

# 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 CHEMICKÝCH PROCESU V KLOUZAVÉM OBLOUKOVÉM  
VÝBOJI POMOCÍ OPTICKÉ EMISNÍ SPEKTROSKOPIE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

ŠTEFÁNIA MAĐAROVÁ

BRNO 2017



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

# STUDIUM CHEMICKÝCH PROCESŮ V KLOUZAVÉM OBLOUKOVÉM VÝBOJI POMOCÍ OPTICKÉ EMISNÍ SPEKTROSKOPIE

STUDY OF CHEMICAL PROCESSES IN THE GLIDING ARC DISCHARGE BY OPTICAL EMISSION  
SPECTROSCOPY

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Štefánia Maďarová

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.

BRNO 2017

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1173/2016  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Studentka: **Štefánia Maďarová**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: Spotřební chemie  
Vedoucí práce: **Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.**  
Akademický rok: 2016/17

### Název bakalářské práce:

Studium chemických procesů v klouzavém obloukovém výboji pomocí optické emisní spektroskopie

### Zadání bakalářské práce:

- Rešerše na téma využití optické emisní spektroskopie jako diagnostické metody plazmatu.
- Měření metodou optická emisní spektroskopie a vyhodnocení výsledků.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

---

Štefánia Maďarová  
student(ka)

---

Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.  
vedoucí práce

---

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

---

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Cieľom bakalárskej práce je štúdium chemických procesov prebiehajúcich dohasínajúcej plazme v kĺzavom oblúkovom a tlecom výboji. O dohasínajúcej plazme hovoríme vtedy, keď je zo systému odstránený vonkajší zdroj energie a začne v ňom dochádzať k relaxačným procesom. Experimenty v bakalárskej práci prebiehali za rôznych podmienok, pre rôzne tlaky a výkony vo výboji.

Teoretická časť práce stručne popisuje štúdium atmosféry Titanu. Popísane sú základné vlastnosti a kinetické procesy prebiehajúce v plazme, opisuje tlecí a oblúkový výboj. V experimentoch bol použitý čistý dusík a plynná zmes dusíka a metánu pri rovnakom prietokovom množstve a rôznych tlakoch. Pri analýze produktov chemických reakcií boli využité: optická emisná spektrometria (Optical Emission Spectroscopy - OES), plynová chromatografia v kombinácii s hmotnostným spektrometrom ako detektorom (Gas Chromatography-Mass Spectrometry - GC-MS). Výboj bol generovaný jednosmerným zdrojom napätia a meranie prebiehalo v prúdiacom režime. Celkový tlak plynu sa pohyboval v rozmedzí 1 000-4 000 Pa pri prietoku dusíku 400 mln/min a metánu 0.025 mln/min. prúd bol v rozmedzí 85-150 mA.

U všetkých experimentálnych podmienok pre tlecí výboj bol dobre viditeľný jav tzv. pink afterglow. Tento jav odpovedá maximálnej intenzite vyžarovania v dohasínajúcom výboji, prejavujúcim sa značným nárastom charakteristického ružového žiarenia. Optické emisné spektra dohasínajúceho výboja boli snímané v rozsahu vlnových dĺžok 540-640 nm. V nameraných spektrách boli identifikované tri spektrálne systémy dusíku (prvú a druhú pozitívny a prvú negatívni) tie majú maximálne hodnoty v dohasínaní v tzv. „pink-afterglow“. Tieto maxima klesali s rastúcim tlakom a posúvali sa k neskorším časom dohasínania.

## **KLÚČOVÉ SLOVA**

tlecí výboj, kĺzavý oblúkový výboj, optická emisná spektroskopia, plynová chromatografia - hmotnostná spektroskopia

## **ABSTRACT**

The aim of the bachelor thesis is to study the chemical processes of the glow discharge and the sliding arc under the post discharge conditions. The post discharge or afterglow plasma means that the external source of energy is removed from the system and the relaxation process can start. The experiments in bachelor work were performed under the different experimental conditions, for various pressures and gas mixtures.

The theoretical part briefly describes term plasma and kinetic processes occurring in plasma generated by electrical discharges. Also there is described the problem of Titan's atmosphere and possibility of mimic it by the gliding arc discharge. In the experiments, pure nitrogen and a gaseous mixture of nitrogen and methane were used at the same flow rate and different pressures. Optical Emission Spectroscopy (OES) and Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) were used to analyze chemical reaction products.

The glow discharge was generated by a DC voltage source and the measurement was in flow mode. The total gas pressure ranged from 1 000-4 000 Pa at a nitrogen flow rate of 400 ml / min and methane of 0.025 ml / min. The current was in the range of 85-150 mA. In all experimental conditions, a well-known phenomenon called "pink afterglow" was observed. This phenomenon corresponds to the maximum intensity of radiation in a stagnant discharge, exhibiting a significant increase in characteristic pink radiation. The optical emission spectra of the discharging discharge were scanned in the wavelength range 540-640 nm. Three spectral nitrogen systems (the first and the second positive and the first negative ones) have been identified in the measured spectra, they have maximum values in the so-called "Pink-afterglow". These maxims dropped with increasing pressure and shifted to a later decay time.

## **KEYWORDS**

glow discharge, gliding arc discharge, optical emission spectroscopy, Gas Chromatography-Mass Spectrometry

MAĐAROVÁ, Š. *Studium chemických procesů v klouzavém obloukovém výboji pomocí optické emisní spektroskopie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 40 s. Vedúci bakalárskej práce Mgr. Věra Mazánková, Ph.D..

## **PREHLÁSENIE**

Prehlasuje,, že som bakalársku prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citoval. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemické VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom iba so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

## **POĎAKOVANIE**

Na tomto mieste by som sa chcela predovšetkým poďakovať vedúcej svojej bakalárskej práce Mgr. Věře Mazánkové, Ph.D. za poskytnutie experimentálneho zázemia, ďalej za cenné rady, za poskytnutie odborných konzultácií v jej voľnom čase a za nekonečnú trpezlivosť. Veľké poďakovanie patrí i mojej rodine za poskytnuté zázemia, podporu a pochopenie v priebehu dĺžky celého štúdia.

## Obsah

1. ÚVOD.....	7
2. TEORETICKÁ ČASŤ.....	8
2.1 Tlecí výboj.....	8
2.2 Kĺzavý oblúkový výboj.....	10
2.3 Kinetické procesy v dohasínaníu .....	11
2.3.1 Kinetický model dusíku .....	11
2.3.2 Step-vise ionizácia .....	12
2.3.3 Disociácia.....	13
2.3.4 Rekombinácia .....	13
2.3.5 Časti dohasínania tlecieho výboja v čistom dusíku .....	13
2.4 Simulácie atmosféry Titanu elektrickými výboji vo zmesi N <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> .....	14
2.4.1 Titán atmosféra a povrch .....	14
2.4.2 Kinetické procesy prebiehajúce v N <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> plazme .....	17
2.5 Optická emisná spektroskopia .....	17
2.6 Plynová chromatografia – hmotnostná spektrometria (GC–MS) .....	18
3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ .....	20
3.1 Usporiadanie experimentálnej aparatury v konfigurácií kĺzavého výboja .....	20
3.2 Usporiadanie experimentálnej aparatury v konfigurácií tlecieho výboja .....	22
3.3 Optický spektrometer TRIAX 550 .....	26
3.4 Spracovanie nameraných výsledkov.....	27
4. VÝSLEDKY A DISKUSIE .....	30
4.1 Kĺzavý oblúkový výboj.....	30
4.2 Tlecí výboj.....	31
5. ZÁVER.....	36
6. LITERATÚRA .....	37
7. ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK.....	40

# 1. ÚVOD

Kĺzavý elektrický oblúkový výboj, tzv. Glid-Arc (ang. Gliding Arc – kĺzavý oblúk), je pri atmosférickom tlaku predstaviteľom neizotermickej plazmy tvorený slabou ionizovaným plynom. U tohto výboja sa za určitých, jasne definovaných podmienok mení plynné skupenstvo na plazma. Tento jednoduchý a finančne nenáročným spôsob generácie netermálnej plazmy sa používa k simuláciám atmosféry Titanu [1].

Atmosféra Titanu je tvorená prevažne dusíkom a tiež metánom. Metán je veľmi dôležitý k udržaniu silnej dusíkovej atmosféry Titanu. Metán je v priebehu chemických reakcií zničený a nezvratne premenený na ťažšie uhľovodíky.  $\text{CH}_4$  – generované uhľovodíky vytvárajú hmlu v stratosfére Titanu. Porozumenie cyklu metánu je teda kľúčové pre evolučnú históriu Titanu a jeho atmosféry. Je isté, ak fotochémiá vedie k strate metánu z atmosféry, konverzia na globálny oceán etánu je nepravdepodobná. Nabité častice z magnetosféry Saturnu, môžu akumulovať na kvapky v oblakoch troposféry, z ktorých prší uhľovodíkový dážď, ktorý na povrchu mesiaca vytvára rozsiahle jazerá a duny. Interakcie zmesi plynov v atmosfére Titanu s elektrónmi možno veľmi dobre modelovať v pozemských podmienkach pomocou výbojov v plynách, ktoré generujú plazmu [2].

Na generáciu plazmy ako ionizovaného plynu sa používa dusík. Neutrálny dusík vytvára hlavne stabilné molekuly  $\text{N}_2$ , ktoré sa môžu nachádzať až vo 102 rôznych elektrónových stavoch, pričom každý stav má rady vibračných a rotačných stavov. Môžeme teda usúdiť, že pokiaľ sa zrazia dve molekuly  $\text{N}_2$ , môže dôjsť k veľkému počtu reakcií a vytvorení následného kinetického modelu je veľmi zložitý [3].

Behom dohasínania môže byť mechanizmus kinetického procesu študovaný rôznymi metódami. Najznámejšia a zároveň hojne uplatňovaná metóda štúdia kinetických procesov je optická emisná spektroskopia. Tato metóda sa zameriava na zistenie atómov a molekúl, ktoré vyžarujú. Detegované sú predovšetkým dvojatómové molekuly. Viacatómové molekuly sú odhalené veľmi zriedka. Štúdium emisného spektra v dohasínaní budeme merať v prúdiacom režime [4].

Cieľom práce je popis a štúdium procesov prebiehajúcich v dohasínajúcej plazme, takže v dobe po odstránení vonkajšieho zdroja energie, kedy systém relaxuje do podmienok bežnej termodynamickej rovnováhy s okolím. V experimentoch bol použitý čistý dusík a plynná zmes dusíka a metánu pri rovnakom prietokovom množstve a rôznych tlakoch. Pri analýze produktov chemických reakcií boli využité: optická emisná spektrometrie (Optical Emission Spectroscopy - OES), plynová chromatografie v kombinácii s hmotnostným spektrometrom ako detektorom (Gas Chromatography-Mass Spectrometry - GC-MS).



## 2. TEORETICKÁ ČASŤ

Plazma je kvázi neutrálny plyn nabitých častíc, ktoré vykazujú kolektívne správanie, je často označovaná za štvrté skupenstvo. Plazmu definujeme ako vysoko ionizovaný plyn. Na zemi je prirodzený výskyt plazmy pomerne riedky. napr. formou blesku pri burkách, alebo v polárnej žiari. Vo vesmíru je však situácia iná. Plazma vo vesmíre je 99 % známej viditeľnej vesmírnej hmoty. Plazmu môžeme skutočne nazvať plazmou, ak splňuje tieto podmienky:

1. kvázi neutralita, kolektívne chovanie (plazma sa navonok javí ako neutrálna, sama obsahuje nielen neutrálne častice  $n^0$  ale zároveň i kladne  $n^+$  a záporné častice  $n^-$  ale ich počet je približne rovnaký)

2. Lineárny rozmer plazmy musí byť výrazne väčší než Debyeová dĺžka. Je to vzdialenosť od bodového náboja, kedy veľkosť elektrostatického náboja klesne na hodnotu  $e^{-1}$ -krat menšiu, než by poklesol tento potenciál bodového zdroja vo vákuu.

3. Celkový počet nabitých párov častíc v Debyeovej guli:

$$V = \frac{4}{3}\pi h^3 \quad (1)$$

kde  $h$  je Debyeova dĺžka, ktorá musí byť výrazne väčšia než 1.

4. Plazmová frekvencia musí byť väčšia než zrážková frekvencia (fluktuácia oblaku elektrónov je väčšia než nárazy elektrónov na molekuly) [5].

Generácia plazmy môže prebiehať dvoma spôsobmi: izotermický spôsob, kedy dochádza k ohrievaniu plynu až do doby, než je teplota všetkých častíc približne rovnaká. Druhý spôsob (neizotermický) je využitie elektrických výbojov. Elektrické pole je vytvorené medzi elektródami, pole dodá elektrónu dostatočnú energiu k jeho urýchleniu. Takto rýchly elektrón môže predať energiu časticiam plynu a tak vzniká aspoň čiastočne ionizovaný plyn (plazma).

