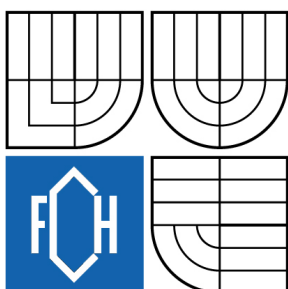




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

OPTICKÁ EMISNÍ SPEKTROSKOPIE DOHASÍNAJÍCÍHO PLAZMATU VE SMĚSI DUSÍK-ARGON

OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY OF THE NITROGEN-ARGON POST-DISCHARGE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

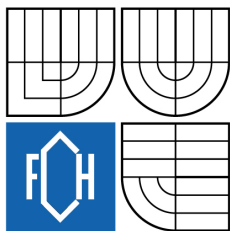
Bc. MARIE ŽÁKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. FRANTIŠEK KRČMA, Ph.D.

BRNO 2009



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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce: **FCH-DIP0317/2008** Akademický rok: **2008/2009**
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student(ka): **Bc. Marie Žáková**
Studijní program: Spotřební chemie (N2806)
Studijní obor: Spotřební chemie (2806T002)
Vedoucí diplomové práce: **doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.**
Konzultanti diplomové práce:

Název diplomové práce:

Optická emisní spektroskopie dohasínajícího plazmatu ve směsi dusík-argon

Zadání diplomové práce:

studium jevu "pink afterglow" v závislosti na poměru dusíku a argonu a na tlaku uvnitř výbojové trubice
studium rekombinačních procesů atomárního dusíku v závislosti na poměru dusíku a argonu a na tlaku uvnitř výbojové trubice
návrh základních kinetických procesů popisujících pozorované jevy

Termín odevzdání diplomové práce: 22.5.2009

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

Bc. Marie Žáková
Student(ka)

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

doc. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.10.2008

doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Studium plazmatu generovaného v čistém dusíku a dohasínání tohoto plazmatu je předmětem mnoha set prací, které přináší celou řadu informací o kinetických procesech a reakcích přenosu excitační energie. Zvláštní postavení má jev označovaný jako „pink afterglow“. Jak z experimentálního tak i z teoretického studia plazmochemických procesů se zjistilo, že řada procesů je citlivá právě na složení plazmatu, a to již za velmi nízkých koncentrací, a na další experimentální podmínky (tlak ve výbojové trubici, teplota, atd.). Proto je nutné tyto procesy podrobně studovat.

V experimentální části práce bylo použito stejnosměrného výboje (vzdálenost dutých molybdenových elektrod 12 cm, výkon přibližně (290 ± 10) W) v proudícím režimu. Výboj byl generován v Pyrexové trubici v čistém dusíku a ve směsi dusíku s argonem v širokém rozmezí koncentrací. Celkový tlak byl měněn v rozsahu od 500 Pa do 5000 Pa. Emisní spektra dohasínajícího plazmatu byla měřena pomocí optického spektrometru „TRIAX 550“ s CCD detektorem v rozmezí vlnových délek od 320 do 780 nm. Ze změřených intenzit jednotlivých spektrálních pásů prvního ($N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)$) a druhého ($N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)$) pozitivního a prvního negativního ($N_2^+(B^2\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$) systému dusíku byly vypočteny relativní vibrační populace na jednotlivých hladinách. Byly sestrojeny závislosti intenzit jednotlivých systémů na čase dohasínání, relativních vibračních populací na koncentraci argonu a tlaku.

Ze získaných závislostí je zřejmé, že při nízkém tlaku byl jev pink afterglow poměrně úzký a s rostoucím tlakem se maximum vyzařování posouvalo k pozdějším časům. Současně se jeho trvání podstatně prodlužovalo. Stejný efekt byl pozorován s nárůstem koncentrace argonu ve směsi. Při nejvyšší koncentraci argonu, zvláště při nízkém tlaku, jev pink afterglow zcela vymizel.

V budoucnosti bude nezbytné pokračovat ve studiu procesů, protože jejich znalost může dát řešení všech kinetických reakcí v plazmatu a toho může být použito v plazmochemii a při hledání nových technologií.

ABSTRACT

The study of plasmas generated in pure nitrogen and their afterglows are a subject of many hundreds works bringing a lot of information about the kinetic processes and energy transfer reactions. The effect of nitrogen pink afterglow has a specific position among the other kinds of discharges and post-discharges. The post-discharge, and especially the pink afterglow, is extremely sensitive to the presence of various impurities and experimental conditions (total gas pressure in a discharge tube, temperature, etc.) because of their significant influence on all kinetic processes. That is the reason, why it is so important to study this processes.

The DC flowing afterglow (generated using the hollow molybdenum electrodes in the distance of 12 cm, power (290 ± 10) W) was used for the experimental part of this work. The discharge was created in Pyrex discharge tube at different concentration ratio of nitrogen and argon. The total gas pressure was in range from 500 Pa to 5000 Pa. The emission spectra of post-discharge were recorded by TRIAX 550 spectrometer with CCD detector in the range of 320-780 nm. The vibrational populations at individual vibrational levels were calculated using the emission bands of the first ($N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)$) and the second ($N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)$) positive and the first negative ($N_2^+(B^2\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$) nitrogen spectral systems. The dependencies of intensity on decay time and relative vibrational populations on argon concentration and pressure were obtained.

The pink afterglow was very sharp in pure nitrogen at low pressure. With the increasing total pressure it was shifted to the later decay times and it was visible for longer time, too. The same effect was observed with the increase of argon concentration in the gas mixture. At the highest argon concentrations especially at lower pressure, the effect of pink afterglow disappeared.

The knowledge of these processes can give the solution of all kinetic reactions in plasma and this can be used in plasma chemistry and for development of new technologies. This will be a subject of further intensive studies.

KLÍČOVÁ SLOVA

pink afterglow dusíku, dohasínající výboj, směs argon-dusík, optická emisní spektroskopie

KEYWORDS

nitrogen pink afterglow, post-discharge, nitrogen-argon mixture, optical emission spectroscopy

ŽÁKOVÁ, M.: *Optická emisní spektroskopie dohasínajícího plazmatu ve směsi dusík-argon*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 54 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovávala 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 použita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce.

.....
podpis studentky

PODĚKOVÁNÍ:

Ráda bych poděkovala Doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D. za poskytnuté rady, materiály a vstřícnost při řešení diplomové práce. Také chci poděkovat své rodině, přátelům a obzvláště manželovi za trpělivost a podporu při sepisování diplomové práce.

OBSAH

Abstrakt.....	3
Abstract.....	4
Klíčová slova.....	5
Keywords.....	5
Prohlášení.....	6
Poděkování:.....	6
Obsah.....	7
1. Úvod.....	8
2. Teoretická část.....	10
2.1. Plazma – generace a vlastnosti.....	10
2.1.1. Vlastnosti plazmatu.....	10
2.1.2. Generace plazmatu - zdroje.....	11
2.1.3. Doutnavý výboj.....	12
2.1.4. Dohasínání doutnavého výboje.....	14
2.2. Optická emisní spektroskopie.....	17
2.2.1. Základy optické emisní spektroskopie plazmatu.....	17
2.2.2. Analýza plazmatu pomocí optické emisní spektroskopie.....	18
2.2.3. Intenzita spektrální čáry.....	18
3. Experimentální část.....	19
3.1. Schéma a popis experimentálního zařízení.....	19
3.1.1. Výbojová trubice.....	20
3.1.2. Příprava směsi plynů.....	21
3.1.3. Čerpací systém aparatury.....	21
3.1.4. Spektrometr.....	23
3.1.5. Specifikace použitých přístrojů a plynů.....	23
3.2. Diagnostika plazmatu.....	24
3.2.1. Optická emisní spektroskopie plazmatu.....	24
3.2.2. Určení teploty elektronů.....	24
3.2.3. Určení vibrační teploty.....	25
3.2.4. Určení vibrační populace.....	25
3.2.5. Určení rotační teploty.....	26
4. Výsledky.....	27
4.1. Průběh intenzit spektrálních systémů během dohasínání.....	27
4.2. Tlaková závislost intenzity.....	33
4.3. Vibrační rozdělení ve stavech $N_2(B^3\Pi_g)$, $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ a $N_2(C^3\Pi_u)$	35
4.4. Návrh základních kinetických procesů popisujících pozorované jevy.....	42
5. Závěr.....	43
6. Seznam použitých zdrojů.....	44
7. Seznam publikací souvisejících s prací.....	46
8. Příloha.....	47

1. ÚVOD

Odhaduje se, že asi 99 % viditelné hmoty ve vesmíru je v plazmatickém stavu. Na Zemi není tento stav běžný [1]. K vytvoření a udržení plazmatu, v němž jsou atomy látek rozděleny na elektricky nabitě složky (elektrony a ionty), je v podmínkách na povrchu Země nutné zahřát látku na vysokou teplotu nebo v ní vytvořit elektrický výboj [1]. Přirozený výskyt plazmatu při vysokých teplotách je důvodem označení „čtvrté skupenství hmoty“ [2].

Plazma se svými vlastnostmi odlišuje od běžně známých tří skupenství. Po dodání dostatečné energie, roste počet srážek v plynu a dochází k pronikavé změně vlastností. Atomy se ionizují, tj. rozdělí se na volné záporné elektrony a převážně kladné ionty. Volně se pohybující elektrony a ionty mohou vést elektrický proud. Látka přitom přechází ze skupenství plynného do skupenství plazmatického. Přechod od plynu k plazmatu je pozvolný. Teprve při teplotě asi 10^5 K jsou srážky mezi částicemi tak prudké, že se neutrální atomy v plazmatu neudrží vůbec a plazma se stává plně ionizovaným. Plazma je tedy tvořeno směsí elektricky nabitých a neutrálních částic, které na sebe navzájem působí [1].

Na druhé straně v našem každodenním životě je setkání s plazmatem omezeno na několik málo případů: úder blesku, jemný svit polární záře, vodivý plyn v zářivkách či v neonových reklamách a nepatrné množství ionizovaného plynu proudícího z trysek raket [2], plazmová televize.

Nejstarším plazmochemickým procesem využívaným v průmyslu je generace ozonu. Další aplikace pak souvisí s osvětlovací technikou. Osvětlovací technika je jednou z nejstarších z oblastí využití plazmatu v běžném životě. Další využití plazmových výbojů může být u elektrických odlučovačů prachu, při sváření a řezání elektrickým obloukem, elektrojiskrovém obrábění. V dnešní době roste používání plazmochemických reakcí v rozličných výrobních procesech: např. při výrobě acetylenu ze zemního plynu, při výrobě karbidu vápníku z oxidu vápenatého a uhlíku a samozřejmě při výrobě ozonu z kyslíku v ozonizátorech. Plazma je široce využíváno v technologiích např.: nanášení ochranných vrstev ve strojírenství, kde často kovové výrobky vyžadují povrchovou úpravu s cílem maximální ochrany proti mechanickému opotřebování, proti korozi a účinkům vysokých teplot.

Příkladem povrchové úpravy může být iontová nitridace. Předmět určený k nitridaci je umístěn na anodě ve vakuové nádobě, katoda je tvořena z nitridované oceli. Při nitridaci se používá směs N_2 a H_2 při tlaku 200–400 Pa a teplotě 510–580 °C, kde celý povrch předmětu je pokryt záporným světlem doutnavého výboje. Vrstvy připravené iontovou nitridací mají vysokou tvrdost, odolnost proti otěru (využití v automobilovém průmyslu), jsou odolné vůči teplotě (až do 600 °C) a vůči korozi. V elektrotechnickém průmyslu se využívají metody napařování aktivním plazmatem, katodové napařování.

Zajímavé možnosti aplikace nacházíme i v medicíně, kde lze využít plazmové sterilizace. Používá se například ke sterilizaci plastových hadiček na dialýzu již při jejich výrobě a balení. Při plazmové sterilizaci je velice výhodná také možnost zároveň do hadiček nanášet antikoagulační vrstvu. Jako další příklad zajímavé aplikace plazmatu ke sterilizaci je sterilizace enzymatických biosenzorů, které jsou velmi citlivé a klasické metody sterilizace by je mohly poškodit [3].

V archeologii nachází uplatnění například při konzervaci archeologických předmětů.

Přestože se plazmochemické technologie využívají v řadě odvětví, stále se jedná o velmi mladý obor, který má ještě daleko k plnému využití jeho možností. Proto je velmi aktuální výzkum základních plazmochemických reakcí.

V průběhu posledních let velmi rychle roste počet nejrůznějších plazmochemických procesů a technologií [4]. Poslední výzkumy ukázaly, že v řadě případů je výhodnější místo aktivního výboje využít dohasínající plazma [5].

Řada technologií dnes pracuje s polymerními materiály, a proto se hledají optimální podmínky pro jejich interakci s plazmatem. Různé plazmochemické reakce vyžadují značnou aktivační energii, přičemž střední hodnota energie musí zůstat dostatečně nízká, aby nedocházelo k degradaci polymeru [6]. Proto se v posledních letech začíná využívat plazmatu v pulsním režimu [6]. Ve své podstatě se tedy jedná o kombinaci aktivního výboje s dohasínáním. V řadě procesů, např. při nitridaci [7], je využíváno dusíku, respektive jeho směsí s různými plyny [8]. I proto je dnes tento výzkum vysoce aktuální.

Dohasínání dusíku je již dlouhou dobu předmětem mnoha studií [9,10]. Cílem této práce byl popis a studium procesů probíhajících při dohasínání plazmatu, tedy v době po odstranění vnějšího zdroje energie, kdy systém relaxuje do podmínek běžné rovnováhy, při různých poměrech dusíku a argonu za různých tlaků.

V relaxačních procesech hraje značnou roli vedle nejrůznějších procesů světelná emise. Viditelné světlo může být pozorováno až do jedné sekundy po odstranění aktivního výboje v závislosti na konkrétních podmínkách.

V prvním úseku dohasínajícího výboje (do 3 ms) dochází v čistém dusíku k silnému poklesu záření. Poté je pozorována silná emise záření okolo času dohasínání 5–14 ms po odstranění aktivního výboje. Tato je známa jako pink afterglow a může být pozorována jenom v čistém dusíku [11] a jeho směsích s argonem. Různé příměsi, i stopové, tento jev zcela eliminují. Pink afterglow čistého dusíku se projevuje značným nárůstem charakteristického růžového záření (proto „pink“ afterglow) v časech dohasínání okolo 6–8 ms, zatímco žluto-oranžová barva je charakteristická pro pozdější časy.

Pink afterglow může být nazváno sekundárním výbojem, protože koncentrace elektronů v jeho průběhu prudce roste díky různým srážkami vyvolaným ionizačním procesům [12], a to jsou podmínky podobné těm v aktivním výboji. Jeví pink afterglow může být studován pouze v čistém dusíku; různé nečistoty (zvláště uhlík a kyslík) jej zhasí [13]. Role argonu je trochu jiná, protože excitované stavy argonu mají vyšší energii, a tak je pozměněno mnoho procesů metastabilních stavů dusíku.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Plazma – generace a vlastnosti

Jedna z definic plazmatu je následující: *Plazma je kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic, který vykazuje kolektivní chování* [2].

Ionizovaný, tedy vybuzené částice (ionty) obsahující, plyn přechází v plazma, je-li jeho stupeň ionizace tak vysoký, že lze [22] hovořit o elektricky vodivém plynu s atomy disociovanými na kladné ionty a záporné elektrony, který je kvazineutrální a vykazuje kolektivní chování.

Kvazineutrální znamená, že hustota kladných N^+ a záporných N^- nábojů je přibližně stejná a zároveň se rovná počtu párů částic:

$$N^- = N^+ = N. \quad (1)$$

Tím je zajištěna nábojová neutralita celého systému.

Dále platí, že lineární rozměr plazmatu L musí být větší než Debyeova délka λ_D . Debyeova délka je vzdálenost od bodového náboje, kde elektrostatický potenciál v plazmatu poklesne na hodnotu e^{-1} -krát menší, než by poklesl potenciál stejného bodového náboje ve vakuu.

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

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

Kolektivním chováním je míněna schopnost plazmatu vytvářet v určitých místech oblasti kladného či záporného náboje. Náboje v těchto oblastech dávají popud ke vzniku elektrických polí, která mohou ovlivňovat pohyb „jiných“ nabitých částic na „vzdáleném“ místě v plazmatu. Ke vzniku kolektivního chování je nezbytné, aby plazma obsahovalo „dostatek částic“. Mírou tohoto požadavku je přiměřeně vysoký počet částic N_D , který je obsažen v kouli o poloměru rovném Debyeově délce λ_D

$$N_D = \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 N \gg 1. \quad (3)$$

„Kolektivním chováním“ tedy rozumíme pohyby, které nezávisí pouze na lokálních podmínkách, ale rovněž na stavu plazmatu ve vzdálených oblastech. Označení „plazma“ se zdá být nevhodné. Toto slovo pochází z řečtiny, což znamená něco uzpůsobeného, vymyšleného. Plazma právě pro své kolektivní chování nemá sklon přizpůsobovat se vnějším vlivům; spíše se častěji chová, jako kdyby mělo svou vlastní hlavu [2].

Poslední podmínka pro odlišení plynu 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 [2]:

$$\omega \tau > 1. \quad (4)$$

Rovnice (1)–(4) lze chápat jako základní podmínky, které musí plazma splňovat.

2.1.1. Vlastnosti plazmatu

Vlastnosti plazmatu jsou určeny vlastnostmi jeho jednotlivých složek, například teplotou, hustotou, stupněm ionizace. Přes širokou rozmanitost, ve kterých se plazma vyskytuje, je počet parametrů, které lze celkem jednoduše popsat, poměrně malý [14]. Plazma obsahuje elektrony, atomární i molekulové ionty, neutrální částice, přičemž všechny jsou zpravidla v různých excitovaných stavech. Vzhledem k různým hmotnostem částic odpovídají jejich pohybu často rozdílné teploty. Elektrony jsou zpravidla rychlejší (teplejší) než ostatní částice.

Tomuto systému říkáme neizotermické plazma. V případě, že teploty všech částic jsou zhruba stejné, hovoříme o izotermickém (termickém) plazmatu.

Z toho plyne, na rozdíl od plynu, že plazma obsahuje volné elektrické náboje, a proto je elektricky vodivé. Charakter elektrické vodivosti závisí na tom, jak je plazma ionizované, zda slabě nebo silně. V prvním případě roste elektrická vodivost s koncentrací nabitých částic a klesá s rostoucí teplotou elektronů. Ale u silně ionizovaného plazmatu elektrická vodivost nezávisí na koncentraci nabitých částic a narůstá s teplotou elektronů s exponentem $3/2$, proto plazma při vysokých teplotách může být vodivější než kovové vodiče.

Díky elektrické vodivosti plazmatu působí na plazma i silné magnetické pole. Magnetické pole zmenšuje difúzi nabitých částic pohybujících se kolmo na magnetické siločáry. Tím magnetické pole zabraňuje úniku nabitých částic z plazmatu, což se dá využít na izolaci vysokoteplotního plazmatu, a to při teplotách, kterým není schopen odolávat žádný materiál.

U nízkoteplotního plazmatu může být přenos tepla realizován vedením a prouděním i způsobem spočívajícím v přenosu energie pomocí disociace, excitace a ionizace. V místech s vysokou energií nastane disociace, excitace nebo ionizace částic, ty pak difúzí proniknou do míst o nižší energii a zde proběhne opačný proces (deexcitace, rekombinace), přičemž se uvolněná energie přemění na teplo [15].

2.1.2. Generace plazmatu - zdroje

V zásadě existují dva způsoby generace plazmatu. První spočívá v ohřívání plynu na vysokou teplotu až nastane termická ionizace. Druhý způsob je založený na využití elektrických výbojů. Zde se vytváří elektrické pole mezi elektrodami, ve kterém elektrony získávají kinetickou energii, díky níž jsou schopny ionizovat molekuly plynu a tak kompenzovat úbytek nabitých částic v plazmatu.

Zdroje plazmatu se navzájem velmi liší. Některé pracují při velmi nízkém tlaku plynu, jiné při atmosferickém nebo vyšším tlaku. Vznik plazmatu lze iniciovat stejnosměrným nebo střídavým proudem, případně vysokofrekvenčním elektrickým nebo magnetickým polem. Plazmové zdroje mohou pracovat v kontinuálním nebo pulzním režimu [16].

V laboratorních podmínkách vzniká plazma zpravidla v elektrických výbojích v plynech. Významné parametry určující vlastnosti elektrických výbojů jsou následující:

- druh elektrického napětí;
- velikost napětí;
- proud tekoucí plazmatem;
- elementární procesy probíhající ve výbojové dráze;
- druh plynu a chemické složení plazmatu;
- konfigurace a materiál elektrod.

Tyto parametry jsou samozřejmě vzájemně závislé, a tedy změna jednoho parametru může mít za následek změnu jiného. Elektrický výboj může vzniknout a udržet se i v případech, kdy nepůsobí ionizační činidlo. Takový výboj pak nazýváme samostatný. Opakem je výboj nesamostatný, který přestane v okamžiku, kdy přerušíme působení ionizačního činidla. Samostatné výboje dělíme na temný výboj, koronový výboj, doutnavý výboj, obloukový výboj, jiskrový výboj. Jak určitý druh výboje přechází v jiný, záleží na změnách parametrů výboje [1].

