

TARTU ÜLIKOOL
Füüsika-keemiateaduskond
Eksperimentaalfüüsika ja tehnoloogia instituut

Fred Valk

**ELEKTRIVÄLJA TUGEVUSE MÄÄRAMINE GAASLAHENDUSES
LÄMMASTIKU KIIRGUSSPEKTRI ABIL**

Magistritöö optika ja spektroskoopia erialal

Juhendaja:
Eksperimentaalfüüsika ja tehnoloogia
instituudi teadur PhD Peeter Paris

Tartu 2005

Sisukord

Sisukord	2
1. Sissejuhatus	4
2. Gaaslahendus	6
2.1. Gaaslahendus ja gaaslahenduse uurimise meetodid.....	6
2.2. Läbilöök	8
3. Kaheaatomiliste molekulide spekter	9
3.1. Kaheaatomilise molekuli energia.....	9
3.2. Kaheaatomilise molekuli spekter.....	11
3.3. Spektrijoonte intensiivsus	12
3.4. Lämmastiku molekuli spektrist	13
3.5. N_2 ja N_2^+ spektrijoonte intensiivsuste suhe	14
4. Eksperiment	15
4.1. Katseseade.....	15
4.3. Lahendusvoolu mõõtmine	16
4.3. Optilise signaali registreerimine	17
4.2. Süsteemi justeerimine	17
4.2. Mõõtmismetoodika.....	18
4.2. Eksperimenteerimisel tekkinud probleemid	19
5. Spektri ja elektrivälja mudelid.....	20
5.1. $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ (0-0) ülemineku mudel.....	20
5.2. $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (2-5) ülemineku mudel.....	21
5.3. $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (0-0) ülemineku mudel	23
5.4 Elektrivälja mudel.....	23
6. Andmete töötlus	26
6.1. Pimeimpulsside ja fooni määramine	26
6.2. Aparaatfunktsiooni valik.....	27
6.3. Spektriribade intensiivsuste leidmine	29
6.3.1. $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (0-0) ülemineku intensiivsuse leidmine	29
6.3.2. $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (2-5) ülemineku intensiivsuse leidmine	30
6.3.3. $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ (0-0) ülemineku intensiivsuse leidmine.....	31

6.4. Intensiivsuste suhete leidmine.....	33
6.5. Elektrivälja tugevuse leidmine.....	33
6.6. Määramatuse hindamine.....	33
7. Tulemused.....	34
7.1. Mõõtmiste piirkond.....	34
7.2. Mõõtmistulemused	35
7.2.1. $R_{391/337}(E/N, N)$	35
7.2.2. $R_{391/394}(E/N, N)$	36
7.2.3. $R_{394/337}(E/N, N)$	37
7.3. Suhte R rõhust sõltuvuse põhjused	38
7.4. Spektriribade intensiivsuste suhted taandatud kujul.....	40
7.4.1. $R_{391/394}(E/N, N_0)$	40
7.4.2. $R_{394/337}(E/N, N_0)$	41
7.4.3. $R_{391/337}(E/N, N_0)$	42
7.5. Määramatuse hinnang.....	43
8. Lahtised probleemid	45
9. Resümees	46
Summary.....	47
Kasutatud kirjandus.....	48
Lisad.....	50
Lisa 1	50
Lisa 2	51
Lisa 3	52
Lisa 4	53
Lisa 5	54
Lisa 6	55
Lisa 7	56
Lisa 8	57

1. Sissejuhatus

Gaaslahenduses toimivate protsesside uurimisel on sageli teadmata tegelik elektrivälja tugevus mingis kindlas lahenduse piirkonnas. Põhjuseks on sageli gaaslahenduses osalevate laengukandjate poolt tekitatud ruumlaengu oluline mõju või ka väljatugevuse kiire muutumine. Lämmastikku sisaldavate gaasisegude korral, kui ergastus toimub elektronlöögiga põhiseisundist, saab lahendusest mõõdetud kiirgusspektri intensiivsuste suhte põhjal arvutada tegeliku elektrivälja tugevuse. Võrreldavate spektriribade ergastusenergiad peavad erinema üksteisest oluliselt. Lämmastiku korral vastavad hästi sellele tingimusele teine positiivne süsteem (2PS), mis vastab elektroonsele üleminekule $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$, mille 0-0 üleminekule vastab ergastusenergia 11,0 eV ja lämmastiku molekulaarse iooni nn esimene negatiivne süsteem (1NS) (üleminek $B^2\Sigma^+_u \rightarrow X^2\Sigma^+_g$) ergastusenergiaga 18,7 eV. Diagnostikaks on sobivad suhteliselt suure intensiivsusega teise positiivse süsteemi 0–0 või 2–5 üleminekutele vastavad kiirgusribad (ribade pead vastavalt lainepikkustega 337.1 nm ning 394.3 nm) ja esimese negatiivse süsteemi 0–0 üleminek (riba pea lainepikkustel 391.4 nm). Optilise diagnostikameetodi suur eelis on, et ta ei mõjuta elektrivälja lahenduses.

Senised erinevate autorite tehtud intensiivsuse jaotuse teoreetilised arvutused on andnud üksteisest oluliselt lahknevaid tulemusi [1, 2, 3]. Selleks, et vastavaid spektraalseid mõõtmisi saaks kasutada elektrivälja tugevuse määramisel on vaja täiendavalt üle mõõta tuntud elektriväljade korral kiirgusspektri intensiivsuse jaotus. Neid mõõtmisi raskendab homogeense elektrivälja korral lämmastiku molekulaarse iooni kiirguse suhteliselt väike intensiivsus madalamatel väljatugevustel ja lahendusvahemiku läbilöögi tekkimine suurematel väljatugevustel.

Eksperimentaalselt on intensiivsuse jaotus sõltuvalt elektrivälja tugevusest leitud normaalrõhul õhus impulsrežiimil [4].

Käesoleva töö eesmärgiks oli mõõta eelpool nimetatud spektrijoonte intensiivsused õhus võimalikult laias elektrivälja tugevuste vahemikus erinevatel rõhkudel pidevas režiimis. Mõõtmistulemusi saab kasutada elektrivälja tugevuse määramiseks gaaslahendusplasma, samuti saab mõõtmistulemuste põhjal anda hinnanguid teiste autorite teoreetilistele arvutustele ning võrrelda saadud tulemusi impulsrežiimis leitud tulemustega.

Töö esimeses osas, peatükkides 2 ja 3, antakse kirjanduse põhjal lühiülevaade gaaslahendusest ja kaheaatomiliste molekulide spektritest. Neljandas peatükis käsitletakse eksperimenti, eksperimendis kasutatud meetodeid ja põhiprobleeme. Viiendas peatükis on toodud uuritavate spektriribade mudelid, mis on vajalikud andmete töötlemisel. Kuues peatükk kirjeldab andmete töötlemist ja kasutatud meetodeid. Seitsmendas peatükis on toodud tulemused ja neid võrreldud impulssrežiimis saadud tulemustega ning teiste autorite teoreetiliste arvutustega. Lisades on toodud mõningad joonised tööst parema ülevaate saamiseks ning autori osalusel valminud publikatsioon.

2. Gaaslahendus

2.1. Gaaslahendus ja gaaslahenduse uurimise meetodid

Gaaslahenduseks nimetatakse protsessi, kus mingis gaasilises keskkonnas voolab elektrivool. Gaaslahenduse uurimiseks kasutatakse tänapäeval tavaliselt kahte järgmist meetodit [5]:

1. Elektriline meetod
2. Optiline meetod

Üks levinumaid gaaslahenduse vorme, homogeensete lahendusvahemike korral, on laviin- ehk niinimetatud Townsendi lahendus. Põhiline osa lahendusvahemiku ruumis toimuvast ionisatsioonist on tingitud suure energiaga elektronide põrgetest aatomite ja molekulidega. Need elektronid triivides elektriväljas pörkavad peale nn vaba tee pikkuse läbimist gaasi molekulidega ja moodustavad reeglina elektron–ioonpaare. Selle tulemusena kasvab nii elektronide kui ka positiivsete ionide arv eksponentsiaalselt läbitud vahemaaga x , st esineb nende kontsentratsiooni laviinitaoline suurenemine [6]:

$$n = n_0 \cdot \exp(\alpha \cdot x) \quad (2.1)$$

Siin n_0 on algelektronide arv ja n elektronide arv peale vahemaa x läbimist. α on keskmine ioniseerivate põrgete arv ühe pikkusühiku ja ühe elektroni kohta ehk nn Townsendi ionisatsioonikoefitsient. Kuna vaba tee pikkus on pöördvõrdeline rõhuga p , siis võime kirjutada:

$$\alpha = A \cdot p \cdot \exp\left(-\frac{B \cdot p}{E}\right) \quad (2.2)$$

A ja B on gaasist sõltuvad kordajad ning E elektrivälja tugevus.

Järgnevalt vaatame kahte tänapäeval olulisemat gaaslahenduse uurimismeetodit.

Laviini moodustavad elektronid ja ioonid, mis tekitavad elektroodide vahel liikudes vooluimpulsi. Elektriline meetod seisneb selle vooluimpulsi registreerimises [5]. Kui laviin tekitatakse kahe elektroodi vahel, kusjuures üks elektrood on maandatud takistiga R , siis mõõtes pinget takistilt R ,

saab leida voolutugevuse. Elektrilise meetodiga on hea jälgida voolu muutumist ajas, samas pole aga võimalik saada ülevaadet lahenduse ruumilisest jaotusest.

Gaaslahenduses voolava voolu võib jagada kolmeks komponendiks: elektronide I_e , positiivsete ionide I_p ja negatiivsete ionide I_n vooluks.

Olgu algelektronide arv n_0 ja ühe elektroni laeng e . Need elektronid võivad vabaneda näiteks katoodilt fotoefekti abil. Algelektronidel kulub katoodilt anoodini jõudmiseks aeg T_e . Voolutugevus anoodi ja katoodi vahel avaldub [5]:

$$I_e = \frac{e \cdot n}{T_e} \quad (2.3)$$

Kui elektron põrkub neutraalse aatomi või molekuliga, võib ta ka kleepuda molekuli külge, moodustades nii negatiivse iooni. See protsess sõltub elektronide energiast ja gaasist. Seda protsessi kirjeldab suurus η - tekitatud negatiivsete ionide arv ühe pikkusühiku ja ühe elektroni kohta. Õhus moodustab negatiivseid ioone kergesti hapnik. Arvestades nii elektronide paljunemist (2.1), kui ka kleepumist, avaldub voolu elektronkomponent järgmiselt:

$$I_e(t) = \frac{e \cdot n_0}{T_e} \cdot \exp[(\alpha - \eta) \cdot v_e \cdot t] \quad (2.4)$$

Siin v_e on elektronide triivikiirus.

Positiivsete ionide I_p ja negatiivsete ionide I_n voolude jaoks saab leida sarnased avaldised. Summaarne vool I avaldub kolme komponendi summana:

$$I(t) = I_e(t) + I_p(t) + I_n(t) \quad (2.5)$$

Käesolevas töös hoiti lahendusvoolu võimalikult stabiilsena. Lahendusvoolu kasutati elektrivälja tugevuse leidmisel ja lahenduse stabiilsuse jälgimiseks.

Gaaslahenduses triivivad elektronid võivad ergastada gaasi molekule. Selle kiirguse mõõtmisel põhineb optiline meetod [5]. Käesoleva töö autor mõttis katsetes ergastatud õhulämmastiku kiirgust.

2.2. Läbilöök

Kui elektrivälgi rakendada tasaparalleelsele vahemikule d , siis alates teatud väljatugevusest E toimub vahemiku elektriline läbilöök. (Õhus leidub alati üksikuid elektrone – ioone, mis on tekkinud kosmiliste kiirte või mõne muu faktori mõjul). Positiivsed ioonid, kiirenedes elektriväljas, põhjustavad katoodile jõudes elektronide sekundaaremisiooni. Sekundaaremisiooni iseloomustatakse koefitsiendiga γ , mis näitab tekitatud elektronide arvu ühe katoodiga põrkunud iooni kohta. Sekundaaremisioon ja sellele järgneva laengukandjate paljunemise protsess saab iseseisavaks, kui laviinprotsessis tekitatud ioonid on võimelised katoodist vabastama sama palju elektrone, kui oli vaja nende ionide endi tekitamiseks. Olgu neid elektrone n_0 . Matemaatiliselt võime selle kirja panna järgmiselt:

$$n_0 = \gamma \cdot n_0 \cdot [\exp(\alpha \cdot d - 1)] \quad (2.6)$$

Asetades viimasesse valemisse eespool esitatud α avaldise (2.2) saame:

$$A \cdot p \cdot d \cdot \exp\left(-\frac{B \cdot p}{E}\right) = \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) \quad (2.7)$$

Tasaparalleelse lahendusvahemiku korral pinge $V = E \cdot d$ ja iseseisva lahenduse tingimus ehk läbilöögipingega V_B avaldub:

$$V_B = \frac{B \cdot p \cdot d}{\ln(A \cdot p \cdot d) - \ln(\ln(1 + \gamma^{-1}))} \quad (2.8)$$

Vastavat funktsiooni iseloomustab miinimumiga kõver. Analüüs näitab, et vähendades elektroodide vahekaugust, on võimalik üsna suurtes piirides suurendada elektrivälja tugevust vahemikus ilma, et tekiks läbilöök.

Käesolevas töös oli väga oluline saavutada vähemalt selline lämmastiku molekulaarse iooni N_2^+ (391.4 nm) kiirguse intensiivsus, et see oleks seadmetega registreeritav. Kuna lämmastiku iooni N_2^+ kiirguse intensiivsus sõltub otseselt elektrivälja tugevusest, siis oli vaja saavutada võimalikult tugev elektrivälgi, ilma et toimuks läbilöök. Seda on võimalik saavutada vähendades elektroodide vahekaugust d .

3. Kaheaatomiliste molekulide spekter

3.1. Kaheaatomilise molekuli energia

Molekuli võimalike olekute määramiseks tuleb lahendada vastav Schrödingeri võrrand. Kuna elektronid on tuumast palju kergemad ja liiguvad palju kiiremini, siis võib vaadata tuumi liikumatutena. Seda ülesande lihtsustamiseks esmajärjekorras tehaksegi, ja kogu molekuli kirjeldav lainefunktsioon Ψ esitatakse kahe lainefunktsiooni, elektroonseid olekuid kirjeldava Ψ_e ja tuuma olekuid kirjeldava osa korrutisena. Järgnevas lähenduses vaadeldakse tuuma olekuid kirjeldavat lainefunktsiooni kahe lainefunktsiooni Ψ_v ja Ψ_r korrutisena, kus Ψ_v (v – vibratsioon) kirjeldab aatomite vahekaugust ja Ψ_r (r – rotatsioon) on seotud tuumade asukohaga ruumis. Kogu molekuli kirjeldav lainefunktsioon Ψ avaldub nüüd [8]:

$$\Psi = \Psi_e \cdot \Psi_v \cdot \Psi_r \quad (3.1)$$

Molekuli koguenergia E avaldub siis:

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (3.2)$$

Siin E_e on elektronide energia, E_v molekuli tuumade võnkeenergia ja E_r molekuli pöörlemisenergia. Eelnev käsitlus on võimalik ainult juhul kui kehtib:

$$E_e > E_v > E_r \quad (3.3)$$

Paljudel juhtudel see nii ka on. Järgnevalt vaatame kõiki komponente eraldi.

Esimeses lähenduses võib kaheaatomilist molekuli vaadata kui kahte kera, mis on omavahel jäigalt ühendatud. Pöörlemisenergia E avaldub impulssmomendi L ja inertsimomendi I kaudu kujul [7]:

$$E_r = \frac{L^2 \cdot h^2}{8 \cdot \pi^2 \cdot I} = \frac{J \cdot (J+1) \cdot h^2}{8 \cdot \pi^2 \cdot I} = B_x \cdot J \cdot (J+1) \quad (3.4)$$

Valemis on juba arvestatud kvantmehhaanika lubatud impulssmomendi L väärtusi:

$$|L| = \sqrt{J \cdot (J+1)} \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (3.5)$$

Siin J on kvantarv. Enamasti kasutatakse energia asemel mõistet „term“. Rotatsioonitermid avalduvad energia kaudu [8]:

$$F(J) = \frac{E_r}{h \cdot c} = B_v \cdot J \cdot (J+1) \quad (3.6)$$

Siin B_v on molekuli iseloomustav konstant, h Planck'i konstant ja c valguse kiirus vaakumis. Suuremate J väärtuste korral aatomite vahekaugus suureneb ja seega suureneb ka inertsimoment I . Kui arvestada, et vastav energia peab seejuures vähenema, saame [7]:

$$F(J) = B_v \cdot J \cdot (J+1) - D_v \cdot J^2 \cdot (J+1)^2 \quad (3.7)$$

Siin D_v on positiivne konstant, mis sõltub molekulist. Kuna $D_v \ll B_v$, võib teda sisaldava liikmega paljudel juhtudel mitte arvestada.

Kaheaatomilise molekuli potentsiaalne energia sõltub ka tuumade vahekaugusest r . Sageli kirjeldatakse potentsiaalse energia $V(r)$ sõltuvust kaugusest r Morse funktsiooniga [8]:

$$V(r) = D \cdot \{1 - \exp[-\alpha(r - r_0)]\}^2 \quad (3.8)$$

r_0 on siin tasakaaluasendile vastav tuumade vahekaugus, α iseloomustab potentsiaalikävera laiust ja D on dissotsiatsioonenergia. Vastavat funktsiooni iseloomustab miinimumiga kõver, kusjuures miinimumile vastav tuumade vahekaugus on r_0 .

Võnketermid avalduvad kujul:

$$G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \cdot h \cdot \nu_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \cdot x_e \cdot h \cdot \nu_e + \dots, \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (3.9)$$

Siin x_e ja ν_e on molekuli iseloomustavad konstandid ja v võnkekvanterv.

Elektroonsete energianivoode jaoks ei ole lihtsat avaldist kvantarvude kaudu. Elektroonsetel nivoodel ei ole ka sellist regulaarset struktuuri nagu seda on pöörlemis- või võnkenivoodel. Igale elektroonsele nivoole vastab hulk võnkenivoosid, igale võnkenivoole aga hulk pöörlemisnivoosid. Rotatsioonenergia nivooade vahed on enamasti suurusjärgus 0,001 eV, võnkeenergia nivooade vahed suurusjärgus 0.1 eV ja elektroonsete nivooade energiatega vahed suurusjärgus 1-10 eV.

3.2. Kaheaatomilise molekuli spekter

Rotatsioonspektri saame valemist (3.7) kui kasutame valikureeglit [7]:

$$\Delta J = \pm 1 \quad (3.10)$$

Kaheaatomiliste molekulide jaoks puhtalt võnkeüleminekud puuduvad, sest kui molekul asub mingil võnkenivoole, siis tema energia on jaotunud üle paljude rotatsiooninivoode. Üleminekuga ühelt võnkenivoole teisele toimub üleminek ka rotatsiooninivoode vahel. Võnke- rotatsioon nivoode summaarne energia avaldub [8]:

$$E_{r,v} = [F(J) + G(v)] \cdot h \cdot c \quad (3.11)$$

Valikureeglid võnke-rotatsioonüleminekute jaoks on:

$$\Delta J = \pm 1, \quad \Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (3.12)$$

Arvestades eelnevaid valikureegleid, saame võnke-rotatsioonüleminekute jaoks kaks eraldi haru, mida nimetatakse vastavalt R ja P haruks [7]:

Juhul kui $J \rightarrow J+1 \rightarrow$ R haru

Juhul kui $J \rightarrow J-1 \rightarrow$ P haru

Vastavaid üleminekuid saab kirjeldada valemiga:

$$\Delta E = h \cdot \nu_c + (B' - B'') \cdot m + (B' - B'') \cdot m^2 \quad (3.13)$$

$m = 1, 2, 3, \dots \rightarrow$ R haru

$m = -1, -2, -3, \dots \rightarrow$ P haru

Valem (3.13) kirjeldab parabooli, kus on B' ja B'' molekulile iseloomulikud konstandid. Vastavat parabooli nimetatakse Fortrat' parabooliks.

Tavaliselt muutub koos elektroonse üleminekuga ka vastav võnkeenergia ja rotatsioonenergia. Elektroonsete üleminekute puhul Δv jaoks kindlad valikureeglid puuduvad - mingilt elektroonse nivoo võnkenivoole võib toimuda üleminek mingile suvalisele teisele elektroonse nivoo võnkenivoole. Osutub, et tegelikult kõiki üleminekuid spektris ei esine või esineb vähe. Siin

toetatakse Francki-Condoni printsiibile, vastavalt millele toimuvad elektroonsed üleminekud nii kiiresti, et aatomite vahekaugus ei jõua selle ajaga märgatavalt muutuda. Seega saavad toimuda ainult sellised võnkeüleminekud, mille korral aatomite vahekaugus oluliselt ei muutu.

Kõik kiirgusspektri jooned, mis kuuluvad samale elektroonsele üleminekule, moodustavad spektrijoonte süsteemi. Summaarne energia avaldub:

$$E_{e,v,r} = [T_e + G(v) + F(J)] \cdot h \cdot c \quad (3.14)$$

Siin T_e on elektroonseid üleminekuid kirjeldav term, mis põhiseisundi jaoks on võrdne nulliga. Osutub, et kuigi $\Delta J=0$ on keelatud puhtalt võnke-rotatsioonüleminekute jaoks, siis koos elektroonse üleminekuga on ta lubatud (siiski mitte $^1\Sigma - ^1\Sigma$ üleminekute puhul [7]). Vastav valikureegel lisab R ja P harule veel Q haru.

3.3. Spektrijoonte intensiivsus

Termodünaamilise tasakaalu korral on pöörlemisnivoode asustatus määratud Boltzmanni jaotusega:

$$N_i = C \cdot g_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{k \cdot T}\right) \quad (3.15)$$

Arvestades valemit (3.6) ja asjaolu, et pöörlemisnivoode kõduvus on $g = 2 \cdot J + 1$, saame pöörlemisjoonte intensiivsusteks [2]:

$$f_J = (2 \cdot J + 1) \cdot \exp\left(-\frac{B_v \cdot J \cdot (J + 1) \cdot h \cdot c}{k \cdot T_r}\right) \quad (3.16)$$

Siin k on Boltzmanni konstant ja T_r rotatsioonitemperatuur. Vastavat funktsiooni iseloomustab maksimumiga kõver.

P, R ja Q harud moodustavad molekulaarriba rotatsioonstruktuuri. Vastav rotatsioonjoonte intensiivsus on võrdeline v^3 (v – sagedus) ja ülemineku tõenäosusega S_J , mis on erinev P, Q ja R harude jaoks. S_J on Hönl-Londoni faktor, mis erinevate harude jaoks avaldub [9]:

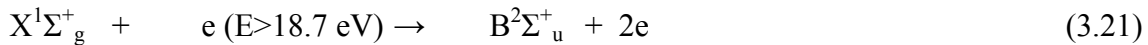
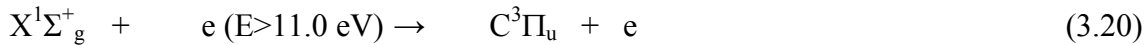
$$S_J^P = \frac{J(J+1+\Omega)(J+1-\Omega)}{J+1} \quad (3.17)$$

$$S_J^R = \frac{(J+\Omega)(J-\Omega)}{J} \quad (3.18)$$

$$S_J^Q = \frac{(2J+1)\Omega^2}{J(J+1)} \quad (3.19)$$

3.4. Lämmastiku molekuli spektrist

Osutub, et lämmastiku molekuli potentsiaalikävera miinimumid $C^3\Pi_u$ ja $B^2\Sigma_u^+$ seisundite jaoks langevad peaaegu kokku lämmastiku molekuli põhiseisundi $X^1\Sigma_g^+$ potentsiaalikävera miinimumiga [2]. Seega vastavad nad peaaegu samale aatomite vahekaugusele. Vastavalt Francki-Condoni printsiibile on sellistel üleminekutel suur tõenäosus. Oletame, et ergastamine toimub elektronidega põrkudes, nagu see on käesolevas eksperimendis, siis on väga tõenäolised järgmised juhud:



Vastavatest ergastatud olekutest on väga tõenäolised järgmised üleminekud:



Esimesed üleminekud kuuluvad lämmastiku molekuli N_2 teise positiivsesse süsteemi (2PS) ja kolmas lämmastiku molekulaarse iooni N_2^+ esimesse negatiivsesse süsteemi (1NS).

