

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Füüsika instituut

Carl-Thomas Piller

**KÕRGSAGEDUSLIK PLASMAJUGA KONTROLLITUD
GAASIKESKKONNAS: KARAKTERISEERIMINE JA
KASUTAMINE DEIONISEERITUD VEE TÖÖTLEMISEL**

Magistritöö (30 EAP)

Juhendajad:
Jüri Raud, PhD
Sirli Raud, PhD

Tartu 2020

Kõrgsageduslik plasmajuga kontrollitud gaasikeskkonnas: karakteriseerimine ja kasutamine deioniseeritud vee töötlemisel

Käesolevas magistritöös uuriti kõrgsageduslikku, atmosfäärirõhulist argooni plasmajuga, mis suubus kontrollitud gaasikeskkonda (lämmastik, hapnik, õhk). Plasmajuga kasutati deioniseeritud vee töötlemisel. Töös määrati lahendust kirjeldavad parameetrid. Lahendusse antavat võimsust arvatati kasutades mõõdetud pinge- ja voolusignaale. Registreeriti lahenduse spektrid, mille alusel hinnati gaasi temperatuuri, elektronide temperatuuri ja elektronide kontsentratsiooni. Gaasi temperatuuri hinnati OH ja N₂ molekulide spektriribade võrdlemisel arvutatud spektritega. Elektronide temperatuuri hinnati arvutusliku pidevspektri võrdlemisel registreeritud spektriga ning kasutades Boltzmanni valemit. Elektronide kontsentratsiooni hinnati kasutades joonte suhete meetodit ja vesiniku alfa joone Starki laienemise abil. Samuti määrati argooni metastabiilses seisundis oleva aatomi, 1s₅, kontsentratsioon kasutades TDLAS meetodit. Eksperimentaalseid tulemusi kasutati plasmakeemilise mudeli koostamiseks. Mudeliga simuleeriti gaaside segunemist ja reaktiivsete hapniku ja lämmastiku osakeste (RONS) teket. Simulatsioonide tulemusi võrreldi mõõdetud deioniseeritud vees olevate RONS-ide kontsentratsioonidega. Simulatsiooni ja vedelikfaasi tulemuste võrdlusest leiti, et NO₂⁻, NO₂⁻, O₃ kontsentratsioonid korreleerusid hästi, kuid H₂O₂ tulemused ei korreleerunud. Kooskõla puudumist H₂O₂ osas seletati H₂O₂ kustutamiseega vedelikfaasis

Märksõnad: Atmosfäärirõhuline plasmajuga (APPJ), TDLAS, plasmakeemia, reaktiivsed hapniku ja lämmastiku ühendid (RONS), kineetiline modelleerimine, plasma aktiveeritud meedium (PAM)

CERCS: P240 Gaasid, vedelike dünaamika, plasma.

Radiofrequency plasma jet in controlled ambient gas: characterization and use in deionized water treatment

Present study investigated a atmospheric pressure plasma jet in a controlled environment (nitrogen, oxygen, air). The plasma jet was used for the treatment of deionized water. Different discharge parameters were determined experimentally. Discharge power was calculated using measured voltage and current oscillograms. Optical spectrums were used to determine gas temperature, electron temperature and electron concentration. Gas temperature was determined comparing OH and N₂ spectral bands to calculated spectra. Electron temperature was determined using bremsstrahlung radiation and using Boltzmann equation. Electron

concentration was determined using line ratio method and also using hydrogen alpha line Stark broadening. Argon $1s_5$ metastable state atom densities were determined using TDLAS method. Experimental results were used to create a plasma kinetic model. Model was used to simulate the production of reactive oxygen and nitrogen species (RONS). Simulation results were compared to water phase RONS measurements. NO_2^- , NO_3^- , O_3 concentrations correlated well between the simulation and water phase measurements but H_2O_2 concentrations did not correlate. The difference for hydrogen peroxide was attributed to reactions in the water phase that decrease hydrogen peroxide concentration.

Keywords: Atmospheric pressure plasma jet (APPJ), TDLAS, plasma chemistry, reactive oxygen and nitrogen species (RONS), kinetic modelling, plasma activated medium (PAM)

CERCS: P240 Gases, fluid dynamics, plasmas.

Sisukord

Sissejuhatus	6
1 Kirjanduse ülevaade	8
1.1 Reguleeritava lainepikkusega laseri neeldumise meetod	9
1.2 Modelleerimise alused	12
1.2.1 Gaasi voolu modelleerimine	12
1.2.2 Difusioon ja segunemine	14
1.2.3 Plasmakeemia	16
2 Eksperimendi ülevaade	18
2.1 Eksperimendiseade	18
2.1.1 Plasmaallikas	18
2.1.2 Laseri ülevaade	20
2.1.3 Elektrilised mõõtmised	21
2.1.4 Optilised mõõtmised	21
2.2 Eksperimendi läbiviimine	21
2.3 Katsetulemuste töötlemine	22
2.3.1 TDLAS andmete töötlemine	22
3 Tulemused ja analüüs	26
3.1 Elektrilised mõõtmised	26
3.2 Spektrid	27
3.3 Gaasi temperatuur	28
3.4 Neeldumisspektroskoopia tulemused	29
3.5 Elektronide kontsentratsioon	30
3.6 Elektronide temperatuur	31
3.7 Vee temperatuur ja massikadu	34
3.8 Simulatsioonide tulemused	35
3.8.1 Mudeli ülesehitus	35

3.8.2	Gaasi voog	36
3.8.3	Gaaside segunemine	38
3.8.4	Veetötluses tähtsamate komponentide kontsentratsioonid	38
3.9	Vedelikfaasi komponentide kontsentratsioonid	42
3.10	Simulatsioonitulemuste ja eksperimendi kooskõla	44
4	Kokkuvõte	47
	Lisa 1. Difusioonikontsantide tabel	48
	Lisa 2. Reaktsioonide tabel	49
	Lisa 3. Henry konstantide tabel	57
	Kirjandus	58
	Lihtlitsents	66

Sissejuhatus

Atmosfäärirõhulised plasmad on leidnud erinevaid rakendusi. Erinevad plasma pinnatöötled on kasutuses tööstuslikes protsessides. Enim levinud on plasmal põhinevad söövituse ja sadestuse rakendused. Pinnatöötleduga saab tekitada hüdrofiilseid ja hüdrofoobseid pindasid. Samuti saab pindasid keemiliselt passiveerida ja aktiveerida. Rakenduste näited on veekindlate pindade valmistamine [1], isepuhastuvad pinnad [2], eriliste omadustega polümerkiled [3][4][5]. Viimasel aastakümnel on tekkinud suur huvi plasma kasutusele meditsiinis. Põhiliselt on tegeletud madalatemperatuursete plasmadega, sest sel juhul on võimalik rakkude otsene töötlemine ilma püsivate kahjustuste, rakkude nekroosi tekitamiseta [6]. Plasmameditsiinis välja töötatud rakenduste hulka kuuluvad haavade ravimine [7], steriliseerimine [8], vere hüübimise parandamine [9]. Hiljuti on populaarseks uurimissuunaks plasmajoa kasutamine vähiravis [10]. Uurimiste aluseks on vedelikes plasma töötlemise tulemusena tekkivate erinevate reaktiivsete hapniku- ja lämmastikühendite (RONS) nagu NO_2^- , NO_3^- , H_2O_2 selektiivne, elutegevust pärssiv mõju vähirakkudele. Hiljuti leiti, et RONS-id vedelikus tekivad põhiliselt gaasifaasis ning seejärel lahustuvad vedelikku [11]. RONS-ide teke plasmal algab molekulide nagu N_2 , O_2 , H_2O dissotsiatsiooniga [12].

Argooniplasmas toimuvad dissotsiatsiooniprotsessid põhiliselt põrgetel elektronide ja argooni metastabiilsetes seisundites olevate aatomitega [13]. Plasmal toimuvate reaktsioonide kirjeldamiseks on seega vaja teada elektronide temperatuuri, kontsentratsiooni, gaasi temperatuuri ning gaasi komponentide kontsentratsioone. Argooni metastabiilide arvutamine kasutades elektronide ja argooni kontsentratsioone ja temperatuure on mahukas protsess, nt. töös [14] kirjeldati protsesse 143 reaktsiooni abil. Metastabiilide arvutamine eeldab ka erinevate plasmakeemiliste reaktsioonide kiiruskonstantide teadmist, kuna kiiruskonstandid ei ole sageli täpselt teada, siis võivad määramused olla suured. Metastabiilide kontsentratsiooni eksperimentaalne mõõtmine on usaldusväärsem, samas eeldab spetsiaalse aparatuuri olemasolu ning eksperiment ise on suhteliselt keerukas.

Üldjuhul teostatakse veetöötled õhu keskkonnas [15]. Õhk koosneb mitmetest komponentidest nagu hapnik, lämmastik, veeaur ja teised komponendid. Gaasikeskkonna, kus toimub vee

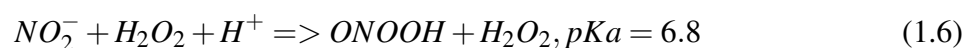
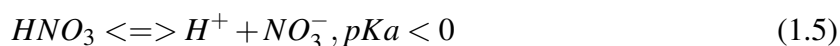
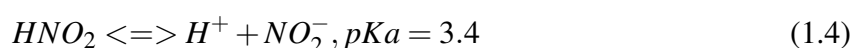
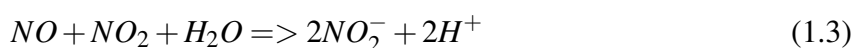
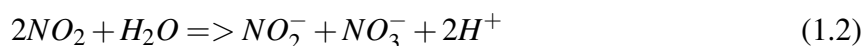
töötlemine plasmajoaga, kontrollimine võimaldab lihtsustada plasmakeemilist mudelit ning samuti kontrollida tekkivate RONS-ide koosseisu. RONS-ide koosseisu kontrollimine on oluline ka reaalse rakenduse välja töötamiseks.

Antud töö eesmärk oli koostada plasmakeemiline mudel. Mudeli sisendparameetrid (elektronide kontsentratsioon ja temperatuur, gaasi temperatuur, argooni metastabiilide kontsentratsioon) määrati eksperimentaalselt. Mudeli rakendatavust kontrolliti määrates RONS-ide koosseis ja kontsentratsioonid vees sõltumatu meetodiga.