2.1.3. Doutnavý výboj

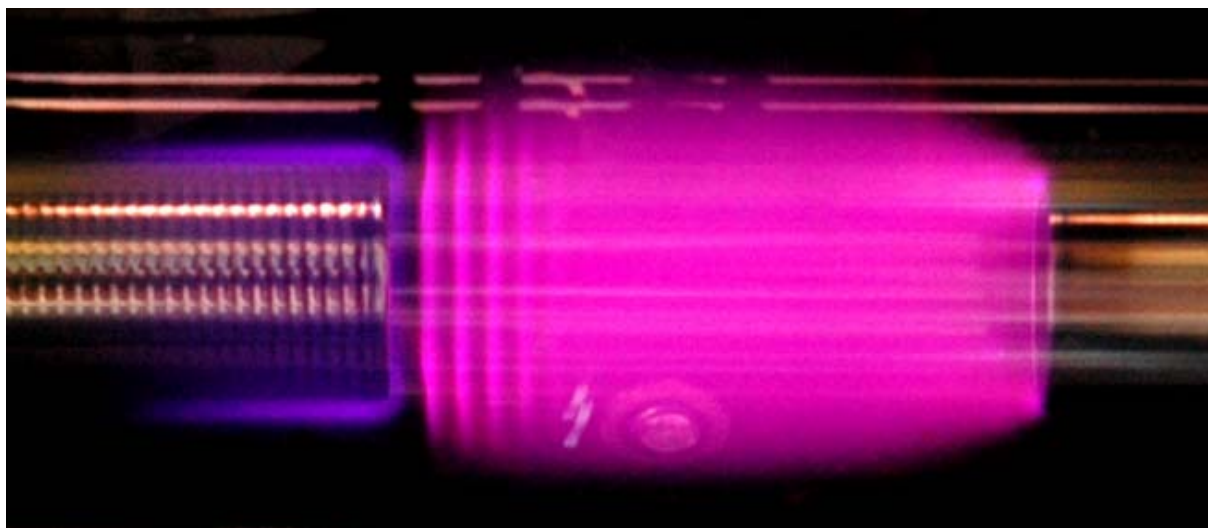
Pokud přiložíme napětí na dvě elektrody ve vyčerpané skleněné trubici, dojde za vhodných podmínek ke vzniku plazmatu – doutnavému výboji. K zapálení výboje dojde díky malému počtu nabitých částic, které jsou vždy přítomné. Po jejich urychlení napětím na elektrodách a následných srážkách s ostatními částicemi plynu dojde k lavinovitému zvyšování počtu nabitých částic ve výbojové trubici [16].

Doutnavý výboj hoří při tlacích 1 až 10 000 Pa a při proudech 0,1 až 300 mA. Lze jej udržet i při atmosférickém tlaku, ale jen za velmi malých proudů, aby nepřešel do obloukového výboje, kde by potenciálovou emisi elektronů z katody nahradila termoemise nebo autoemise. Nejčastěji se doutnavý výboj realizuje ve skleněných trubicích. Doutnavý výboj se skládá z několika částí, a to z jasně svítících (záporné světlo, kladný sloupec) a méně vyzařujících (označovaných jako tmavé prostory), viz obr. 1. Jednotlivé části výboje jsou v následujícím pořadí (ve směru od katody k anodě): Astonův temný prostor, katodový temný prostor, záporné světlo, Faradayův temný prostor, kladné světlo, anodový temný prostor, anodové světlo, viz obr. 2 [15].

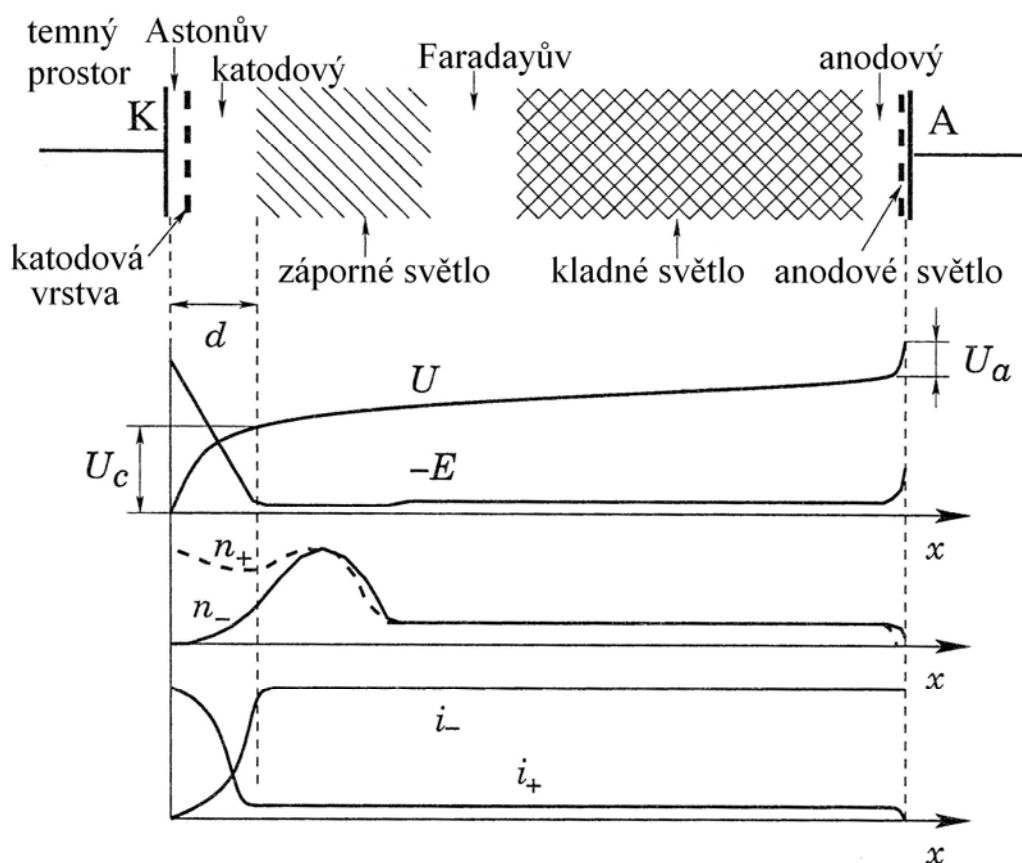
Oblasti kladného světla a částečně i záporného světla mají stejné koncentrace elektronů a kladných iontů – je zde splněna podmínka kvazineutality. Kladné světlo považujeme za plazma. Ve Faradayově temném prostoru je také koncentrace kladných a záporných částic prakticky stejná, ale u elektronů převládá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

Délky všech částí jsou dané typem plynu, tlakem plynu, a nemění se při změně vzdálenosti elektrod (pokud vzdálenost elektrod není velmi malá), kromě kladného sloupce, který se mění dle vzdálenosti elektrod a jeho délku lze tímto způsobem téměř libovolně měnit. Při zmenšování vzdálenosti elektrod na velmi nízké hodnoty nejprve zaniká kladné světlo, pak při dalším zkracování výboje se začínají zmenšovat i ostatní části výboje, které se předtím v oblasti vysokých vzdáleností neměnily. Při změnách vzdáleností od vyšších hodnot k hloubce katodového spádu d se napětí stále zmenšuje a při vzdálenosti elektrod rovnající se d je napětí rovno katodovému spádu napětí U_c . Pokud se vzdálenost elektrod dále ještě zmenšuje (pod hodnotu d), tak napětí mezi elektrodami začne narůstat. To je způsobené tím, že dochází k likvidaci katodového tmavého prostoru, který je nezbytný pro existenci doutnavého výboje. V něm totiž dochází k lavinové ionizaci, při srážce elektronu s částicí plynu, a tím ke tvorbě nabitých částic. Bez něj nedochází ke tvorbě sekundárních elektronů a tím výboj zhasne [15].

Za specifických podmínek lze dosáhnout toho, že kladné světlo nemusí být homogenním plazmatem, ale může mít vrstevnatou strukturu, což znamená, že se skládá ze světlých a tmavých vrstev. Pak lze pozorovat stojící nebo pohyblivé vrstvy [15] – viz. obr. 1.



Obr. 1: Fotografie vrstevnaté struktury kladného světla (fotografie pořízená z laboratoře Plazmochemie na FCH VUT v Brně).



Obr. 2: Schéma doutnavého výboje a průběhy podélného elektrického pole E , potenciálu U , koncentrace nabitých částic n^- a n^+ a hustoty proudů kladných iontů a elektronů i^- a i^+ [15].

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

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

Vzdálenost d se nazývá hloubka katodového spádu. V oblastech katodového a anodového spádu dochází k interakci plazmatu s povrchem elektrod a v těchto místech se nachází nadbytek kladného náboje (u katody) nebo záporného náboje (u anody), čímž dochází k porušení kvazineutality. Hodnoty napětí v oblasti hloubky katodového spádu d jsou závislé na druhu plynu, materiálu a nabývají hodnot 80 až 400 V, přičemž celkové napětí na výboji dosahuje několik stovek voltů [15].

2.1.4. Dohasínání doutnavého výboje

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

Při dohasínání probíhají různé relaxační procesy. Na počátku dohasínání jsou nejvýznamnější rekombinace elektronů s ionty, které trvají cca první milisekundu od počátku dohasínání (doba trvání rekombinací je závislá na podmínkách v plazmatu). Současně s elektron-iontovou rekombinací, ale i po jejím skončení, probíhají reakce mezi těžkými částicemi. Na počátku dohasínání je ovšem dominantní rekombinace nabitých částic, a proto lze obvykle tyto procesy zanedbat. To je způsobené tím, že elektron-iontové reakce probíhají podstatně rychleji než reakce mezi těžkými částicemi, jak je vidět na následujících příkladech:

Tab. 1: Příklady reakcí

Reakce	Koeficient reakce	
$e^- + N_2^+ \rightarrow N + N$ nebo N_2	$k = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[8, 17]
$N + N_2^+ \rightarrow N^+ + N_2$	$k = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 1,0 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[8, 18]
$N + N + N_2 \rightarrow N_2 + N_2$	$k = 2,5 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 2,5 \cdot 10^{-38} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[8, 19]

Jak je vidět, koeficienty reakce se liší zhruba o šest řádů. Pro názornost je ještě uvedena reakce, probíhající při tří-tělesové srážce. Pro celkově malý počet částic bývá zvykem ve fyzice plazmatu uvádět rychlosti na molekulu, nikoli na mol.

Procesy při srážkách těžkých částic s elektrony v dohasínajícím plazmatu, kde v důsledku termalizace je energie elektronů velmi malá, jsou významné jen u procesů uvedených v následující tabulce (termalizace je proces, kdy kinetická energie elektronů se snaží vyrovnávat s teplotou okolí, která je v dohasínajícím laboratorním plazmatu několik set K. Tato kinetická energie elektronů je pro iniciaci ostatních procesů příliš malá, protože činí zhruba 0,03 eV, zatímco pro elektronové excitace a ionizace je třeba energie řádově až jednotek eV, pro vibrační excitaci pak přibližně desetiny eV):

Tab. 2: Příklady reakcí

Reakce	Název procesu
$e^- + AB^* \rightarrow AB + hv + e^-$	deexcitace srážkami
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A + e^- + E_{kin}$	elastické srážky
$e^- + A \rightarrow A^-$	záchyt elektronů
$e^- + A^+ \rightarrow A$	rekombinace
$e^- + AB^+ \rightarrow A + B$	disociativní rekombinace

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

Tab. 3: Chemické procesy v plazmatu (při srážkách těžkých částic):

Reakce	Název procesu
$A^+ + B \rightarrow A + B^+$	přenos náboje
$A^m + B \rightarrow A + B^+ + e^-$	Penningova ionizace
$A^m + A^m \rightarrow A + A^+ + e^-$	párové srážky
$A^* + A \rightarrow A_2^+ + e^-$	Hornbeck-Molnárova ionizace
$A^+ + B^- \rightarrow AB$	rekombinace atomů
$A^+ + BC \rightarrow AC^+ + B$	reakce iontů s molekulami
$A + BC \rightarrow AC^+ + B$	chemická reakce
$R + BC \rightarrow RC + B$	chemická reakce s plazmovým radikálem
$A \cdot + BC \rightarrow AC + B$	chemická reakce s excitovanými atomy nebo molekulami

Fyzikálními procesy v plazmatu (při srážkách těžkých částic) mohou být např.:

1) *v-t proces*, tj. proces, při kterém se po srážce dvou těžkých částic zvýší součet kinetických energií částic oproti součtu kinetických energií před srážkou na úkor vibrační energie, která je jednou z forem vnitřní energie částic. Zpravidla se jedná o změnu jen o jednu vibrační hladinu (tedy jedнокvantovou změnu), protože pravděpodobnosti přechodu o více hladin (multikvantové změny), při jedné srážce, jsou zanedbatelné [20].

Pravděpodobnost *v-t* přenosu energie je totiž nepřímo úměrná velikosti kvanta vibrační energie přeměněné na translační energii [20]. Význam multikvantové změny se objevuje až při vyšších rychlostech molekul [20], čehož je dosaženo při vyšších teplotách plazmatu cca 5000 K [20], což v podmínkách dohasínání není obvyklé.

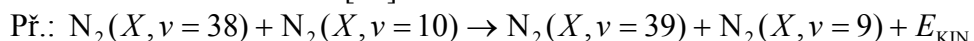
Př.: $N_2(X, v = 20) + M \rightarrow N_2(X, v = 19) + M + E_{KIN}$, kde M je těžká částice.

2) *v-v proces*, který je podobný *v-t* procesu, neboť také při něm dochází ke změně vibrační energie, ale tentokrát se při srážce přenesou kvantum vibrační energie z jedné částice na druhou [20], zpravidla z méně vibračně excitované částice se přenesou energie na částici o vyšší excitační energii. Takovému *v-v* procesu se říká „up-pumping“, protože vede k postupnému obsazování vysoce excitovaných vibračních hladin.

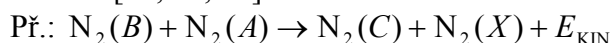
Vysoce excitované vibrační hladiny v aktivním výboji jsou zpravidla obsazeny jen málo, zatímco v dohasínajícím výboji jsou právě v důsledku up-pumpingového efektu populovány velmi významně [21].

Obdobně jako u v-t procesu je pravděpodobnost přechodu do nejbližší vibrační hladiny (změna jednoho kvanta) vyšší než pravděpodobnost přechodu o více kvant [20]. Za nízkých a středních srážkových rychlostí je pravděpodobnost přenosu energie v-v procesem větší než pravděpodobnost přenosu v-t procesem [20].

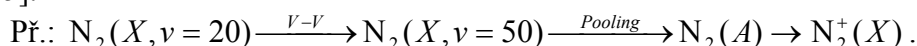
Toto funguje díky anharmonicitě potenciálové křivky, kdy vzdálenost mezi sousedícími vibračními hladinami klesá s roustoucím vibračním kvantovým číslem, a tedy v-v proces je exotermní a běží samovolně [22].



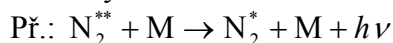
3) *pooling* – jedná se téměř o stejný proces jako v-v, ale na místo vibrační energie se zde vyměňuje elektronová excitační energie, která je opět při srážce přenášena z jedné částice na druhou [21, 23, 24].



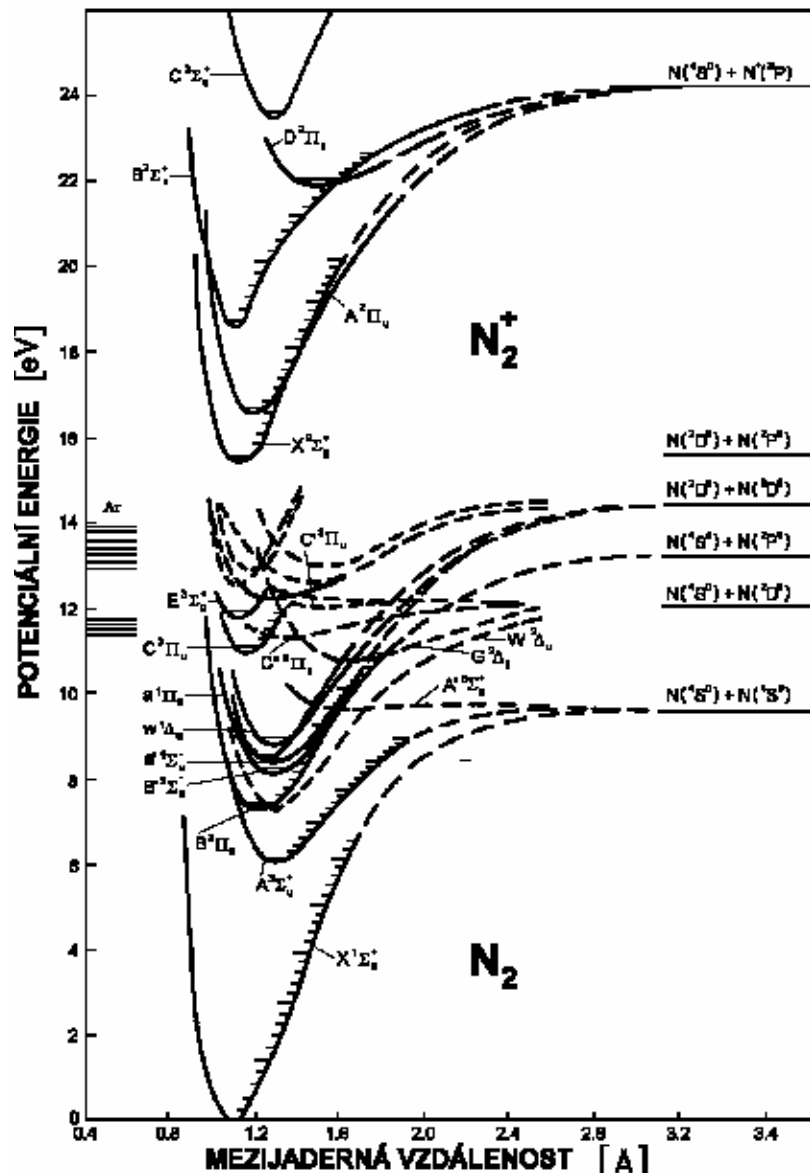
4) *step-wise ionizace* – doslovný překlad znamená kroková ionizace. Jedná se o postupný proces, kdy ionizace částice probíhá přes několik kroků, které jsou realizovány poolingem a v-v procesem, kde vznikají po určitém kroku vysoce excitované metastabilní stavy, a ty pak při dalších srážkách poolingového typu mohou získat takovou energii, až dojde k ionizaci [25].



5) *indukovaná emise* – proces, kdy jedna z částic je v excitovaném stavu schopném zářivého přechodu do nižšího energetického stavu jen s malou pravděpodobností. Takovýto přechod vyvolá srážka s druhou částicí [26].



Jednotlivé elektronové a vibrační hladiny molekuly dusíku, mezi kterými probíhají tyto procesy, jsou zakresleny v následujícím energetickém schématu.



Obr. 3: Energetické schéma molekuly dusíku [27] s naznačenými hladinami argonu [28], detailní popis hladin argonu lze nalézt v databázi (viz. seznam použitých zdrojů) [28].

2.2. Optická emisní spektroskopie

Ke studiu plazmatu je používána celá řada metod. Jednou ze základních, a v podstatě i nejuniverzálnějších, je metoda optické emisní spektroskopie.

Spektroskopie se zabývá studiem interakce látek se zářením. Ze změřených vlnových délek emitovaného (nebo absorbovaného) záření dává spektroskopie informace o energetických hladinách studovaných látek. Výhodou spektroskopie je, že při analýze zpravidla nedochází ke zničení vzorku a zároveň pro měření stačí malé množství vzorku [26].

2.2.1. Základy optické emisní spektroskopie plazmatu

Optická emisní spektroskopie je základní metodou diagnostiky plazmatu. Její předností je značná univerzálnost pro nejrůznější typy plazmatu, zvláště důležitý je fakt, že optická emisní spektroskopie nijak neovlivňuje vlastní plazma. Spektroskopicky lze určit jednak částečné složení plazmatu, navíc lze získat i informace o jeho teplotě a rozdělení energií.

Ze spekter atomárních čar lze získat informaci o elektronové teplotě plazmatu a z profilu jednotlivých spektrálních čar lze stanovit i teplotu neutrálního plynu. Pro měření profilu spektrálních čar je nezbytné využít spektrometr s vysokým rozlišením (minimálně setiny nm).

Molekulární spektroskopie plazmatu se omezuje zpravidla jen na problém dvouatomových molekul. Stanovení složení plazmatu z molekulárních spekter je poměrně náročné, neboť jednotlivé molekulární pásy se rozkládají v širokém intervalu vlnových délek a navíc se molekulární pásy překrývají jak vzájemně tak i s atomovými spektry. Pro studium složení plazmatu by tedy bylo vhodné použít dalších analytických metod. Molekulární spektroskopie dvouatomových molekul je převážně využívána pro stanovení teplot a rozdělení energie v plazmatu [29].

2.2.2. Analýza plazmatu pomocí optické emisní spektroskopie

Optická emisní spektroskopie (OES) se využívá při zkoumání elementárních a chemických procesů v plazmatu jako jsou: složení plazmatu, vibrační a rotační teplota a rozdělení energií. Každý atom a iont má své charakteristické spektrum, které téměř vždy obsahuje spektrální čáry i ve viditelné oblasti. Molekulová spektra lze pozorovat jen tehdy, jsou-li molekuly přítomny v nedisociované formě. Pro stanovení parametrů plazmatu je nutno vybrat vhodné dvouatomové molekuly. Nejčastěji se k diagnostice plazmatu využívají spektra několika spektrálních systémů [7]:

- a) 2. pozitivní systém dusíku – N_2 ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$)
- b) 1. negativní systém dusíku – N_2^+ ($B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$)
- c) Herzbergův systém CO – CO ($C^1\Sigma \rightarrow A^1\Pi$)
- d) 3064 Å systém radikálu OH – OH ($^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi$)
- e) fialový systém radikálu CN – CN ($B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$)
- f) gamma systém NO – NO ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$)

2.2.3. Intenzita spektrální čáry

V případě emisních molekulových spekter zpravidla pozorujeme pouze spektra elektronově-vibračně-rotační, kdy se mění současně elektronový, vibrační i rotační stav molekuly.