### 2.1 Tlečí výboj

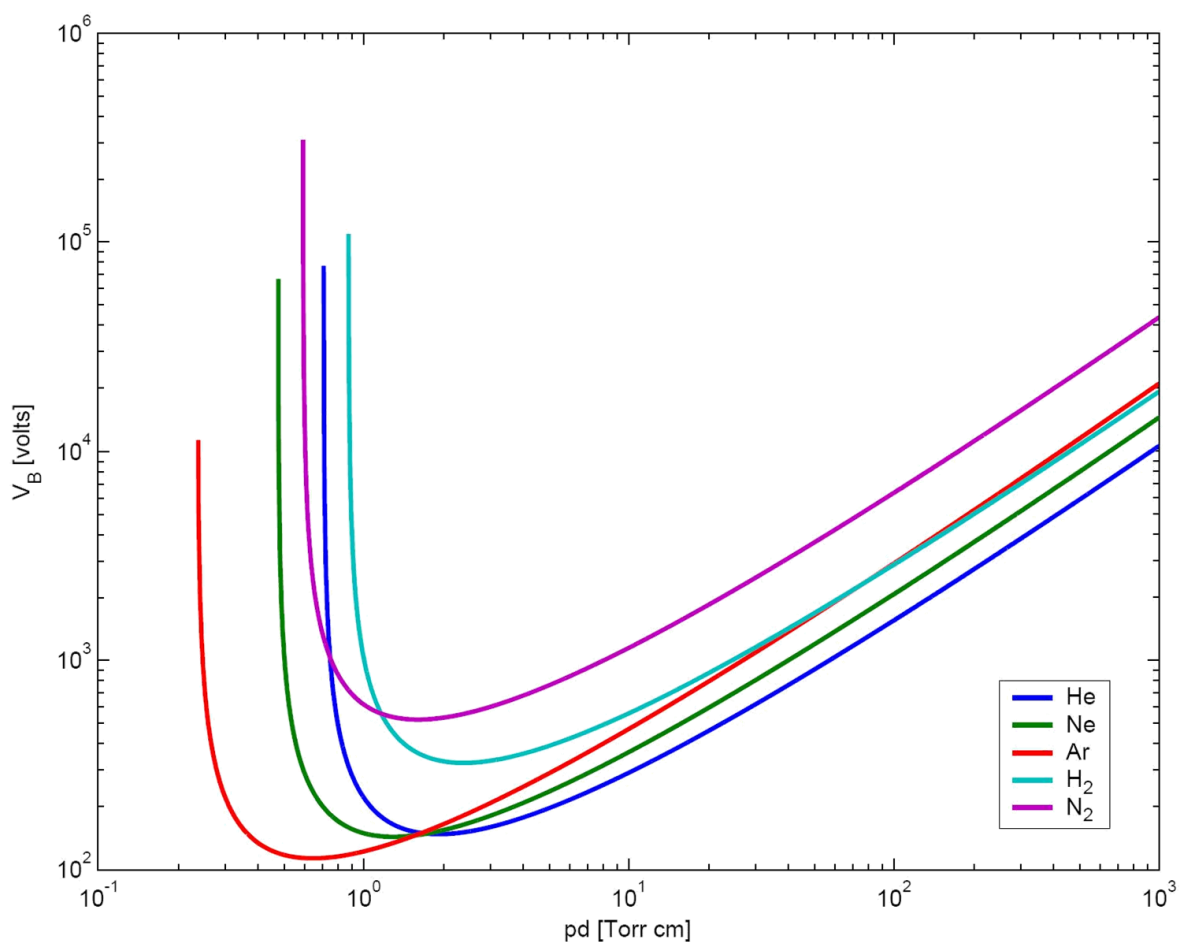
Tlečí výboj je druh elektrického výboja, ktorý horí pri tlakoch 1 až  $10^4$  Pa, nízkej hodnote prúdu do 200 mA a nízkej teplote 300 K. Pri atmosférickom tlaku ho možno udržať iba pri dostatočne malých prúdoch, aby sa elektródy veľmi nezahriali. V opačnom prípade by totiž prešiel do výboja oblúkového. Tlečí výboj horí v sklenených výbojkách, s vákuom tesne zatavenými prívodmi ku katóde a anóde, pri napätí niekoľko sto voltov a prúdoch desiatky mA.

V tomto type výboja sa dajú rozlíšiť dve oblasti a to oblasť katódového svetla a anódového stĺpca. Napätie vložené na elektródy je rozložené nerovnomerne. Väčší potenciálový spád sa nachádza v oblasti medzi katódou a katódovým svetlom, tým pádom ma elektrické pole väčšiu intenzitu než v anódovom stĺpci. Vzniknuté katióny v oblasti katódového svetla sú urýchľované a pri dopade na katódu môžu niektoré z nich spustiť sekundárnu emisiu elektrónov a následné elektrónové lavíny.

Aby došlo k zapáleniu tlecieho výboja, musíme vložiť napätie na elektródy o veľkosti tzv. „zápalného napätia  $U_z$ “, ktoré je dané Paschenovým zákonom. Paschenov zákon je možné zapísať pomocou rovnice:

$$U_z = f(pd) \quad (2)$$

Paschenov zákon nám teda hovorí, že zápalné napätie  $U_z$  je funkcia tlaku a vzdialenosti medzi elektródami. Toto možno vyjadriť i Paschenovou krivkou, ktorá je zobrazená na obr. 1.



Obr. 1: Paschenova krivka pre plyny He, Ne, Ar,  $H_2$  a  $N_2$ , závislosť zápalného napätia  $V_B$  na súčtu tlakov a vzdialenosti elektród [6].

## 2.2 Kĺzavý oblúkový výboj

Kĺzavý oblúkový výboj (Gliding Arc Discharge-GAD) pri atmosférickom tlaku je jednoduchým a finančne nenáročným spôsobom generovania netermálnej plazmy. Využitie má pre svoju vysokú energetickú účinnosť, špecifickú produktivitu a vysokú selektivitu reakcií [7, 8]. Ionizačné procesy indukované elektrickým poľom dávajú vysokú teplotu elektrónom ( $\geq 12000$  K) a vďaka tomu i vysokú koncentráciu excitovaných iónov. Počas vývoja plazmového vlákna dochádza k vzrastu teploty plynu až k 3000 K [7, 9, 10].

Pre túto relatívne nízku hodnotu teploty neutrálneho plynu je Glid Arc považovaný za cold discharge, chladný výboj. Pre vyššie zmienené vlastnosti sme v experimentálnej časti zvolili práve tento typ výboja.

Konštrukcia elektród u týchto systémov je tvorená párom, prípadne niekoľkými párami elektród v tvare oblúka divergujúca po prúde pracovného plynu. Po priložení pracovného napätia (až 5000 V) dochádza v mieste najmenej vzdialenosti medzi elektródami k prerazeniu a plazmový (prúdový) kanál je unášaný v smere prúdiaceho plynu, prípadne aj samovoľne termálne po hranách elektród. Výboj kĺže po elektródach, až dôjde k pretrhnutiu plazmového vlákna. Tým sa preruší elektrický obvod a následne sa zvýši napätie na elektródach. Potom sa výboj opätovne zapáli v najužšom mieste a cyklus sa opakuje. Rýchlosť prúdiaceho plynu pre efektívne výboj je v oblasti  $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  a viac.

Kĺzavý oblúkový výboj prechádza dynamickým vývojom, najprv oblastí rovnovážnej a potom nerovnovážnej plazmy. V tomto prípade hovoríme o prechodnom Glid Arcu. Až 80% celkovej energie je v plazme v nerovnováhe, preto možno Glid Arc považovať za nerovnovážny výboj pri atmosférickom tlaku [11]. Kĺzavý výboj môže byť z hľadiska svojho vývoja rozdelený do troch častí, ako je ukázané na Obr. 2.



Obr. 2: Fáza kĺzavého oblúkového výboja: A – oblasť elektrického prierezu, B – oblasť rovnovážnej plazmy, C – oblasť nerovnovážnej plazmy [12].

## 2.3 Kinetické procesy v dohasínaní

Plazma začne po vypnutí výboja prechádzať do stavu termodynamickéj rovnováhy. Tento prechod plazmy do termodynamickéj rovnováhy nazývame dohasínanie. V priebehu mikro sekúnd je plazma elektricky neutrálna, obsahuje veľký počet excitovaných molekúl a atómov plynov. Po ďalšej dobe, radovo milisekundy až minúty, dochádza ku zrážkam medzi ťažkými časticami, stav termodynamickéj rovnováhy po zrážke nastáva až po minútach, dokonca desiatkach minút. Rovnovážny stav závisí na tlaku.

Procesy môžeme rozdeliť do päť hlavných skupín z hľadiska reagujúcich častíc na:

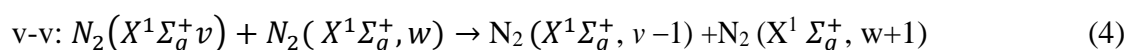
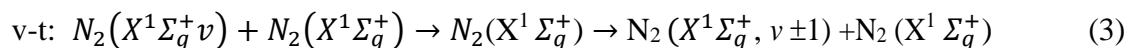
1. zrážky elektrónov s ťažkými časticami
2. vzájomné zrážky ťažkých častíc
3. zrážky ťažkých častíc so stenami reaktoru
4. vyžarovanie
5. difúzia

V aktívnom výboji sú významné zrážky elektrónov s ťažkými časticami a vyžarovanie za nízkeho tlaku. Naopak v dohasínaní plazmy sú typické vzájomné zrážky ťažkých častíc a zrážky ťažkých častíc so stenami reaktoru. Difúzia sa uplatňuje v aktívnej časti výboja a pri dohasínaní. Reakcie typické pre nami sledované dohasínanie plazmy sú rekombinácia, v-t procesy, v-v procesy, pooling reakcie, step wise ionizácia, disociácia a indukovaná emisía. Všetky uvedené reakcie závisia na faktoroch, ako je koncentrácia jednotlivých častíc, ich excitácia atď. Finálnym krokom deexcitácie je relaxácia, ktorá môže trvať až niekoľko hodín.

### 2.3.1 Kinetický model dusíku

Dusík vytvára veľké množstvo elektrónových stavov. Pretože je navyše homonukleárny, tak sú všetky vibračné hladiny základného elektrónového stavu metastabilné. Metastabilných je taktiež prvých osem hladín stavu  $N_2(A\ 3\Sigma_u^+)$ , ďalej sú metastabilné i excitované stavy ( $N_2(a\ 1\Sigma_u^-$ , a  $1\Pi_g$ ). Je vidieť, že samotné metastabilné stavy sú veľmi zložité, nepočítame do toho rôzne zrážkové procesy.

Ako v-v- a v-t označujeme procesy vibračno-vibračné a vibračno-translačné, dochádza u nich k prenosu energie medzi hladinami v základnom stave dusíka. Všeobecne môžeme tieto procesy zapísať nasledujúcimi rovnicami:



U v-t procesov dôjde ku zvýšeniu súčtu ich kinetickej energie pri vzájomnej zrážke na úkor ich vibračnej energie.

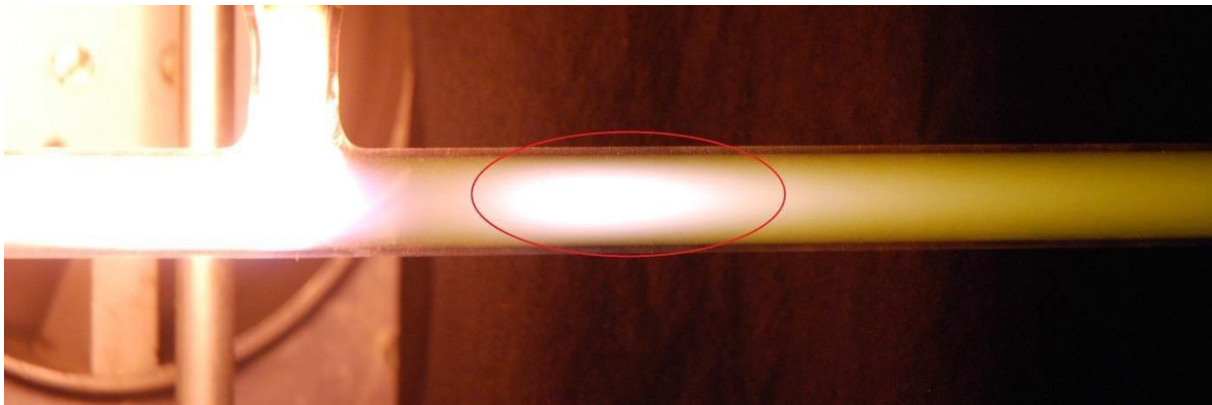
V drvivej väčšine prípadov sa jedná iba o zmenu jednej vibračnej hladiny, pretože pravdepodobnosť zmeny o viac vibračných hladín je z dôvodu nepriamej úmery veľkosť

kvánt vibračnej energie premenenej v translačnú energiu pri v-t prenose energie veľmi malá. Prechody o viac vibračných hladín sa uskutočňuje pri veľmi vysokých teplotách (tisíce Kelvinov), ktoré nie sú u dohasínania plazmy dosiahnuté. U v-v procesov opäť dochádza k zrážkam ťažkých častíc, nič menej prenos energie je uskutočnení z jednej častice na druhou.

Z pravidla sa jedná o prenos energie z častice s menšou excitáciou na časticu s vyššou excitačnou energiou. Takto častice zaplňujú svoje vysoko posadené vibračné hladiny, tzv. v-v up-pumping. Zmieneny mechanizmus je veľmi častý u dohasínania, preto sú populované častice nachádzajúce sa na vysokej excitovanej vibračnej hladine, ktoré sú predpokladom pre tzv. pooling reakciu. Rovnako ako u v-t procesov, tak i u v-v procesov sú pravdepodobnejšie zmeny o jednu vibračnú hladinu.

### 2.3.2 Step-vise ionizácia

Proces step-vise ionizácia je vlastne ionizácia častíc behom niekoľko po sebe idúcich reakcií [15]. Tieto procesy sú z pravidla iniciované v-v procesy - rovnice (4). U nasledujúcich procesov potom dochádza k prenosu energie navzájom medzi metastabilnými molekulami, ich vibračný stav i elektróny majú vysoký stupeň excitácie. Energie týchto stavov je dostatočná k ionizácií [16].  $N_2^*$  vyskytujúca sa v jednej z reakcií je elektrónovo excitovaná metastabilnou molekulou vyskytujúcou sa napr. vo stavoch  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ,  $N_2(a^1\Pi_g)$  či  $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ . Všetky tieto procesy vedú k sekundárnej ionizácií v priebehu dohasínania. Pre čistý dusík sa to prejaví ako tzv. jav pink-afterglow. Pink-afterglow je vlastne jedna z 3 zón dohasínania, tu dochádza k maximálnej intenzite vyžarovania. Toto vyžarovanie je pozorovateľné v podobe neružovkastého sfarbenia žiarenia, je zaznamenané na Obr. 3.



Obr. 3: Zaznamenaný jav pink afterglow.

