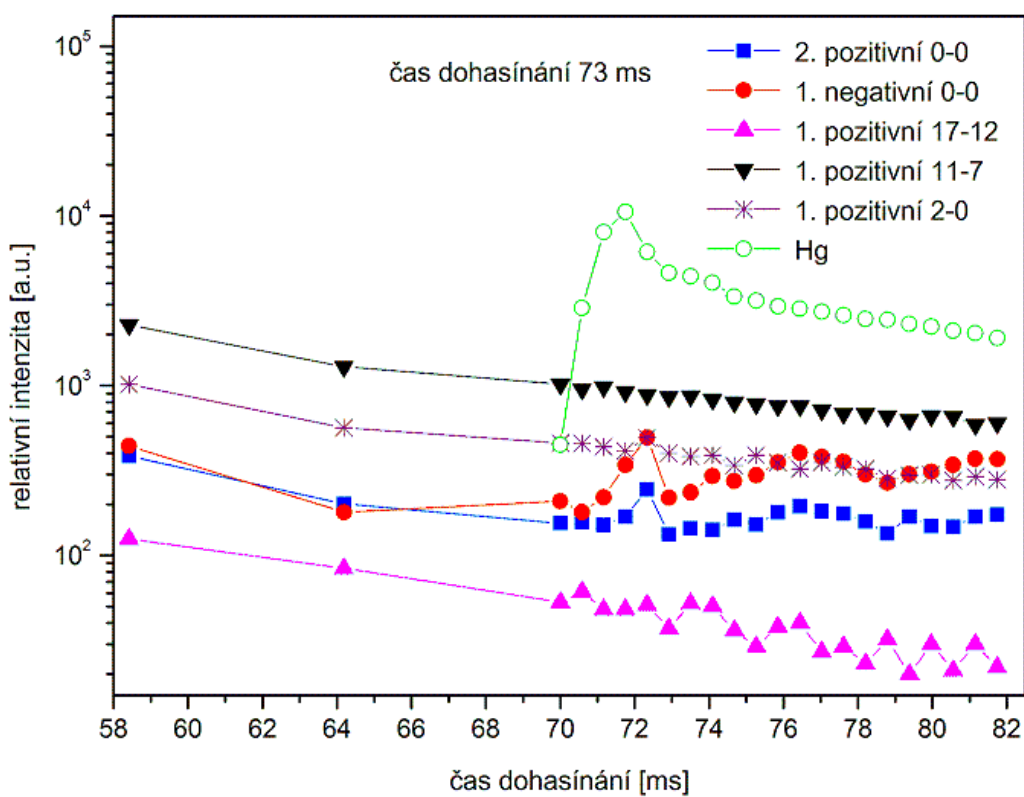
Obrázek č. 21: Závislost relativní intenzity na čase dohasínání pro umístění titrační trubice v čase dohasínání 56 ms, pro vybrané spektrální přechody.



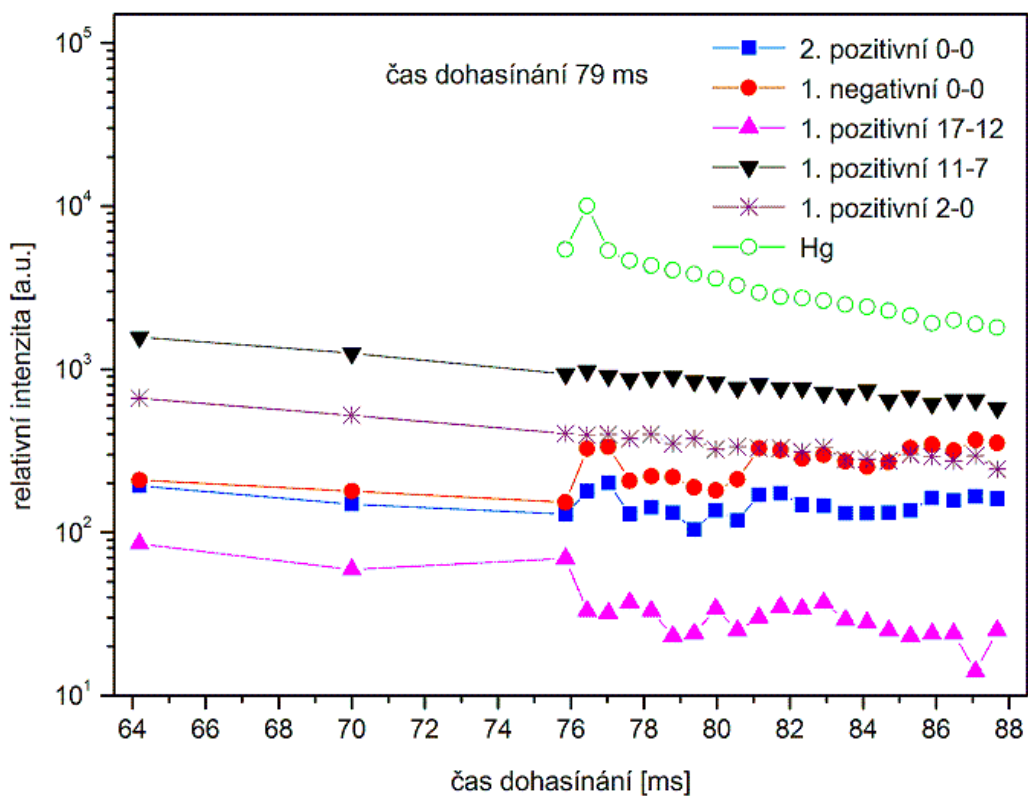
Obrázek č. 22: Závislost relativní intenzity na čase dohasínání pro umístění titrační trubice v čase dohasínání 61 ms, pro vybrané spektrální přechody.



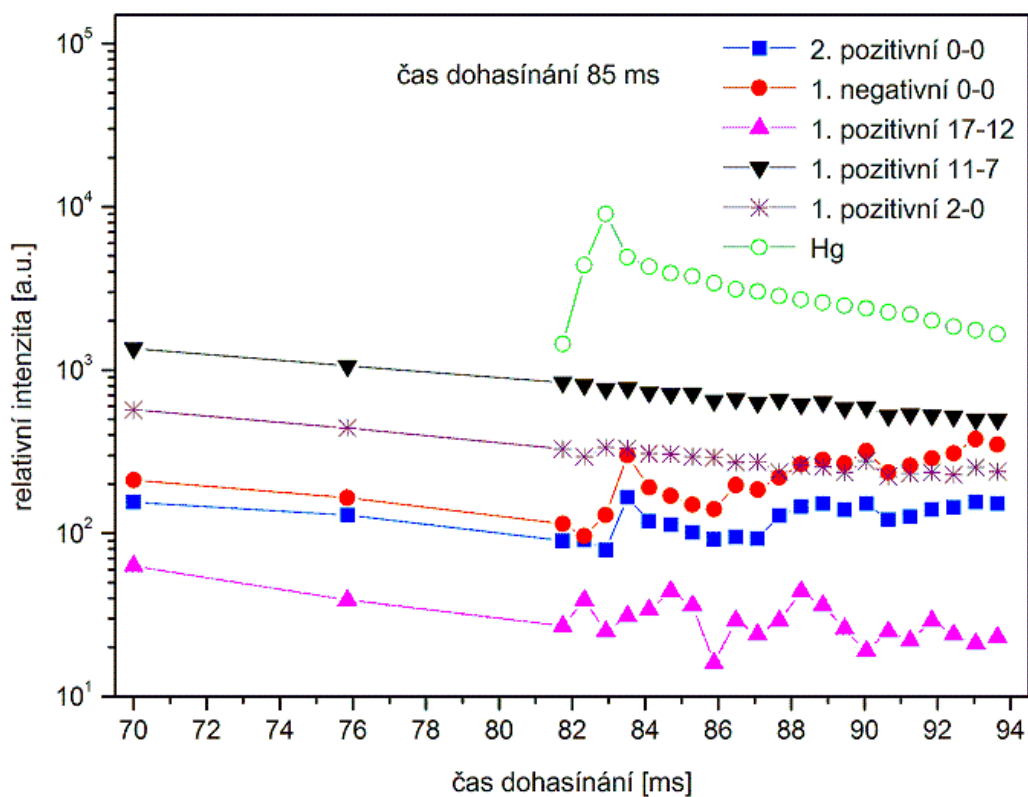
Obrázek č. 23: Závislost relativní intenzity na čase dohasínání pro umístění titrační trubice v čase dohasínání 67 ms, pro vybrané spektrální přechody.