Intenzita jednotlivé spektrální čáry v molekulovém spektru je vyjádřena vztahem:

$$I_{n''',v'',J''}^{n',v',J'} = N_{n',v',J'} h c \nu A_{n''',v'',J''}^{n',v',J'} \quad (5)$$

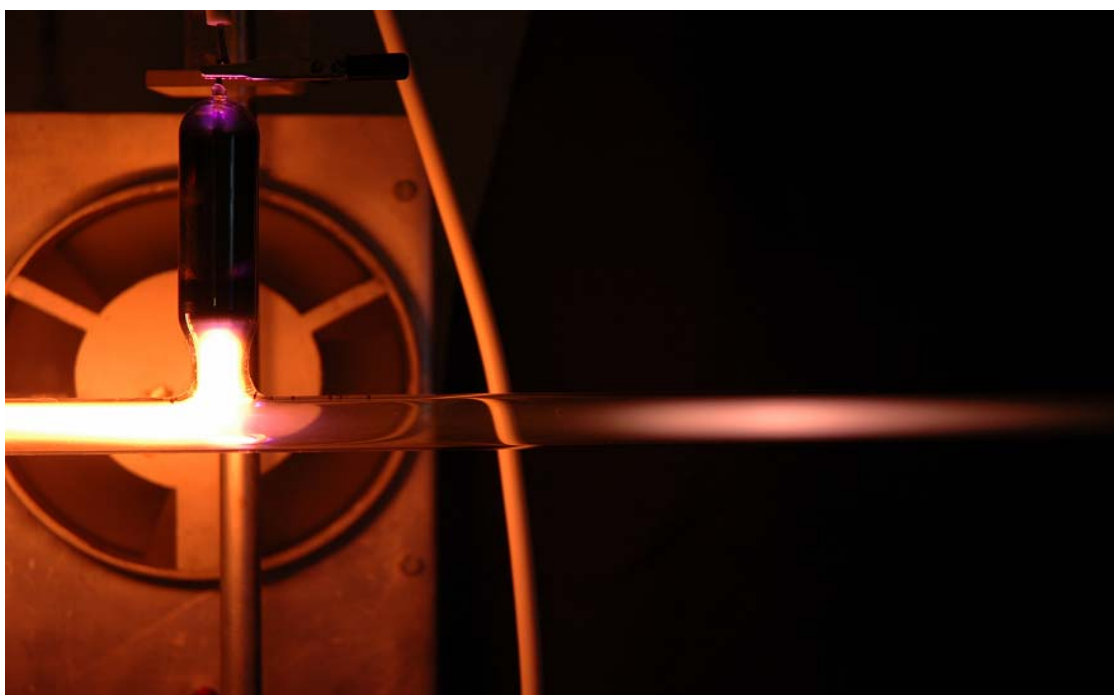
kde $N_{n',v',J'}$ značí populaci na rotační hladině J' vibračního stavu v' elektronového stavu n' , h je Planckova konstanta, c je rychlost světla ve vakuu, ν je vlnčet dané rotační čáry a $A_{n''',v'',J''}^{n',v',J'}$ je pravděpodobnost daného spontánního přechodu.

Z intenzity spektrálních čar lze určit rozdělení a teplotu. V praxi rozlišujeme dva různé případy – vibrační a rotační.

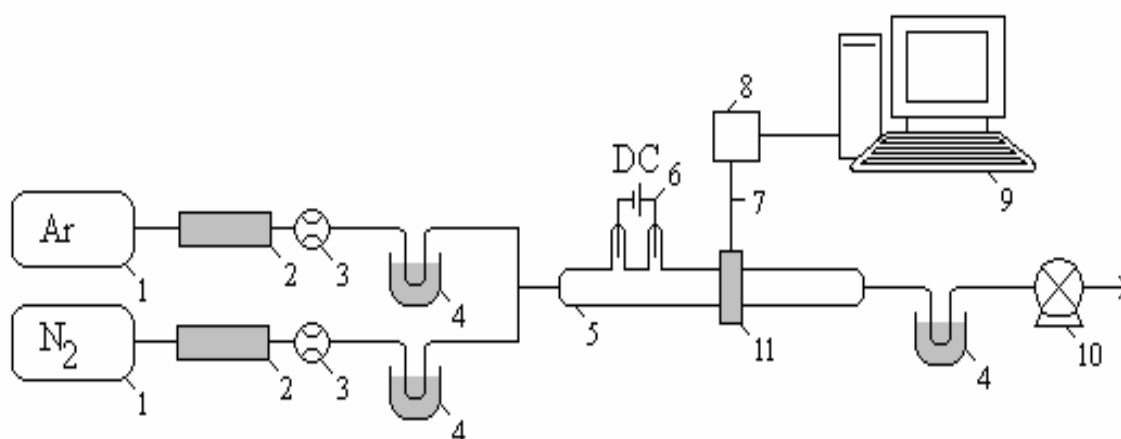
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Schéma a popis experimentálního zařízení

Experimentální zařízení využívalo stejnosměrného doutnavého výboje za sníženého tlaku. Pro měření dohasínajícího plazmatu byl zvolen tzv. proudící režim (viz. Obr. 4), kdy plazma z aktivního výboje je průběžně odčerpáváno a vzdálenost od konce výboje tak odpovídá času v dohasínání. Druhou možností je využití statického režimu plazmatu, kdy se výboj zapaluje periodicky a měří se skutečné časové průběhy.



Obr. 4: Fotografie dohasínajícího plazmatu v čistém dusíku – vlevo je vidět katoda a aktivní výboj, vpravo je vidět jev pink afterglow



Obr. 5: Schéma experimentálního zařízení: 1 - tlakové lahve, 2 - kolona Oxiclear, 3 - regulátory hmotnostního průtoku, 4 - vymrazovací nádoby, 5 - výbojová trubice, 6 - zdroj, 7 - optický kabel s uchycením v posuvném jezdcí (11), 8 - spektrometr, 9 - PC, 10 – rotační olejová vývěva, 11 - posuvný jezdec



Obr. 6: Fotografie experimentálního zařízení

3.1.1. Výbojová trubice

Výbojová trubice o délce 970 mm a vnitřním průměru 13 mm byla vyrobena z Pyrexu. Molybdenové duté elektrody byly umístěny do bočních ramen trubice pro omezení vlivu materiálu, který je z nich rozprašován. Vzdálenost elektrod činila 140 mm. Délka části trubice pro studium dohasínajícího plazmatu byla 600 mm.

Při experimentu byly udržovány s tolerancí do 2 % různé tlaky ve výbojce o hodnotách přibližně 5000 Pa, 4000 Pa, 3000 Pa, 2000 Pa, 1500 Pa, 1000 Pa a 500 Pa. K měření tlaku bylo použito absolutního měřiče tlaku – baratronu, s rozsahem do 100 Torr (13 kPa). Napětí bylo přiváděno z regulovatelného vysokonapěťového zdroje. Výbojový proud a napětí byly v závislosti na nastavovaném tlaku udržovány tak, aby celkový výkon dosahoval hodnoty přibližně 290 ± 10 W.

Při dohasínání bylo měřeno emisní spektrum v rozsahu 320-780 nm pomocí spektrometru (viz dále), v závislosti na čase dohasínání při dané koncentraci směsi N_2 -Ar. Záření dohasínajícího plazmatu bylo do spektrometru přiváděno multimodovým optickým kabelem (o průměru 1,57 mm) zhotoveným z křemenného skla. Vstup vlákna byl optimalizován v jezdcí posuvném podél výbojové trubice. Poloha jezdcí oproti konci výbojové trubice odpovídala času v dohasínání. Výpočet je založen na aplikaci stavové rovnice ideálního plynu a rovnice kontinuity.

Vlastní jezdec je téměř uzavřenou komůrkou o délce 60 mm a průměru 60 mm. Díky tomu je omezen vliv rozptýleného záření aktivního výboje, který září o více jak 2 řády intenzivněji než dohasínání. Navíc poskytuje možnost chladit okolí bodu, v němž je spektrum snímáno, pomocí par kapalného dusíku až na teplotu stěny 77 K. To má samozřejmě vliv i na procesy probíhající během dohasínání, což se projeví i v pozorovaných spektrech.

3.1.2. Příprava směsi plynů

Při měření byly užívány dvě větve pro vstup plynů, jedna pro dusík a druhá pro argon. Složení plynů v tlakových lahvích viz. Tabulka 6: Použité plyny a jejich čistota. Dusík z tlakové lahve byl přečišťován přes kolonu Oxiclear, tím byl odstraněn zbylý kyslík, který byl přítomen v láhvi již při výrobě, kdy byla použita rektifikace zkapalněného vzduchu. Dále byl dusík dočišťován průchodem přes vymrazovačku, která byla chlazená kapalným dusíkem. Tím byly odstraněny stopy oxidu uhličitého, vodních par a dalších příměsí s teplotou varu nad 77 K (-196 °C). Původní čistota dusíku byla 99,999 %, po dočištění byla koncentrace uhlovodíků pod 10 ppb, kyslík pod 0,1 ppb a voda neměřitelná. Takto přečištěný dusík byl přes regulátor hmotnostního průtoku přiváděn na vstup do výbojové trubice.

Argon z tlakové lahve byl nejprve čištěn stejně jako dusík a regulován a pak míšen s dusíkem o požadovaném průtoku. Regulátor hmotnostního průtoku pro dusík měl rozsah 2 Sl/min, pro argon 1 Sl/min (jednotka Sl/min je standardní litr za minutu, tedy $\text{dm}^3_{[t=25^\circ\text{C}]}/\text{min}$).

Tato směs byla přiváděna do výbojové trubice. K míšení dusíku a argonu s požadovaným poměrem pro experiment v širokém rozmezí jejich koncentrací, docházelo před vstupem do výbojové trubice.

Složení plynů z tlakových lahví před dočišťováním je uvedeno v Tab. 6.

3.1.3. Čerpací systém aparatury

Výbojová trubice (aparatura) byla kontinuálně čerpána rotační olejovou vývěvou. Pro minimalizaci zpětného proudu olejových par z vývěvy byly mezi výbojovou trubicí a vývěvu umístěny dvě vymrazovací nádoby s kapalným dusíkem. To zaručovalo dostatečnou čistotu během celého experimentu. Pro omezení difúze nečistot při odstavení aparatury byla vývěva uzavírána kulovým ventilem a celé zařízení bylo zaplněno čistým dusíkem na tlak o něco málo vyšší než atmosférický.

Pomocí kulového ventilu jsme i regulovali tlak v aparatuře. Pro různé tlaky byla udržována konstantní rychlost proudění plynu v trubicí a konstantní výkon. Napětí a proud však nebyly konstantní. Přehled těchto exp. podmínek je uveden v tabulce č. 4.

Tabulka 4: Experimentální podmínky

Tlak [Pa]		Obsah Ar [%]	U [V]	I [mA]	P [W]
Nastavovaný	Skutečný				
5000	4930	0	1941	150	292
	4920	17	1804	161	291
	4910	33	1614	180	291
	4905	50	1459	200	292
	4940	67	1278	225	288
	4900	83	1100	260	286
	4912	92	999	290	290
4000	3995	0	1636	160	262
	3950	17	1655	175	290
	4000	33	1522	190	289
	3950	50	1370	210	288

Tlak [Pa]		Obsah Ar [%]	U [V]	I [mA]	P [W]
Nastavovaný	Skutečný				
	3990	67	1221	235	287
	3960	83	1081	270	292
	3980	92	1015	290	294
3000	3000	0	1630	180	293
	3030	17	1509	190	287
	2980	33	1389	210	292
	3015	50	1284	230	295
	3021	67	1173	250	293
	3048	83	1069	270	289
	3018	92	996	290	289
2000	1986	0	1335	210	280
	2070	17	1351	220	297
	2043	33	1272	230	292
	2082	50	1208	240	290
	1994	67	1157	260	301
	2007	83	1066	270	288
	2025	92	964	300	289
1500	1493	0	1417	210	298
	1520	17	1348	220	297
	1541	34	1275	230	293
	1528	50	1199	240	288
	1236	67	1131	260	294
	1532	83	1031	280	289
1000	997	0	1370	220	301
	996	17	1316	220	290
	1030	34	1262	230	290
	1051	50	1205	240	289
	1011	66	1135	260	295
	1074	83	1032	280	289
500	506	0	1246	240	299
	506	33	1180	250	295
	508	50	1123	260	292
	505	66	1069	270	289

3.1.4. Spektrometr

Emitované světlo (respektive záření) bylo pomocí optického kabelu (viz. výše) vedeno do spektrometru Jobin Yvon TRIAX 550. Ve spektrometru světlo nejprve procházelo přes vstupní štěrbinu (šířka 30 μm), která určovala intenzitu světelného toku vstupujícího do dalších optických soustav a zároveň zajišťovala dostatečné rozlišení a také, že přiváděné světlo přichází jen v určitém směru (tím se zabránilo rušivému vlivu příchodu světla z více směrů na mřížku, kde by pak docházelo k nevhodnému rozkladu světla). Tento usměrněný světelný tok byl rozkládán na jednotlivé složky světla dle vlnových délek na mřížce s 300 vrypů na cm. Poté jednotlivé složky rozloženého světla byly snímány pomocí CCD detektoru, který byl chlazen kapalným dusíkem ($-196\text{ }^\circ\text{C}$, tedy 77 K) pro podstatné potlačení elektronického šumu. Záření dohasínajícího plazmatu bylo velmi málo intenzivní, a proto byla pro měření volena různě dlouhá integrační doba v řádu sekund. Díky tomu bylo možné naměřit spektra s dostatečným rozlišením a vysokým poměrem signál/šum. Různá integrační doba byla samozřejmě zohledněna při zpracování výsledků.

3.1.5. Specifikace použitých přístrojů a plynů

Tab. 5: Přístroje

	Výrobce	Typ
zdroj	Vlastní výroba ve spolupráci s ÚFP AV ČR Praha	
průtokoměry (regulátory hmotnostního průtoku)	Bronkhorst	HI-TEC 201C-FAC-22-V, rozsahy 2 Sl/min a 1 sml/min.
tlakoměry	Leybold Lavat	Baratron, CRT 90 Pirani, VPR1
spektrometr	Jobin Yvon	TRIAX 550
detektor	Hamamatsu	LN ₂ cooled back illuminated CCD 1024x128 pixel
vývěva	Lavat	Rotační olejová vývěva RV05

Tab. 6: Použité plyny a jejich čistota [30]:

	Dusík 5.0		Argon 4.6
N ₂	min. 99,999%	Ar	min. 99,999%
Ar	max. 5 vpm	N ₂	max. 20 vpm
H ₂ O	max. 3 vpm	H ₂ O	max. 6 vpm
CO ₂	max. 0,2 vpm	CO ₂	max. 0,3 vpm
O ₂	max. 2 vpm	O ₂	max. 4,0 vpm
C _n H _m	max. 0,1 vpm		

3.2. Diagnostika plazmatu

3.2.1. Optická emisní spektroskopie plazmatu

Při této diagnostice se využívá vyzařování atomů, iontů nebo molekul při přechodu z excitovaného stavu (o vysoké energii) do stavů o nižší energii, respektive do základního stavu. Výhodné je při diagnostice používat takové přechody, které jsou ve viditelné nebo UV oblasti spektra a zároveň se u nich nevyskytuje samoabsorpce. Emisní diagnostika se dá provádět dvěma způsoby, a to absolutním měřením nebo relativním měřením počtu částic v daném excitovaném stavu. Pro použití absolutní metody je třeba znát veškeré parametry z rovnice pro intenzitu emitované rotační čáry, dále vyžaduje přesnou kalibraci aparatury, nutnost správného určení objemu, který spektrum vyzařuje a dále korekci na vyzařování do celého prostoru, což je velice náročné [26]. Proto se častěji využívá relativní metoda, při níž se využívá srovnání více čar nebo pásů ve spektru, tím odpadá pracná nutnost kalibrace aparatury, ovšem získané veličiny jsou pouze relativní.

Ze spektra lze zjistit vedle složení plazmatu, tedy atomy, molekuly a ionty a jejich koncentrace, také teploty plazmatu, a to elektronovou, vibrační i rotační, respektive populace jednotlivých stavů.

3.2.2. Určení teploty elektronů

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

$$\frac{I_j^k}{I_i^k} = \frac{N_j h c \nu_j A_j^k}{N_i h c \nu_i A_i^k}, \quad (6)$$

kde poměr intenzit $\frac{I_j^k}{I_i^k}$ se získá přímo z naměřeného spektra, hodnoty vlnočtů ν_j, ν_i

(po případě přepočtených na frekvence) jsou i s Einsteinovými koeficienty A_j^k, A_i^k v tabulkách a na NIST (National Institut for Standards and Technologies, co se týče u atomů). Indexy i a j označují počáteční elektronové hladiny (vyšší energetický stav) a index k označuje koncovou elektronovou hladinu (nižší energetický stav). Za předpokladu izotermie plazmatu (Boltzmannovského rozdělení populací) je doposud neznámý poměr částic $\frac{N_j}{N_i}$ dán vztahem

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j}{g_i} \exp\left(-\frac{\Delta W_{ji}}{kT}\right), \quad (7)$$

kde ΔW_{ji} je rozdíl energie mezi j -tou hladinou a i -tou hladinou a g_j, g_i jsou statistické váhy stavů i a j . To je dáno tím, že populace jednotlivých hladin souvisí s rozdělovací funkcí pro energii elektronů v plazmatu, což je splněno za podmínky termodynamické rovnováhy v plazmatu (tím se dosáhne Boltzmannovo rozdělení obsazení excitovaných hladin). Termodynamická rovnováha ve skutečnosti nemůže být splněna, protože emitováním záření se způsobuje nerovnovážený stav plazmatu, ale z experimentálního měření se zjistilo, že i v takovémto nerovnovážném stavu lze dosáhnout s dobrou aproximací Boltzmannova rozdělení. Proto z experimentálního hlediska je podmínkou, aby srážky elektronů s těžkými částicemi byly dominantní pro přerozdělování energie mezi energetickými hladinami. Pak se hovoří o tom, že dané plazma se nachází v „lokální termodynamické rovnováze“. Tím je možné spočítat teplotu plazmatu z předchozích dvou vztahů pomocí následující rovnice

$$\ln\left(\frac{I_i^k h c v_j A_j^k g_j}{I_j^k h c v_i A_i^k g_i}\right) = \frac{\Delta W_{ji}}{kT}. \quad (8)$$

V praxi je ale lepší použít větší množství spektrálních přechodů, tím se zvýší přesnost a zároveň ověří, zda je splněna podmínka lokální termodynamické rovnováhy. Toho se dosáhne konstrukcí grafu, kde osa y je ΔW a osa x je logaritmický člen předchozí rovnice, získaná přímka má pak směrnici $-1/kT_e$. Pokud některé body neleží na přímce, tak se plazma nenachází v lokální termodynamické rovnováze a je nutné je vyloučit. [15]

3.2.3. Určení vibrační teploty

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

$$I_{v',v''} = konst \cdot \nu^4 \cdot A(v',v'') \cdot \exp\left(-\frac{E_V}{kT_V}\right), \quad (9)$$

kde $I_{v',v''}$ je intenzita přechodu, v' a v'' je vibrační kvantové číslo horního a dolního stavu, $A(v',v'')$ je pravděpodobnost přechodu z v'' hladiny do v' hladiny (a bývá uváděna pro jednotlivé přechody v tabulkách), ν je vlnová délka pásu (většinou hlava pásu ze spektra), E_V je vibrační energie a T_V je vibrační teplota. Převodem této rovnice na logaritmický tvar

$\ln\left(\frac{I_{v',v''}}{\nu^4 \cdot A(v',v'')}\right) = -\frac{1}{kT_V} E_V + konst.$ a jejím vykreslením do grafu, kde vynesem

logaritmického tvaru $\ln\left(\frac{I_{v',v''}}{\nu^4 \cdot A(v',v'')}\right)$ na osu y a vibrační energii E_V na osu x , se získá

přímková závislost. Ze směrnice této přímky $-\frac{1}{kT_V}$ se pak spočte vibrační teplota.

Konstrukce takového grafu je možná jen za předpokladu Boltzmannovského rozložení energie, což je splněno v izotermickém plazmatu, využití v podmínkách dohasínání nemusí vést vždy k reálným výsledkům. [7]

3.2.4. Určení vibrační populace

Při některých chemických reakcích nebo v dohasínajícím plazmatu dochází ke změně Boltzmannovského rozdělení vibračních populací na pseudoboltzmannovské, což znemožňuje určení vibrační teploty. Poté se na místo vibrační teploty stanovuje relativní vibrační populace

$$N_{v,rel.} = \frac{I_{v',v''}}{\nu^4 \cdot A(v',v'')}, \quad (10)$$

kde N je relativní koncentrace molekul v dané vibrační hladině (další symboly jsou uvedené výše). Orientačně lze sestavit graf, za účelem zda rozdělení vibrační energie je Boltzmanovské či nikoliv, tedy zda má smysl počítat vibrační teplotu nebo ne.

Ose y v orientačním grafu odpovídá logaritmus relativní koncentrace částic $\ln(N_{v,rel.})$ v daném vibračním stavu a ose x vibrační kvantové číslo ν , (které má v tomto orientačním hledisku přibližně lineární závislost na E_V). [7]

3.2.5. Určení rotační teploty

Rotační teplota prakticky odpovídá teplotě neutrálního plynu, to je způsobeno tím, že dochází k velmi rychlé termalizaci rotačních stavů (pohybující se v řádech okolo ps), tím rotační rozdělení energie zpravidla odpovídá Boltzmannovskému rozdělení, které odpovídá teplotě neutrálního plynu.

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

$$I_{n''',y''',J'''}^{n',y',J'} = C \left| R_{el.}^{n',n'''} \right| \left| R_{vib.}^{y',y'''} \right| S_{J',J'''} \exp - \frac{hcF_{J'}}{kT_R}, \quad (11)$$

přičemž $I_{n''',y''',J'''}^{n',y',J'}$ je intenzita rotační čáry (získá se z naměřeného spektra), C je konstanta (stejná pro všechny rotační čáry v dané větvi), $\left| R_{el.}^{n',n'''} \right|$ je maticový element pro čistě elektronový přechod, $\left| R_{vib.}^{y',y'''} \right|$ je maticový element pro čistě vibrační přechod, $S_{J',J'''}$ je tzv. síla čáry, $F_{J'}$ je rotační term a T_R je rotační teplota.

Pro konstrukci grafu se použijí rotační čáry z jedné spektrální větve při stálé teplotě. Tím se výpočet značně zjednoduší, protože několik proměnných ($C, \left| R_{el.}^{n',n'''} \right|, \left| R_{vib.}^{y',y'''} \right|$) je pro tyto rotační hladiny konstantní. Dále hodnotu rotačního termu $F_{J'}$ aproximujeme na $F_{J'} = B_v \cdot J(J+1)$, kdy aproximace z hlediska přesnosti spektroskopických měření je dostačující.