### 2.3.3 Disociácia

Disociácia obecné znamená rozpad či štiepenie, v našom prípade je to rozklad elektrónovo excitovaných molekúl dusíka a to vďaka zrážkam elektrónov s molekulami v aktívnom výbojom. Elektróny počas dohasínania majú len veľmi malú energiu, a preto tento typ disociácie nemusíme uvažovať. U dohasínania prebieha disociácia dvoma spôsobmi. Prvým spôsobom je disociácia, ktorá je dôsledkom zrážok ťažkých častíc. Druhým spôsobom je tzv. disociatívna rekombinácia.

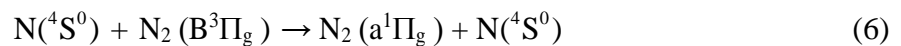
### 2.3.4 Rekombinácia

Rekombinácia je proces, kedy dochádza k spojeniu opačne nabitých častíc za vzniku elektricky neutrálnych častíc. Tento proces je skúmaný od 50. rokov minulého storočia [17]. Dopodrobna boli tieto procesy objasnené až na konci 80. rokov [18]. Mechanizmus možno zapísať pomocou nasledujúcej rovnice:



kde  $V$   $dW$  označujeme plytké Van der Waalsovo minimum dotyčného stavu. Pri laboratórnej teplote 300 K sú najčastejšie vibračné relaxácie.

Hladiny samozrejme môžu byť obsadzované i iným mechanizmom napr. rovnicou [19]:



$$k = 3,3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} [20]$$

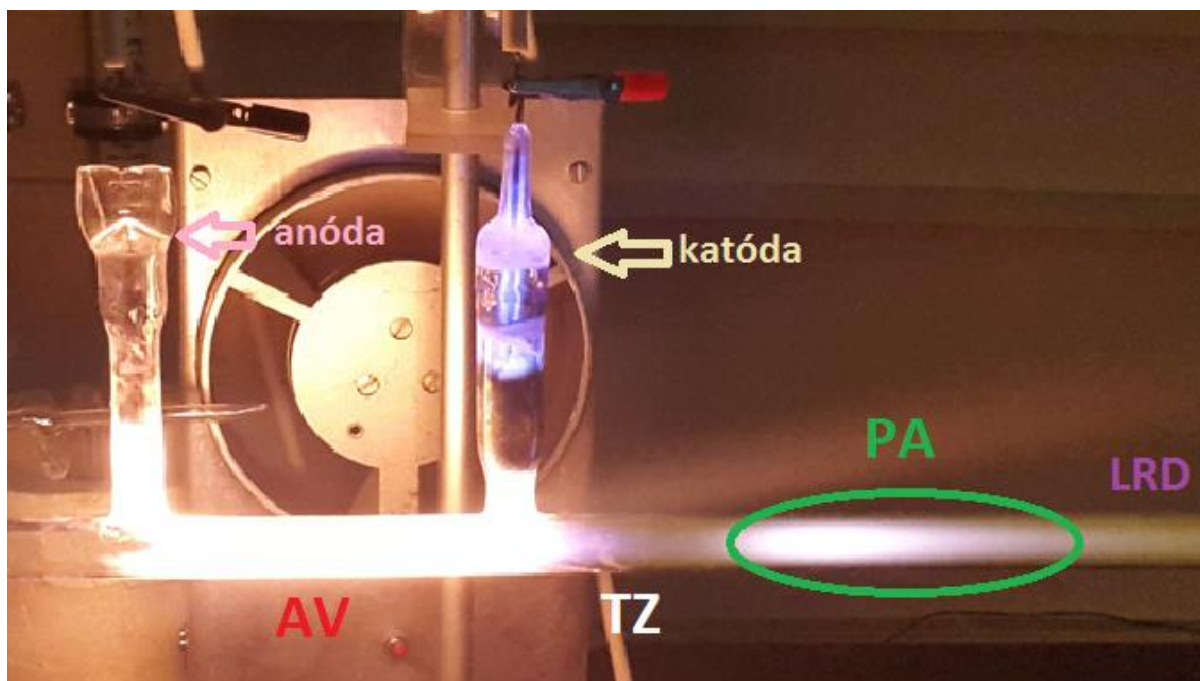
Všeobecný vzťah pre rýchlostný koeficient pre rekombináciu je [21]:

$$k = 8,3 \cdot 10^{-34} \cdot e^{\frac{500}{T}} \quad (7)$$

Tu môžeme vidieť, že rýchlostný koeficient je závislý na teplote. Rekombinácia samozrejme nemusí prebiehať iba podľa týchto mechanizmov, ale rekombinovať môžu napr. i atomárne základné stavy s atómom v excitovanom stave  $N(^2D^0)$ .

### 2.3.5 Časti dohasínania tlecieho výboja v čistom dusíku

Na Obr. 4 je dohasínanie dusíkového plazmu v režime prúdiacom zľava doprava, sú viditeľné tri farebné časti plazmy – tmná časť, potom prevažne ružová a žltá oblasť. Tmná časť sa v literatúre označuje ako „tmná zóna“ (anglicky „Dark Zone“, skratka DZ), ružová ako ružové dohasínanie“ (v angličtine „pink-afterglow“, skratka PA), a žlté oblasti sú v literatúre označené „Lewisovo-Rayleighovo dohasínanie“ (skratka LRA z anglického „Lewis-Rayleigh Afterglow“ [22]). Najintenzívnejšia oblasť je PA.



Obr. 4: Dohasínanie plazmy v čistom dusíku, kedy plazma prúdi zľava doprava, pričom je možno vidieť: aktívny výboj (AV), tmná zóna (TZ), pink afterglow (PA) a Lewisovo-Rayleighovo dohasínanie (LRD).

## 2.4 Simulácie atmosféry Titanu elektrickými výboji vo zmesi $N_2-CH_4$

Simulácie atmosféry sa začali vykonávať nielen experimentálne v laboratóriách, ale tiež pomocou modelových výpočtov. K navodeniu obdobných podmienok ako na Titanu sa využíva elektrické výboje, ktoré simulujú blesky objavujúce sa v nižších vrstvách jeho atmosféry. V laboratórnych experimentoch môžu byť použité rôzne typy výboja, ako sú tlecí, rádiový, mikrovlnný výboj, korónový a dielektrický bariérový výboj. Analytickými metódami sú potom študované ako chemické procesy vo výbojoch, ako aj konverzia neutrálneho plynu na zložitejšie látky. [5-9].

### 2.4.1 Titán atmosféra a povrch

Titan je mesiac Saturnu, ktorý bol objavený roku 1655 Christiaanem Huygensom. Na Titan bola roku 2004 vyslaná sonda Cassini, ktorá je na obr. 5. Tato sonda obsahuje modul Huygens [25], ktorý umožnil zmerať fyzikálne vlastnosti atmosféry. Je schopný zmerať tlak, teplotu a hustotu v závislosti na výške či rýchlosti vetru. Tato sonda ďalej obsahovala GC-MS, ktorá nám získala dáta o zložení atmosféry [26].

Atmosféra Titanu je zložená z molekulárneho dusíka (90-98 %) a metánu (2-8 %) [27]. Obsahuje organické látky (etán, butadién, propán, etín, propán) [6, 8], dusíkaté zlúčeniny (kyanoacetylen, kyanovodík a dikyán) [28] a stopové množstvá kyslíku a vody. Tlak atmosféry na povrchu je 150 kPa a teplota okolo  $-180$  °C. Bolo dokázané, že koncentrácia metánu závisí na výške od povrchu. Pri laboratórnych simuláciách, ktoré sa snažili napodobniť procesy prebiehajúce v atmosfére bolo detekovaných mnoho látok, ktoré sa práve

na Titane vyskytujú, ale aj zlúčeniny, ktoré na Titane nie sú respektíve neboli zatiaľ detekované. Zoznam zlúčenín sa nachádza v Tab. 1.

**Tab. 1 :** Zlúčeniny, ktoré boli detekované v atmosfére titanu nebo v laboratóriách [33].

zlúčenina	Detekcia v atmosfére Titanu	Detekcia pri experimentoch v laboratóriách
zlúčeniny		
kyanovodík	✓	✓
amoniak	✓	✓
ethandinitril	✓	✓
isokyanomethan	✓	-
acetonitril	✓	✓
prop-2-ynitril	✓	✓
prop-2-ennitril	✓	✓
propannitril	✓	✓
2-methylpropannitril	-	✓
butannitril	-	✓
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N izomér	-	✓
uhl'ovodíky		
acetylén	✓	✓
etylén	✓	✓
etán	✓	✓
allen	-	✓
propyn	✓	✓
propen	✓	✓
propan	✓	✓
vinylacetylen	-	✓
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> izomer	✓	✓
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> izomer	✓	✓
butan	✓	✓
izobutan	✓	✓
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> izomer	✓	✓
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> izomer	✓	✓
pentan	✓	✓
aromáty		
benzen	✓	✓

Atmosféra Titanu ma oranžovo hnedú farbu. Toto sfarbenie spôsobuje nepriepustná aerosólová „hmla, oblak“ akýsi smog, ktorý je v atmosfére obsiahnutý vo veľkom množstve a celom povrchu mesiaca. Oblak na povrchu Titanu tvoria prevažne uhl'ovodíky, ktoré absorbujú ultrafialové žiarenie, a potom absorbovanú energiu vyžarujú v horných vrstvách atmosféry v infračervenej oblasti. Zloženie tejto zmesi získali až dáta z merania sondy Kasína. Marením bolo detegovaných niekoľko zlúčenín patriacich do skupiny poly cyklických



aromatických uhl'ovodíkov ďalej označovaných ako tholiny. Chemické zloženie a štruktúra týchto zlúčenín zostáva nejasná rovnako ako pomerové zastúpenie C, N, H atómov v ich štruktúre [29].

V ionosfére dochádza pomocou UV žiarenia zo Slnka a energetických častíc zo Saturnovej magnetosféry ku štiepeniu molekúl dusíka a metánu na ióny a radikáli. Vzniknuté reaktívne radikáli spustia sériu chemických reakcií, pri ktorých sa viažu organické molekuly a ióny do väčších a väčších uhl'ovodíkov. Veľa z nich bolo práve detegovaných v atmosfére Titanu. Niektoré uhl'ovodíky obsahovali tiež atómy dusíku. Podarilo sa vytvoriť modely, ktoré nám objasňujú, ako z jednoduchých molekúl vznikajú omnoho väčšie častice. Tie klesajú hlbšie do atmosféry, zhlukujú sa do väčších celkov a z tých sa vytvárajú aerosóly, ktoré sú súčasťou „smogu“ v spodných vrstvách atmosféry Titanu a tvoria tholiny. Častice aerosólu do seba narážajú, koagulujú a nakoniec sa z nich stane „dážď“ rôznych uhl'ovodíkov, ktoré na Titane plnia jazerá a tvoria kanály [30]. Ten istý proces prebieha na Zemi s kolobehom vody. Titan nemá žiadne magnetické pole a na svojej obežnej dráhe sa niekedy dostane mimo Saturnovú magnetosféru, takže je jeho atmosféra vystavená priamym účinkom slnečného vetru. V ňom sa niektoré molekuly hornej vrstvy atmosféry ionizujú a sú odnášané preč. Boli objavené záporné ióny, s hmotnosťou 10 000-krát väčšou než je hmotnosť vodíka. Predpokladá sa, že tie padajú nižšie a vytvárajú oranžový závoj zahalujúci povrch Titanu [31].



Obr. 5: Sonda Cassini s pristávacím modulom Huygens (umiestený vpravo na bočnej strane) [32].

### 2.4.2 Kinetické procesy prebiehajúce v N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> plazme

V plynnej zmesi N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, ktorá je najčastejšie v experimentoch využitá, hrajú hlavnú rolu nasledujúce typy chemických reakcií:

- reakcie indukované elektrónom
- reakcie ión-molekula
- reakcie s neutrálom, radikálom a metastabilnou molekulou

Pri elektrickom výboji prebiehajúcom v zmesi N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> dochádza k disociácii molekúl za vzniku radikálov metánu (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH), a atómov C, H, N. Tieto látky sú potom prekursori pre tvorbu ďalších látok v reťazci chemických reakcií.

Existujú však i ďalšie chemické reakcie rozkladu metánu. Môžu závisieť na špecifických experimentálnych podmienkach a môžu prebiehať napríklad týmito mechanizmami:

- nárazom elektrónu
- reakcie s excitovanou molekulou dusíku
- reakcie s excitovaným atómom dusíku

V plazme majú značný vplyv reakcie iniciované excitáciou molekulou dusíka. Disociácie metánu pri zrážkach s excitovanými stavmi ako atomárneho tak i molekulárneho dusíku je približne 10<sup>5</sup>-krát väčšia než priama disociácia indukovaná elektrónmi [23]. Dominantnými látkami, ktoré týmito reakciami vznikajú, sú C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub> a HCN. Ich pomer je závislý na excitačných podmienkach dohasínajúceho dusíkového výboja. Hodnoty použité v ďalších výpočtoch v štúdiu Legrand et al. [24] boli približne 22 % C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 18 % C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 14 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 4 % C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, menej než 0,5 % C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> a okolo 40 % HCN a ďalšie zlúčeniny obsahujúce dusík.

## 2.5 Optická emisná spektroskopia

Optické metódy môžeme rozdeliť na nespektrálne a spektrálne. U nespektrálnych metód nedochádza pri interakcii žiarenia-analyt k výmene energie, ale dochádza iba k zmene vlastností žiarenia, ako je otáčanie roviny polarizovaného svetla či rozptyl žiarenia u spektrálnych metód dochádza k výmene energie pri interakcii žiarenia-analyt a môže dôjsť buď k emisii žiarenia, v tom prípade hovoríme o optickej emisnej spektroskopii alebo dôjde k absorpcii žiarenia a v tom prípade hovoríme o optickej absorpčnej spektroskopii

Medzi hlavné optické metódy patrí metóda optická emisná spektroskopia. Môžeme ju využiť k diagnostike plazmy. Optická emisná spektrometria (Optical Emission Spectroscopy - OES) je fyzikálna analytická metóda, ktorá slúži na kvalitatívne a kvantitatívne určenie zloženia analyzovanej vzorky zo žiarenia vzorky, ktoré vysielajú atómy a ióny skúmanej vzorky. Aby vzorka vysielala žiarenie, atómy prvku sa musia previesť do excitovaného stavu dodaním tepelnej energie v plameni, v elektrickom oblúku alebo elektrickej iskre a iných tepelných zdrojoch.