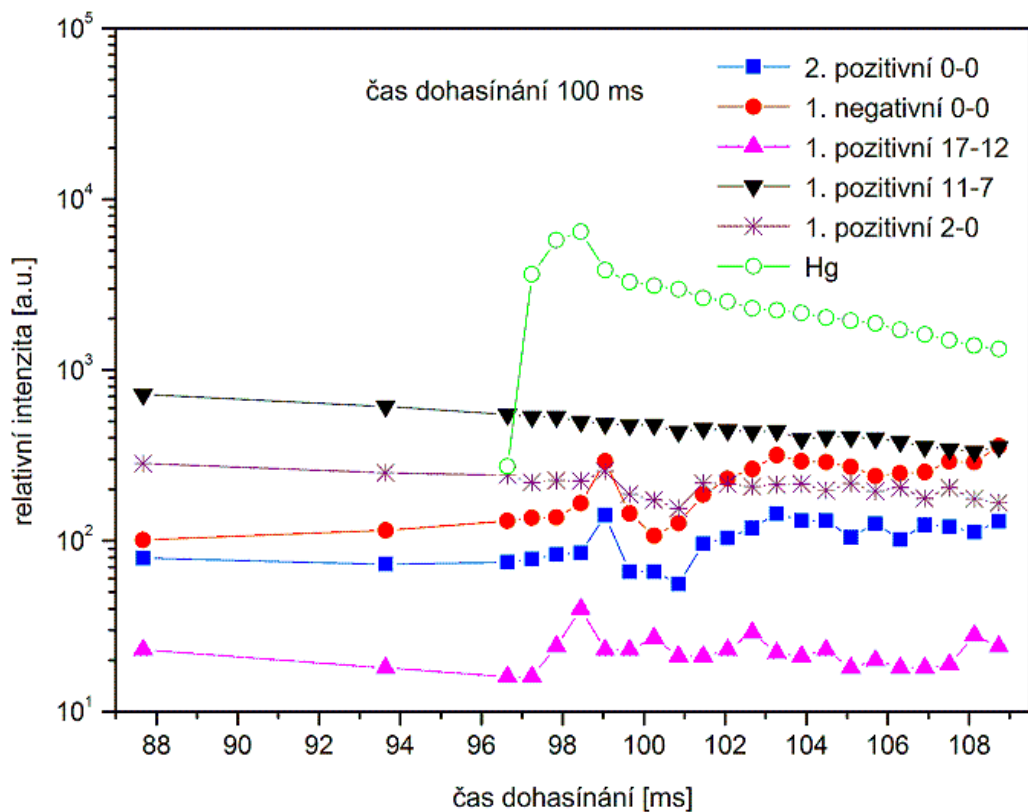
Obrázek č. 24: Závislost relativní intenzity na čase dohasínání pro umístění titrační trubice v čase dohasínání 73 ms, pro vybrané spektrální přechody.



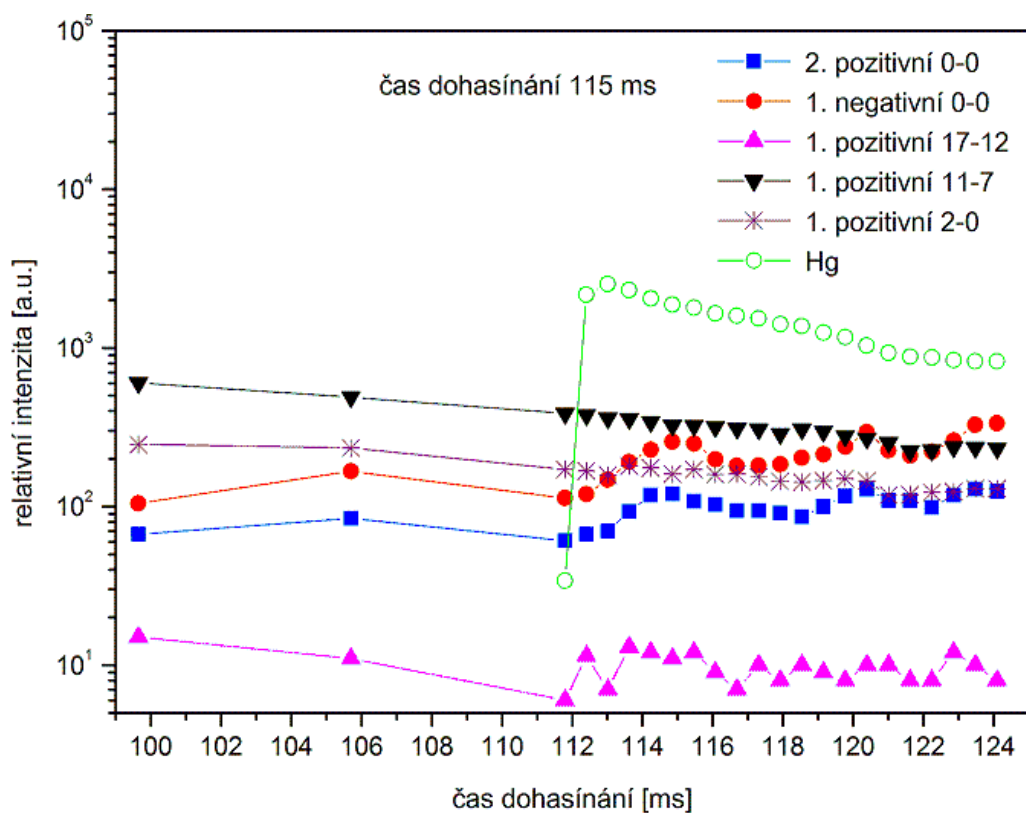
Obrázek č. 25: Závislost relativní intenzity na čase dohasínání pro umístění titrační trubice v čase dohasínání 79 ms, pro vybrané spektrální přechody.



Obrázek č. 26: Závislost relativní intenzity na čase dohasínání pro umístění titrační trubice v čase dohasínání 85 ms, pro vybrané spektrální přechody.



Obrázek č. 27: Závislost relativní intenzity na čase dohasínání pro umístění titrační trubice v čase dohasínání 100 ms, pro vybrané spektrální přechody.



Obrázek č. 28: Závislost relativní intenzity na čase dohasínání pro umístění titrační trubice v čase dohasínání 115 ms, pro vybrané spektrální přechody.

Na obrázku 29 jde krásně vidět, co bylo řečeno již před chvílí, jak rtuťové páry vycházející z ústí titrační kapiláry jsou strhávány ve výbojové trubici proudem dusíku, proudícího zleva doprava. Intenzita rtuťových par je nejintenzivnější před samotným ústím kapiláry.

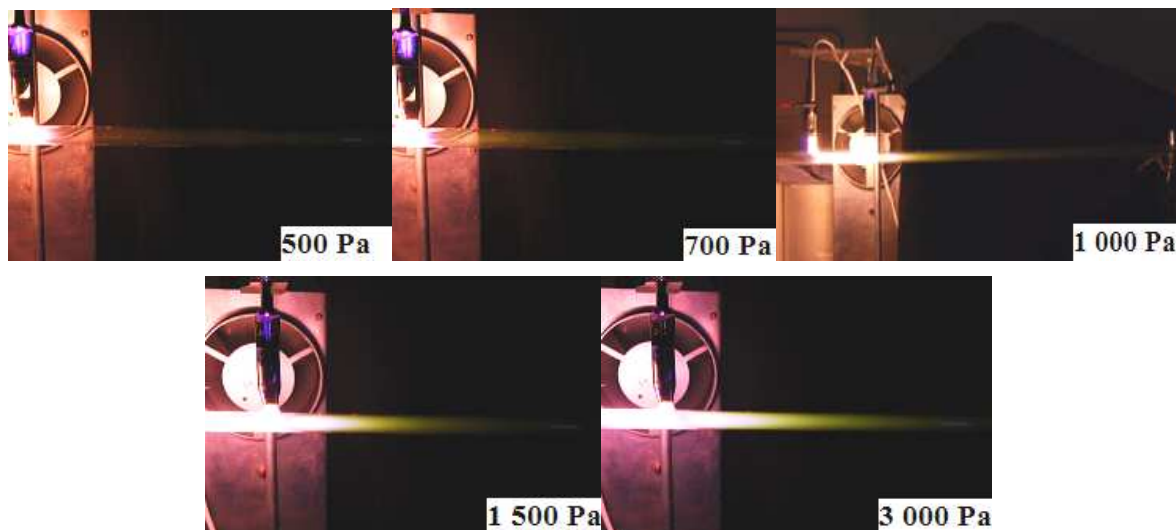


Obrázek č. 29: *Titrace rtuťových par v dohasínání.*

Na obrázku 30 jsou fotografie s vizuálními změnami v dohasínání a jevem pink afterglow pro všechny celkové tlaky použité v experimentech. Jev pink afterglow je také ovlivněn průtokem dusíku, který je vháněn do výbojové trubice a je specifický pro každý tlak.

Na fotografiích můžeme pozorovat, že při malém průtoku dusíku a tlaku 500 Pa se jev pink afterglow ve výbojové trubici vytrácí a jeho intenzita je slabá. Jakmile zvýšíme tlak na 700 Pa, začínáme ve výbojové trubici znatelněji pozorovat vznik pink afterglow. Při tlaku 1 000 Pa je tento jev viditelný a objevuje se těsně za katodou. Proud dusíku je ale výrazně větší věž při tlaku 500 Pa, proto se posouvá i maximum vyzařování k pozdějším časům dohasínání.

Lze tedy říci, že s rostoucím tlakem a průtokem dusíku je jev pink afterglow intenzivnější a maximum vyzařování se posouvá do pozdějších časů dohasínání. Lze také zpozorovat, že se v závislosti na tlaku podstatně mění i celková intenzita emise záření během dohasínání.