Většinou se pro výpočet používá singletový přechod, kde faktor $S_{J',J'''}$ je pro R-větev $S_{J',J'''} = J+1$ a pro P-větev $S_{J',J'''} = J$. Za předpokladu výpočtu z R-větve, se rovnice

intenzity rotační čáry převede na logaritmický tvar $\ln \left(\frac{I_{n''',y''',J'''}^{n',y',J'}}{J+1} \right) = - \frac{hc \cdot B_v}{kT_R} J(J+1) + konst.$,

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

o přímkové závislosti, se směrnici $-\frac{hc \cdot B_v}{kT_R}$ a z té se určí rotační teplota. [30].

4. VÝSLEDKY

Naměřené výsledky byly získány pomocí optické emisní spektroskopie měřením spekter aktivního výboje i dohasínajícího plazmatu. V naměřených spektrech byly pomocí optické emisní spektroskopie identifikovány tři spektrální systémy dusíku [první pozitivní ($N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)$), druhý pozitivní ($N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)$) a první negativní ($N_2^+(B^2\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$)].

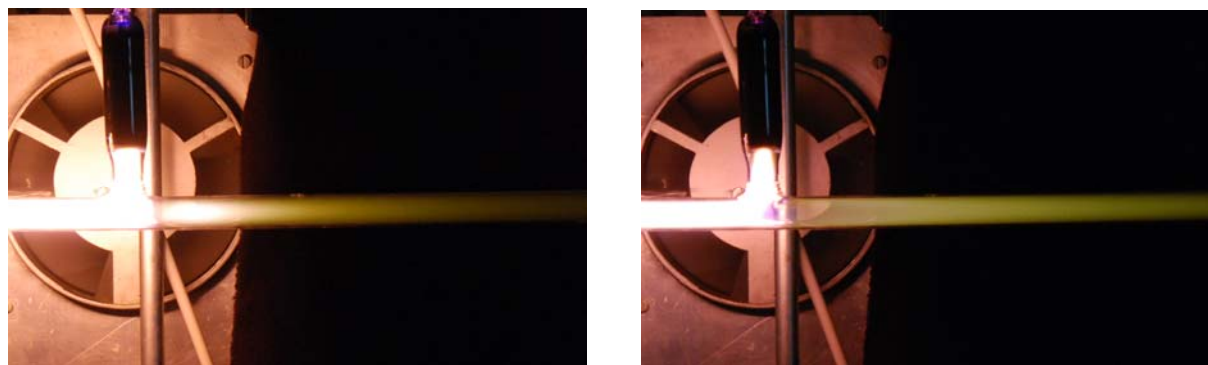
Výboj v čistém dusíku, vykazoval během svého dohasínání charakteristický jev emitovaného záření s výrazným maximem v podobě tzv. pink afterglow. Jak bylo uvedeno dříve, přítomnost tohoto jevu je velmi citlivá na přítomnost nejrůznějších příměsí a je ovlivňována i konkrétními podmínkami výboje. Byla tedy studována závislost tohoto jevu na složení plazmatu, tj. na poměru dusíku a argonu ve směsi. Současně byla studována i tlaková závislost probíhajících procesů.

Bylo získáno velké množství dat. V následujících částech jsou vybrány vždy jen ukázkové závislosti, protože všechny vybrané spektrální systémy mají většinou přibližně stejný nebo podobný charakter. U většiny sérií experimentálních výsledků byl úmyslně ponechán identický rozsah osy y , aby bylo možné snadno porovnat jednotlivá měření mezi sebou.

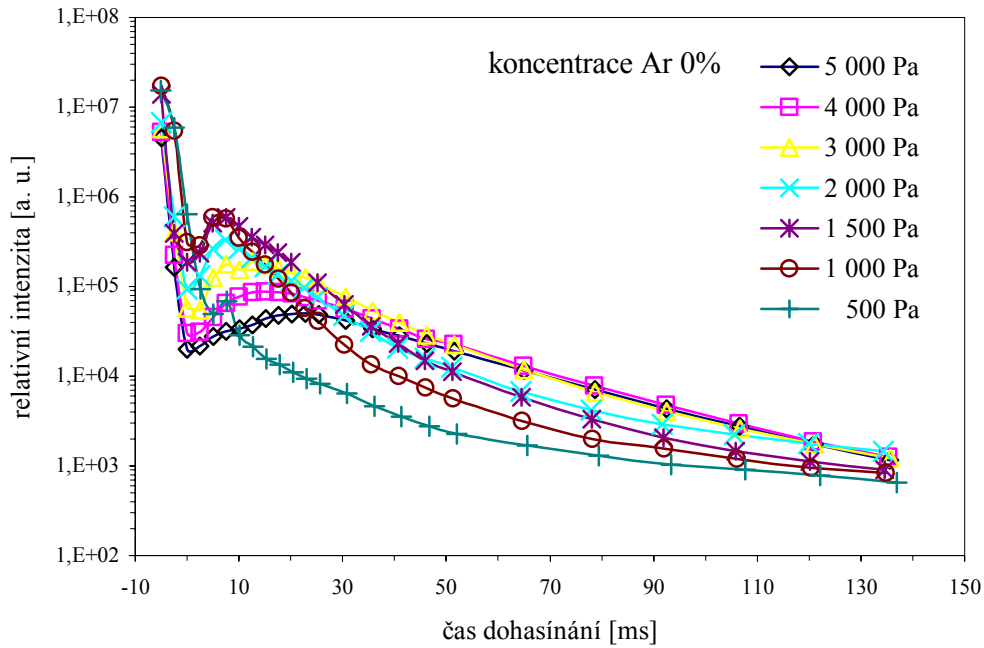
4.1. Průběh intenzit spektrálních systémů během dohasínání

Pro názornou ukázkou závislosti průběhu intenzity na čase dohasínání byl zvolen pás 2-0 prvního pozitivního systému dusíku. Vybrány byly závislosti pro obsah argonu ve směsi 0 % (čistý dusík), 33 %, 66 %, 83 % a 92 % při všech měřených tlacích. Pro nejnižší měřené tlaky nebylo dokonce možné naměřit všechny koncentrace z důvodu omezeného rozsahu použitých průtokoměrů. Pro nejvyšší měřenou koncentraci argonu 92 % je hodnota nejnižšího měřeného tlaku 2 000 Pa.

Ze závislosti na obr. 8, je vidět, že v čistém dusíku s rostoucím tlakem vzrůstalo maximum jevu pink afterglow a zároveň se posouvalo k pozdějším časům. Při nejnižším tlaku 500 Pa je jev pink afterglow velmi úzký a leží v oblasti pod 10 ms. Při nejvyšším tlaku 5 000 Pa je pak maximum v čase cca 25 ms a je velmi široké (viz. obr. 7).

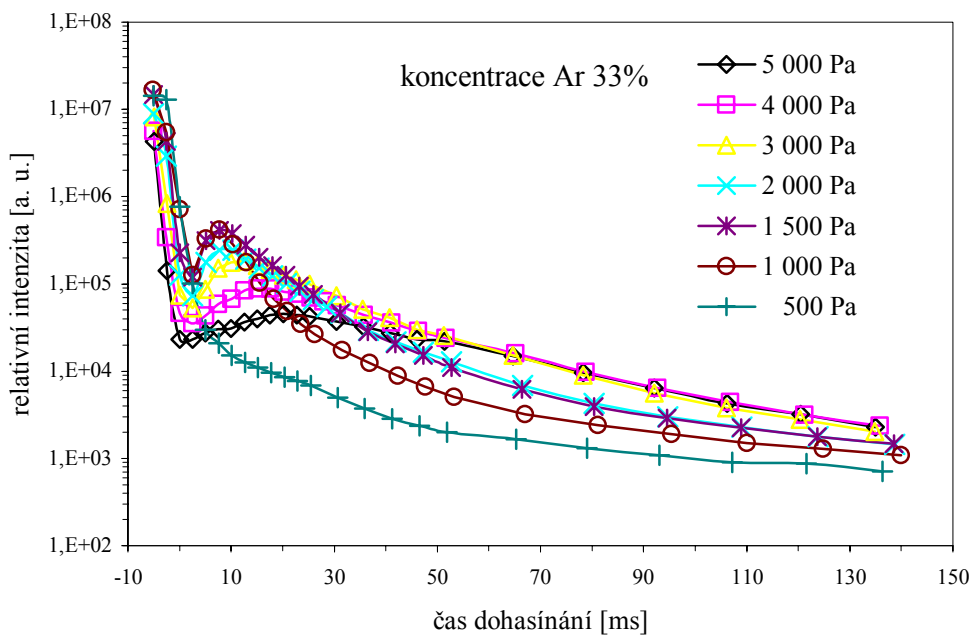


Obr. 7: Fotografie výboje v čistém dusíku při tlaku 1000 Pa (vlevo) a při 5000 Pa (vpravo).

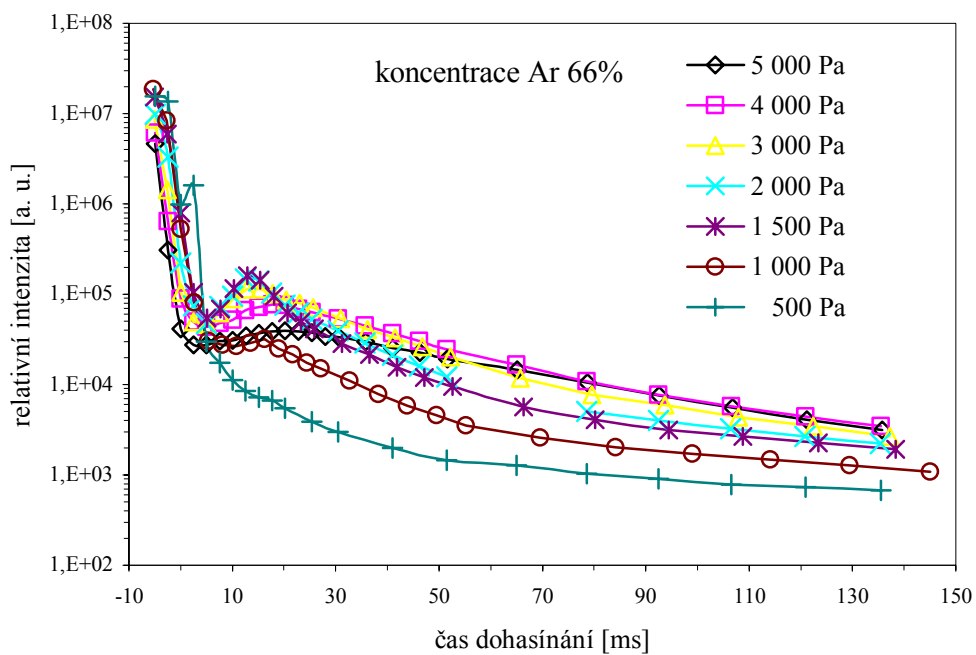


Obr. 8: Průběh intenzity pásu 2-0 prvního pozitivního systému dusíku, koncentrace argonu 0 %, různé tlaky.

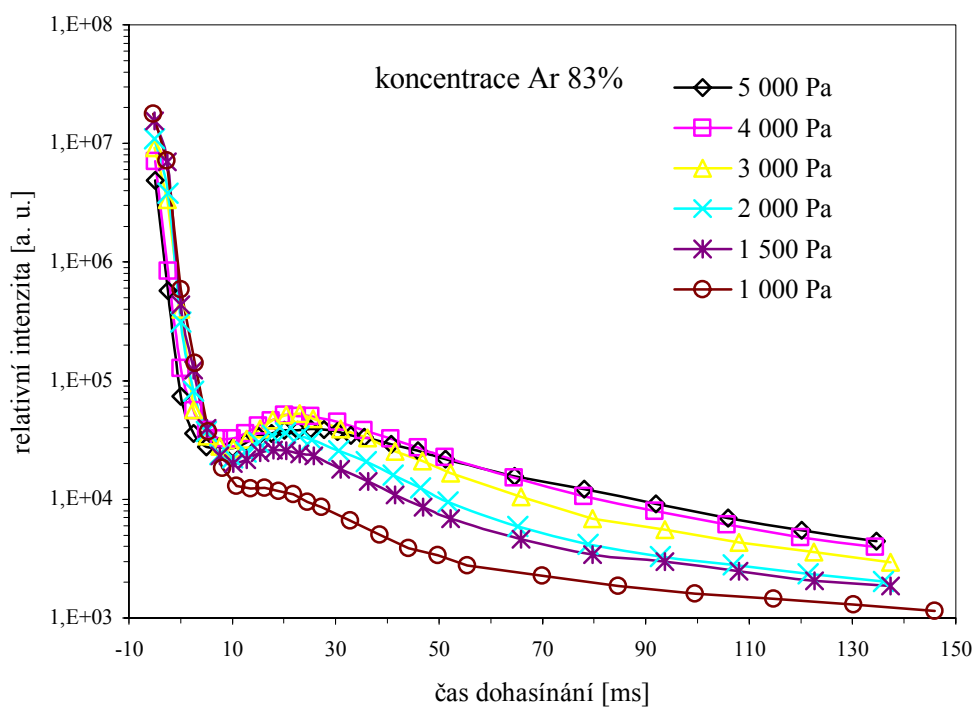
Na obr. 9-12 je možné sledovat změny v dohasínajícím plazmatu se vzrůstajícím obsahem argonu. Při koncentraci argonu 33 % a 66 % je průběh více podobný průběhu v čistém dusíku. Čili při nejnižším tlaku jev pink afterglow je stěží pozorovatelný a se vzrůstajícím tlakem se maximum jeho intenzity snižuje, stává se méně výrazné a zároveň posouvá k pozdějším časům. Celkově můžeme o maximum jevu říci, že se vzrůstající koncentrací argonu je méně výrazné a klesá i jeho hodnota, jak je možné vidět na obrázcích znázorňující průběh intenzity při nejvyšších koncentracích argonu.



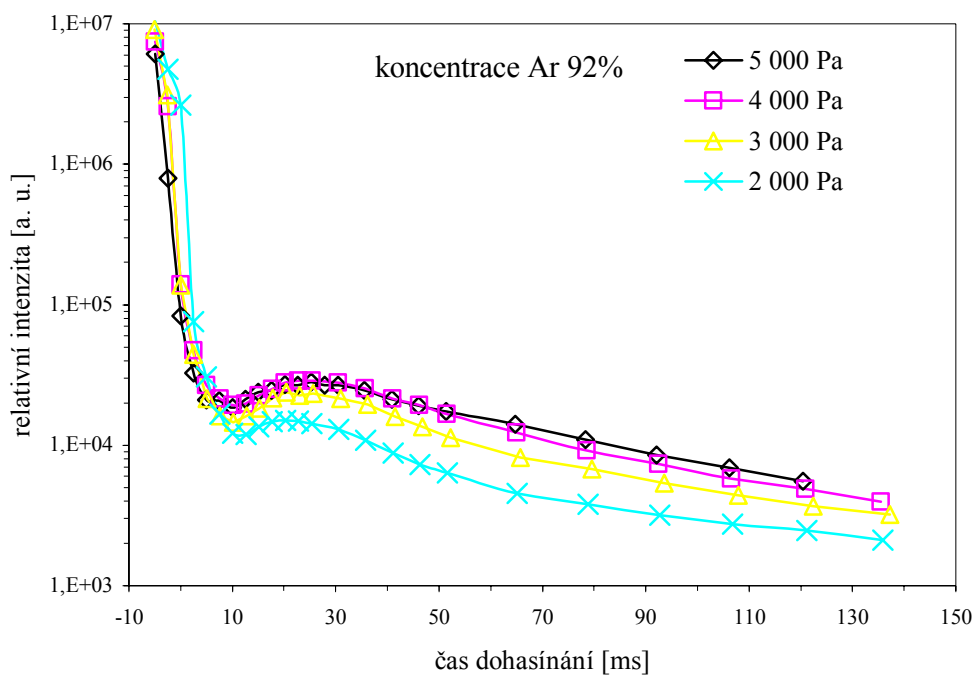
Obr. 9: Průběh intenzity pásu 2-0 prvního pozitivního systému dusíku, koncentrace argonu 33 %, různé tlaky.



Obr. 10: Průběh intenzity pásu 2-0 prvního pozitivního systému dusíku, koncentrace argonu 66 %, různé tlaky.

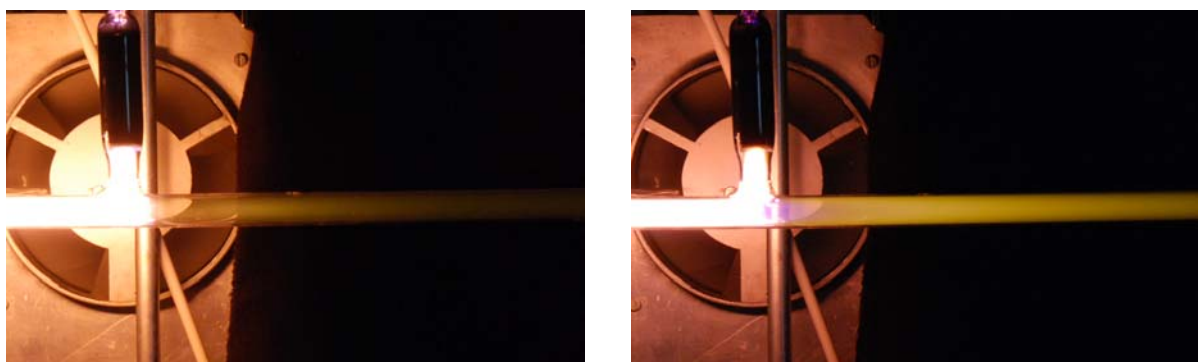


Obr. 11: Průběh intenzity pásu 2-0 prvního pozitivního systému dusíku, koncentrace argonu 83 %, různé tlaky.

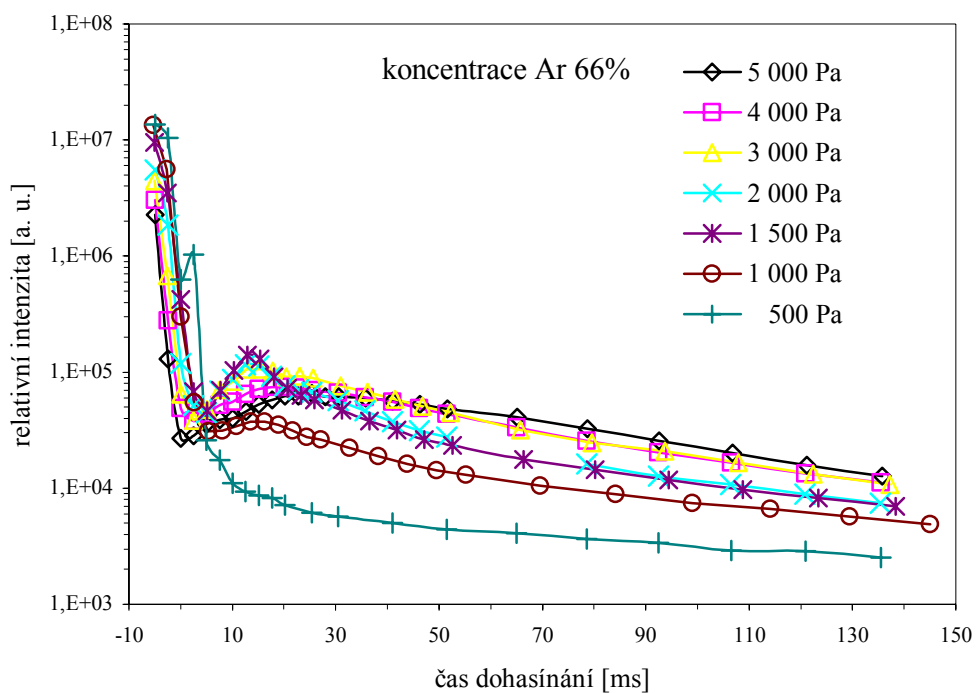


Obr. 12: Průběh intenzity pásu 2-0 prvního pozitivního systému dusíku, koncentrace argonu 92 %, různé tlaky

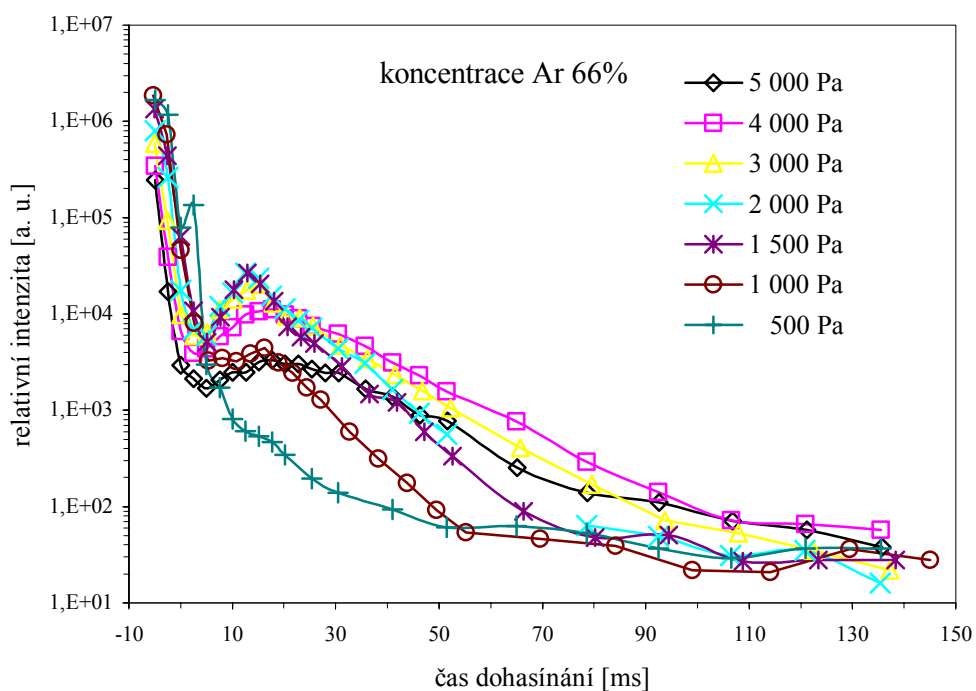
V případě prvního pozitivního systému dusíku byly vybrány ještě závislosti pro přechody 11-7 (obr. 14) a 17-12 (obr. 15) při koncentraci argonu 66 %. Průběhy intenzit u těchto pásů jsou s ostatními velmi podobné. Maximum intenzity je nejnižší pro nejvyšší tlak a posouvá se do pozdějších časů. Pouze v případě nejvyššího obsahu argonu je maximum intenzity nevýrazné a jeho hodnota s klesajícím tlakem také klesá (viz. obr. 13).