Peatükk 1

Kirjanduse ülevaade

Kvalitatiivselt on RONS-ide teket gaasifaasi reaktiivsete ühendite kaudu kirjeldatud mitmetes uuringutes [16][17][18]. Nendes töödes toodud põhilisteks RONS-ide tekitavateks reaktsioonideks on:



Suhteliselt vähem on kvantitatiivseid uuringuid. Töös [18] kasutati osakeste isotoopilist märgistust eristamaks reaktiivsete ühendite tekkefaase ning selgitati, et vees detekteeritud H_2O_2 ja OH tekkisid põhiliselt gaasifaasis. Samuti selgus, et O_3 tekkis vaid hapnikku sisaldavates gaasikeskkondades, st vee molekuli lõhkumisest plasma poolt O_3 vedelikfaasi ei teki. Puhverdatud lahustes on reaktiivsete osakeste teket modelleeritud töös [19] ja leitud, et lahuses akumuleeruvad reaktiivsed osakesed nagu H_2O_2 , HNO_2 , HNO_3 , HO_2 , O_3 ja

ONOOH, seejuures HO₂, O₃ ja ONOOH kaovad aja jooksul lahusest. Modelleerimistöös [20] selgitati niiske õhu dielektrik-barjäärilahenduses põhiliste RONS-e tekitavate reaktsioonide osatähtsused. H₂O₂ lähteaine, OH, tekkes oli kõige olulisem H₂O dissotsiatsioon lahenduses tekkiva UV kiirguse tõttu, HNO₂ tekkis põhiliselt reaktsioonis NO + OH, HNO₃ tekkis valdavalt vedelikfaasis NO ja HO₂ reaktsioonis. Vähem on käsitletud primaarsete reaktiivsete ühendite (nt NO, NO₂ jne) teket plasmades. Argooni plasmades on üheks olulisemaks reagentiks metastabiilses seisundis olevad aatomid, sest nende kaudu toimub paljude RONS-ide lähteainete teke [13]. Kuna käesolevas töös oli üheks olulisemaks sisendparameetriks argooni metastabiilide kontsentratsioon, siis järgnevalt tutvustan kirjanduse põhjal töös kasutatud meetodit metastabiilide määramiseks.

1.1 Reguleeritava lainepikkusega laseri neeldumise meetod

Reguleeritava lainepikkusega laseri neeldumise meetod (TDLAS - Tunable diode laser absorption spectroscopy) on neeldumisspektroskoopia meetod, milles kasutatakse kitsa, reguleeritava lainepikkusega diodlaserit neeldumisspektri leidmiseks. Laserkiir suunatakse läbi huvi pakkuva keskkonna ning mõõdetakse läbiva kiire intensiivsust. Muutes sujuvalt laseri lainepikkust spektraalse ülemineku juures saab registreerida neeldumisspektri. Antud meetodiga on võimalik neeldumisjoone kuju väga täpselt leida, sest kasutatavate diodlaserite joone laiused on suurusjärgus 10⁻¹⁴ – 10⁻¹⁶m, mis on palju väiksem aatomite spektrijoonte laiustest, mis on üldjuhul suurusjärgus 10⁻¹²m. Laseri ja aatomi joonte laiuste suur vahe võimaldab jätta arvestamata laseri joone laiuse neeldumisjoone leidmisel. Neeldumise järgi saab leida optilise tiheduse kasutades Beer-Lamberti seadust:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-k(\lambda)l) \quad (1.7)$$

kus I on keskkonda läbinud valguse intensiivsus, I_0 on valguse intensiivsus enne keskkonda, $k(\lambda)$ on neeldumiskoeffitsient ja l on neeldumise pikkus. Optiline tihedus avaldub kujul:

$$\tau(\lambda) = k(\lambda)l = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (1.8)$$

Spektraalse ülemineku alumise seisundi joonintegreeritud kontsentratsioon avaldub optilise tiheduse abil järgmise valemi järgi [21]:

$$n_j l = \frac{8\pi g_j c}{\lambda_0^4 g_i A_{ij}} \int \tau(\lambda) d\lambda \quad (1.9)$$

kus g_i ja g_j on ülemineku alumise ja ülemise taseme kõdumise aste, c on valguse kiirus vaakumis, λ_0 on ülemineku lainepikkus. Neeldumise kujust informatsiooni saamiseks lähendatakse optilise tiheduse kõverat üldjuhul Voigti profiiliga:

$$\tau(\lambda) \approx aV(\lambda, \sigma, \gamma) \quad (1.10)$$

Voigti profiil on Gaussi ja Lorentzi profiili konvolutsioon:

$$V(\lambda, \sigma, \gamma) = G(\lambda, \sigma) * L(\lambda, \gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\lambda', \sigma) L(\lambda - \lambda', \gamma) d\lambda' \quad (1.11)$$

kus $G(\lambda, \sigma)$ on Gaussi profiil ja σ on Gaussi profiili laiuse parameeter, $L(\lambda, \gamma)$ on Lorentzi profiil ja γ on Lorentzi profiili laiuse parameeter. Gaussi profiil tuleneb Doppleri laienemisest ja Lorentzi profiil tuleneb loomulikust laienemisest, Starki laienemisest ja rõhulaienemisest.

- Doppleri laienemise põhjustab Doppleri efekt ja soojusliikumine. Kiirgavad osakesed liiguvad soojusliikumise tõttu vaatleja suhtes eri kiirustega, mis põhjustab igal footonil lainepikkuse nihke ning summaarsena tekib joone laienemine. Eeldusel, et osakeste kiirused alluvad Maxwelli jaotusele, on laienemine Gaussi profiili kujuga:

$$G(\lambda, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.12)$$

kus σ on Gaussi jaotuse standardhälve ja λ_0 lainepikkus joone tsentris. Doppleri laienemisel on jaotuse standardhälve avaldatav järgmise valemiga:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2k_B T \ln(2)}{mc^2}} \lambda_0 \quad (1.13)$$

kus k_B Boltzmanni konstant, T keha temperatuur ja m osakeste aatommass. Madalatel rõhkudel on Doppleri laienemine domineeriv laienemise mehhanism ja seetõttu saab madalatel rõhkudel piirduda Doppleri laienemisega nagu töödes [22][23].

- Loomulik laienemine on põhjustatud kiirgava osakese ergastatud seisundi lõpliku eluea tõttu. Heisenbergi määramatuse tõttu on seisundi eluiga ja energia määramatus omavahel seotud. Energia määramatuse tõttu tekib ka määramatus lainepikkusel, mis on Lorentzi profiili kujuga:

$$L(\lambda, \gamma) = \frac{\gamma}{\pi} \frac{1}{\lambda^2 + \gamma^2} \quad (1.14)$$

kus γ on Lorentzi profiili laiuse parameeter. Lorentzi profiili poollaius avaldub kuju [24]:

$$w_L = 2\gamma = \lambda^2 \left(\sum_{m'} A_{m'm} + \sum_{n'} A_{n'n} \right) / 2\pi c \quad (1.15)$$

kus λ on ülemineku lainepikkus, c on valguse kiirus vaakumis, $A_{m'm}$ on ülemineku tõenäosus seisundist m mõnda lubatud seisundisse m' ja $A_{n'n}$ on analoogselt ülemineku tõenäosus seisundist n mõnda lubatud seisundisse n' . Üldjuhul on loomulik laienemine väheoluline laienemise komponent.

- Starki laienemine on põhjustatud Starki efektist, mis kujutab endast spektrijoone nihet välise elektrivälja mõjul. Starki efekt on analoogne Zeemani efektiga. Plasmas on kiirgav osake ümbritsetud laetud osakestega, mille elektrivälja Starki efekti mõjul tekitab joone laienemise. Laienemise profiil on Lorentzi kujuga ning profiili laiuse parameetrid on üldjuhul antud empiiriliste valemitega, mis erinevad iga joone jaoks. Starki laienemine on tähtis vesiniku joonte puhul ning selle abil on võimalik määrata elektronide kontsentratsiooni plasmas nt töös [25].
- Rõhulaienemine on spektrijoone laienemine, mida põhjustavad kiirgava osakese ümbruses olevate osakeste potentsiaaliväljad ning põrked osakeste vahel. Rõhulaienemisi on mitmeid eri liike vastavalt interakteeruvate osakeste tüüpidele. Kaks tähtsamat tüüpi on resonantslaienemine ja Van der Waalsi laienemine. Resonantslaienemine tekib kui interakteeruvad kaks sama tüüpi osakest, millest üks on põhiseisundis ja teine ergastatud seisundis ning ergastatud seisundil on dipoolüleminek põhiseisundisse. Resonantslaienemise poollaius avaldub kujul [26][27]:

$$w_{Res}(cm^{-1}) = K(J_G, J_R) \frac{r_e}{\pi} \sqrt{\frac{g_G}{g_R}} \frac{f_R}{\nu_R} \quad (1.16)$$

kus K on ühikuta kordaja, mis sõltub alumise ja ülemise taseme impulsimomentidest J_G ja J_R , $r_e = \frac{e^2}{m_e c^2}$ on elektroni klassikaline raadius, e ja m_e on vastavalt elektroni laeng ja mass, c on valguse kiirus vaakumis, g_G ja g_R on alumise ja ülemise taseme kõdumise aste, f_R on resonantse ülemineku ostsillaatori tugevus ning ν_R on resonantse ülemineku lainearv. Van der Waalsi laienemine tekib kiirgava osakese interaktsioonil neutraalse osakese Van der Waalsi potentsiaaliväljaga mille tulemusel kiirgava osakese energiatasemed nihkuvad. Van der Waalsi laienemise poollaius avaldub kujul [28]:

$$w_{Van}(cm) = 8.18 \times 10^{-26} \lambda^2 (\alpha \langle \bar{R}^2 \rangle)^{\frac{2}{5}} \left(\frac{T_G}{\mu} \right)^{\frac{3}{10}} N \quad (1.17)$$

kus λ on ülemineku lainepikkus nanomeetrites, α on neutraalse osakese aatomi polariseeritavus ühikutes cm^3 , T_G on gaasi temperatuur Kelvinites, μ on ergastatud

ja neutraalse osakese taandatud mass aatommassiühikutes, N on neutraalsete osakeste kontsentratsioon ühikutes cm^{-3} , $\langle \bar{R}^2 \rangle = \langle \bar{R}_U^2 \rangle - \langle \bar{R}_L^2 \rangle$ on kiirgava osakese ülemise ja alumise energiataseme raadiuste ruutude vahe Bohri raadiuse ühikutes.

Eri laienemise mehhanismide osakaal sõltub nii keskkonna parameetritest kui spektraalse ülemineku parameetritest. Gaussi ja Lorentzi profiilid on normeeritud profiilid ning seetõttu samuti Voigti profiil on normeeritud:

$$\int V(\lambda, \sigma, \gamma) d\lambda = 1 \quad (1.18)$$

Selle omaduse tõttu integraal valemis 1.10 avaldub kujul:

$$\int \tau(\lambda) d\lambda \approx \int aV(\lambda, \sigma, \gamma) d\lambda = a \quad (1.19)$$

1.2 Modelleerimise alused

Plasmakeemiliste protsesside selgitamiseks on vajalik teada gaasi komponentide ruumilist jaotust. Üheks võimaluseks gaaside dünaamika selgitamiseks on kasutada modelleerimistarkvara. Antud töös kasutatud Comsolis modelleeritakse gaaside liikumist ning segunemist kasutades Navier-Stokesi võrrandeid ning konvektsiooni-difusiooni võrrandeid, mida kirjeldan allpool. Reaktsioonide mudel koostatakse samuti Comsolis ja seotakse gaasi liikumisega. Comsol on üldotstarbeline simulatsioonitarkvara disainilahenduste, seadmete ja protsesside modelleerimiseks tehnika, tootmise ja teadusuuringute valdkondades. Comsol kasutab lõplike elementide meetodit. Meetod hõlmab diferentsiaalvõrrandite lähendamist üle pideva piirkonna, mis jaotatakse väiksemateks, lõplikeks elementideks. Numbriline lahend kogu piirkonna jaoks saadakse lõplike elementide summeerimisega mingi eeskirja järgi.