Obrázek č. 30: *Ukázky fotografií dohasínání pro různé tlaky.*

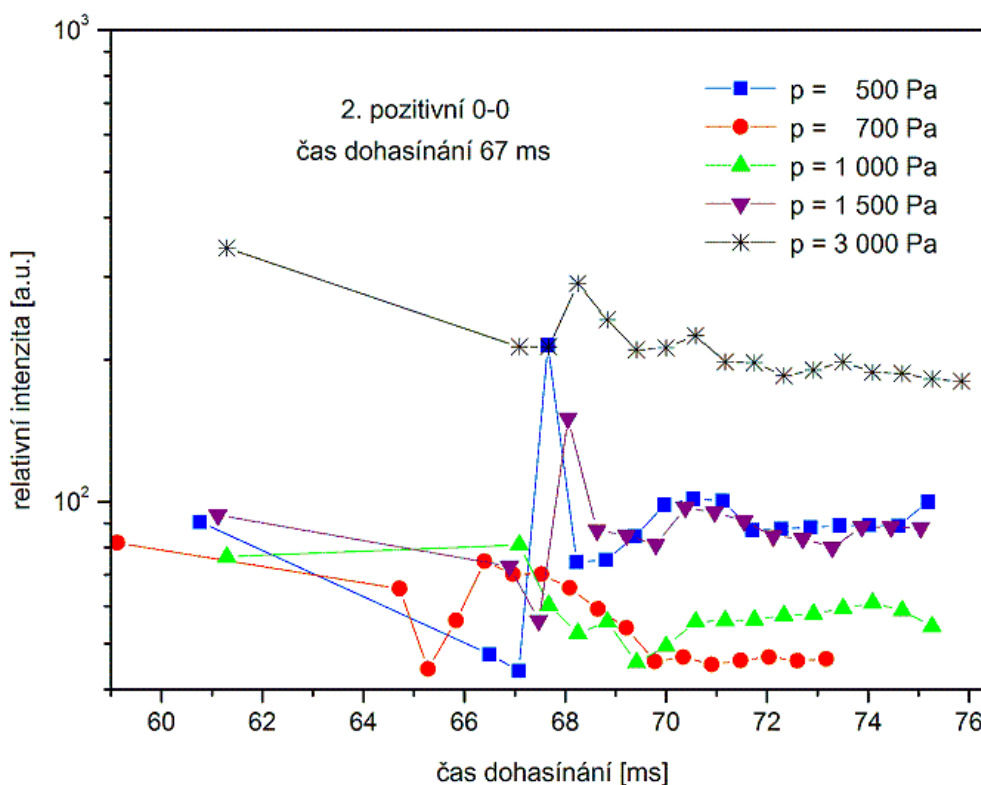
4.1.1 Průběh intenzit spektrálních systémů během dohasínání

Shrnutí experimentálních výsledků pro různé tlaky v čase dohasínání je v následujících grafech na obrázcích 31-35. Zde jsou vidět závislosti relativních intenzit na čase dohasínání pro zvolené spektrální přechody dusíku i rtuťovou čáru pro všechny tlaky. Jako příklad byla zvolena poloha titrační trubice v čase dohasínání 67 ms.

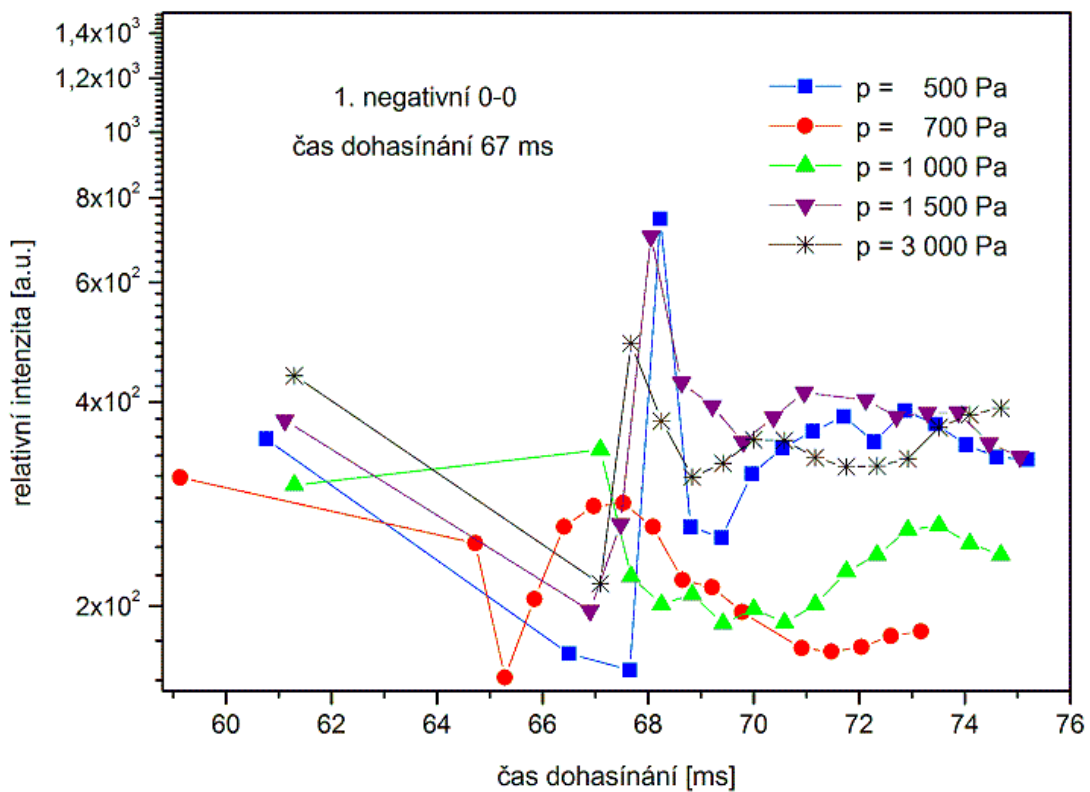
Z grafů závislostí relativních intenzit na časech dohasínání lze zpozorovat, že k maximálnímu nárůstu relativních intenzit dochází v čase dohasínání kolem hodnoty 68 ms, což je poblíž titrační polohy 67 ms, ve které byla titrační kapilára umístěna. V kratších časech dohasínání je titrační trubice blíže k aktivnímu výboji a dodaná rtuť pak velmi ovlivňuje kinetické procesy v pink afterglow.

Ze všech naměřených průběhů spektrálních systémů během dohasínání vyplývá, že při nižších tlacích je maximum intenzity rtuťové čáry poblíž titrační polohy kapiláry. S rostoucím tlakem je toto maximum posunuto doprava, protože s vysokým tlakem je i velký průtok dusíku, který rtuťové páry strhává sebou. Toto tvrzení se shoduje s obrázkem 29. S rostoucím tlakem také rostou průběhy relativních intenzit pro příslušející tlakové závislosti.

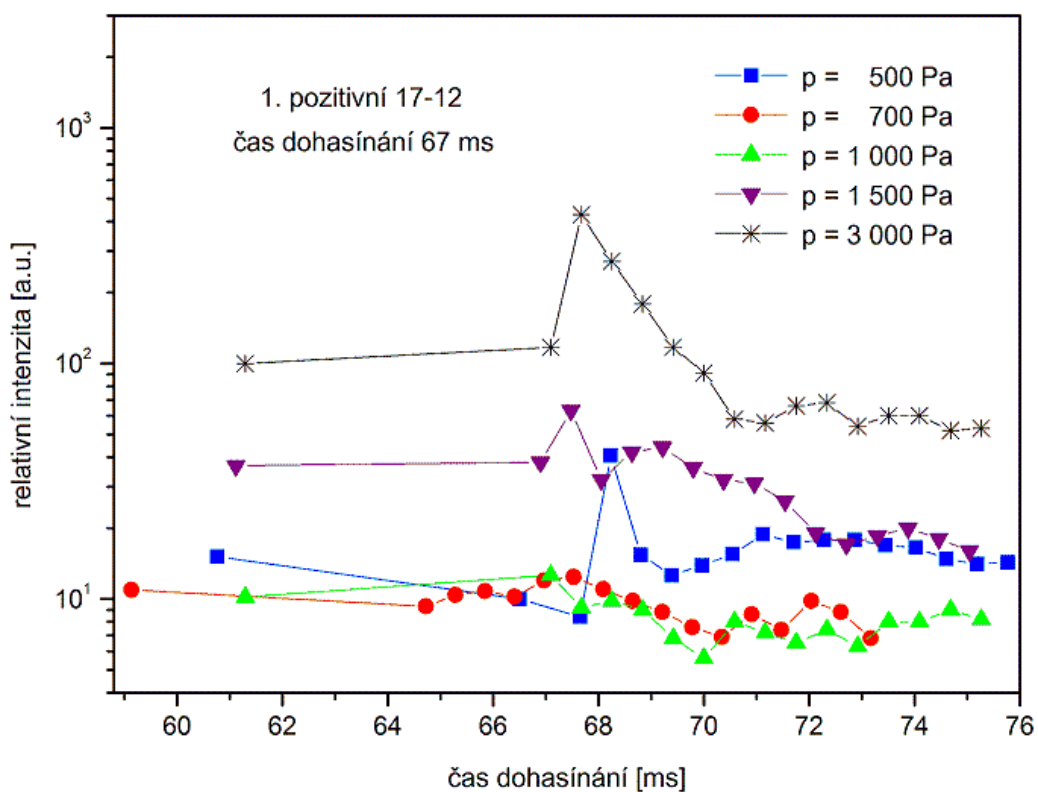
Na obrázku 36 je zaznamenán průběh závislostí relativních intenzit rtuťových čar na čase dohasínání pro všechny tlaky. Pro tento průběh byl opět zvolen čas umístění trubice v titrační poloze 67 ms. Se zvětšujícím se tlakem vzrůstá relativní intenzita rtuťové čáry. Maximum intenzity ve všech tlakových závislostech se nachází kousek před dávkováním rtuti a to při čase dohasínání okolo 67 ms. Čím blíže jsme pink afterglow, tím rychlejší je nárůst relativní intenzity do maxima. Jakmile požadovaného maxima dosáhneme, dochází k pozvolnému poklesu relativních intenzit.