Obr. 13: Fotografie výboje ve směsi dusík-argon v poměru 34:66 při tlaku 1000 Pa (vlevo) a při 5000 Pa (vpravo).

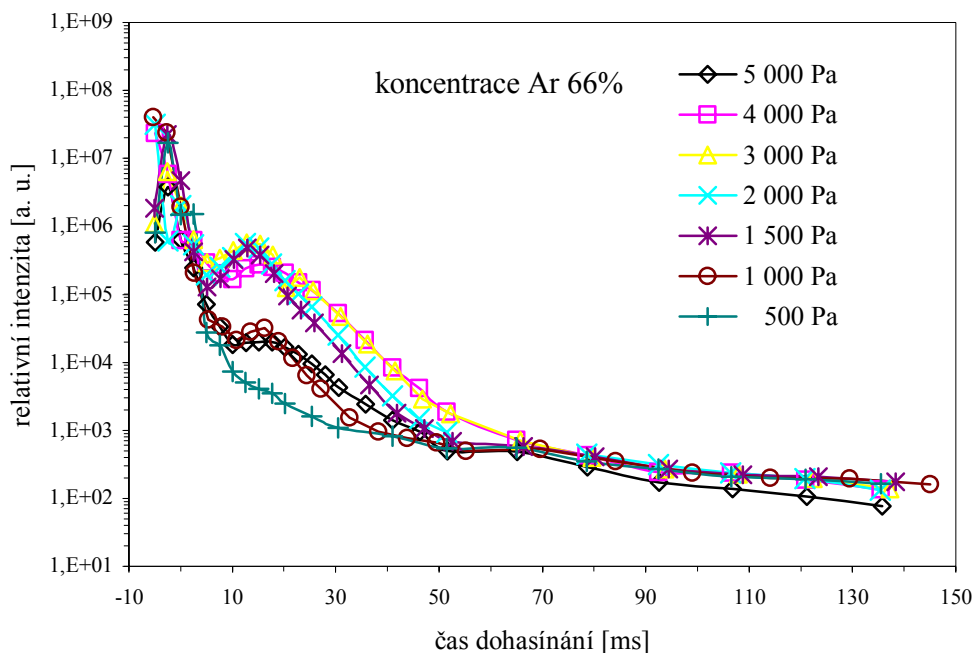


Obr. 14: Průběh intenzity pásu 11-7 prvního pozitivního systému dusíku, koncentrace argonu 66 %, různé tlaky.

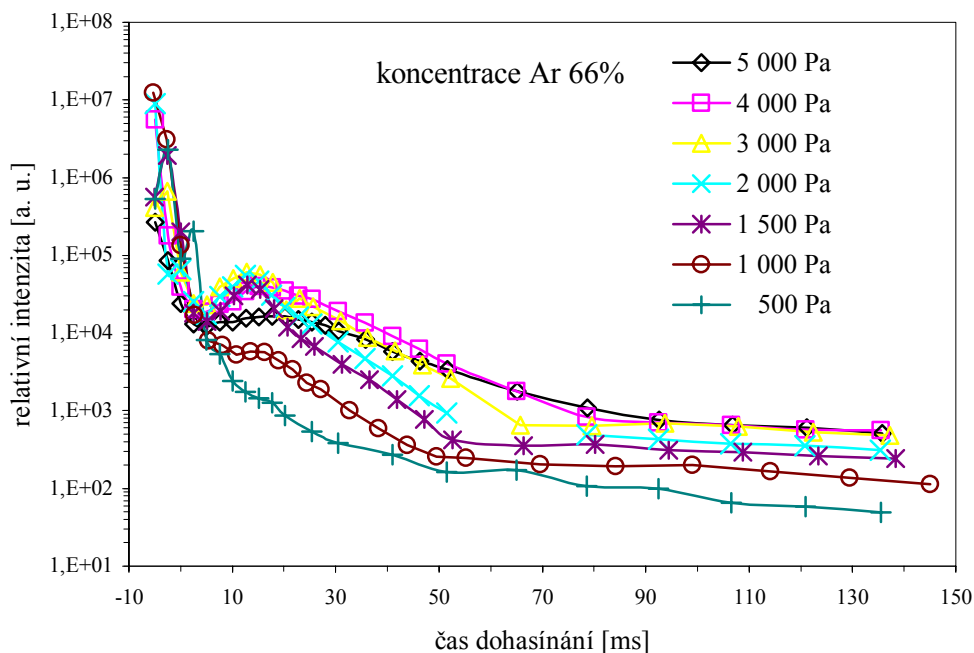


Obr. 15: Průběh intenzity pásu 17-12 prvního pozitivního systému dusíku, koncentrace argonu 66 %, různé tlaky.

Jako příklad prvního negativního (obr. 16) a druhého pozitivního (obr. 17) systému dusíku byly vybrány pás 0-0 při koncentraci argonu 66 %. Průběhy všech spektrálních systémů se od sebe celkově neliší. Maximum jevu pink afterglow se opět nachází v časech okolo 10-20 ms a jeho poloha závisí na tlaku. S vyšším tlakem se posouvá k pozdějším časům. Opět je vidět, že při nízkém tlaku jev opět prakticky vymizí. S rostoucím obsahem argonu se hodnota relativních intenzit snižuje.



Obr. 16: Průběh intenzity pásu 0-0 prvního negativního systému dusíku, koncentrace argonu 66 %, různé tlaky.



Obr. 17: Průběh intenzity pásu 0-0 druhého pozitivního systému dusíku, koncentrace argonu 66 %, různé tlaky.

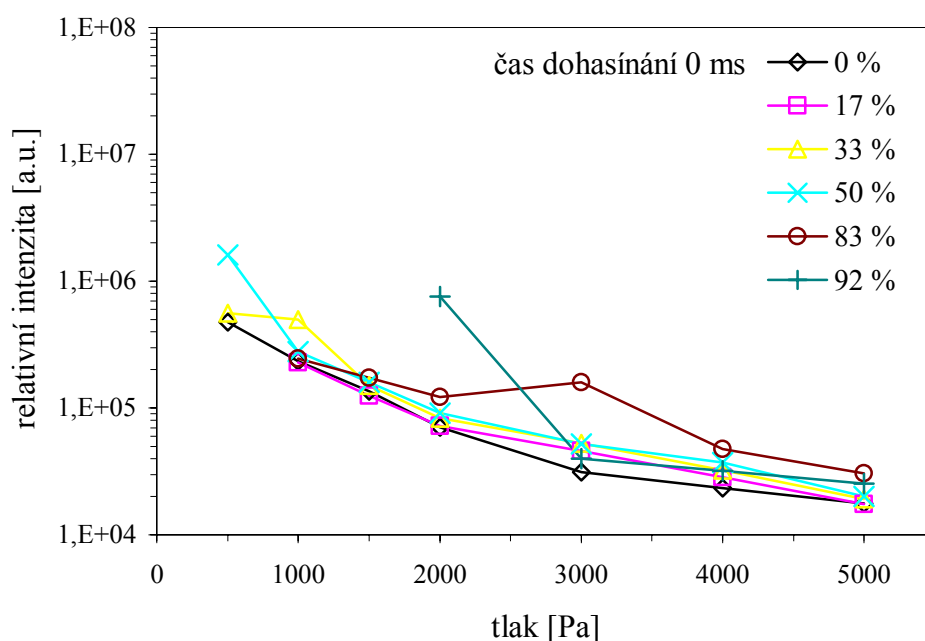
4.2. Tlaková závislost intenzity

Závislosti relativní intenzity na tlaku pro různé směsi dusíku a argonu a pro různé vybrané časy dohasínání jsou uvedeny na obr. 18-21. Vybrán byl přechod 11-7 prvního pozitivního systému dusíku. V čase dohasínání 0 ms (obr. 18), což odpovídá konci aktivního výboje, je vidět, že ve všech případech klesá intenzita záření s rostoucím tlakem. S rostoucím obsahem argonu ve směsi se však intenzita zvyšuje. Stejný jevy lze pozorovat pro všechny tři vybrané spektrální systémy. Toto lze pravděpodobně vysvětlit tím, že při vyšší koncentraci argonu je nižší koncentrace molekul dusíku a tak nedochází k tak velkým ztrátám excitační energie.

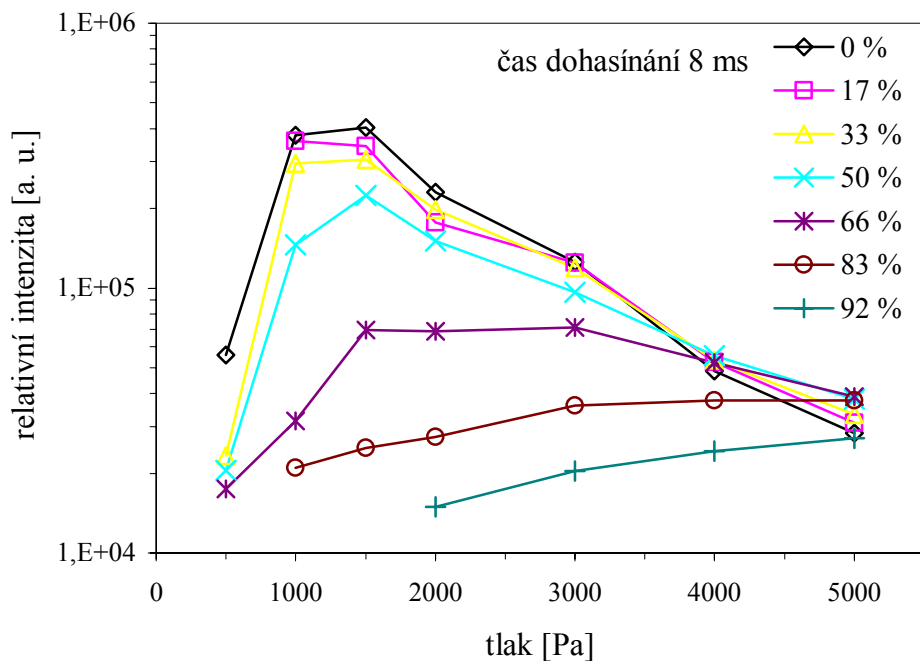
V čase dohasínání 8 ms (obr. 19), čili na začátku dohasínání, narůstá relativní intenzita s rostoucím tlakem až do hodnot 1 000-1 500 Pa. Poté dochází jejímu prudkému poklesu. Tento pokles je nejvýraznější v čistém dusíku. Se zvyšujícím se obsahem argonu není prudký pokles intenzity po tlaku 1 500 Pa již tak výrazný. Spíše intenzita neklesá, ale velmi pozvolna narůstá. Závislosti pro všechny spektrální systémy vykazují v tomto bodě stejný charakter. Tento čas v podstatě odpovídá maximu pink afterglow v čistém dusíku při tlaku cca 1 kPa. V ostatních případech se jedná spíše o počáteční fázi pink afterglow.

V čase dohasínání 52 ms (obr. 18) je situace opět pro všechny systémy obdobná. Hodnota relativní intenzity ve všech případech roste s rostoucím zastoupením argonu ve směsi. Intenzita roste i s rostoucím tlakem. Nárůst je největší až do tlaku 2 000 Pa. Poté je intenzita téměř konstantní, kromě pásu 0-0 prvního pozitivního systému dusíku, u nějž vykazuje intenzita mírný pokles. S rostoucí koncentrací argonu dochází k poklesu intenzit kromě pásu 11-7 prvního pozitivního systému dusíku a pásu 4-6 druhého pozitivního systému, kdy s rostoucí koncentrací intenzita roste. V tomto čase je již v podstatě jev pink afterglow ukončen. A v dohasínání začínají převažovat rekombinační procesy (viz. dále).

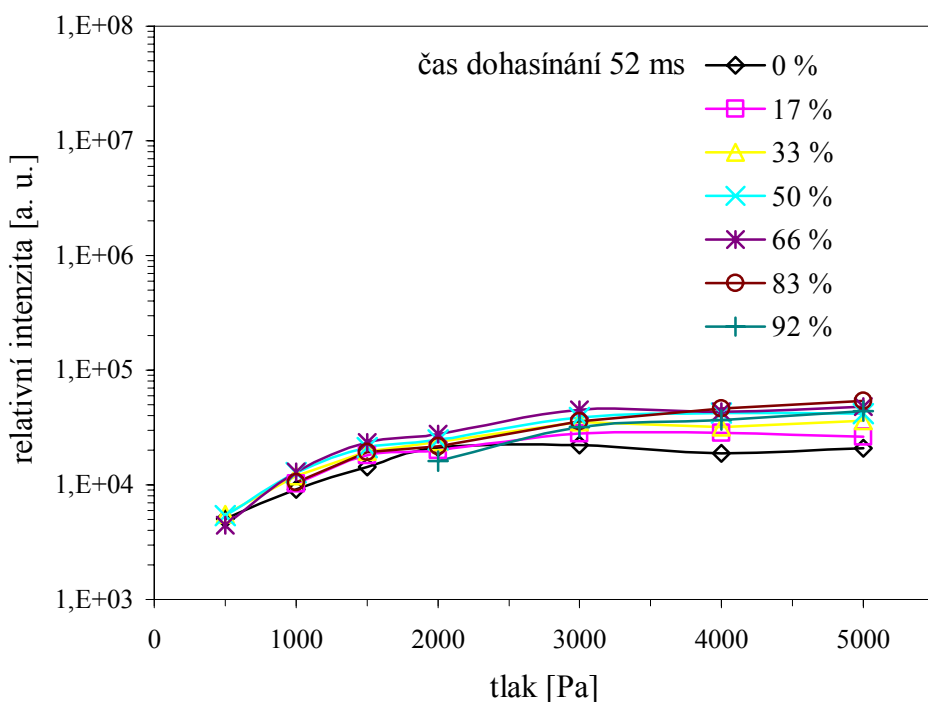
V čase dohasínání 108 ms (obr. 19), který byl vybrán, protože reprezentuje pozdější časy dohasínání, opět s rostoucím tlakem intenzita vzrůstá a to pozvolna. Jinou situaci můžeme pozorovat v případě prvního negativního systému dusíku. Intenzita nám v tomto případě klesá a to jak s rostoucím tlakem, tak i s rostoucím obsahem argonu.



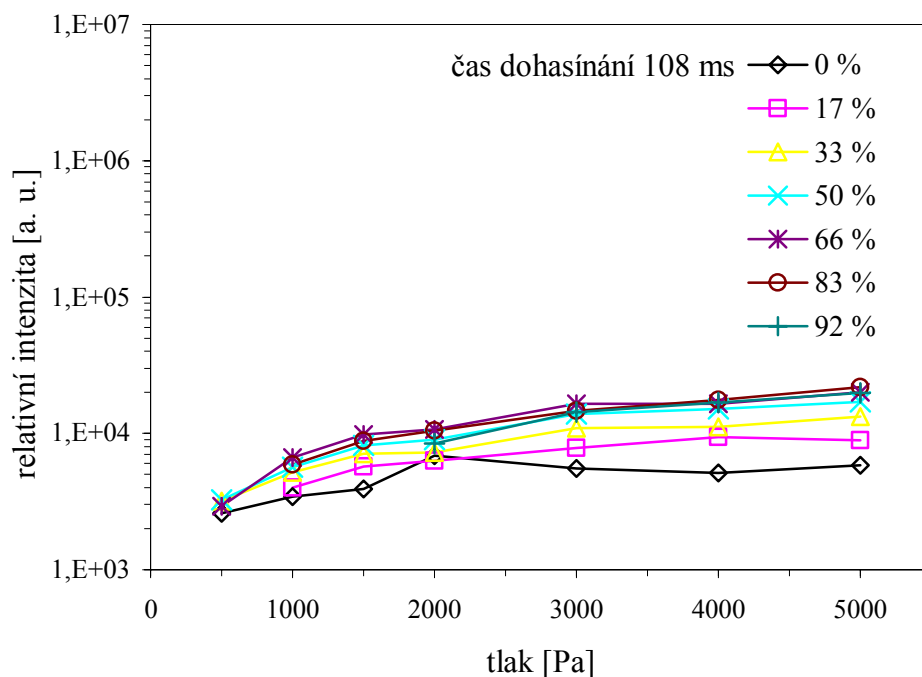
Obr. 18: Závislost intenzity pásu 11-7 prvního pozitivního systému dusíku na tlaku pro různé koncentrace argonu v čase dohasínání 0 ms.



Obr. 19: Závislost intenzity pásu 11-7 prvního pozitivního systému dusíku na tlaku pro různé koncentrace argonu v čase dohasinani 8 ms.



Obr. 20: Závislost intenzity pásu 11-7 prvního pozitivního systému dusíku na tlaku pro různé koncentrace argonu v čase dohasinani 52 ms.



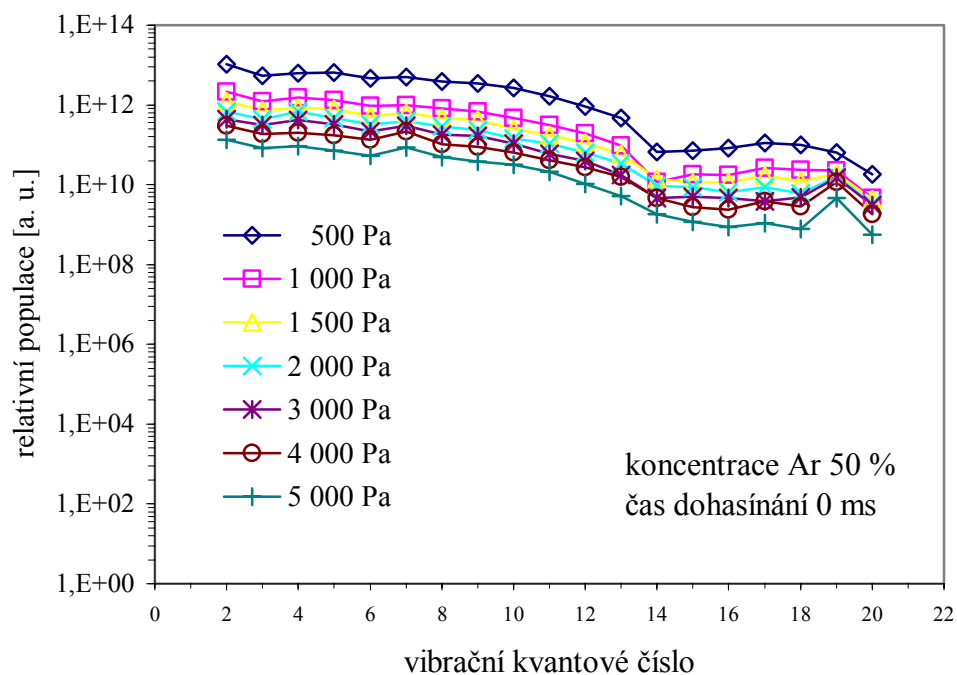
Obr. 21: Závislost intenzity pásu 11-7 prvního pozitivního systému dusíku na tlaku pro různé koncentrace argonu v čase dohasínání 108 ms.

4.3. Vibrační rozdělení ve stavech $N_2(B^3\Pi_g)$, $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ a $N_2(C^3\Pi_u)$

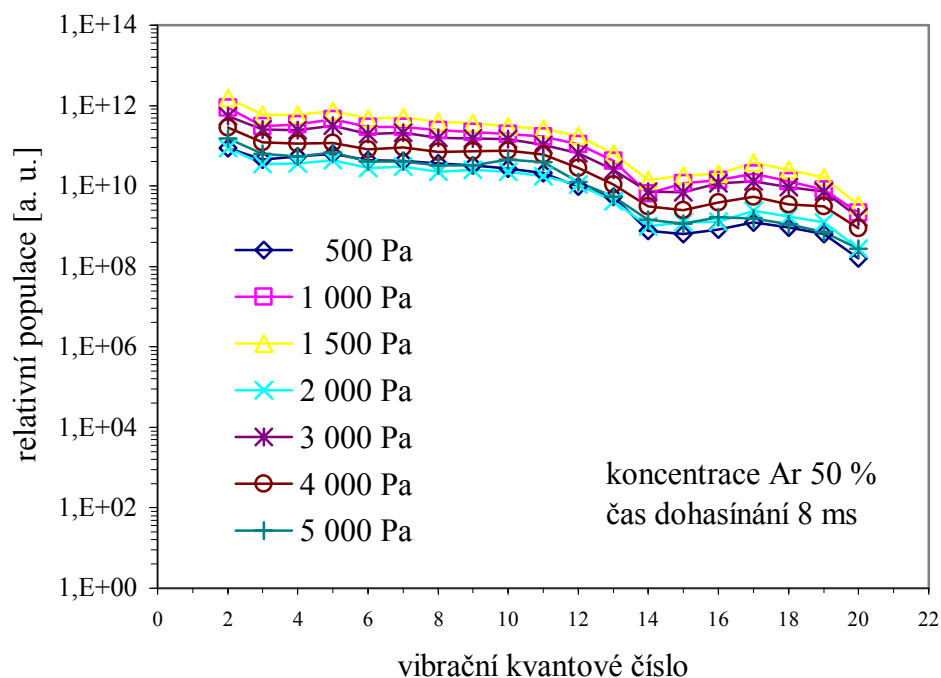
Tentokrát byly vybrány závislosti relativních populací na vibračním kvantovém čísle pro všechny tři stavy dusíku, které jsou horními stavy pozorovaných spektrálních systémů. Opět byly zvoleny stejné časy dohasínání (0, 8, 52 a 108 ms) pro koncentraci 50 %. Vibrační populace byly vypočteny na základě postupu uvedeného v experimentální části s využitím konstant z literatury [31].

Je zřejmé, že v jednotlivých časech dohasínání se průběh vibračních rozdělení prakticky nezměnil. Závislost na tlaku je také jen malá a můžeme o ní říci to stejné, co v předchozí části. S rostoucí koncentrací argonu klesají relativní populace na všech hladinách, což je celkem pochopitelné, když klesá množství dusíku ve směsi.