Vastavad üleminekud on kujutatud ka lisa 7 toodud joonisel.

3.5. N₂ ja N₂⁺ spektrijoonte intensiivsuste suhe

N₂ ja N₂⁺ spektrijoonte intensiivsuste suhe R sõltub [1]:

- Ergastuse ristlõigetest σ ja σ_0 elektronlöögil
- Ergastavate elektronide energiast ja sellest tulenevalt elektronide energia jaotusfunktsioonist $f(EN, \epsilon)$
- Ergastatud seisundite kustutusteguritest Q ja Q_0

Kuna vaadeldavate spektriribade ergastusenergiad erinevad oluliselt (11.0 eV ja 18.7 eV), siis on nende intensiivsuste suhe tundlik elektronide keskmise energia suhtes ja järelikult on võimalik seda suhet kasutada väljatugevuse leidmisel.

N₂ ja N₂⁺ spektrijoonte intensiivsuste suhte R võib teoreetiliselt arvutada kasutades valemit:

$$R = \frac{I}{I_0} = \frac{\int_0^\infty f(EN, \epsilon) \cdot \sqrt{\epsilon} \cdot \sigma(\epsilon) d\epsilon}{\int_0^\infty f(EN, \epsilon) \cdot \sqrt{\epsilon} \cdot \sigma_0(\epsilon) d\epsilon} \cdot \frac{Q}{Q_0} \quad (3.25)$$

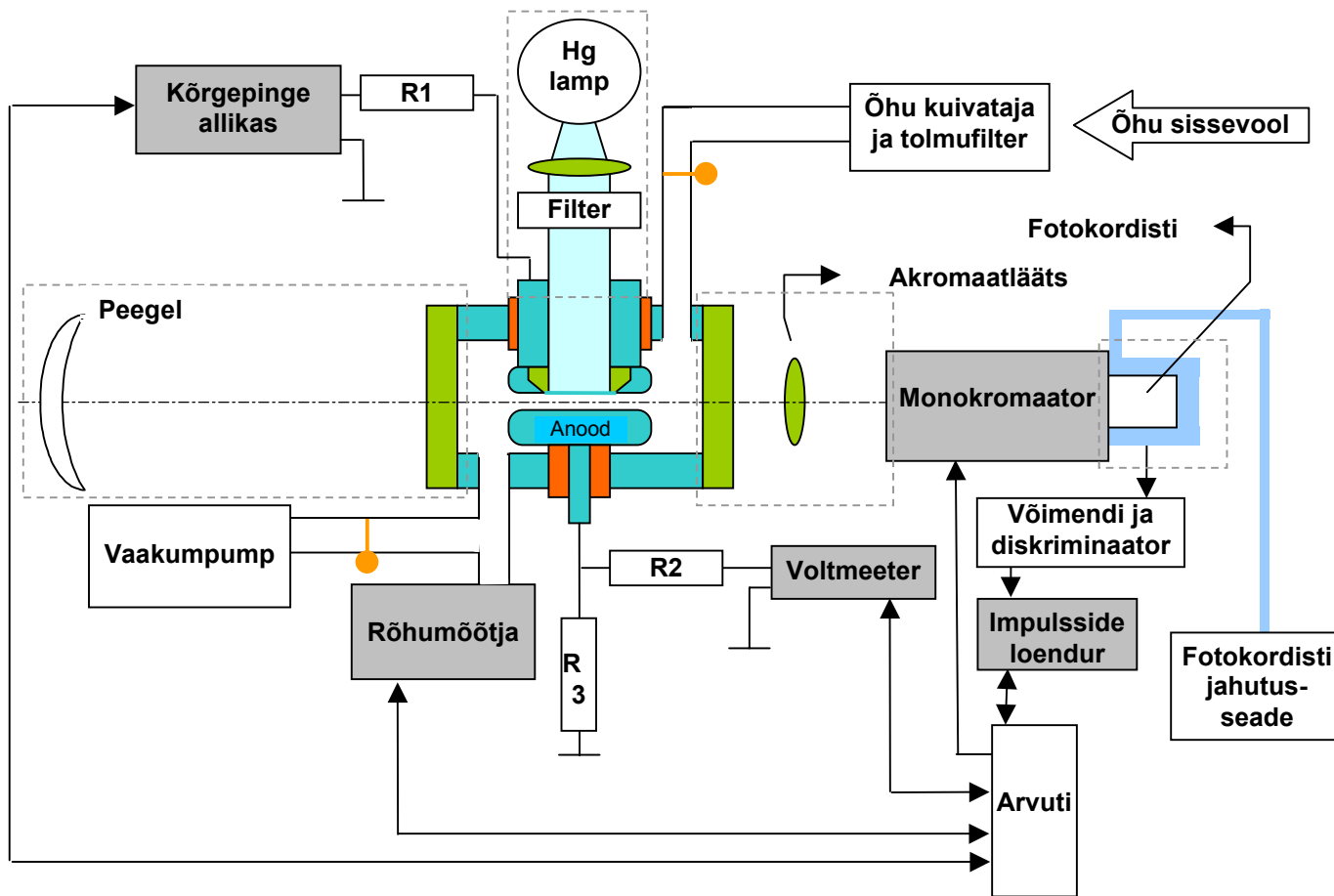
Arvutamise täpsus on aga piiratud mitmete teguritega. Esiteks pole täpselt teada vastavate seisundite ergastamise ristlõiked ega ka kustutustegurid. Erinevatest allikatest pärinevad vastavad suurused erinevad üksteisest oluliselt. Teiseks pole teada täpset elektronide jaotusfunktsiooni energiatega järgi. Selle tulemusena annavad arvutused üsna erinevaid tulemusi (joonis 7.7).

Selleks, et asjasse selgust tuua on vaja täiendavalt üle mõõta tuntud elektriväljade korral kiirgusspektri intensiivsuste jaotus. Selle põhjal saab otsustada milline arvutusmeetod on tõele kõige lähemal ja vajadusel viia arvutustesse sisse konstantide parandused.

4. Eksperiment

4.1. Katseseade

Katseseadme skeem on toodud joonisel 4.1. Lahendus tekitati anoodi ja katoodi vahel spetsiaalselt selleks otstarbeks valmistatud katsekambris. Katsekambri täpne joonis on toodud lisa 6.



- Metall
- Kvarts
- Isolatsioon
- Soojusisolatsioon
- Arvutiga juhitud seadmed
- Ventiilid
- Varjestus välise valguse eest

Joonis 4.1. Katseseade

Anood oli ümardatud servadega valgevasest ketas, valgustatud osa diameeter oli 18 mm. Katoodiks oli kvartsklaasile aurustatud alumiiniumi kiht. Katoodile rakendati pinge läbi takisti $R_1=100\text{ M}\Omega$. Anoodi ja katoodi vaheline kaugus oli reguleeritav täpsusega 0.01 mm. Algelektronid vabastati UV kiirguse abil kasutades elavhõbeda lampi, mille ette paigutati interferentsfilter, mis lasi läbi ainult joont lainepikkusega $\lambda=253\text{ nm}$. Interferentsfilter oli vajalik, kuna ilma selleta tekkis tugev valgusfoon, mis segas oluliselt optilise signaali registreerimist.

Rõhku sai katsekambris välisrõhu suhtes vähendada. Rõhu reguleerimiseks kasutasin kahte ventiili, millega sai õhu voolu kiirust muuta. Enne kambrisse sisenemist õhk kuivatati ja filtreeriti. Rõhku mõõdeti katsekambris rõhumõõtjaga MKS 910, mille mõõtmisviga oli piirkonnas kümnest torrini normaalrõhuni 1% ja alla kümne torri 10%. Rõhumõõtja oli ühendatud otse arvutiga, mis võimaldas graafiliselt jälgida rõhu muutumist ajas ja samas kõik vajalik automaatselt salvestada. Programmi rõhumõõtja tüürimiseks kirjutas töö autor ise.

Katoodi pingestamiseks kasutati kahte pingeallikat. Piirkonnas 50 V – 5 kV kasutati pingeallikat SRS PS 350, mille väljundpinge täpsus on 0.01% näidust, piirkonnas üle 5 kV kasutati kõrgepingeallikat Matsusada AU-60, täpsusega 1%. Pinget sai muuta arvutist selleks otstarbeks kirjutatud programmi abil.

4.3. Lahendusvoolu mõõtmine

Lahendusvoolu mõõtmiseks kasutati multimeetrit FLUKE-300. Kuna lahendusvool oli väga väike siis lahendusvoolu mõõtmine otse ampermeetriga ei olnud otstarbekas, sest ükski autori kasutada olnud ampermeetritest ei registreerinud voole suurusjärgus 1 nA. Samas oli voolu täpne mõõtmine vajalik, kuna nii sai jälgida voolu väikesi muutusi ja hinnata fotoefektiga tekitatud algelektronide arvu. Voolu tugevus kajastas ka katoodi pinna omaduste muutumist aja jooksul. Voolu mõõtmiseks mõõdeti pinget takistil $R_2=10\text{ k}\Omega$. Arvutiprogramm arvutas reaajas mõõdetud pingest lahendusvoolu. Samaselt rõhuga, salvestati ka lahendusvoolu väärtused automaatselt. Lahendusvoolu mõõtmise viga oli 1% ja lahutusvõime 0.1 nA. Müra vältimiseks olid takistid R_2 ja R_3 korralikult varjestatud.

4.3. Optilise signaali registreerimine

Lahendusest tuleva optilise signaali registreerimiseks kasutati fotokordistit Hamamatsu PMH-100-4. Ühefotoonse impulsi poollaius oli 1.5 ns, amplituud oli vahemikus 40-200 mV. Eksperimentaalselt sai määratud impulsside jaotus amplituudi järgi. Selgus, et impulsid, mille amplituud on väiksem kui 75 mV on enamasti müra, mitte tegelik signaal. Fotokordisti impulsid esmalt võimendati, seejärel kasutades sobivat diskriminaatorit eraldati impulsid mille amplituud oli väiksem kui 75 mV. Pimeimpulsside väärtuseks jäi 200 imp/s. Impulsside loendamiseks kasutati loendurit Ч3-34, mis oli arvutiga ühendatud, võimaldades nii loendurit käivitada ja saadud tulemused arvutisse lugeda ning salvestada.

Kuna optiline signaal oli väga nõrk, siis parema tulemuse saamiseks kasutasin fotokordisti jahutamist, mis võimaldas pimeimpulsside arvu viia neljakümneni. Fotokordisti jahutamiseks puhuti fotokatoodi peale kuivatatud ja jahutatud õhku. Hinnanguliselt oli fotokatoodi temperatuur jahutatult -20°C . Stabiilsuse ja parema tulemuse saamiseks oli fotokordisti soojuslikult isoleeritud. Eksperiment kinnitas, et muid efekte, peale pimeimpulsside vähenemise, jahutamine kaasa ei toonud.

Lahendusest pärinev kiirgus fokuseeriti monokromaatori pilule kvartsläätse ($f=75$ mm) abil. Monokromaatori MDR-23 dispersioon on 1.3 nm/mm. Pilude laiuseks valiti 0.15 mm. Pilu laiuse valikut põhjendab nõrk optiline signaal. Selleks, et kasutada ära lahendusvahemikust teisele poole suunduvat kiirgust, asetati optilisele pingile nõguspeegel ($R=300$ mm) kõverustsentriga lahendusvahemiku keskel.

Kogu süsteem oli varjestatud välise valguse eest spetsiaalsete torudega. Samas tehti kõik katsed võimalikult pimedas ruumis, et veel vähendada välise valguse mõju.

4.2. Süsteemi justeerimine

Süsteemi optika justeerimiseks kasutati pooljuhtlaserit ($\lambda=653.4$ nm). Laseri kiir suunati monokromaatori väljundpilule, risti piluga. Monokromaatori sisendpilust väljunud kiir peegeldus nõguspeegilt, mille asend reguleeriti selliseks, et laseri kiir peegeldus tagasi täpselt sinna, kust ta väljus. Järgmisena reguleeriti paika katsekamber, nii et laseri kiir läbiks täpselt anoodi ja katoodi

vahet. Seejärel asetati optilisele pingile akromaatlääts. Läätsse asend valiti selline, et laseri kiire käik jääks muutumatuks.

Lisaks optika justeerimisele tuli täpselt määrata elektrodide vahekaugus d . Kuigi vahekaugust sai kergesti muuta, polnud teada vahekaugusele 0 mm vastav näit. Selle määramiseks mõõdeti elektrodide vahelist mahtuvust. Kuna mahtuvus on pöördvõrdeline elektrodide vahekaugusega, siis sobivas teljestikus on võimalik leida vahekauguse d väärtus, millele vastab lõpmatult suur mahtuvus.

Väga oluline on ka elektrodide paralleelsuse saavutamine, seda nii väljatugevuse täpseks määramiseks kui ka ühtlase lahenduse tagamiseks kogu elektroodi ulatuses.

Reguleerimaks elektroode paralleelseks, suunati He-Ne laserikiir risti lahendusvahemikule. Laserikiir peegeldus nii poolläbipaistvalt katoodilt kui ka anoodilt, kuhu jõudis läbi katoodi. Kuna nii anood kui ka katood peegeldasid hästi valgust, siis oli võimalik tagasipeegeldunud kiirtes eristada katoodilt ja anoodilt peegeldunu. Kui nüüd elektrodide asendid reguleerida nii, et mõlemad peegeldused satuvad laseri väljundisse, siis peavadki anood ja katood olema paralleelsed.

4.2. Mõõtmismetoodika

Eksperiment seisnes lämmastiku spektri teise positiivse süsteemi 0–0 ja 2–5 üleminekute ning esimese negatiivse süsteemi 0–0 ülemineku intensiivsuste määramises erinevatel rõhkudel õhus. Kuna mõõtmiste arv oli suur, siis sai koostatud arvutiprogramm, mis automaatselt skaneeris vastavaid spektri piirkondi. Programmis sai ette anda skaneerimissammu ja vastavad skaneerimispiirkonnad. Samal ajal salvestati ka rõhu ja lahendusvoolu väärtused. Footoneid loeti igal lainepikkusel 1 s jooksul, mida sai vajadusel muuta.

Olles katsekambris ventiilide abil saavutanud sobiva rõhu, pingestati katoodi. Pinge valiti nii, et lahendusvool oleks sobiv (vt. Peatükk 5). Seejärel käivitati skaneerimisprogramm. Samal ajal jälgiti rõhu kõikumist ja vajadusel korrigeeriti ventiilide asendeid. Probleem on siin selles, et kuna katsetes kasutati alati kambris õhuvoolu, siis rõhu stabiliseerimine ja paigalhoidmine oli üsna tülikas. Katsetes oli alati õhuvool kambris umbes 1 l/min. Arvutil kulus ühe katsepunkti registreerimiseks 1.5 s, kui skaneerimissamm oli 0.04 nm. Sellest 1 s kulus footonite loendamiseks

ja 0.5 s monokromaatori kerimiseks järgmisele lainepikkusele. Kui skaneerimine oli lõppenud, võeti pinge maha, muudeti katsekambris rõhku ja skaneeriti spektri uuesti. Nii erinevate vahekaugustega d . Kokku tehti mõõtmisi 17 erineva vahekaugusega, piirkonnas 0.15 mm - 5 mm.

Teise positiivse süsteemi 0-0 üleminekule vastab kandi pea lainepikkus 337.1 nm. Seda piirkonda skaneeriti vahemikus 335 nm - 338 nm, et registreerida ka kogu rotatsioonstruktuur. Skaneerimissammuks valiti 0.04 nm. Kuna lämmastiku 1NS süsteemi 0-0 üleminek ($\lambda=391.4$ nm) kattub osaliselt 2PS 2-5 üleminekul ($\lambda=394.3$ nm), siis neid üleminekuid skaneeriti piirkonnas 389 nm – 395 nm. Samm oli samuti 0.04 nm. Ühe skaneerimistsükli peale kulus umbes 7 minutit. Sellest üle minuti kulus monokromaatori kerimiseks piirkondade 337 nm ja 390 nm vahel.

Lisaks mõõdeti iga elektrodide vahekauguse d jaoks ka süsteemi aparaatfunktsiooni $F_U(\lambda)$. Selleks valgustati elavhõbeda lambiga lahendusvahemikku ja registreeriti elavhõbeda joon lainepikkusega $\lambda=404.7$ nm vahemikus 403.7 nm – 405.7 nm. Skaneerimissammuks valiti 0.02 nm. Aparaatfunktsiooni määramisest on pikemalt juttu 6. peatükis.

4.2. Eksperimenteerimisel tekkinud probleemid

Üks peamisi probleeme oli 1PS kiirguse väike intensiivsus. Samas ei olnud kiirguse intensiivsuse suurendamine võimalik lahendusvoolu suurendamise teel, kuna siis oleks ruumlaeng juba oluliselt elektrivälja moonutanud (vt peatükk 5). Nendest probleemidest üle saamiseks sai kasutusele võetud fotokordisti jahutus ja süsteemi korralik varjestus. Samas tuli kogu optika korralikult justeerida. Kui optika oli kasvõi natukene paigast ära, polnud üldse optilist signaali, mis tegi võimatuks justeerimise vahetult eksperimendi käigus. Katseseade tuli siis uuesti suures osas lahti võtta ning laserikiire abil justeerida.

Teine probleem oli katoodi kulumine ioonpommitamise tõttu. See tõi kaasa vajaduse sooritada mõõtmisi võimalikult kiiresti. Seetõttu sai muudetud kogu süsteem arvutiga juhitaavaks, tänu millele saab mõõta palju katseandmeid lühikese ajaga.

5. Spektri ja elektrivälja mudelid

5.1. $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ (0-0) ülemineku mudel

Spektri modelleerimine on vajalik kuna $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (2-5) ülemineku pöörlemisnivoode R haru kattub osaliselt meid huvitava lämmastiku iooni N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ (0-0)) spektriga. Selleks, et määrata lämmastiku iooni N_2^+ intensiivsust on vaja teada vastava R haru mõju. Seega on vaja koostada mõlemale üleminekule vastavad spektri mudelid. Kasutades aparaatfunktsiooni $F_U(\lambda)$ saab seejärel modelleerida mõõdetud spektri kuju.

Samas on spektri mudeli koostamine vajalik, kuna teades spektri kuju, on võimalik paremini määrata mõõdetud spektrijoonte intensiivsust. Sellest tuleb juttu järgmises peatükis.

Lisaks võimaldab spektri mudeli ja mõõdetud spektri võrdlemine hinnata mitut olulist parameetrit, nagu näiteks gaasi temperatuuri, süsteemi aparaatfunktsiooni jne. Tehes mudeli koostamisel teatud eeldused saab kontrollida, kas need eeldused olid täidetud ka eksperimenteerimisel.

Rotatsioonitermid nii ülemise $B^2\Sigma_u^+$ kui ka alumise $X^2\Sigma_g^+$ nivoo jaoks avalduvad ($J = K + 1/2$ ja $J = K - 1/2$) [11]:

$$F_{v1}(K) = B_v \cdot K \cdot (K + 1) - D_v [K \cdot (K + 1)]^2 + \frac{1}{2} \cdot \gamma_v \cdot K \quad (5.1)$$

$$F_{v2}(K) = B_v \cdot K \cdot (K + 1) - D_v \cdot [K \cdot (K + 1)]^2 - \frac{1}{2} \cdot \gamma_v \cdot (K + 1) \quad (5.2)$$

Vajalikud konstandid on toodud tabelis 5.1:

Seisund	γ_v	B_v [cm ⁻¹]	D_v [cm ⁻¹]	$1/\nu_0$
B0	-5.00 E-4	2.074345	6.11175 E-6	391.08 nm
X0	-6.77 E-5	1.922285	5.90146 E-6	

Tabel 5.1. Modelleerimiseks vajalikud konstandid [11].

Lainearvud pöörlemisnivoode R- ja P-haru jaoks leiti kasutades valemeid [11]:

$$P1: \quad v_K^{P1} = v_0 + F_{v1}^{B0}(K) - F_{v1}^{X0}(K+1) \quad (5.3)$$

$$P2: \quad v_K^{P2} = v_0 + F_{v2}^{B0}(K) - F_{v2}^{X0}(K+1) \quad (5.4)$$

$$R1: \quad v_K^{R1} = v_0 + F_{v1}^{B0}(K) - F_{v1}^{X0}(K-1) \quad (5.5)$$

$$R2: \quad v_K^{R2} = v_0 + F_{v2}^{B0}(K) - F_{v2}^{X0}(K-1) \quad (5.6)$$

Pöörlemisnivoode asustatuse leidmiseks kasutati valemit (3.16), kusjuures $J = K \pm 1/2$. Rotatsioon-temperatuur T_r sai valitud nii, et leitud sidum $\Phi_{391}(\lambda)$ läbiks võimalikult hästi mõõdetud katsepunkte. Rotatsioonjoonte intensiivsus loeti võrdseks nivoode asustatusega. R ja P harude intensiivsused võeti võrdseks. Paarisarvulise K korral loeti joone intensiivsus kaks korda suuremaks kui paarituuravulise K korral. Rotatsioonjoonte intensiivsused normeeriti nii, et kõigi rotatsioonjoonte intensiivsuste summa võrduks ühega. Kui spektrit kirjeldab funktsioon $S_{391}(\lambda)$, siis kasutades eksperimendis määratud aparaatfunktsiooni $F_U(\lambda)$, saab leida sidumi $\Phi_{391}(\lambda)$:

$$\Phi_{391}(\lambda_1) = \int_{-\infty}^{\infty} F_U(\lambda_1 - \lambda) \cdot S_{391}(\lambda) d\lambda \quad (5.7)$$

Sidumit $\Phi_{391}(\lambda)$ saab juba võrrelda mõõdetud spektriga. $B^2\Sigma_g^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ (0-0) ülemineku rotatsioonstruktuuri mudel $S_{391}(\lambda)$ ja sidum $\Phi_{391}(\lambda)$ on toodud lisa 5.