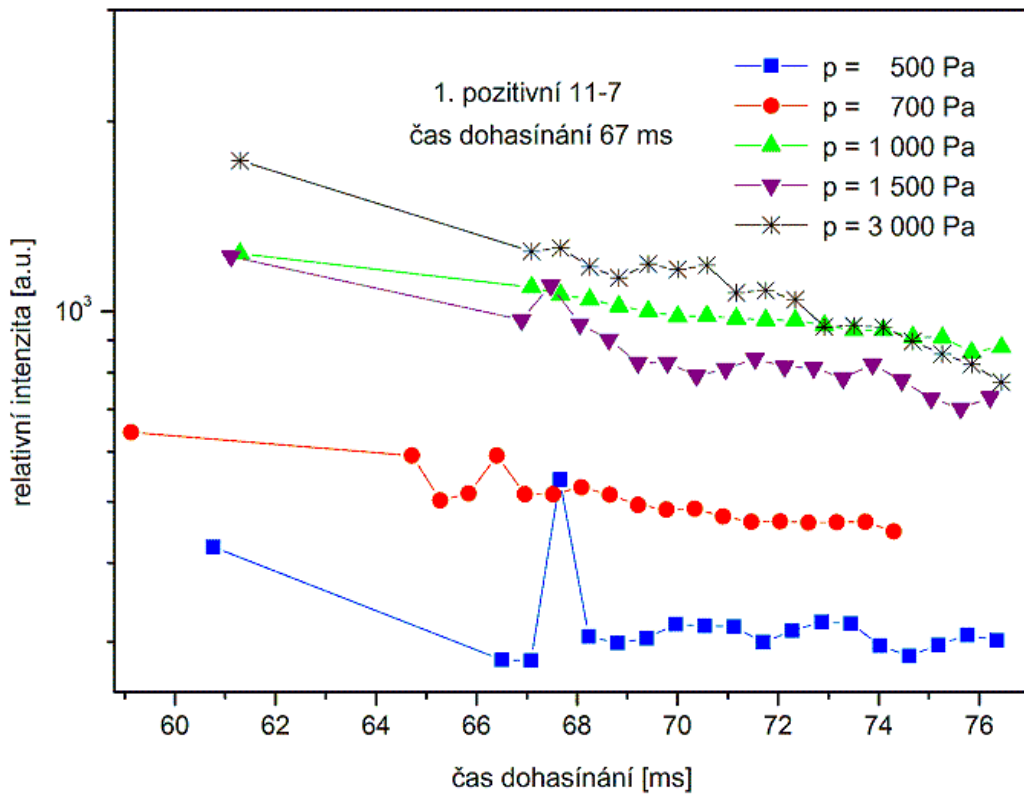
Obrázek č. 31: Závislost relativní intenzity na čase dohasínání pro umístění titrační trubice v čase dohasínání 67 ms, pro různé tlaky, pásu 0-0 druhého pozitivního systému dusíku.



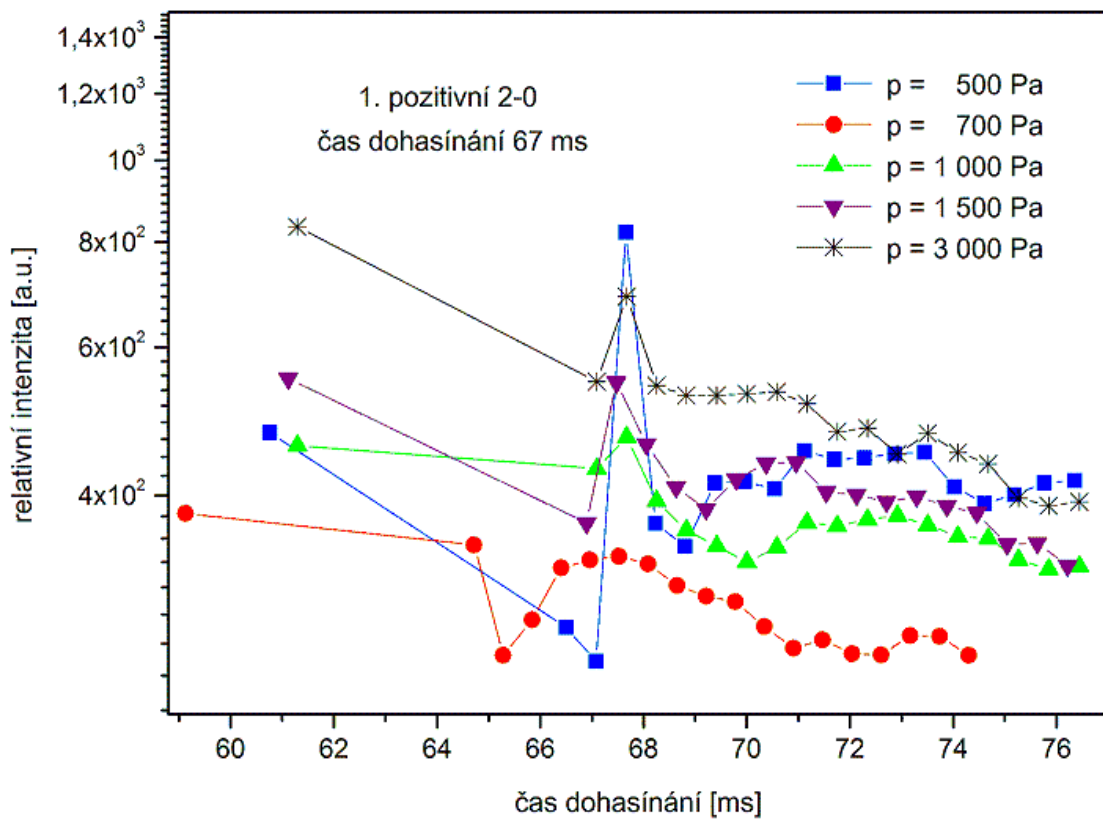
Obrázek č. 32: Závislost relativní intenzity na čase dohasínání pro umístění titrační trubice v čase dohasínání 67 ms, pro různé tlaky, pásu 0-0 prvního negativního systému dusíku.



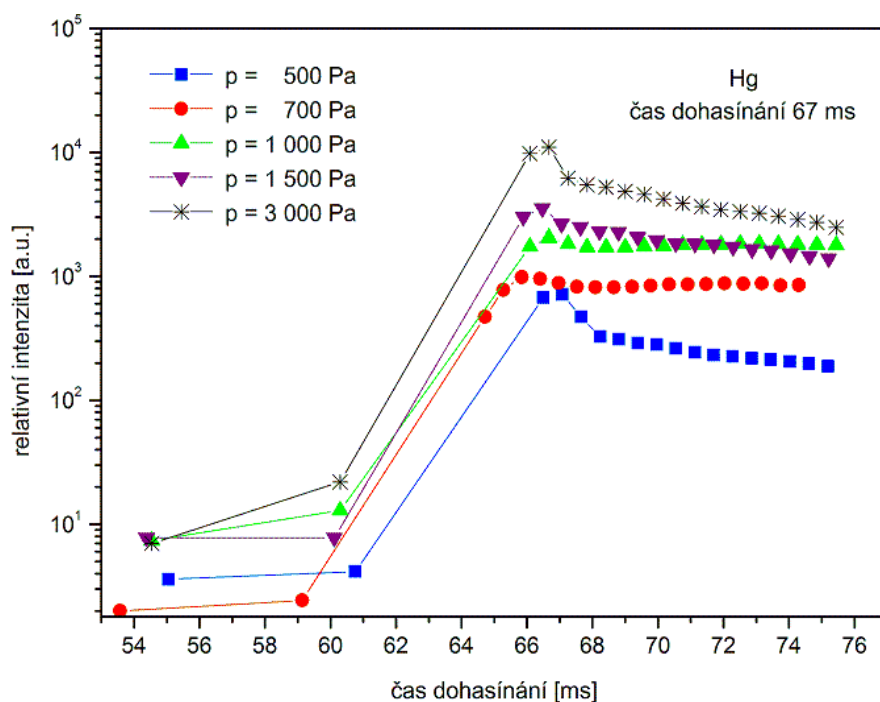
Obrázek č. 33: Závislost relativní intenzity na čase dohasínání pro umístění titrační trubice v čase dohasínání 67 ms, pro různé tlaky, pásu 17-12 prvního pozitivního systému dusíku.



