



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

# STUDIUM TITRACE MOLEKULÁRNÍHO KYSLÍKU DO DOHASÍNAJÍCÍHO DUSÍKOVÉHO PLAZMATU

STUDY OF MOLECULAR OXYGEN TITRATION INTO NITROGEN POST-  
DISCHARGE

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Blanka Řehulková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

BRNO 2017



## ABSTRAKT

Za posledních padesát až šedesát let byla provedena celá řada experimentů v oblasti dohasínajícího dusíkového plazmatu a uveřejněno velké množství teoretických prací. Některé práce se zabývaly studiem dusíku v aktivním výboji, samotným dohasínáním nebo se zaměřily převážně na probíhající kinetické procesy v dohasínajícím plazmatu.

Metodou uvedenou v práci bylo vyhodnoceno, jak ovlivní titrace kyslíku dohasínající dusíkové plazma v proudícím režimu. Experimentální výsledky byly získány za pomoci optické emisní spektroskopie. Získaná spektra byla změřena v rozsahu 300 – 700 nm. Všechna měření se prováděla za laboratorní teploty 300 K. Proud, byl udržován na konstantní hodnotě 120 mA, a to odpovídá výkonu 145 W. Tlak, byl po celou dobu měření také konstantní o hodnotě 1000 Pa. Průtok dusíku o čistotě 99,9999 %, dále dočištěvaného pomocí kolony Oxyclear, aktivním výbojem byl 0,8 l/min. Průtok kyslíku čistoty 99,95 % titrační trubicí zaváděnou proti směru proudění dohasínajícího plazmatu byl udržován na hodnotě 4 ml/min. Oba průtoky byly nastaveny pomocí regulátorů hmotnostního průtoku. K detekci záření sloužil optický spektrometr Jobin Yvon TRIAX 550 s mřížkou 300 čar/mm a CCD detektorem chlazeným kapalným dusíkem. Při všech měřeních byla použita integrační doba 1s. Poloha titrační trubice zaváděné proti směru proudění plynu byla vzhledem ke konci aktivního výboje nastavována po 1 cm od 5 do 25 cm. Optická spektra pak byla snímána v polohách 3 – 29 cm od konce aktivního výboje.

Ve spektrech byly identifikovány tyto spektrální systémy: 1. pozitivní, 1. negativní a 2. negativní systém dusíku. Kromě nich bylo nalezeno i několik spektrálních pásů odpovídajících spektrálnímu systému  $\text{NO}^{\beta}$ . Z experimentálních dat pak byly stanoveny průběhy intenzit jednotlivých spektrálních pásů a změny ve vibračních rozděleních horních elektronových stavů výše uvedených spektrálních systémů.

## KLÍČOVÁ SLOVA

dusíkové plazma, optická emisní spektroskopie, kinetické procesy, dohasínající výboj, titrace kyslíku do dohasínání

## ABSTRACT

A huge number of experiments were carried out in the field of nitrogen post-discharges during the last 50 or 60 years and they were supported by many published theoretical works. Some papers were focused also on the nitrogen active discharge, post-discharge itself, or they focused mainly on the kinetic processes running during the post-discharge period.

This experimental work shows how oxygen titration into post-discharge will influence nitrogen flowing post-discharge. Experimental data were obtained by optical emission spectrometry, Spectra were measured in the range 300 – 700 nm at laboratory temperature of 300 K. Discharge current was kept constant at the value of 120 mA relating to the total discharge power of 145 W. Pressure was kept constant, too, at the value of 1000 Pa. The nitrogen of 99.9999 % purity (further purified by Oxiclear column) flow was adjusted at 0.8 l/min. Flow of oxygen (99.95 % purity) through the titration capillary introduced to post-discharge from down stream direction, was kept at 4 ml/min. Both gas flows were controlled by mass flow controllers. The optical emission spectrometer Jobin Yvon TRIAX 550 with 300 gr/mm grating equipped by liquid nitrogen cooled CCD detector was used for the spectra acquisition. The integration time of 1 s was used at all experiments. The position of titration tube end introduced into post discharge from the down stream side was set from 5 to 25 cm with respect to the end of the active discharge; the step of 1 cm was used. The optical emission spectra were measured at positions from 3 to 29 cm with respect to the active discharge end.

The following nitrogen spectral systems were identified in the spectra: 1<sup>st</sup> positive, 1<sup>st</sup> negative and 2<sup>nd</sup> positive. Besides them, some bands of NO<sup>β</sup> system were found. The intensity profiles along the post discharge were obtained for selected vibrational spectral bands of these spectral systems and changes in the vibrational distributions of upper electronic states of these spectral systems were determined.

## KEYWORDS

nitrogen plasma, optical emission spectroscopy, kinetic processes, post-discharge, oxygen titration into post-discharge

ŘEHULKOVÁ, B. *Studium titrace molekulárního kyslíku do dohasínajícího dusíkového plazmatu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 48s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

## **PROHLÁŠENÍ**

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

.....

podpis studenta

## **PODĚKOVÁNÍ**

Na tomto místě bych chtěla poděkovat svému vedoucímu diplomové práce doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D. za poskytnutí experimentálního zázemí, velmi cenné rady, veškeré odborné konzultace i v jeho volném čase a také za neskutečnou trpělivost. Další díky patří mojí rodině, která mi poskytla podporu, zázemí a pochopení v průběhu celého studia. Vřelé díky patří i mému manželovi, který mne ve všech úspěších i neúspěších v rámci studia vytrvale podporoval.

## OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD.....</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>TEORIE.....</b>	<b>9</b>
2.1	Plazma.....	9
2.2	Generace plazmatu.....	9
2.3	Diagnostika plazmatu.....	10
2.4	Optická emisní spektroskopie.....	10
2.4.1	Optická emisní spektroskopie pro analýzu plazmatu.....	11
2.5	Kinetické procesy v dohasínajícím plazmatu.....	12
2.5.1	Rekombinace.....	12
2.5.2	Procesy v-v, v-t.....	14
2.5.3	Pooling reakce.....	15
2.5.4	Disociace.....	16
2.5.5	Step-vise ionizace.....	17
2.6	Vliv kyslíku na kinetické procesy v dohasínání dusíku.....	19
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....</b>	<b>20</b>
3.1	Experimentální podmínky.....	20
3.2	Korekční křivka.....	21
<b>4</b>	<b>VYHODNOCENÍ A VÝSLEDKY.....</b>	<b>22</b>
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>43</b>
<b>6</b>	<b>REFERENCE.....</b>	<b>44</b>
<b>7</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....</b>	<b>48</b>

## 1 ÚVOD

Předmětem této diplomové práce je studium dohasínajícího dusíkového plazmatu a ovlivnění titrováním kyslíku do plazmatu. Dohasínající plazma a jeho výzkum začal před více než šedesáti lety a probíhá dodnes [1-6]. Celá řada studií je zacílená na diagnostiku vlastního dohasínání [7], jiné na popis základních procesů, které probíhají během dohasínání plazmatu [8] nebo na aplikace dohasínajícího plazmatu [9], které se dají využít v praxi.

Dusíkové plazma se využívá pro různé technologické aplikace. Neutrální dusík je schopen vytvořit molekulu  $N_2$ . Molekula  $N_2$  se může nacházet v řadě elektronových stavů. Dusík jich je schopen vytvořit až 102 elektronových stavů a přitom každý stav má svou řadu rotačních a vibračních stavů. Kinetický model  $N_2$  je poměrně složitý, protože dusík je homonukleární molekula a řada stavů je metastabilních, a to i s velmi vysokou energií. Tyto stavy tak mohou excitační energii uchovávat po poměrně dlouhou dobu, a to až minuty v závislosti na podmínkách, zejména pak na tlaku a teplotě. Pokud se k dusíku přidá příměs i ve velmi malém množství, dochází k výraznému ovlivnění disociačního stupně dusíku i doby života excitovaných stavů, včetně dlouho žijících metastabilních stavů.

Plazma se po vypnutí aktivního výboje snaží přejít na stav termodynamické rovnováhy s okolním prostředím. Nejdříve dojde k velmi rychlé elektron-iontové rekombinaci, a poté k atomárním rekombinacím, srážkám atomů s molekulami nebo k vzájemnému přenosu energie mezi částicemi. Řada procesů v plazmatu je závislá i na termodynamických podmínkách a samotném složení plazmatu, a z tohoto důvodu je zajímavé tyto procesy prozkoumávat [10].

## 2 TEORIE

### 2.1 Plazma

Plazma je často a ne vždy správně označováno jako čtvrté skupenství hmoty a je nejrozšířenější hmotou ve vesmíru (až 99 %) [11]. Na Zemi lze plazma najít pouze v kanálech blesků nebo polární záři [12].

Ionizovaný plyn, který se skládá z iontů, elektronů a částečně i neutrálních molekul, se považuje za plazma [13] za splnění podmínek uvedených níže. Ionizace může vzniknout odtržením elektronů z elektronového obalu atomu plynu nebo roztržením molekul. Plazma musí splňovat následující podmínky:

1. Koncentrace kladně a záporně nabitých částic je přibližně stejně velká. To znamená, že navenek se jeví jako neutrální.
2. Lineární rozměr plazmatu musí být výrazně větší než Debyeova délka. Debyeova délka je vzdálenost od bodového náboje, kdy velikost elektrostatického náboje klesne na hodnotu  $e^{-1}$ -krát menší, než by poklesl tento potenciál bodového zdroje ve vakuu.
3. Celkový počet nabitých částic v Debyeově kouli (tzv. plazmatický parametr)  $N_D$  musí plnit podmínku  $N_D \gg 1$ , protože mechanismus stínění platí pouze tehdy, je-li v Debyeově sféře dostatek částic:

$$N_D = \frac{4}{3} \pi h_D^3 n,$$

$h_D$  je Debyeova délka, která musí být výrazně větší než 1

4. Srážková frekvence nesmí být větší než frekvence elektronových flukтуаčních oscilací plazmatu (tzv. plazmová frekvence) [12,14,15].

### 2.2 Generace plazmatu

Generace plazmatu probíhá dvěma způsoby. První je založený na ohřívání plynu na vysokou teplotu, až dojde k termické ionizaci (tzn. teplota všech částic je přibližně stejná). Využití v technologických aplikacích je výjimečné, protože k dosažení ionizace je nutné mít energii minimálně v řádech jednotek elektronvoltů. Z toho vyplývá, že teploty by musely odpovídat úrovni desítek tisíc K. Druhý způsob je neizotermní a využívá elektrických výbojů. Elektrické pole se vytvoří mezi elektrodami, kde elektrony získávají kinetickou energii, a tím jsou schopny ionizovat molekuly plynu, a tak mohou kompenzovat úbytek nabitých částic v plazmatu.

Zdroje plazmatu se liší pracovním tlakem, některé pracují při atmosférickém tlaku, velmi nízkém tlaku nebo vyšším tlaku. Iniciaci plazmatu lze provést stejnosměrným, střídavým napětím, není vyloučené ani vysokofrekvenční napětí nebo magnetické pole. Všechny zdroje jsou schopné pracovat v kontinuálním či pulzním režimu [16].

## 2.3 Diagnostika plazmatu

Základní parametry plazmatu lze rozdělit na mikroparametry a makroparametry. Mezi tzv. makroparametry patří například: intenzita elektrického pole, tlak, velikost elektrického proudu, který prochází plazmatem nebo driftová rychlost částic. Do tzv. mikroparametrů náleží rozdělovací funkce, střední srážková frekvence nebo koncentrace daného druhu částic [14]. Metody stanovující tyto parametry se rozdělují na kontaktní a bezkontaktní. Kontaktní metody neboli aktivní metody, jsou ty, kdy se do plazmatu vkládá záření nebo sonda. U bezkontaktní metody, neboli pasivní, se využívá toho, co z plazmatu vychází do okolí, tedy obvykle záření. Volba metody závisí na počtu parametrů, na její dostupnosti a určitě na tom, jak moc zasáhne do vlastností plazmatu. Obecným pravidlem je plazma co nejméně ovlivnit, aby se dosáhlo požadovaných výsledků. [17,18]

## 2.4 Optická emisní spektroskopie

Optická emisní spektroskopie je instrumentální metoda, která studuje interakci látek se zářením. Slouží ke kvalitativní a kvantitativní analýze. Z naměřených vlnových délek emitovaného záření se získá spektroskopická informace o energetické hladině studovaných látek. Velkou výhodou této metody je, že provedenou analýzou se použitý vzorek nezničí a k jeho měření stačí malé množství [19]. Je to metoda, která je univerzální pro různé typy plazmatu (bez ohledu na teplotu). Optická emisní spektroskopie nijak neovlivňuje vlastní plazma. Můžeme určit částečné složení plazmatu a je možné získat informace ohledně rozdělení energií.

Přechodem vnějších tzv. valenčních elektronů z vyšších excitovaných hladina na nižší dostaneme optické spektrum. Dané přechody jsou omezeny pravidly, které určují, zda se jedná o povolené nebo zakázané přechody. U reálných spekter se objevují i zakázané přechody, ale jejich intenzita je slabá. Čím je větší počet valenčních elektronů, tím roste počet přechodů a tím vzájemné ovlivnění magnetických a elektrických polí elektronů a atomových jader. Získané spektrum je pak složité.

Molekulární spektroskopie plazmatu je omezena na problém dvouatomových molekul. Víceatomové molekuly zpravidla záření neemitují, i když jsou v plazmatu přítomny. Spektroskopie dvouatomových molekul se využívá pro výpočet rozdělení energie plazmatu a také pro stanovení teplot [20].

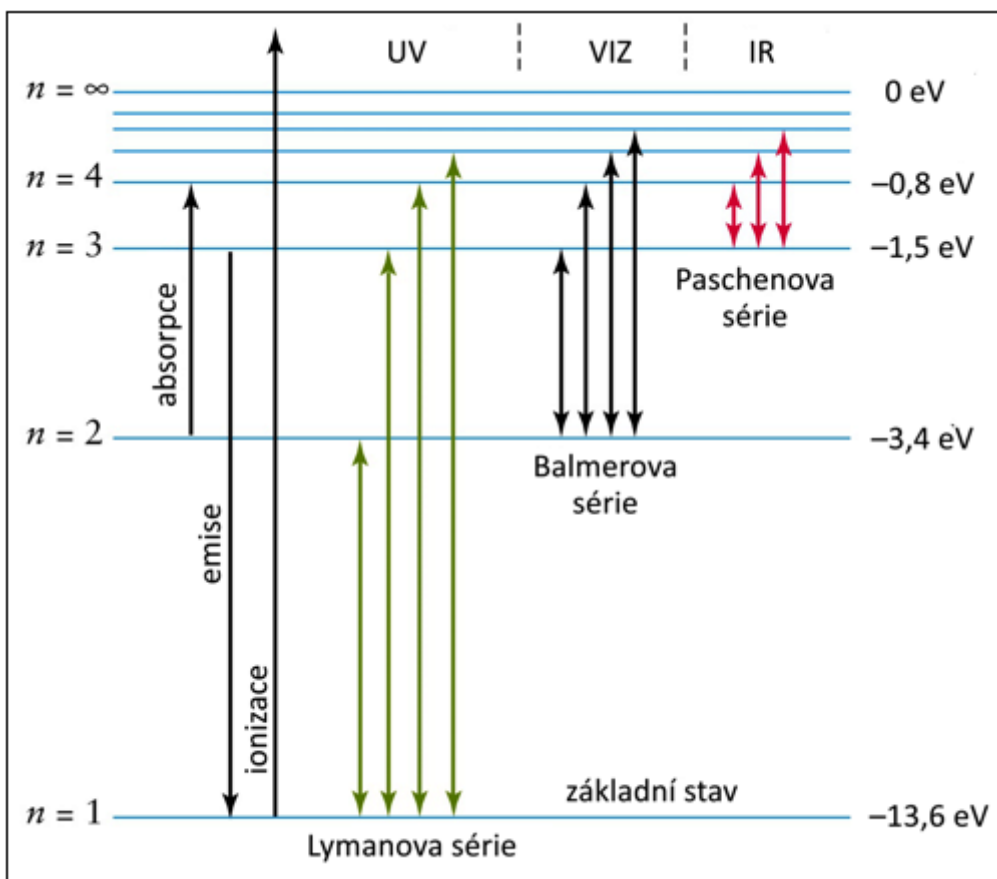
Tok záření určité vlnové délky je intenzita spektrální čáry. Přechod z nejbližší vyšší hladiny na základní bývá nejintenzivnější. Tyto čáry se jmenují rezonanční a jsou nejvýraznějšími čarami ve spektru. Doba života excitovaného stavu je v řádu  $10^{-8}$  s. U metastabilní hladiny, což je případ zakázaných přechodů, kdy elektron setrvává na vyšší hladině, trvá tento stav několik ms až minut. Pokud excitovaný elektron přechází na některou nižší energetickou hladinu, dojde k vyzáření přebytečné energie ve formě fotonu (světelného kvanta):

$$\Delta E = h \cdot \nu,$$

kde je  $\Delta E$  rozdíl energetických hladin,  $h$  je Planckova konstanta a  $\nu$  je frekvence.

Spektrum každého atomu má svoji vlastní charakteristickou výstavbu. Jakýkoliv atom poskytuje spektrum, které má mnoho spektrálních čar, které náleží různým frekvencím. Dané čáry je možné zařadit do tzv. sérií, které se jmenují podle svého

objevitele: Lymanova, Paschenova, Beckettova [21-23]. Uvedené čáry jsou znázorněny na obr. 1.