1.2.1 Gaasi voolu modelleerimine

Gaasi voolu modelleerimise teooria põhineb Navier-Stokesi võrranditel:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (1.20)$$

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot [-p \mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}] + \mathbf{F} \quad (1.21)$$

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) T \right) = -(\nabla \cdot \mathbf{q}) + \boldsymbol{\tau} : \mathbf{S} - \frac{T}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} \bigg|_p \left(\frac{p}{t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) p \right) + Q \quad (1.22)$$

kus

- ρ on tihedus (kg/m^3)
- \mathbf{u} on kiiruse vektor (m/s)
- p on rõhk (Pa)
- τ on pingetensor (Pa)
- \mathbf{F} on ruumala jõu vektor (N/m^3)
- C_p on soojusmahtuvus konstantsel rõhul ($\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$)
- T on temperatuur (K)
- \mathbf{q} on soojusvoo vektor (W/m^2)
- Q on soojusallikad (W/m^3)
- \mathbf{S} on deformatsiooni kiiruse tensor, mis avaldub kujul:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) \quad (1.23)$$

- Operaator " : " on kirjeldatud järgnevalt:

$$\mathbf{a} : \mathbf{b} = \sum_n \sum_m a_{nm} b_{nm} \quad (1.24)$$

Valemid 1.20-1.22 on kõik põhimõtteliselt jäävusseadused. Valem 1.20 kirjeldab massi jäävust. Valem 1.21 kirjeldab impulsi jäävust. Valem 1.22 kirjeldab energia jäävust temperatuuri kaudu. Võrrandisüsteemi lahendamiseks tehakse ka veel mõned eeldused nagu ideaalse gaasi seadus ja eeldus, et vedelik on normaalse viskoossusega. Võrrandisüsteem kirjeldab teoorias nii laminaarset kui turbulentsset voogu, kuid selliselt turbulentsse voo kirjeldamiseks peavad mudeli ruumielemendi suurused olema väga väikesed ja seega praktikas see kirjeldab vaid laminaarset voogu. Süsteemi ja voo laminaarsust saab hinnata kasutades Reynoldsi arvu, mis on defineeritud järgnevalt:

$$Re = \frac{\rho U L}{\mu} \quad (1.25)$$

kus U on iseloomulik voo kiirus, L süsteemi iseloomulik mõõde ja μ dünaamiline viskoossus. Reynoldsi arv kirjeldab inertsiaalsete ja viskoossete jõudude suhet. Madalate Reynoldsi arvude korral viskoossed jõud domineerivad ja summutavad mikrovõnkumisi, selle tulemusel

tekib laminaarne vool. Kõrgete Reynoldsi arvude puhul on viskoossed jõud nõrgad ning mikrovõnkumised saavad kasvada mittelineaarsete interaktsioonide abil ning piisavalt kõrge Reynoldsi arvu puhul vool muutub kaootiliseks.

Antud töös kasutatakse 2-dimensionaalset tsentraalsümmeetrilist mudelit, mis antud võrrandisüsteemile paneb peale lisatingimuse: iga tuletis $\partial/\partial\phi$ on null (silindriline koordinaatsüsteem r, ϕ, z). Samuti tihti tehakse ka teine eeldus $u_\phi = 0$, mis võimaldab võrrandid ϕ suhtes ära kaotada ja lihtsustab arvutamist märkimisväärselt.

1.2.2 Difusioon ja segunemine

Plasma protsesside kirjeldamiseks on tähtis teada iga komponendi kontsentratsioone igas ruumipunktis. Gaaside segunemist kirjeldab konvektsiooni-difusiooni võrrand:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \omega_i) + \nabla \cdot (\rho \omega_i \mathbf{u}) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + R_i \quad (1.26)$$

kus

- ρ on segu tihedus (kg/m^3)
- ω_i on komponendi i massi osakaal
- \mathbf{u} on segu keskmine kiiruse vektor (m/s)
- \mathbf{j}_i on komponendi i massi voog segu keskmise voo suhtes ($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$)
- R_i on komponendi i tekke või kao kiirus ($\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$)

See võrrand kehtib iga komponendi jaoks ning süsteemi kirjeldamiseks on vaja sama palju võrrandeid kui komponente. Modelleerimisel tihtipeale asendatakse üks võrrand massi jäävusest tuleneva võrrandiga:

$$\omega_1 = 1 - \sum_{i=2}^Q \omega_i \quad (1.27)$$

kus Q on komponentide arv. Selline asendus tehakse, et garanteerida massi jäävus.

Suuruse \mathbf{j}_i kirjeldamiseks on kaks põhilist mudelit:

- Ficki seadusel põhinev mudel. Seda kasutatakse süsteemides, kus difusioon allub Ficki seadusele või kui on teada vaid komponentide Ficki difusiooni konstandid. Antud mudeli

korral \mathbf{j}_i avaldub kujul:

$$\mathbf{j}_i = - \left(\rho D_i^F \nabla \omega_i + \rho \omega_i D_i^F \frac{\nabla M}{M} + D_i^T \frac{\nabla T}{T} + \rho \omega_i z_i u_{m,i} F \nabla \phi \right) \quad (1.28)$$

kus

- D_i^F on Ficki difusiooni koefitsient (m^2/s)
- D_i^T on soojuslik difusiooni koefitsient ($\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$)
- M on keskmine molaarne mass (kg/mol), mis avaldub kujul

$$\frac{1}{M} = \sum_{i=1}^Q \frac{\omega_i}{M_i} \quad (1.29)$$

- T on temperatuur (K)
 - z_i on komponendi i laenguarv
 - F on Faraday konstant ($\text{A} \cdot \text{s}/\text{mol}$)
 - ϕ on elektrivälja potentsiaal (V)
- Maxwell-Stefani difusiooni mudel. Antud mudel on Ficki difusiooni edasiarendus, mis on täpsem, kuid arvutuslikult mahukam. Maxwell-Stefani mudeli korral on ka vaja Maxwell-Stefani mitmekomponendi difusiooni konstante, mida pole paljude keerulisemate segude jaoks leitud. \mathbf{j}_i avaldub kujul:

$$\mathbf{j}_i = -\rho \omega_i \sum_{k=1}^Q \tilde{D}_{ik} \mathbf{d}_k - \frac{D_i^T}{T} \nabla T \quad (1.30)$$

kus

- \tilde{D}_{ik} on mitmekomponendi difusiooni koefitsient (m^2/s)
- D_i^T on soojuslik difusiooni koefitsient ($\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$)
- \mathbf{d}_k on komponendile k difusiooni tekitava jõu vektor ($1/\text{m}$), mis ideaalse gaasi korral avaldub kujul:

$$\mathbf{d}_k = \frac{1}{cR_g T} \left[\nabla p_k - \omega_k \nabla p - \rho_k \mathbf{g}_k + \omega_k \sum_{l=1}^Q \rho_l \mathbf{g}_l \right] \quad (1.31)$$

- c on summaarne molaarne kontsentratsioon (mol/m^3)
- R_g on universaalne gaasi konstant ($8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$)
- p on rõhk (Pa)
- p_k on komponendi k osarõhk (Pa)
- ρ_k on komponendi k tihedus (kg/m^3)
- \mathbf{g}_k on komponendile k mõjuv väline jõud (m/s^2)

1.2.3 Plasmakeemia

Plasmakeemias reaktsioone kirjeldatakse üldiselt empiiriliselt leitud kiiruskonstantidega. Kiiruskonstant seob omavahel reaktsiooni produkti kontsentratsiooni muutuse ja reagentide kontsentratsioonid. Kui toimub reaktsioon $A + B \Rightarrow C$ siis ühendite kontsentratsioonide muutust ajas kirjeldavad võrrandid:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_{ACB} c_A c_B \quad (1.32)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = -k_{ACB} c_A c_B \quad (1.33)$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_{ACB} c_A c_B \quad (1.34)$$

kus c_i on komponendi i kontsentratsioon ja k on kiiruskonstant. Kiiruskonstandi ühik sõltub reaktsiooni järgust. Reaalsetes süsteemides toimub mitmeid reaktsioone korraga ja sel juhul on komponendi ajaline muutus kirjeldatav valemiga:

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_i k_i \prod_j c_j \quad (1.35)$$

kus summeeritakse üle kõigi reaktsioonide ning arvestatakse nii kadusid kui tekkeid.

Plasmakeemias on tähtsal kohal reaktsioonid mille üks komponent on elektron. Elektronidega reaktsioonide korral üldjuhul arvutatakse kiiruskonstant ristlõike ja elektronide energia jaotusfunktsiooni alusel kasutades järgnevat valemit:

$$k = \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \int \epsilon \sigma(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad (1.36)$$

kus

- e on elektroni laeng ühikuta
- m_e on elektroni mass (kg)
- ε on elektroni energia (eV)
- $\sigma(\varepsilon)$ on põrke ristlõige, mis sõltub elektroni energiast (m^2)
- $f(\varepsilon)$ on elektroni energia jaotusfunktsioon ($\text{eV}^{-3/2}$)

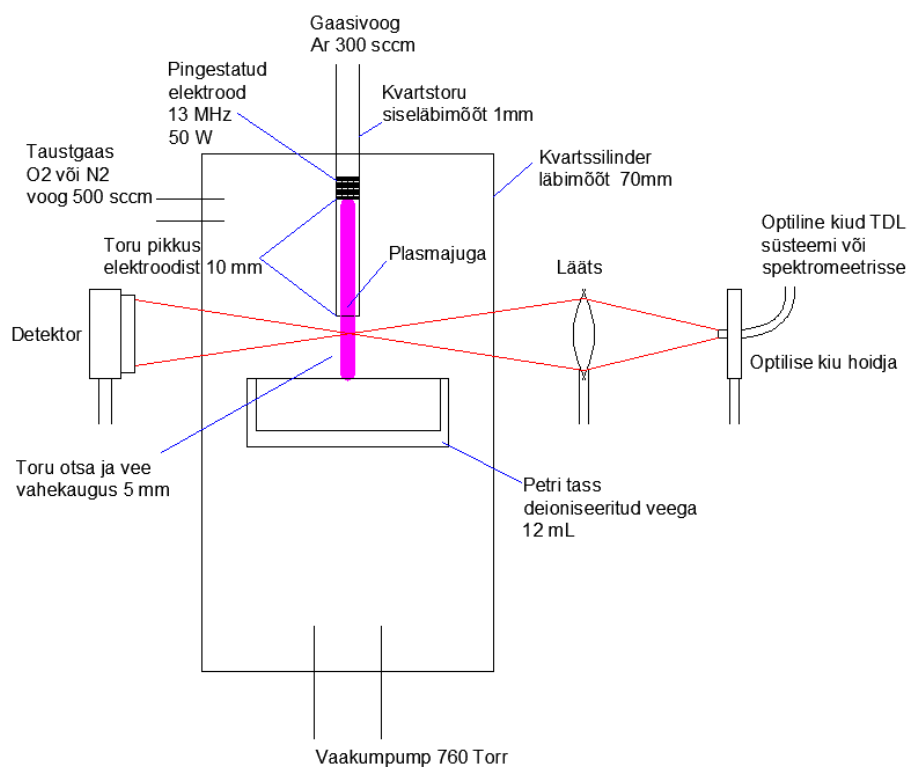
Elektroni reaktsioonide kiiruskonstanti arvutamiseks kasutatakse tihti programmi Bolsig+.