Obrázek č. 34: Závislost relativní intenzity na čase dohasinání pro umístění titrační trubice v čase dohasinání 67 ms, pro různé tlaky, pásu 11-7 prvního pozitivního systému dusíku.

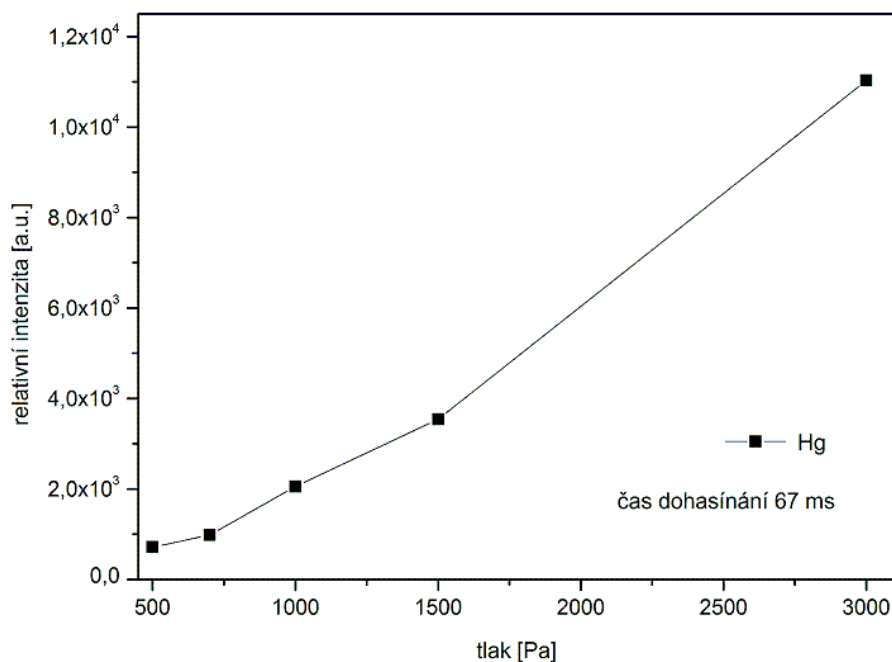


Obrázek č. 35: Závislost relativní intenzity na čase dohasinání pro umístění titrační trubice v čase dohasinání 67 ms, pro různé tlaky, pásu 2-0 prvního pozitivního systému dusíku.



Obrázek č. 36: Závislost relativní intenzity rtuťové čáry na čase dohasínání pro umístění titrační trubice v čase dohasínání 67 ms, pro různé tlaky.

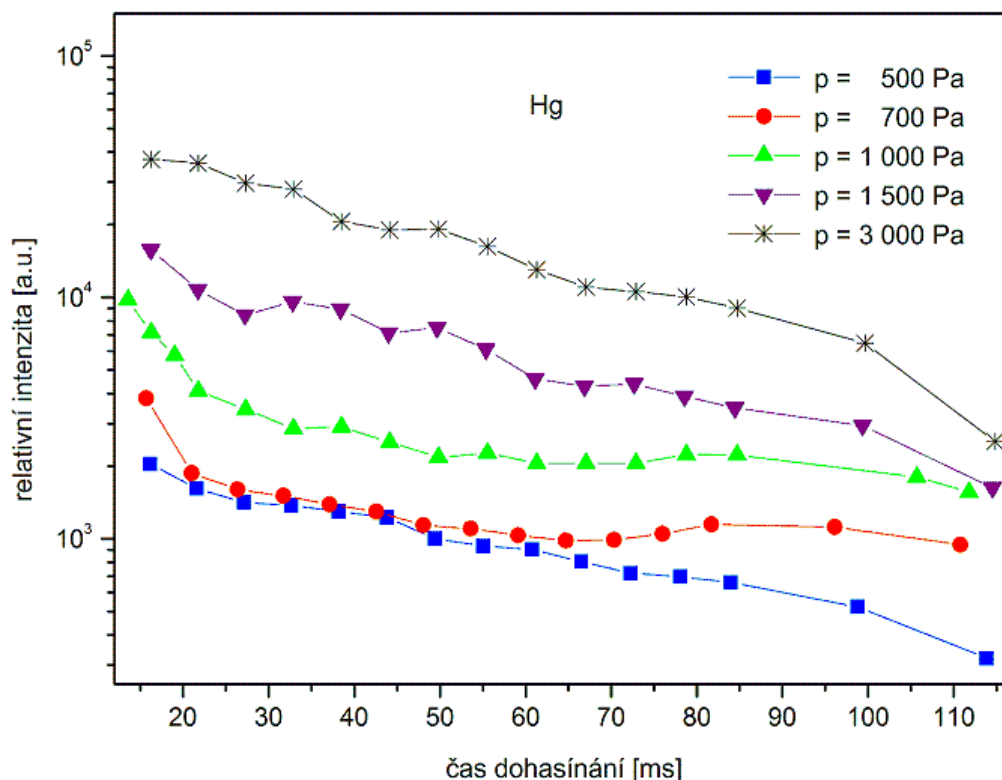
Z obrázku 36 byly odečteny maximální hodnoty intenzit rtuti pro příslušející tlaky a následně pak byly tyto intenzity vyneseny do grafu (obrázek 37) závislosti relativní intenzity na tlaku. Křivka vykazuje lineární závislost. Výsledek ukazuje na to, že koncentrace dusíkového metastabilu, který je prekurzorem pro excitaci rtuťové čáry v dohasínání, roste lineárně s tlakem. Tím pádem je vidět, že asi nezáleží ani tolik na použitém výkonu jako na absolutním množství dusíkových molekul. Reálně to nebude tak jednoduché, protože roli v tom bude hrát i nějaká srážková frekvence.



Obrázek č. 37: Závislost maximální relativní intenzity rtuťové čáry na tlaku, čas dohasínání 67 ms.

4.1.2 Průběh maximální intenzity spektrální čáry rtuti při různých tlacích

Na obrázku 38 je znázorněna závislost maximální relativní intenzity, která byla získána ze všech zpracovaných dat, které byly souhrnně vyhodnoceny a shrnuty v následujícím grafu. S rostoucím tlakem roste i maximální intenzita. Pokles maxima relativních intenzit s časem dohasínání je více méně lineární, ale u tlaku 700 a 1 000 Pa vykazuje průběh více méně exponenciální.



Obrázek č. 38: Závislost maximální relativní intenzity rtuti v závislosti na čase dohasínání pro všechny titrační polohy, pro různé tlaky.

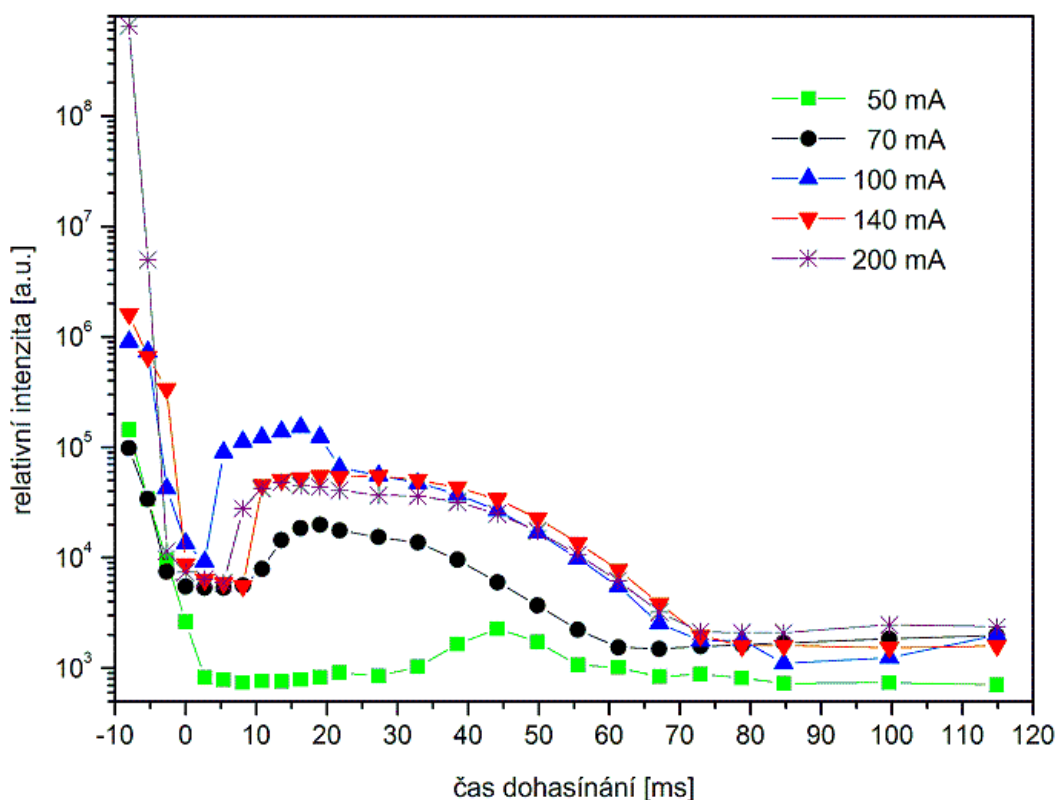
4.2 Studium vlivu výkonu na dohasínající plazma