5.2. $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (2-5) ülemineku mudel

Rotatsioontermid tripleti jaoks võib esitada järgmiste poolempiiriliste valemite [2, 9] kaudu:

$$F_{0,J} = B_v \cdot [J \cdot (J+1) - \sqrt{Z_1} - 2 \cdot Z_2] - D_v \cdot \left(J - \frac{1}{2}\right)^4 \quad (5.8)$$

$$F_{1,J} = B_v \cdot [J \cdot (J+1) - 4 \cdot Z_2] - D_v \cdot \left(J + \frac{1}{2}\right)^4 \quad (5.9)$$

$$F_{2,J} = B_v \cdot \left[J \cdot (J+1) - \sqrt{Z_1} - 2 \cdot Z_2 \right] - D_v \cdot \left(J + \frac{3}{2} \right)^4 \quad (5.10)$$

Siin:

$$Z_1 = Y_v \cdot (Y_v - 4) + \frac{4}{3} + 4 \cdot J \cdot (J+1) \quad (5.11)$$

$$Z_2 = \frac{\left[Y_v \cdot (Y_v - 1) - \frac{4}{9} - 2 \cdot J \cdot (J+1) \right]}{3 \cdot Z_1} \quad (5.12)$$

Vajalikud konstandid on toodud tabelis 5.2:

Seisund	Y_v	B_v [cm ⁻¹]	D_v [cm ⁻¹]	$1/\nu_0$
C2	21.4	1.7694	7.3E-6	394.1 nm
B5	27.3	1.53676	7.0E-6	

Tabel 5.2. Modelleerimiseks vajalikud konstandid [13].

Lainearvud pöörlemisnivoode R-, P- ja Q-harude jaoks leiti kasutades valemeid [2, 9]:

$$R: \quad \nu_{\Omega}^R = \nu_0 + F_{\Omega, J+1}^{C2} - F_{\Omega, J}^{B5} \quad \Omega = 0, 1, 2 \quad (5.13)$$

$$P: \quad \nu_{\Omega}^P = \nu_0 + F_{\Omega, J-1}^{C2} - F_{\Omega, J}^{B5} \quad \Omega = 0, 1, 2 \quad (5.14)$$

$$Q: \quad \nu_{\Omega}^Q = \nu_0 + F_{\Omega, J}^{C2} - F_{\Omega, J}^{B5} \quad \Omega = 1, 2 \quad (5.15)$$

Pöörlemisnivoode asustatus leiti valemi (3.16) abil, kusjuures $B_v = 1.9898 \text{ cm}^{-1}$ [9]. Rotatsioon-temperatuuriks T_r sai võetud toatemperatuur. Lainepikkus $1/\nu_0$ on valitud selline, et sidumi maksimum langeks kokku maksimaalset väärtust omava katsepunkti lainepikkusega selles ribas. R-, P- ja Q-harude intensiivsused leiti kasutades valemeid (3.17–3.19). Rotatsioonjoonte intensiivsused normeeriti nii, et kõigi rotatsioonjoonte intensiivsuste summa võrduks ühega. Kasutades eksperimendis määratud aparaatfunktsiooni $F_U(\lambda)$ leiti sidumi $\Phi_{394}(\lambda)$. $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (2-5) ülemineku rotatsioonstruktuuri mudel $S_{394}(\lambda)$ ja sidum $\Phi_{394}(\lambda)$ on esitatud lisa 4.

5.3. $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (0-0) ülemineku mudel

$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (0-0) ülemineku mudel $S_{337}(\lambda)$ koostati sarnaselt $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (2-5) ülemineku mudeliga. Analoogselt leiti sidum $S_{337}(\lambda)$. Vajalikud konstandid on toodud tabelis 5.3 :

Seisund	Y_v	B_v [cm ⁻¹]	D_v [cm ⁻¹]	$1/\nu_0$
C0	21.5	1.8149	6.7E-6	337.1 nm
B0	25.9	1.62849	6.4E-6	

Tabel 5.3. Modelleerimiseks vajalikud konstandid [13].

Mudel $S_{337}(\lambda)$ ja sidum $\Phi_{337}(\lambda)$ on toodud lisa 3.

5.4 Elektrivälja mudel

Elektrivälja tugevuse E saab leida kasutades valemit:

$$E = \frac{U}{d} \quad (5.16)$$

Siin U on elektroodide vaheline pinge ja d vahekaugus. Valem (5.16) kehtib aga ainult juhul kui lahendusvahemikus pole teisi välja allikaid. Seega saab valemi (5.16) abil leida väljatugevuse juhul, kui lahendusvool on null. Samas mingi nullist erineva voolu korral mõjutavad lahendusvahemikus olevad elektronid ja ioonid esialgu homogeenset välja E . Elektronide ja ionide tekitatud välja nimetatakse ruumlaengu väljaks, mida tähistame edaspidi E_ρ .

Elektrivälja tugevuse täpne määramine on väga oluline, kuna antud töö eesmärk on eelpool toodud spektriribade intensiivsuste suhte määramine erinevate elektrivälja tugevuste korral. Peatükis 4 kirjeldati U ja d määramise täpsust, järgnevalt leiame avaldise, mis kirjeldab ruumlaengu välja E_ρ .

Poissoni võrrandi järgi avaldub ruumlaeng E_ρ :

$$E_{\rho} = \frac{e}{\varepsilon_0} \int_0^d n(x) dx \quad (5.17)$$

siin e on elektroni laeng ja $n(x)$ laetud osakeste arv vahemikus dx . Antud eksperimendis oli elektron–ioonpaaride arv mitu suurusjärku suurem, kui katoodilt vabastatud algeelektronide arv. Elektronide ja ionide arv kasvab eksponentsiaalselt vastavalt valemile (2.1). Seega võib väita, et suurem osa elektrone ja ioone tekitatakse just anoodi vahetus läheduses. Kuna enamus elektrone tekib anoodi lähedal, siis jõuavad nad sealt kiiresti anoodile. Ioonid aga liiguvad tagasi katoodile, läbides peaaegu kogu vahemiku d . Võttes arvesse, et elektronide liikuvus on umbes kakssada korda suurem kui ionide liikuvus, võib järeldada, et positiivsete ionide arv lahendusvahemikus on suvalisel ajahetkel mitu suurusjärku suurem kui elektronide arv. Seega ruumlaengu E_{ρ} hindamiseks võib arvestada ainult positiivsete ionide panust. Negatiivsete ionide panuse võib jätta arvestamata kuna kleepumise roll on tühine [14]. Samas kuna enamus laengukandjaid tekitatakse anoodi lähedal, siis negatiivsete ionide arv ei saa kasvada nii suureks kui positiivsete ionide arv. Seega saame:

$$\int_0^d n(x) dx \cong \frac{N_+}{S} \quad (5.18)$$

Siin N_+ on positiivsete ionide arv lahendusvahemikus ja S elektroodi pindala. Lahendusvoolu i leiame valemist (vt valem 2.3):

$$i \cong \frac{e \cdot N_+}{T_+} \quad (5.19)$$

Siin T_+ on aeg, mis kulub ionidel lahendusvahemiku läbimiseks. Arvestades, et ruumlaengu poolt põhjustatud välja moonutus on väike saame:

$$T_+ \approx \frac{d}{v_+} = \frac{d}{E \cdot \mu_+} \quad (5.20)$$

Siin v_+ on positiivsete ionide kiirus ning μ_+ positiivsete ionide liikuvus. Eelnevatest valemitest saame kokku:

$$E_{\rho} = \frac{i \cdot d}{S \cdot \varepsilon_0 \cdot E \cdot \mu_+} = \frac{i \cdot d^2}{S \cdot \varepsilon_0 \cdot U \cdot \mu_+} \quad (5.21)$$

Liikuvuse μ_+ rõhust p sõltuvuse võib kirja panna järgmiselt:

$$\mu_+ = \mu_{+0} \frac{p_0}{p} \quad (5.22)$$

Siin μ_{+0} on liikuvus normaalarõhul p_0 [14].

Eksperimenteerimisel valisin voolu i väärtuse alati sellise, et oleks täidetud tingimus:

$$\frac{E_{\rho}}{E} \leq 1\% \quad (5.23)$$

See ongi põhjus, miks optiline signaal oli nõrk, nagu eelpool sai märgitud. Voolu i suurendamisega oleks suurenenud ka optiline signaal, kuid siis poleks olnud enam täidetud tingimus (5.23). Eksperimenteerimisel oli vool enamasti vahemikus $0.5 \mu\text{A} - 2 \mu\text{A}$. Elektrivälja tugevus leiti kasutades valemit (5.16).

6. Andmete töötlus

6.1. Pimeimpulsside ja fooni määramine

Spektrijoonte intensiivsuse täpseks määramiseks on vaja teada nii pimeimpulsside arvu kui ka fooni. Pimeimpulsside arvu saab määrata, varjates fotokordisti igasugusest välisest valgusest. Fooni moodustab valgus, mis ei kuulu registreeritavale spektriribale.

Eksperimentaalselt sai leitud, et pimeimpulsside arv sõltub peamiselt fotokordisti temperatuurist ja fotokordisti töökestusest. Temperatuuri muutumisel $+20^{\circ}\text{C}$ kuni -20°C , muutus pimeimpulsside arv vastavalt 200 imp/s kuni 40 imp/s. Pimeimpulsside sõltuvust fotokordisti töökestusest oli eksperimentaalselt raskem määrata, kuna selleks, et pimeimpulsside arv märgatavalt muutuks pidi fotokordisti "seisma" umbes nädala. Kuna katsete vahele jääv aeg oli väike ja fotokordistit hoiti kõikidel katsetel võimalikult sarnasel temperatuuril, siis pimeimpulsside arv oli kõikides katsetes orienteeruvalt 30 imp/s .

Fooni määramine on keerulisem, kuna see sõltub oluliselt ruumi valgustusest, mis aga võib katsekäigus muutuda. Teine fooni allikas on lahendus ise, mis monokromaatori sisse tekitab hajunud valguse fooni. Viimane aga sõltub oluliselt lainepikkusest, nagu sai eksperimentaalselt määratud. Üldiselt oli foon vahemikus 20-100 imp/s, olenevalt ruumi valgustusest ja monokromaatori lainepikkusest.

Et nendest raskustest üle saada, mõõdeti alati eksperimenteerimisel fooni sõltuvus lainepikkusest, uuritavas piirkonnas. Andmete töötlemisel selgus aga, et mõõdetud fooni ei ole otstarbekas kasutada, kuna fooni määramisel oli elektrodide vaheline pinge 0 V, lahendust polnud, ning mõõdetud foon ei sisalda olulist, lahendusest tulevat, osa. Fooni ja pimeimpulsside arvestamiseks spektriribade intensiivsuste leidmisel kasutati järgnevat meetodit.

Olgu $\Phi(\lambda)$ arvutatud spekter. Kasutades vähimruutude meetodit, saab leida kordajad α ja β nii, et funktsioon $\alpha \cdot \Phi(\lambda) + \beta$ läbiks võimalikult hästi mõõdetud katsepunkte $K(\lambda)$. Kordaja β kirjeldabki fooni. Kordajate α ja β leidmiseks kasutati Mathcad'i funktsiooni *linfit*. Nii leitud foon on sarnane eksperimentaalselt määratud foonile. Fooni leidmist kirjeldab joonis 6.5.

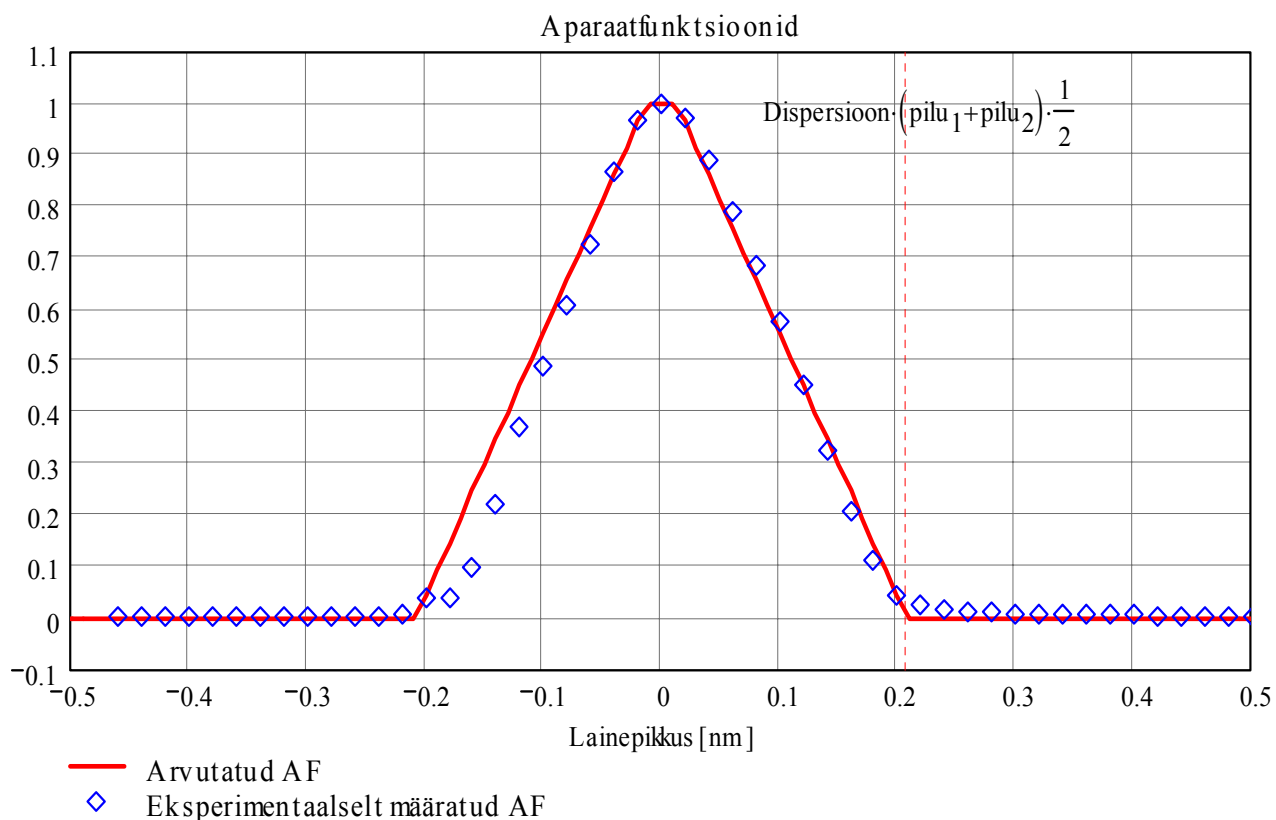
6.2. Aparaatfunktsiooni valik

Selleks, et teoreetiliselt arvatud spektrit saaks võrrelda mõõdetud spektriga, tuleb arvutada sidum

$$\Phi_i(\lambda) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_i(\lambda - x) F_U(x) dx \quad (6.1)$$

kus $F_U(\lambda)$ on aparaatfunktsioon ja $S_i(\lambda)$ arvatud spekter. Leitud sidum $\Phi_i(\lambda)$ sõltub oluliselt kasutatavast aparaatfunktsioonist. Siin on võimalik mitu lähenemisviisi. Kõige lihtsam ja õigem oleks kasutada teoreetiliselt arvatud aparaatfunktsiooni või eksperimentaalselt määratud aparaatfunktsiooni. Teoreetilist leitud aparaatfunktsioon ei pruugi olla sobiv järgmistel põhjustel.

Teoreetiliselt on võimalik aparaatfunktsioon lihtsalt leida, kui sisendpilu on ühtlaselt valgustatud ja pilude laiused on täpselt teada (vt joonis 6.1). Kuigi pilude laiused olid täpselt teada, polnud sisendpilu nähtavasti alati ühtlaselt valgustatud ja sidum $\Phi_i(\lambda)$ ei olnud sarnane mõõdetud spektriga.



Joonis 6.1. Aparaatfunktsioonid

Eksperimentaalselt määratud aparaatfunktsiooniga leitud sidum kirjeldab paremini mõõdetud spektrit, kuid päriselt ei saa jääda rahule ka eksperimentaalselt määratud aparaatfunktsiooniga. Probleem on siin selles, et meil ei õnnestu elektroodide vahet nii valgustada, et simuleerida reaalselt lahendust. Seda on lihtne mõista, kui arvestada, et monokromaatori pilule on fokuseeritud nii lahendusest otse tulev kiirgus kui ka peeglilt peegeldunud kiirgus. Need kaks komponenti ei pruugi alati langeda kokku. Kuna aparaatfunktsiooni eksperimentaalne määramine on keerukas, siis leiti aparaatfunktsioon valemist (6.1) kasutades konvulsiooniteoreemi, mis väidab, et valemi (6.1) saab kirja panna kujul:

$$\Phi_i(\lambda)^* = S_i(\lambda)^* \cdot F_U(\lambda)^* \quad (6.2)$$

kus $F_U(\lambda)^*$, $S(\lambda)^*$ ja $\Phi_1(\lambda)^*$ on vastavalt $F_U(\lambda)$, $S(\lambda)$ ning $\Phi_1(\lambda)$ Fourier' pöörded. Aparaatfunktsioon avaldub siit kujul:

$$F_U(\lambda)^* = \frac{\Phi_m(\lambda)^*}{S_i(\lambda)^*} \quad (6.3)$$

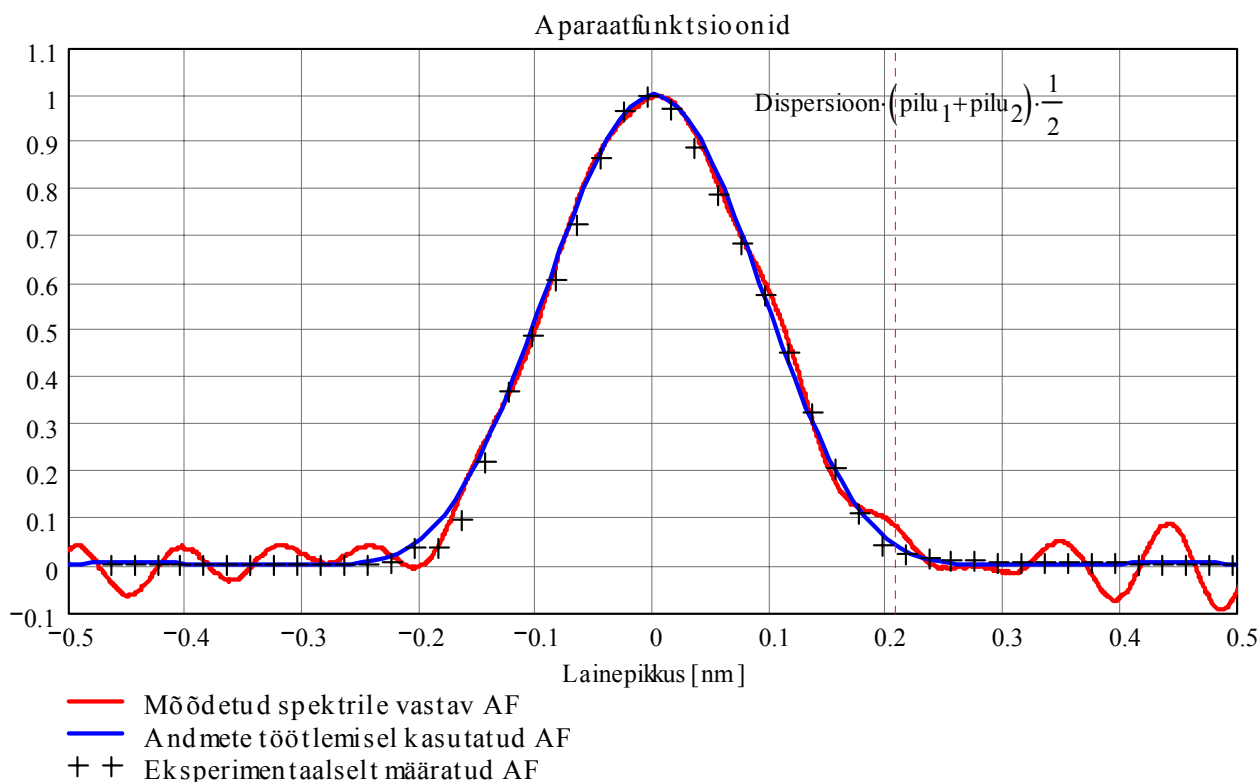
Siin $\Phi_m(\lambda)$ on mõõdetud spekter. Leides valemist (6.3) uuesti Fourier' pöörde, teisendades tagasi ajadomeeni, saame otsitud aparaatfunktsiooni. Nii leitud aparaatfunktsioonil on järgmised omadused.

1. Kasutades leitud aparaatfunktsiooni valemis (6.1) sidumi leidmiseks, saame täpselt registreeritud spektri.
2. Funktsioon $F_U(\lambda)$ ei pruugi olla füüsikaliselt põhjendatud, näiteks võib tal olla mitu maksimumi ning ta võib omada negatiivseid väärtusi.
3. Mida paremini kirjeldab spektri mudel mõõdetud spektrit, seda lähedasem on leitud aparaatfunktsioon eksperimentaalselt määratud aparaatfunktsioonile.

Selline meetod aparaatfunktsiooni leidmiseks on loomulikult kunstlik, kuna saadud funktsiooniga leitud sidum on täpselt mõõdetud spekter. Kasu seisneb siin selles, et nii saadud funktsioone uurides on võimalik järeldusi teha selle kohta milline võiks olla tegelik aparaatfunktsioon. Aparaatfunktsioon, mida kasutati tegelikult andmete töötlemiseks avaldub kujul:

$$F_U(\lambda) = \left(\left| \frac{\sin(\lambda/u)}{(\lambda/u)} \right| \right)^{3.5} + \frac{0.001}{|\lambda|^6 + 1} \quad (6.4)$$

kus u kirjeldab aparaatfunktsiooni laiust. Andmete töötlemiseks kasutatud aparaatfunktsioon ja mõõdetud spektrile vastav aparaatfunktsioon on toodud joonisel 6.2. Loomulikult vastab igale katsele isesugune aparaatfunktsioon, joonisel 6.2 on toodud üks tüüpiline funktsioon, mis leitud valemist (6.3).