Peatükk 2

Eksperimendi ülevaade

2.1 Eksperimendiseade

2.1.1 Plasmaallikas

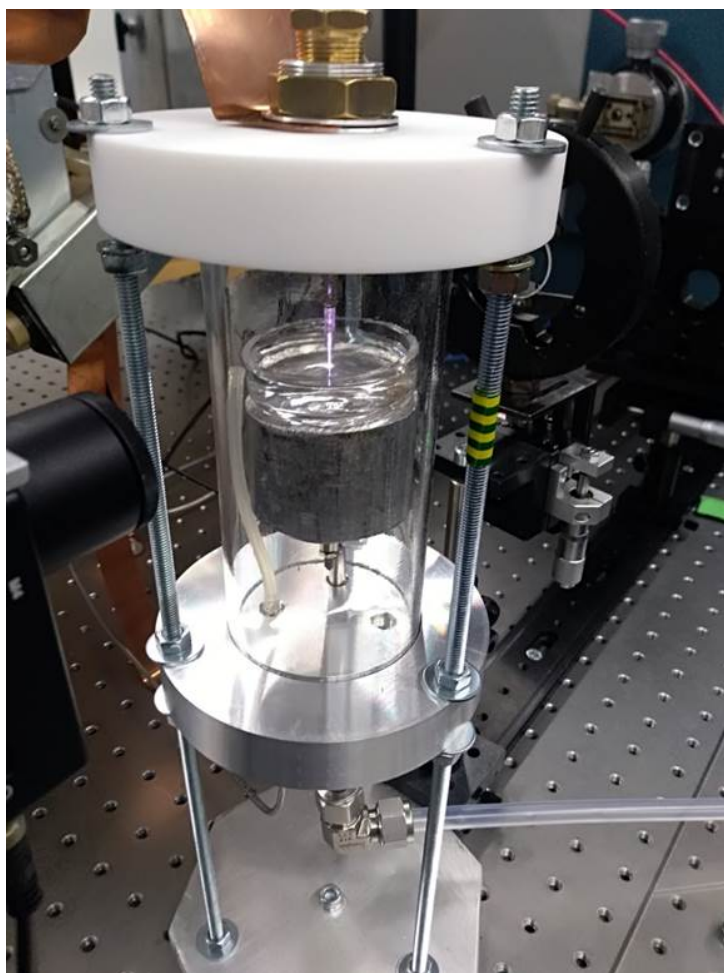


Joonis 2.1: TDLAS katseskeem.

Ülevaade seadmest on toodud joonisel 2.1 ning samuti on toodud pilt katseseadmest joonisel 2.2

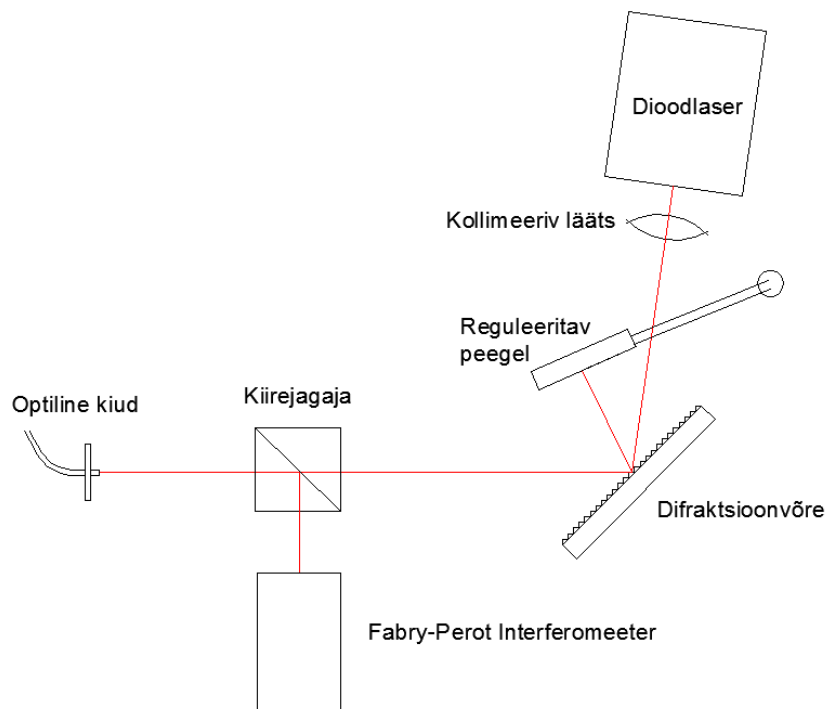
Plasmajuga tekitati kvartstorus (sisemine läbimõõt 1 mm). Plasma tekitati elektroodi (laius 30 mm) abil, mis oli paigutatud umbes 10 mm kaugusele kvartstoru otsast. Elektrood oli ühendatud kõrgsagedusgeneraatoriga koos sobituselementidega (sagedus 13.56 MHz, võimsus reguleeritav vahemikus 0-300 W, katsetes kasutati võimsust 50 W).

Plasmajuga oli katsetes elektrilises kontaktis deioniseeritud veega, veepind asetses 5 mm kaugusel toru otsast. Vesi asus Petri tassis, korruga töödeldi 12 ml vett. Plasmajuga koos veetöötlemisõlmega oli ümbritsetud eemaldatava kvartssilindriga (sisemine läbimõõt 70 mm), et saaks kontrollida ümbritseva keskkonna koostist. Katseid tehti kolmes keskkonnas: lämmastikus, hapnikus ja õhus. Õhu korral oli ümbritsev kvartssilinder eemaldatud. Lämmastiku ja hapniku keskkonna tekitamiseks voolas silindrisse vastav gaas. Mõõda kvartstoru voolas argoon. Gaasi voogusid kontrolliti vookontrolleritega. Argooni voog oli katsetes 300 sccm ning lämmastiku või hapniku voog oli 500 sccm. Rõhku katseseadmes kontrolliti vaakumpumba ja ventiilidega. Katsetes hoidi rõhku 760 Torr.



Joonis 2.2: Pilt katsekambrist.

2.1.2 Laseri ülevaade



Joonis 2.3: Muudetava lainepikkusega laseri optiline skeem.

Katsetes kasutati Thorlabs TLK-L780M reguleeritava lainepikkusega laserit. Antud laser on Littmani konfiguratsioonis laser, mis koosneb diodlaserist, kollimeerivast läätest, difraktsioonvõrest ja peeglist. Diodlaserist väljuv kiir kollimeeritakse kasutades läätsed, seejärel langeb kiir difraktsioonvõrele. Võrelt tekkiv nullindat järku kiir väljub süsteemist ning seda kasutatakse eksperimentides. Esimest järku kiir suundub reguleeritavale peeglile, millelt peegeldus suundub tagasi laserisse difraktsioonvõre kaudu. Peegli asendit muutes saab reguleerida laseri lainepikkust. Katses kasutatud laseri difraktsioonvõrel oli 1500 joont/mm ning peegli peenreguleerimiseks kasutati piesotäiturit TLK-PZT1. Laseri joone laius on dokumentatsiooni järgi väiksem kui 130 kHz, kiiratud lainepikkus vahemikus 740 kuni 800 nm, võimsus suurusjärgus 50 mW.

Laserkiir suunati edasi kiirejagajasse. Läbiv kiir suunati optilisse fiibrisse millega viidi laserkiir eksperimendi juurde. Optilist fiibrit kasutati, et saaks laseri paigaldada eraldi optilisele lauale. Optilise fiibri kasutamine võimaldas nii elektromagnetiliste kui ka mehhaaniliste häirete suhtes väga tundliku TDLAS aparatuuri viia müraallikatest kaugemale. Teine kiir suundus Fabry-Perot interferomeetrisse Thorlabs SA-200 (*Free Spectral Range* 1.5 GHz, *finess* umbes 200) millega kontrolliti laseri ühemoodilisust ja stabiilsust ning samuti määrati laseri lainepikkuse muutust.

2.1.3 Elektrilised mõõtmised

Elektrilisi signaale mõõdeti otsilloskoobiga TDS-540B pingestatud elektroodilt. Rakendatud pinget mõõdeti 1:100 Tektronix pingejagurilt P5100 ning voolutugevust mõõdeti McPherson current monitor 6585 voolusondiga. Mõõtmistel tekkis otsilloskoobil voolu ja pinge vahel lisa faasivahe, mida põhjustas voolu ja pinge sondide kaablite erinev pikkus. Seda lisa faasivahet määrati mõõtes voolu ja pinge faasivahet lahenduseta olukorras. Lahenduseta süsteemil eeldati, et see käitub puhtmahtuvusliku takistusena (faasivahe pinge ja voolu vahel on $\pi/2$). Lisa faasivahe kompenseeriti ning saadi korrigeeritud pinge ja voolu graafikud, mille alusel määrati lahenduseta antavat võimsust kasutades valemit:

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T i(t)u(t)dt \quad (2.1)$$

2.1.4 Optilised mõõtmised

Neeldumisspektroskoopia katsetes toodi laserkiir optilise fiibriga katseseadme juurde. Fiibrist väljuv laserkiir koondati läätse abil plasmajoale ning läbinud laseri intensiivsust mõõdeti fotodetektoriga Thorlabs APD110A2. Detektori ees oli interferentsfilter (tsentraalne lainepikkus 763.5 nm, läbilaskeriba poollaius 40 nm), et vähendada plasma ja ümbritseva valguse mõju. Detektori, läätse ja optilise fiibri hoidja kõrgust oli võimalik reguleerida, selle abil sai mõõta metastabiilide jaotust piki vertikaalset telge. Plasma kiirguse spektreid mõõdeti kasutades põhimõtteliselt sama optilist skeemi, optiline fiiber oli vaid ühendatud spektromeetriga. 1:1 plasmajoa kujutis tekitati fiibri sisendile kvartsläätse abil. Plasma spektrite mõõtmisel kasutati kaht spektromeetrit. Laias lainepikkuste vahemikus (200-850 nm) registreeriti spektrid spektromeetriga Ocean Optics 4000 (lahutusvõime 1 nm), kitsas lainepikkuste vahemikus (ca 30 nm) suurema lahutusvõimega (kuni 0,05 nm) spektrite registreerimiseks kasutati spektromeetrit MDR-23, mille väljundis oli CCD kaamera Apogee Alta. Süsteemi suhteline tundlikkus määrati kasutades kalibratsioonilampi Ocean Optics DH-2000-Cal.