Žiarenie, ktoré je vysielané excitovanými atómami v plynnom a plazmovom stave, je polychromatické a nespojité. Skladá sa z rôznych, presne vymedzených vlnových dĺžok alebo frekvencií, ktoré daný prvok charakterizujú a nazývajú sa spektrum prvku. Kvalitatívne zloženie prvku je určené prítomnosťou charakteristických frekvencií (vlnových dĺžok), ktoré sa nachádzajú v získanom spektre analyzovanej vzorky; kvantitatívne zloženie pomerným rozdelením intenzity žiarenia na tieto frekvencie.

Príkladom jej použitia je určovanie vibračných a rotačných teplôt na základe zmeranej intenzity emitovaného žiarenia. Základná rovnica optickej emisnej spektroskopie je vzťah medzi intenzitou emitovaného žiarenia a koncentrácií častíc v excitovanom stave. U molekúl existuje okrem elektronových kvantových stavov tiež stavy vibračné a rotačné, ktoré môžu byť excitované. S obsadením excitovaných hladín je (za určitých predpokladov) ako parameter spájaná vibračná resp. rotačná teplota. Rotačná teplota má navyše veľký význam preto, že sa jej hodnotou aproximuje hodnota teploty neutrálnych častíc, ktorá má zásadný vplyv na procesy prebiehajúce v plazme. Optické metódy obecné patria k hlavným diagnostickým metódam pre výboje. Ich prednosť je to, že takmer neovplyvňujú skúmané plazma a ich použitím možno získať množstvo parametrov výboja [34].

## 2.6 Plynová chromatografia – hmotnostná spektrometria (GC–MS)

Táto fyzikálno-chemická metóda slúži k určovaniu hmotností atómov, molekúl a ich častí po prevedení na kladné alebo záporné ióny. Našla široké uplatnenie v riešení analytických problémov v organickej chémii, biochémií, pri analýze anorganických materiálov a povrchov tuhých látok. Technika GC–MS (Gas Chromatography – Mass Spectrometry) zároveň umožňuje analýzu organokovových a anorganických zmesí, ktoré spĺňajú podmienku, že budú prechádzať chromatografickou kolónou ako pary. Výhody oboch metód sa využívajú v ich kombinácii. Ako nosný plyn sa musí používať veľmi čisté hélium – čistota 99,999% a tým sa zabráni vplyvu mobilnej fázy na ionizačný prúd pri detekcii látok vystupujúcich z chromatografu.

GC-MS analýza umožňuje identifikovať neznámu látku na základe retenčných časov a hmotnostných spektier. K tomuto účelu slúži aj monitorovanie dvoch iónov, ktoré sú pre danú látku charakteristické a v niektorých prípadoch aj monitorovanie molekulového iónu, ktorý je taktiež cenný pre zhodnotenie typu a množstva prítomného metabolitu. Spektrá analyzovanej látky sa porovnávajú s databázou knižníc spektier. Táto chromatografická technika sa veľmi často využíva v analytickej chémii vďaka svojej citlivosti, či širokému rozsahu použiteľnosti. Kombinácia GC-MS v dnešnej dobe patrí k najprogressívnejším analytickým technikám, ktoré slúžia k identifikácii množstva neznámych zložiek zmesi [35,36].

Bežný hmotnostný spektrometer pozostáva z nasledujúcich častí: vstup, iónový zdroj, separátor, detektor so zosilňovačom a záznamových zariadením, vákuový systém. Vstup je miesto, kam sa zavádza vzorka. Bežný je vstup cez zásobník (objem 1 – 2 l), kde sa nastreknutá vzorka vyparí za tlaku niekoľko Pa. Malým otvorom sa potom napúšťa do iónového zdroja. Pre málo prchavé látky je ďalšou možnosťou tzv. priamy vstup, kedy sa vzorka nadáva priamo do iónového zdroja. Pre spojenie GC–MS slúži chromatografický

vstup - interface. Iónový zdroj slúži k prevedeniu analyzovanej látky do ionizovaného stavu. V tomto priestore dochádza k väčšine fragmentačných reakcií, ktoré vedú k deštrukcii chemických väzieb vzniknutého iónu. Pre spojenie GC-MS sú bežné dva spôsoby ionizácie vzorky: ionizácia nárazom elektrónov a chemická ionizácia. Hmotnostný analyzátor slúži ako disperzný prvok, ktorý umožňuje v priestore alebo čase separovať zmes iónov o rôznych hmotnostiach produkovaných v iónovom zdroji. Ióny sú delené podľa pomeru  $m/z$ , kde  $m$  je hmotnosť iónu a  $z$  je počet elementárnych nábojov, ktoré nesie ión. Pre spojenie GC-MS sa najčastejšie používajú tri typy separátorov: sektorový – delí ióny v magnetickom poli, kvadrupólový separátor a iónová past – využívajú vysokofrekvenčné pole. Detektor poskytuje analógový signál úmerný počtu dopadajúcich iónov. Signál je po digitalizácii prevedení do počítača a vhodným programovým vybavením spracovaný do formy hmotnostného spektra. Počítač zaisťuje okrem zberu dát a ich spracovanie aj ďalšie riadiace a kontrolné funkcie súvisiace s chodom prístroja a optimalizáciou prevádzkových parametrov. Vákuový systém je nevyhnutnou súčasťou hmotnostného spektrometra, ktorý zabezpečuje udržať dostatočne nízky tlak. Pri spojení GC-MS je nevyhnutné, aby mal vákuový systém aj potrebný výkon. V súčasnosti sa v spojení plynového chromatografu s hmotnostným spektrometrom používajú kapilárne kolóny. Náplňové kolóny, ktoré dosahujú podstatne vyššie prietoky mobilnej fázy, ale menšiu účinnosť sa nepoužívajú [37,38,39].

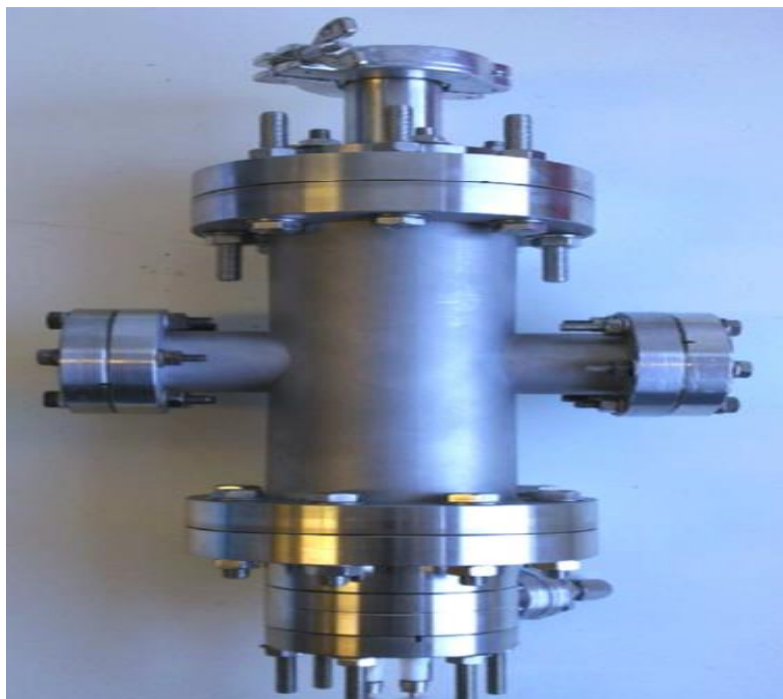
### 3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Boli naplánované 2 sady experimentov. Prvá sada experimentov bola vykonaná v elektródovom usporiadaní pre kĺzavý oblúkový výboj. K diagnostike plazmy bola využitá in situ GC-MS ako analytická metóda pre identifikáciu zloženia plyných látok produktov výboja.

Druhá sada experimentov bola vykonaná v elektródovom usporiadaní pre tlecí výboj a diagnostickou metódou bola optická emisná spektroskopia. Všetky experimentálne výsledky boli získané spektroskopickým meraním. Využitá bola optická emisná spektroskopia dohasínajúcej plazmy v prúdiacom režime. Ak by sme zvolili režim statický, čo znamená periodicky zapáľovať a zhasť výboj, bolo by obťažné presne sfázovať dohasínanie s detektorom spektrometru a tým by nebola možná presná diagnostika jednotlivých fáz dohasínania. Pri prúdiacom režime sme schopný dosiahnuť časové rozlíšenie dohasínania v rádoch ms, čo je dostatočné pre konečné vyhodnotenie z hľadiska kinetických procesov. Emisné spektra dohasínajúcej plazmy boli merané pro čistý dusík v aktívnom výboji a v zmesi metánu a dusíka v aktívnom výboji.

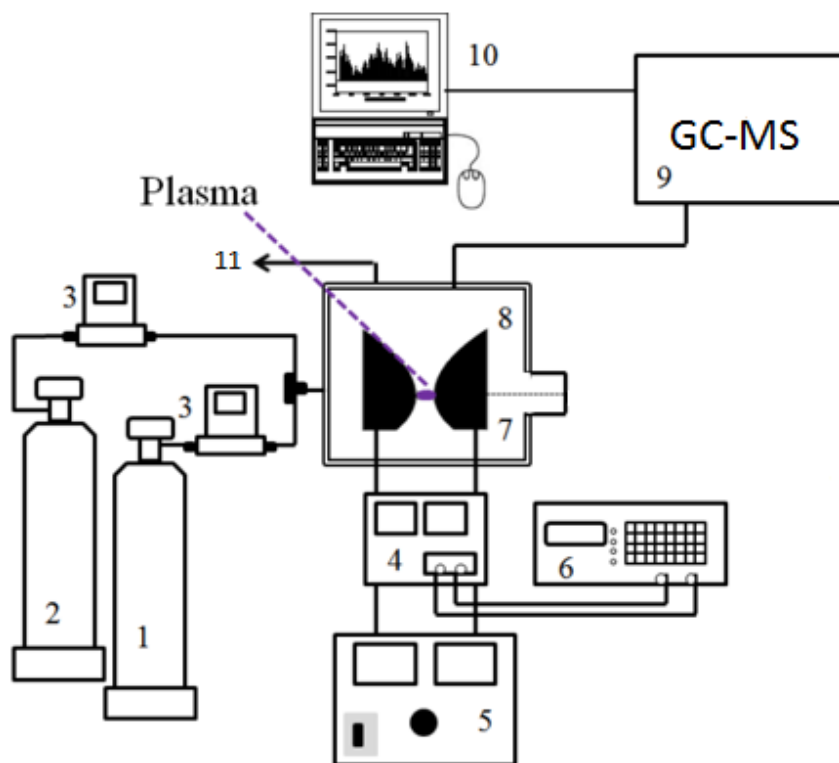
#### 3.1 Usporiadanie experimentálnej aparatúry v konfigurácii kĺzavého výboja

Pre prvý typ experimentu bol skonštruovaný špeciálny nerezový vysoko vakuový reaktor znázornený na Obr. 6, ktorý umožňuje prácu v bez kyslíkovej atmosfére. Reaktor je zostrojený tak, že je možné meniť elektródový systém vo vnútri reaktoru, a tiež použiť rôzne analytické metódy. Reaktor je multifunkčný, využitie má pre viac typov elektrických výbojov, ako napríklad dielektrický bariérový výboj, korónový výboj alebo kĺzavý oblúkový výboj, záleží na tvare a rozmiestnení elektród v reaktore.



Obr. 6: Špeciálny nerezový vysoko vakuový reaktor.

Schéma aparatury použitej v 1. experimente je znázornená na Obr. 7. K diagnostike plazmy bola využitá in situ GC-MS ako analytická metóda pre identifikáciu zloženia plyných látok produktov výboja.



Obr. 7: Schéma aparatury : 1 - zásobná fľaša dusíku, 2 - zásobná fľaša metánu, 3 – MKS regulátory hmotnostných prietokov, 4 - VN jednosmerný zdroj napätia, 5 – regulátor striedavého napätia, 6 - digitálny osciloskop, 7 - elektródový systém Glid Arc, 8 - vlastný reaktor, 9 – GC-MS hmotnostný spektrometer, 10 - počítač, 11 – výfuk.

Na simuláciu atmosféry Titanu sa používa zmes dusíka s metánom s rôznou koncentráciou metánu. V Tab. 2 sú uvedené presné zloženia plynnej zmesi, ktoré boli naplánované na meranie. Ako môžeme vidieť z Obr. 7, plyny prúdia do reaktora dvoma vetvami. Prvou vetvou prúdi čistý dusík (čistota 99,999 %) a druhou vetvou metán (čistota 99,995%). Množstvo vstupujúceho metánu a dusíku bolo menené pomocou regulátora hmotnostného prietoku (MKS mass flow controller), ktorým bolo presne kontrolované zloženie plynnej zmesi.

Všetky experimenty mali prebiehať pri laboratórnej teplote a v bez kyslíkovej atmosfére, preto bolo treba pred zahájením každého merania celý nerezový reaktor vyčerpať pomocou rotačnej olejovej vývevy približne 20 minút. Pred čerpaním bol reaktor dobre utesnený a po vyčerpaní bol ešte prevedený test tesnosti, kde sa viac než hodinu po odstavení vývevy monitoroval tlak v reaktore pomocou tlakomeru. Ak tlak v reaktore počas tejto doby nevzrástol,

reaktor bol považovaný za utesnený a mohlo sa pristúpiť k jeho zaplneniu experimentálnou plynnou zmesou.

Systém tvorí plynový chromatograf GC 8060 (Fisons Instruments) s kolónou typu Polar plot Q-HT + 2PT (25 m x 0,32 mm x 10 µm). Nosný plyn je hélium 6.0, prietok nosného plynu, teplota desorpcie, vstupný tlak do kolóny je 55 kPa. Počiatočná teplota kolóny bola 35°C. Teplotný program na kolónu je: 3,3 minúty pri 50°C, lineárny nárast 15°C za minútu do 250°C, 3 minúty pri tejto teplote. Vzorka bola nastrekovaná bezdielovo, dávkovaný objem bol 1 µl.