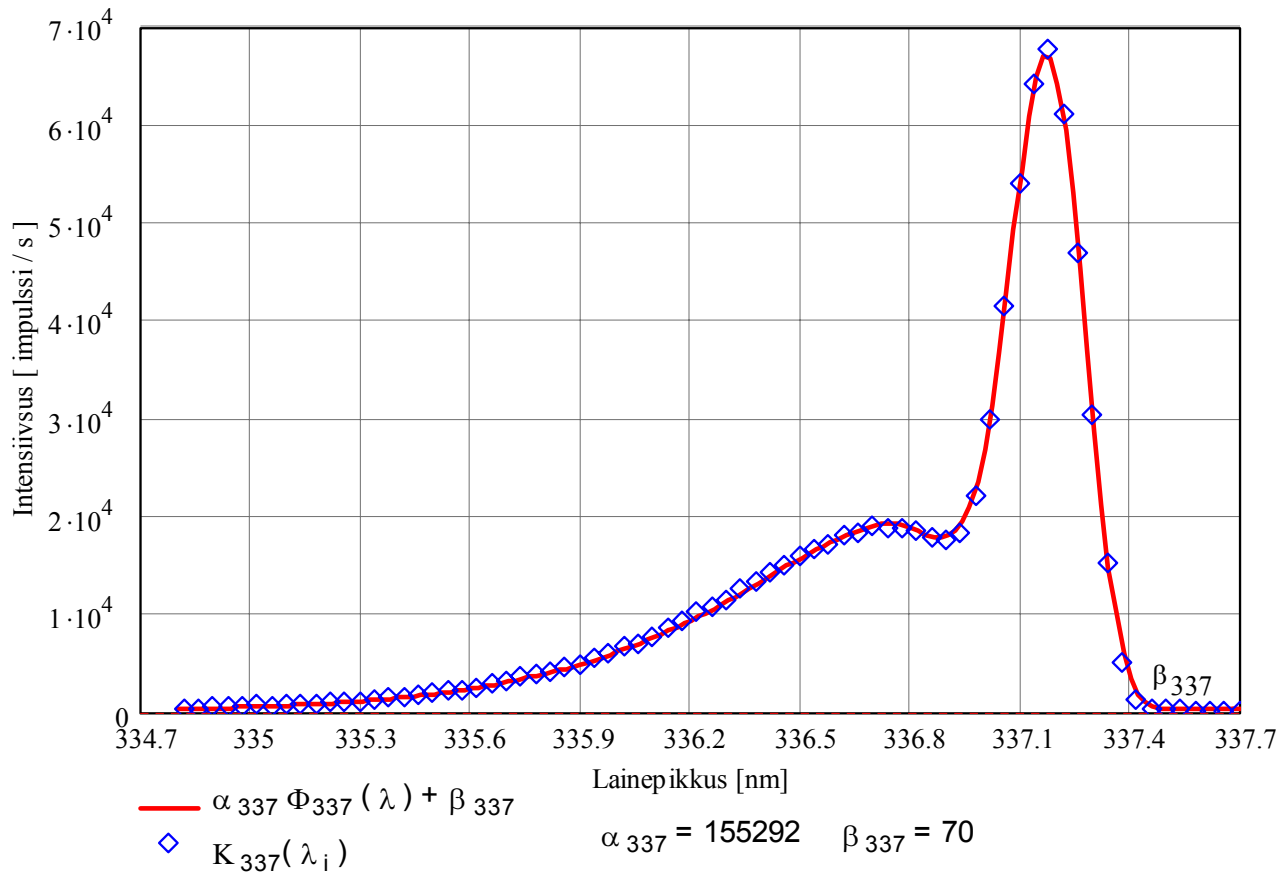
Joonis 6.2. Aparaatfunktsioonid

6.3. Spektriribade intensiivsuste leidmine

6.3.1. $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (0-0) ülemineku intensiivsuse leidmine

Olgu $S_{337}(\lambda)$ arvutatud spekter (vt peatükk 5). Valemi (6.1) abil leiti sidum $\Phi_{337}(\lambda)$. Kasutades vähimruutude meetodit, leiti kordajad α_{337} ja β_{337} nii, et funktsioon $\alpha_{337}\Phi_{337}(\lambda) + \beta_{337}$ läbiks võimalikult hästi mõõdetud katsepunkte $K_{337}(\lambda_i)$, kus λ_i on katsepunktile i vastav lainepikkus.

Spektririba intensiivsuseks loeti α_{337} väärtus. Kordajate α ja β leidmiseks kasutati Mathcad'i funktsiooni *linfit*. Eelnevat selgitab joonis 6.3.

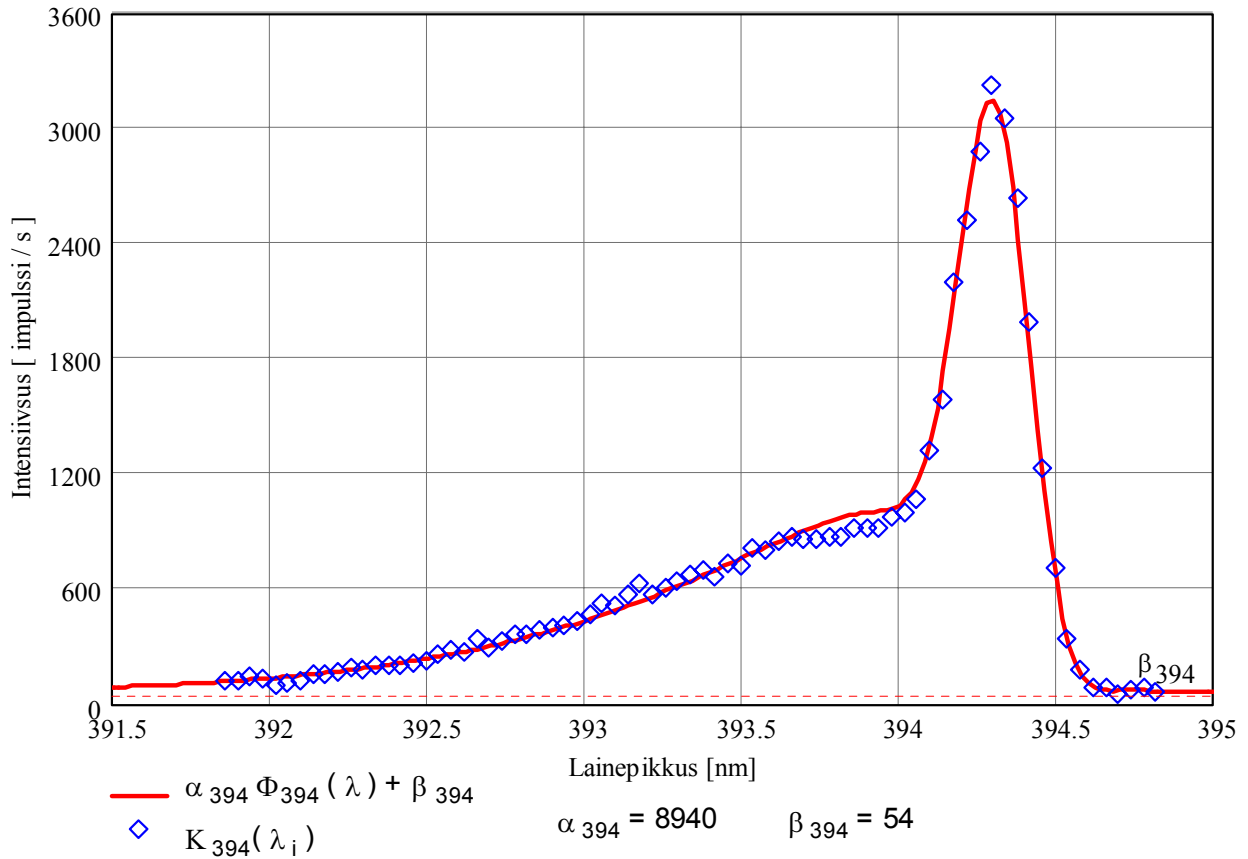


Joonis 6.3 2PS (0-0) üleminekule vastav spekter

6.3.2. $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (2-5) ülemineku intensiivsuse leidmine

2PS (2-5) ülemineku ($\lambda=394.3$ nm) intensiivsus leiti analoogselt eelnevaga: $\alpha_{394}\Phi_{394}(\lambda)+\beta_{394}$. Erinevus seisneb siin selles, et 2PS (2-5) ülemineku rotatsioonstruktuur kattub osaliselt 1NS (0-0) üleminekule vastava spektriga. (vt joonised 6.4, 6.5). Sellepärast kasutati α_{394} leidmiseks ainult katsepunkte $K_{394}(\lambda_i)$, mis ei sõltu 1NS (0-0) riba intensiivsusest. Seega kasutati ainult punkte, kus lainepikkused λ_i olid suuremad kui 391.8 nm. Siin võib tekkida küsimus kordajates β_{337} ja β_{394} . Nimelt kui foon on ühtlane, peaksid need kordajad olema võrdsed. Reaalselt oli alati $\beta_{337} \approx 100$ ja $\beta_{394} \approx 50$. See ongi põhjus, miks ei olnud otstarbekas kasutada eksperimentaalselt määratud fooni, mis ei sõltunud lainepikkusest. Võib arvata, et konstantide β erinevus tuleneb asjaolust, et

arvutatud spekter ei ole heas kooskõlas mõõdetud spektriga ning selleks, et ruutude summa oleks minimaalne tulevad β -d nii erinevad. Eksperimenteerimisel aga selgus, et foon ongi nendes piirkondades erinev, kuigi seletust selle põhjusele pole anda lihtne.

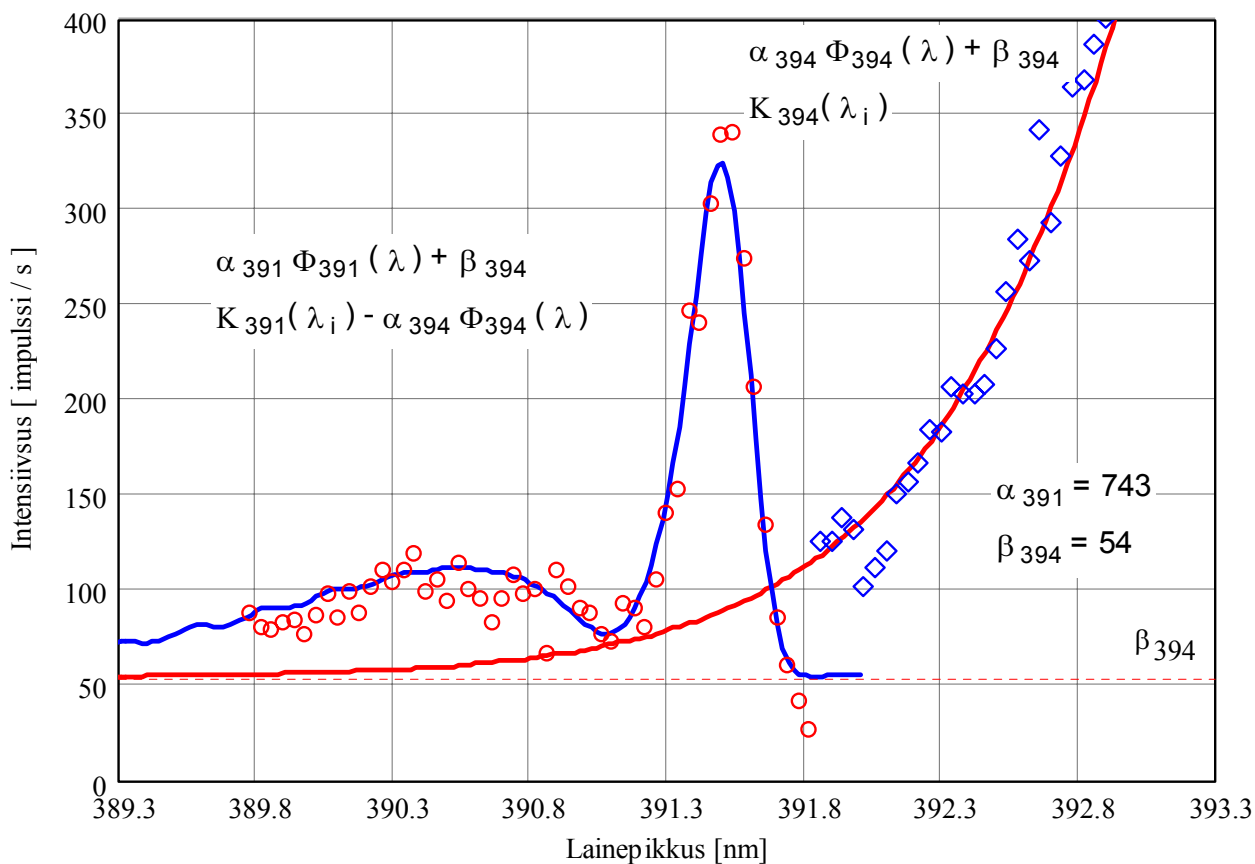


Joonis 6.4 2PS (2-5) üleminekule vastav spekter

6.3.3. $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+(0-0)$ ülemineku intensiivsuse leidmine

1NS (0-0) ülemineku intensiivsuse määramine on analoogne kahe eelmise juhuga. Probleemiks on asjaolu, et 2PS (2-5) ülemineku rotatsioonstruktuur kattub osaliselt 1NS (0-0) ribaga (Joonis 6.5). Selleks, et leida antud spektririba intensiivsus lahutati katsepunktidest $K_{391}(\lambda)$ maha 2PS (2-5) riba panus: $K_{391}(\lambda_i) = K_{391}(\lambda_i) - \alpha_{394}\Phi_{394}(\lambda)$. Edasi leiti analoogselt: $\alpha_{391}\Phi_{391}(\lambda) + \beta_{394}$. Erinevus seisneb ainult konstandi β määramises. Osutus otstarbekaks kasutada fooni kirjeldamiseks konstandi β_{394} , mitte leida eraldi konstant β_{391} . Põhjus on siin järgmine. Kuna antud spektraalpiirkonnad asuvad lähestikku (skaneerimine toimus ka praktiliselt samal ajal), siis võib arvata, et foon ei ole neis piirkondades erinev. Tõepoolest, kui leida konstant β_{391} , siis ongi ta väga sarnane konstandile β_{394} .

Problemaatiliseks muutub olukord siis, kui antud spektririba intensiivsus on väga väike nagu ta ka enamasti oli. Siis leitud konstandi β_{391} väärtused ei ole enam reaalsed ja ei lange ka kokku konstandiga β_{394} . Selleks, et andmetöötlusel kasutatud meetodid ei sõltuks spektririba intensiivsusest kasutati 1NS (0-0) ülemineku intensiivsuse leidmisel foonina alati konstanti β_{394} . 1NS (0-0) ülemineku intensiivsuse leidmist kirjeldab joonis 6.5.



Joonis 6.5 1NS (0-0) üleminekule vastav spekter

6.4. Intensiivsuste suhete leidmine

Spektriribade intensiivsuste suhted R leiti kasutades järgmisi valemeid:

$$R_{391/394} = \frac{\alpha_{391}}{\alpha_{394}} \quad (6.5)$$

$$R_{394/337} = \frac{\alpha_{394} \cdot I}{\alpha_{337}} \quad (6.6)$$

Siin $I=1.84$ on katseseadme spektraalse tundlikkuse erinevus piirkondades 394 nm ja 337 nm. Katseseadme spektraalse tundlikkuse erinevus piirkondades 391 nm ja 394 nm ja spektririba sees oli väga väike ning seda andmete töötlemisel arvesse ei võetud. Suhte $R_{391/337}$ saab leida valemite (6.5) ja (6.6): $R_{391/337} = R_{391/394} \cdot R_{394/337}$

6.5. Elektrivälja tugevuse leidmine

Elektrivälja tugevus E leiti valemist (5.16). Edaspidi kasutan elektrivälja tugevuse E asemel taandatud elektrivälja tugevust. Taandatud elektrivälja E/N avaldub:

$$E / N = \frac{U}{d \cdot N} \quad (6.7)$$

Siin N on molekulide arv ruumalaühikus.

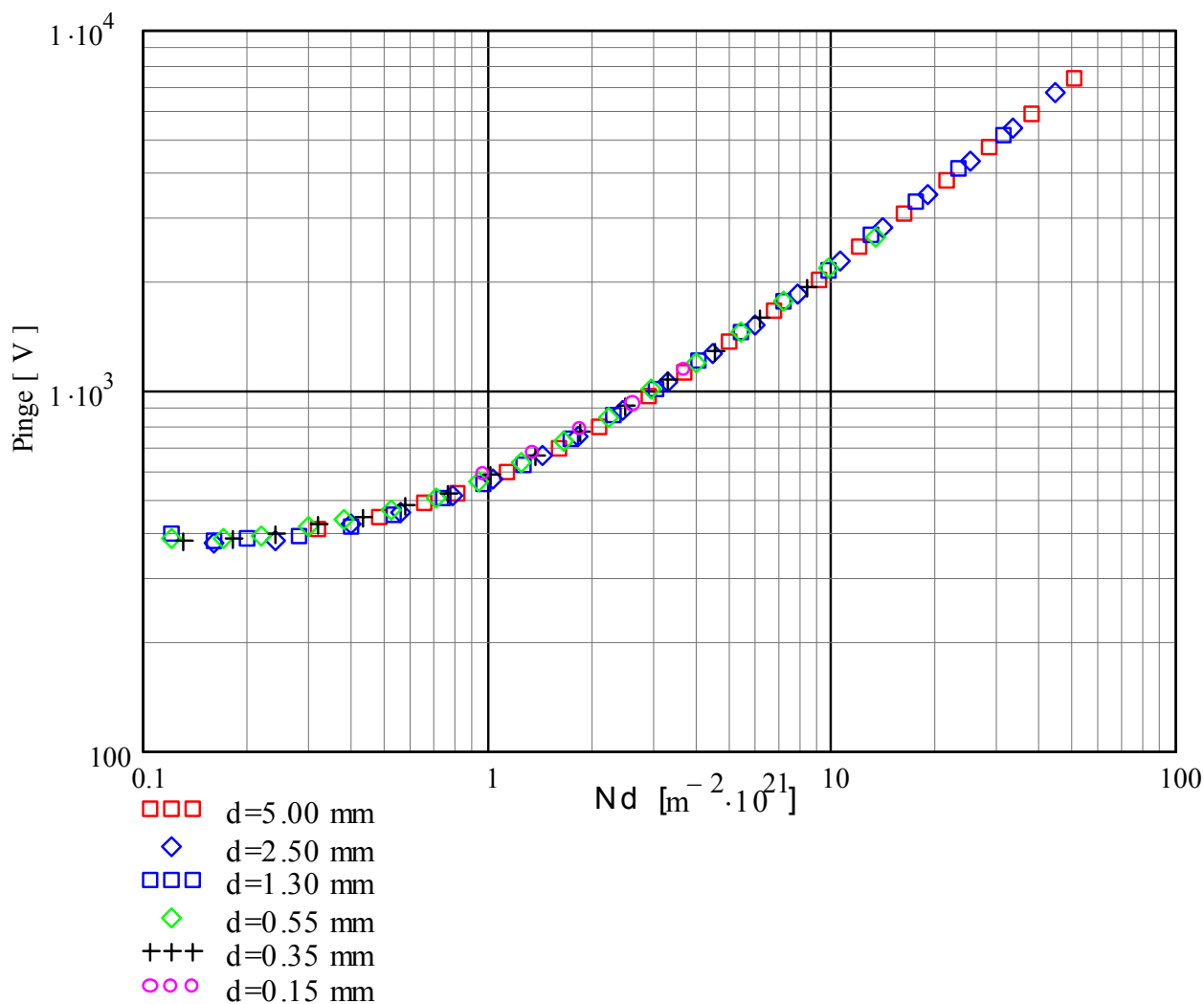
6.6. Määramatuse hindamine

Intensiivsuste suhte R suhtelise vea ΔR leidmisel sai arvestatud kahte tegurit: kordajate α ja β määramise täpsust ning suuruse I määramise täpsust. α viga oli enamasti vahemikus 2% - 20% ning β viga oli vahemikus 1%-50%, vastavalt spektririba intensiivsusele. Süsteemi spektraalse tundlikkuse erinevuse I määramise viga oli 10%. Kuna $R_{391/394}$ määramisel pole süsteemi spektraalse tundlikkuse erinevust vaja arvestada, siis suhte $R_{391/394}$ õnnestus määrata täpsemalt, kuigi nende spektriribade intensiivsus oli väiksem. Siin on veel üks eelis. Nimelt kuna need spektriribad asuvad kõrvuti, siis on ka fooni määramisel tekkiv viga väiksem, st kui spektriribade intensiivsused on enamvähem võrdsed, siis fooni valesi määramine ei muuda palju intensiivsuste suhet.

7. Tulemused

7.1. Mõõtmiste piirkond

Mõõtmised sooritati rõhkude piirkonnas 2 torri - 740 torri. Kõrgemaid rõhke ei saanud kasutada, kuna katsekambris sai välisrõhu suhtes ainult rõhku vähendada. Madalaim rõhk sõltub elektrodide vahekaugusest. Madalatel rõhkudel hakkas lahendus kanalisse tõmbuma ja lahendusvool muutus ebastabiilseks. Üldiselt üritati minna rõhuga nii madalale, kuni veel midagi mõõta sai. Rõhku muudeti sammuga -25% eelnevast väärtusest. Kokku tehti mõõtmisi kuni kahekümnel erineval rõhul, sõltuvalt elektrodide vahekaugusest. Joonisel 7.1 on toodud mõningatele elektrodide vahekaugustele vastavad katseseeriad.



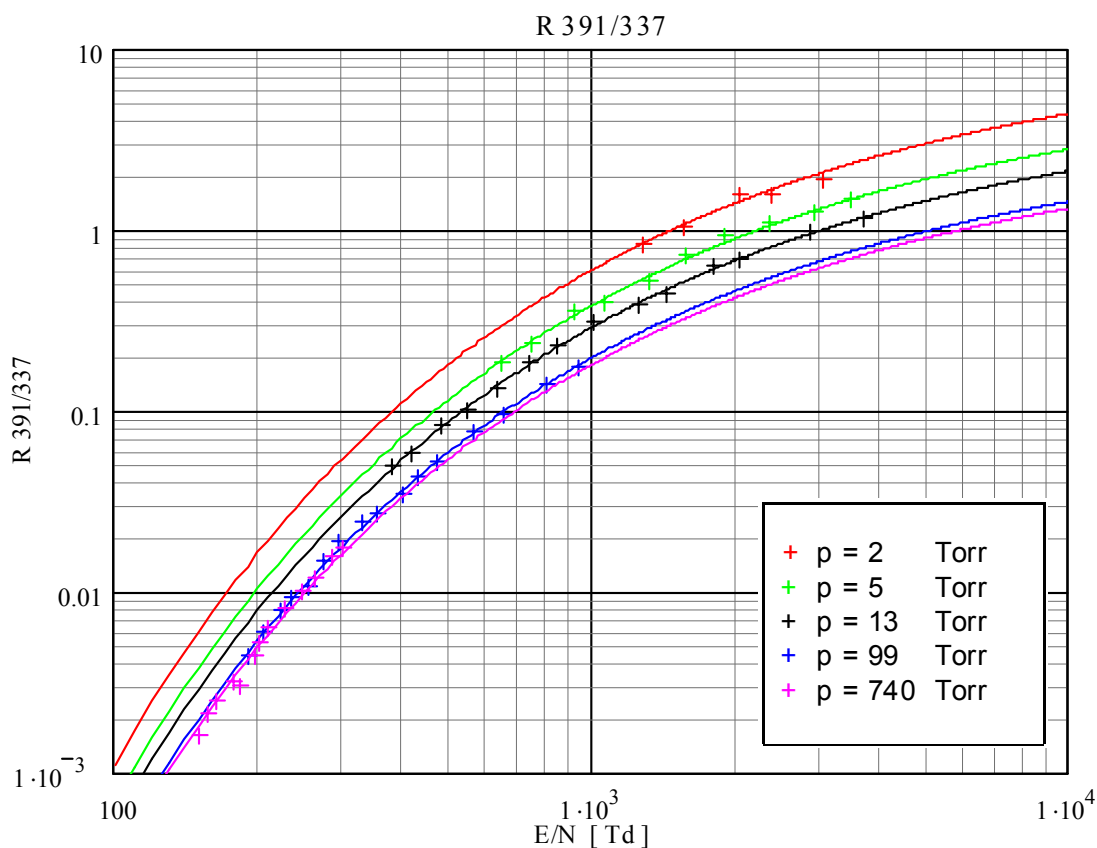
Joonis 7.1 Mõõtmiste piirkond

Elektroodide vahekaugust muudeti vahemikus 5 mm kuni 0.15 mm, sammuga 20%. Mõõtmisi tehti 17. erineval vahekaugusel. Kokku mõõdeti 280 katsepunkti. Suuremaid vahekauguseid polnud otstarbekas kasutada kuna suurte vahekauguste korral pole enam hästi täidetud välja homogeensuse tingimus. Kui elektroodide vahekaugus on väga väike, hakkavad oma osa mängima elektroodide paralleelsus ja pinna ebatasasused, mis moonutavad elektrivälja. Seega elektroodide vahekaugust d vähendades saabub hetk, millal mingis piirkonnas väli on võrdne läbilöögile vastava väljatugevusega (valem 2.8) ning toimub läbilöök. Kuna väikese d korral on mahtuvus suur, siis läbilöögil vabanev energia enamasti hävitab katoodi.