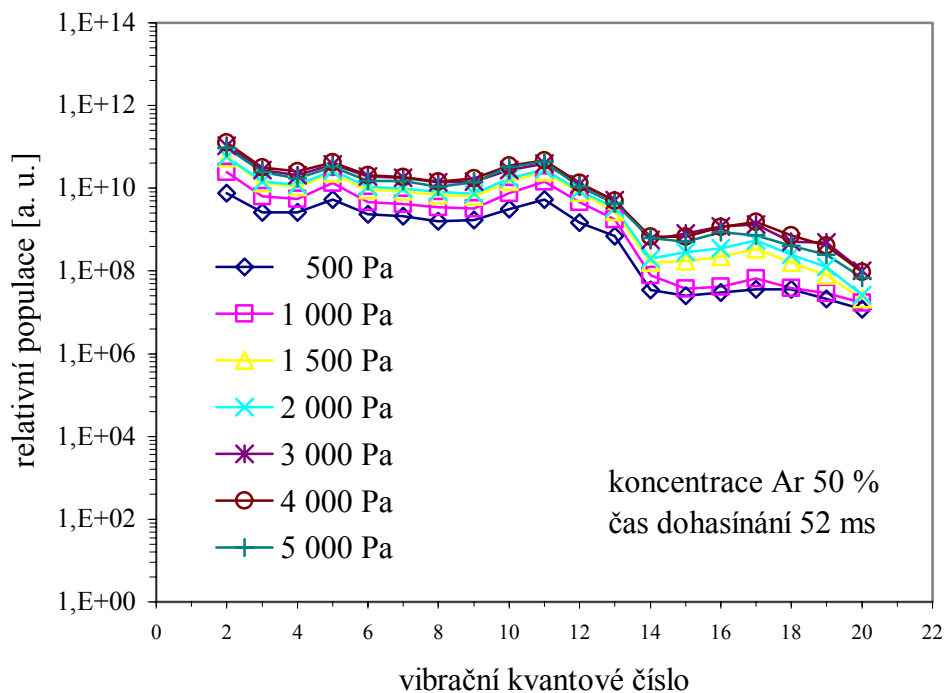
Je vidět, že v čase 8 ms je hodnota populací menší než v čase 0 ms. Obdobně je tomu tak i v pozdějších časech (52 a 108 ms). V čase 108 ms je hodnota populací nejmenší. Pro všechny tři sledované stavy dusíku platí to samé. Je vidět, že všechny závislosti, jsou pro všechny časy a koncentrace prakticky shodné.



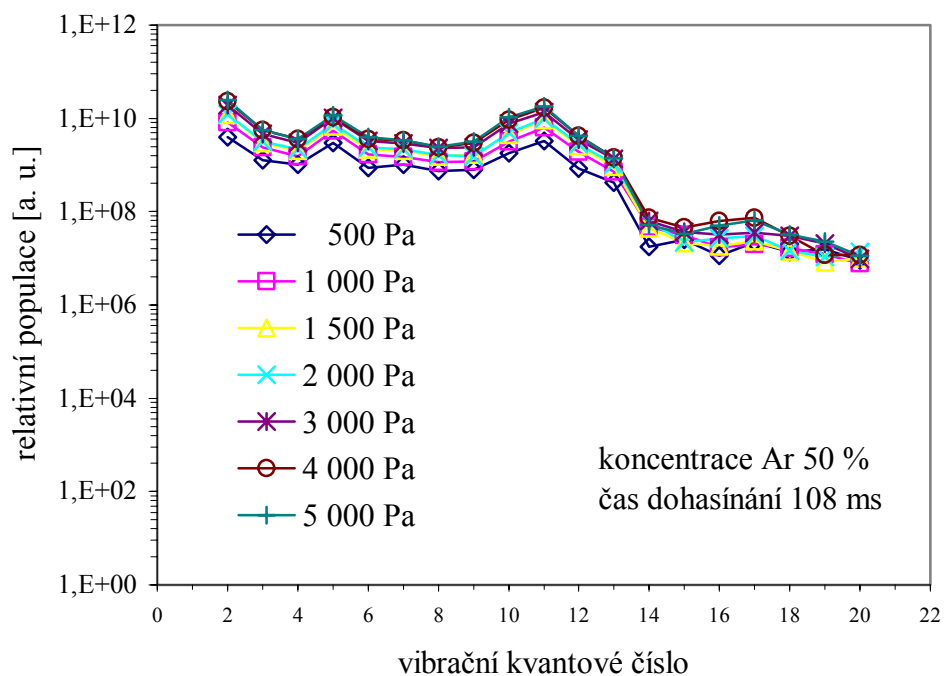
Obr. 22: Vibrační rozdělení stavu $N_2(B^3\Pi_g)$ pro koncentraci argonu 50 % v čase dohasinani 0 ms.



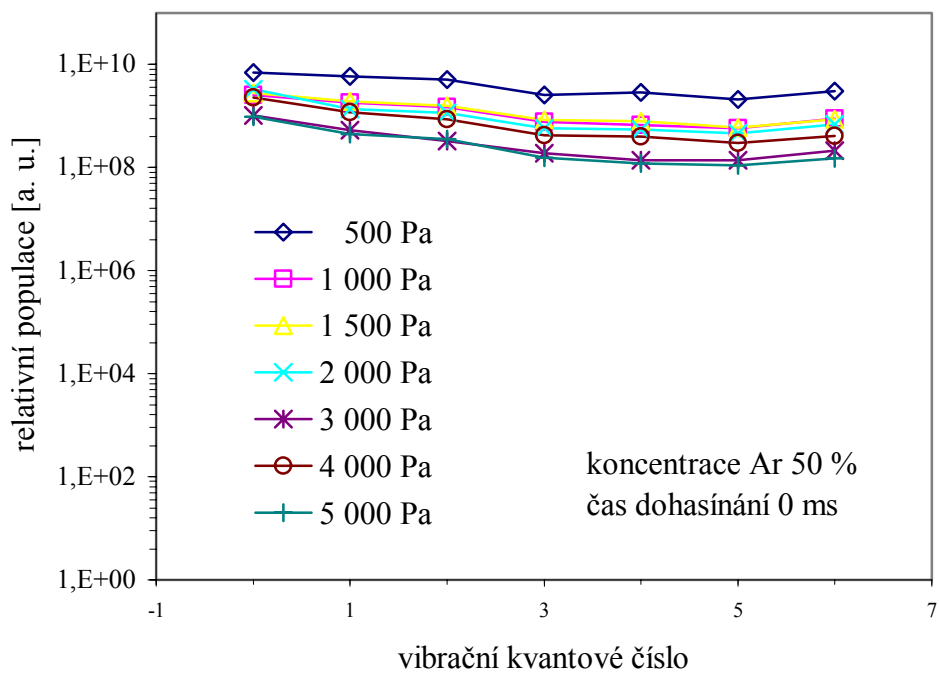
Obr. 23: Vibrační rozdělení stavu $N_2(B^3\Pi_g)$ pro koncentraci argonu 50 % v čase dohasinani 8 ms.



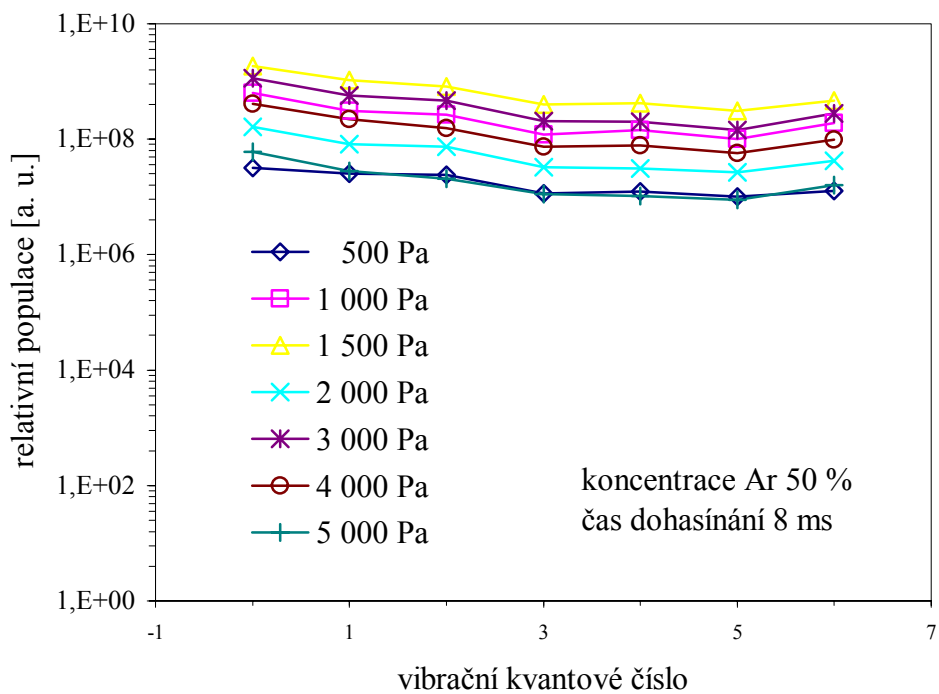
Obr. 24: Vibrační rozdělení stavu $N_2(B^3\Pi_g)$ pro koncentraci argonu 50 % v čase dohasínání 52 ms.



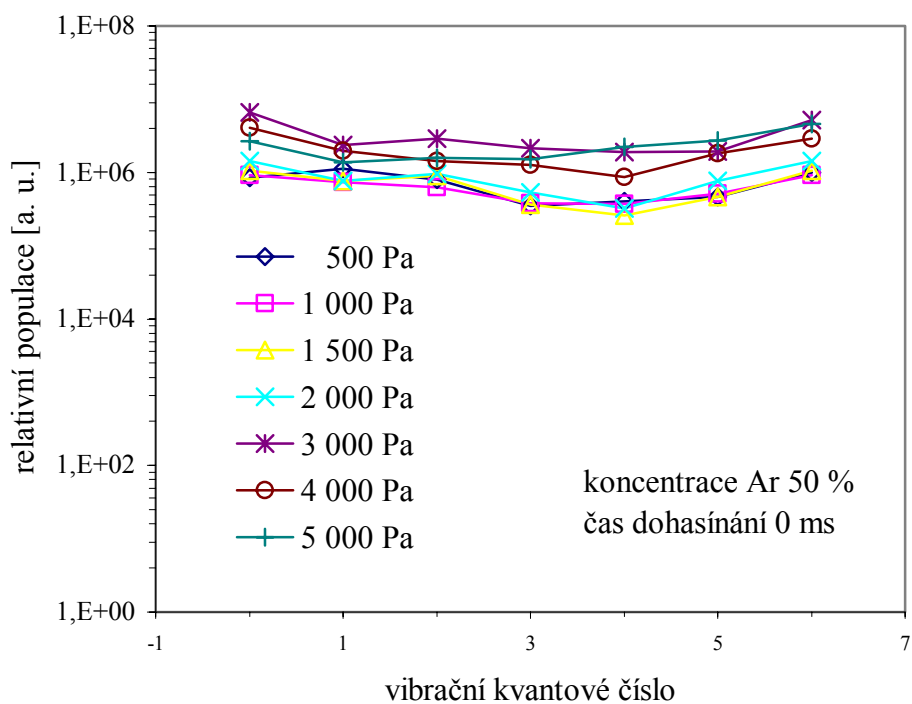
Obr. 25: Vibrační rozdělení stavu $N_2(B^3\Pi_g)$ pro koncentraci argonu 50 % v čase dohasínání 108 ms.



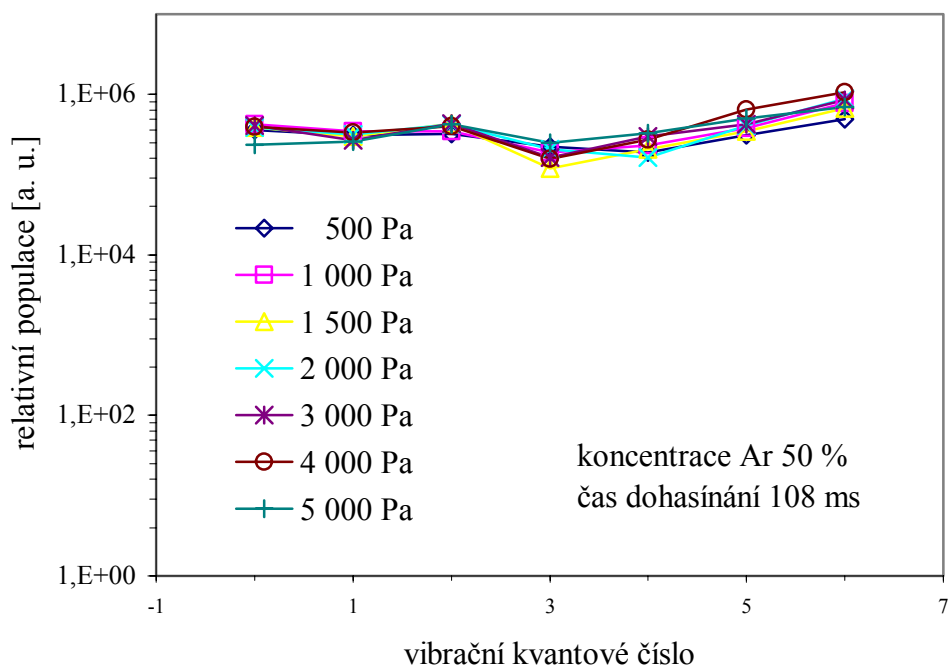
Obr. 26: Vibrační rozdělení stavu $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ pro koncentraci argonu 50 % v čase dohasínání 0 ms.



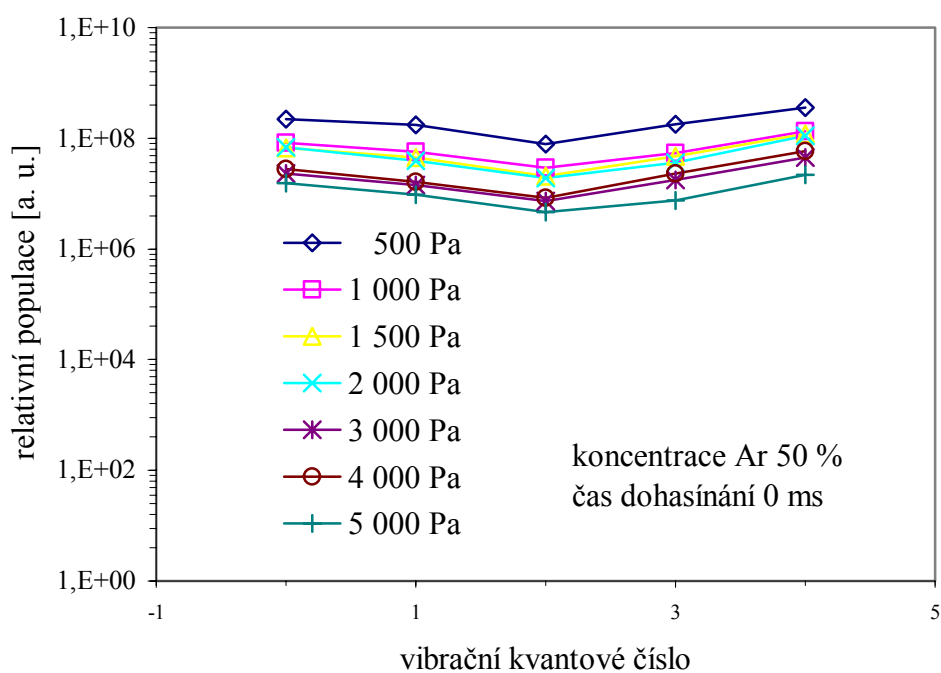
Obr. 27: Vibrační rozdělení stavu $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ pro koncentraci argonu 50 % v čase dohasínání 8 ms.



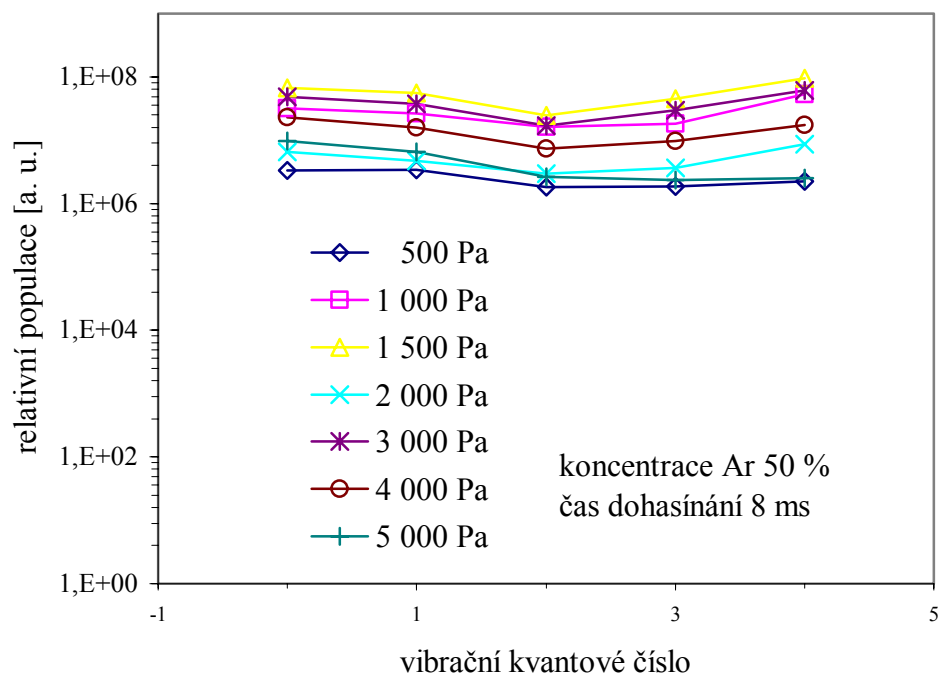
Obr. 28: Vibrační rozdělení stavu $N_2^+ (B^2\Sigma_u^+)$ pro koncentraci argonu 50 % v čase dohasinání 52 ms.



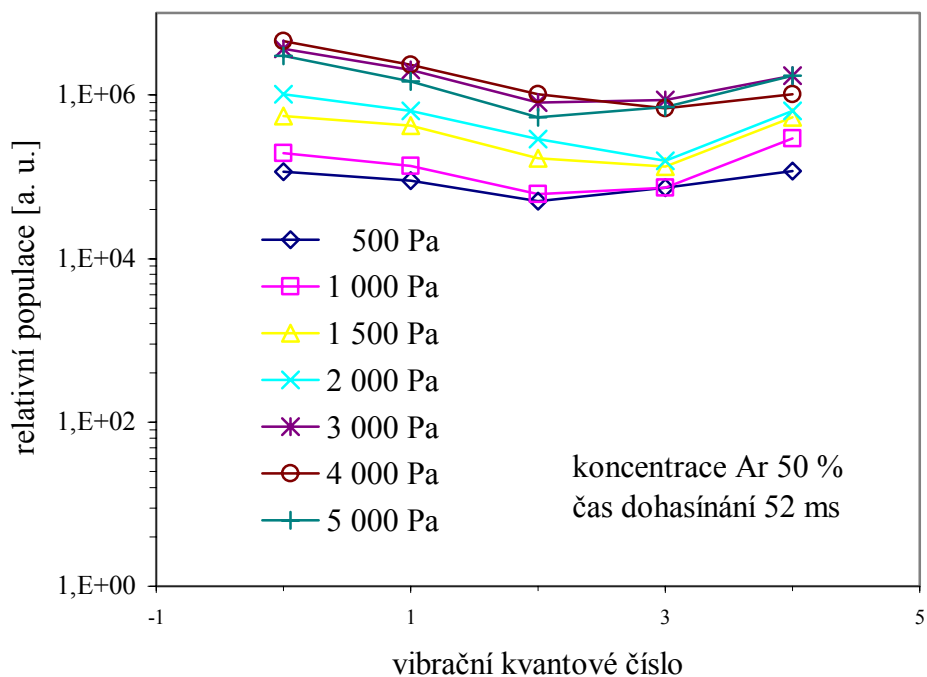
Obr. 29: Vibrační rozdělení stavu $N_2^+ (B^2\Sigma_u^+)$ pro koncentraci argonu 50 % v čase dohasinání 108 ms.



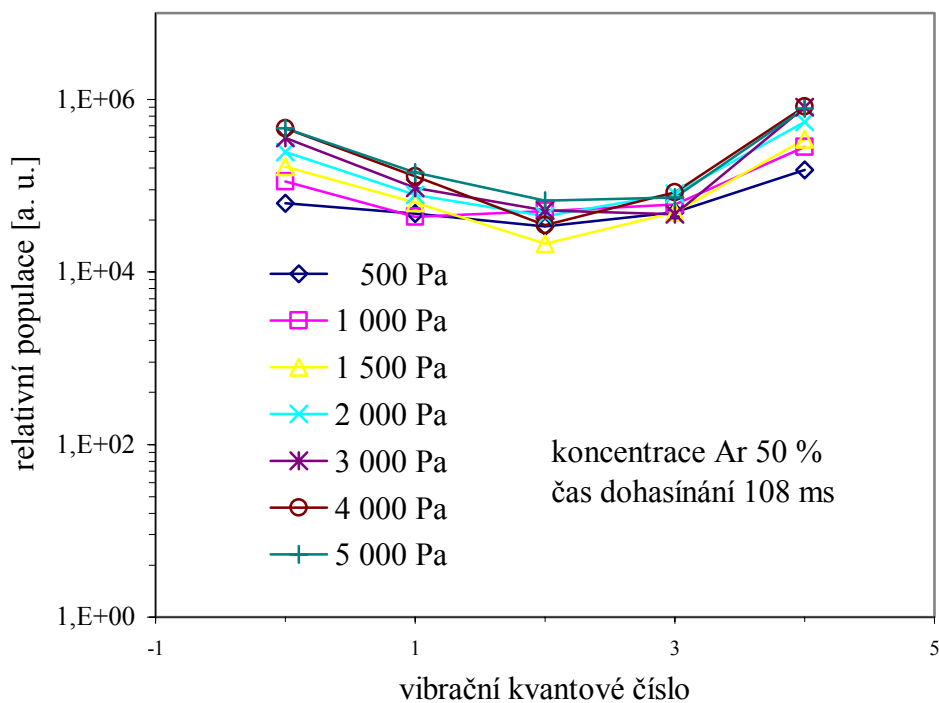
Obr. 30: Vibrační rozdělení stavu $N_2 (C^3\Pi_u)$ pro koncentraci argonu 50 % v čase dohasínání 0 ms.