Druhá série měření byla orientovaná na vliv výkonu na dohasínající dusíkové plazma. Uskutečněné měření probíhalo obdobným způsobem jako měření studia tlaku. Pyrexová titrační trubice byla umístěna uvnitř výbojové trubice a postupně posouvána od aktivního výboje až do okolí bodu, kde byla dávkována rtuť do prostoru výboje. Měření bylo prováděno za různých experimentálních podmínek uvedených v tabulce 10 při stejném tlaku 1 000 Pa. Průtok dusíku byl $7,5 \text{ ml/min}^{-1}$, což je proud dodatečného rtuť obohaceného dusíku. Jednotlivým vzdálenostem, ve kterých bylo spektrum snímáno, odpovídal příslušný čas dohasínání. V tabulce 8 jsou uvedeny vzdálenosti, ve kterých bylo provedeno měření a jím odpovídající časy dohasínání.

Nejprve budeme sledovat průběhy maximálních intenzit rtuti v různých polohách titrování uvnitř výbojové trubice při různých výkonech a poté bude pozornost věnována konkrétním průběhům intenzit rtuti v časech dohasínání 19 a 100 ms.

V grafu na obrázku 39 je sledována závislost relativní intenzity rtuťové čáry na čase dohasínání pro všechny polohy titrační trubice při všech výkonech. Uvnitř výbojové trubice probíhají děje, které jsou typické pro titraci rtuťových par v dohasínajícím plazmatu.

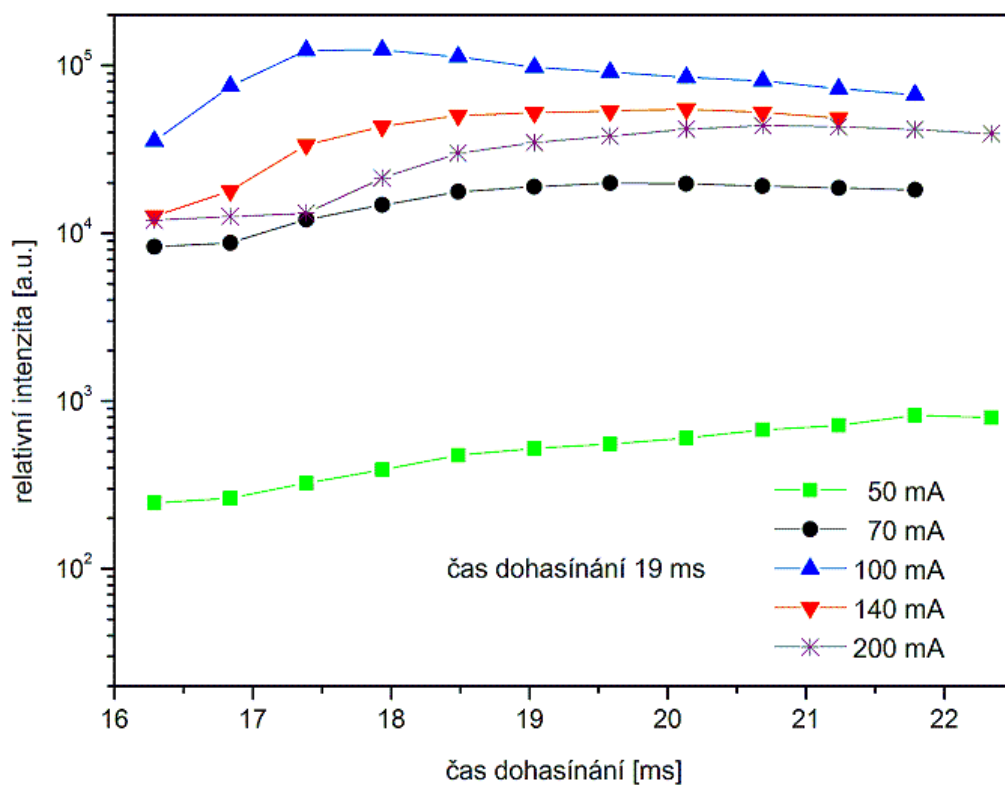
Na pohled konstantní průběh intenzit (zprava), představuje začátek dohasínání neboli temnou část ve výbojové trubici. To, co poté uvidíme, je spektrum rychlých povolených přechodů neboli jev pink afterglow. V grafu je tento jev znázorněn pozvolným nárůstem intenzity až do samotného maxima. Horní stavy povolených přechodů se velice rychle depopulují, proto dochází k poklesu intenzity. Uvidíme opět jen temnou oblast. Plazma ale pořád obsahuje hodně metastabilů, které se vzájemně sráží a díky celé řadě reakcí se postupně znovu populují zářivé stavy. Nastává prudký vzestup intenzity. Tyto výsledky průběh přesně dokazují, protože rtuť by měla odrážet populaci dusíkového metastabilu v základním stavu na hladině $\nu = 19$. Vzestup intenzity je tím prudší, čím větší je výkon. S rostoucím výkonem sílí intenzita vyzařování a maximum rtuťové čáry v aktivním výboji je intenzivnější.



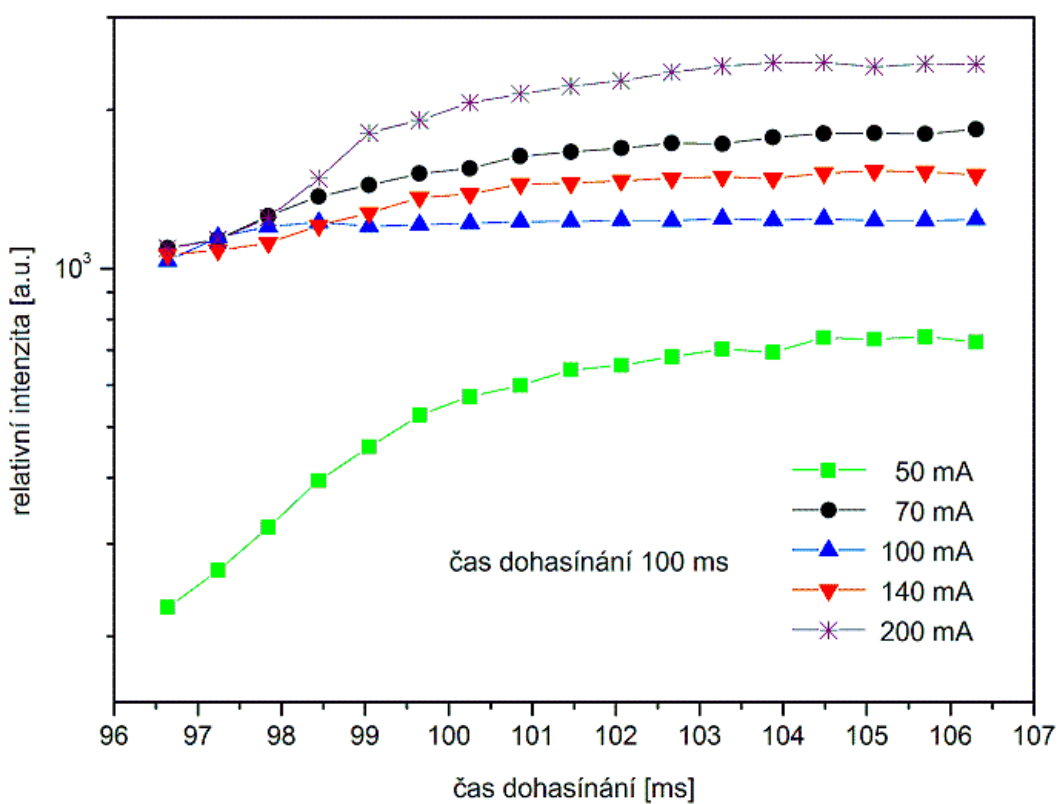
Obrázek č. 39: Závislost relativní intenzity rtuťové čáry na čase dohasínání pro všechny polohy titrační trubice, pro všechny výkony.

Na obrázku 40 jsou znázorněny průběhy relativních intenzit rtuti v čase dohasínání 19 ms a na obrázku 41 v čase dohasínání 100 ms. Měření bylo uskutečněno při všech experimentálních podmínkách.

Z grafů lze zpozorovat, že v kratších časech dohasínání, kdy je titrační trubice blíže k aktivnímu výboji, je nárůst relativní intenzity do bodu maxima rychlejší, než v časech pozdějších, kdy docházelo k pozvolnému nárůstu. Dodávaná rtuť velmi ovlivňuje kinetické procesy a jev pink afterglow. Všechny naměřené výkony vykazovaly shodné průběhy.