Obr. 1: Schéma spektrálních čar atomu vodíku [24]

#### 2.4.1 Optická emisní spektroskopie pro analýzu plazmatu

Tato metoda se používá ke zkoumání elementárních a chemických procesů probíhajících v plazmatu [25]. Mezi stanovované parametry patří složení plazmatu, vibrační teplota, rotační teplota a rozdělení energií. Své charakteristické spektrum má atom i iont a skoro pokaždé obsahuje spektrální čáry i ve viditelné oblasti. Aby bylo možné stanovit parametry plazmatu, je potřeba vybrat vhodné dvouatomové molekuly. Nejběžněji využívané spektrální systémy [26]:

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

## 2.5 Kinetické procesy v dohasínajícím plazmatu

Pokud dojde k vypnutí aktivního výboje, dohází k tomu, že plazma se dostává do termodynamické rovnováhy s okolím. Většinou se tak děje při teplotě okolí 300 K. Tato fáze existence plazmatu se nazývá dohasínající plazma. Můžeme jej najít i pod názvem post-discharge nebo afterglow. Plazma se stane elektricky neutrální (mikrosekundy), ale má vysoce excitované molekuly a atomy plynu. Po delší dobu (milisekundy až sekundy) probíhají srážky mezi těžkými částicemi. K ustálení termodynamické rovnováhy dojde až po několika minutách, někdy až desítkách minut. Čas ustálení je závislý na tlaku, teplotě a složení plynné směsi, v níž je plazma generováno.

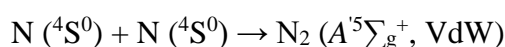
Procesy probíhající během dohasínání se dají rozdělit do pěti skupin:

- srážky elektronů s těžkými částicemi;
- srážky mezi těžkými částicemi navzájem;
- srážky těžkých částic se stěnami reaktoru;
- vyzařování;
- difúze.

Dominantním procesem v aktivním výboji, zvláště za nízkého tlaku, je srážka těžkých částic s elektrony. V dohasínajícím plazmatu jsou typické srážky se stěnami reaktoru a srážky mezi těžkými částicemi, protože elektron-iontová rekombinace je rychlá (typicky řádově desítky mikrosekund). V aktivní části výboje i při dohasínání hraje důležitou roli proces difúze. Díky těmto srážkám dochází k různým typům reakcí jako je rekombinace, v-t procesy, v-v procesy, pooling reakce, step-vise ionizace, disociace a indukované emise, které jsou popsány dále detailněji. Všechny uvedené reakce jsou závislé na koncentraci jednotlivých částic a na jejich úrovni excitace v aktivním výboji. Mohou být také ovlivněny teplotou stěny reaktoru. Teď se podíváme detailněji na jednotlivé procesy, které jsem uvedla výše. Na obr. 2 je zakresleno energiové schéma molekuly dusíku. Červenou šipkou jsou vyznačeny spektrální přechody dusíku, které jsem studovala. Z obrázku je patrné, že molekula dusíku je schopna tvořit mnoho elektronových stavů. Molekula dusíku je homonukleární a její všechny vibrační hladiny základního elektronového stavu jsou metastabilní. Metastabilních je i prvních osm hladin stavu  $N_2 (A^3\Sigma_u^+)$ . Tyto molekuly společně s atomy postupně relaxují po dlouhou dobu, proto může mít dohasínání délku až několika hodin [27].

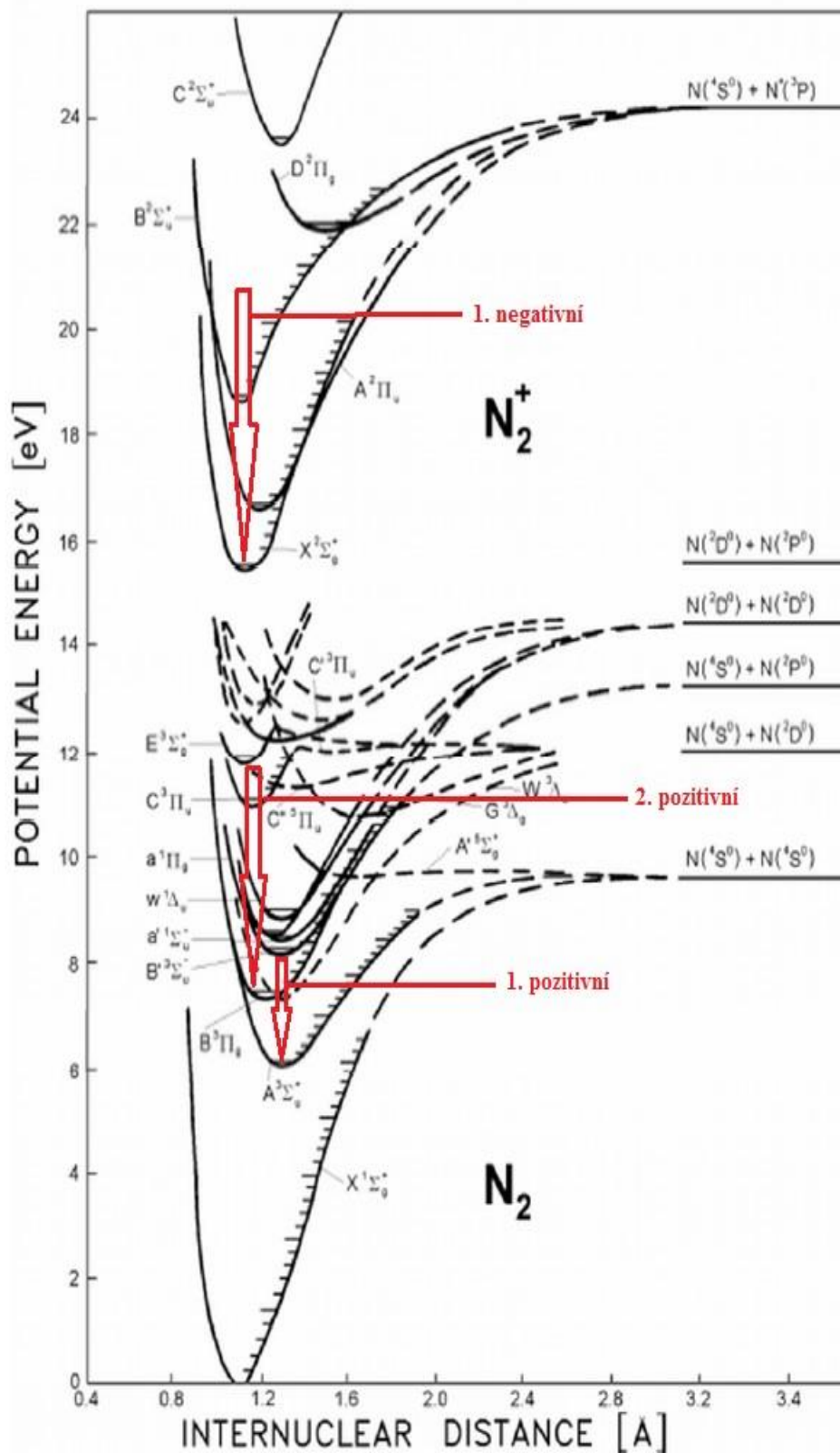
### 2.5.1 Rekombinace

Rekombinace je proces, který je velmi známý. Byl zkoumaný již od 50. let minulého století Berkowitzem [28]. Podrobně byly tyto procesy objasněny na konci 80. let. V roce 1988 je publikoval Partridge a kol. [29]. Následující rovnice ukazuje mechanismus:



$N_2 (A^5\Sigma_g^+, \text{VdW})$  značí mělké Van der Waalsovo minimum stavu  $N_2 (A^5\Sigma_g^+)$ . Na obr. 2 není toto minimum vyznačeno, protože se nachází při mezijaderné vzdálenosti 6,3 Å. Následně molekula přechází v rámci téhož elektronového stavu do vibračních hladin okolo vnitřního minima při mezijaderné vzdálenosti 1,6 Å, kde již může setrvat delší

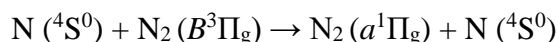
dobu. Odtud je pak možný přechod do několika elektronových stavů, z nichž pro tuto práci je nejvýznamnější stav  $N_2$  ( $B^3\Pi_g$ ), který je horním stavem prvního pozitivního systému spektra dusíkové molekuly. Tímto mechanismem jsou dominantně populovány vibrační hladiny 10-12 stavu  $N_2$  ( $B^3\Pi_g$ ).



Obr. 2: Energiové schéma molekuly  $N_2$

Nejčastější vibrační relaxace jsou při laboratorní teplotě 300 K. Na úrovni hladin  $v = 10$  a  $v = 11$  jsou pak pozorovány maximální hodnoty populace, a tedy pásy začínající na těchto hladinách dosahují nejvyšší intenzity.

Další způsob obsazování hladin [30]:



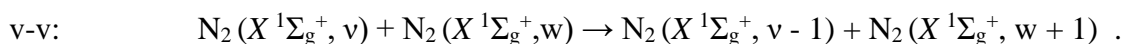
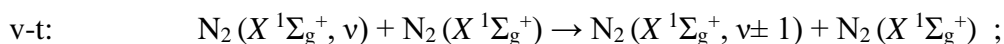
Rychlostní koeficient pro rekombinaci je podle reference [31] i silně závislý na teplotě:

$$k = 8,3 \cdot 10^{-34} \cdot e^{500/T} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1} .$$

Rekombinace nemusí probíhat pouze těmito mechanismy, ale může rekombinovat např. i atomární základní stav s atomem, který se nachází v excitovaném stavu. Tento proces přispívá například k obsazování hladin 3 a 4 ve stavu  $N_2(C^3\Pi_u)$ , který je horním stavem druhého pozitivního systému spektra dusíku.

### 2.5.2 Procesy v-v, v-t

Jde o procesy vibračně-vibračního (v-v) a vibračně translačního (v-t) přenosu energie především mezi vibračními hladinami v základním elektronovém stavu dusíku. Obecný zápis procesů [32]:



U procesů v-t dochází díky srážce dvou těžkých částic ke zvýšení součtu jejich kinetické energie na úkor vibrační energie částic. Ve většině případů se jedná o změnu jedné vibrační hladiny (tzv. jednokvantová změna) [33]. Pravděpodobnost přenosu energie o více hladin (tzv. multikvantová změna), je u jedné srážky zanedbatelná. Je to z důvodu nepřímé úměry velikosti kvant vibrační energie, která se přemění na translační energii při přechodu v-t. Přenesená energie je velmi malá. Pokud by měl nastat přechod o více vibračních hladin, je zapotřebí velmi vysoké teploty (řádově 5000 K). Těchto podmínek v dohasínajícím plazmatu vůbec nedosahujeme.

U v-v procesů také dochází ke srážkám těžkých částic, ale přenos energie je zprostředkován z jedné částice na druhou. Jde o změnu o jednu vibrační hladinu. Předává se energie z částice s menší excitační energií na částici s vyšší excitační energií. Tímto se zaplní vysoce ležící vibrační hladiny, proto se proces také někdy označuje jako tzv. v-v up-pumping. Tento mechanismus je velmi významný právě v průběhu dohasínání. Díky přítomnosti částic, které se nachází na vysoké excitované vibrační hladině, jsou možné obdobné procesy vedoucí k populování výše ležících elektronových stavů, tzv. pooling reakce. Jak v-v procesy, tak i v-t procesy mají nejpravděpodobnější změnu o jednu vibrační hladinu [33].

### 2.5.3 Pooling reakce

U pooling reakcí se sráží dvě elektronově excitované částice. Prostřednictvím srážky dochází k přenosu excitační energie z jedné molekuly na druhou. Významné jsou pro obsazování metastabilních stavů  $N_2$  ( $A^3\Sigma_u^+$ ),  $N_2$  ( $a^1\Pi_g$ ),  $N_2$  ( $w^1\Delta_g$ ) v dohasínajícím plazmatu i zářivých stavů  $N_2$  ( $B^3\Pi_g$ ) a  $N_2$  ( $C^3\Pi_u$ ). Pooling reakce patří mezi reakce, které jsou poměrně dobře prostudované. Jejich přehled je uveden v tabulce 1 [5,34].

Tab. 1: Přehled pooling reakcí a jejich rychlostní koeficienty

Reakce	Rychlostní koeficient ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )	Reference
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v') + N_2(X^1\Sigma_g^+, v'') \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v' - \Delta v) + N_2(A^3\Sigma_u^+, v)$	$k < 10^{-16}$	[35]
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v') + N_2(X^1\Sigma_g^+, v'') \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v' - \Delta v) + N_2(B^3\Pi_g, v)$	$k < 10^{-15}$	[35]
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v') + N_2(A^3\Sigma_u^+, v) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v' - \Delta v) + N_2(B^3\Pi_g, v)$	$k < 1,8 \cdot 10^{-12}$	[4]
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v') + N_2(X^1\Sigma_g^+, v'') \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v' - \Delta v) + N_2(a^1\Sigma_u^+)$	$k < 0,9 \cdot 10^{-15}$	[35]
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v') + N_2(X^1\Sigma_g^+, v'') \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v' - \Delta v) + N_2(w^1\Delta_g)$	$k < 0,9 \cdot 10^{-15}$	[35]
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v > 24) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v > 24) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v' - \Delta v) + N_2(C^3\Pi_u)$	$k < 3 \cdot 10^{-10}$	[35]
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v > 19) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v' - \Delta v) + N_2(C^3\Pi_u)$	$k < 3 \cdot 10^{-10}$	[35]
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_2(C^3\Pi_u)$	$k < 2,1 \cdot 10^{-11}$	[35]
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_2(C^3\Pi_u)$	$k < 10^{-12}$	[36]

Reakce	Rychlostní koeficient ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )	Reference
$\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+) + \text{N}_2(C^{\infty}\Pi_u)$	$k > 2,5 \cdot 10^{-11}$	[37]
$\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+) + \text{N}_2(B^3\Pi_u)$	$k > 10^{-11}$	[38]
$\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v') + \text{N}_2(a'^1\Sigma_u^-, a^1\Pi_g, w^1\Delta_u) \rightarrow \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v') + \text{N}_2(a'^1\Sigma_u^-, a^1\Pi_g, w^1\Delta_u)$	$k \leq 1,3 \cdot 10^{-11}$	[35]

#### 2.5.4 Disociace

U disociace dochází k rozkladu elektronově excitovaných molekul dusíku, zejména při srážkách rychlých elektronů s molekulami v aktivním výboji. Jak již bylo řečeno, elektrony mají během dohasínání jen velmi malou energii, z tohoto důvodu není nutné tento typ disociace uvažovat. K disociaci molekul během dohasínání dochází dvěma způsoby. Za první disociace může být způsobená disociativní rekombinací pomalých elektronů s molekulárními ionty (viz. tabulka 2), za druhé pak vzájemnými srážkami těžkých částic (viz. tabulka 3), tedy dostatečně excitovaných molekul.

Tab. 2: Přehled reakcí disociačních rekombinací s rychlostními koeficienty

Reakce	Rychlostní koeficient ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )	Reference
$e + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{N} + \text{N}$	$p = 133 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}: k = 2 \cdot 10^{-7}$ $p = 1333 \text{ Pa}: k = 2,5 \cdot 10^{-6}$	[39]
$e + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{N}(^4S^0) + \text{N}(^2D^0)$	$k = 2,9 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{300}{T_e}\right)^{0,33}$	[38]
$e + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{N}_2(C^3\Pi_u)$	$k = 3,0 \cdot 10^{-6}$	[40]
$e + \text{N}_2^+(X^2\Sigma_g^+, v) \rightarrow \text{N}(^4S^0, ^2D^0, ^2P^0) + \text{N}(^2D^0, ^2P^0)$	$k = 2 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{300}{T_e}\right)^{0,39}$	[35]

Tab. 3: Přehled reakcí disociace při srážkách těžkých částic s rychlostními koeficienty

Reakce	Rychlostní koeficient	Reference
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v') + N_2(A^3\Sigma_u^+, v) \rightarrow N(^4S^0) + N_3(4\Sigma^-)$		
$N_2 + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2 + N_2$		
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N(^4S^0) + N(^2D^0) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$		
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N(^4S^0) + N(^2P^0) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$		
$N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N(^4S^0) + N(^4S^0)$	$k = 3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	[41]
$N_2 + N_2(a^1\Sigma_u^-) \rightarrow N + N_3$	$k = 4,5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	[42]
$N_2(a^1\Pi_g) \rightarrow N(^4S^0) + N(^4S^0)$	$k = 7,3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	[41]
$N_2(a^1\Pi_g) + N_2(a^1\Pi_g) \rightarrow N(^4S^0) + N(^2D^0, ^2P^0) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$		

### 2.5.5 Step-vise ionizace

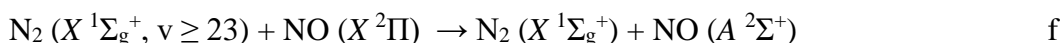
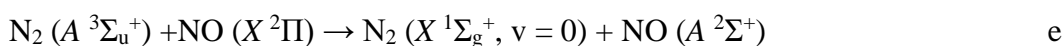
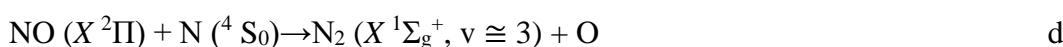
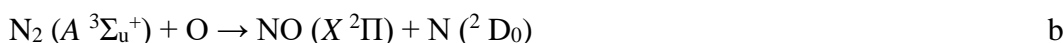
Proces step-vise ionizace je komplexní proces, u kterého dochází k ionizaci částic během několika po sobě jdoucích reakcích [43]. Startující proces bývá zpravidla iniciován v-v procesy, následovanými pooling procesy. Při nich dochází k srážkovému přenosu mezi vysoce excitovanými metastabilními molekulami (jak elektronově, tak i vibračně), jejichž součet excitačních energií je vyšší, nežli energie ionizační. Proces je zapsán reakcemi uvedenými v tabulce 4 [44]. Molekula  $N_2^*$  je metastabilní molekula, která se vyskytuje ve stavech  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ,  $N_2(a^1\Pi_g)$  nebo  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ , případně i na vysokých vibračních hladinách základního elektronového stavu. Všechny tyto procesy vedou k sekundární ionizaci během dohasínání. U čistého dusíku se tento proces projevuje jako tzv. jev pink-afterglow.