Obr. 31: Vibrační rozdělení stavu $N_2 (C^3\Pi_u)$ pro koncentraci argonu 50 % v čase dohasínání 8 ms.



Obr. 32: Vibrační rozdělení stavu $N_2 (C^3\Pi_u)$ pro koncentraci argonu 50 % v čase dohasínání 52 ms.



Obr. 33: Vibrační rozdělení stavu $N_2 (C^3\Pi_u)$ pro koncentraci argonu 50 % v čase dohasínání 108 ms.

4.4. Návrh základních kinetických procesů popisujících pozorované jevy

Jak již bylo naznačeno v teoretické části, v dohasínajícím plazmatu dochází ve stručnosti k následujícím jevům. Po vypnutí aktivního výboje začne plazma přecházet do stavu termodynamické rovnováhy s okolím, zpravidla při teplotě 300 K. 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. Procesy, v nichž částice figurují, mohou být následující - srážky elektronů s těžkými částicemi, srážky mezi těžkými částicemi navzájem, srážky těžkých částic se stěnami reaktoru, vyzářování, difúze.

Srážky elektronů můžeme v dohasínání vypustit, neboť jsou ukončeny v podstatě během prvních několika milisekund trvání dohasínání. Rovněž s difúzí se nemusíme příliš zabývat, protože její role není zcela jasná. Klíčovou roli tak během dohasínání hrají srážky mezi těžkými částicemi navzájem a se stěnami reaktoru. Prostřednictvím těchto srážek dochází k různým typům reakcí. V dohasínajícím plazmatu se jedná zejména o rekombinace, v-v procesy, v-v procesy, pooling reakce, step-vise ionizace, disociace, indukovaná emise. Všechny tyto procesy jsou ovlivňovány jak koncentrací jednotlivých částic a úrovní jejich excitace v aktivním výboji, tak i celkovým tlakem. Primární pro pochopení kinetiky dohasínání je znalost procesů v čistém dusíku, neboť ten má celou řadu energetických hladin, na rozdíl od argonu, který má jen málo stavů (není možná jiná než elektronová excitace).

V molekule čistého dusíku, jsou všechny vibrační hladiny základního elektronového stavu metastabilní. Stejně tak prvních osm hladin stavu $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ je metastabilních. Kromě toho je i několik dalších silně metastabilních vysoce excitovaných stavů. Koncentrace elektronově excitovaných stavů je po ukončení výboje relativně malá, takže energie je uchována především v základním stavu. Kinetika dohasínajícího výboje začíná V-V procesy v základním stavu, kdy postupem času jsou obsazovány vyšší hladiny, které obsazeny nebyly, takže během pár milisekund vzniká vysoce excitovaná molekula dusíku. Poté svou roli začínají hrát pooling reakce, které produkují další excitované stavy. Také jsou populovány zářivé stavy a dochází k emisi viditelného záření. V dalším průběhu dochází vlivem step-vise ionizace (což je specifická forma pooling procesů) ke vzniku molekulárního iontu, který je podmínkou pro existenci jevu pink afterglow. Když je vytvořen molekulární iont, může být dále excitován srážkami s vibračně excitovaným dusíkem v základním stavu. Výsledný stav ale není metastabilní a energie se vyzáří v podobě prvního negativního systému dusíku. Současně jsou rekombinacemi obsazovány vybrané vibrační stavy.

Když je přidáván argon, kinetika se mění. Je možná přímá excitace molekul dusíku při srážkách s argonovými metastabily. A protože se dusík v dohasínajícím plazmatu nevyskytuje pouze v základním stavu, dochází při srážkách s metastabilními stavy argonu i k jeho disociaci za vzniku excitovaného atomu dusíku. Ten následně rekombinuje a pozorujeme nárůst populací na hladinách 3 a 4 stavu $N_2(C^3\Pi_u)$, jak je vidět na obr. 33. Rovněž se zvyšující se koncentrací argonu jsou méně pravděpodobné srážky mezi molekulami dusíku. To znamená, že se zpomalují v-v procesy, pooling reakce a step-vise ionizace a jejich efektivita je menší. To může být příčinou proč se pink afterglow posouvá k pozdějším časům a jeho intenzita slábne.

Podrobnější popis kinetických procesů v námi studované plynné směsi je uveden v příloze v kopii publikovaného článku.

5. ZÁVĚR

Práce prezentuje výsledky získané spektroskopickým pozorováním dohasínajícího plazmatu v závislosti na celkovém tlaku a v závislosti na poměru dusíku a argonu ve směsi. Dohasínající plazma bylo studováno v různých časech dohasínání optickou emisní spektroskopií v rozmezí vlnových délek od 320 nm do 780 nm. Celkový tlak byl měněn v rozsahu od 500 Pa do 5000 Pa.

Tři vybrané spektrální systémy dusíku [první pozitivní ($N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)$), druhý pozitivní ($N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)$) a první negativní ($N_2^+(B^2\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$)] byly identifikovány ve zkoumané části spektra a byly získány relativní populace jejich horních stavů. Byly sestrojeny závislosti intenzit záření na čase dohasínání a na tlaku pro vybrané spektrální systémy dusíku.

Z naměřených dat (a částečně již z vizuálního pozorování) je patrné, že při nízkém tlaku 500 Pa je jev pink afterglow poměrně úzký (zasahuje krátké rozmezí časů v dohasínání) a s rostoucím tlakem se jeho trvání podstatně prodlužuje. I maximum vyzařování se posouvá k pozdějším časům. Současně je vidět, že se v závislosti na tlaku podstatně mění i celková intenzita emise záření během dohasínání. Zpočátku s rostoucím tlakem vzrůstá intenzita vyzařování na počátku dohasínání, u tlaků přes 3000 Pa pak ale dochází k jejímu poklesu. V pozdních časech dohasínání lze naopak pozorovat nárůst intenzity vyzařování s rostoucím tlakem.

Ve směsi obsahující převážně argon je situace poněkud odlišná. Při nižším tlaku (1000 Pa) je jev pink afterglow jen stěží pozorovatelný, navíc k němu dochází v pozdějším čase než v čistém dusíku. S rostoucím tlakem jeho intenzita vzrůstá, při nejvyšších měřených tlacích naopak klesá obdobně jako v čistém dusíku. Časový posun maxima intenzity vyzařování je v podstatě nezávislý na tlaku a maximum se nachází v pozdějším čase než v čistém dusíku. Celková intenzita vyzařování během dohasínání je ve směsi obsahující převážně argon podstatně nižší než v případě dohasínání čistého dusíku.

Na základě experimentálních dat byl navržen zjednodušený model procesů, k nimž během dohasínání v této plynné směsi dochází.

Některé výsledky práce byly publikovány v předním evropském odborném časopise. Kopie článku je uvedena v příloze. Celkové množství výsledků je ale podstatně vyšší, a proto další výsledky budou publikovány v blízké budoucnosti.

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Stach V., *Plazma – čtvrté skupenství hmoty*, 1. vyd., SPN, n. p., Praha 1989. 96 s. ISBN 14-186-89.
- [2] Chen, F. F., *Úvod do fyziky plazmatu*, 3. vyd., Academia, Praha 1984. 332 s. ISBN 509-21-857.
- [3] Kracík, J., Tobiáš, J., *Fyzika plazmatu*, Academia, Praha 1966
- [4] Ellingboe A. R., *23rd Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases*, Kapaonik 2006, strana 268.
- [5] Wenig G., Schulze M., O'Connell D., Van Kuedell A., Awakowicz P., *Proceedings of Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics VII*, Beverley 2007, strana 39.
- [6] Ohmi S., Kurose T., Satoh M., *IEICE Tans. Electron.* E89C: 596-601, 2006.
- [7] Krčma F.: *Diagnostika plazmatu pro PACVD*, Sborník Letní školy vakuové techniky, 131, Bystrianská dolina 1999.
- [8] Krčma F.: *Spectroscopic studies of the methane traces influence on the nitrogen afterglow*, doktorská práce, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně, Brno 1995.
- [9] Piper L. G., *J. Chem. Phys.*, 88, 231, 1988 & 88, 6911, 1988 & 91, 864, 1989.
- [10] Guerra V., Sa P. A., Loureiro J., *J. Phys. D, Appl. Phys.*, 34, 1745, 2001.
- [11] Loureiro J., Sa P. A., Guerra V., *J. Phys. D, Appl. Phys.*, 39, 122, 2006.
- [12] Paniccia F., Gorse C., Cacciatore M., Capitelli M., *J. Appl. Phys.*, 61, 3123, 1987.
- [13] Krčma F., Mazánková V., Soral I., *Publ. Astronom. Observ. Belgrade*, 82, 133, 2007.
- [14] Píchal, J.: *Interferometrická diagnostika plazmatu*, ČVUT Praha, 2005. Habilit. práce
- [15] Martišovič V.: *Základy fyziky plazmy*, skripta Fakulty matematiky, fyziky a informatiky Univerzity Komenského v Bratislave, 1. vydání, 2006.
- [16] Aubrecht, V.: *Technické aplikace plazmatu*, Brno, Vutium, 2003. 26 s. Teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení v oboru teoretická elektrotechnika. ISBN 80-214-2517-2
- [17] Maier H. N., Fessenden R. W., *J. Chem. Phys.*, 62, 4790, 1972.
- [18] Niles F. E., *J. Chem. Phys.*, 52, 408, 1970.
- [19] Herron J. T., Franklin J. L., Bradt P., Dibeler V. H., *J. Chem. Phys.*, 29, 230, 1958.
- [20] Zelechov A., Rapp D. Sharp T. E., *J. Chem. Phys.*, 49, 286, 1968.
- [21] Guerra V., Sá P. A., Loureiro J., *Europ. Phys. J. – Appl. Phys.*, 28, 125, 2004.
- [22] Krčma F., *privátní konzultace*, Brno, leden-květen 2009.
- [23] Piper L. G., *J. Chem. Phys.*, 88, 231, 1988.
- [24] Piper L. G., *J. Chem. Phys.*, 88, 6911, 1988.

- [25] Polak L.S., Sergeev P. A., Slovetskii D. I., *High Temp.*, 15, 13, 1977; v ruském originále *Teplofizika Vysokich Temperatur*, 15, 15, 1977.
- [26] Pelikán P., Lapčík L., Zmeškal O., Krčma F., *Fyzikální chemie – struktura hmoty*, skripta Vysokého učení technického v Brně, 1. vydání, Vutium 2000.
- [27] Lofthus A., Krupenie P. H., *J. Phys. & Chem. Ref. Data*, 6, 113, 1977.
- [28] NIST Atomic Spectra Database, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>, 1. 7. 2007.
- [29] Krčma F., *Optická emisní spektroskopie plazmatu*, návody pro Praktikum z plazmochemie, FCH VUT v Brně, leden 2007.
- [30] Dostupné z <http://www.linde-gas.cz>.
- [31] Gilmore F. R., Laher R. R., Espy P. J., *J. Phys. & Chem. Ref. Data*, 21, 1005, 1992..

7. SEZNAM PUBLIKACÍ SOUVISEJÍCÍCH S PRACÍ

- [1] KRČMA, F.; VALENTOVÁ, M.: *Pink Afterglow in Nitrogen-Argon Mixtures*. Nové Město na Moravě: 2007.
- [2] 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.
- [3] KRČMA, F.; ŽÁKOVÁ, M.: *Pink Afterglow in Nitrogen-Argon Mixtures*. In *23rd Symposium on Plasma Physics and Technology - Book of Abstracts*. Praha: AV ČR, 2008. s. 104 (1 s.). ISBN: 978-80-01-04030-0.
- [4] KRČMA, F.; ŽÁKOVÁ, M.: *Pink afterglow in nitrogen-argon mixtures*, *European Physical Journal D*, DOI: 10.1140/epjd/e2009-00147-0, 2009. ISSN (Print Edition): 1434-6060, ISSN (Electronic Edition): 1434-6079.

8. PŘÍLOHA
KOPIE ČASOPISECKÉ PUBLIKACE

KRČMA F., ŽÁKOVÁ M.

Pink afterglow in nitrogen-argon mixtures

European Physical Journal D,
DOI: 10.1140/epjd/e2009-00147-0
2009

ISSN (Print Edition): 1434-6060
ISSN (Electronic Edition): 1434-6079

Pink afterglow in nitrogen-argon mixtures

F. Krčma^a and M. Žáková

Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic

Received 9 September 2008 / Received in final form 26 February 2009

Published online 8 May 2009 – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2009

Abstract. The nitrogen pink afterglow was studied by optical emission spectroscopy in the DC flowing regime at a total gas pressure of 700 Pa and at the discharge current of 120 mA. The discharge was created in a Pyrex tube of 13 mm i.d. using nitrogen and argon of 99.999% purity with additional purification by Oxiclear columns and liquid nitrogen traps. The area ± 3 cm around the observation point had to be cooled down to liquid nitrogen wall temperature in order to allow the study of the reactor wall temperature effect on the post-discharge. The maximum pink afterglow emission in pure nitrogen at ambient wall temperature was observed at a decay time of 6 ms. When the argon percentage in the gas mixture was increased the pink emission maximum was shifted to the later decay times. Simultaneously, the intensity of the pink afterglow decreased and at a 1:1 nitrogen-argon ratio the effect disappeared. Similar effects were also observed when the discharge tube wall around the observation point was cooled down to liquid nitrogen temperature. The argon atomic lines were only observed during the post-discharge at the highest argon concentration at a low wall temperature. The kinetic model showed that the pink afterglow quenching was connected to the decrease of the $v-v$ and pooling processes efficiency.

PACS. 52.70.Kz Optical (ultraviolet, visible, infrared) measurements

1 Introduction

Nitrogen post-discharges in various configurations have been the subject of many studies for over 50 years [1–3]. Besides various nitrogen based gas mixtures the nitrogen-argon mixture has a special position in the use of plasma-chemical technology [4,5]. Relaxation processes of atomic and various metastable molecular states created during an active discharge lead to the common thermal equilibrium. Besides collisional processes in volume and heterogeneous reactions at the reactor walls the light emission plays a significant role in the plasma relaxation. Visible light can be observed up to one second after switching off the active discharge. This is dependent on the experimental conditions as pressure and excitation energy dissipated in the active discharge.

The first period (up to about 3 ms) of the post-discharge in the pure nitrogen is characterised by a strong decrease in light emission. After that, the intensity of emitted light significantly increases. In certain conditions, usually at pressures of about 1 kPa and discharge powers of some hundred watts, strong pink light emissions can be observed. It is known as a pink afterglow or nitrogen short live afterglow (dependent on the author describing the phenomenon). The strong emission of the nitrogen molecular ion bands (the nitrogen first negative spectral system) is characteristic for this post-discharge period and thus the phenomenon can be observed in pure nitrogen or in mix-

tures of nitrogen with light noble gases such as helium, neon or argon [6]. If the conditions described above are met the pink afterglow maximum intensity be observed at decay times of about 6–8 ms in pure nitrogen and will have fully disappeared by a decay time of about 20 ms. If the pink afterglow is not created or after the pink afterglow there is a yellow-orange colour this is characteristic of the nitrogen afterglow and is known as Lewis-Rayleigh afterglow [7].

The electron concentration strongly increases during the nitrogen pink afterglow due to various collisionally induced ionisation processes [8] and it should reach similar values to those in the active discharge. These electrons are very cool because there is no external source of energy and thus they are not able to ionise or excite heavy particles. The electron density measurements during the afterglow show the strong increase of the free electron concentration during this post-discharge period. This was confirmed in microwave post-discharge independently by EPR spectroscopy [9], microwave interferometry [10] and by probe measurements [11]. The pink afterglow creation mechanisms are not fully understood though many studies of pure nitrogen post-discharge confirmed that the energy transfer reactions among various metastables (mainly highly vibrationally excited ground state and electronically excited $N_2(A\ ^3\Sigma_g^+)$, $N_2(a\ ^1\Pi_g)$, and $N_2(a'\ ^1\Sigma_u^-)$) are the ionisation precursors under the post-discharge conditions [12–14].

^a e-mail: krcma@fch.vutbr.cz

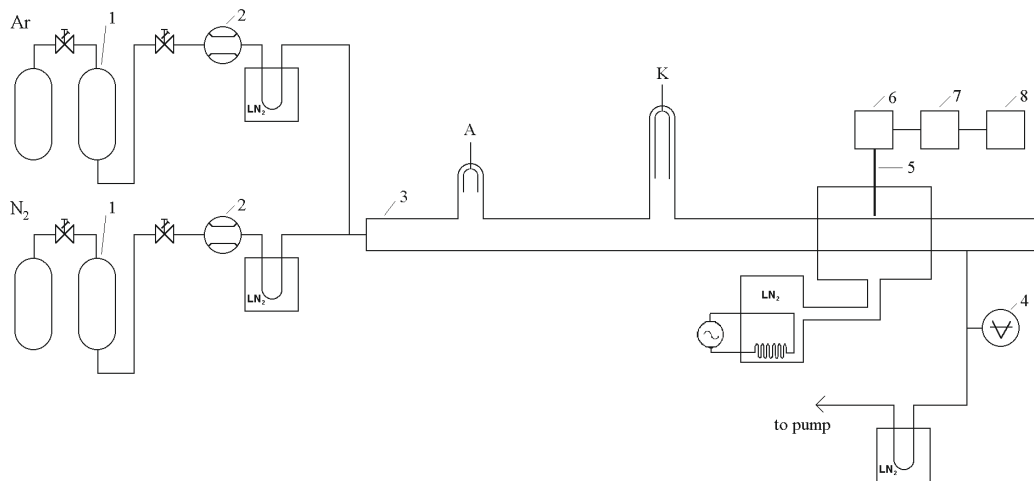


Fig. 1. Simplified scheme of the experimental set-up: 1 – gas purifier Oxiclear Disposable Gas Purifier (DGP-125-R2); 2 – mass flow controller; 3 – Pyrex discharge tube (900 mm long, inner diameter 13 mm); 4 – capacitance gauge; 5 – quartz optical fibre; 6 – monochromator Jobin Yvon Triax 550; 7 – CCD; 8 – PC.

The effect of the nitrogen pink afterglow can be studied in pure nitrogen or when mixed with noble gases; various traces (especially carbon and oxygen) quench it [15]. In addition, some metallic impurities can significantly change the post-discharge kinetics [16]. The role of argon as a noble gas is a little bit different because argon excited states have higher energy and thus many processes among nitrogen metastable states are changed to the dissociation instead of the quenching of metastables. This study gives new experimental results obtained in nitrogen-argon mixtures of different compositions.

2 Experimental set-up

The DC flowing post-discharge was used for the experimental study. The simplified schematic drawing of the experimental set up is given in Figure 1.

An active discharge was created in a Pyrex discharge tube with an electrode distance of 120 mm. Molybdenum electrodes were placed in the side arms of the main discharge tube to minimise the sputtering of the electrode material and also to suppress the light emitted in the electrode regions. The gas flow was automatically controlled by mass flow controllers. The nitrogen and argon were

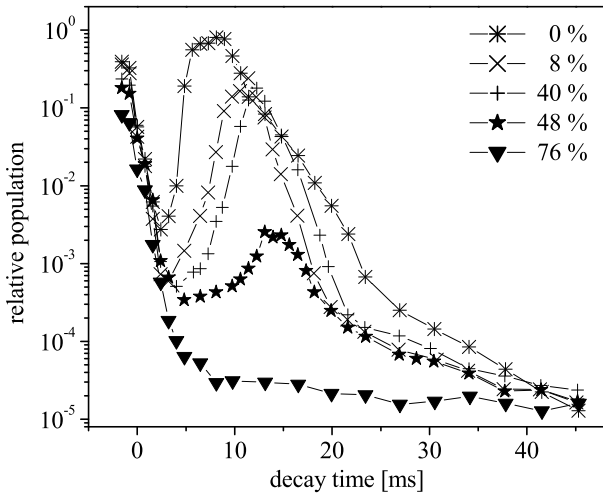


Fig. 2. Profiles of populations at $N_2^+(B \ ^2\Sigma_u^+, v = 0)$ level during the post-discharge for selected argon concentrations in the gas mixture at a wall temperature of 300 K.

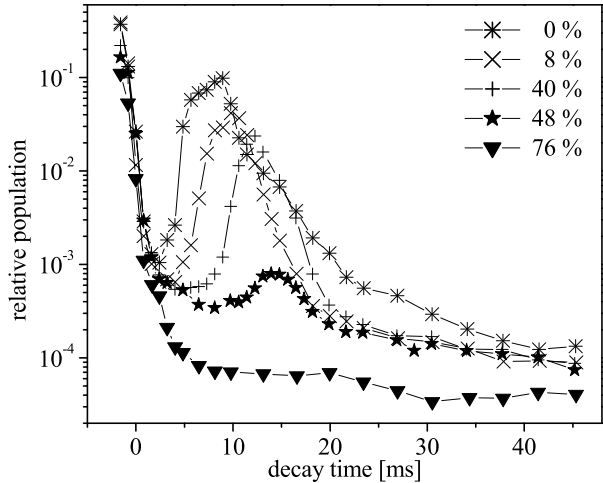


Fig. 3. Profiles of populations at $N_2(C \ ^3\Pi_u, v = 0)$ level during the post-discharge for selected argon concentrations in the gas mixture at a wall temperature of 300 K.

More or less the same result can be seen when the discharge tube wall is cooled by liquid nitrogen around the observation point. The experimental results are given in Figures 5–7.

The pink afterglow effect is shifted to the later decay times. The time positions and intensity of the pink afterglow maximum were obtained by fitting the experimental data around this point by polynomial function of the fourth order to decrease the influence of experimental error and to increase the time resolution. The dependences of the maximal pink afterglow intensity on the argon concentration and its position are given in Figures 8 and 9. The intensities of the most intensive bands originating from the same levels as above were selected.