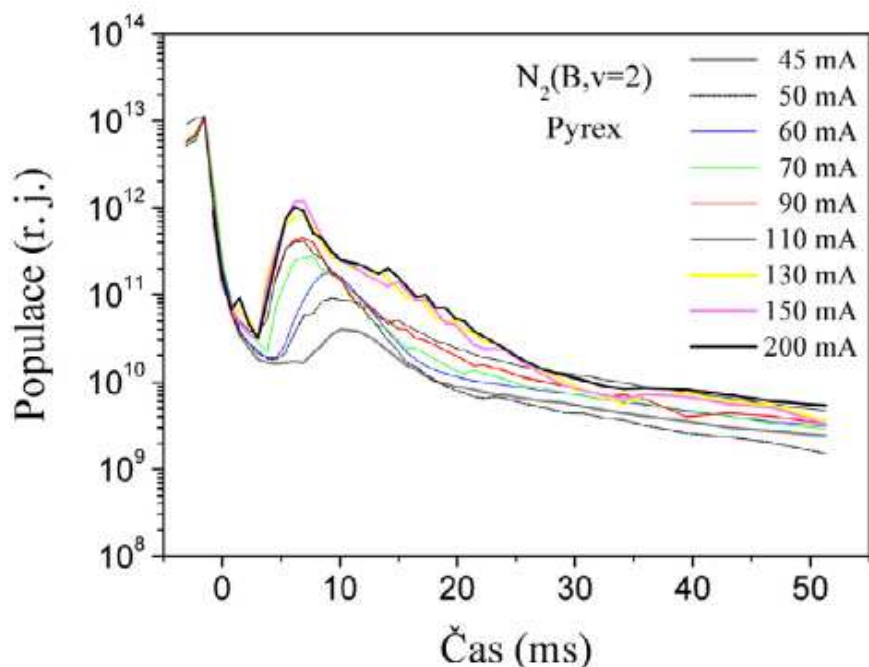


Obrázek č. 40: Závislost relativní intenzity rtuřové čáry na čase dohasínání pro umístění titrační trubice v čase dohasínání 19 ms, pro všechny výkony.

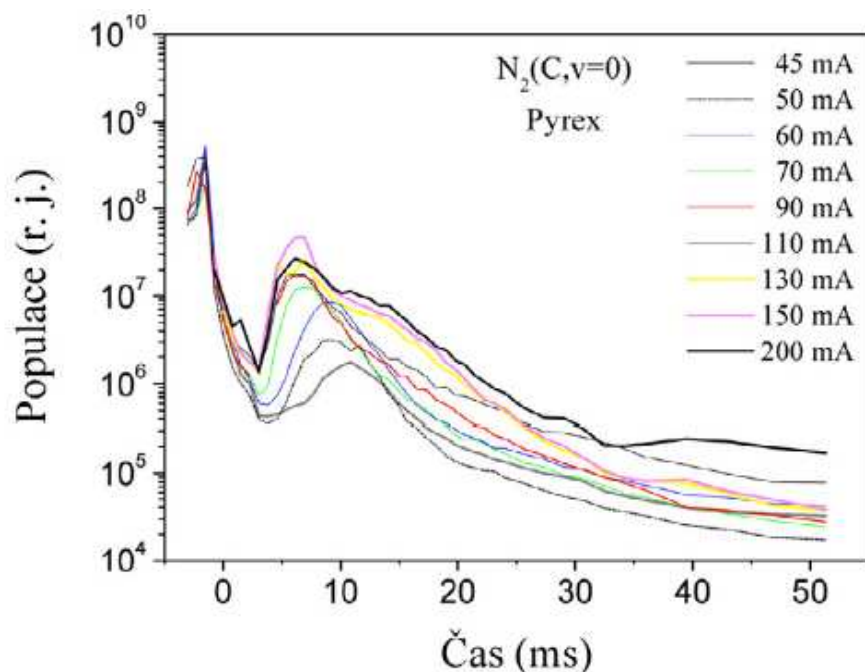


Obrázek č. 41: Závislost relativní intenzity rtuřové čáry na čase dohasínání pro umístění titrační trubice v čase dohasínání 100 ms, pro všechny výkony.

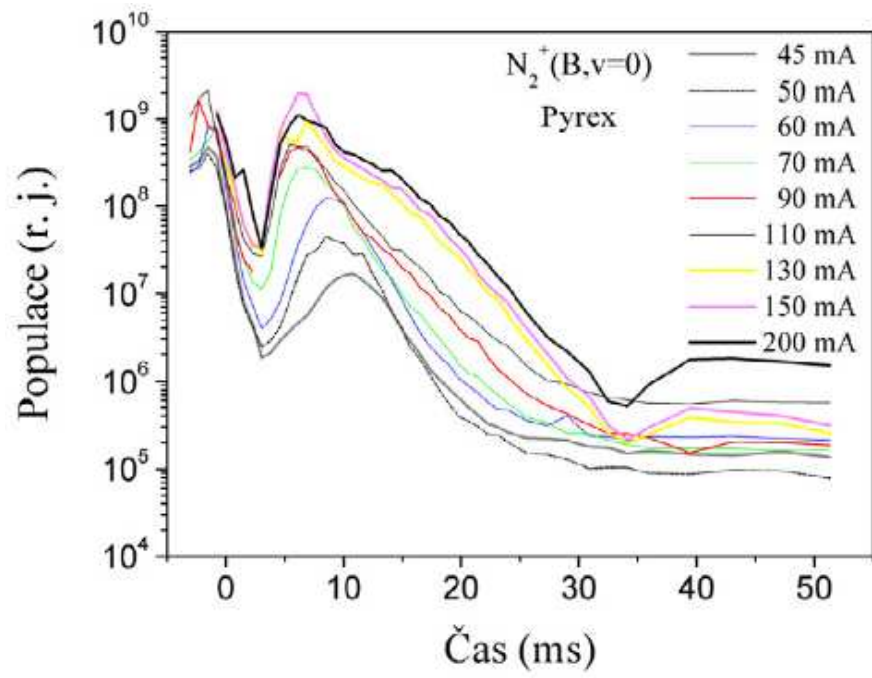
V disertační práci [16] byla studována výkonová závislost pro čistý dusík. Na obrázku 42-44 jsou závislosti populací na vibračních hladinách $N_2(B, v = 2)$, $N_2(C, v = 0)$ a $N_2^+(B, v = 0)$, které byly vypočteny z naměřených relativních intenzit. Ze závislostí je patrné, že jejich průběh je obdobný jako průběh intenzity rtuťové čáry. Lze tedy obecně říci, že dodávaný výkon ovlivňuje dohasínání a procesy v něm probíhající a jeho vliv je obdobný pro různé experimentální podmínky.



Obrázek č. 42: Průběh populace v čase pro stav $N_2(B, v = 2)$, pyrexové sklo [16].



Obrázek č. 43: Průběh populace v čase pro stav $N_2(C, v = 0)$, pyrexové sklo [16].



Obrázek č. 44: Průběh populace v čase pro stav $N_2^+(B, v = 0)$, pro pyrexové sklo [16].

5 ZÁVĚR

Kinetické procesy v plazmatu jsou již řadu let jedním z nejpodrobněji zkoumaných směrů ve fyzice plazmatu. V posledních letech se však ukazuje, že velmi perspektivní aplikační oblastí je využití plazmatu dohasínajících výbojů, kde dochází převážně k reakcím s metastabilními částicemi.

Tato diplomová práce byla zaměřena na sledování kinetických procesů probíhajících převážně v dohasínajícím dusíkovém plazmatu (částečně i v aktivním výboji) generovaném stejnosměrným výbojem v proudícím režimu za různých podmínek. Byly sledovány vlivy tlaků (500 až 3 000 Pa) a výkonů výbojového proudu (50 až 200 mA) na dohasínání. Oba tyto parametry ovlivňují kinetické procesy probíhající v dohasínajícím plazmatu a dochází tím ke změnám relativní intenzity zkoumaných spektrálních systémů a posunu maxima jevu pink afterglow ke kratším nebo delším časům dohasínání.

Všechna experimentální data byla získána z optické emisní spektroskopie dohasínajícího plazmatu v rozsahu vlnových délek 320 až 780 nm. Byly vybrány tři spektrální systémy dusíku

- 1. pozitivní systém dusíku: $N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)$,
- 2. pozitivní systém dusíku: $N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)$,
- 1. negativní systém dusíku: $N_2^+(B^2\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_u^+)$

a spektrální čára rtuti na vlnové délce 254 nm, která byla ovšem zaznamenána v druhém řádu na vlnové délce 508 nm.

Byly sledovány závislosti relativních intenzit spektrálních čar rtuti a vybraných přechodů spektrálních systémů dusíku na čase dohasínání pro různé titrační pozice. Lze usoudit, že relativní intenzita všech dusíkových spektrálních pásů klesala s rostoucí relativní intenzitou rtuťové čáry za všech tlaků. V případě experimentu při různých výkonech bylo patrné, že s klesajícím výkonem klesala i intenzita rtuťové spektrální čáry v celém dohasínání.