Tab. 4: Přehled reakcí step-wise ionizace s rychlostními koeficienty

Reakce	Rychlostní koeficient ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )	Reference
$\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v') + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v'') \rightarrow \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v' - \Delta v) + \text{N}_2(w'^1\Delta_u)$		
$\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v) + \text{N}_2^* \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{N}_2 + e$		
$\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 32) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 32) \rightarrow \text{N}_2(B^2\Sigma_u^+) + e$	$k \leq 3,5 \cdot 10^{-15} \cdot e^{-1160/Tg}$	[45]
$\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 30) + \text{N}_2(a^1\Pi_g) \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{N}_2 + e$	$k \leq 7,8 \cdot 10^{-11} \cdot e^{-1160/Tg}$	[45]
$\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v) + \text{N}_2(B^1\Sigma_u^+, v) \rightarrow \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v + 1) + \text{N}_2(B^1\Sigma_u^+, v - 1)$	$k_{i=1-3} = (1,8 - 5,4) \cdot 10^{-1}$	[30]
$\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{N}_2(a'^1\Sigma_u^-) \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{N}_2 + e$	$k = 5 \cdot 10^{-11}$	[46]
$\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{N}_2(a'^1\Sigma_u^-) \rightarrow \text{N}_4^{++} + e$	$k = 6 \cdot 10^{-12}$	[47]
$\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{N}_2(a^1\Pi_g) \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{N}_2 + e$	$k = 5 \cdot 10^{-11}$	[48]
$\text{N}_2(a'^1\Sigma_u^-) + \text{N}_2(a'^1\Sigma_u^-) \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{N}_2 + e$	$k = 2 \cdot 10^{-10}$	[49]
$\text{N}_2(a'^1\Sigma_u^-) + \text{N}_2(a'^1\Sigma_u^-) \rightarrow \text{N}_4^{++} + e$	$k = 5 \cdot 10^{-12}$	[47]
$\text{N}_2(a^1\Pi_g) + \text{N}_2(a^1\Pi_g) \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+) + e$	$k = 10^{-10}$	[49]

## 2.6 Vliv kyslíku na kinetické procesy v dohasínání dusíku

Pokud se k čistému dusíku ve výboji přidá malé množství kyslíku, dojde k tomu, že molekula  $O_2$  disociuje na atomární kyslík, který dál reaguje, a v samotném dohasínání pak vidíme vznik NO jako důsledek rekombinace atomů. Je možné zanedbat změnu parametrů aktivního výboje v dusíku, pokud je množství  $O_2$  malé. V aktivním výboji je jako dominantní disociace kyslíku srážkami s elektrony, protože kyslík má podstatně menší disociační energii než dusík. V případě dohasínání ale, jak již bylo uvedeno výše, energetické elektrony v podstatě nejsou, a proto jsou mechanismy působení kyslíku odlišné. Níže uvedené rovnice ukazují vliv kyslíku na dohasínání.

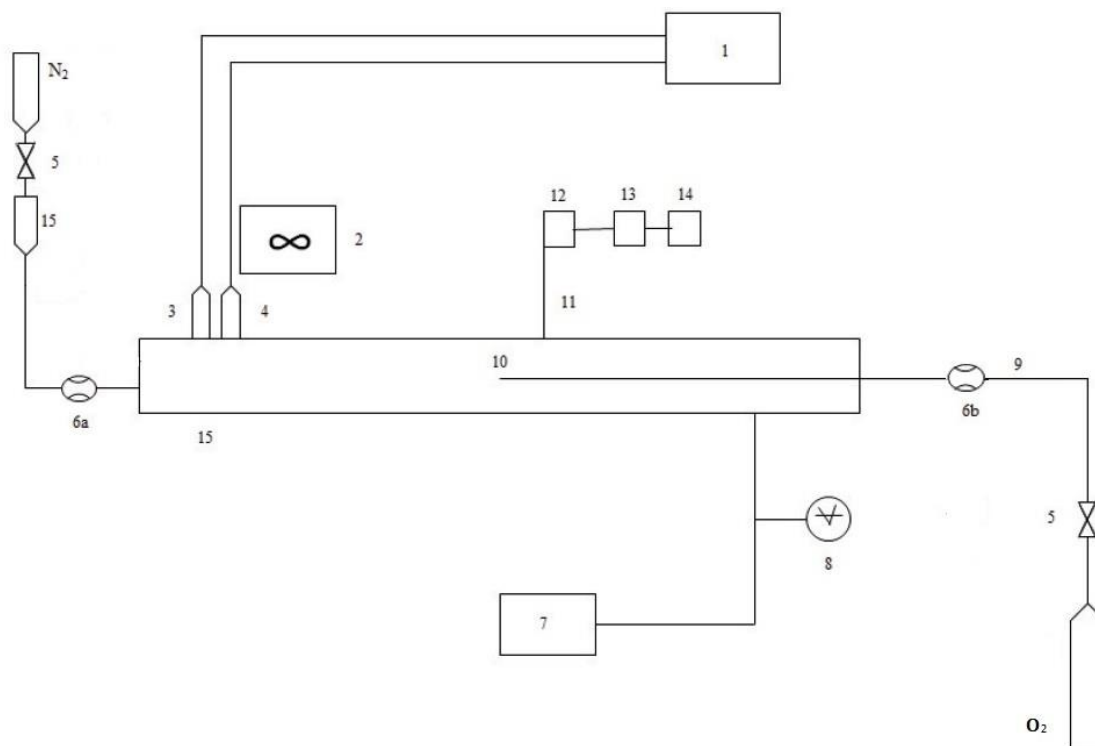


Přímý vliv na v-v procesy [8] v základním stavu mají reakce a a f. S menší pravděpodobností jsou tak tvořeny vyšší excitované molekulární stavy a k potlačení dochází u pooling reakcí. Stav  $N_2 (A^3\Sigma_u^+)$  je zhášen atomárním kyslíkem u reakcí b a e. Rovnice, která vystihuje vznik NO a jeho zpětnou disociaci je popsána rovnicemi c a d. Reakce vedoucí k nárůstu koncentrace atomárního dusíku (nejen v základním stavu) jsou reakce a a b.

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

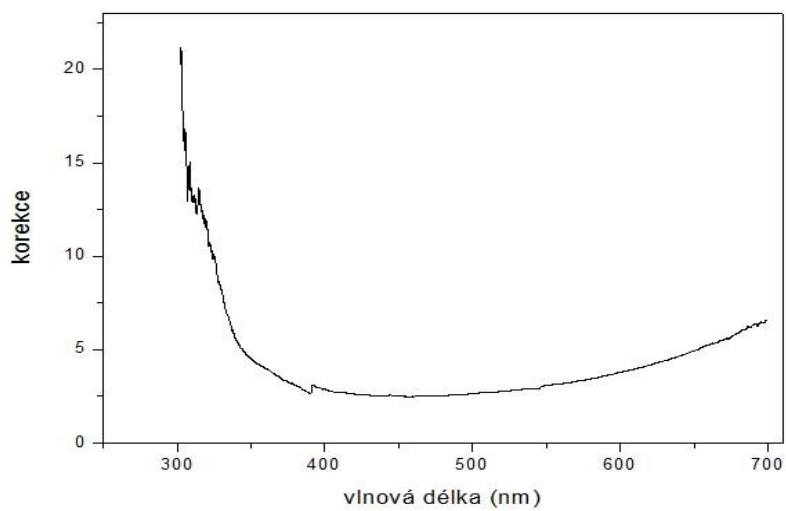
#### 3.1 Experimentální podmínky

Předložené výsledky byly získané pomocí spektroskopických měření. Schéma aparatury je uvedeno na obrázku 3. Všechna měření byla provedena za laboratorní teploty 300 K. Proud, byl udržován na konstantní hodnotě 120 mA, čemuž odpovídá výkon 145 W. Tlak, byl po celou dobu měření konstantní a činil 1000 Pa. Průtok dusíku o čistotě 99,9999 % dále dočištěvaného pomocí kolony Oxyclear aktivním výbojem byl 0,8 l/min. Průtok kyslíku čistoty 99,95 % titrační trubicí byl udržován na hodnotě 4 ml/ min. Oba průtoky byly nastavovány pomocí regulátorů hmotnostního průtoku Bronkhorst FMA. K měření záření emitovaného dohasínajícím plazmatem byl použit spektrometr Jobin Yvon TRIAX 550, přičemž byla použita mřížka o hustotě 300 čar/mm. Spektra v rozsahu 300 – 700 nm při vstupní šterbině spektrometru 30  $\mu\text{m}$  byla snímána pomocí optického kabelu (zhotoveného z křemenného skla) posuvného podél výbojové trubice. K detekci záření sloužil kapalným dusíkem chlazený CCD detektor. Při všech měřeních byla použita integrační doba 1s. Na obr. 4 je znázorněna korekční křivka celého detekčního zařízení za identických snímacích podmínek. Poloha titrační trubice zaváděné proti směru proudění plynu byla vzhledem ke konci aktivního výboje nastavována po 1 cm od 5 do 25 cm. Optická spektra pak byla snímána v polohách 3 – 29 cm od konce aktivního výboje.



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

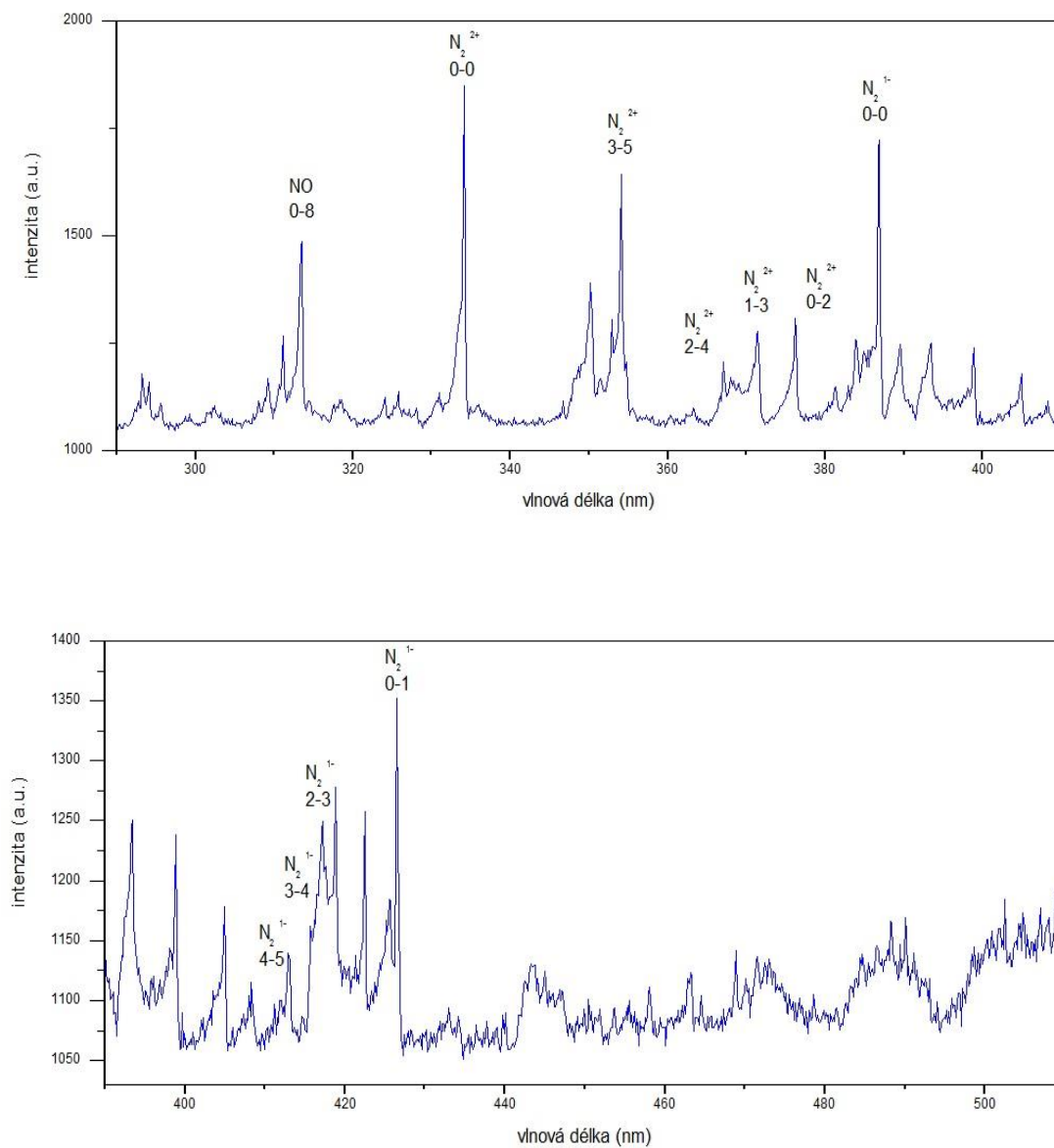
### 3.2 Korekční křivka



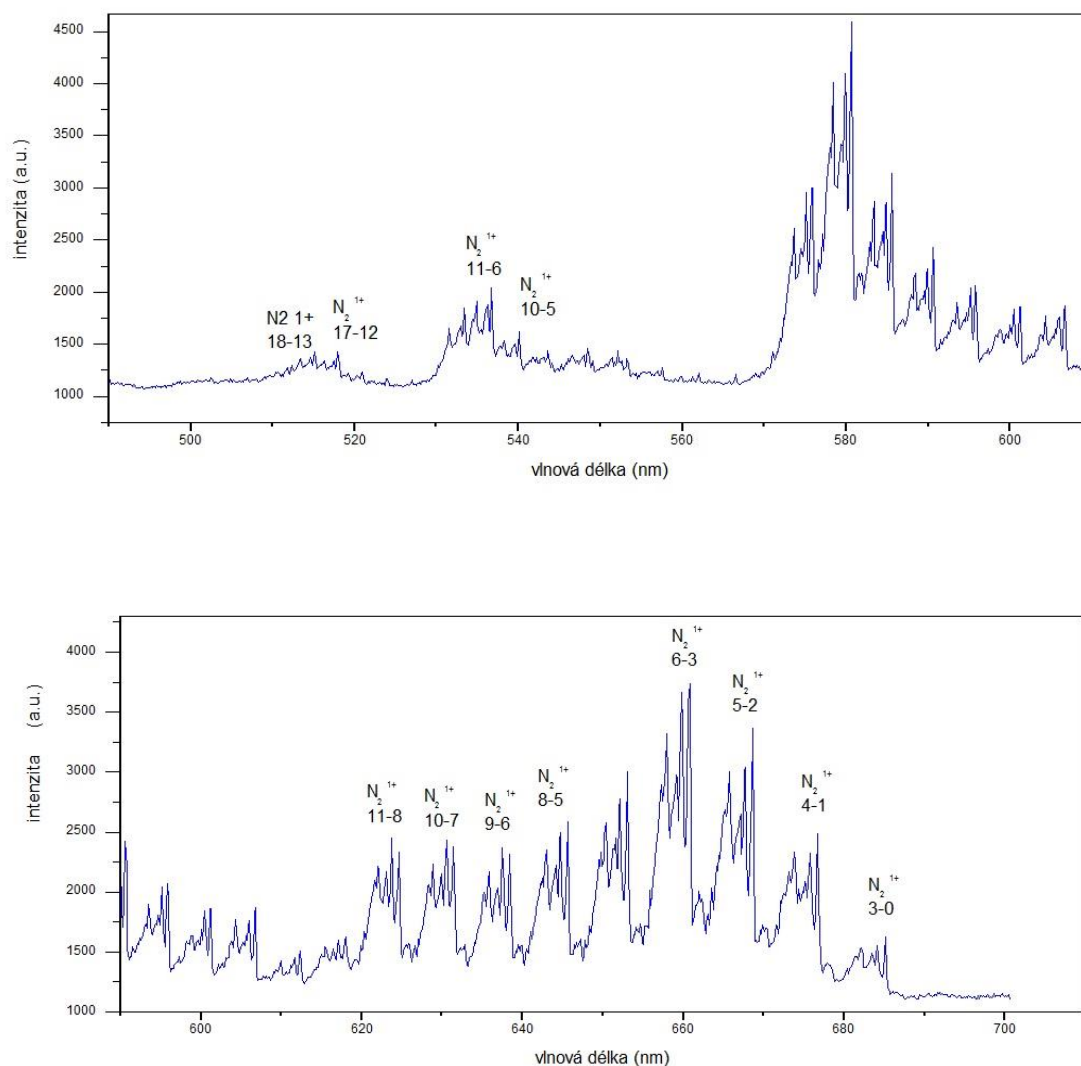
Obr. 4: Korekční křivka spektrometru pro použité nastavení

## 4 VYHODNOCENÍ A VÝSLEDKY

Na obr.5 je ukázka změřeného spektra ve vzdálenosti 3 cm od aktivního výboje pro polohu titrační trubice 5 cm s identifikací jednotlivých spektrálních pásů a systémů molekulárního dusíku, které byly použity pro studium vlivu kyslíku na dohasínání.