7.2. Mõõtmistulemused

7.2.1. $R_{391/337}(E/N, N)$

Tulemused on toodud joonisel 7.2. Selguse mõttes on toodud ainult viiel rõhul tehtud mõõtmiste tulemused. Joonisel on toodud ka katsepunktidele vastavad lähendusfunktsioonid.

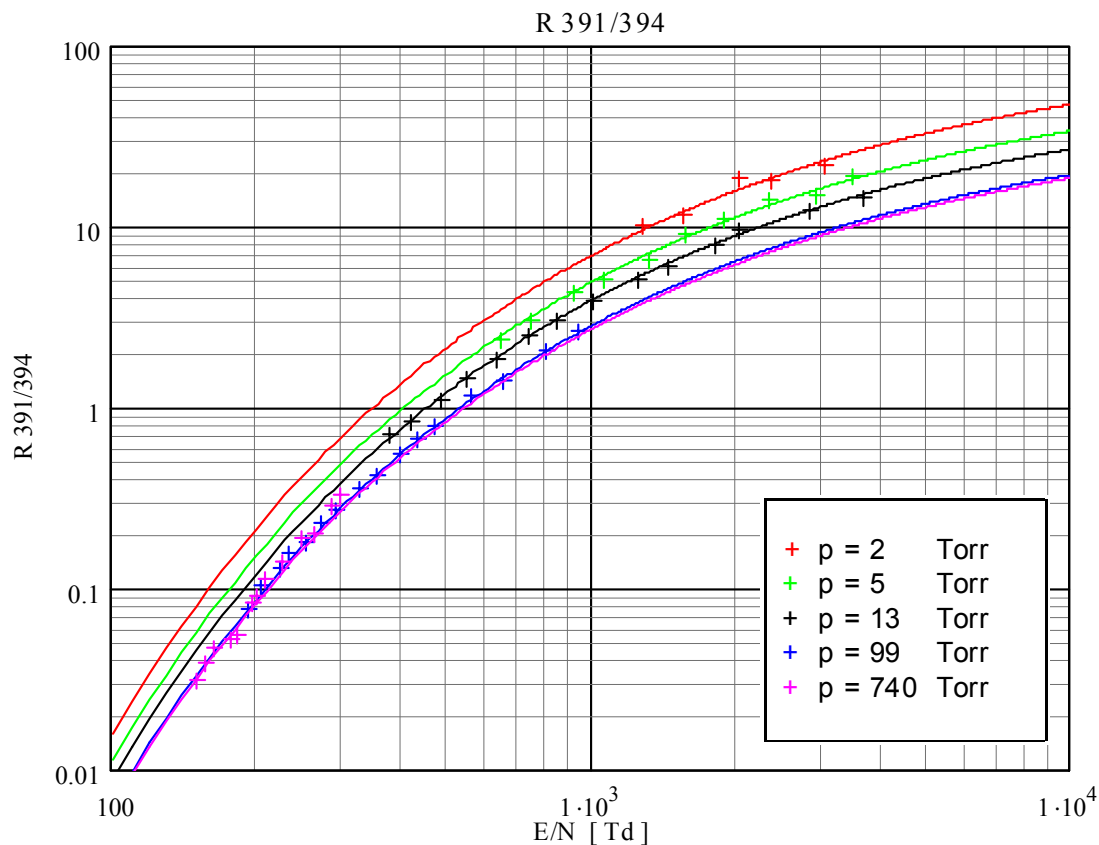


Joonis 7.2 $R_{391/337}(E/N, N)$

Lähendusfunktsiooni kuju põhjendus on toodud käesoleva peatüki lõpus. Jooniselt on näha, et madalamatele rõhkudele vastab enamasti suurem taandatud väljatugevus. Seda asjaolu seletab valem (6.7). On näha, et kõrgetel rõhkudel suur rõhu muutus peaaegu ei kajastu katsepunktide asukohas. Samas, mida madalam on rõhk, seda tugevam on rõhust sõltuvus. Erinevatel rõhkudel tehtud katseseeriad tunduvad olevat paralleelsed.

7.2.2. $R_{391/394}(E/N, N)$

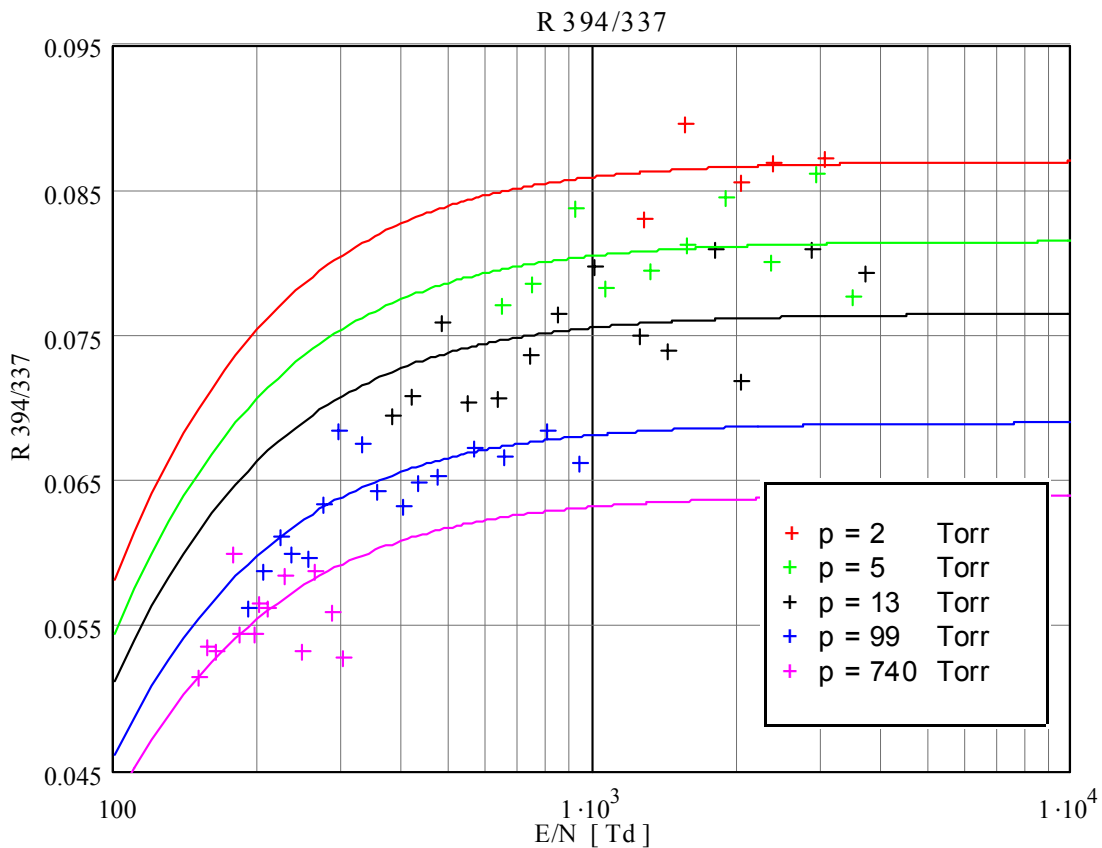
Antud sõltuvus on toodud joonisel 7.3. Joonis on täiesti analoogne joonisega 7.2, seega eelmises lõigus toodud arutelu kehtib ka siin. Siin toodud lähendusfunktsiooni kuju on samuti toodud peatüki lõpus.



Joonis 7.3 $R_{391/394}(E/N, N)$

7.2.3. $R_{394/337}(E/N, N)$

Katsetulemused on toodud joonisel 7.4. Antud spektriribade intensiivsuste suhete sõltuvus taandatud väljatugevusest on kahest eelmisest juhust oluliselt erinev. Iga katseseeria juurde on toodud ka vastav lähendusfunktsioon, mille leidmist kirjeldan edaspidi. Kui eelpool toodud spektriribade intensiivsused muutuvad suurusjärgult tuhat korda, siis antud juhul on muutus väga väike- suurte väljatugevuste korral on suhe peaaegu muutumatu. Rõhust sõltuvus on selgelt näha ja see on analoogne kahe eelneva juhuga.



Joonis 7.4 $R_{394/337}(E/N, N)$

7.3. Suhte R rõhust sõltuvuse põhjused

Rõhust sõltuvus on põhjustatud kustutuskoeffitsientide erinevusest erinevate ergastatud olekute jaoks. Seega rõhu muutudes erinevate üleminekute intensiivsused muutuvad erinevalt ning me saame rõhust sõltuvuse.

Kui teha eeldus, et ainsad protsessid, mis põhjustavad ergastatud oleku i depopulatsiooni, on olekute kustutamine pörkel teiste molekulidega ja spontaanne kiirgus, siis molekulide osa, mis kiirgab G_i avaldub gaasi tiheduse N kaudu järgmiselt:

$$G_i(N) = \frac{1}{1 + \tau_0 N (n_{N_2} k_{qN_2}^i + n_{O_2} k_{qO_2}^i)} \quad (7.1)$$

Siin $n_{N_2} = 0.78$ ja $n_{N_2} = 0.21$ on lämmastiku ja hapniku osakaalud.

Tabelis 7.1 on toodud vajalikud koeffitsiendid erinevate ergastatud olekute jaoks.

Olekud	Eluiga τ_0 , 10^{-9} s	Kustutuskonstandid k_q , 10^{-10} cm ³ s ⁻¹	
		k_{qN_2} N ₂ molekuli jaoks	k_{qO_2} O ₂ molekuli jaoks
1 N ₂ (C ³ Π _u , ν=0)	42	0.13	3.0
2 N ₂ (C ³ Π _u , ν=2)	39	0.46	3.7
3 N ₂ ⁺ (B ² Σ _u ⁺ , ν=0)	62	2.1	5.1

Tabel 7.1. Lämmastiku molekuli ja iooni ergastatud olekute eluead ja kustutuskonstandid [15,16]

Mõõdetud intensiivsuste suhted R , saab taandada normaalrõhule p_0 kasutades valemit:

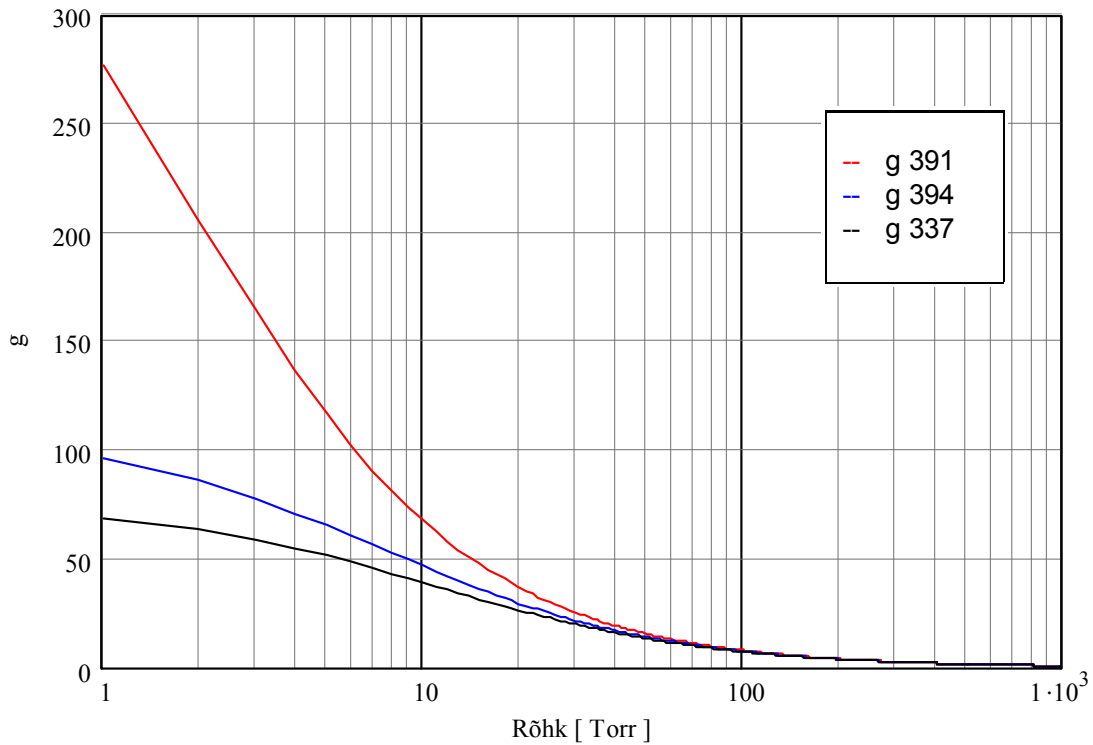
$$R_{i/j} \left(\frac{E}{N}, N_0 \right) = R_{i/j} \left(\frac{E}{N}, N \right) \frac{G_i(N_0)G_j(N)}{G_i(N)G_j(N_0)} \quad (7.2)$$

Siin i ja j märgivad erinevaid ergastatud olekuid ja N_0 on molekulide arv ruumalaühikus rõhul p_0 .

Tähistame:

$$g_{i/j}(N) = \frac{G_i(N_0)G_j(N)}{G_i(N)G_j(N_0)} \quad (7.3)$$

Joonisel 7.5 on toodud kordaja $g_{i/j}$ sõltuvus rõhust antud töös uuritavate üleminekute jaoks.



Joonis 7.5 Kordaja $g_{i/j}$ sõltuvus rõhust.

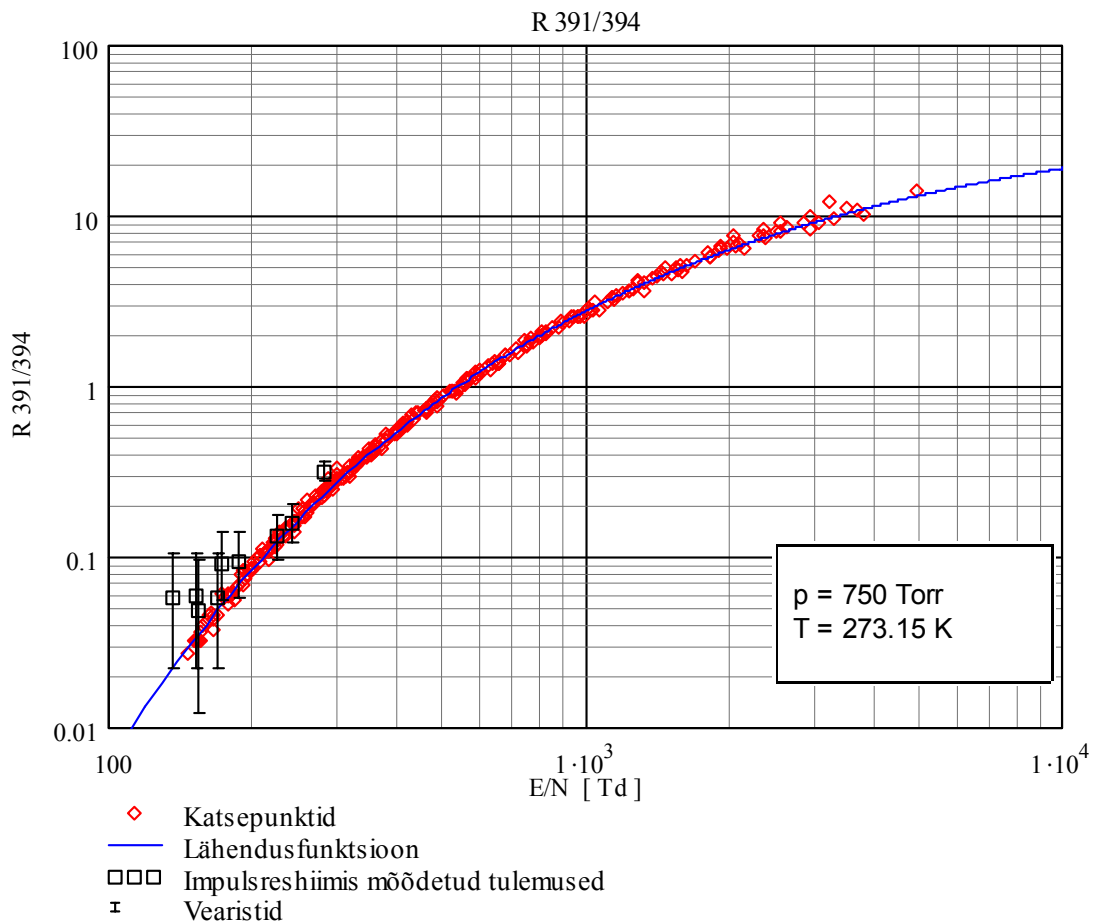
Jooniselt on näha, et kõrgematel rõhkudel langevad suhted g peaaegu kokku. See põhjendabki peatüki algul toodud tähelepaneku, et kõrgematel rõhkudel rõhu muutus ei kajastu suhtes R (vt joonised 7.1, 7.2, 7.3). Mida madalam on aga rõhk, seda tugevamaks muutub rõhust sõltuvus, nagu sai märgitud eespool.

Järgnevalt taandame kõik katsepunktid tingimustele $p=10^5$ Pa ja $T=0$ °C, kasutades valemit (7.2).

7.4. Spektriribade intensiivsuste suhted taandatud kujul

7.4.1. $R_{391/394}(E/N, N_0)$

Kasutades valemit (7.2) saab kõik katsepunktid taandada samadele tingimustele. Edaspidi toodud jooniste ja funktsioonide puhul on kõik punktid taandatud standardtingimustele N_0 : 0 °C, 100000 Pa \approx 750 Torr. Joonisel 7.6 on toodud $R_{391/394}(E/N)$ taandatuna standardtingimustele. Kokku mõõdeti 280 katsepunkti, mis on kõik kantud joonisele, ühtegi katsepunkti välja viskamata.



Joonis 7.6 $R_{391/394}(E/N, N_0)$

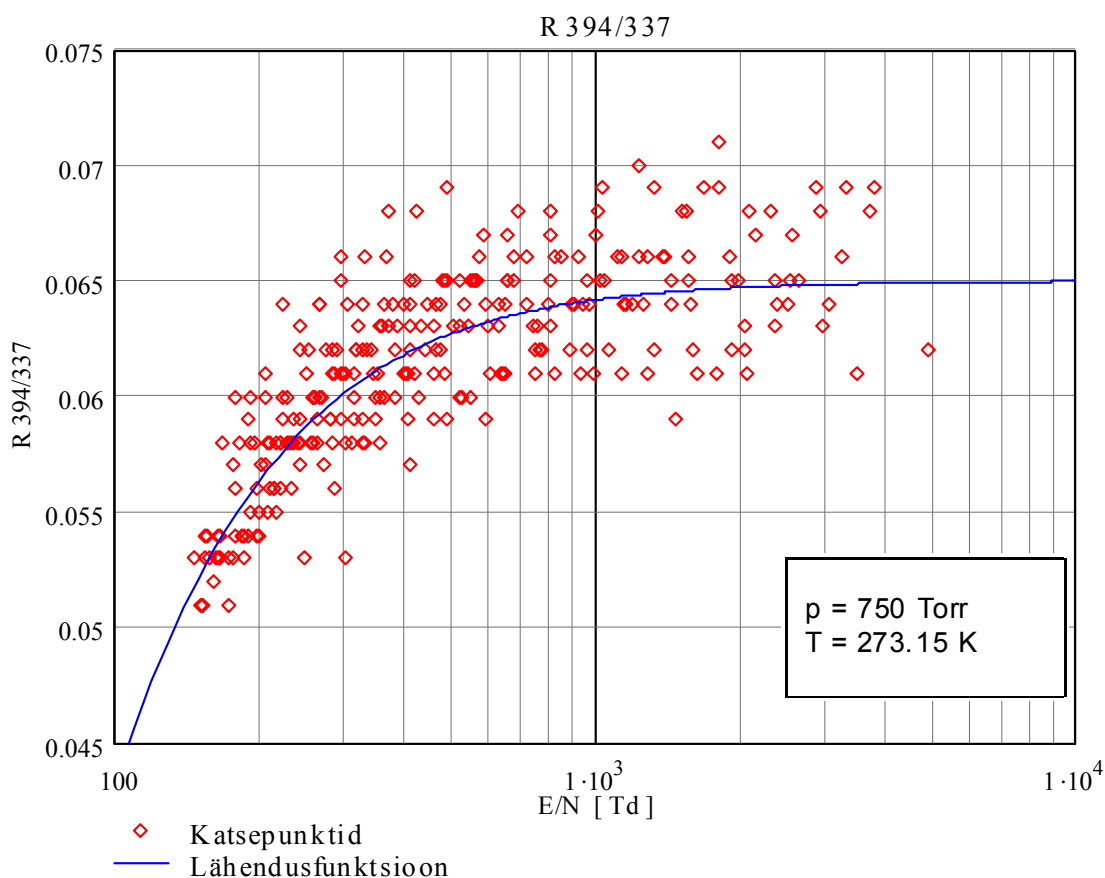
Joonisel toodud lähendusfunktsiooni kuju on järgmine:

$$R_{391/394}\left(\frac{E}{N}, N_0\right) = 46e^{\frac{-89}{\left(\frac{E}{N}\right)^{0.5}}} \quad (7.4)$$

Joonisele on kantud ka impulsisrežiimis mõõdetud tulemused [4]. On näha, et need langevad kokku pidevas režiimis mõõdetud tulemustega. Funktsiooni (7.4) kasutasin ka joonisel 7.3, kuid taandatuna vastavalt toodud rõhkudele. Lisas 1 on toodud funktsioon (7.4) ja mõõdetud katsepunktid telgedes, kus graafikuks on sirge. Oluline on siin asjaolu, et toodud spektriribad asetsevad kõrvuti ja seega ei muutu oluliselt mõõtesüsteemi spektraalne tundlikkus nendes piirkondades. See on oluline, kuna süsteemi spektraalse tundlikkuse määramine on suhteliselt keerukas ja aeganõudev. Samas on see ka potentsiaalne vea allikas. Kasutades väljatugevuse leidmiseks suhet $R_{391/394}$ seda probleemi ei teki.

7.4.2. $R_{394/337}(E/N, N_0)$

Standardtingimustele taandatud katsepunktid on toodud joonisel 7.7. Joonisele on kantud kõik mõõdetud katsepunktid.