**Tab. 2 :** Naplánované zloženie študovaných plynných zmesí.

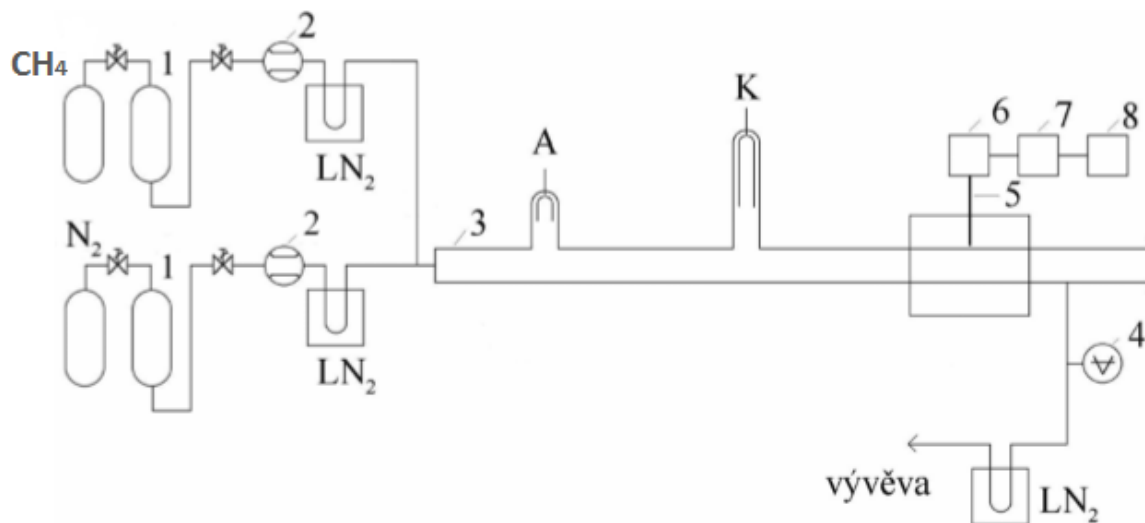
Zmes	CH <sub>4</sub> (%)	N <sub>2</sub> (%)
1	1,0	99,0
2	2,0	98,0
3	3,0	97,0
4	4,0	96,0
5	5,0	95,0

### 3.2 Usporiadanie experimentálnej aparatury v konfigurácii tlecieho výboja

Na Obr. 8 je znázornená celkové schéma aparatury a na Obr. 9 je zachytená reálna podoba aparatury. Pre potrebu diagnostiky plazmy bol použitý spektrometer Jobin Yvon Triax 550. Meranie prebiehalo v trubici z kremenného skla typu QUARTZ. Trubice mala nasledujúce rozmery: dĺžka l: l = 970 mm; vnútorný premiér d: d = 13 mm.

Trubicu z kremenného skla bolo potrebné najprv prečistiť. Tú som hodinu premývala v 23% roztoku hydroxidu sodného, nasledovalo preplachovanie etanolom, deionizovanou vodou a opäť etanolom a deionizovanou vodou. V závere som ju dôkladne vysušila suchým vzduchom. Trubicu som pripojila k aparatúre a poriadne utesnila. Všetky experimenty prebiehali za laboratórnej teploty a v bez kyslíkovej atmosfére, preto bolo treba pred zahájením každého merania celý systém odčerpať pomocou rotačnej olejovej vývevy po dobu 20 minút. Po overení tesnosti aparatury som nechala bežať výboj 5 hodín, aby sa zvýšila presnosť merania.





Obr. 8: Schéma aparatury: 1. katalyzátor BASF R-3-11 alebo Oxiclear, 2. regulátory hmotnostného prietoku, 3. výbojová trubica zo skla PYREX alebo QUARTZ, 4. Piraniho mierka a kapacitný merač tlaku, 5. optický kábel, 6. monochromátor, 7. CCD detektor, 8. PC, 9. výstup syntetického vzduchu, 10. nástavec pre chladenie okolia bodu spektrálneho merania.



Obr. 9: Fotografia aparatury – laboratórium plazmochémie na FCH VUT.



V trubici boli molybdénové elektródy umiestené v bočných ramenách výbojovej trubice. Ich vzájomná vzdialenosť bola 140 mm od stredu elektród. Na anódu bolo privádzané jednosmerné vysoké napätie 1 189 V, prúd bol udržiavaný na hodnote 100 mA, katóda bola uzemnená. Umiestenie v bočných ramenách je z dôvodu obmedzenia odprašovania materiálu elektród do výboja a potlačenia svetelnej emisie z oblasti elektród do dohasínania. Dĺžka časti trubice pre štúdium dohasínajúcej plazmy bola 600 mm. Meranie prebiehalo pri laboratórnej teplote.

Na konci výbojovej trubice bol kapacitní merač tlaku a Piraniho mierka, špecifikácie viz. Tab. 3. Priestor vo výbojovej trubici bol vyčerpaný rotačnou olejovou vývevou na tlak cca 10 Pa. Po 20 minútach bol nastavený prietok čistého dusíku. Experiment sme realizovali pri dvoch prietokoch čistého dusíka 0,8 l/min a 0,4 l/min. Pri obmedzení difúzie nečistôt pri odstavení aparatury bola výveva uzatváraná guľovým ventilom a aparatura bola zaplnená čistým dusíkom na tlak blízky tlaku atmosférickému. Prietok plynov do výbojovej trubice bol udržiavaný regulátormi hmotnostného prietoku (MFC).

**Tab. 3:** Špecifikácie použitých experimentálnych zariadení

<b>Druh zariadenia</b>	<b>Výrobca</b>	<b>Typ</b>
zdroj napätia	vyrobené v laboratóriu FCH VUT v spolupráci s ÚFP AV ČR Praha	
regulátor hmotnostného prietoku (obr. 8 – 2)	Bronkhorst	HI-TEC 201C-FAC-22-V, rozsah 2000 sml/min.
regulátor hmotnostného prietoku (obr. 8 – 2)	Bronkhorst	HI-TEC 201C-FAC-22-V, rozsah 7,5 sml/min.
regulátor hmotnostného prietoku (obr. 8 – 2)	ONE Omega Drive	FMA – A 2407, rozsah 2 sml/min.
tlakomery	Leybold Lavac	CRT 90 Pirani, VPR1
spektrometer	Jobin Yvon	TRIAx 550
detektor	Hamamatsu	CCD detektor chladienie LN2 1024x256 pixel
výveva	Lavac	Rotační olejová výveva RV05
katalyzátor	LABCLEAR	DGP-125-R2 Oxiclear

Zo schémy na Obr. 8 je vidieť, že plyny prúdia do výbojovej trubice dvoma vetvami. Prvou vetvou prúdi čistý dusík. Z tlakovej fľaše prechádza katalyzátorom naplneným meďou, aby boli odstránené stopy kyslíku. Pokračuje cez vymrazovačku chladenou kvapalným dusíkom. Vo vymrazovači dochádza k odstráneniu stop oxidu uhličitého, vodných par a ďalších prímiesí s teplotou varu nad 77 K. Takto prečistený dusík je cez regulátor hmotnostného prietoku privádzaný na vstup do výbojovej trubice. V druhej vetve prúdi z tlakovej fľaše metán a k nemu je pridávaný dusík. Oba plyny i výslednú zmes je možné regulovať regulátormi hmotnostného prietoku, hodnoty hmotnostných prietokov použité pri experimente sú uvedené v Tab. 5. Čistoty plynov sú uvedené v Tab. 4. Boli vykonané 4 sady merania pre rôzne celkové tlaky vo výbojovej trubici pri konštantnom výkone dodávok do aktívneho výboja. Podmienky merania sú uvedené v Tab. 6.

**Tab. 4:** Špecifikácia použitých plynov

použitý plyn	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
čistota (%)	99,9999	99,995

**Tab. 5:** Prietoky spoločné pre meranie

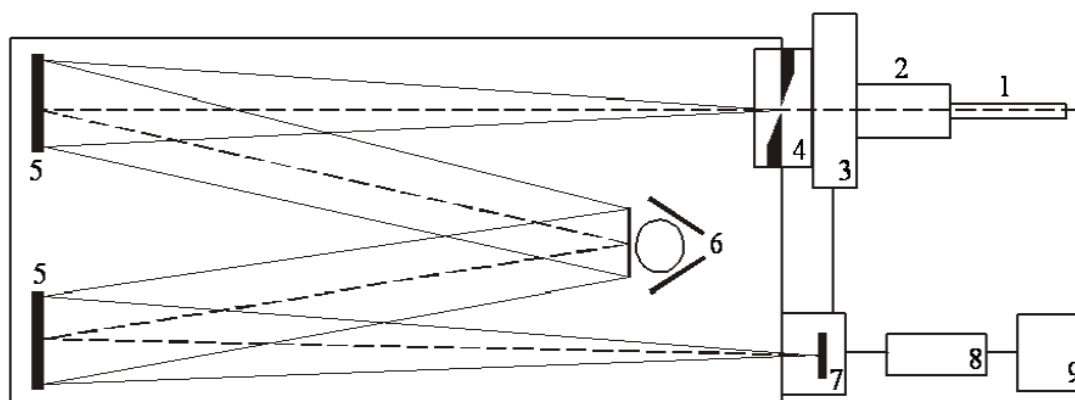
prietok N <sub>2</sub> (mln/min)	prietok CH <sub>4</sub> (mln/min)
400	0,025
800	-----

**Tab. 6:** Podmienky pre konkrétne meranie

$p$ (Pa)	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	$U$ (V)	$I$ (mA)
1000	✓		1109	100
2000	✓		1268	100
3000	✓		142	85
4000	✓		1585	100
1000		✓	1109	150
2000		✓	1173	150

### 3.3 Optický spektrometer TRIAX 550

Pre experimentálne merania bol použitý spektrometer Jobin Yvon Triax 550, obecné vzaté akékoľvek spektrometre pre diagnostiku plazmy musia mať veľmi dobré rozlišovacie schopnosti. Podrobné schéma možno nájsť na Obr. 10.



Obr. 10: Optický emisný spektrometer [42]: 1 - optický kábel, 2 - adaptér, 3 - optické filtre, 4 - vstupná štrbina so závierkou, 5 - sférické zrkadlá, 6 - kruhový držiak s mriežkami, 7 - CCD detektor, 8 - kontrolór, 9 - počítač

Svetlo je do spektrometra privádzané kremenným optickým káblom, ktorý je spevnený kovovou špirálou. Zobrazenie výstupu z optického káblu na vstupnú štrbinu spektrometra je sprostredkované pomocou adaptéru. Aby nedošlo k zobrazovaniu spektier vyšších radov, sú za adaptérom ešte umiestnené optické filtre. Vstupnou štrbinou možno nastaviť výslednú rozlišovaciu schopnosť prístroja. Intenzita svetla vstupujúceho do prístroja sa dá regulovať pomocou vertikálnej masky umiestnenej pred štrbinou a čiastočne i šírkou štrbiny. K rozkladu svetla sa vždy používa jedna z troch mriežok, ktoré sú umiestnené na kruhovom držiaku v spektrometre. Držiakom možno pomocou ovládacieho softvéru otáčať a vymieňať tak jednotlivé mriežky. Každá mriežka má iný počet vrypov na mm, je možné snímať rôzne časti spektra s rôznym rozlíšením. Pri meraní bola použitá mriežka s hustotou 1200 čar/mm. Detektorom v spektrometre je CCD prvok s rozlíšením 1024x256 bodov, ktorý je chladený kvapalným dusíkom pre obmedzenie elektronického šumu [40, 41]. Detektor umožňuje snímať celý úsek spektra súčasne, softwarovo sa potom z jednotlivých častí zostavuje výsledné spektrum v požadovanom (meranom) rozsahu vlnových dĺžok. Základné charakteristiky spektrometra Jobin Yvon Triax 550 sú uvedené v Tab. 7. Nastavenia parametrov spektrometra pre všetky merania sú zapísané do Tab. 8.