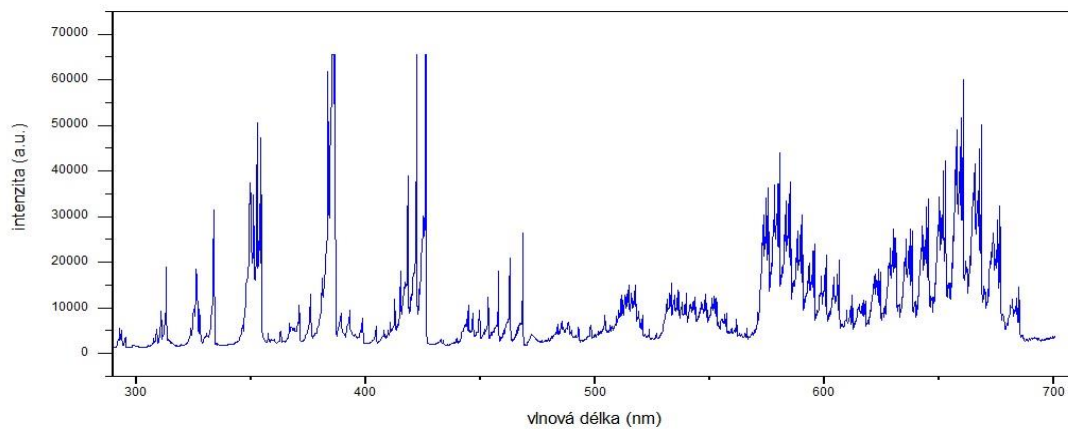
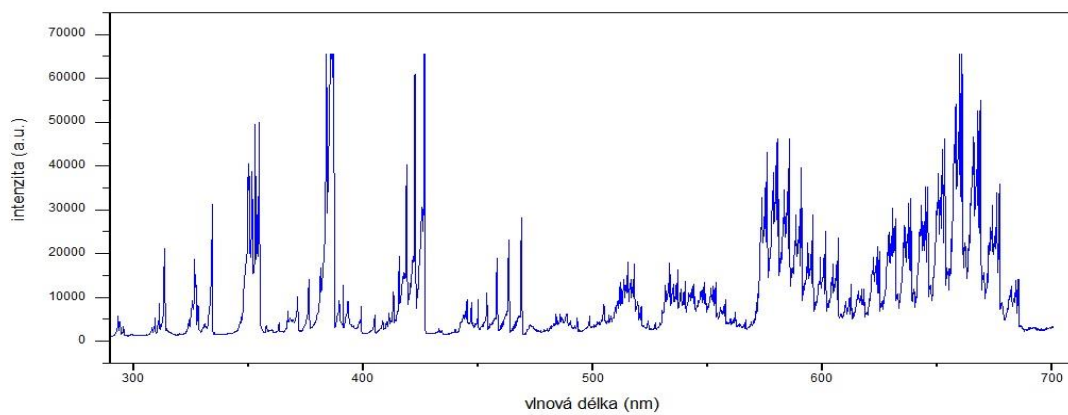
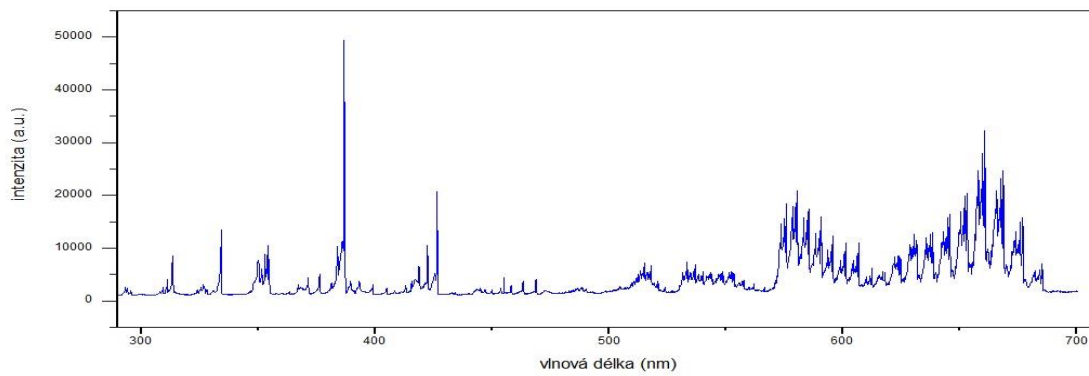
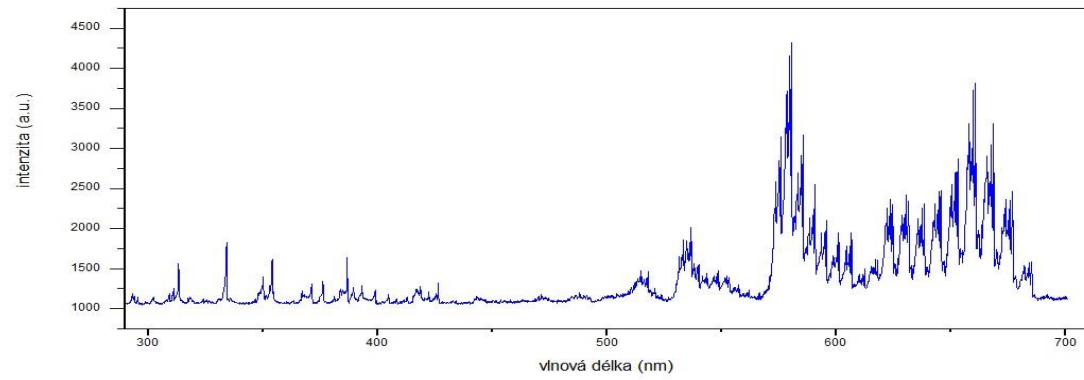


Obr. 5: Identifikovaná spektra dusíku ve vzdálenosti 3 cm od aktivního výboje pro polohu titrační trubice 5 cm

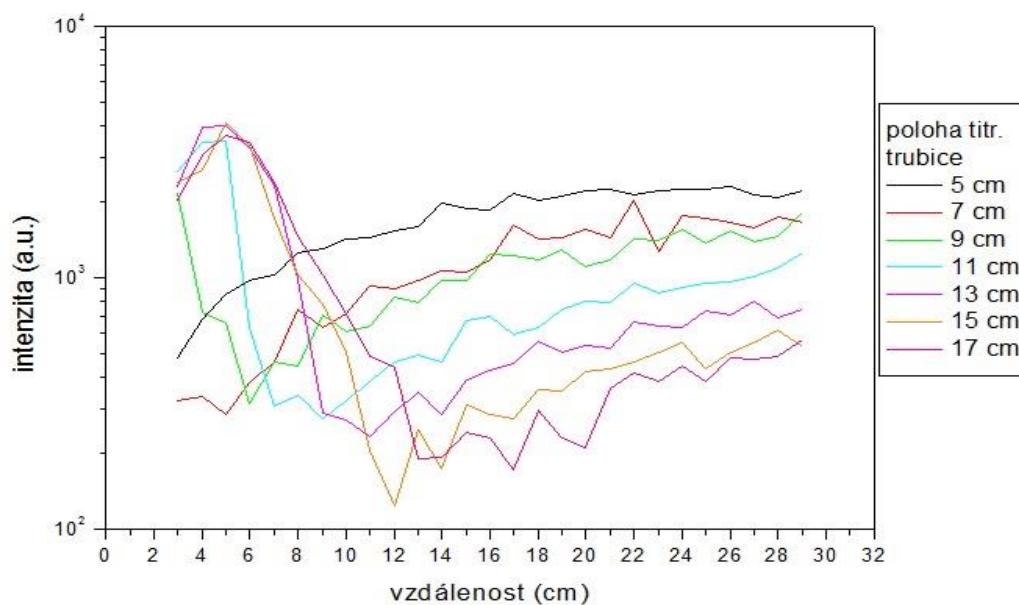


Obr. 5: Identifikovaná spektra dusíku ve vzdálenosti 3 cm od aktivního výboje pro polohu titrační trubice 5 cm

Na obr. 6 jsou znázorněna přehledová spektra ve vzdálenosti 10 cm od aktivního výboje pro polohy titrační trubice 5 cm, 10 cm, 15 cm a 20 cm. Čím více se posouváme s titrační trubicí od aktivního výboje, tím získáváme vyšší intenzitu všech píků. Nejvyšších intenzit se dosahuje u titrační trubice v poloze 20 cm. Z obrázku je vidět, že vliv kyslíku je zejména na spektrum v oblasti kratších vlnových délek, kde jsou dominantní pásy druhého pozitivního a prvního negativního systému dusíku. Příměs kyslíku jejich intenzity velmi silně snižuje. V případě dlouhovlnnější části spektra je vliv podstatně menší, i když také patrný. Zde, jak je vidět z identifikovaného spektra na obr. 5, září především první pozitivní systém dusíku. Změna intenzit vlivem příměsi kyslíku je především u pásů pocházejících z hladin 9-12, které jsou v případě přítomnosti kyslíku podstatně intenzivnější, než pásy odpovídající přechodům z ostatních vibračních hladin. Všeobecně, ale přítomnost kyslíku intenzity všech pásů výrazně snižuje. V další části se podíváme na detailnější závislosti pro vybrané spektrální pásy.

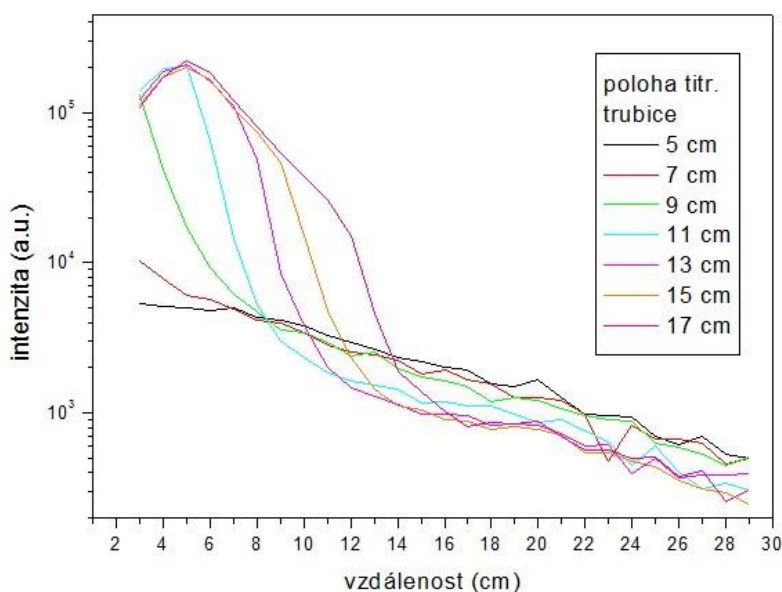


Obr. 6: Přehledová spektra ve vzdálenosti 10 cm od aktivního výboje pro polohy titrační trubice 5 cm, 10 cm, 15 cm a 20 cm

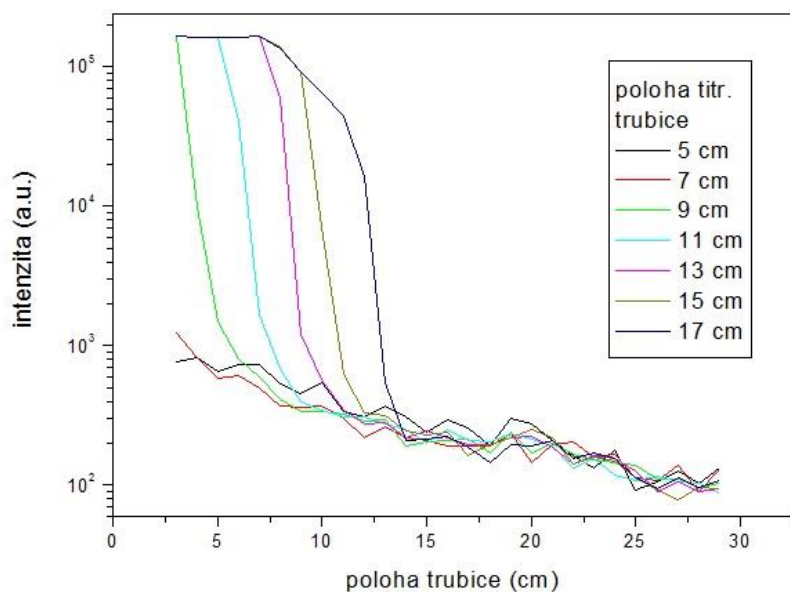


Obr. 7: Průběh intenzity pásu 0-8 spektrálního systému  $\text{NO}^\beta$  v závislosti na vzdálenosti od konce aktivního výboje pro vybrané polohy titrační trubice

Z obrázku 7 je patrné, že intenzita pásu NO roste přibližně lineárně s rostoucí vzdáleností od výboje. Nejvyšší je v případě, kdy je kyslík titrován do pozice nejbližší výboje, s rostoucí vzdáleností mezi titrační trubicí a výbojem pak intenzity klesají. U vzdálenějších poloh titrační trubice je v obrázku patrná vyšší intenzita NO. Ta je ale zřejmě důsledkem překryvu se spektrem dusíku, a nejde tedy jen o intenzitu NO. Bohužel pásy při zvoleném rozlišení nebylo možné dostatečně dobře odlišit.

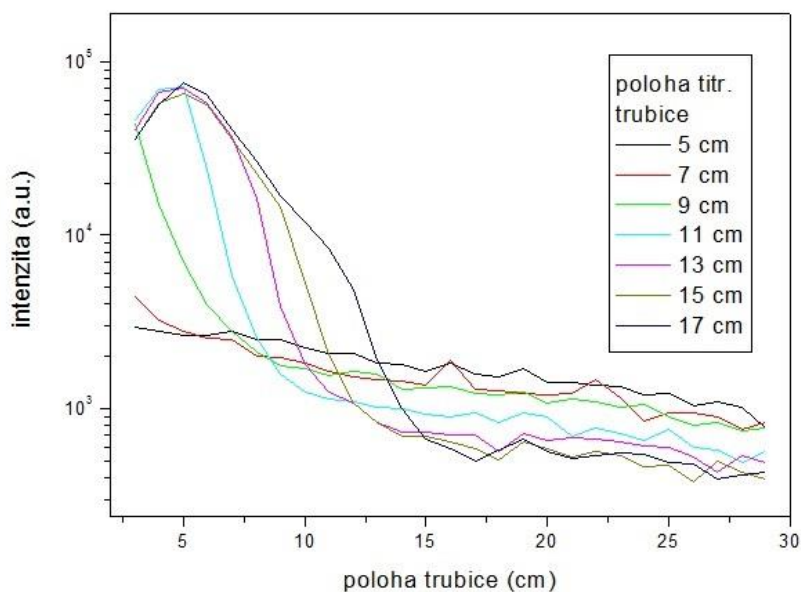


Obr. 8: Průběh intenzity pásu 0-0 druhého pozitivního spektrálního systému dusíku v závislosti na vzdálenosti od konce aktivního výboje pro vybrané polohy titrační trubice

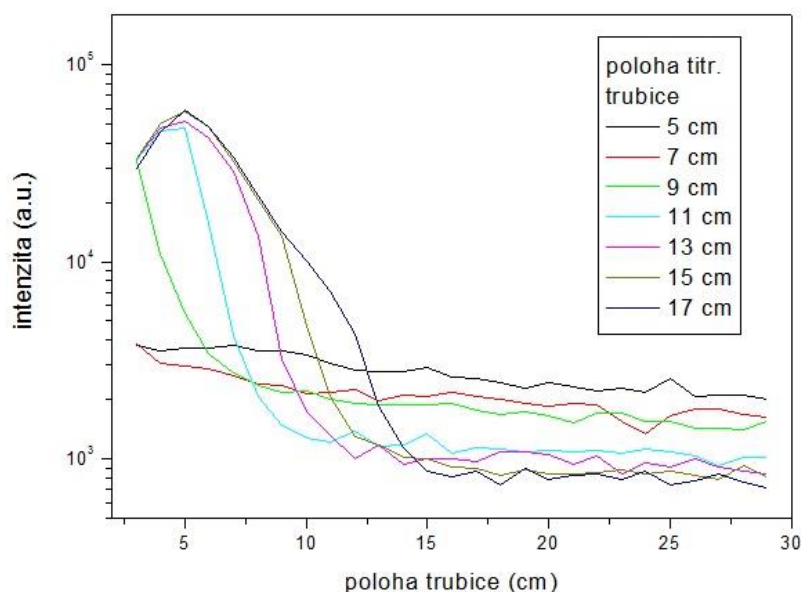


Obr. 9: Průběh intenzity pásu 0-1 prvního negativního spektrálního systému dusíku v závislosti na vzdálenosti od konce aktivního výboje pro vybrané polohy titrační trubice

Obrázky 8 a 9 jasně dokumentují již dříve popsany fakt, že přítomnost kyslíku vede k výraznému snížení intenzit dusíkových pásů. V případě, že je kyslík titrován do velkých vzdáleností od aktivního výboje, je jeho vliv na dohasínání jen nevýznamný a průběh intenzity odpovídá situaci dohasínání v čistém dusíku tak, jak je popsán v literatuře [44]. Vliv kyslíku se začíná projevovat cca 2 cm před koncem titrační trubice. Zajímavé je, že za místem titrace jsou intenzity v dané poloze v podstatě stejné bez ohledu na polohu titrační trubice a jejich průběh je exponenciální s rostoucí vzdáleností od konce aktivního výboje. U tohoto pásu se projevuje jeho saturace v krátkých časech dohasínání v případech, kdy je titrační trubice dále od konce aktivního výboje.