2.2 Eksperimendi läbiviimine

Katsepäeva alguses vaakumeeriti gaasitrakt 10-15 minutit kuni baasvaakumi (10^{-2} Torr) saavutamiseni. Seejärel avati gaasibaloonid ning reguleeriti gaasivoo kiirused. Gaasidel lasti voolata 10-15 minutit, et vähendada veelgi gaasitrakti jäänud õhu osakeste sisaldust. Edasi lasti rõhk tagasi atmosfäärirõhule ning paigutati Petri tass deioniseeritud veega katsekambrisse. Kamber täideti vajaliku gaasiseuga ning 10 korda viidi rõhk umbes 150 Torri peale ja

siis 760 Torri juurde tagasi. Sellist protseduuri tehti, et eemaldada deioniseeritud veest lahustunud gaasid. Katsekamber viidi lõpus rõhule 760 Torr, mida kasutati katsetes. Kui katsed tehti õhus, siis eemaldati ümbritsev kvartssilinder. Järgnevalt rakendati elektrodile pinge ning süüdati lahendus kasutades Tesla püstolit. Lahendusel lasti natuke aega töötada, et temperatuur ja gaasikeskkond jõuaks stabiliseeruda. Seejärel alustati mõõtmise protsessiga. TDLAS eksperimendi läbiviimiseks viidi laser kõigepealt õigele lainepikkusele ja moodihüppe vabale režiimile. Üldjuhul tuli TDLAS süsteem justeerida ning laser korrigeerida iga katsepäeva alguses. Ka katsete käigus tuli laserit vahepeal korrigeerida, sest laseri lainepikkus triivis aeglaselt paigast ära. Üldjuhul tehti igas katsepunktis 10 mõõtmist.

Vedelikfaasi uuringutel kaaluti vesi enne ja peale plasmaga töötlemist selgitamaks töötlemise käigus tekkivat vee massikadu. Peale töötlemist mõõdeti ka vee temperatuur. Seejärel mõõdeti reaktiivsete ühendite kontsentratsioonid spektraalsel meetodil (kirjeldatud [17]). Elektrilised mõõtmised ja spektrite registreerimine viidi läbi samaaegselt TDLAS mõõtmistega või vedelikfaasi uuringutega. Plasma töötamise tõttu suurenes katsekambris temperatuur, mille tulemusel hakkas ka vett auruma. Vee aurumise ja järgneva kondenseerumise tõttu pidi vahepeal katseseeriates pause tegema ja eemaldama kambri seintele tekkinud kondensaadi.

2.3 Katsetulemuste töötlemine

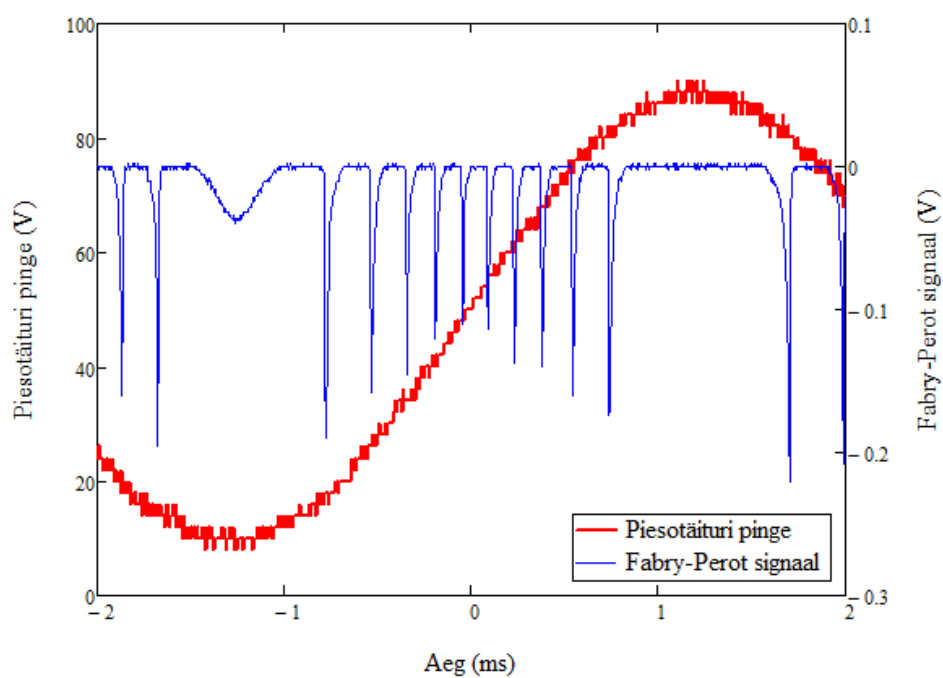
2.3.1 TDLAS andmete töötlemine

Katsetulemuste töötlemise esimene samm oli lainepikkuse muutuse määramine. Selleks kasutati mõõdetud Fabry-Perot signaali (joonis 2.4). Laserit võngutati 200 Hz sagedusega siinussignaali. Siinussignaali valiti tavaliselt kasutatud hammassignaali asemel seepärast, et piesotäituri hammaspingega võngutamine tekitas laseri töös täiendavaid häireid. Esiteks eraldati üks siinuse poolperioodi osa ning muudeti x-telg ajast radiaandeks (joonis 2.5). Teades Fabry-Perot seadme parameetreid ning laseri lainepikkust on võimalik leida kahe piigi vaheline kaugus kasutades valemit:

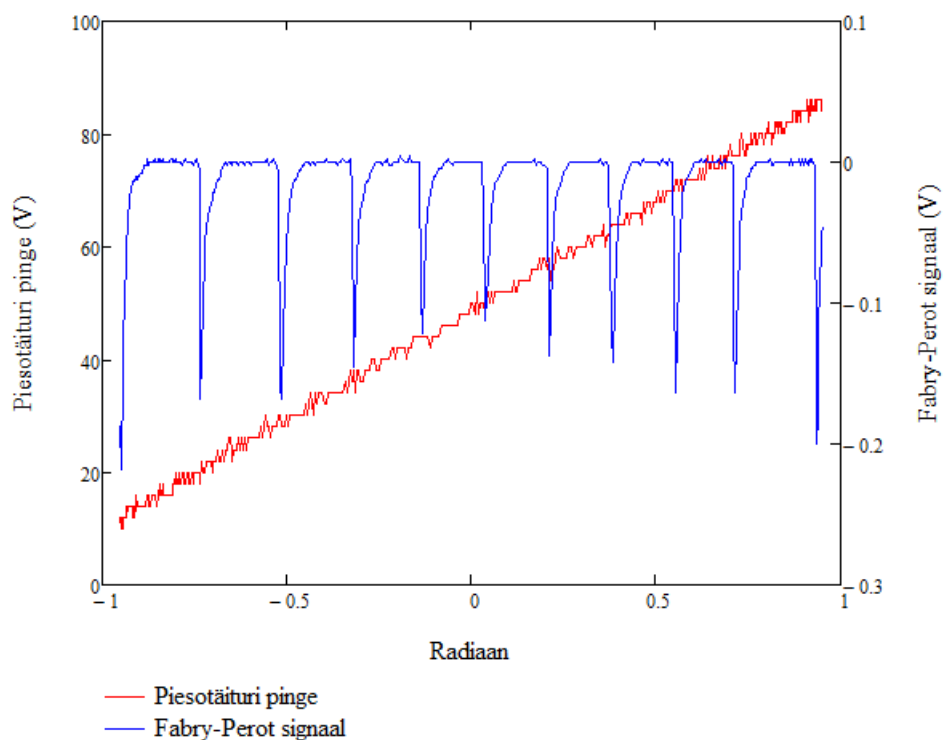
$$\Delta\lambda = \lambda_0^2 \frac{FSR}{c} \quad (2.2)$$

kus $\Delta\lambda$ on kahe piigi vahe, λ_0 on laseri lainepikkus, c valguse kiirus ning FSR *Free Spectral Range*. Kasutatud seadme FSR oli 1.5 GHz ja laseri lainepikkus umbes 763.5 nm. Valemi kohaselt tuleb kahe piigi vahe 2.92 pm. X-telg viidi lainepikkuse skaalasse kasutades keskmist piikide vahelist kaugust.

Järgmine samm tulemuste töötlemisel oli leida laserkiire intensiivsus ilma plasmata (I_0 valemis 1.8). Ideaalis peaks selle määrama katseliselt, mõõtma läbiva laserkiire intensiivsust nii plasmaga kui plasmata olukorras. Kasutusel olevas süsteemis oli kaks probleemi selle



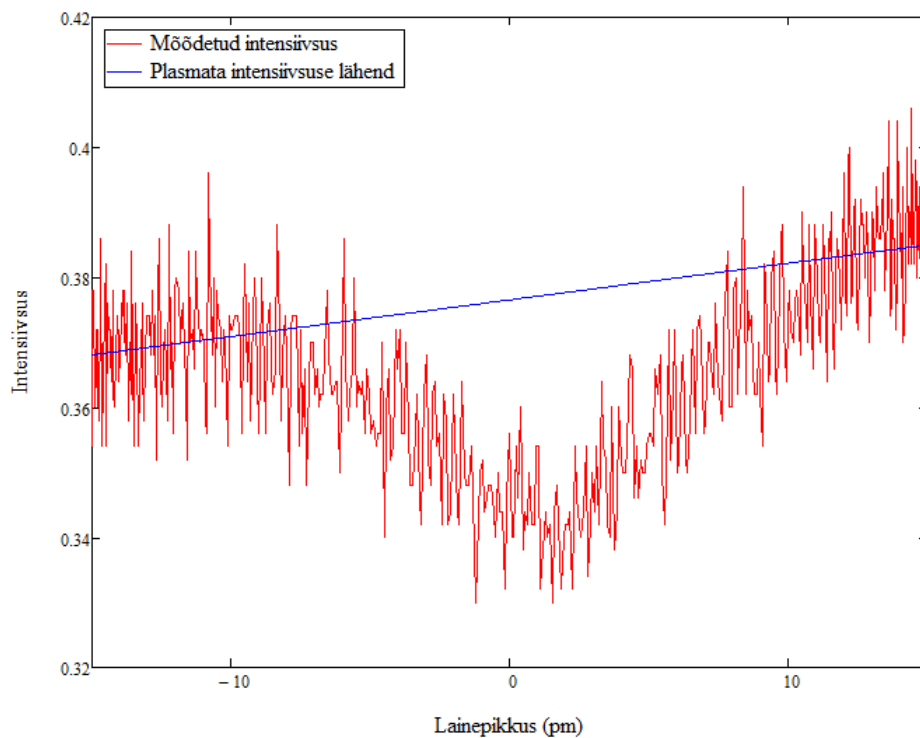
Joonis 2.4: Fabry-Perot signaali sõltuvus ajast.