Joonis 7.7 $R_{394/337}(E/N, N_0)$

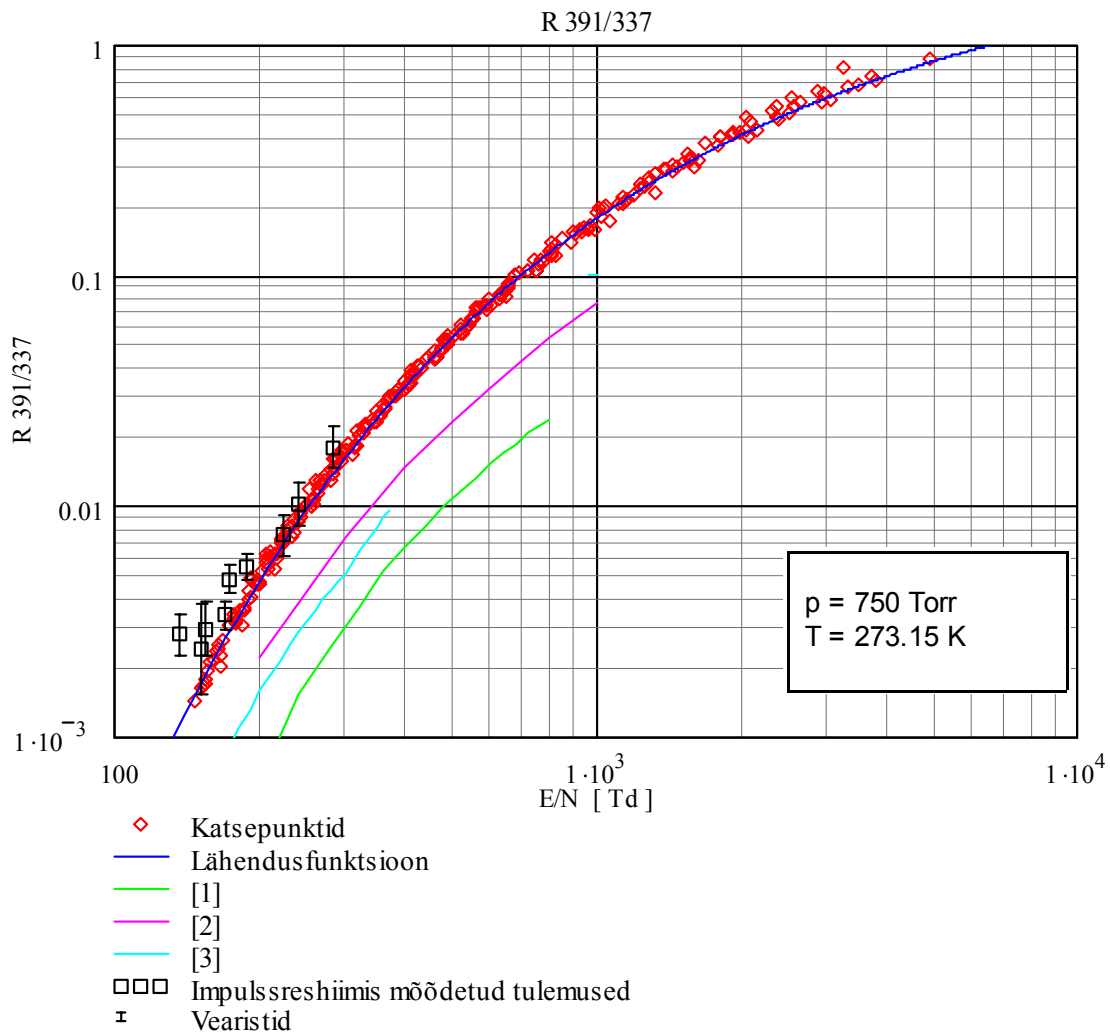
Kasutatud lähendusfunktsiooni kuju on järgmine:

$$R_{394/337}\left(\frac{E}{N}, N_0\right) = 0.065e^{\frac{-402}{\left(\frac{E}{N}\right)^{\frac{3}{2}}}} \quad (7.5)$$

Seda funktsiooni kasutasin ka joonisel 7.3, kuid taantatuna vastavalt toodud rõhkudele.

7.4.3. $R_{391/337}(E/N, N_0)$

Standardtingimustele taandatud katsepunktid on toodud joonisel 7.8. Joonisele on kantud kõik mõõdetud katsepunktid.



Joonis 7.8 $R_{391/337}(E/N, N_0)$

Lisaks on joonisele kantud impulsrežiimis mõõdetud tulemused [4] ja teiste autorite teoreetilised arvutused. Kasutatud lähendusfunktsiooni kuju on järgmine:

$$R_{391/337} \left(\frac{E}{N}, N_0 \right) = R_{391/394} \cdot R_{394/337} \quad (7.6)$$

Seda funktsiooni kasutasin ka joonisel 7.2, kuid taantatuna vastavalt esitatud rõhkudele. Jooniselt 7.8 on näha, et impulsrežiimis mõõdetud tulemused langevad kokku pidevas režiimis mõõdetud tulemustega, kuid ei lange kokku teiste autorite [1, 2, 3] teoreetiliste arvutustega.

7.5. Määramatuse hinnang

Määramatuse hindamist selgitasin eelmises peatükis. Määramatuse kohta lisan siin mõned üldised märkused. Eelpool toodud joonistele lisan igale katsepunktile ka määramatuse: nii intensiivsuste suhte R kui ka taandatud väljatugevuse E/N jaoks. Intensiivsuste suhte määramatused olid vahemikus 5% - 100%, olenevalt spektriribade intensiivsusest. Väljatugevuse määramatus kõikus vahemikus 2% - 20%. Määramatuse riste ei kandnud ma eelnevatele joonistele, mitte ühegi katsepunkti jaoks, järgmistel põhjustel. Kuna määramatus on erinevate katsepunktide jaoks väga erinev, siis selleks, et määramatuse ristid oleks selgelt näha, oleksin pidanud graafikutele kandma määramatuse ristid ainult nende katsepunktide jaoks, kus määramatus on suur. See pole aga õige, sest vastasel korral oleks graafikute vaatamisel jäänud mulje, et määramatus ongi alati nii suur. Eelnev ongi põhjuseks, miks graafikutel pole esitatud vastavaid hinnanguid, kuigi leidsin need, väga hoolikalt, iga katsepunkti jaoks. Siinkohal tuleb märkida, et toodud lähendusfunktsioonid läbivad kõiki mõõdetud katsepunkte määramatuse piires. Seega eelnevatel joonistel punktid, mis on toodud lähendusfunktsioonist kaugemal, omavad ka suuremat määramatust, nii, et lähendusfunktsiooni väärtus mahub määramatuse piiridesse. Seega võib kokkuvõtteks öelda, et toodud funktsioonid kirjeldavad õigesti *kõiki* minu poolt mõõdetud punkte, ehk mul ei õnnestunud mõõta *ühtegi* katsepunkti, mis seaks kahtluse alla eelpool toodud empiiriliste funktsioonide kuju.

Lõpetuseks selgitan, kuidas mõjutab rõhust sõltuvuse taandamine katsepunktide määramatust. Eelnevast võib jääda ka mulje, et toodud funktsioonide kuju sõltub oluliselt kasutatud olekute eluigadest, kustutuskoeffitsientidest (Tabel 7.1) ning seega funktsioonidest $g(N)$. See pole aga

päriselt nii. Vaadates jooniseid (7.2, 7.3, 7.4) näeme, et erinevatel rõhkudel mõõdetud katseseeriad on üksteisega paralleelsed, ja rõhust sõltuvuse välja taandamisel, nihutatakse need seeriad üksteisega kohakuti. Kui funktsioonid $g(N)$ oleksid väga valed, siis see kajastuks pigem katsepunktide suuremas hajumises mitte niivõrd üldises asukohas. Seega toodud empiirilised funktsioonid omavad omaette väärtust, sõltumata oluliselt funktsioonidest $g(N)$.

Siiski tuleb märkida, et suuremate väljatugevuste piirkonnas on enamasti ka madalamatel rõhkudel mõõdetud punktid. See teeb võimalikuks väikese sõltuvuse funktsioonidest $g(N)$.

Määramatuse hinnangu puhul lugesin ma funktsioonid $g(N)$ absoluutselt täpselt. Kuna nii saadud tulemus oli täiesti rahuldav, siis see ka nii jäi. On aga selge, et tabelis 7.1 toodud konstandid ja tehtud eeldused pole absoluutselt täpsed.

8. Lahtised probleemid

Antud töös jäävad lahtiseks järgmised küsimused:

- Millised on leitud sõltuvused juhul kui gaasisegu komponentide kontsentratsioon on erinev õhust. Võib-olla saab ka need sõltuvused seletada kustutuskoefitsientide erinevusega, võib-olla mitte.
- Kas leitud sõltuvused kehtivad kogu piirkonnas, kui pideva ergastuse asemel kasutada impulsstrežiimi.
- Oluliselt erinev on katsest mõõdetud ja teoreetiliselt leitud spektrite intensiivuste suhe. Põhjalikum teoreetiline lähenemine on ilmselt vajalik. Selleks on vaja teada tegelikku elektronide jaotusfunktsiooni.
- Kas muudes gaasisegudes, kus elektronide jaotusfunktsioon on teistsugune ja lämmastikku kasutatakse ainult indikaatorgaasina, on ka rakendatavad mõõdetud sõltuvused

9. Resüme

Antud töö eesmärgiks oli lämmastiku molekulaarse iooni $N_2^+ B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ (esimese negatiivse süsteemi 1NS) (0-0) ülemineku (391.4 nm), lämmastiku molekuli $N_2 C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (teise positiivse süsteemi 2PS) (0-0) ülemineku (337.1 nm) ja (2-5) ülemineku (394.8 nm) intensiivsuste suhete R mõõtmine erinevatel taandatud elektriväljatugevustel E/N ja erinevatel rõhkudel õhus. Teades eelpool nimetatud sõltuvusi, on võimalik määrata elektrivälja tugevus erinevatel rõhkudel gaaslahendusplasmas N_2^+ ja N_2 kiirgusspektrite alusel. Neid sõltuvusi saab kasutada teoreetiliste arvutuste õigsuse kontrolliks ning võrrelda impulssrežiimis mõõdetud tulemustega [9].

Olulisemad tulemused on järgmised:

- Lämmastiku spektri kiirgusribade intensiivsuste suhe sõltuvalt väljatugevusest laias taandatud väljatugevuste vahemikus mõõdeti teadaolevalt esmakordselt.
- Kuna eksperimendi ülesehitus tagab gaasi molekulide ergastamise kontrollitud tingimustes ruumlaengu poolt moonutamata homogeenses väljas, siis ei teki probleeme saadud tulemuste interpreteerimisega
- Kõikide suhete kirjeldamiseks leiti empiirilised lähendusfunktsioonid.
- Määramatuse piires langevad kõik katsepunktid kokku toodud empiiriliste funktsioonidega.
- Intensiivsuste suhte rõhust sõltuvus on seletatav ergastatud seisundite erineva pörkekustutamise. Võttes arvesse neid erinevusi ja taandades tulemused standardtingimustele, saab vastavate üleminekute kiirgusintensiivsuse suhet kirjeldada üheainukese valemiga.
- Tulemuste võrdlus näitab, et impulssrežiimis saadud tulemused langevad kokku pidevas režiimis mõõdetud tulemustega.
- Tulemused ei lange kokku teiste autorite teoreetiliste arvutustega.

Summary

The estimation of electric field strength in gas discharges by the radiation spectrum of nitrogen

The objective of this work was the determination of the ratio of emission intensities of the nitrogen ion N_2^+ $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ (first negative system FNS) 0-0 transition (391.4 nm) and molecular nitrogen N_2 $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (second positive system SPS) 0-0 (337.1 nm) and 2-5 (394.8 nm) transitions relative to reduced electric field strength E/N at different pressures in air. Knowledge of these relations makes possible to determine electric field strength only upon the emission spectra of nitrogen ion N_2^+ and molecular nitrogen N_2 . These relations can be used for estimation of the reliability of theoretical calculations and compared to results where laser pulses were used to liberate initial electrons [9].

Main results are:

- The ratio of intensities of above mentioned transitions of nitrogen as a function of the applied electric field strength was measured for air in the pressure range from 2 to 760 Torr.
- Empirical formulae for these relations were deduced
- These formulae can be used for E/N estimation in low-temperature plasma studies in air if the excitation of molecules from the ground state by electron impact is the dominant process.
- Excitation mechanism of examined states of nitrogen in air is the same for pulsed and steady state conditions.
- Within the limits of uncertainty all measured experimental points coincide with empirical formulae.
- Results do not coincide with theoretical calculations made by other authors.
- Dependence of $R(E/N)$ on pressure was explained and relation for pressure dependence was deduced.

Kasutatud kirjandus

1. **Yong-Ho Kim, Sang Hee Hong, Min Suk Cha, Young-Hoon Song, Seock Joon Kim** Measurements of Electron Energy by Emission Spectroscopy in Pulsed Corona and Dielectric Barrier Discharges. *Proceedings 3 rd ISNPT Cheju*, Korea, 2001, **37**
2. **Creyghton, Y. L. M.** Pulsed Positive Corona Discharges. *PhD Thesis*, Eindhoven University of Technology, 1994
3. **Dyakov, A. F., Bobrov, Yu. K., Bobrova, L. N. and Yourguelenas Yu. V.** Streamer discharge plasma parameters determination in air on a base of a measurement of radiation of the molecular bands of nitrogen. *Physics and Technology of Electric Power Transmission*, Moscow, MPEI, 1998, 219
4. **Paris, P., Aints, M., Laan, M., and Valk, F.** Measurement of intensity ratio of nitrogen bands as a function of field strength. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2004, **37**, no 8, 1179-1184
5. **Raether, G.** *Electron avalanches and breakdown in gases*. London, Butterworths, 1964, 3-110
6. **Ховатсон, А. М.** *Введение в теорию газового разряда*. Москва, Атомиздат, 1980, 6-64
7. **Svanberg, S.** *Atomic and molecular spectroscopy*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1992, 29-56
8. **Мальцев, А. А.** *Молекулярная спектроскопия*. Издательство Московского университета 1980, 7-86
9. **Герцберг, Г.** *Спектры и строение двухатомных молекул.*, Москва, Наука, 1949, 86-226
10. **Kozlov, K. V., Wagner, H-E., Brandenburg, R., Michael, P.** Spatio-temporally resolved spectroscopic diagnostics of the barrier discharge in air at atmospheric pressure. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2001, **34**, 3164-3176
11. **Naghizadeh-Kashani, Y., Cressault, Y., Gleizes, A.** Net emission coefficient of air thermal plasmas. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2002, **35**, 2925–2934
12. **Matveev, A. A., Silakov V. P.** Method of calculation of specific radiant emitting of the bands of 1^- and 2^+ systems of nitrogen in the non-equilibrium nitrogen-oxygen plasma. *Physics and Technology of Electric Power Transmission*. Moscow: MPEI
13. **Hartmann, G., Johnson, P. C.** Measurements of relative transition probabilities and the variation of the electronic transition moment for $N_2 C^3\Pi_u$ – second positive system. *J. Phys. B. Atom Molec Phys*, 1978, **11**, 9

14. **Badaloni, S. Gallimberti I.** Basic data of air discharges. *Universita di Padova Report*, 1972, **05**
15. **Panchesnyi, S. V., Starikovskaia, S. M., Starikovskii, A. Yu.** Measurements of rate constants of the N_2 and N_2^+ deactivation by N_2 , O_2 , H_2 , CO_2 and H_2O molecules in afterglow of nanosecond discharge. *Chem. Phys. Letters*, **294**, 1998, 523
16. **Panchesnyi, S. V., Starikovskaia, S. M., Starikovskii, A. Yu.** Collisional deactivation of the N_2 ($C^3\Pi_u$, $v=0,1,2,3$) states by N_2 , O_2 , H_2 and H_2O molecules. *Chem. Phys.*, **262**, 2000, 349

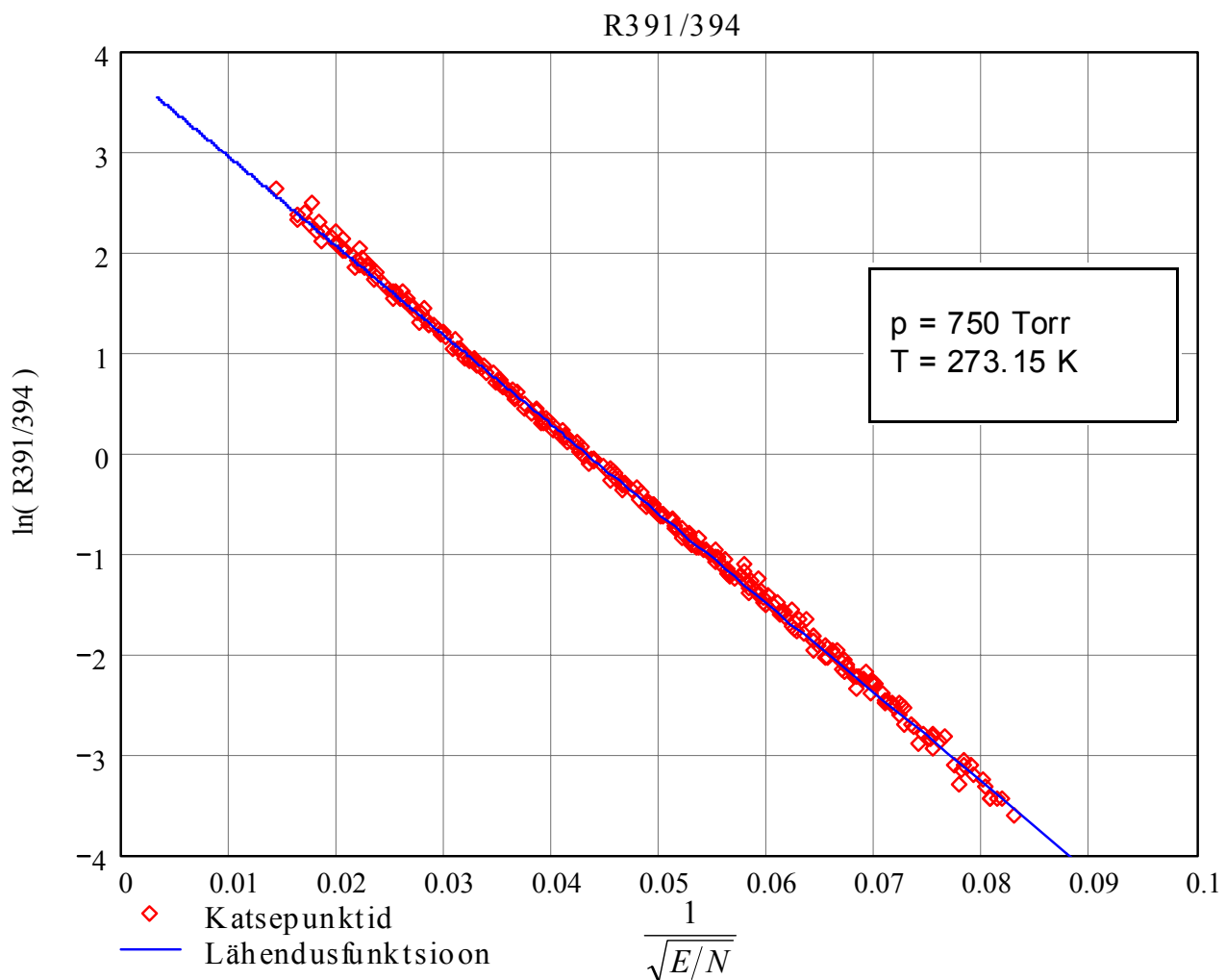
Lisad

Lisa 1

$R_{391/394}(E/N)$ taandatuna standardtingimustele ja lähendusfunktsioon

$$R_{391/394}\left(\frac{E}{N}, N_0\right) = 46e^{\frac{-89}{\left(\frac{E}{N}\right)^{0.5}}}$$

lineaarses teljestikus. On näha, et toodud funktsioon kirjeldab hästi mõõdetud katsepunkte. Graafikule on kantud kõik mõõdetud katsepunktid.

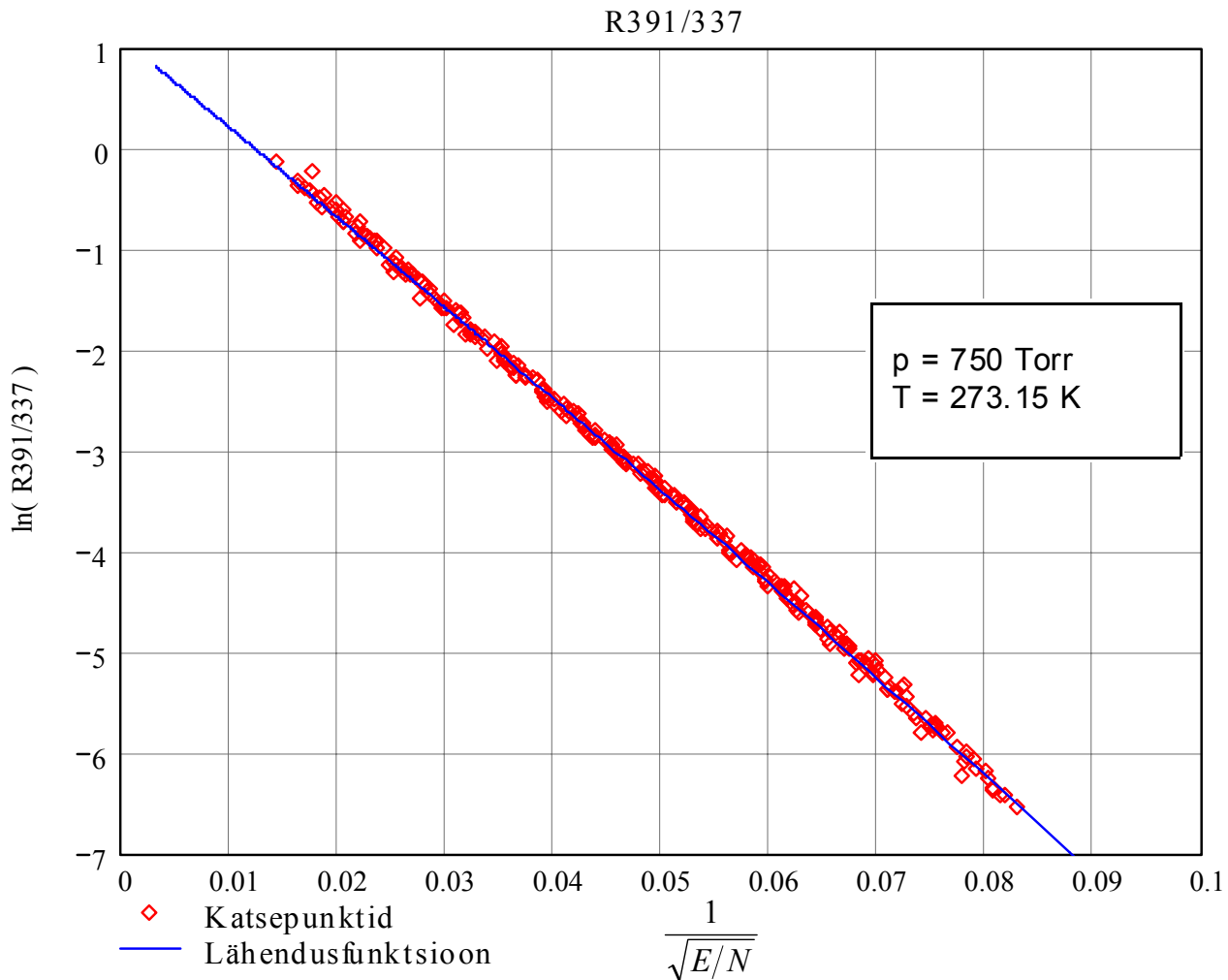


Lisa 2

$R_{391/337}(E/N)$ taandatuna standardtingimustele ja lähendusfunktsioon (Peatükk 7)

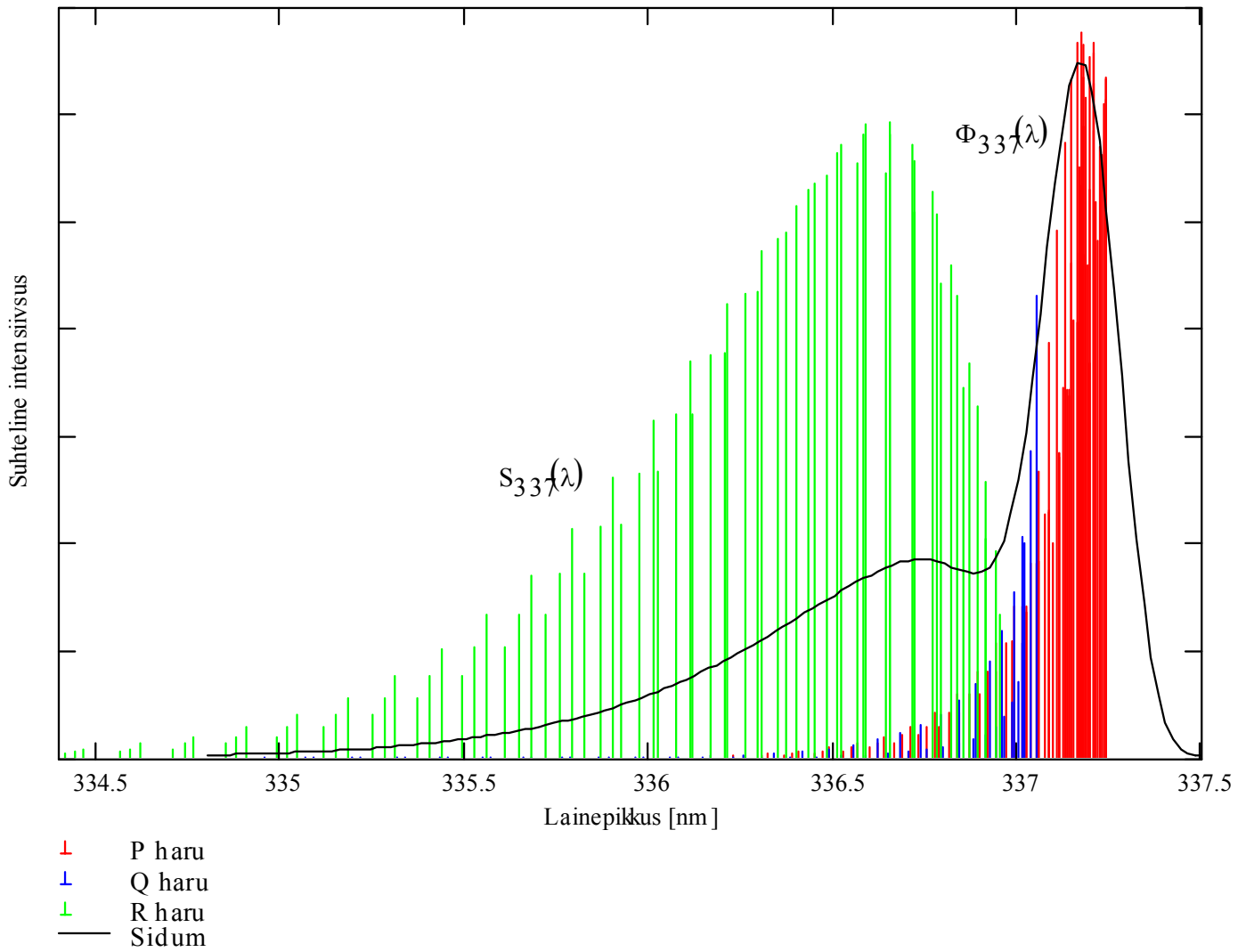
$$R_{391/337}\left(\frac{E}{N}, N_0\right) = R_{391/394}\left(\frac{E}{N}, N_0\right) \cdot R_{394/337}\left(\frac{E}{N}, N_0\right)$$

On näha, et toodud funktsioon kirjeldab hästi mõõdetud katsepunkte. Graafikule on kantud kõik mõõdetud katsepunktid. Toodud telgedes on suhe $R_{391/337}$ peaaegu lineaarne, ainult väiksemate väljatugevuste korral on funktsiooni langus kiirem, kui see oleks sirgel.