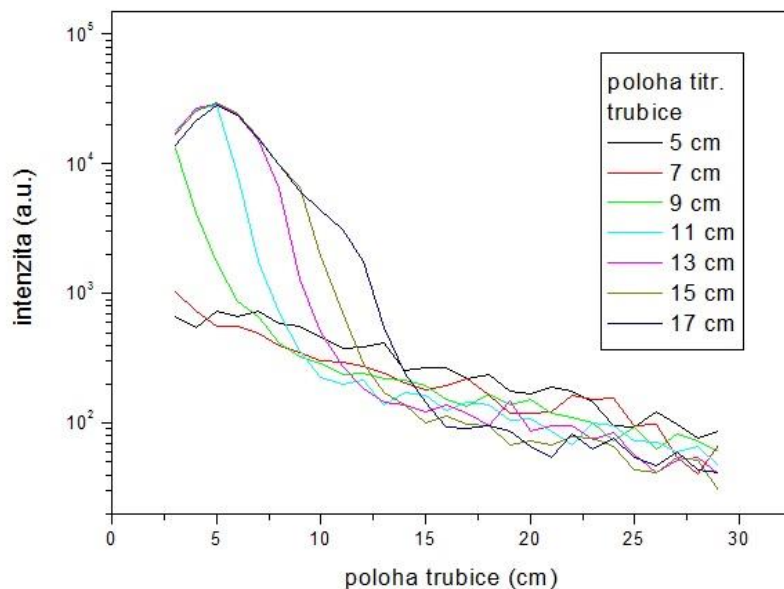


Obr. 10: Průběh intenzity pásu 3-0 prvního pozitivního spektrálního systému dusíku v závislosti na vzdálenosti od konce aktivního výboje pro vybrané polohy titrační trubice

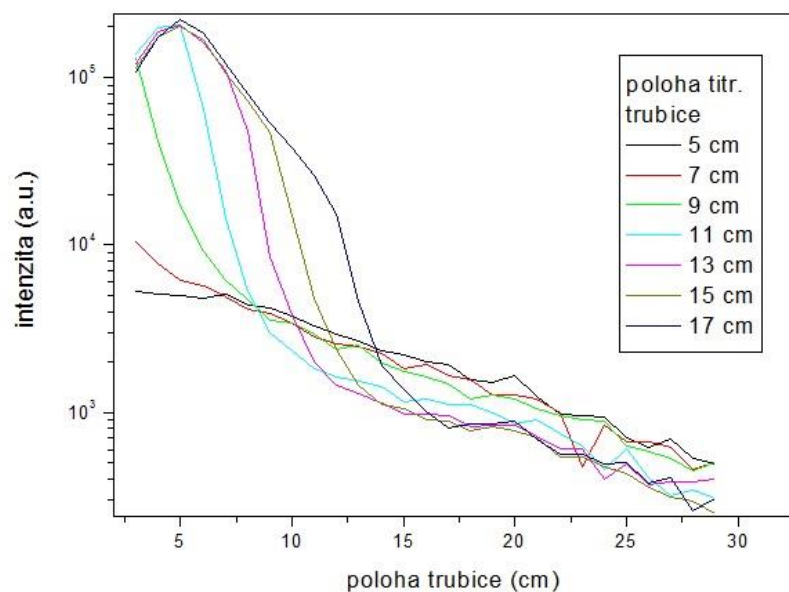


Obr. 11: Průběh intenzity pásu 11-8 prvního pozitivního spektrálního systému dusíku v závislosti na vzdálenosti od konce aktivního výboje pro vybrané polohy titrační trubice

Pás je, jak již bylo uvedeno v teoretické části práce, významně obsazován rekombinací atomů dusíku v základním stavu. V případě titrace do blízkosti aktivního výboje jsou intenzity měřené ve větších vzdálenostech od výboje vyšší než by odpovídalo dohasínání čistého dusíku. To vede k závěru, že příměs kyslíku zřejmě zvyšuje koncentraci atomárního dusíku v dohasínání, a to dlouhodobě.

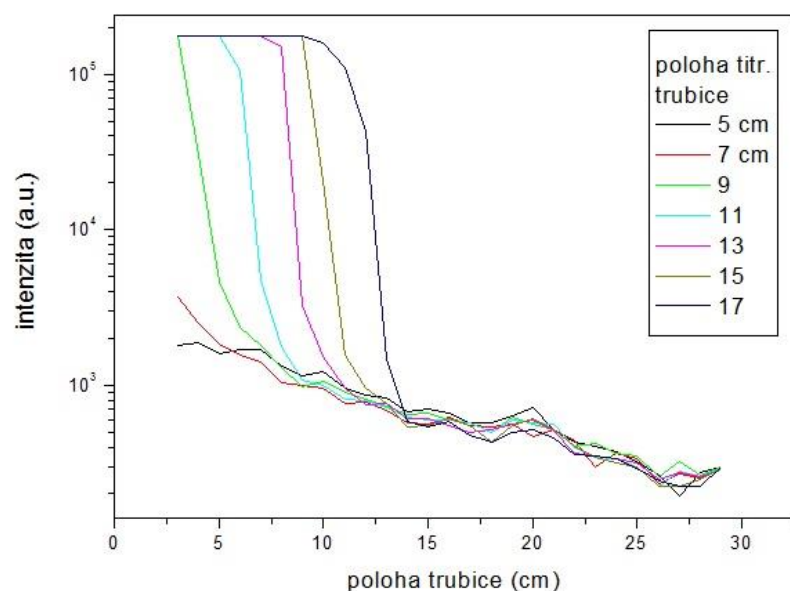


Obr. 12: Průběh intenzity pásu 17-12 prvního pozitivního spektrálního systému dusíku v závislosti na vzdálenosti od konce aktivního výboje pro vybrané polohy titrační trubice



Obr. 13: Průběh intenzity pásu 0-0 druhého pozitivního spektrálního systému dusíku v závislosti na vzdálenosti od konce aktivního výboje pro vybrané polohy titrační trubice

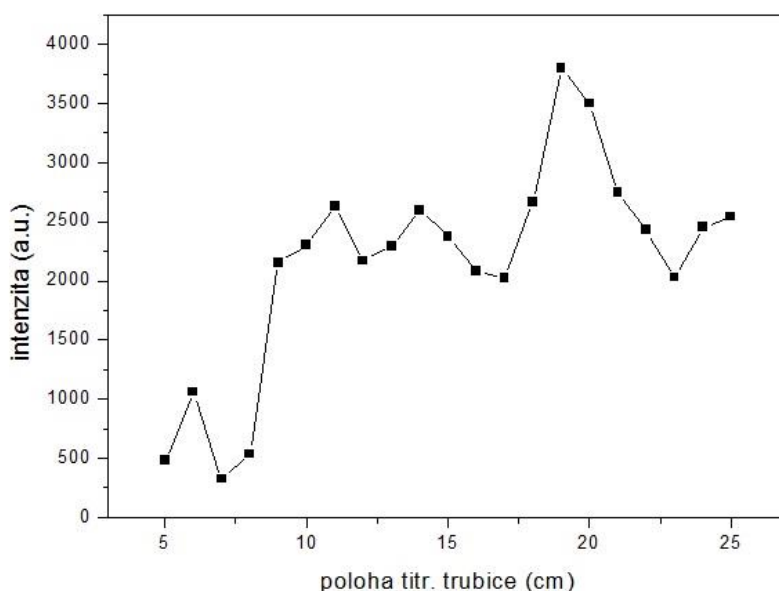
Na obr. 12 a 13 jsou pásy ovlivněny také rekombinací atomů dusíku v základním stavu. Pokud se titrací přiblížíme do blízké vzdálenosti aktivního výboje, je naměřená intenzita ve větší vzdálenosti od výboje vyšší, než kdybychom kyslík vůbec netitrovali. Vliv rekombinace je ve srovnání s obr. 10 a 11 o poznání menší. Opět se potvrdilo, že přítomnost kyslíku má za následek zvýšení koncentrace atomárního dusíku v dohasínání a jeho vliv je dlouhodobý.



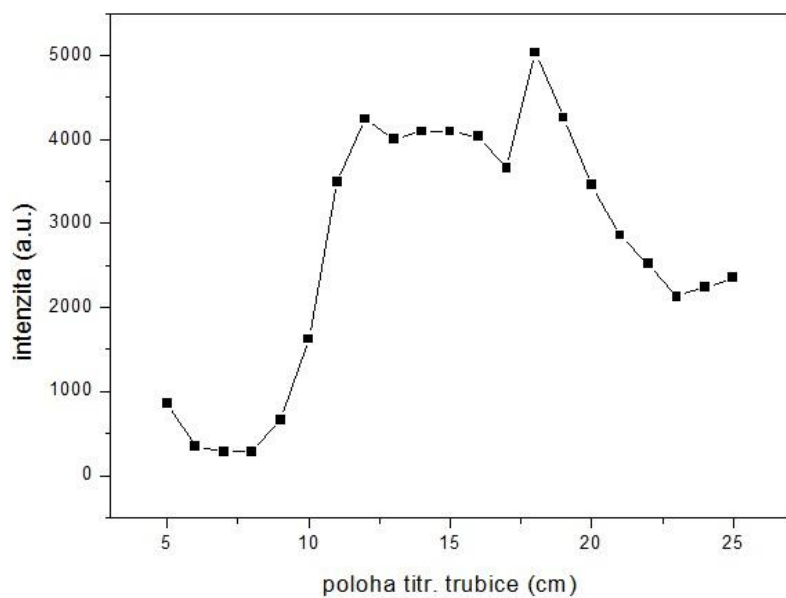
Obr. 14: Průběh intenzity pásu 0-0 prvního negativního spektrálního systému dusíku v závislosti na vzdálenosti od konce aktivního výboje pro vybrané polohy titrační trubice

Na obr. 15 – 21 jsou ukázány průběhy intenzit pásu 0-8 spektrálního systému NO. Z obrázků je vidět, že v případě měření blízko aktivního výboje (obr. 17-20) intenzita pásu vzrůstá až do vzdálenosti konce titrační trubice cca 10 cm od aktivního výboje. Při větších vzdálenostech pak je přibližně konstantní, v případě titrace do poloh daleko od konce aktivního výboje pak je patrný pokles intenzity. Proč intenzita klesá, zatím nejsme schopni vysvětlit.

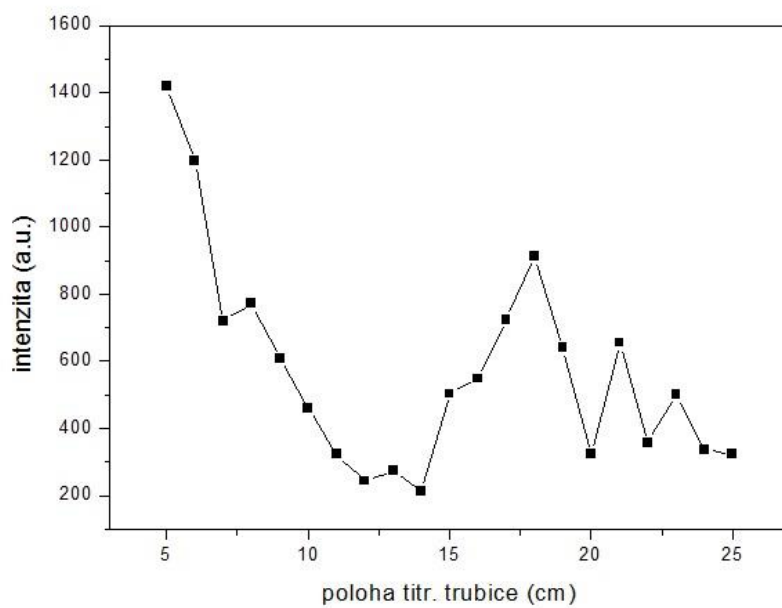
Při polohách snímání 10 a více cm od aktivního výboje je jasně vidět přibližně exponenciální pokles intenzity pásu NO s rostoucí vzdáleností konce titrační trubice od výboje. U polohy snímání 10 cm od výboje je viditelný i nárůst intenzity v případě, kdy je konec titrační trubice dále, než je poloha snímání spekter. V nepatrné míře je obdobný efekt pozorovatelný i v poloze snímání spekter 15 cm od aktivního výboje. Poněkud záhadný je nárůst intenzity pásu NO při titraci okolo 19 cm od konce aktivního výboje, a to v podstatě pro všechny polohy snímání. Původ tohoto efektu je zatím také nejasný, ale zřejmě nejde o nahodilou chybu měření, protože se objevuje ve více bodech.



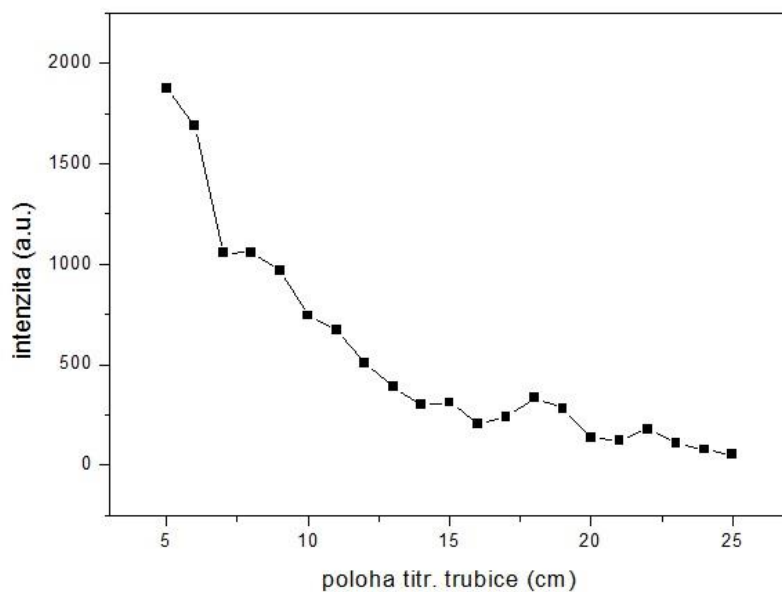
Obr. 15: Závislost intenzity pásu 0-8 spektrálního systému NO na poloze titrační trubice ve vzdálenosti 3 cm od konce aktivního výboje



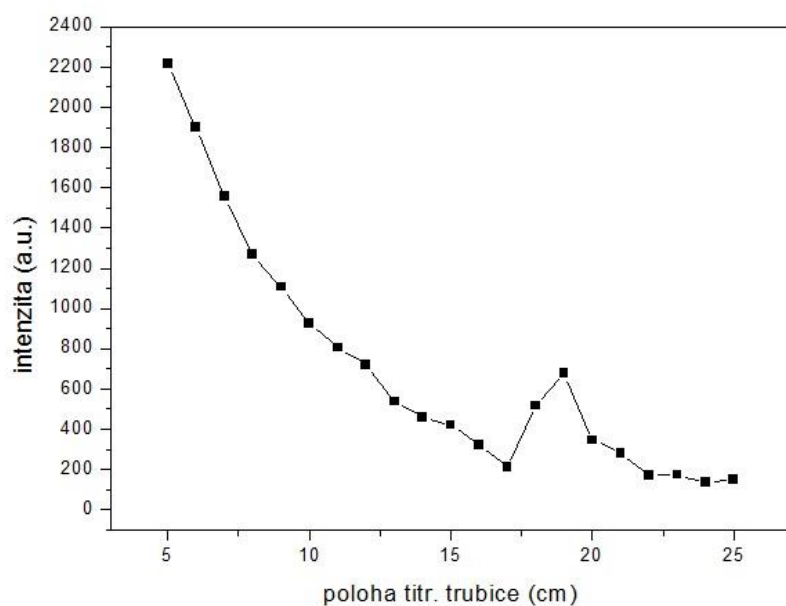
Obr. 16: Závislost intenzity pásu 0-8 spektrálního systému NO na poloze titrační trubice ve vzdálenosti 5 cm od konce aktivního výboje



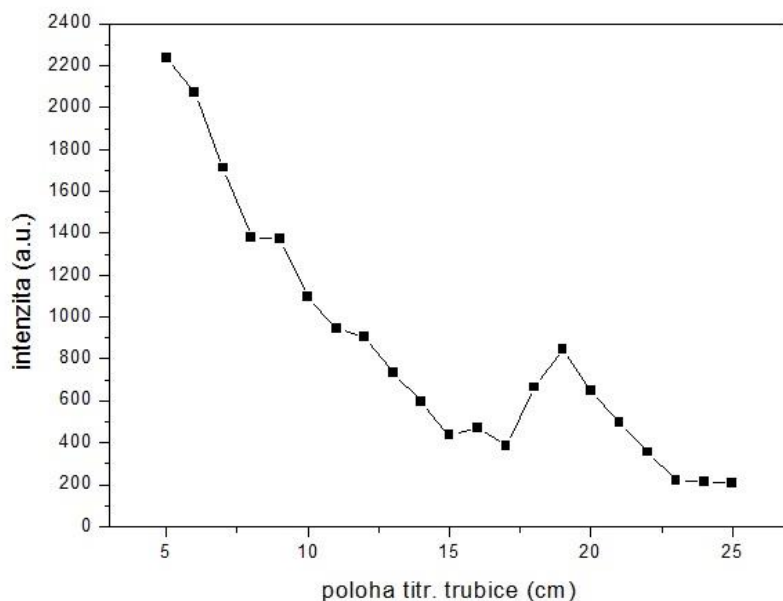
Obr. 17: Závislost intenzity pásu 0-8 spektrálního systému NO na poloze titrační trubice ve vzdálenosti 10 cm od konce aktivního výboje