Joonis 2.5: Fabry-Perot signaal sõltuvus nurgast.

rakendamisel. Esiteks laser oli kohati ebastabiilne ning samuti triivis ajas, mille tõttu eri aegadel mõõdetud laseri intensiivsus polnud sama. Teiseks lahendus ise oli ka kohati ebastabiilne, mida

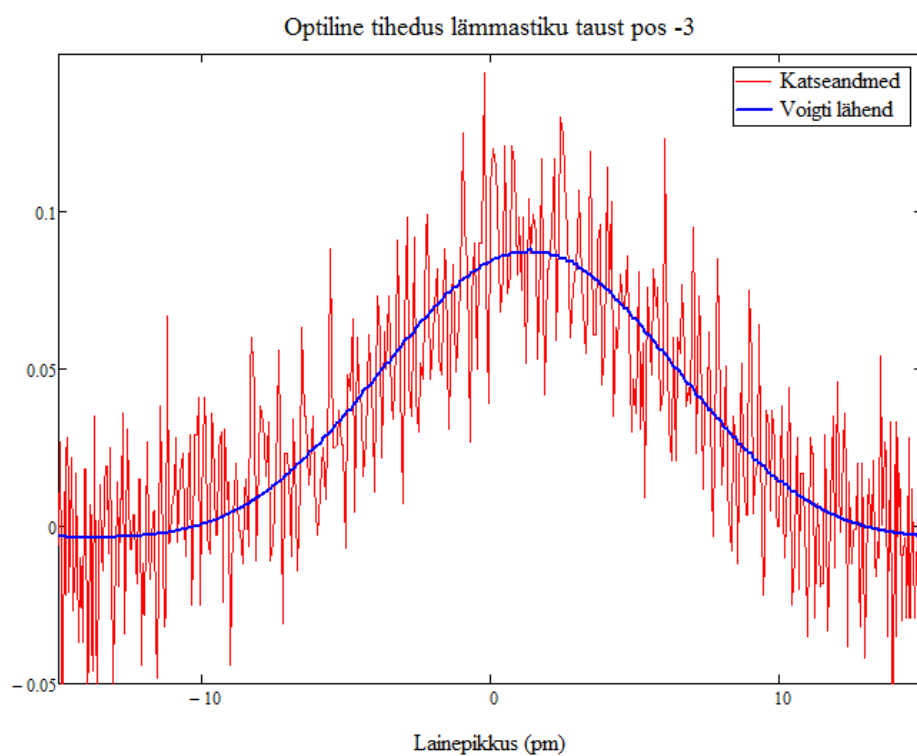
on näha voolutugevuse graafikult joonis 3.1. Toodud põhjustel mõõdeti laseri neeldumist vaid plasmaga olukorras ning I_0 leiti lähendades neeldumisjoone ümbrust lineaarse funktsiooniga (joonis 2.6).



Joonis 2.6: Näide plasmata intensiivsus lähendist.

Teades laseri intensiivsust plasmaga kui plasmata olukorras leiti optilise tiheduse sõltuvus lainepikkusest kasutades valemit (1.8). Optilise tiheduse profiil lähendati seejärel Voigti profiiliga kasutades pseudo-Voigti algoritmi, et kiirendada lähendamise protsessi. Lähendamisel kasutati vähimruutude meetodit. Optilise tiheduse graafiku näide koos lähendiga on toodud joonisel 2.7.

Lähendi abil määrati $\text{Ar}(1s_5)$ kontsentratsioon kasutades valemeid (1.9) ja (1.19). Arvutustes kasutati ülemineku $1s_5 \rightarrow 2p_6$ andmeid: $g_i = 5$, $g_j = 5$, $A_{ij} = 2.45 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, $\lambda_0 = 763.5106 \text{ nm}$ [29].



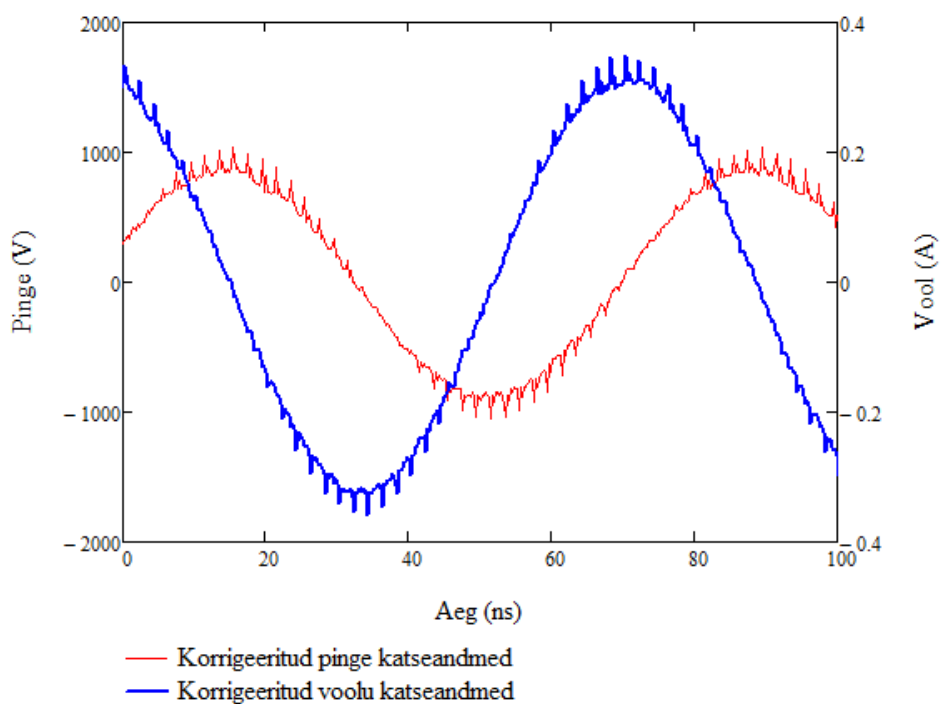
Joonis 2.7: Näide optilise tiheduse graafikust koos lähendiga. Katsetingimused: Ar 300 sccm, N₂ taust 300 sccm, 760 Torr, 50 W, mõõdetud positsioonil 3 mm toru otsast.

Peatükk 3

Tulemused ja analüüs

3.1 Elektrilised mõõtmised

Joonisel 3.1 on toodud üks näide korrigeeritud pinge ja voolu graafikust.



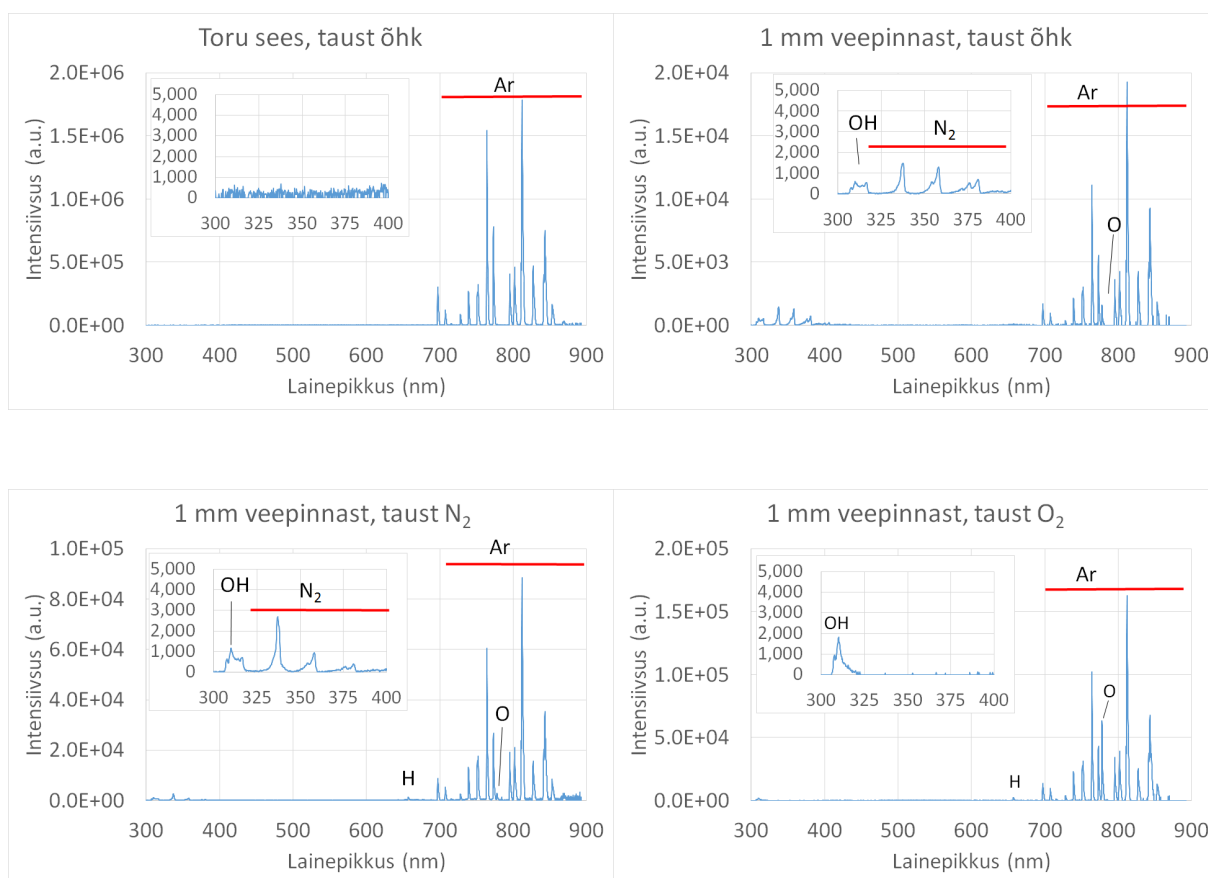
Joonis 3.1: Näide pinge ja voolu korrigeeritud mõõtmiste tulemustest.

Graafikult on näha, et voolu ja pinge kõverad on üldjoones siinuselise kujuga. Kõrgematel vooludel ja pingetel tekivad kõverale regulaarsed piigid. Piigid tekivad tõenäoliselt generaatori automaatse sobituselemendi suutmatusest piisavalt kiiresti korrigeerida lahenduse muutuste

ja võnkumistega. Võimsused määrati kõigis kasutatud keskkondades kasutades valemit 2.1. Tulemused olid: 9.2 W õhu keskkonnas, 9.8 W lämmastiku keskkonnas ja 8.3 W õhu keskkonnas. Lahendusse antavad võimsused olid võrreldavad kõigis eri keskkondades, võimsused varieerusid 20 % ulatuses.

3.2 Spektrid

Näited mõõdetud spektritest eri keskkondades ja eri positsioonidel on toodud joonisel 3.2.



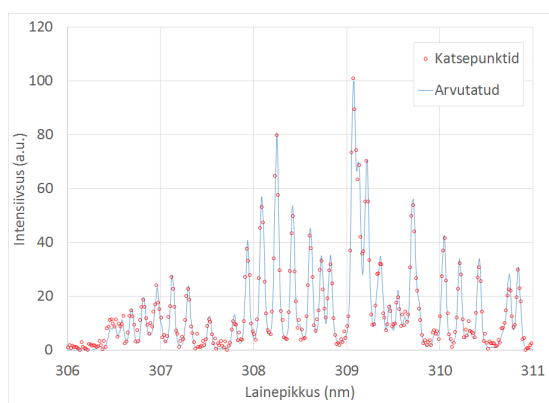
Joonis 3.2: Näited mõõdetud spektritest eri keskkondades.