**Tab. 7:** Základné charakteristiky spektrometru Jobin Yvon Triax 550.

Ohnisková vzdialenosť	0,55 m
Svetelnosť	f/6,4
Vstupná štrbina	0 – 2 mm
Veľkosť mriežky	76 mm×76 mm
Hustota čiar mriežky	300 vrypov/mm, 1 200 vrypov/mm, 3 600 vrypov/mm
Rovina snímku	30 mm široký × 12 mm vysoký
Spektrálna disperzia (pri 540 nm, 1200 čiar/mm)	1,55 nm/mm
Maximálne spektrálne rozlíšenie (1200 čiar/mm)	0,025 nm
Teplota CCD detektoru	145 – 150 K

**Tab. 8:** Hodnoty nastavenia spektrometra pre meranie

šírka štrbiny	30 μm
hustota čiar mriežky	300
integračná doba	1s
počet akumulácia	1
spektrálny rozsah	290 nm – 700 nm

### 3.4 Spracovanie nameraných výsledkov

Na dĺžkovom meradle bola odčítaná pozície vstupu optického káblu od konca aktívneho výboja. Rôzne časy v dohasínania odpovedajú patričné vzdialenosti od aktívneho výboja. Potrebujeme poznať rýchlosť prúdenia plynu v trubici. Vychádzame z rovnice kontinuity [43]

$$Q = Sv, \quad (8)$$

kde  $Q$  je celkový prietok plynu a  $S$  prierez trubice a z stavovej rovnice ideálneho plynu

$$\frac{pV}{T} = konst, \quad (9)$$

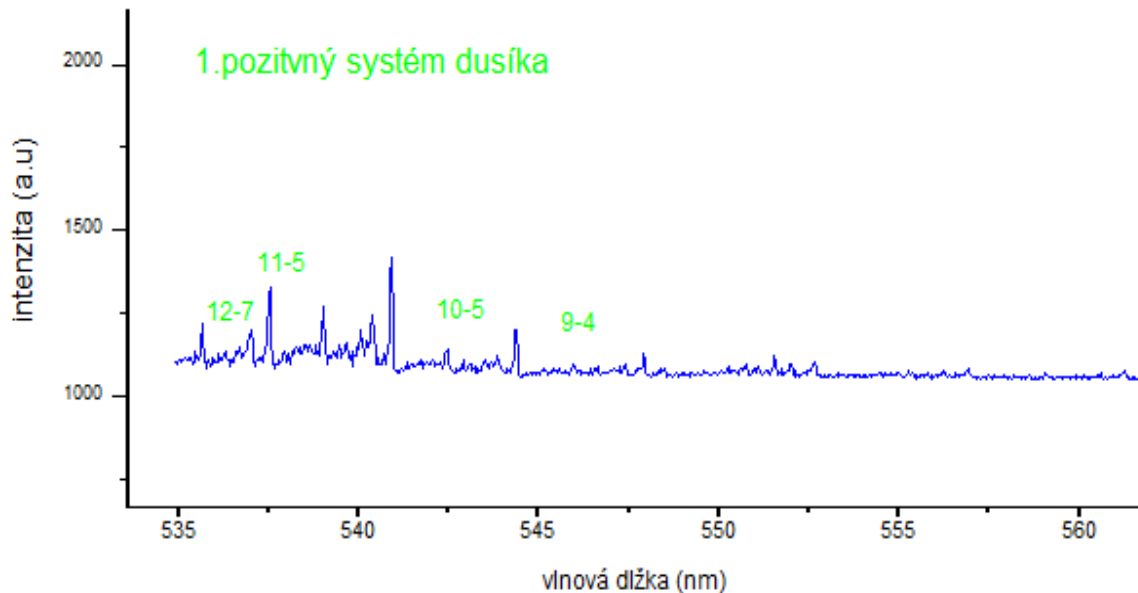
kde  $V$ ,  $T$  a  $p$  sú objem, teplota a tlak dohasínajúceho výboja, potom rýchlosť prúdenia plynu vo výbojovej trubici dostávame nasledujúci vzťah

$$v = \frac{1}{60\pi r^2} \frac{T}{p} Q, \quad (10)$$

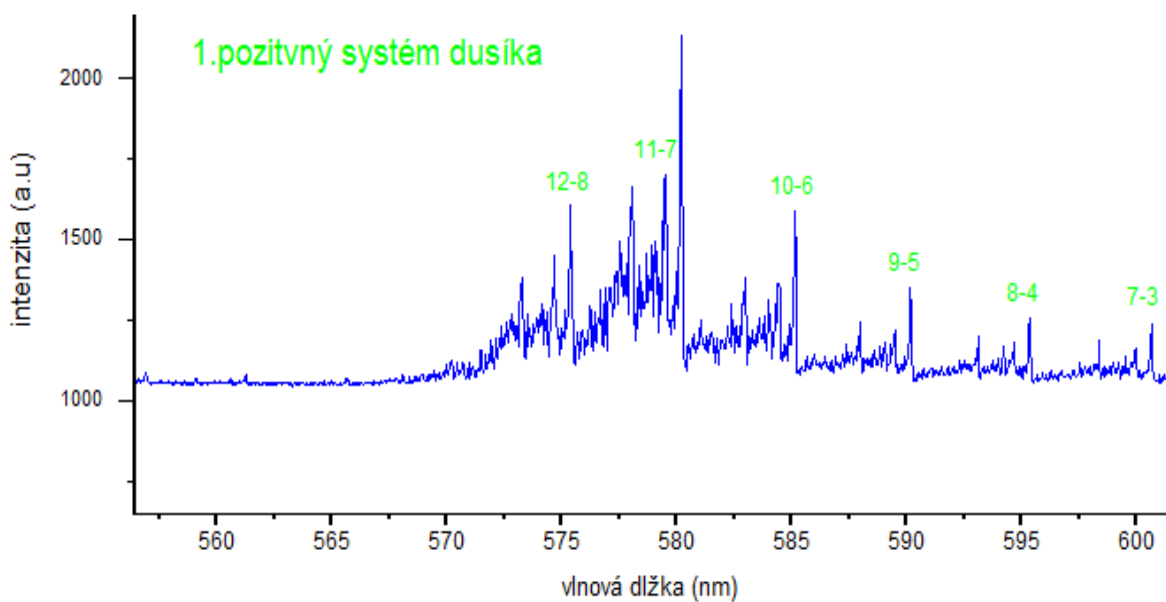
kde  $r$  je polomer trubice,  $T_0$  a  $p_0$  sú teplota laboratória (300 K) a tlak v laboratóriu (101 325 Pa).  $T$  a  $p$  sú teplota a tlak vo vnútri trubice. Teplota sa mení s časom dohasínania, hodnota

450 K zhruba odpovedá strednej hodnote teploty na prierezu trubice. Veľkosť rýchlosti vypočítaná zo vzťahu (10) bola v prípade čistého dusíka približne  $31,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

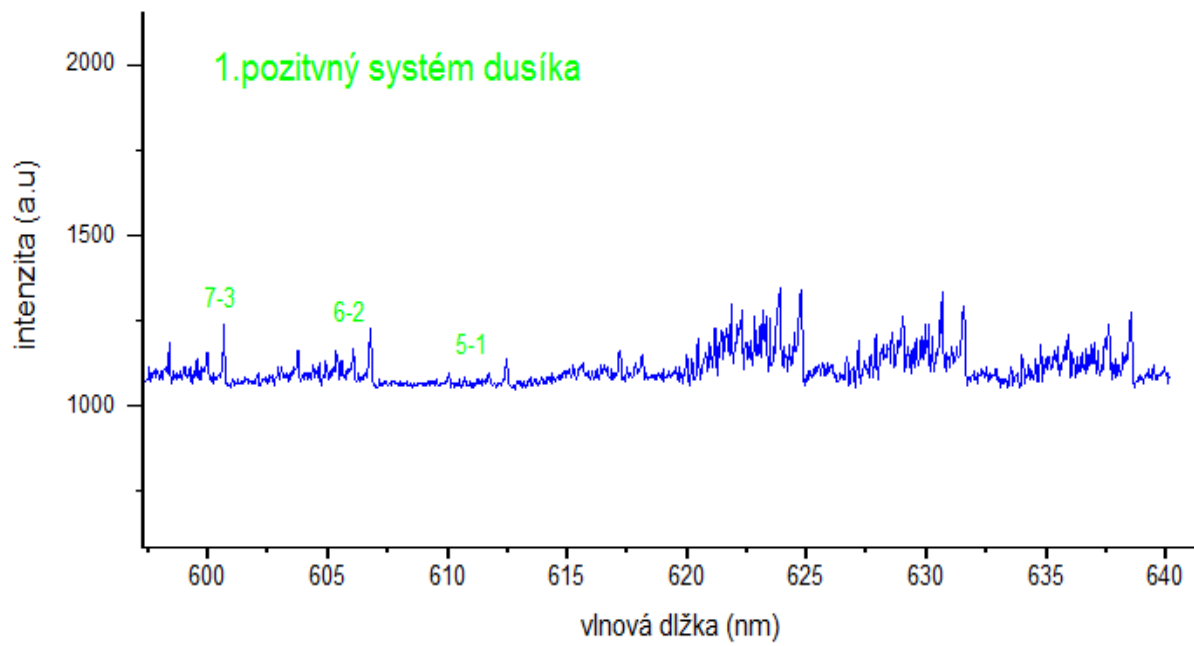
Na Obr. 11 až 13 sa nachádza príklad nameraného spektra pre čistý dusík. Na všetkých týchto obrázkoch sú na ose x vynesené vlnové dĺžky v rozmedzí od 520 po 640nm, na ose y sú vynesené intenzity. Všetky tieto spektra boli získané v čase dohasínania  $31,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .



Obr. 11 : Príklad nameraného spektra pre čistý dusík pre tlak 1000 Pa pre čas dohasínania 31,8 ms pri vlnovej dĺžke 530nm-560nm.



Obr. 12 : Príklad nameraného spektra pre čistý dusík pre tlak 1000 Pa pre čas dohasínania 31,8 ms pri vlnovej dĺžke 560nm-600nm.



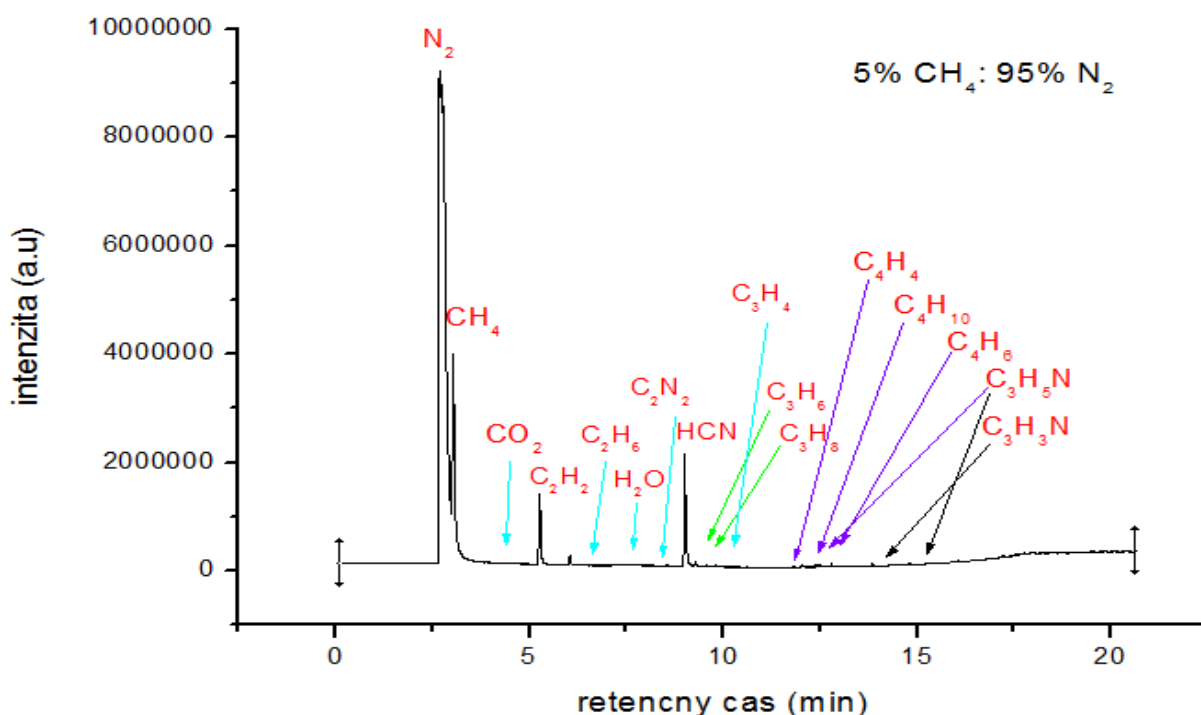
Obr. 13 : Príklad nameraného spektra pre čistý dusík pre tlak 1000 Pa pre čas dohasínania 31,8 ms pri vlnovej dĺžke 600nm-640nm.

## 4. VÝSLEDKY A DISKUSIE

### 4.1 Kľazavý oblúkový výboj

Príklad vybraného chromatogramu je znázornený na Obr. 14, ktorý prezentuje výsledky pre koncentráciu metánu 5 % v dusíku. Dusík a metán ako prvotné plyny vpustené do výboje boli detekované na začiatku chromatogramu v čase okolo 2,5 minúty. Hlavní stanovené látky môžeme rozdeliť do dvoch skupín na nižšie uhľovodíky a nitrily. Najväčšie množstvo na chromatograme patrí metánu  $\text{CH}_4$ , druhý najväčší pík odpovedal dusíku  $\text{N}_2$ , tretí najvýznamnejší bol kyanovodík ( $\text{HCN}$ ) a štvrtý najvýznamnejší pík bol acetylén ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ). Ďalšími významnými obsadenými látkami v chromatograme boli etán ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), propán ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), propén ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ), kyanogen ( $\text{C}_2\text{N}_2$ ) a propén-nitril ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$ ). Celkovo bolo stanovených 19 rôznych zlúčenín.

Uhľovodíky obsahujúce tri atómy uhlíka (C3 komplex) boli stanovené: propén, propán a propyn. C4 uhľovodíky boli detekované bután, 1-buten-3-yn, 1,3-butadiyn, 1,3-butadien a 2-butyne. Malý signál odpovedajúci  $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}$  zlúčeninám bol detekovaný po prekročení retenčného času 10 minút. Do tejto skupiny zlúčenín patrí 2-propen-nitril, propan-nitril, posledná zlúčenina propiolonitril.



Obr. 14 : Príklad chromatogramu plynných produktov v závislosti na prímеси metánu v dusíku: 5%

## 4.2 Tlecí výboj

Vo všetkých nameraných spektrách boli identifikované tri spektrálne systémy dusíku:

prvú pozitívny systém  $N_2 (B^3\Pi_g) \rightarrow N_2 (A^3\Sigma_u^+)$

druhú pozitívny systém  $N_2 (C^3\Pi_u) \rightarrow N_2 (B^3\Pi_g)$

prvú negatívny systém  $N_2^+ (B^2\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+ (X^2\Sigma_g^+)$

Výboj v čistom dusíku na Obr. 15 vykazuje priebehu svojho dohasínania charakteristický priebeh intenzity emitovaného žiarenia s výrazným maximom v podobe tzv. pink afterglow pri rôznych tlakoch. Ako už bolo uvedené predtým, prítomnosť tohoto javu je veľmi výrazne ovplyvňovaná prítomnosťou najrôznejších prímiesí v dusíku i konkrétnymi podmienkami výboja.

Prehľad vybraných prechodov z nameraných spektrálnych systémov je v Tab. 9.