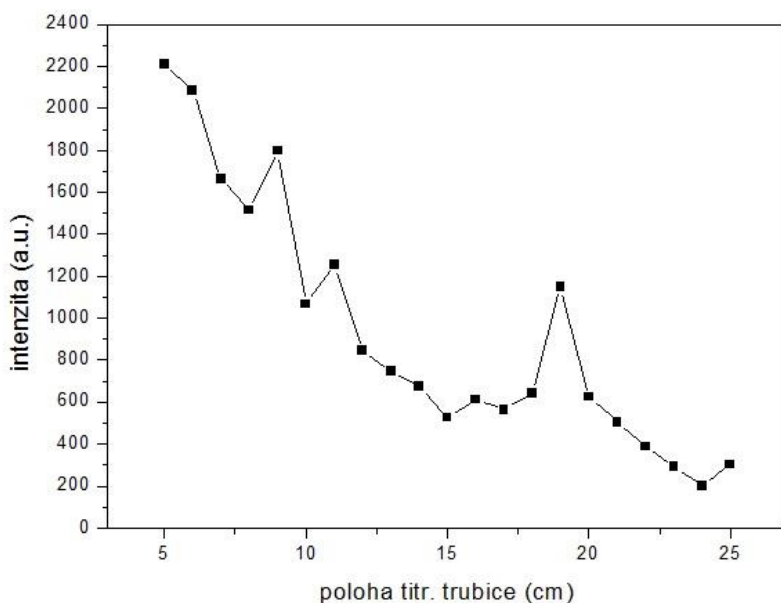
Obr. 18: Závislost intenzity pásu 0-8 spektrálního systému NO na poloze titrační trubice ve vzdálenosti 15 cm od konce aktivního výboje



Obr. 19: Závislost intenzity pásu 0-8 spektrálního systému NO na poloze titrační trubice ve vzdálenosti 20 cm od konce aktivního výboje



Obr. 20: Závislost intenzity pásu 0-8 spektrálního systému NO na poloze titrační trubice ve vzdálenosti 25 cm od konce aktivního výboje



Obr. 21: Závislost intenzity pásu 0-8 spektrálního systému NO na poloze titrační trubice ve vzdálenosti 29 cm od konce aktivního výboje

Protože profily intenzit vybraných spektrálních pásů tak, jak byly uvedeny dříve, neposkytují komplexní obraz o populacích na různých vibračních hladinách horních stavů jednotlivých spektrálních systémů, byly vypočteny relativní populace na vibračních hladinách těchto stavů. K výpočtům bylo využito intenzit spektrálních systémů a konstant uvedených výše [50]. Na obrázcích 22-26 jsou ukázány průběhy populací pro hladiny 3 - 18 horního stavu prvního pozitivního systému dusíku (stav  $N_2(B^3\Pi_g)$ ). Populaci na hladině  $v = 13$  nebylo možné stanovit z důvodu malé intenzity příslušného spektrálního pásu. Tato hladina totiž leží těsně nad predisociačním limitem, a proto je populována jen

velmi slabě. Pro zvýraznění vibračních rozdělání byly zvýrazněny distribuce v polohách 3, 5, 10, 15, 20, 25 a 29 cm, přičemž poloha konce titrační trubice byla ve vzdálenostech 5, 10, 15, 20 a 25 cm od konce aktivního výboje. Z obrázku 22-1 je vidět, že vibrační rozdělání s postupující vzdáleností od aktivního výboje nabývá stále více rozdělání charakteristického pro dohasínající plazma s výrazným relativním nárůstem populací zejména na hladině  $v = 11$ , která je populována rekombinací atomů dusíku v základním stavu. Obdobný jev, i když méně výrazný, je vidět i u populace na hladině  $v = 6$ . I tato skutečnost je v souladu s dříve pozorovanými výsledky [44]. U hladin ležících nad predisociačním limitem (hladiny  $v = 14-18$ ) je pozorovatelný postupný pokles inverze populace se vzdáleností od aktivního výboje.

V případě titrace do vzdálenosti 10 cm od aktivního výboje (obr. 23-2) je vidět, že v polohách před místem titrace převažuje v podstatě Boltzmannovské rozdělání na hladinách pod predisociačním limitem, zatímco nad ním je nápadná inverze populací. Za místem titrace a s postupující vzdáleností od aktivního výboje nabývá rozdělání charakter popsaný výše. Následující obrázky pak ukazují v podstatě stejné jevy. V případě nižších hladin je u bližších poloh k aktivnímu výboji zachováno Boltzmannovské rozdělání populací, u vyšších hladin je pak viditelná inverze populací. Za místem titrace je pak u nižších hladin pozorovatelný významný vliv rekombinace atomů v základním stavu, u vyšších hladin pak jsou populace v podstatě nezávislé na vibračním stavu.

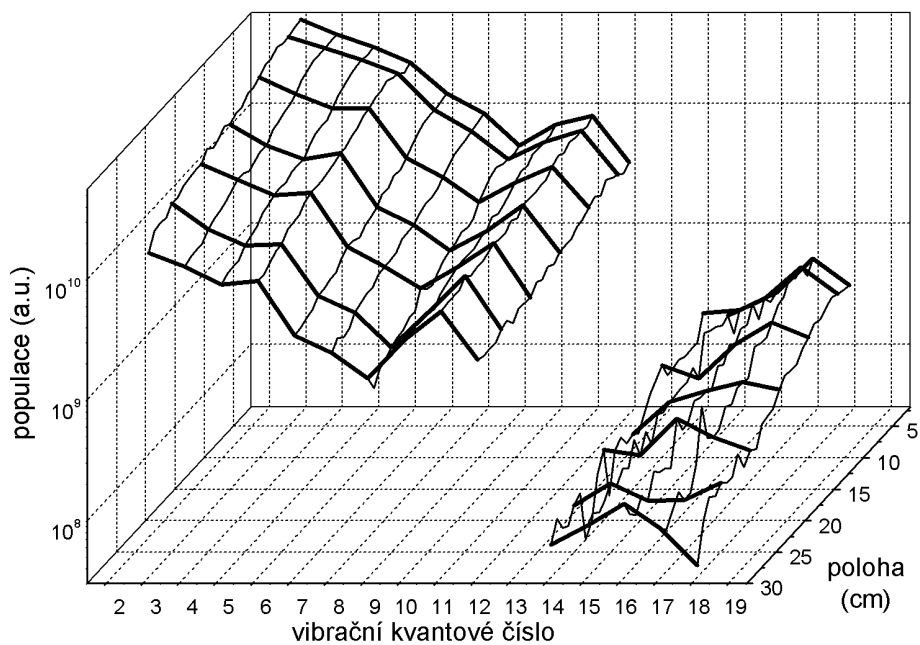
Z výše uvedených skutečností lze učinit následující shrnutí:

Vlivem přivedení kyslíku dochází, jak již bylo uvedeno dříve, k potlačení, respektive až vymizení, jevu růžového dohasínání (pink afterlow).

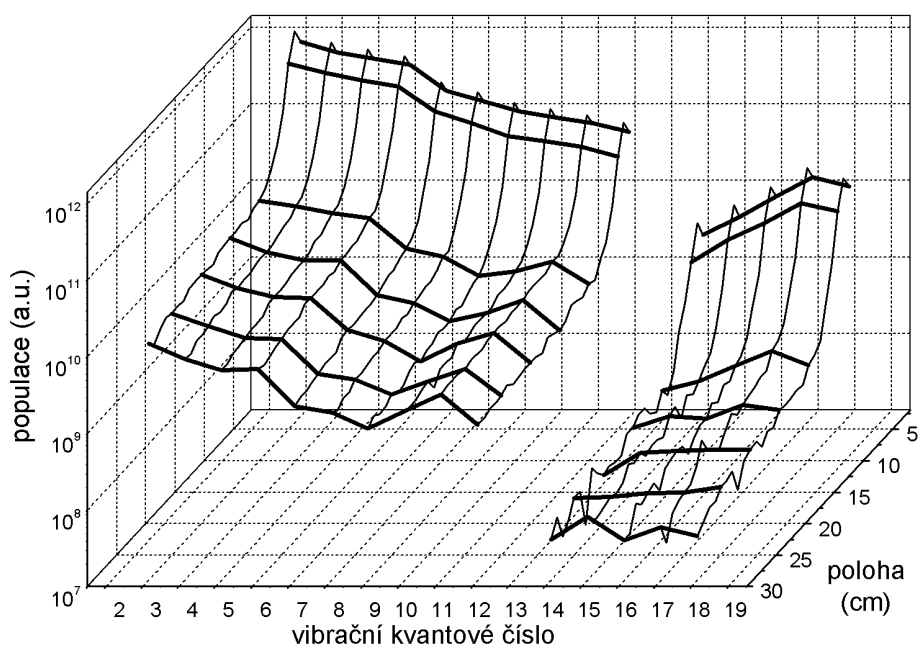
Kyslík vede k výrazné deexcitaci všech vibračních stavů elektronového stavu  $N_2(B^3\Pi_g)$ .

Kyslík poměrně málo snižuje koncentraci atomárního dusíku v základním stavu.

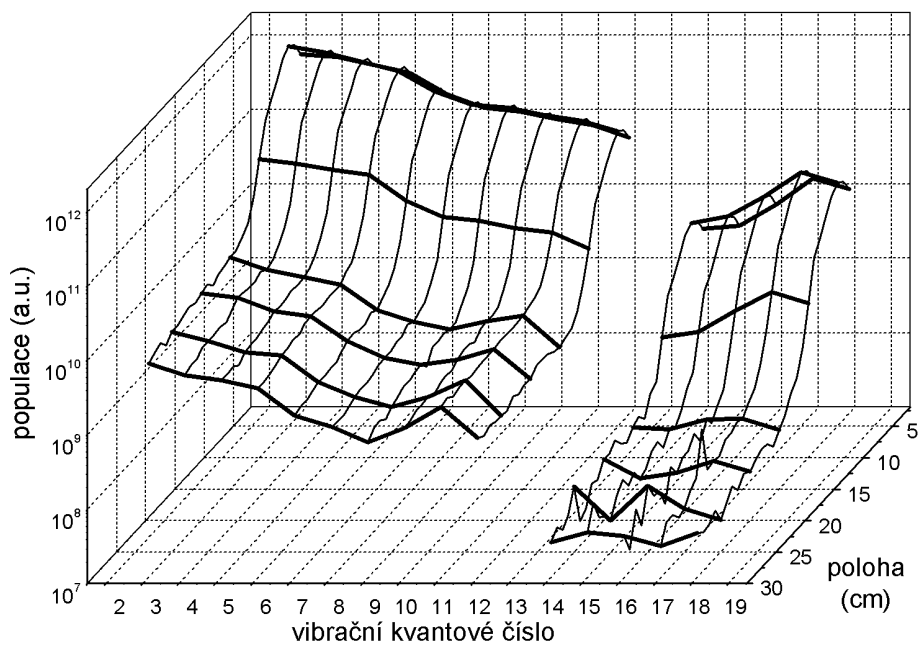
Vliv kyslíku je podstatně vyšší na populace vyšších vibračních hladin. Zde je ale zatím nejasné, zda je vliv kyslíku v přímé deexcitaci (zhášení) populací na těchto hladinách nebo zda je vliv primárně na nižší hladiny, z nichž jsou obsazovány tzv. pooling reakcemi.



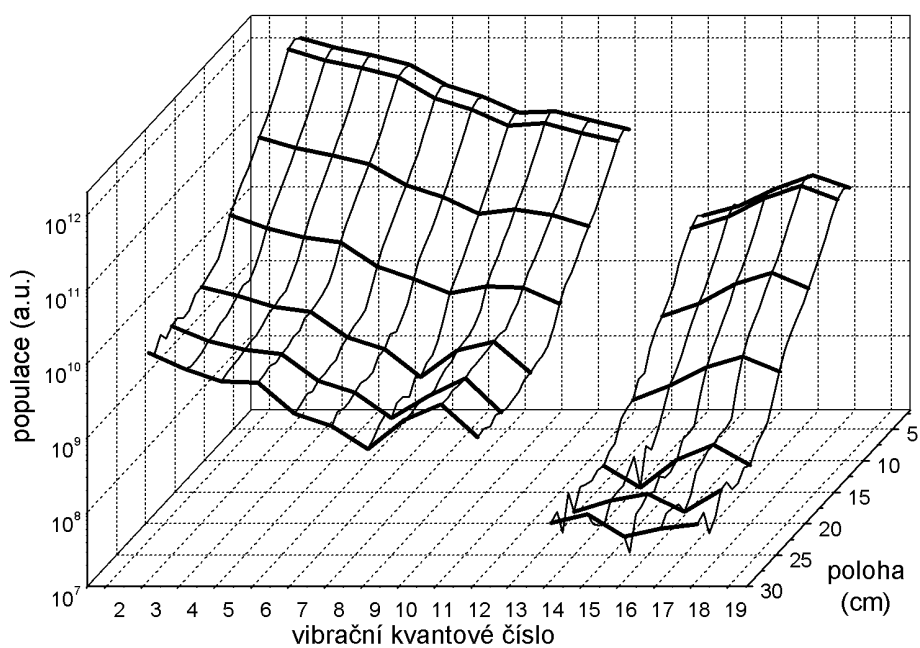
Obr. 22-1: Vibrační rozdělení stavu  $N_2$  ( $B^3\Pi_g$ ) v různých polohách dohasínání při titrování kyslíku do polohy 5 cm od konce aktivního výboje.



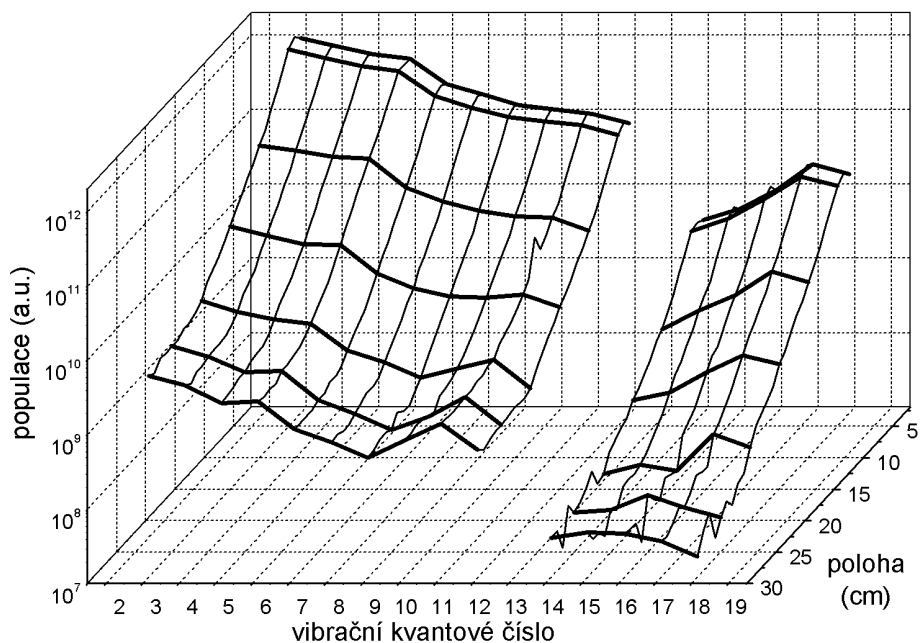
Obr. 23-2: Vibrační rozdělení stavu  $N_2$  ( $B^3\Pi_g$ ) v různých polohách dohasínání při titrování kyslíku do polohy 10 cm od konce aktivního výboje.



Obr. 24: Vibrační rozdělení stavu  $N_2(B^3\Pi_g)$  v různých polohách dohasínání při titrování kyslíku do polohy 15 cm od konce aktivního výboje.

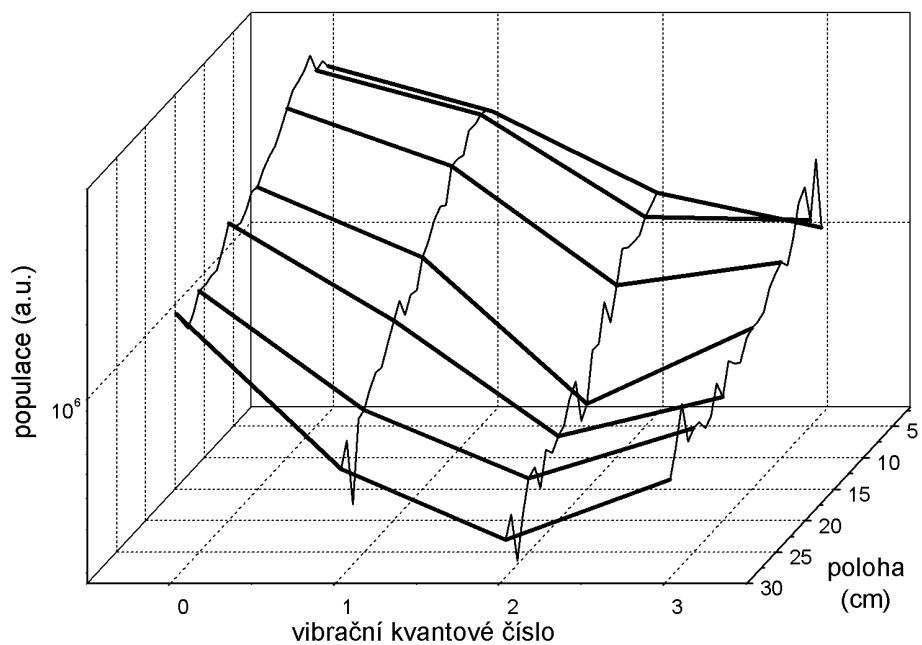


Obr. 25: Vibrační rozdělení stavu  $N_2(B^3\Pi_g)$  v různých polohách dohasínání při titrování kyslíku do polohy 20 cm od konce aktivního výboje.