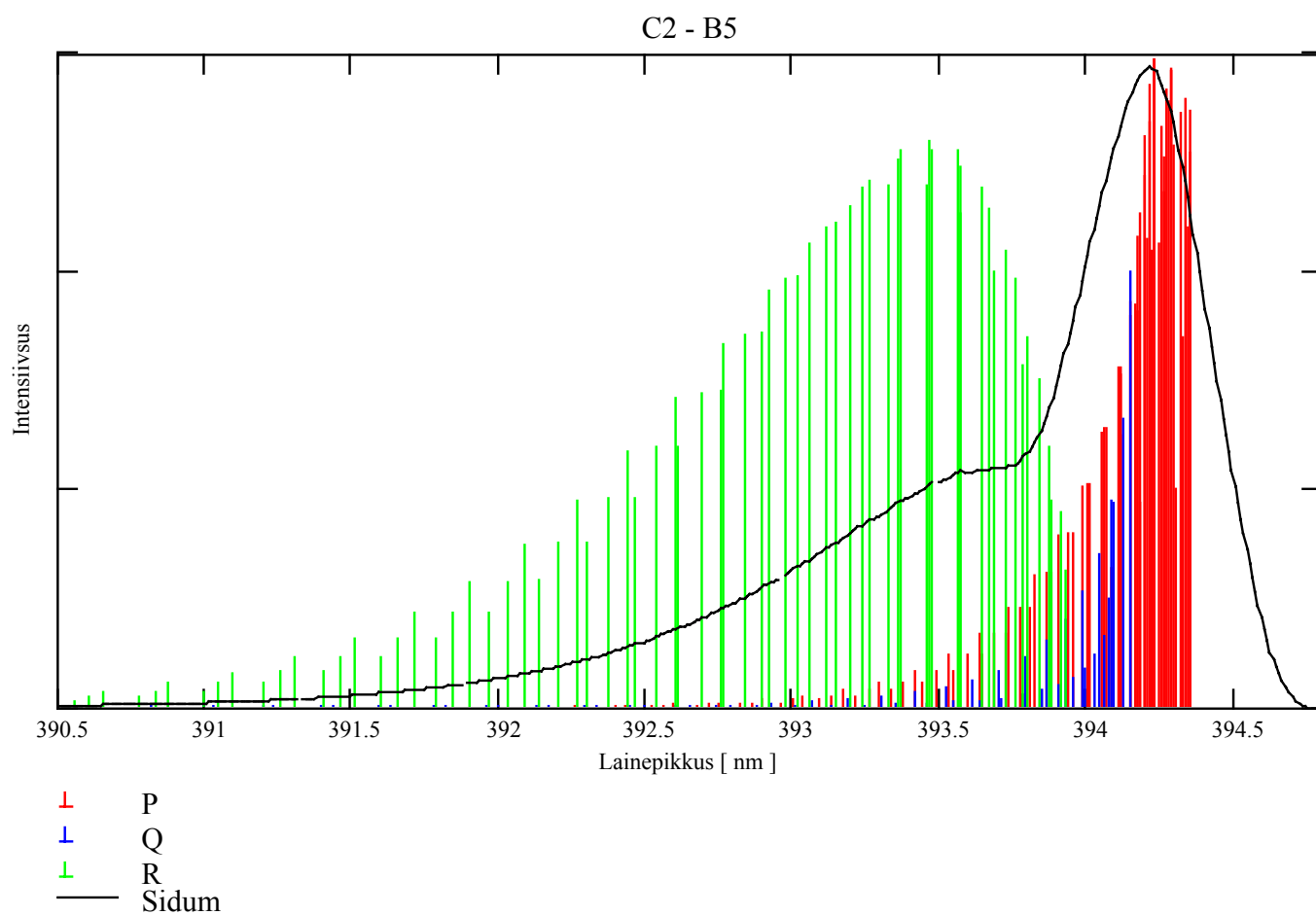
Lisa 3

$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (0-0) ülemineku rotatsioonstruktuuri mudel $S_{337}(\lambda)$ ja sidum $\Phi_{337}(\lambda)$.



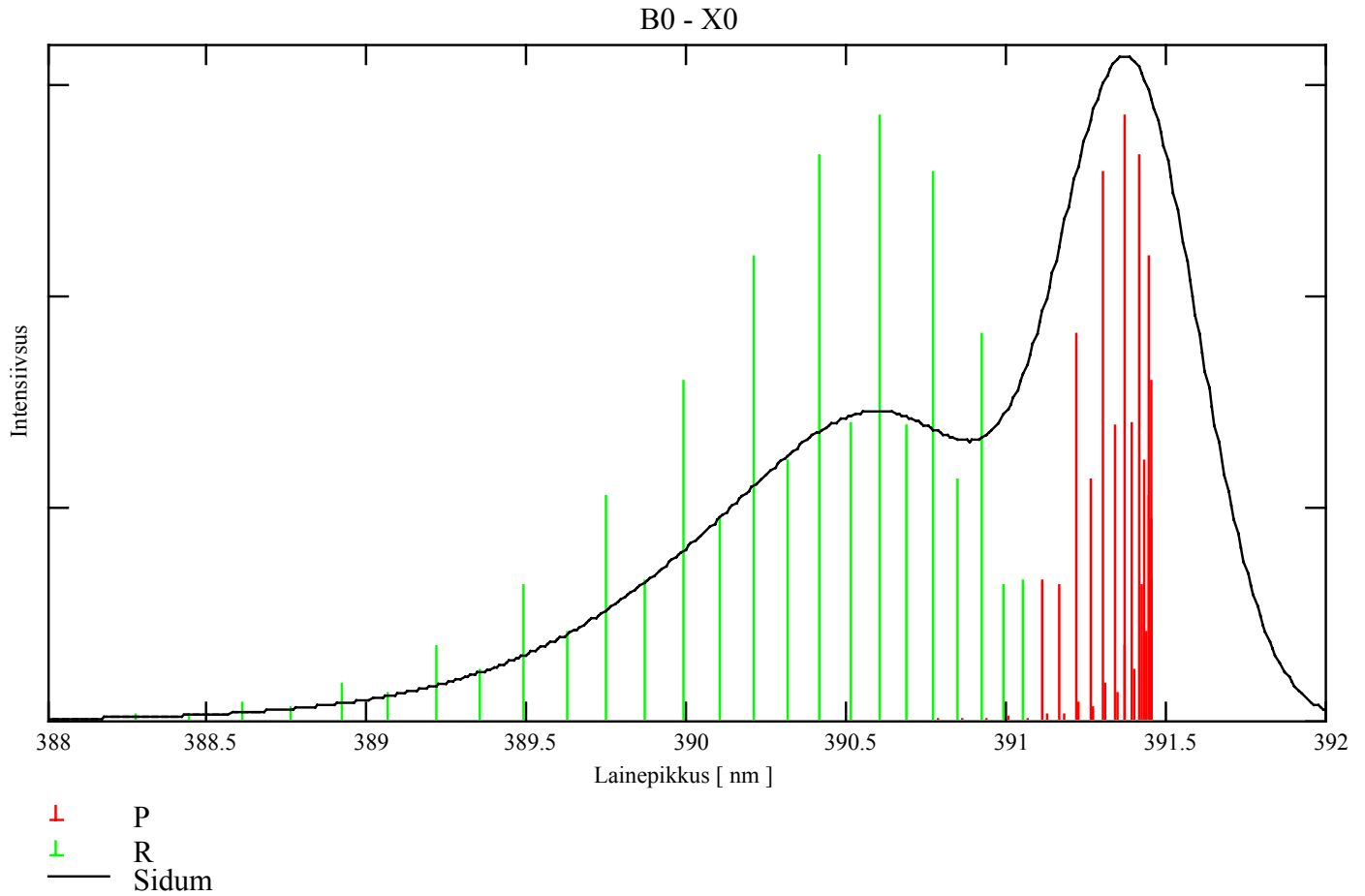
Lisa 4

$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (2-5) ülemineku rotatsioonstruktuuri $S_{394}(\lambda)$ ja sidum $\Phi_{394}(\lambda)$.



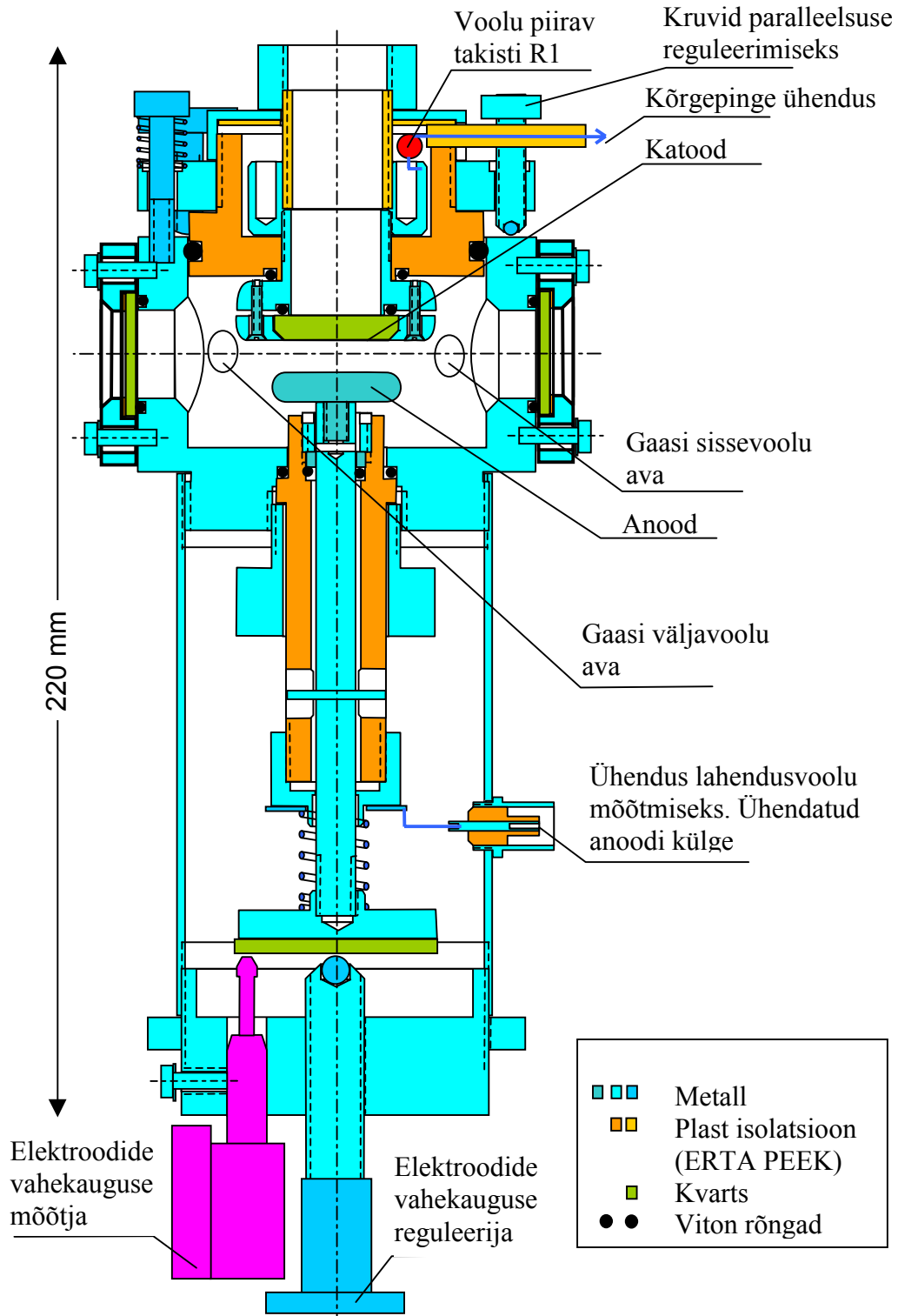
Lisa 5

$B^2\Sigma_g^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+(0-0)$ ülemineku rotatsioonstruktuuri mudel $S_{391}(\lambda)$ ja sidum $\Phi_{391}(\lambda)$.



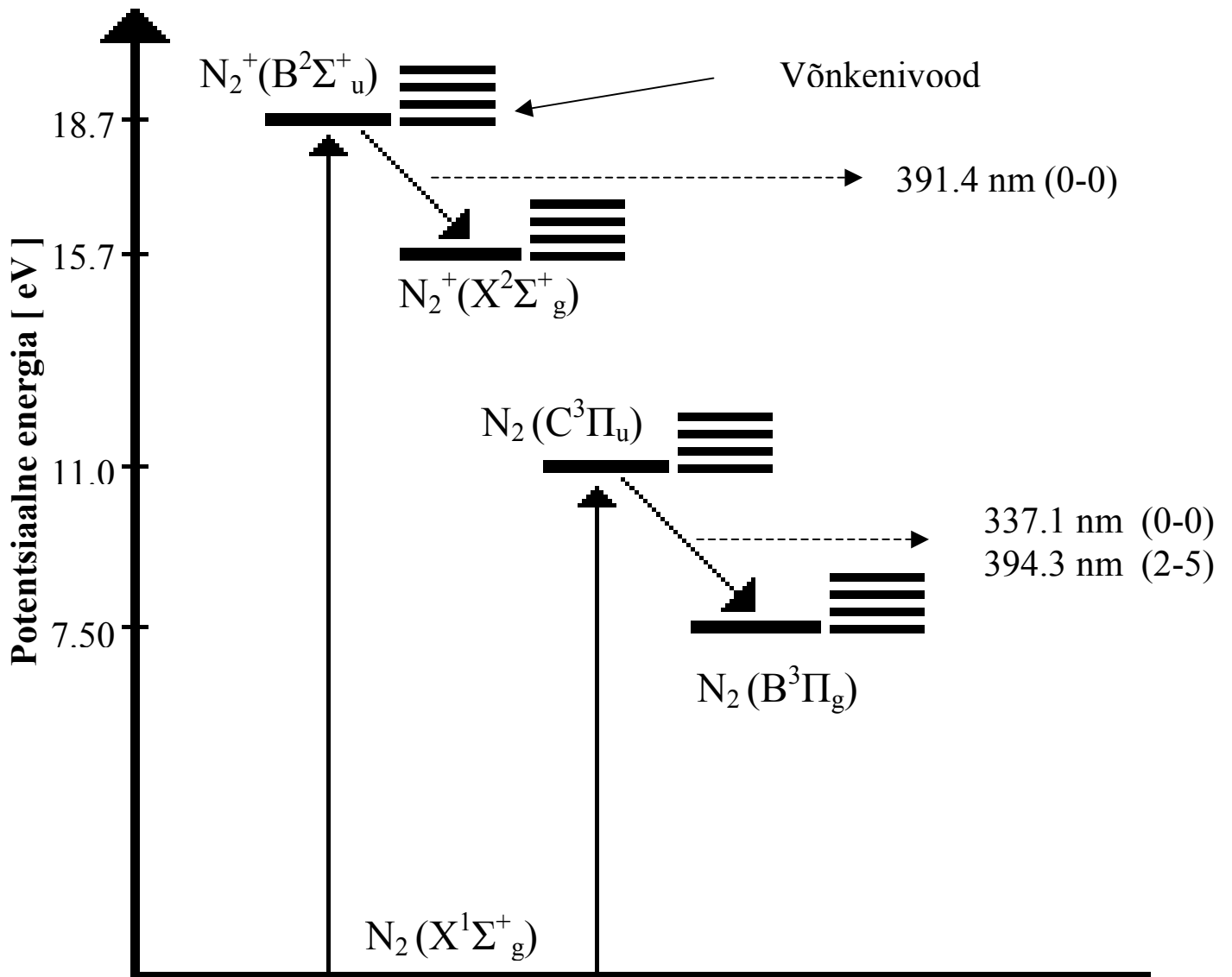
Lisa 6

Katsekambri joonis



Lisa 7

Lihtsustatud N_2 ja N_2^+ potentsiaalse energia diagramm



Measurement of intensity ratio of nitrogen bands as a function of field strength

P Paris, M Aints, M Laan and F Valk

Institute of Experimental Physics and Technology, University of Tartu, Tähe 4, 51010 Tartu, Estonia

Received 20 June 2003

Published 31 March 2004

Online at stacks.iop.org/JPhysD/37/1179

DOI: 10.1088/0022-3727/37/8/005

Abstract

The ratio of intensities of the first negative system and the second positive system of nitrogen as a function of the electric field strength was experimentally determined in atmospheric-pressure air. The non-self-sustained discharge was excited in a parallel-plane gap using the radiation of a pulsed laser. The field strength was varied in the range of 135–285 Td. The peculiarities of the measurement and data processing of signals of very low intensity are described. The results are compared with the theoretical predictions of other authors.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

The electrical field strength is the main characteristic of plasma, which determines the rate of many plasma-chemical reactions. At the same time the number of methods for the estimation of the local field strength at near-atmospheric pressures is limited. Spectroscopic methods seem to be the most promising. In principle, the method is applicable in all cases including the study of fast temporal changes in plasma.

For the field strength determination in air usually the radiation of a neutral nitrogen molecule N_2 (second positive system (SPS): $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$, 0–0 transition) and that of an ionized molecule N_2^+ (first negative system (FNS): $B^2\Sigma_g^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$, 0–0 transition) are compared [1–4]. Wavelengths of the SPS and FNS band heads are 337.1 nm and 391.4 nm, respectively. It is assumed that the upper states are populated by the electron impact from the ground state of the nitrogen molecule and the reasons for a fast decay of the population of these states are spontaneous emission and collisional quenching [5]. As the excitation energies of these bands differ considerably (11.03 and 18.7 eV), the ratio of intensities is sensitive to comparatively small changes in the mean electron energy, and it could be used for field strength determination. A more detailed discussion of the method can be found in [1, 2]. The spectroscopic method was used in the case of streamers in air [1, 2] and microchannels of barrier discharge [3].

Actually, the accuracy of the calculation of the ratio as a function of the field strength is limited by a number of circumstances. First, the data of various authors [6–13] about the excitation cross sections of the states and their quenching

factors diverge. Second, for the calculation of the excitation rate one must know the electron energy distribution function (EEDF). The Maxwellian and Druyvesteyn EEDF were used for calculations in [1] but neither Maxwellian nor Druyvesteyn EEDFs describe the air plasma satisfactorily [14]. The solution of the Boltzmann equation should give a better representation of the EEDF. Unfortunately, as was found in [3], the results of calculations of various authors differ remarkably.

Besides, we faced another difficulty in trying to use the results published in [2, 15]. In those publications the figures for the ratios of intensities as a function of the field strength give only a rough idea of the dependences and it is very hard to use them for practical purposes. Only in [4] did we find a formula for the dependence considered. This formula is based on numerical calculations presented in [16].

The dependence of the N_2^+/N_2 intensity ratio on the field strength is presented in figure 4: the results of different authors differ considerably. It is obvious that without experimental confirmation it is impossible to decide, which of these dependences is the most reliable.

According to our knowledge, no experimental verification of theoretical curves is done. The main difficulties connected with experimental determination of the ratio of intensities as a function of electric field strength in plasmas are the following. Under atmospheric pressure conditions it is hard to get spatially uniform low temperature gas discharge plasmas with known field strength for a wide range of electric field strengths. In the case of self-sustained discharges, the plasma tends to contract into channels with inconsistent distribution of the electric field

strength and particle density. The presence of space charges complicates the calculation of any parameter of the discharge.

The uniform field can be obtained in non-self-sustained discharges at low current densities [10], but the intensities of the optical signals to be recorded have extremely low values in such a case. The circumstances described are probably the main reason why the measurements are missing up to now.

In this paper, the intensity ratios of the rotational bands of the 0–0 vibrational transitions of FNS and SPS of nitrogen as a function of the field strength are experimentally recorded. The aim of the study is to find a relationship that could be used for field strength determination in air at atmospheric pressure.

2. Experimental

The idea of experimental determination of the N_2^+/N_2 intensity ratio was proposed in [17]: the non-self-sustained discharge is triggered in a homogeneous field by an external source of electrons. The current density is chosen low enough to ensure that the influence of space charges is negligible. In this case the field strength between the electrodes can be simply calculated as the ratio of the applied voltage to the distance between the electrodes.

The desired field strength is set by changing the distance between the electrodes and/or the applied voltage. According to the Pashen Law [18], the breakdown field strength increases when there is a decrease in the distance between electrodes, and quite high values of E can be obtained before the discharge gap breakdown.