Byly provedeny první zkoušky unikátní detekce vysoce excitovaných metastabilů dusíku. Předkládaná diplomová práce tak obohacuje základní výzkum v této oblasti a přispívá tím k novému poznávání kinetických procesů a reakcí vedoucích k přenosu excitační energie v plazmatu. Tyto nové poznatky mohou v budoucnu sloužit také k aplikaci pro technologie využívající plazma nebo dohasínající plazma.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Martišoviš, V.: *Základy fyziky plazmy*, skripta Fakulty matematiky, fyziky a informatiky Univerzita Komenského v Bratislavě, 1. vyd. 2006. ISBN 80-223-1983-X.
- [2] Krčma, F., Valentová, M.: *Pink Afterglow in Nitrogen-Argon Mixtures*. Nové Město na Moravě: 2007.
- [3] Chen, F.: *Úvod do fyziky plazmatu*, 3. vyd. Praha: Academia, 1984, 328 s.
- [4] Krčma, F., Valentová, M.: *Pink Afterglow in Nitrogen-Argon Mixtures*. In *Proceedings of XVIIth Symposium on Physics of Switching Arc*. Brno: VUT v Brně, 2007. s. 133-136. ISBN: 978-80-214-3369-4.
- [5] Krčma, F.: Plazma za sníženého tlaku, vlastnosti a aplikace. *Zpravodaj České Vakuové Společnosti – Sborník Letní školy vakuové techniky*. Praha: Česká vakuová společnost, 2006, s. 2-6. ISBN 1213-2705.
- [6] Bocková, I.: *Vliv atomů kovů na dohasínající dusíkové plazma*, diplomová práce, FCH VUT, Brno 2010.
- [7] Mazankova, V., Krčma, F., Bočková, I., Soural, I., Guerra, V.: *Mercury titration in nitrogen post – discharge*, Fakulty of Chemistry, Brno University of technology.
- [8] Stach, V.: *Plazma – čtvrté skupenství hmoty*. 1. vyd. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1989, s. 96.
- [9] Kozáková, Z.: *Plazmochemie I*, oficiální výukový materiál Ústavu fyzikální a spotřební chemie Fakulty chemické VUT v Brně, 2009.
- [10] Pliško, E. a kol.: Fyzikální základy indukčně vázaného plazmatu. *Sborník přednášek z kursu 15.-17. 6. 1994 v Komorní Lhotce, 2 THETA Český Těšín: Český Těšín 1994.*
- [11] Píchal, J.: *Interferometrická diagnostika plazmatu*, ČVUT Praha, 2005. Habilit. práce.
- [12] *Úvod do fyziky plazmatu* [online]. 1999 [cit. 2011-12-22]. Dostupné z WWW: <<http://atrey.karlin.mff.cuni.cz/~marble/d/?p=0>>.
- [13] Aubrecht, V.: *Technické aplikace plazmatu*, Brno, Vutium, 2003. s. 23. Teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení v oboru teoretická elektrotechnika. ISBN 80-214-2517-2.
- [14] Kubeš, P.: *Impulsní silnoproudové výboje a jejich diagnostika*, studijní text pro doktorské studium, FEL ČVUT, Praha 2004.
- [15] Thunderbolts.info.: *Current in Laboratory Discharge Tubes* [online]. 2011 [cit. 2012-04-25]. Dostupné z WWW: < <http://www.thunderbolts.info/wp/2011/12/06/essential-guide-to-the-eu-chapter-6/>>.
- [16] Soural, I.: *Studium procesů v dohasínajícím plazmatu*, disertační práce, FCH VUT, Brno 2011.
- [17] 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).

- [18] Mazánková, V.: *Spektroskopické studium dohasínajících výbojů v dusíku a jeho směsích*, disertační práce, FCH VUT, Brno 2009.
- [19] Guerra, V., Sá, P. A., Loureiro, J.: Nitrogen pink afterglow: the mystery continues., *Journal of Physics: Conferencial Series*, 2007, **63**, 012007-012018.
- [20] Zelechow, A., Rapp, D., Sharp, T. E.: Vibrational-Vibrational-Translational Energy Transfer between Two Diatomic Molecules. *Journal of Chemical Physics*, 1968, **49**, 286-299.
- [21] Guerra, V., Sá, P. A., Loureiro, J.: Kinetic modeling of nitrogen discharges and postdischarges. *The European Physical Journal Physics*, 2004, **28**, 125-152.
- [22] 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 $N_2(X, v \geq 5)$. *Journal of Chemical Physics*, 1989, **91**, 864-873.
- [23] Piper, L. G.: Further observations on the nitrogen orange afterglow. *Journal of Chemical Physics*, 1994, **101**, 10229-10236.
- [24] Krčma, F.: *Molekulová spektroskopie*, výukový materiál pro přednášky z moderních spektroskopických metod, FCH VUT, Brno 2010.
- [25] Pelikán, P., Lapčík, L., Zmeškal, O., Krčma, F.: *Fyzikální Chemie – Struktura Hmoty*, skripta Vysokého Učení Technického v Brně, 1. vydání, Vatum 2000.
- [26] 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.
- [27] Krčma, F., Protasevich, E. T.: *Post-discharges in Pure Nitrogen and in Nitrogen Containing Halogenated Hydrocarbon Tracen*, 1st ed. Tomsk: Tomsk Polytechnic University publishing, 2003, ISBN 189-8326-444.
- [28] Juršík, F.: *Anorganická chemie kovů*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2002. ISBN 80-7080-504-8.
- [29] Kovalčíková, T.: *Obecná a anorganická chemie*, učební texty. Vyd. 1. Ostrava. 1997. 114 s. ISBN 80-902155-4-8.
- [30] *Periodická tabulka – Rtuť* [online]. [cit. 2012-04-02]. Dostupné z WWW: <<http://www.prvky.com/80.html>>.
- [31] *Rtuť* [online]. [cit. 2012-04-02]. Dostupné z WWW: <<http://oecotextiles.wordpress.com/?s=Hg>>.
- [32] Kotlař, R.: *Rtuť a její organosloučeniny v životním prostředí*, Bakalářská práce, Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Fakulta Hornicko – geologická, Ostrava 2011.
- [33] *Historický vývoj názvů a symbolů* [online]. [cit. 2012-04-02]. Dostupné z WWW: <<http://is.muni.cz/do/1499/el/estud/pedf/ps09/slouceniny/web/pages/11.html>>.
- [34] Wikipedie, otevřená encyklopedie.: *Rtuť* [online]. 2012 [cit. 2012-04-02]. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Rtu%C5%A5>>.
- [35] Bockel, S., Belmonte, T., Michel, H., Ablitzer, D.: 1997, *Surf. Coat, Technik.* **97**, 618.

- [36] Meikle, S., Nomura, H., Nakanishi, Y., Hatanaka, Y.: 1990, *J. Appl. Phys.* **67**, 483.
- [37] Pintassilgo, C. D., Loureiro, J., Guerra, V.: 2005, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 417.
- [38] Sa, P. A., Guerra, V., Loureiro, J., Sadeghi, N.: 2004, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 221.
- [39] Loureiro, J., Sa, P. A., Guerra V.: 2006, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 122.
- [40] Miertuš, S.: *Atómová a molekulová spektroskopie*, Bratislava: Alfa, 1992. 352 s. ISBN 80-05-00946-1.
- [41] Komárek, J.: *Atomová absorpční spektroskopie*. Masarykova univerzita, Brno 2000.
- [42] Krčma, F.: *Optická emisní spektroskopie plazmatu*, oficiální výukový materiál do předmětu Praktikum z plazmochemie, Ústav fyzikální a spotřební chemie, FCH VUT Brno, 2012.
- [43] Krčma, F.: *Diagnostika plazmatu pro PACVD*, In *Sborník Letní školy vakuové fyziky*, Bystrianská dolina 1999.
- [44] Krčma, F., Slavíček, P.: *Optické metody diagnostiky plazmatu pro depozici tenkých vrstev za nízkého tlaku*, Zpravodaj České Vakuové Společnosti – In *Sborník Letní školy vakuové techniky*, Malá Morávka 2005.
- [45] Zemánek, N.: *Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na bronzi*, diplomová práce, FCH VUT, Brno 2008.
- [46] Equipment for technology and science INC.: *Spectrometers Jobin Yvon Triax 550* [online]. [cit. 2012-04-05]. Dostupné z WWW: <<http://www.equiptechonline.com/PDetail.cfm?pid=3695&catID=538&subID=139&sid=14>>.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

L	lineární rozměr plazmatu
λ_D	Debyeova délka
j_0	elektrický potenciál
ε_0	permitivita vakua
k	Boltzmanova konstanta
T_e	teplota elektronů
n_0	hustota částic
e	elementární náboj
τ	střední doba mezi srážkami s neutrálními atomy
ω	frekvence typických oscilací plazmatu
v	vzájemná rychlost
U_V	napětí doutnavého výboje
E_2	energie atomu ve vyšším energetickém stavu
E_1	energie atomu v nižším energetickém stavu
h	Planckova konstanta
ν	frekvence vyzářeného nebo absorbovaného záření
ν', ν''	vibrační kvantové číslo horního, resp. dolního stavu
$\tilde{\nu}$	vlnčet
λ	vlnová délka
c	rychlost světla