Kõikides spektrites on näha erinevaid argooni 2p - 1s üleminekute jooni sarnaste intensiivsuste jaotustega. Argooni joonte intensiivsused on kõige suuremad oodatult toru sees. Toru sees oli näha peale argooni joonte ka nõrku OH radikaali spektriribasid ja väga nõrgalt vesiniku alfa joont kasutades tundlikumat MDR-23 spektromeetrit. Torust väljas on spektritel näha lisa spektrijooni ja -ribasid vastavalt keskkonna kompositsioonile. Torust väljas oli kõigis keskkondades näha OH radikaali kiirgust. OH radikaal tekib põhiliselt vee molekuli pörkel elektroniga või ergastatud argooni aatomiga, reaktsioonid 8 ja 126 (Lisa 2). Samuti on

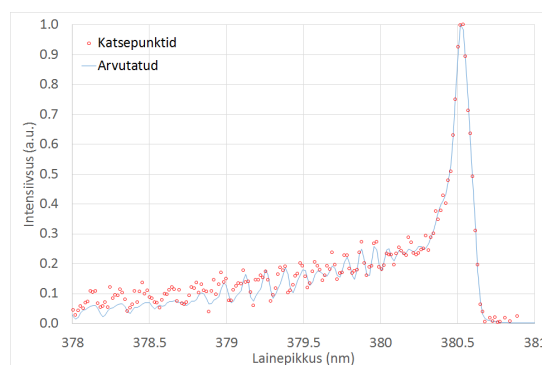
näha nõrka vesiniku joont, mis tekib samade reaktsioonidega. Lämmastikku sisaldavates keskkondades on näha lämmastiku teise positiivse süsteemi $N_2(C-B)$ spektrit, mis viitab lämmastiku ergastatud seisundi $N_2(C)$ tekkele. Lämmastiku ergastatud seisundid tekivad põhiliselt põrkel elektroniga või ergastatud argooni aatomiga, reaktsioonid 65 ja 125. Lämmastiku ergastatud seisund $N_2(C)$ relakseerub metastabiilsele seisundile $N_2(A)$ energiaga 6 eV, mis saab edasi reageerida ja panustab reaktiivsete lämmastiku ühendite tekkesse. Atomaarse lämmastiku jooni pole näha, kuid atomaarne lämmastik on väga reaktiivne ning atomaarse lämmastiku ergastamise ristlõige on väiksem kui $N_2(C)$ molekulil. Lämmastiku spektriribade juures oli ka näha $NH(A-X)$ spektriribasid. NH tekib põhiliselt atomaarse lämmastiku reageerimisel vesiniku ja OH radikaaliga, reaktsioonid 24 ja 124. Lämmastiku keskkonnas on näha ka nõrka atomaarse hapniku joont, mis tõenäoliselt tuleneb samuti reaktsioonist 24. Hapniku keskkonnas oodatavalt pole näha lämmastikuühendeid spektris, mis kinnitab süsteemi puhtust. Hapniku keskkonnas on näha tugevat atomaarse hapniku joont, mis tuleneb hapniku dissotsiatsioonist, reaktsioon 4.

3.3 Gaasi temperatuur

Gaasi temperatuuri hinnati $OH(A,0)$ ja $N_2(C,0)$ rotatsioonitemperatuuri alusel, mis leiti $OH(A-X,0-0)$ ja $N_2(C-B,0-2)$ rotatsioonipeakite alusel. OH spektrit oli võimalik registreerida igas positsioonis, kuid lämmastiku spektrit oli näha vaid torust väljas. Rotatsioonitemperatuuri hinnati lähendades arvutatud spektrit mõõdetud spektriga eeldades Boltzmanni jaotust rotatsiooniseisunditel ning kasutades temperatuuri vaba parameetrit. Täpse meetodika kirjelduse leiab tööst [30]. Joonisel 3.3 on toodud näited OH ja lämmastiku mõõdetud ja arvutatud spektritest.



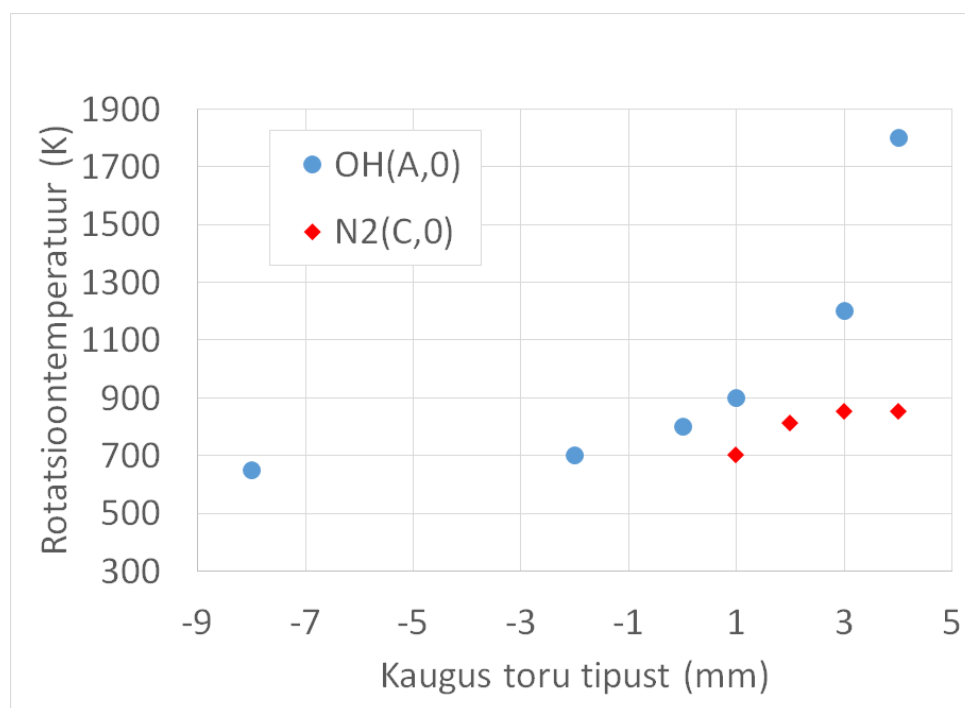
(a) OH spekter koos arvutatud spektriga, positsioon -2.



(b) N_2 spekter koos arvutatud spektriga, positsioon 1.

Joonis 3.3: OH ja N_2 spektrid koos arvutatud spektritega.

Joonisel 3.4 on toodud rotatsioonitemperatuuride tulemused. Graafikul on x-telg kaugus toru tipust suunaga Petri tassi poole. Negatiivsed x-telje väärtused on toru sees. Graafikult on näha, et OH ja lämmastiku spektrite alusel leitud temperatuurid erinevad. Erinevus on eriti suur veepinna lähedases piirkonnas kus OH spektri põhjal arvatud temperatuur tõuseb järsult kuni temperatuurini 1800 K, samas lämmastiku spektri põhjal arvatud temperatuur jääb vahemikku 700-900 K. Argooni lahendustes, mis sisaldavad veeauru, on nähtud OH rotatsiooniseisundite hõive erinevust Boltzmanni jaotusest ja seega OH spektri põhjal arvatud temperatuur ei ole usaldusväärne veepinna läheduses [30][31]. Veepinna lähedases alas on lämmastiku spektril arvatud temperatuur usaldusväärsem [32]. Kokkuvõtteks gaasi temperatuur on lahenduses tõenäoliselt vahemikus 700-900 K.

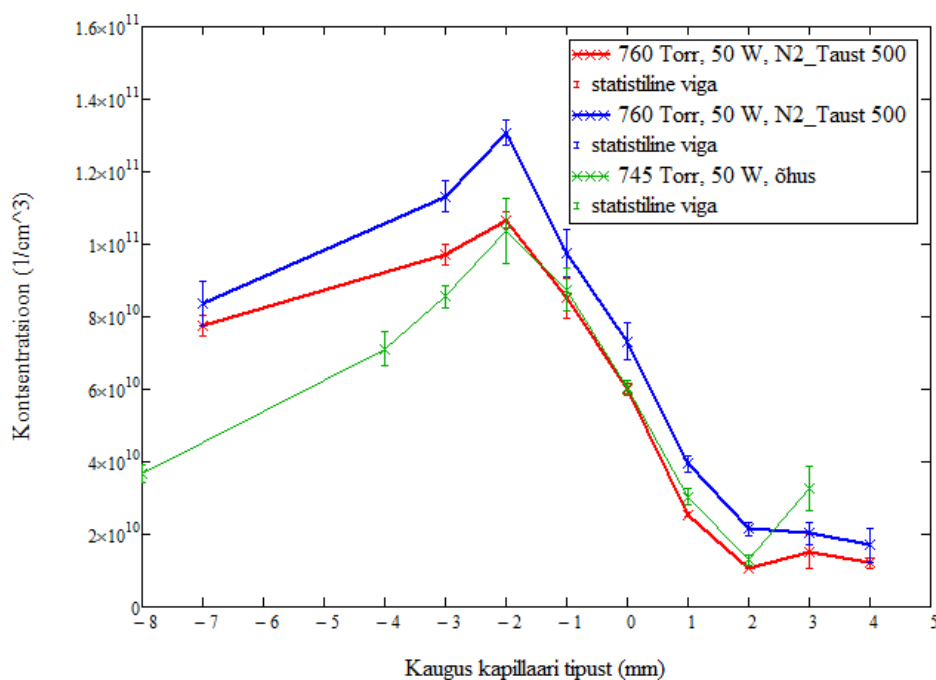


Joonis 3.4: Gaasi temperatuuri jaotus õhu keskkonnas arvatuna OH ja N₂ spektrite järgi.

3.4 Neeldumisspektroskoopia tulemused

Argooni metastabiili 1s₅ kontsentratsioonid on toodud joonisel 3.5.

Graafikul on veaistid 10 mõõtmise A-tüüpi määramatused. Detekteerimise piir oli umbes 10¹⁰ cm⁻³, mille tõttu kontsentratsiooni väärtused veepiiri lähedastes punktides nagu 3 ja 4 pole väga usaldusväärsed ning punktis 5 ei olnud võimalik enam mingit neeldumist detekteerida. Graafikult on näha, et toru sees pole metastabiili kontsentratsioon konstantne vaid kasvab kapillaari tipu poole. Kontsentratsiooni kasv toru sees on üsna lineaarne. Metastabiilide kontsentratsiooni maksimum toru otsa lähedal tekib tõenäoliselt pindlaengute



Joonis 3.5: Metastabiili Ar(1s₅) kontsentratsiooni sõltuvused positsioonist eri keskkondades.