These figures show that all selected bands have the same dependence on argon concentration at a wall temperature of 300 K. The maximum pink afterglow is reached at

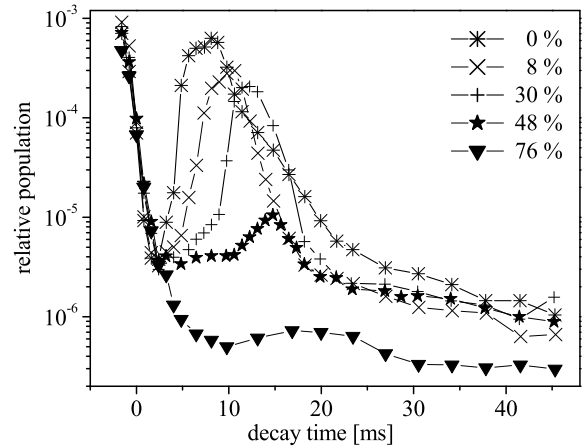
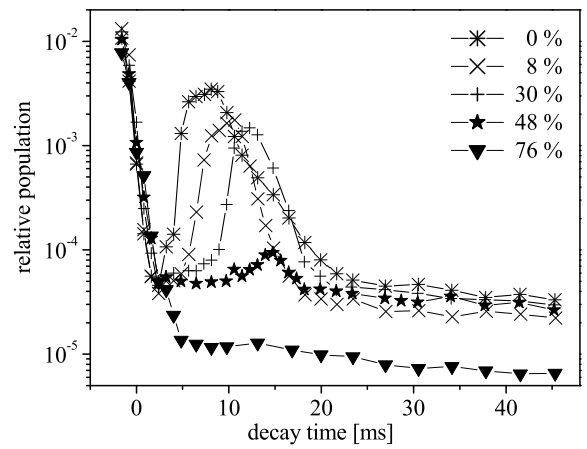
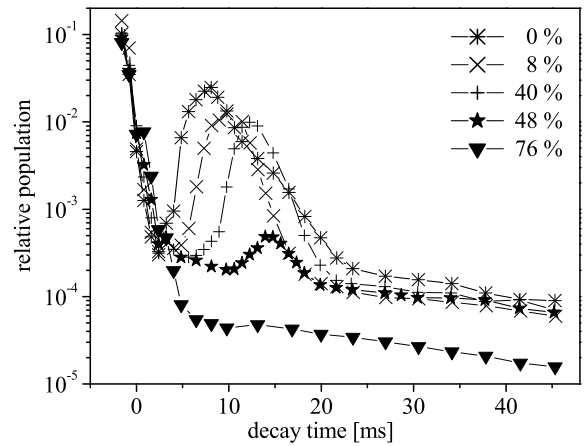


Fig. 4. Profiles of populations at levels $v = 2$ (a-top), $v = 11$ (b-middle), and $v = 17$ (c-bottom) of $N_2(B \ ^3\Pi_g)$ state during the post-discharge for selected argon concentrations in the gas mixture at a wall temperature of 300 K.

the same decay time for all studied spectral systems. The situation is changed at the lower wall temperature when maximal pink intensities of 1st positive 2–0 band and especially of 11–7 band is significantly higher at a higher argon concentration. This effect probably reflects the increase of molecular nitrogen dissociation by collisions with argon metastables during the post-discharge period (see

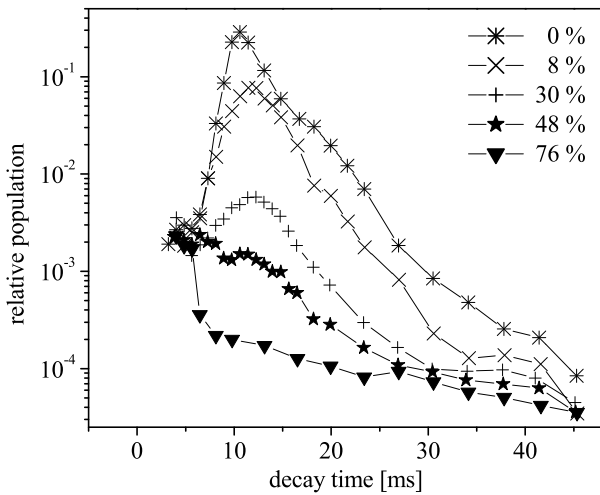


Fig. 5. Profiles of populations at N_2^+ ($B \ ^2\Sigma_u^+, v = 0$) level during the post-discharge for selected argon concentrations in the gas mixture at wall temperature of 77 K.

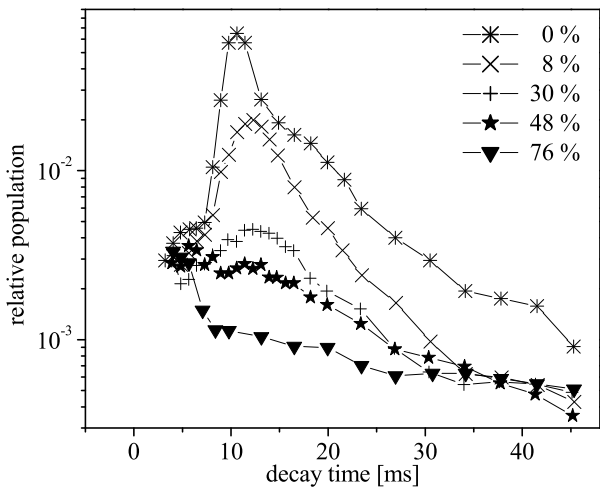


Fig. 6. Profiles of populations at N_2 ($C \ ^3\Pi_u, v = 0$) level during the post-discharge for selected argon concentrations in the gas mixture at wall temperature of 77 K.

the next paragraph). The position of the maximum pink afterglow is observed at later decay times at lower wall temperatures. This time is not significantly dependent on the argon concentration but it strongly depends on the spectral system. The pink afterglow maximum for 1st positive bands is observed at later decay times.

The last effect that could be mentioned here is the slower decay of an active discharge at higher argon concentrations in the gas mixture. This effect is slightly visible at a wall temperature of 300 K (see Figs. 2–4). It details observations that will be a subject of our further work.

4 Kinetic processes in nitrogen-argon mixture

Probable kinetic processes responsible for the nitrogen pink afterglow creation in pure nitrogen were well re-

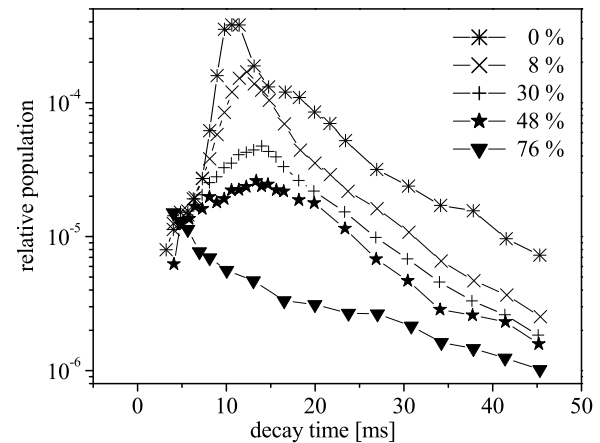
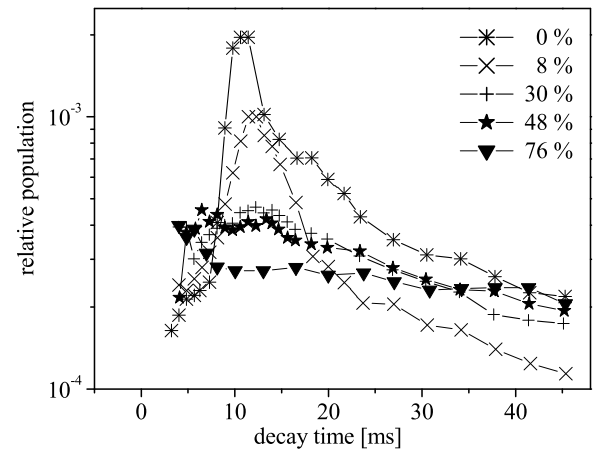
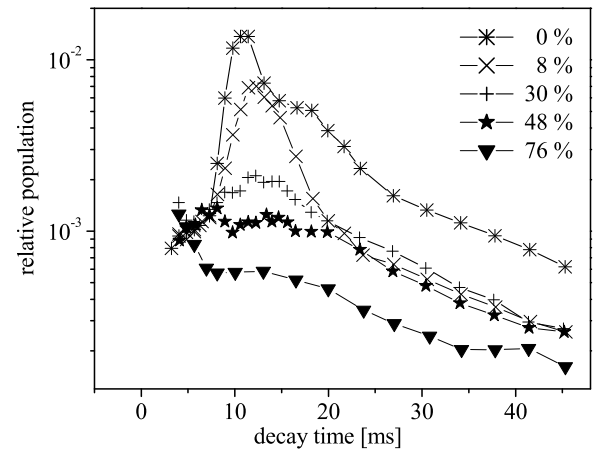


Fig. 7. Profiles of populations at levels $v = 2$ (a-top), $v = 11$ (b-middle), and $v = 17$ (c-bottom) of N_2 ($B \ ^3\Pi_g$) state during the post-discharge for selected argon concentrations in the gas mixture at wall temperature of 77 K.

viewed recently in Guerra's article [12]. A brief review of these processes is given in Figure 10 and it is simply concluded in the following sentences. The concentrations of electronically excited nitrogen states decrease rapidly just after an active discharge is turned off [10,13]. The significant populations of excited metastables are at vibrational levels 0–10 in the ground state. The v - v process

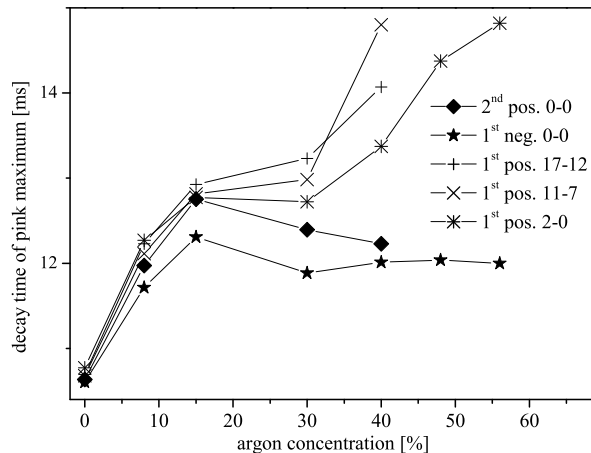
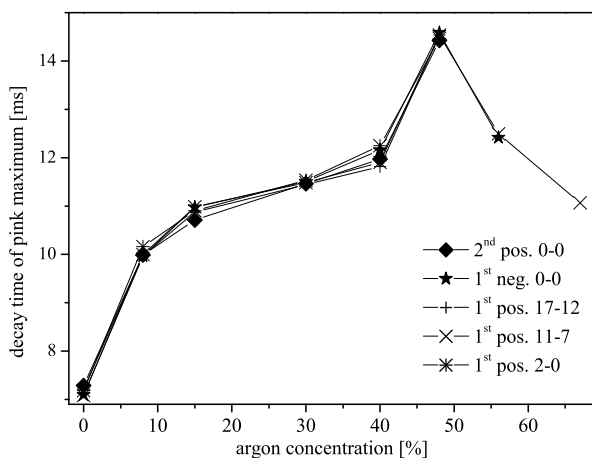
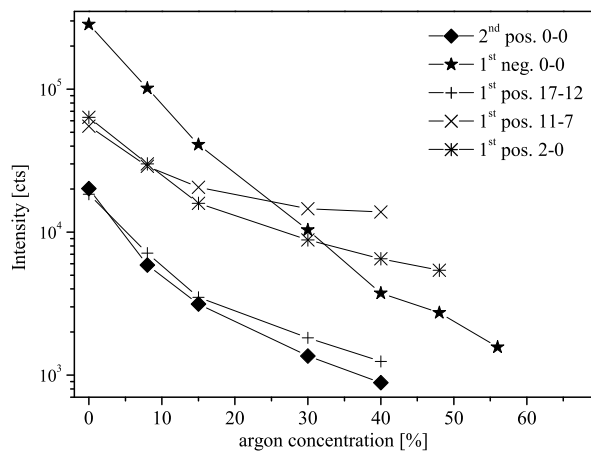
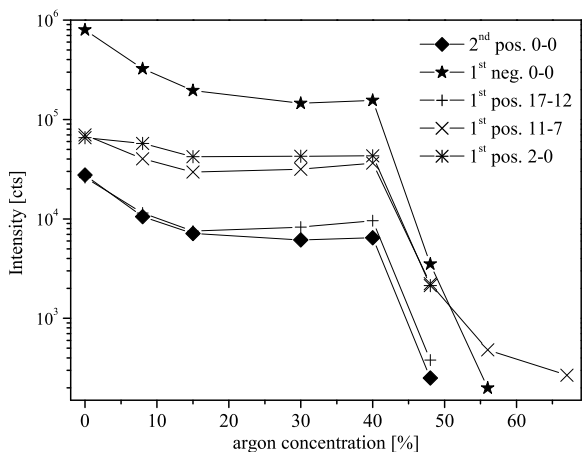


Fig. 8. Maximal intensity of the pink afterglow effect and decay time corresponding to this maximal pink afterglow intensity for the selected nitrogen molecular bands at a wall temperature of 300 K.

Fig. 9. Maximal intensity of the pink afterglow effect and decay time corresponding to this maximal pink afterglow intensity for the selected nitrogen molecular bands at wall temperature of 77 K.

in nitrogen ground state produces highly excited ground state metastables during the time. These species are introduced into other processes as pooling that create electronically excited states including metastables such as $N_2(A^3\Sigma_g^+)$, $N_2(a^1\Pi_g)$, and $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$. These states include very high vibrational excited ground states that are the precursors for ionisation which is necessary for the pink afterglow creation. The over population of molecular ionic state results from resonant energy transfer between highly populated neutral ground state molecules ($v \geq 12$) and molecular ions. The significant increase of populations at $N_2(B^3\Pi_g, v = 10-12)$ levels results in three body recombination of nitrogen atoms in their ground state. The recombination of nitrogen ground state atom with nitrogen atom in the first excited state increases populations at $N_2(C^3\Pi_u, v = 2-4)$ levels.

Atomic argon has many metastable excited states with very high energy (over $93\,000\text{ cm}^{-1}$ [19] which corresponds to $v = 2$ level of $N_2(C^3\Pi_u)$ state) and thus it could not significantly de-excite lower laying nitrogen metastables. There are however two possible processes. The first one is the direct excitation energy transfer between ar-

gon metastable and nitrogen ground state molecules with no vibrational excitation that results selectively in creation of $N_2(C^3\Pi_u, v = 0)$ state at higher rotational levels [20]. The experimental results did not show that this process contributes significantly into the post-discharge kinetics in our case and can be neglected. The nitrogen molecule dissociation is another possible reaction between argon metastables and molecular nitrogen. This is much more probable because many nitrogen molecules are in various excited states and thus there is possible creation of nitrogen atoms in their ground state ($N(^4S_0)$) or their first two excited states ($N(^2D_0)$ and $N(^2P_0)$). This process increases the atomic nitrogen concentration during the post-discharge.

The experimental results show the increase of populations at $N_2(B^3\Pi_g, v = 10-12)$ levels (see Figs. 8 and 9) with the increase of argon concentration in the gas mixture. The three body recombination significantly increases with temperature decrease (three body recombination coefficient is $8.3 \times 10^{-34} \exp(500/T) \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ [21]). Three body recombination of nitrogen first excited atomic state (2D_0) with atomic ground state populates

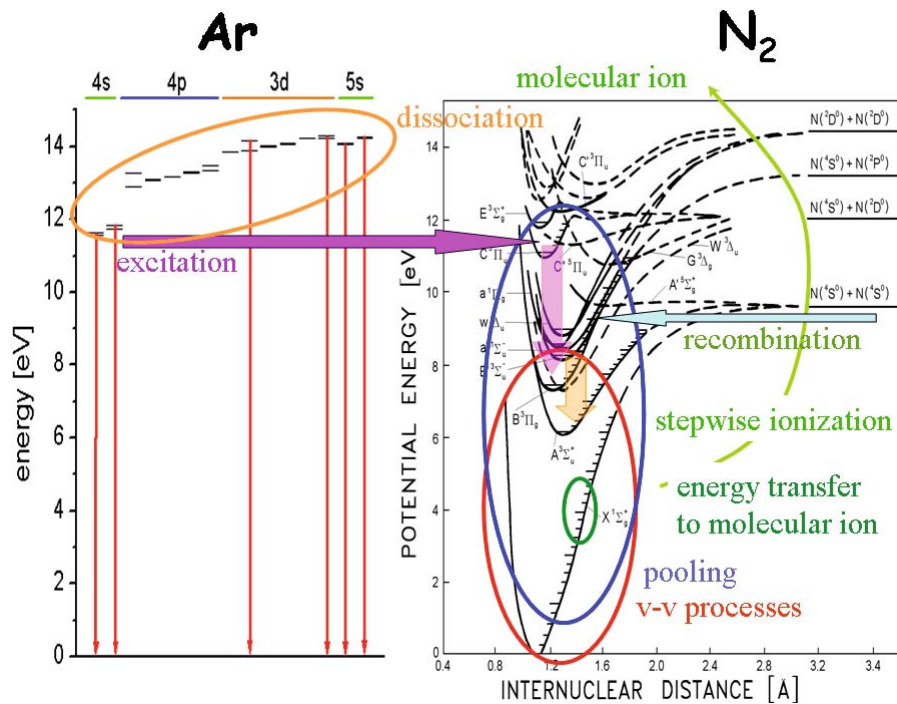


Fig. 10. (Color online) Main processes playing an important role during the post-discharge in nitrogen-argon mixtures.

N_2 ($C^3\Pi_u, v = 2-4$) levels and this process increases with temperature decrease. This effect was also observed during this study and was recently presented [22].

It can be concluded that a small argon presence significantly increases dissociation of nitrogen under the post-discharge conditions. This process depopulates metastable nitrogen molecules, mainly vibrationally excited ground state molecules, and thus the efficiency of the $v-v$ process in nitrogen ground state decreases with the increase of argon concentration in the gas mixture. Due to this, all up-pumping processes ($v-v$, pooling, stepwise ionisation) are slower and also less effective and consequently the pink afterglow phenomenon is quenched and shifted to the later decay times. If the argon concentration in the gas mixture is high enough, the collisions between argon metastables and nitrogen metastables are more frequent than collisions among nitrogen molecules and the pink afterglow disappears. This explanation is very simplified because the quenching processes of nitrogen metastables by argon ground state are not included but it should explain the experimental data. More complex kinetic models of the nitrogen-argon mixture will be a subject of further studies.

5 Conclusion

The effect of nitrogen pink afterglow was studied by optical emission spectroscopy in the dependence of the composition of nitrogen-argon mixture at two different wall temperatures. The maximum of the pink afterglow emission in pure nitrogen at a wall temperature of 300 K was observed at the decay time of 6 ms and moved to the later

decay times (up to 14 ms) with the increasing argon percentage in the gas mixture. Simultaneously the intensity of the pink afterglow decreased and at the nitrogen-argon ratio of about 1:1 the effect disappeared. Nearly the same dependence was observed at a wall temperature of 77 K. The pink afterglow was observed at later decay times (with a maximum at 10–15 ms) and its intensity quenching with the increase of argon content in gas mixture was dependent on the spectral system or more exactly on the given vibrational level. If the argon presence in the gas mixture over about 50% the extension of the active discharge downstream the discharge tube was observed, too. The kinetic based explanation of the observed data showed that the pink afterglow quenching and its observation at later decay times was connected to the decrease of the $v-v$ and pooling processes efficiency. The main effect of the argon presence in the gas mixture is dissociation of nitrogen molecules. A detailed kinetic model of the processes will be a subject of our further research.

This work was supported by the Czech Science Foundation, contracts Nos. 202/05/0111 and 202/08/1106.

References

1. J. Berkowitz, W.A. Chupka, G.B. Kistiakowsky, *J. Chem. Phys.* **25**, 457 (1956)
2. L.G. Piper, *J. Chem. Phys.* **88**, 231 (1988); L.G. Piper, *J. Chem. Phys.* **88**, 6911 (1988); L.G. Piper, *J. Chem. Phys.* **91**, 864 (1989)
3. V. Guerra, P.A. Sa, J. Loureiro, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 1745 (2001)

4. S.Y. Xu, X.X. Ma, M.R. Su, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **34**, 1199 (2006)
5. N. Britun, M. Gaillard, A. Ricard, Y.M. Kim, K.S. Kim, J.G. Han, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 1022 (2007)
6. J. Loureiro, P.A. Sá, V. Guerra, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 122 (2006)
7. K.D. Bayes, G.B. Kistiakowsky, *J. Chem. Phys.* **32**, 992 (1960)
8. F. Paniccia, C. Gorse, M. Cacciatore, M. Capitelli, *J. Appl. Phys.* **61**, 3123 (1987)
9. J. Janča, A. Tálský, N. El Kattan, *Folia Physica* **27**, 23 (1978)
10. N. Sadeghi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 1779 (2001)
11. V. Guerra, F.M. Dias, J. Loureiro, P.A. Sá, P. Supiot, C. Dupret, T. Popov, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **31**, 542 (2003)
12. V. Guerra, P.A. Sá, J. Loureiro, *J. Phys.: Conf. Ser.* **63**, 012007 (2007)
13. C. Foissac, A. Campargue, A. Kachanov, P. Supiot, G. Weirauch, N. Sadeghi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, 2434 (2000)
14. P. Supiot, O. Dessaux, P. Goudmand, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28**, 1826 (1995)
15. F. Krčma, V. Mazánková, I. Soral, *Publ. Astronom. Observatory Belgrade* **82**, 133 (2007)
16. V. Kanický, V. Otruba, A. Hrdlička, P. Krásenský, F. Krčma, *J. Anal. At. Spectrom.* **22**, 754 (2007)
17. F.R. Gilmore, R.R. Laher, P.J. Espy, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **21**, 1005 (1992)
18. A. Lofthus, P.H. Krupenie, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **6**, 113 (1977)
19. Yu. Ralchenko, A.E. Kramida, J. Reader, NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database, version 3.1.5, <http://physics.nist.gov/asd3> (2009), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD
20. D.W. Setser, D.H. Stedman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1004 (1970)
21. K.S. Klopovsky, A.V. Mukhovatova, N.A. Popov, O.B. Poovicheva, T.V. Rakhimova, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27**, 1399 (1994)
22. V. Mazánková, F. Krčma, M. Žáková, *Proc. SAPP* **17**, 209 (2009)