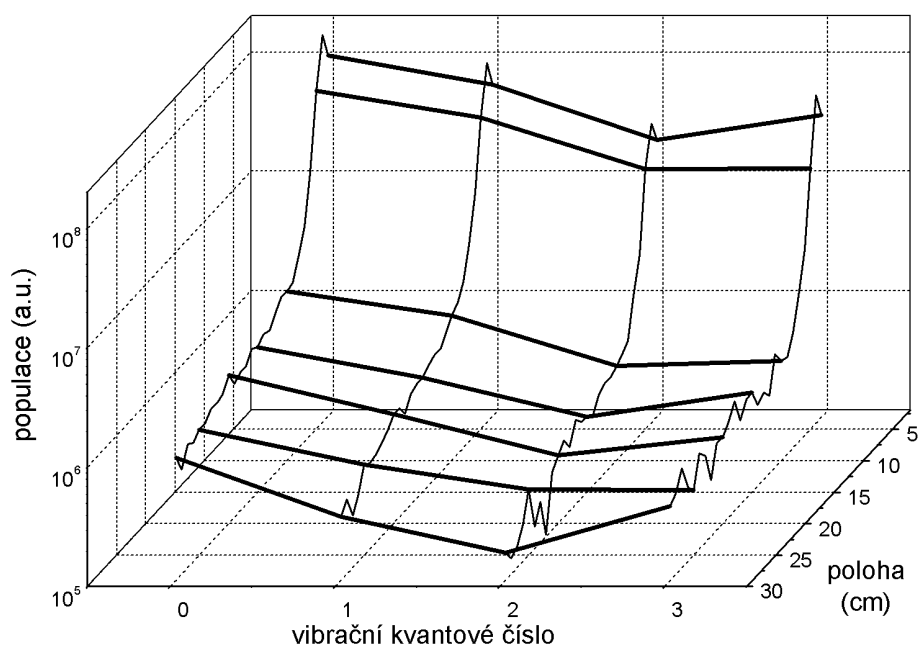


Obr. 26: Vibrační rozdělení stavu  $N_2(B^3\Pi_g)$  v různých polohách dohasínání při titrování kyslíku do polohy 25 cm od konce aktivního výboje.

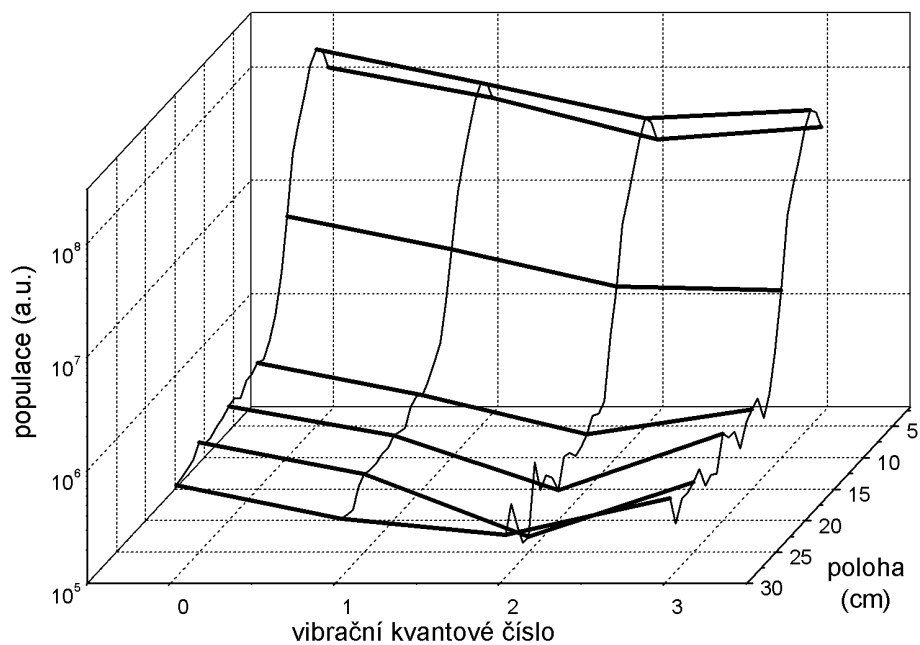
Do značné míry obdobné závislosti jsou pozorovatelné i ve vibračních rozděleních elektronového stavu  $N_2(C^3\Pi_u)$ . U spodních tří hladin je charakter vibračního rozdělení Boltzmannovský. V populaci hladiny  $v = 3$  hraje významnější roli třítělesová rekombinace atomů dusíku ve dvou nejnižších stavech, jak již bylo uvedeno v teoretické části. Pro jednoznačné potvrzení této skutečnosti by bylo nutné stanovit i populace na hladině  $v = 4$ , která leží těsně pod predisociačním limitem, a měla by tedy být dominantně populována rekombinací. V naměřených spektrech však většinou byly intenzity pásů pocházejících z této hladiny jen velmi slabé, a proto je nebylo možné použít pro korektní vyhodnocení.



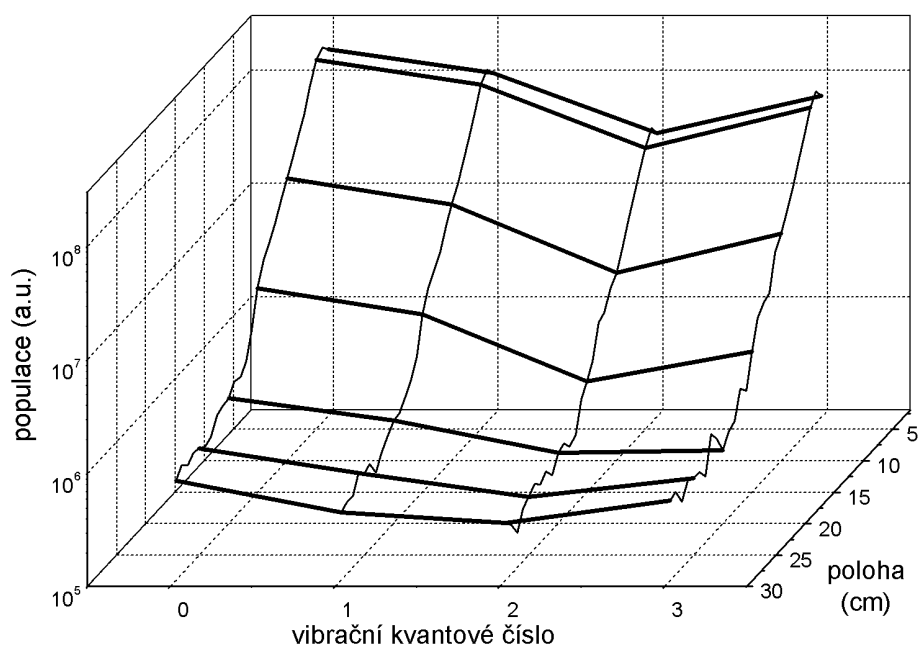
Obr. 27: Vibrační rozdělení stavu  $N_2(C^3\Pi_u)$  v různých polohách dohasínání při titrování kyslíku do polohy 5 cm od konce aktivního výboje.



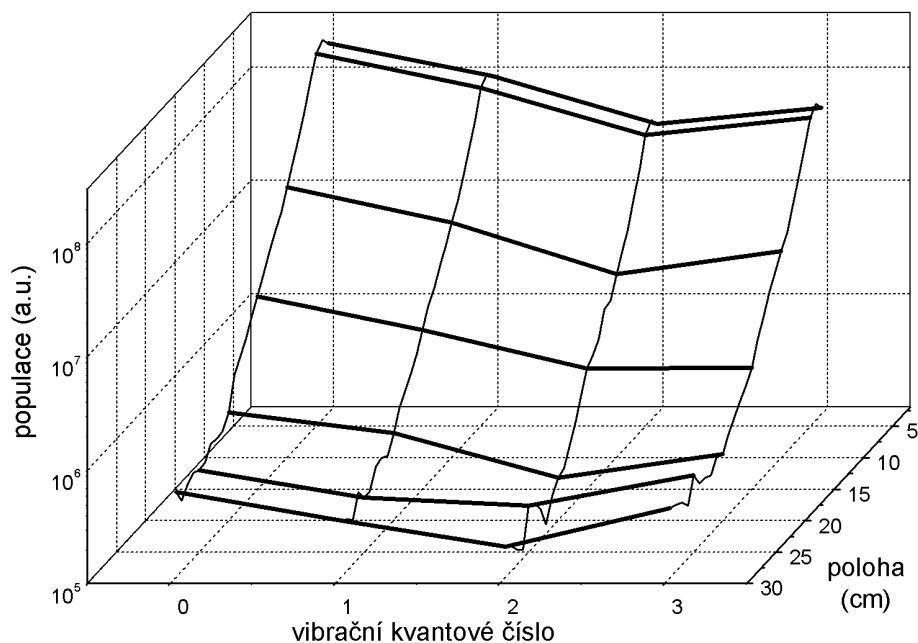
Obr. 28: Vibrační rozdělení stavu  $N_2(C^3\Pi_u)$  v různých polohách dohasínání při titrování kyslíku do polohy 10 cm od konce aktivního výboje.



Obr. 29: Vibrační rozdělení stavu  $N_2(C^3\Pi_u)$  v různých polohách dohasínání při titrování kyslíku do polohy 15 cm od konce aktivního výboje.

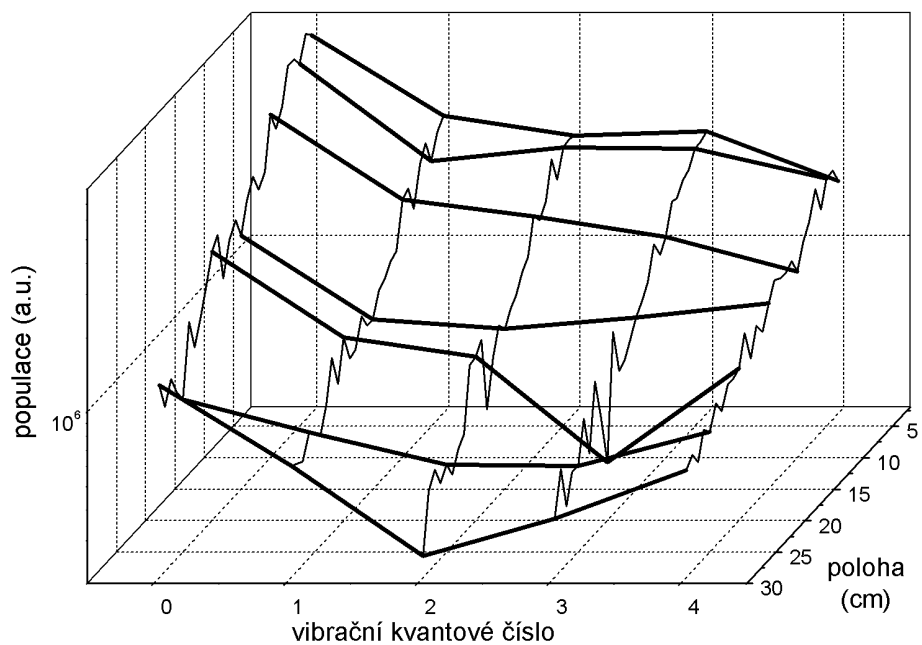


Obr. 30: Vibrační rozdělení stavu  $N_2(C^3\Pi_u)$  v různých polohách dohasínání při titrování kyslíku do polohy 20 cm od konce aktivního výboje.

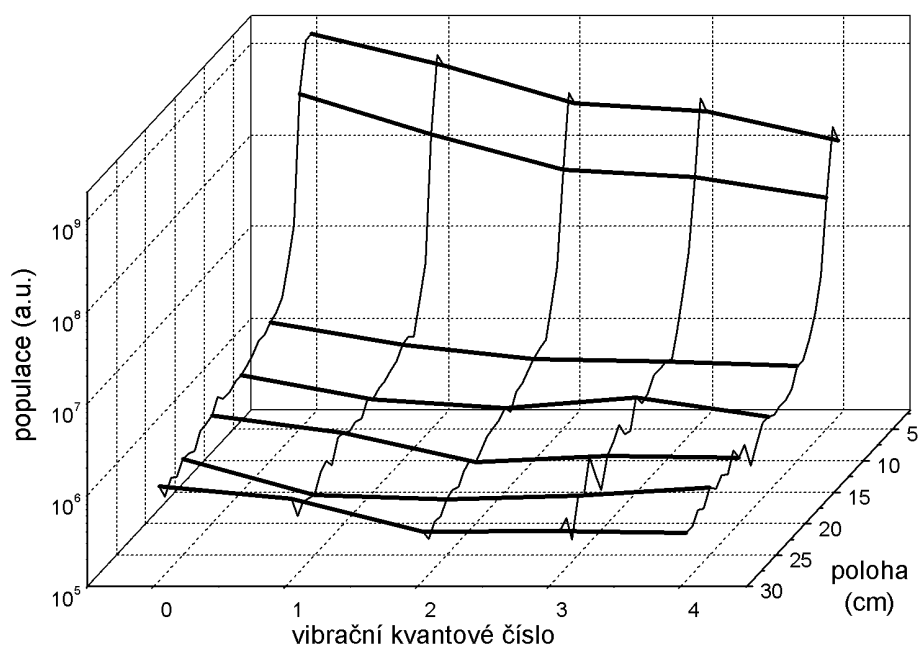


Obr. 31: Vibrační rozdělení stavu  $N_2(C^3\Pi_u)$  v různých polohách dohasínání při titrování kyslíku do polohy 25 cm od konce aktivního výboje.

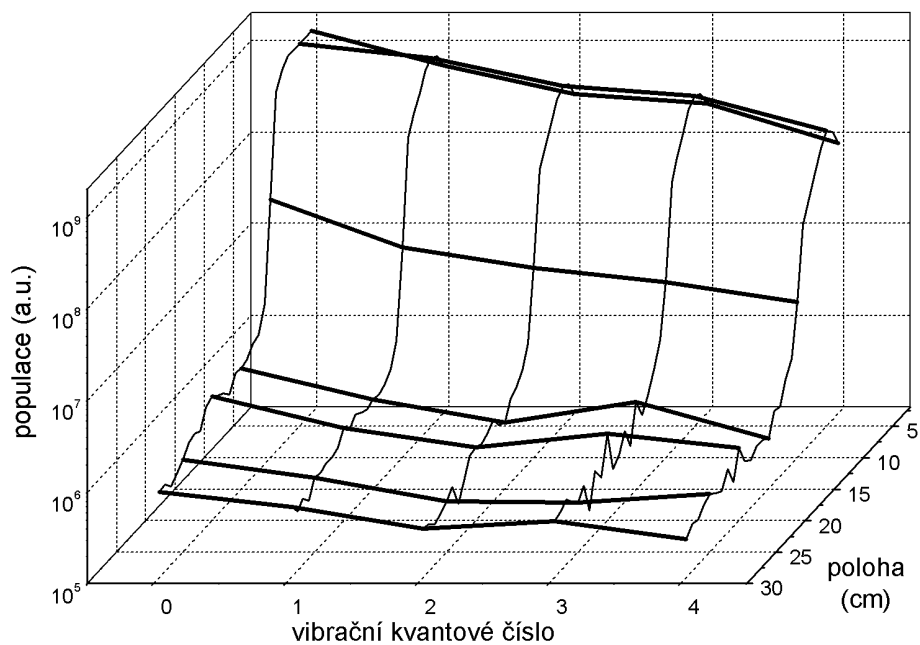
V případě molekulárního iontu dusíku je v grafech nejnápadnější velmi výrazné snížení intenzit v oblasti růžového dohasínání. Tento efekt je pozorován u všech sledovaných vibračních hladin v obdobné míře. Proto lze předpokládat, že zásadní roli bude hrát zejména koncentrace samotného molekulárního iontu, který vzniká zejména indukovanou ionizací při srážkách vysoce excitovaných stavů neutrálního dusíku. Deexcitace vyšších vibračních hladin základního stavu neutrálního dusíku, které excitují molekulární iont, pak hraje jen podružnou roli. Toto tvrzení je založeno na výsledcích viditelných v grafech 32-36. Zatímco v oblasti před titrací kyslíku je rozdělení relativně strmé (odpovídá vyšší vibrační teplotě), za místem titrace jsou populace výrazně méně závislé na vibračním kvantovém čísle.