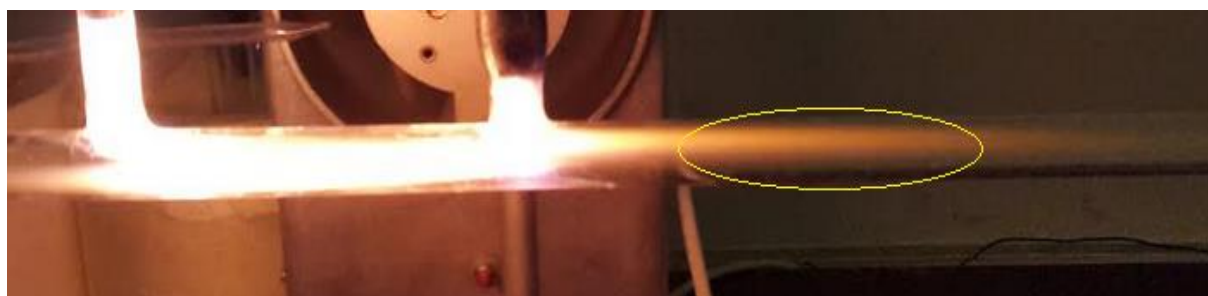
**Tab. 9 :** Prehľad vybraných prechodov z nameraných spektrálnych systémov

Spektrálny systém	Vybrané prechody
prvú pozitívny	11-7
druhú pozitívny	0-0
prvú negatívny	0-0

Všetky namerané relatívne intenzity pík boli prepočítané integráciou na intenzity prechodov s jednotkou a.u.

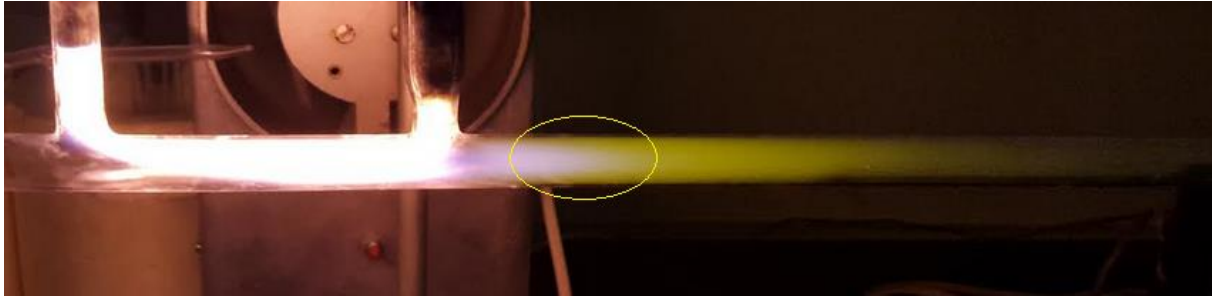


Čistý  $N_2$  pri tlaku 1000 Pa

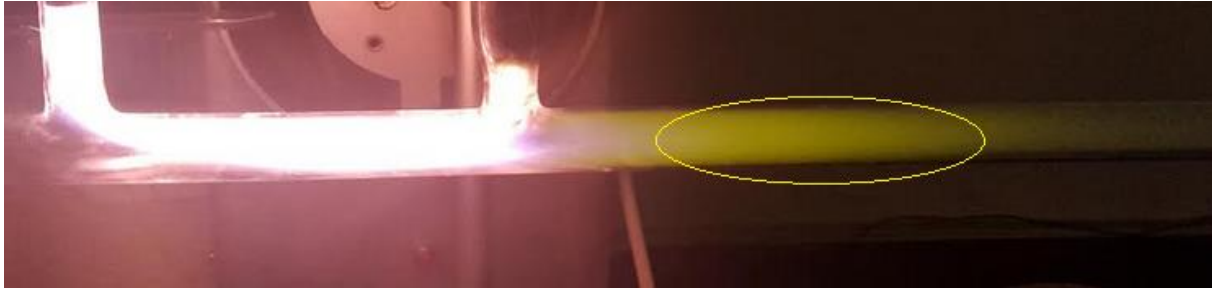


Čistý  $N_2$  pri tlaku 2000 Pa





Čistý N<sub>2</sub> pri tlaku 3000 Pa



Čistý N<sub>2</sub> pri tlaku 4000 Pa

*Obr.15 : Vplyv tlaku na jav pink afterglow pri prietoku čistého dusíka 20%*

Na Obr. 16 je zobrazená ukážka grafickej závislosti intenzity od vzdialenosti od výboja pre čistý dusík prechod 11-7 pri prietoku 400scm a tlaku 1000 Pa. Pri tomto meraní bolo zvolených 37 polôh v nich bolo spektrum premerané. Z grafu je možné vidieť, že priebeh intenzity spektrálnej čiary dusíka vykazuje maximum okolo 5cm vzdialenosti od aktívneho výboja, čo zodpovedá dobe dohasínania 4 ms. Taktiež obsahuje porovnanie pre meranie s metanom.

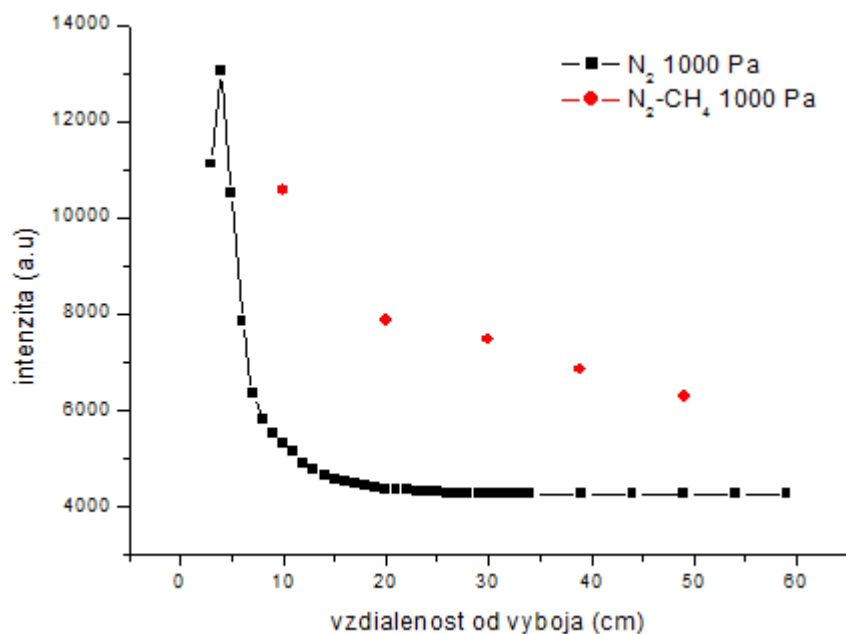
Z grafu na Obr. 17 je vidno, že s rastúcim prietokom dusíka vzrastá relatívna intenzita spektrálnych čiar. Ďalej zaznamenávame posun v priebehu intenzity spektrálnej čiary dusíka, ktorá vykazuje maximum okolo 10cm vzdialenosti od aktívneho výboja, čo zodpovedá 8ms. Z grafu vyplýva s vyšším prietokom sa jav pink-afterglow posúva do neskorších časov dohasínania.

Z Obr. 18 je zrejmé, že pri relatívne nízkom tlaku 1000 Pa je jav pink-afterglow pomerne úzky (zasahuje krátke rozmedzie časov v dohasínaní) a s rastúcim tlakom sa jeho trvanie podstatne predlžuje. Maximum vyžarovania je v okolí 5cm. Súčasne je vidieť, že sa v závislosti na tlaku podstatne mení i celková intenzita emisie žiarenia počas dohasínania. Zo začiatku s rastúcim tlakom vzrastá intenzita vyžarovania na začiatku dohasínania, u tlakov cez 2 000 Pa potom, ale dochádza k ich poklesu.

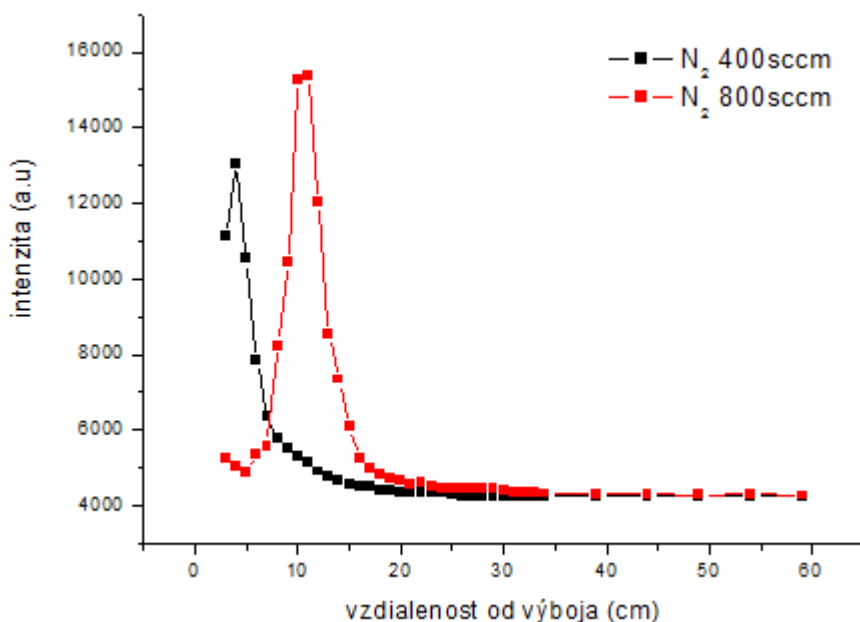
Na Obr. 19 je analogická závislosť pre meranie s metánom pre dva rôzne tlaky. Priebeh intenzity prechodu 11-7 1. Pozitívneho systému dusíka má opäť klesajúci charakter.

Ďalej bola skonštruovaná závislosť intenzity prechodu 11-7 1. Pozitívneho systému dusíka od tlaku pre účel extrapolácie do vyšších alebo i do nižších tlakov. Z dôvodu vzdialenosti bola

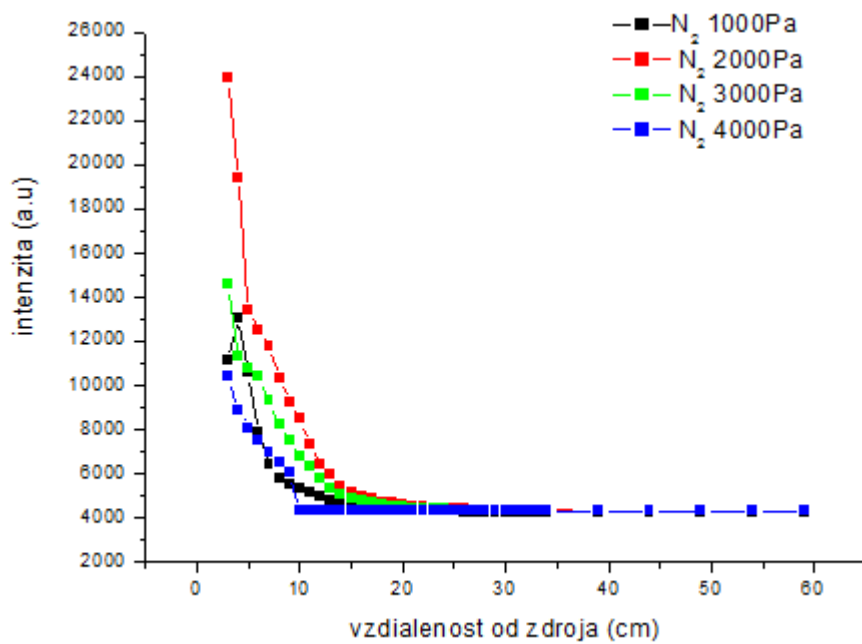
vylúčená hodnota pre tlak 1000 Pa. Spojnica trendu je na Obr. 20. Tato závislosť bola prevedená iba v prípade merania s čistým dusíkom.



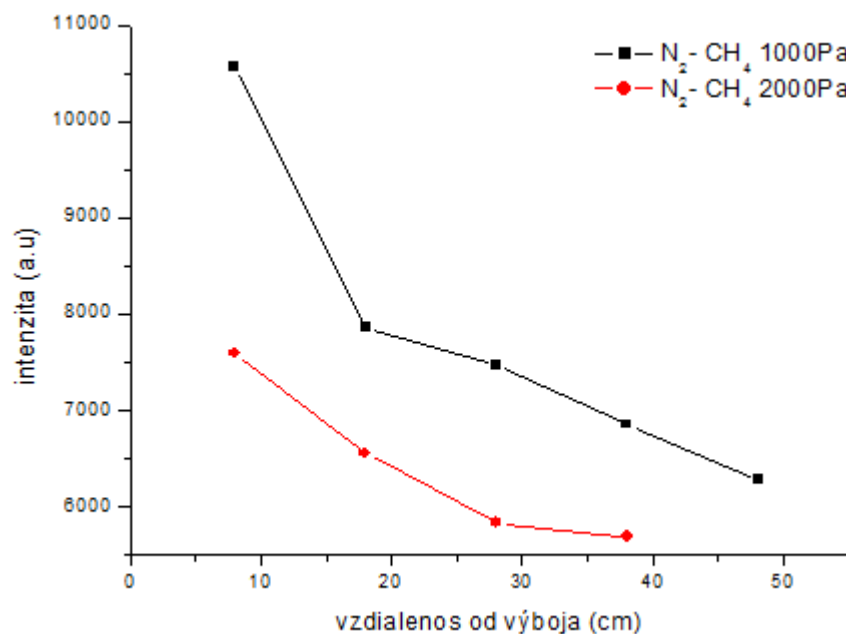
Obr. 16: Ukážka graf. závislosť relatívnej intenzity prechodu 11-7 od vzdialenosti výboja pre čistý dusík prietok 400sccm pri tlaku 1 000 Pa.