2.1. Set-up

The discharge was generated in a flow of ambient air, which was first dried and filtered of dust. The pressure in the discharge gap was that of the ambient air (759–773 Torr) and the temperature was in the range of 21–24°C.

Figure 1 presents a sketch of the experimental set-up. The diameter of the active area of the parallel-plane discharge gap was 18 mm. The anode was made of brass and the cathode was a thin silver coating at a quartz plate. The cathode was stressed and the anode was grounded via a 50 Ω resistor. The distance d between the electrodes was varied in the limits of 0.19–1.87 mm. The initial electrons were liberated from the

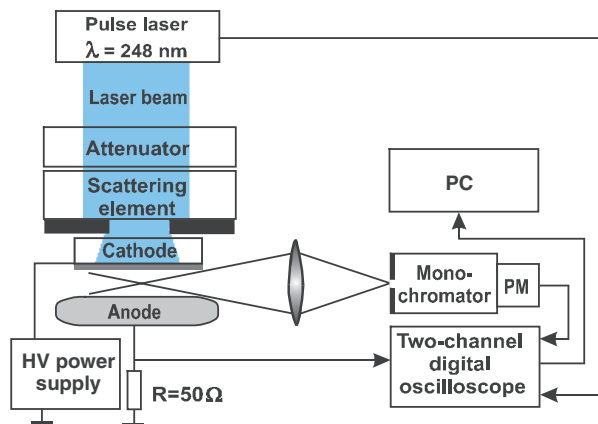


Figure 1. Experimental set-up.

cathode by the pulsed laser radiation. The pulses of the KrF laser ($\lambda = 248$ nm) had a nearly Gaussian shape of 33 ns half-width. The repetition rate was 10 pulses per second. With the help of the attenuator the radiation intensity was diminished to the level where the space charge of avalanches triggered by the radiation did not distort the Laplacian field. The intensity distribution in the cross-section of the laser beam was not homogeneous, which could cause local distortions of the field. The effect was minimized by placing a scattering element on the path of the laser beam.

The radiation from the discharge gap was focused on the input slit of the monochromator using an achromatic quartz lens of 75 mm focal length. The magnification of the discharge image at the entrance slit was 0.5. The linear dispersion of the monochromator (McPherson) was 2 nm mm^{-1} . Comparatively wide slits (0.25 mm) were used because of the low level of the radiation intensity. The photomultiplier PM (FEU-87, Russia) was used for detection of the radiation. The photomultiplier had a spectral sensitivity of 0.062 A/W at a wavelength $\lambda = 400$ nm and its dark current was 0.5 nA. The photomultiplier was blind at the laser wavelength 248 nm. PM was loaded by 50 Ω resistor. Single-photon pulses registered with the oscilloscope had amplitudes about 10 mV and half-widths of 15 ns.

The relative spectral sensitivity of the whole optical system was determined using a tungsten lamp of known spectral characteristic.

The instrumental function of the system was determined for every discharge gap spacing, d . For that purpose the discharge gap was illuminated with a mercury lamp and the spectral response of the recording system, $F(\lambda)$, was registered for the mercury line $\lambda_M = 404.7$ nm.

The signals were recorded by a two-channel digital oscilloscope TDS 220, the recording length of which was 2500 samples per each channel. Laser pulses triggered the oscilloscope and the readings of the oscilloscope were stored on a personal computer (PC).

2.2. Experimental procedure

2.2.1. Discharge current setting. The space charge of current carriers distorts the initially homogeneous field, $E = U/d$, in the discharge gap, where U is the applied voltage. According to the Poisson equation for the one-dimensional case the maximum of the space charge field $E_\rho = (e/\epsilon_0) \int_0^d n(x) dx$. Here, e is the elementary charge and $n(x)$ is the density of charged particles accumulating in the gap. To determine the current limitation, we first compared the drift times of electrons, T_e , and positive ions, T_+ , in the gap with the duration of the laser pulse, 2τ . It appeared that, in our case, the inequality $T_+ \gg \tau \gg T_e$ holds; i.e. only the contribution of positive ions should be considered in the field distortion. The contribution of negative ions is negligible because of two reasons. First, at field strength above 135 Td the attachment is small compared with ionization [19, 20]. Second, most of the charged particles are created in a thin layer close to the anode and thus part of the negative ions are removed from the gap before the time instant, t_m , when the radiation pulse has a maximum. Thus, $\int_0^d n(x) dx \cong N_+/S$, where N_+ is the total number of positive ions in the discharge gap at the time instant

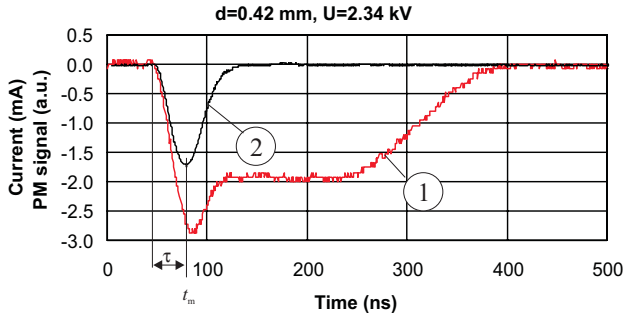


Figure 2. Oscillogram of discharge current (1) and PM signal (2) at $\lambda = 337$ nm.

under investigation, and S is the area of the electrode occupied by the discharge. The current of positive ions, i_+ , is related to N_+ as $i_+ = (e \cdot N_+)/T_+$. Assuming that the field distortion is small, we write $T_+ \approx d/v_+ = d/(E \cdot \mu_+)$. Here, v_+ and μ_+ are the drift velocity and mobility of positive ions, respectively. Combining the relationships presented above, we get for the space charge field

$$E_\rho = \frac{i_+ \cdot d}{S \cdot \varepsilon_0 \cdot E \cdot \mu_+} = \frac{i_+ \cdot d^2}{S \cdot \varepsilon_0 \cdot U \cdot \mu_+}.$$

The current of positive ions, i_+ , was determined from oscillograms of the current pulse (see figure 2).

At atmospheric pressure, the lifetime of the upper state corresponding to the $\lambda = 337$ nm transition is short (< 1 ns). Thus, the radiation follows the same temporal dependence as the electron component of the current does. Consequently, for times $t > 140$ ns (figure 2) the current is caused by the movement of ions. At the time instant t_m the number of positive ions is only half of its final value. Therefore, in calculations of the space charge field, E_ρ , for the time moment, t_m , the current value at its plateau was divided by two. The upper value of the current was calculated by setting the limiting condition $E_\rho/E \leq 4\%$.

The current strength value was set by adjusting the laser beam attenuator and/or the applied voltage. The applied voltage was kept at least a few per cent below the breakdown voltage.

2.2.2. Signal recording. The discharge current and corresponding PM signal were recorded simultaneously with the help of a digital oscilloscope operating in the ‘average’ mode. In this mode the records represent an average of 128 consecutive signals. Averaging smoothes random fluctuations caused by the discrete nature of the PM signal consisting of a not very large number of single-photon pulses.

Recorded signals were strongly influenced by laser-caused electromagnetic interference (figure 3(a)). This background was recorded periodically after every spectrum recording while no voltage was applied to the discharge gap but the laser was kept working. The background was subtracted from the raw signals. An example of the outcome is presented in figure 3(c).

2.2.3. Spectral regions. The 0–0 band of FNS ($\lambda \approx 391$ nm) is partially overlapped by the R branch of the 2–5 band of SPS. It forced us to record the spectrum in the range of 389–395 nm

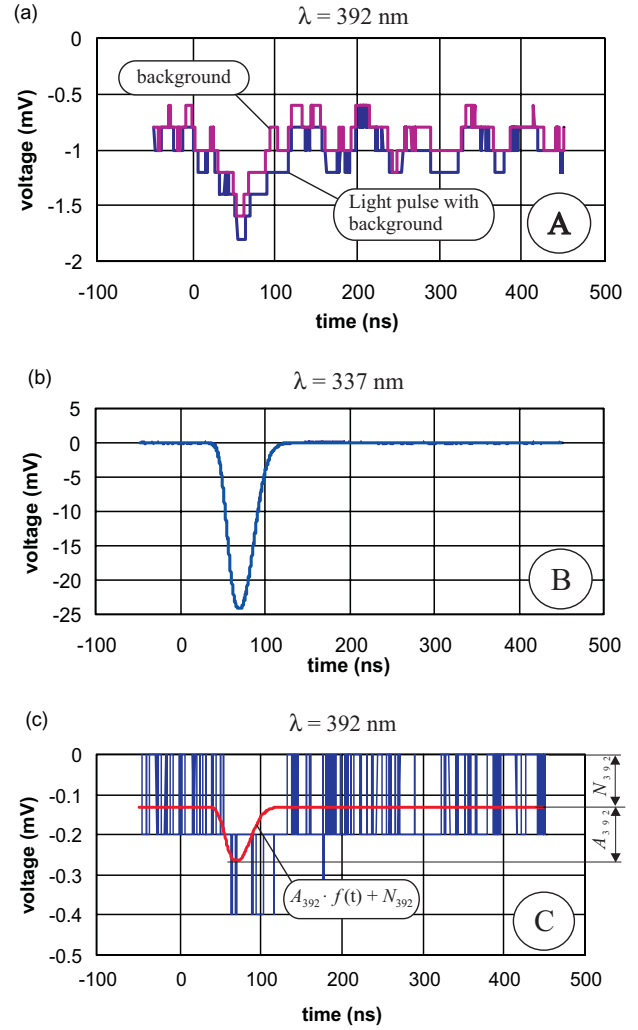


Figure 3. (a) Oscillograms of light pulse with background, and background at $\lambda = 392$ nm. (b) Oscillogram of light pulse (background is subtracted) at $\lambda = 337$ nm, and function $f(t)$ multiplied to amplitude of light pulse. (c) Light pulse without background, and approximation curve ($A_{392} \cdot f(t) + N_{392}$) of signal and noise.

to cover the 2–5 band of SPS also. In the case of the 0–0 band of SPS ($\lambda \approx 337$ nm) the overlapping was missing.

At fixed values of the applied voltage and laser intensity, the current and radiation of the discharge decreased with time up to 10% per day. It was probably caused by a fall in the cathode emissivity. These changes were taken into account by scaling the recorded radiation intensity with the current. The discharge radiation was proportional to the discharge current.

3. Data processing

The intensity of the FNS band was extremely weak: in the worst case, only a few photons per 100 discharge pulses were detected. Figure 3(a) shows the recordings of the raw and background signals near the FNS band head. The difference of the signals is presented in figure 3(c) and its amplitude value is only 2 digits (1 digit = 0.2 mV in figure 3). The random digital noise of the oscilloscope with an amplitude of 1 digit is modulated with single-photon pulses in the time interval

50–120 ns, where the pulse of radiation is expected. In the case of this recording probably two photons per 128 laser pulses were detected.

To overcome the problems with the determination of the discharge radiation intensity for low intensity spectral bands, we supposed that, within these bands, the intensity changes with time in the same way it does at $\lambda = 337$ nm. It means that at any wavelength the radiation is described by a similar waveform. The assumption is justified by the short quenching times of the upper states of SPS and FNS, which are much shorter than the duration of the laser pulse. We introduced a function $f(t)$ with unit amplitude and with waveform following that of the light pulse at $\lambda = 337$ nm. Figure 3(b) shows the light pulse at a wavelength of 337 nm together with an approximation function $A_{337}f(t)$, where A_{337} is the light pulse amplitude. In figure 3(b) the light pulse and the approximation function are indistinguishable. This waveform was used for other wavelengths where the correspondence between the function $f(t)$ and the oscilloscope recording is not obvious.

Using the least-square method we found those values of A_λ and N_λ for which the function $A_\lambda \cdot f(t) + N_\lambda$ best fits the recording of the light pulse. Here, A_λ is the amplitude of the light pulse at the wavelength λ and N_λ is the average of the digital noise over the length of the recording. A result of this procedure is presented in figure 3(c). Factors A_λ were found for every recording, i.e. for every wavelength. Points ‘+’ in figure 4 represent values of A_λ determined using the described procedure.

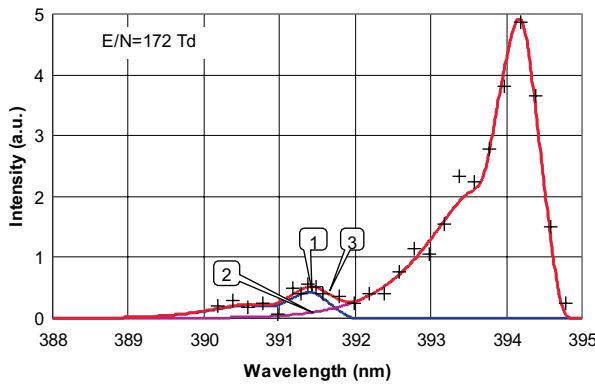


Figure 4. Spectrum of the discharge. +, measured intensities A_λ ; —, calculated spectral distribution of intensity: 1— $\alpha_2 \cdot \Phi_2(\lambda)$ (FNS 0–0 band); 2— $\alpha_1 \cdot \Phi_1(\lambda)$ (SPS 2–5 band); 3—the sum of curves 1 and 2.

In order to compare the intensities of the 0–0 band of FNS and 0–0 band of SPS, we first calculated the intensity distribution in bands, $S_i(\lambda)$. Indices $i = 0, 1, 2$ correspond to the 0–0 and 2–5 bands of SPS and the 0–0 band of FNS, respectively. Formulae for these calculations can be found in [21–23]. We used values of the transition probabilities and molecular constants from [23]. The intensities of the rotational lines were normalized so that the sum of intensities in a certain band is equal to one.

The next step was the calculation of the normalized convolution integrals:

$$\Phi_i(\lambda) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_i(\lambda - x)F_U(x) dx,$$

where $F_U(\lambda)$ is the instrumental function with unit amplitude.

To match the calculated dependences, $\Phi_i(\lambda)$ with the experimental point coefficients α_i were introduced. For the 0–0 band of SPS α_0 was found such that the curve $\alpha_0\Phi_0(\lambda)$ was the best fit of experimental points. In the wavelength region 389–395 nm, where the overlapping of bands takes place, the sum $\alpha_1 \cdot \Phi_1(\lambda) + \alpha_2 \cdot \Phi_2(\lambda)$ was fitted to the experimental points choosing appropriate values for α_1 and α_2 . Figure 4 shows the results of the procedure described.

Finally, the intensity ratio of bands, R , of neutral ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$, 0–0 transition) and ionized ($B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$, 0–0 transition) molecular nitrogen was calculated as $R = (\alpha_2/\alpha_0)K$. Here, $K = 1.8$ takes into account the difference in sensitivity of our light detection system at the wavelengths 337 and 391 nm. The changes in the sensitivity within the bands were neglected.

4. Results and discussion

The spectra were recorded at seven different values of the discharge gap length d . The reduced field strength E/N was calculated on the basis of the fixed voltage U , temperature and pressure (table 1). The value of the reduced field strength uncertainty, $\Delta E/N$, was mainly determined by uncertainty in the measurements of the distance, d , and also by the space charge field of the charged particles. At higher E/N values the uncertainty in the determination of the distance d dominates. At lower E/N values the drift velocities of the particles diminish and the field strength distortion plays a larger role.

The calculation of the uncertainty of the intensity ratio ΔR takes into account the dispersion of experimental points around the calculated spectrum (figure 4) and the accuracy of

Table 1. Results of measurements.

No	d (mm)	U (kV)	Temperature (°C)	Pressure (Torr)	E/N (Td)	$\Delta E/N$ (%)	$R \times 10^3$	ΔR (%)
1	1.87	6.35	24	768	136	5	2.76	22
2	1.87	7.05	24	768	151	4	2.41	60
3	1.24	4.60	26	753	153	5	2.93	31
4	1.24	5.11	25	754	169	5	3.35	16
5	0.92	4.00	21	769	172	4	4.83	15
6	0.83	3.85	23	762	187	5	5.44	14
7	0.42	2.34	21	759	224	4	7.45	22
8	0.31	1.86	23	763	241	5	10.21	24
9	0.19	1.36	21	773	282	6	18.0	24

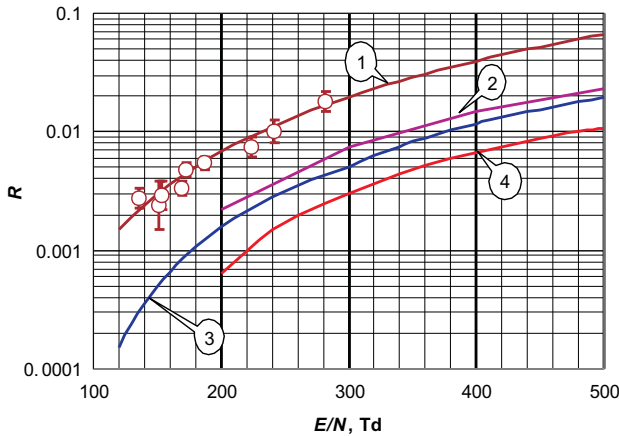


Figure 5. Ratio of intensities of spectral bands $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+(0-0)$ and $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g(0-0)$. Points—our measurements. Curves: 1—trendline (formula (1)), 2—from [2], 3—from [4], 4—from [15].

the calibration of the relative sensitivity of the optical system. The latter was about 10%.

Figure 5 shows our experimental points with error bars. The trendline 1 of experimental points in figure 5 is constructed according to the empirical formula

$$R\left(\frac{E}{N}\right) = 3.6 \times 10^{-7} \cdot \left(\frac{E}{N}\right)^2 \exp\left(-\frac{150}{E/N}\right), \quad (1)$$

where E/N is in Td.

Curve 3 is constructed according to the formula

$$R\left(\frac{E}{N}\right) = \begin{cases} \frac{1}{19.1} \exp\left(\frac{-700}{E/N}\right) & \text{if } \frac{E}{N} < 298 \text{ Td,} \\ \frac{1}{7} \exp\left(\frac{-1000}{E/N}\right) & \text{if } \frac{E}{N} > 298 \text{ Td} \end{cases} \quad (2)$$

presented in [4]. Curves 2 and 4 are taken from the graphs presented in [2] and [15], respectively. The trendline of our results is almost parallel to other curves but compared with them it is shifted upwards. Our measured points are closer to the curve proposed in paper [3]. The authors of [3] investigated the spectrum of barrier discharge in air at atmospheric pressure and estimated the field strength from electron concentration measurements.

5. Conclusions

According to our knowledge, this is the first time the dependence of the intensity ratio of nitrogen bands on the field strength is experimentally determined in air, for a wide range of E/N values.

- The experimental set-up is straightforward and does not raise interpretation difficulties.
- The data processing method elaborated could be used for the detection of very weak signals by digital oscilloscopes.
- The results of the study allow us to estimate the reliability of theoretical calculations.
- The relationship (1) could be used for E/N determination in low-temperature plasma studies in air if the excitation of molecules from the ground state by electron impact is the dominant process.

Acknowledgments

The authors are grateful to Kirill Kozlov and Hans-Erich Wagner whose idea triggered the study. This work was supported by the Estonian Science Foundation under grant Nos 4518 and 5675.

References

- [1] Hartmann G 1977 Spectroscopie de la décharge couronne: étude des mécanismes de collisions dans le dard (streamer) *PhD Thesis* 1783, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay
- [2] Creyghton Y L M 1994 Pulsed positive corona discharges *PhD Thesis* Eindhoven University of Technology
- [3] Kozlov K V, Wagner H-E, Brandenburg R and Michel P 2001 Spatio-temporally resolved spectroscopic diagnostics of the barrier discharge in air at atmospheric pressure *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** 3164–76
- [4] Djakov A F, Bobrov Yu K, Bobrova L N and Yourguelenas Yu V 1998 Streamer discharge plasma parameters determination in air on a base of a measurement of radiation of the molecular bands of nitrogen *Physics and Technology of Electric Power Transmission* (Moscow: MPEI) pp 219–33 (in Russian)
- [5] Calo J M and Axtmann R C 1971 Vibrational relaxation and electronic quenching of the $C^3\Pi_u(v' = 1)$ state of nitrogen *J. Chem. Phys.* **54** 1332–41
- [6] Zubek M 1994 Excitation of the $C^3\Pi_u$ state of N_2 by electron impact in the near-threshold region *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27** 573–81
- [7] Van Zyl B and Pendleton W 1995 $N_2^+(X)$, $N_2^+(A)$, and $N_2^+(B)$ production in $e^- + N_2$ collisions *J. Geogr. Res.* **100** 23755–62
- [8] Pancheshnyi S V, Starikovskaia S M and Starikovskii A Yu 2000 Collisional deactivation of $N_2(C^3\Pi_u, v = 0, 1, 2, 3)$ states by N_2 , O_2 , H_2 and H_2O molecules *Chem. Phys.* **262** 349–57
- [9] Laux C O and Kruger C H 1992 Arrays of radiative transition probabilities for the N_2 first and second positive, NO beta and gamma, N_2^+ first negative and O_2 Schumann–Runge band system *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **48** 9–24
- [10] Urošević V V, Božin J V and Petrović Z Lj 1983 Excitation of the $C^3\Pi_u$ state of N_2 by electron swarm *Z. Phys. A—At. Nucl.* **309** 293–300
- [11] Shemansky D E and Broadfoot A I 1971 Excitation of N_2 and N_2^+ systems by electrons—I, Absolute transition probabilities *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **11** 1385–400
- [12] Cartwright D C 1978 Rate coefficients and inelastic momentum transfer cross section for electronic excitation of N_2 by electrons *J. Appl. Phys.* **49** 3855–62
- [13] Bacri J and Medani A 1982 Electron diatomic molecule weighted total cross section calculation (North-Holland) *Physica C* **112** 101–118
- [14] Mašek K 1984 Electron gas in discharge plasma in air *Czech. J. Phys. B* **34** 655–64
- [15] Kim Y-H, Hong S H, Cha M S, Song Y-H and Kim S J 2001 Measurements of electron energy by emission spectroscopy in pulsed corona and dielectric barrier discharges *Proc. 3rd ISNPT Cheju (Korea)*
- [16] Matveev A A and Silakov V P 1998 Method of calculation of specific radiant emitting of the bands of 1^- and 2^+ systems of nitrogen in the non-equilibrium nitrogen–oxygen plasma *Physics and Technology of Electric Power Transmission* (Moscow: MPEI) pp 201–18 (in Russian)
- [17] Wagner H-E, Brandenburg R, Kozlov K V and Michel P 2001 Spatio-temporal resolved diagnostics of the single filament

- barrier discharge in air *Arbeitsgemeinschaft Plasmaphysik Spring Meeting* Bad Honnef, Germany, Tagungsband, pp 169–72
- [18] Meek J and Craggs J D (ed) 1978 *Electrical Breakdown of Gases* (Chichester: Wiley)
- [19] Badaloni S and Gallimberti I 1972 Basic data of air discharges *Universita di Padova Report Upee-72/05*
- [20] Wetzler J M and Wen C 1991 Different avalanche types in electronegative gases *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24** 1964–73
- [21] Hartmann G and Johnson P C 1978 Measurements of relative transition probabilities and the variation of the electronic transition moment for $N_2 C^3\Pi_u-B^3\Pi_g$ second positive system *J. Phys. B. At. Mol. Phys.* **11** 1597–612
- [22] Herzberg G H 1963 *Molecular Spectra and Molecular Structure* part I: Spectra of diatomic molecules (Princeton: D Van Nostrand)
- [23] Naghizadeh-Kashani Y, Cressault Y and Gleizes A 2002 Net emission coefficient of air thermal plasmas *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35** 2925–34