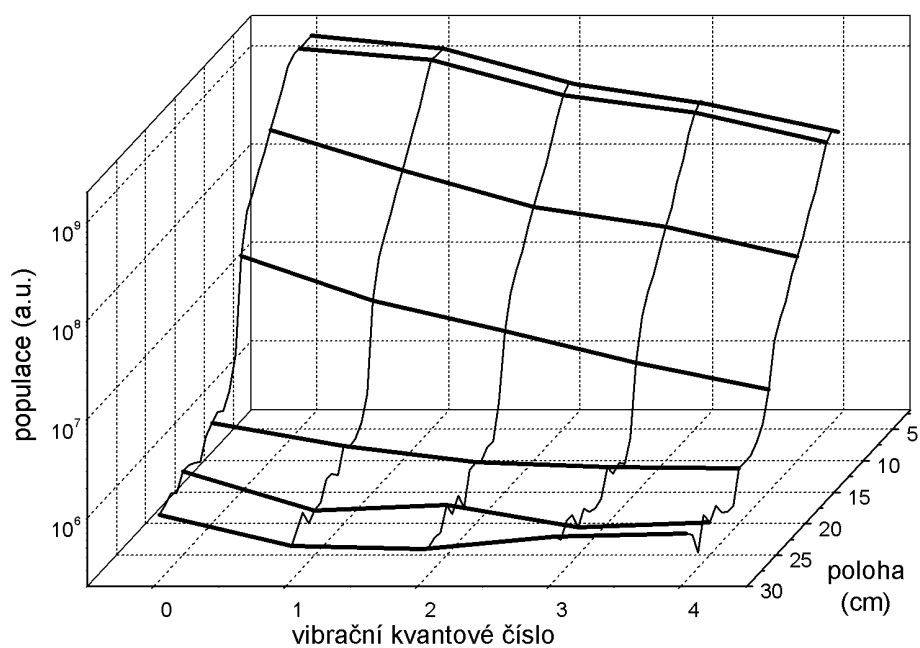
Obr. 32: Vibrační rozdělení stavu  $N_2^+$  ( $B \ ^2\Sigma$ ) v různých polohách dohasínání při titrování kyslíku do polohy 5 cm od konce aktivního výboje.



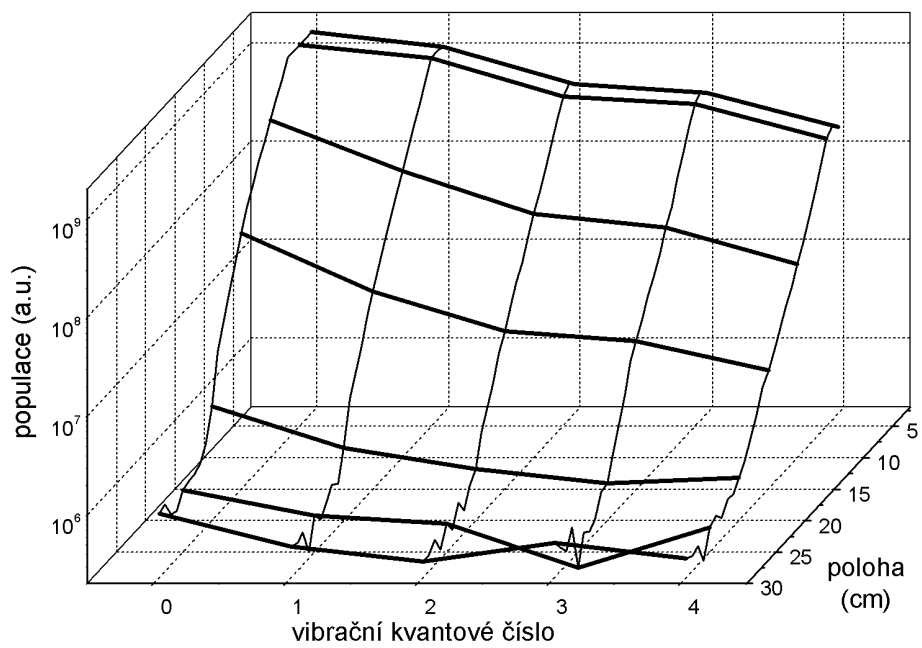
Obr. 33: Vibrační rozdělení stavu  $N_2^+$  ( $B \ ^2\Sigma$ ) v různých polohách dohasínání při titrování kyslíku do polohy 10 cm od konce aktivního výboje.



Obr. 34: Vibrační rozdělení stavu  $N_2^+$  ( $B \ ^2\Sigma$ ) v různých polohách dohasínání při titrování kyslíku do polohy 15 cm od konce aktivního výboje.



Obr. 35: Vibrační rozdělení stavu  $N_2^+$  ( $B \ ^2\Sigma$ ) v různých polohách dohasínání při titrování kyslíku do polohy 20 cm od konce aktivního výboje.



Obr. 36: Vibrační rozdělení stavu  $N_2^+$  ( $B \ ^2\Sigma$ ) v různých polohách dohasínání při titrování kyslíku do polohy 25 cm od konce aktivního výboje.

## 5 ZÁVĚR

Cílem předkládané diplomové práce bylo zjistit, zda je titrovaný kyslík schopen ovlivnit dohasínajícího dusíkového plazma či nikoliv. Pokud by došlo k jeho ovlivnění, tak bylo úkolem pokusit se stanovit jakým způsobem. Vhodnou metodou byla titrace do dohasínajícího dusíkového plazmatu pomocí kapiláry zaváděné do dohasínajícího dusíkového plazmatu v proudícím režimu proti směru proudění. Pro pozorování vlivu titrovaného kyslíku byla zvolena optická emisní spektroskopie. Použitá metoda je metodou neinvazivní, rychlou a jednoduchou. Měření probíhala za konstantního tlaku 1000 Pa. Proud, byl udržován na konstantní hodnotě 120 mA a tomu odpovídal výkon 145 W. Rozsah proměřených spekter byl 300 – 700 nm. Pro potřeby práce byl spektrometr zkalibrován za stejných nastavení, jako byla snímána spektra plazmatu. Následně byla provedena identifikace spekter, v nichž byly nalezeny pásy prvního a druhého pozitivního a prvního negativního systému dusíku a několik pásů náležejících ke spektrálnímu systému beta molekuly NO.

Vliv kyslíku je zejména na spektrum v oblasti kratších vlnových délek, kde jsou dominantní pásy druhého pozitivního a prvního negativního systému dusíku. Příměs kyslíku jejich intenzity velmi silně snižuje. V případě dlouhovlnnější části spektra je vliv podstatně menší, i když také patrný.

Přiváděný kyslík způsobí, že může docházet k potlačení až případnému vymizení jevu růžového dohasínání (pink afterglow). Kyslík vede k výrazné deexcitaci všech vibračních stavů elektronového stavu  $N_2(B\ ^3\Pi_g)$ . Kyslík málo snižuje koncentraci atomárního dusíku v základním stavu. U populací na vyšších vibračních hladinách, je projev vlivu kyslíku podstatně vyšší. Není ale jasné, zda je vliv kyslíku v přímém zhášení populací na těchto hladinách nebo zda je vliv primárně na nižší hladiny, které jsou obsazovány tzv. pooling reakcemi.

Zásadní roli hraje koncentrace samotného molekulárního iontu. Molekulární iont vzniká zejména indukovanou ionizací při srážkách vysoce excitovaných stavů neutrálního dusíku. Podružná role je deexcitace vyšších vibračních hladin základního neutrálního dusíku, které excitují molekulární iont.

Tyto výsledky poskytují velmi cenný experimentální materiál pro porovnání s modely popisujícími kinetické procesy probíhající v dohasínajícím plazmatu. Toto porovnání však překračuje rámec diplomové práce.

## REFERENCE

- [1] Beale G. E., Hrouda H. P.: Spectral study of a visible, short-duration afterglow in nitrogen. *Journal of Chemical Physics*, 1959, **31**, 1030-1034.
- [2] Guerra V., Sá P. A., Loureiro J.: Role played by the  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  metastable in stationary  $N_2$  and  $N_2-O_2$  discharges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2001, **34**, 1745-1755.
- [3] Piper L. G.: State-to-state  $N_2(A^3\Sigma_g^+)$  energy-pooling reactions. I. The formation of  $N_2(C^3\Pi_u)$  and the Herman infrared system. *Journal of Chemical Physics*, 1988, **88**, 231-242.
- [4] Piper L. G.: State-to-state  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  energy-pooling reactions. II. The formation and quenching of  $N_2(B^3\Pi_g, v=1-12)$ . *Journal of Chemical Physics*, 1988, **88**, 6911-6915.
- [5] Piper L. G.: The excitation of  $N_2(B^3\Pi_g, v=1-12)$  in the reaction between  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  and  $N_2(X, v \geq 5)$ . *Journal of Chemical Physics*, 1989, **91**, 864-873.
- [6] Stach V.: *Plazma – čtvrté skupenství hmoty*. 1. vyd. Praha: SPN, 1989.
- [7] Foissac C., Dupret C., Supiot, P.: Electrical and spectroscopic characterization of a low pressure argon discharge created by a broad-band helical coupling device. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, **42**.
- [8] Guerra V., Sá P. A., Loureiro J.: Kinetic modeling of nitrogen discharges and postdischarges. *The European Physical Journal Applied Physics*, 2004, **28**, 125-152.
- [9] Kutasi K., Pintassilgo C. D., Coelho P. J., Loureiro J.: Modelling of a post-discharge reactor used for plasma sterilization. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, **39**, 3978-3988.
- [10] Lofthus A., Krupenie P. H.: The spectrum of molecular nitrogen. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1977, **6**, 113-307
- [11] Hlochová, L. *Studium sterilizačního účinku diafragmového výboje v kapalinách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 34 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.
- [12] Martišovič V.: *Základy Fyziky Plazmy*, skripta Fakulty matematiky, fyziky a informatiky Univerzity Komenského v Bratislavě, 1. vydání (2006).
- [13] Bruchanov M.: *Plazmová sterilizace*, Fyzikální metody v medicíně II., 2005
- [14] Kozáková, Z.: *Plazmochemie I*, oficiální výukový materiál do předmětu Plazmochemie I, Ústav fyzikální a spotřební chemie, FCH VUT Brno, 2011.
- [15] Fojtíková, P. *Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na bronzu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 36 s. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
- [16] JOBIN YVON: Triaxseries 180/190/320/550 – User manual, 1999
- [17] Dostupné z: <http://atrey.karlin.mff.cuni.cz/~marble/d/?p=2> [cit. 19.4.2017]

- [18] Chen, Francis F., Chang, Jane P.: *Lecture notes on principles of plasma processing*. KluwerAcademy/ PlenumPublishers, New York 2003. ISBN: 0-306-47497-2
- [19] Pelikán, P., Kapřík L., Zmeškal O., Krčma F., *Fyzikální chemie – struktura hmoty*, skripta Vysokého učení technického v Brně, 1. vydání, Vutium 2000
- [19] Černohorský, T., Jandera, P.: *Atomová spektroskopie*. Skriptum Univerzity Pardubice, Fakulty chemicko-technologické. Pardubice 1997. ISBN 80-7194-114-X
- [20] Krčma, F., *Optická emisní spektroskopie plazmatu*, návody pro Praktikum z plazmochemie, FCH VUT v Brně, leden 2007
- [21] Stará, Z.: *Studium chemických procesů v elektrických výbojích v kapalinách*. Brno, 2005, **34**. Pojednání k dizertační práci na fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí dizertační práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
- [22] Vrajová, J.: *Studium sterilizačních účinků dielektrického bariérového výboje*, Pojednání k dizertační práci, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno 2008.
- [23] Stužka, V.: *Analytická atomová optická spektrometrie*, 2. vyd. Olomouc: Academia, 2000, **81**. ISBN 80-244-0206-8
- [24] Dostupné z: [http://www.aldebaran.cz/bulletin/2016\\_32\\_ryd.php](http://www.aldebaran.cz/bulletin/2016_32_ryd.php) [cit. 19.4.2017]
- [25] Krčma, F.: *Optická emisní spektroskopie plazmatu*, oficiální výukový materiál do předmětu Praktikum z plazmochemie, Ústav fyzikální a spotřební chemie, FCH VUT Brno, 2012.
- [26] Krčma, F., *Diagnostika plazmatu pro PACVD*, Sborník Letní školy vakuové techniky, 131, Bystrianská dolina 1999
- [27] Žáková, M.: *Optická emisní spektroskopie dohasínajícího plazmatu ve směsi dusík -argon*. Brno: VUT, FCH, 2009. **54**
- [28] Berkowitz J., Chupka W. A., Kistiakowsky G. B.: MassSpectrometric Study of the Kinetics of Nitrogen Afterglow., *Journal of Chemical Physics*, **25**, 1956, 457-465.
- [29] Partridge H., Langhoff S.R., Bauschlicher C. W., Schwenke D. W.: Theoretical study of the  $A'^{5}\Sigma_g^+$  and  $C'^{5}\Pi_u$  states of  $N_2$ : Implications for the  $N_2$  afterglow. *Journal of Chemical Physics*, 1988, **88**, 3174 – 3186.
- [30] Golde M. F., Thrush B. A.: Formation of excited states of  $N_2$  from ground state nitrogen atoms. *Faraday Discussion of the Chemical Society*, 1972, **53**, 52-62.
- [31] Klopovsky K. S., Mukhovatova A. V., Popov A. M., Popovicheva O. B., Rakhimova T. V.: Kinetics of metastable states in high-pressure nitrogen plasma pumped by high current electron beam. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1994, **27**, 1399-1405

- [32] Guerra V., Sá P. A., Loureiro J.: Nitrogen pink afterglow: the mystery continues., *Journal of Physics: Conferencial Series*, 2007, **63**, 012007 -012018.
- [33] Zelechow A., Rapp D., Sharp T. E.: Vibrational–Vibrational–Translational Energy Transfer between Two Diatomic Molecules. *Journal of Chemical Physics*, 1968, **49**, 286- 299
- [34] Piper L. G.: Further observations on the nitrogen orange afterglow. *Journal of Chemical Physics*, 1994, **101**, 10229-10236
- [35] Slovetskii D. I.: *Chemical Reaction Mechanisms in Non-equilibrium Plasma*, 1<sup>st</sup> ed. Moskva: Nauka, 1980.
- [36] Hays G. N., Tracy C. J., Demonchy A. R., Oskam H. J.: Production of  $N_2(C^3\Pi_u)$  and  $N_2(C'^3\Pi_u)$  by mutual collision of  $N_2(A^3\Sigma^+_u)$  metastable molecules. *Chemical Physics Letters*, 1972, **14**, 352-355
- [37] Nadler I., Setser D. W., Rosenwaks S.: Production of the  $N_2$  herman infrared system by the energy pooling reaction of  $N_2(\Delta^3\Sigma^+_u)$  metastable nitrogen molecules. *Chemical Physics Letters*, 1980, **72**, 536-540.
- [38] Sauer M. C., Mulac W. A.: Studies of Light Emission in the Pulse Radiolysis of Gases: Electron-Ion Recombination in Nitrogen. *Journal of Chemical Physics*, 1972, **56**, 4995-5004.
- [39] Strobel D. F., Oran E. S., Feldman P. D.: The Aeronomy of Odd Nitrogen in the Thermosphere: II. Twilight Emission, *Journal of Geophysical Research*, 1976, **81**, 3734- 3752.
- [40] Wright A N and Winkler C A 1968 *Active Nitrogen* (New York: Academic)
- [41] Dreyer J. W., Perner D.: The deactivation of  $N_2(B^3\Pi_g, v = 0-2)$  and  $N_2(a'^1\Sigma_u^-, v = 0)$  by nitrogen. *Chemical Physics Letters*, 1972, **16**, 169-173.
- [42] Maier H. N., Fessenden R. W.: Electron ion recombination rate constants for some compounds of moderate complexity. *Journal of Chemical Physics*, 1975, **62**, 4790 - 4795.
- [43] Paniccia F., Gorse C., Cacciatore M., Capitelli M.: Nonequilibrium ionization of nitrogen: The role of step-wise ionization from metastable states in the presence of superelastic electronic collisions. *Journal of Applied Physics*., 1987, **61**, 3123 - 3126.
- [44] Krčma F., Protasevich E. T.: *Post-discharges in Pure Nitrogen and in Nitrogen Containing Halogenated Hydrocarbon Traces*, 1st ed. Tomsk: Tomsk Polytechnic University publishing, 2003, ISBN 189 8326 444.
- [45] Polak L.S., Sergeev P. A., Slovetskii D. I.: Nitrogen ionization mechanism in a glow discharge. *High Temperature*, 1977, **15**, 13-20.
- [46] Brunet H., Rocca-Serra J.: Model for a glow discharge in flowing nitrogen. *Journal of Applied Physics*, 1985, **57**, 1574-1581.

- [47] Berdyshev, A., V., Kochetkov, I., V., Napartovich A., P.: *Soviet Journal of Plasma Physics*, 1988, **14**, 438.
- [48] Kumar S., Gosh P. K.: Dissociation of nitrogen in flowing DC glow plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1993, **26**, 1419-1426.
- [49] Brunet H., Vincent P., Rocca-Serra J.: Ionization mechanism in a nitrogen glow discharge. *Journal of Applied Physics*, 1983, **54**, 4951-4962
- [50] Gilmore F. R., Laher R. R., Espy P. J.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **21** (1992) 1005

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

$N_D$  – celkový počet nabitých částic v Debyeově kouli (tzv. plazmatický parametr)

$\pi$  – Ludolfovo číslo

$h_D$  – Debyeova délka

$n$  – počet částic

$\Delta E$  – rozdíl energetických hladin

$h$  – Planckova konstanta

$\nu$  – frekvence

$k$  – rychlostní koeficient

$\text{mA}$  – miliamper

$\text{nm}$  – nanometr

$\text{K}$  – Kelvin

CCD - charge-coupled detektor

$\text{W}$  – watt

$\text{l/ml}$  – normované mililitry za minutu

$\text{ms}$  – milisekundy

$k$  – rychlostní konstanta

$p$  - tlak