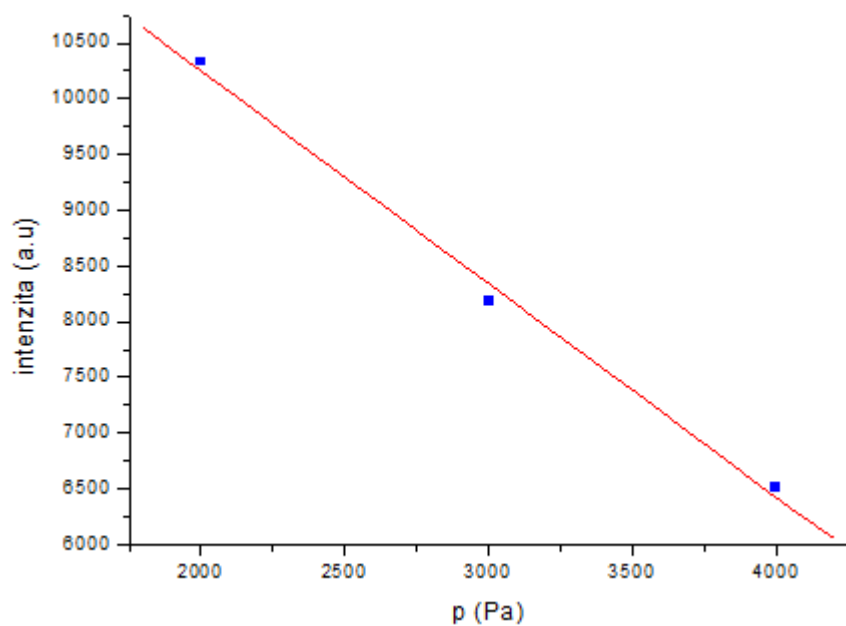
Obr. 17: Graf. závislosť relatívnej intenzity dusíka prechodu 11-7 pri prietoku 400sccm a 800sccm od vzdialenosti výboja pre tlak 1000Pa



Obr. 18: Graf. závislosť relatívnej intenzity dusíka prechodu 11-7 pri prietoku 400sccm od vzdialenosti výboja pre rôzne tlaky.



Obr. 19: Graf. závislosť relatívnej intenzity zmesi N<sub>2</sub> – CH<sub>4</sub> prechodu 11-7 pri prietoku 400sccm od vzdialenosti výboja pre rôzne tlaky.



Obr. 20: Graf. závislosť relatívnej intenzity čistého dusíka prechodu 11-7 od tlaku vo vzdialenosti od výboja 8cm.

## 5. ZÁVER

Cieľom práce bol popis a štúdium procesov prebiehajúcich v dohasínajúcej plazme, takže v dobe po odstránení vonkajšieho zdroja energie, kedy systém relaxuje do podmienok bežnej termodynamickej rovnováhy s okolím. Plazmu som simulovala v 2 sadách experimentov. Pri prvom experimente bol použitý kĺzavý oblúkový výboj a pri druhom bol použitý tlecí výboj.

Kĺzavý oblúkový výboj bol diagnostikovaný pomocou plynovej chromatografie v kombinácii s hmotnostným spektrometrom, bolo prevedené meranie iba pre plynnú zmes  $\text{CH}_4 : \text{N}_2$  v pomere 1-5% a to v nepretržitom toku cez regulátory hmotnostného prietoku. Dusík a metán ako prvotné plyny vpustené do výboje boli detekované na začiatku chromatogramu v čase okolo 2,5 minúty. Hlavné stanovené látky môžeme rozdeliť do dvoch skupín na nižšie uhľovodíky a nitrily. Najväčšie množstvo na chromatograme patrí metánu  $\text{CH}_4$ , druhý najväčší pík odpovedal dusíku  $\text{N}_2$ , tretí najvýznamnejší bol kyanovodík ( $\text{HCN}$ ) a štvrtý najvýznamnejší pík bol acetylén ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ). Ďalšími významnými obsadenými látkami v chromatograme boli etán ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), propán ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), propén ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ), kyanogen ( $\text{C}_2\text{N}_2$ ) a propén-nitril ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$ ). Celkovo bolo stanovených 19 rôznych zlúčenín.

Tlecí výboj sme diagnostikovali pomocou optickej emisnej spektroskopie v prúdiacom režime, kedy bola plazma odčerpávaná kontinuálne a vzdialenosť, v ktorom meranie prebiehalo, odpovedalo časom dohasínania, bolo prevedené referenčné meranie čistého dusíkovej plazmy a meranie dusíkovej plazmy s prímiesou metánu. Ďalej sme preštudovali vplyv tlaku na procesy v dohasínaní. Pre čistý dusík bol tlak regulovaný od 1000Pa do 4000Pa. Pre zmes dusíka a metánu bolo meranie vykonané iba pri dvoch hodnotách: 1000Pa a 2000Pa. Merania, ktoré boli uskutočnené, boli prevedené v rozsahu vlnových dĺžok 520 až 640nm. V získaných spektrách boli identifikované spektrálne systémy:

prvý pozitívny systém  $\text{N}_2 (\text{B } ^3\Pi_g) \rightarrow \text{N}_2 (\text{A } ^3\Sigma_u^+)$

Nás zaujímal prechod 11-7. Na základe vypracovaných výsledkov môžeme konštatovať, že na kinetiku dohasínania majú vplyv nie len experimentálne podmienky, ako je tlak, ale tiež vplyv prímiesí, ktoré boli do výboja dávkované. Pri meraní čistej dusíkovej plazmy vykazoval výboj počas dohasínania charakteristický priebeh intenzity emitovaného žiarenia v podobe tzv. pink-afterglow. Rastúcim prietokom dusíka vzrastá relatívna intenzita spektrálnych čiar a jav pink-afterglow sa posúva do neskorších časov dohasínania. Pri relatívne nízkom tlaku 1000 Pa je jav pink-afterglow pomerne úzky (zasahuje krátke rozmedzie časov v dohasínaní) a s rastúcim tlakom sa jeho trvanie podstatne predlžuje. V závislosti na tlaku sa podstatne mení i celková intenzita emisie žiarenia počas dohasínania. Zo začiatku s rastúcim tlakom vzrastá intenzita vyžarovania na začiatku dohasínania, u tlakov cez 2 000 Pa potom ale dochádza k ich poklesu. Analogická závislosť pre meranie s metánom pre dva rôzne tlaky. Priebeh intenzity prechodu 11-7 1. Pozitívneho systému dusíka má opäť klesajúci charakter.

## 6. LITERATÚRA

- [1] Raulin F. *Astrobiology and Habitability of Titan*. In: Botta O, Bada J, Gomez-Elvira J, Javaux E,
- [2] Atreya S. K., Adams E. Y., Niemann H. B., Demick-Montelara J. E., Owen T. C., Fulchignoni M., Ferri F., Wilson E. H., *Titan's methane cycle, Planetary and Space Science*, 2006
- [3] Vašina, P, Kudrle V, Taslky A, Janča J. *Measurement of concentration of N atoms in afterglow*. Czechoslovak Journal of Physics. 2002, **52**, 598-595.
- [4] Bocková, I.: *Vliv atomů kovů na dohasínající dusíkové plazma*, diplomová práce, FCH VUT, Brno 2010.
- [5] Martišoviš V.: *Základy Fyziky Plazmy*, skripta Fakulty matematiky, fyziky a informatiky Univerzity Komenského v Bratislavě, 1. vydání (2006).
- [6] [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Paschen\\_Curves.PNGv](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Paschen_Curves.PNGv)
- [7] Czernichowski A. Gliding arc - applications to engineering and environment control. *Pure and Applied Chemistry*. 1994 Jun;66(6):1301-10.
- [8] Indarto A, Yang DR, Azhari CH, Mohtar WHW, Choi JW, Lee H, et al. Advanced VOCs decomposition method by gliding arc plasma. *Chemical Engineering Journal*. 2007 Jul;131(13):337-41
- [9] Mutaf-Yardimci O, Saveliev AV, Fridman AA, Kennedy LA. Thermal and nonthermal regimes of gliding arc discharge in air flow. *Journal of Applied Physics*. 2000 Feb;87(4):1632-41.
- [10] Gangoli SP, Gutsol AF, Fridman AA. A non-equilibrium plasma source: magnetically stabilized gliding arc discharge: I. Design and diagnostics. *Plasma Sources Science & Technology*. 2010 Dec;19(6).
- [11] Mutaf-Yardimci O, Saveliev AV, Porshnev PI, Fridman AA, Kennedy LA. *Non-equilibrium effects in Gliding Arc discharges*. In: Fauchais P, VanDerMullen J, Heberlein J, editors. Heat and Mass Transfer under Plasma Conditions; 1999. p. 304-8.
- [12] Čičmanec P. *Elektrina a magnetismus*. Bratislava: Alfa Bratislava; 1980.
- [13] Piper L. G.: The excitation of N<sub>2</sub>(B <sup>3</sup>Π<sub>g</sub>, v=1–12) in the reaction between N<sub>2</sub>(A <sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) and N<sub>2</sub>(X, v ≥ 5). *Journal of Chemical Physics*, 1989, **91**, 864-873.
- [14] Piper L. G.: Further observations on the nitrogen orange afterglow. *Journal of Chemical Physics*, 1994, 101, 10229-10236
- [15] 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
- [16] 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.
- [17] 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
- [18] Partridge H., Langhoff S.R., Bauschlicher C. W., Schwenke D. W.: Theoretical study of the A' <sup>5</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> and C'' <sup>5</sup>Π<sub>u</sub> states of N<sub>2</sub>: Implications for the N<sub>2</sub> afterglow. *Journal of Chemical Physics*, 1988, **88**, 3174 - 3186.
- [19] Golde M. F., Thrush B.A.: Formation of excited states of N<sub>2</sub> from ground state nitrogen atoms. *Faraday Discussion of the Chemical Society*, 1972, **53**, 52-62.
- [20] Slovetskii D. I.: *Chemical Reaction Mechanisms in Non-equilibrium Plasma*, 1st ed. Moskva: Nauka, 1980.

- [21] 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.
- [22] Loureiro J., Sá P. A., Guerra V.: On the Difficulty of N(4S) Atom Recombination to Explain the Appearance of the Pink Afterglow in a N<sub>2</sub> Flowing Discharge, *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**, No.1, 122–125 (2006).
- [23] Legrand JC, Diamy AM, Hrach R, Hrachova V. Mechanisms of methane decomposition in nitrogen afterglow plasma. *Vacuum*. 1999 Jan;52(1-2):27-32.
- [24] Legrand JC, Diamy AM, Hrach R, Hrachova V. Kinetics of reactions in CH<sub>4</sub>/N-2 afterglow plasma: a simplified model. *Vacuum*. 1998 Jul-Aug;50(3-4):491-5.
- [25] Fulchignoni M.: The characterisation of Titan's atmospheric physical properties by the Huygens atmospheric structure instrument (HASI), *Space Science Reviews*, 2002, 104, 395-431
- [26] Niemann H. B. et al.: The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe, *Nature*, 2005, 438.
- [27] Niemann HB, Atreya SK, Bauer SJ, Carignan GR, Demick JE, Frost RL, et al. The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe. *Nature*. 2005 Dec;438(7069):779-84
- [28] Israel G, Szopa C, Raulin F, Cabane M, Niemann HB, Atreya SK, et al. Complex organic matter in Titan's atmospheric aerosols from in situ pyrolysis and analysis. *Nature*. 2005 Dec 8;438(7069):796-9.
- [29] Cook J-RC. Cassini sees precursors to aerosol haze on Titan. 2013 cited; Available from:
- [30] Lavvas P, Yelle RV, Koskinen T, Bazin A, Vuitton V, Vigren E, et al. Aerosol growth in Titan's ionosphere. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2013 Feb;110(8):2729-34.
- [31] Navarro-Gonzalez R, Ramirez SI, de la Rosa JG, Coll P, Raulin F. Production of hydrocarbons and nitriles by electrical processes in Titan's atmosphere. *Space Life Sciences: Life in the Solar System: Prebiotic Chemistry, Chirality and Space Biology*. 2001;27(2):27182.
- [32] [http://www.conowego.pl/porady/komputery-w-kosmosie-co-o-nich-wiemy-4147/?tx\\_ttnews%5Bpage%5D=4](http://www.conowego.pl/porady/komputery-w-kosmosie-co-o-nich-wiemy-4147/?tx_ttnews%5Bpage%5D=4)
- [33] Gautier T. et al.: *Nitrile gas chemistry in Titan's atmosphere*, *Icarus*, 2011, 213, 625-635
- [34] Schmiedt L., *Diagnostika plazmatu*: [cit. 20.5.2010] dostupné z: <http://atrey.karlin.mff.cuni.cz/~marble/d/?p=2>
- [35] Klouda, P.: *Moderní analytické metody*. vyd Ostrava: PAVEL KLOUDA, 2003. 132s., ISBN 80-86369-07-2.
- [36] Churáček, J., Kotrlý, S.: *Analytická chemie II*. vyd. Pardubice: VŠCHT, 1983. 189s., ISBN 55-717-82
- [37] Volka, K. a kol.: *Analytická chemie II*. vyd. Praha: VŠCHT, 1995. 236s., ISBN 807080-227-8
- [38] Clemens, R.E.: *Gas chromatography*. vyd. Canada: John Wiley&sons, 1990, 385s., ISBN 0-47101048-0.
- [39] Němcová, I. a kol.: *Spektrometrické analytické metody II*. vyd. Praha: Karolinum, 1998, 162s., ISBN 80-7184-586-8.
- [40] Stučka V. *Analytická atomová optická spektrometrie*. Olomouc: Univerzita Palackého; 2000.

- [41] Krčma F. Diagnostika plazmatu pro PACVD. Sborník Letní školy vakuové techniky. Bratislava: Slovenská vákuová spoločnosť; 1999. p. 12.
- [42] Mazánková V. Spektroskopické studium dohasínajících výbojů v dusíku a jeho směsích. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická; 2009.
- [43] Atkins P. W.: Fyzikálná chémia. 6.vyd. Bratislava: STU v Bratislave, 1999. ISBN 80-227-1238-8.



## 7. ZOZNAM POUŽITÝCH ZKRATIEK

nm – nanometer

mln/min – normované mililitri za minútu

$\pi$  – Rudolfovo číslo „pí“

h – Debyeova dĺžka

Uz – zápalné napätie

V – volt

K – Kelvin

k – rýchlostná konštanta

t – čas dohasínania

ms – milisekundy

p – tlak

Pa – pascal

I – prúd

mA – miliampér

l – dĺžka trubice

d – vnútorný priemer trubice

v – vlnočet

K – Boltzmannová konštanta

S – plocha

v – rýchlosť

U – napätie

r – polomer

V – objem

T – teplota

Q – celkový prietok plynu