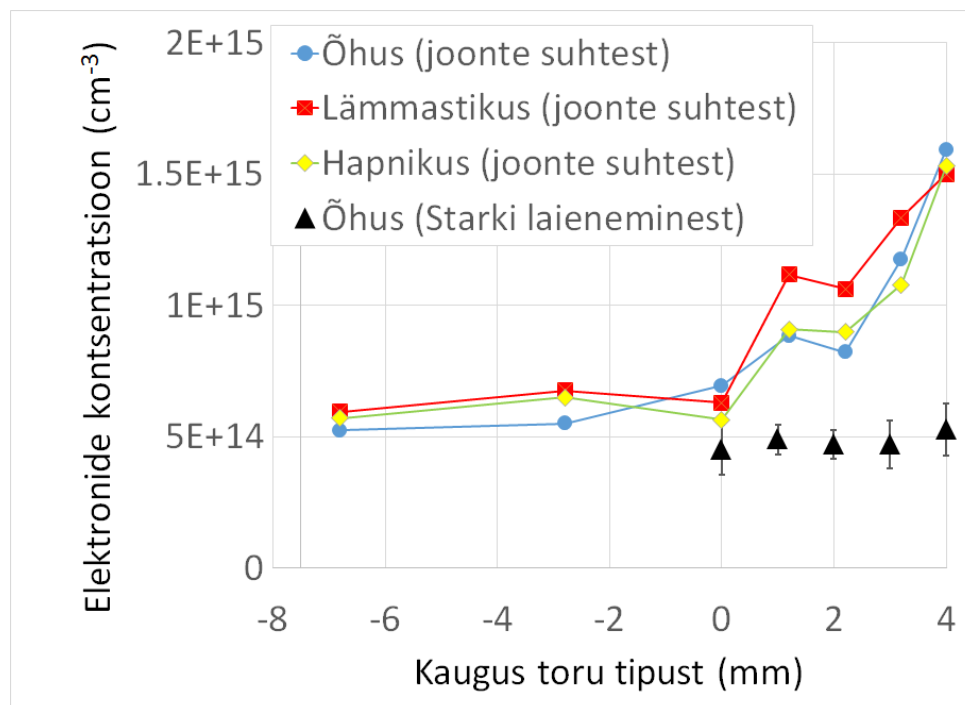
tõttu toru otsal, mis suurendab lokaalset elektrivälja, see omakorda suurendab metastabiilide produktsiooni. Väljaspool toru ja toru otsa juures metastabiilide kontsentratsioon väheneb. Kontsentratsiooni vähenemist põhjustab elektrivälja vähenemine ning ka energiaülekanne metastabiilidelt taustgaasi molekulidele. Argooni metastabiil annab efektiivselt oma energiat nii lämmastiku kui hapniku molekulile. Argooni metastabiili kontsentratsioon on väga sarnane toru ja vee vahel kõigis keskkondades.

3.5 Elektronide kontsentratsioon

Elektronide kontsentratsiooni hinnati kahel meetodil. Esimeseks meetodiks on joonte suhete meetod, mis põhineb argooni 2p-2s üleminekute spektrijoonte intensiivsuste suhete sõltuvusel elektronide kontsentratsioonist. Meetodi täpne kirjeldus on toodud töös [14]. Viidatud töös tehti argooni mudel, mille abil selgitati diagnostilised, elektronide kontsentratsiooni suhtes tundlikud spektrijooned. Antud töös kasutati argooni jooni 763.5 nm juures (üleminek 2p₆ - 2s₅) ja 738.4 nm juures (üleminek 2p₃ - 2s₄). Teine kasutatud meetod põhines vesiniku alfa joone Starki laienemisel. Vesiniku alfa joonel on tugev Starki laienemise komponent, mis sõltub elektronide tihedusest. Elektronide tihedus arvutati kasutades valemit [33]:

$$n_e = \left[\frac{3.4\Delta\lambda_{Stark} + 0.06}{4.8} \right]^{1/0.68116} \cdot 10^{23} m^{-3} \quad (3.1)$$

kus $\Delta\lambda_{Stark}$ on Starki laienemise laius poolel kõrgusel. Vesiniku alfa joon lähendati Voigti profiiliga arvestades ka Doppleri laienemisega ja Van der Waalsi laienemisega. Joonisel 3.6 on toodud elektronide kontsentratsiooni tulemused.



Joonis 3.6: Elektronide kontsentratsiooni hinnangud eri keskkondades ja meetoditel.

Toru sees polnud vesiniku joont näha ja seega toru sees selle meetodi andmed puuduvad. Graafikult on näha, et toru otsas mõlema meetodi tulemused langevad üsna hästi kokku. Veepinna lähedal joonte suhte meetodi alusel leitud elektronide kontsentratsioonid tõusevad, kuid vesiniku joone abil leitud kontsentratsioonid ei tõuse. Veepinna lähedal joonte suhte kaudu leitud kontsentratsioonid on ebausaldusväärsed, sest meetodis kasutatakse mudelit, mis arvestab vaid elektronide ja argooni vaheliste põrgetega. Veepinna lähedal on ka molekulaarsed gaasid nagu veeaur, lämmastik ja hapnik, mis võivad mõjutada argooni ergastatud seisundite hõivet ebahühtlaselt, mis tekitab ka spektrijoonte suhete muutumise. Tõenäoliselt elektronide kontsentratsioon püsib väärtuse $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ juures terve lahenduse ulatuses.

3.6 Elektronide temperatuur

Elektronitemperatuuri hindamiseks kvartstorus kasutati spektraalset meetodit, mis baseerub argooni pidevspektri analüüsil. Puhta argooni korral tekib pidevspekter elektronide põrgetel

argooni aatomitega [34]:

$$\epsilon_{ea} = C_{ea} \frac{n_e n_a}{\lambda^2} \frac{1}{kT_e^{3/2}} \int_{hv}^{\infty} Q_{ea}(E) E^2 \left(1 - \frac{hc}{2\lambda E}\right) \sqrt{1 - \frac{hc}{\lambda E}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE \quad (3.2)$$

kus

- C_{ea} avaldub kujul:

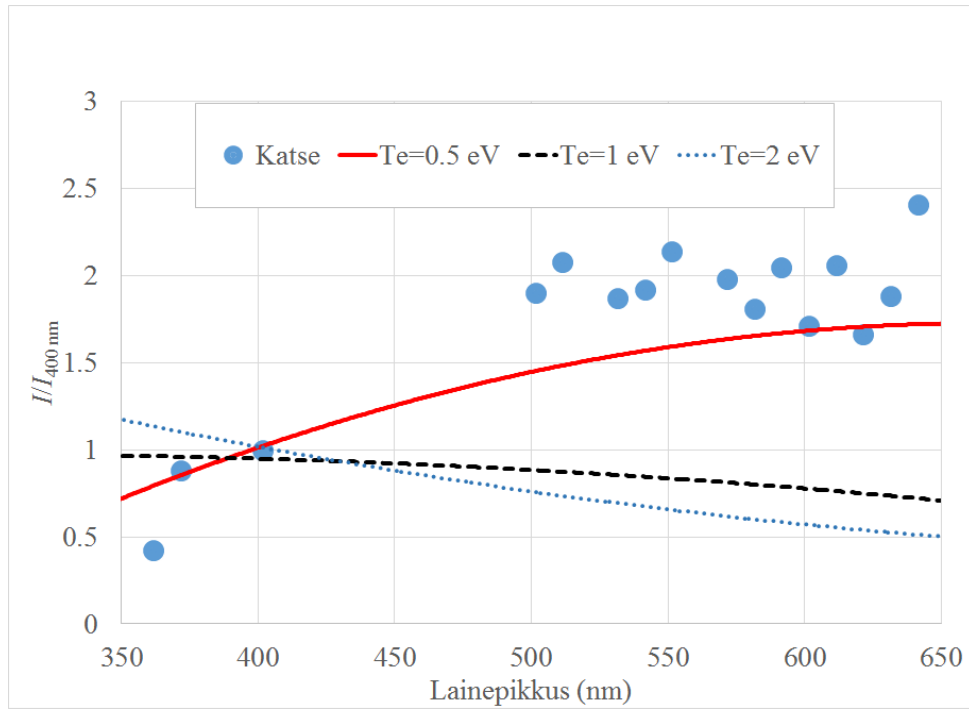
$$C_{ea} = \frac{4\sqrt{2}}{3\pi^{5/2}} \frac{\alpha h}{m_e^{3/2} c} \quad (3.3)$$

- n_e on elektronide kontsentratsioon ($1/m^3$)
- n_a on aatomite kontsentratsioon ($1/m^3$)
- m_e on elektroni mass (kg)
- λ on lainepikkus (nm)
- h on Plancki konstant (J·s)
- k on Boltzmanni konstant ($m^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$)
- α on peenstruktuuri konstant
- ν on sagedus (Hz)
- E on elektroni energia (eV)
- T_e on elektrontemperatuur (K)
- $Q_{ea}(E)$ on protsessi ristlõiget iseloomustav suurus, mis argooni puhul avaldub kujul [34]:

$$Q_{ea}(E) = 8.05e^{-28.024E} + 0.99E^{1.743}e^{-0.136[Angstrom^2]} \quad (3.4)$$

Saamaks sõltuvust vaid elektrontemperatuurist normeeriti valem 3.2 400 nm intensiivsusega ja vaba parameetrit T_e varieerides leiti väärtus, mis tagas eksperimentaalse ning 3.2 järgi arvutatud pidevspektrite kokkulangevuse, joonis 3.7. Kuna pidevspektri intensiivsus oli nõrk ja hajuvus suur, siis sobitamisel keskmistati vastava lainepikkuse ümbruse 15 piksli (3 nm) intensiivsused, sobitamine viidi läbi lainepikkuste piirkonnas, kus puudusid Ar spektrijooned ja saastegaaside ribad. Pidevspektri kuju ei sõltunud gaasikeskkonnast, kuhu Ar plasmajuga suubus.

Rahuldav kokkulangevus eksperimentaalse ning arvutatud pidevspektrite vahel saadi $T_e = 0.5$ eV korral. Joonisel 3.7 on võrdluseks toodud ka $T_e = 1$ ja 2 eV jaoks arvutatud pidevspektrid.



Joonis 3.7: Näide eksperimentaalse ning valemi 3.2 alusel arvatud spektri sobitamisest. Registreerimispositsioon -6.8 mm, õhu taustgaas.

Teades metastabiilses seisundis $1s_5$ olevate aatomite kontsentratsiooni ja gaasi temperatuuri saab elektrontemperatuuri arvutada ka kasutades Boltzmanni valemit:

$$\frac{N_{1s_5}}{N_{ps}} = \frac{g_{1s_5}}{g_{ps}} \exp\left(-\frac{E_{1s_5}}{T_e}\right) \quad (3.5)$$

kus

- N_{1s_5} on $1s_5$ seisundi olevate aatomite kontsentratsioon ($1/m^3$)
- N_{ps} on põhiseisundis olevate aatomite kontsentratsioon ($1/m^3$)
- $g_{1s_5} = 5$ on $1s_5$ seisundi statistiline kaal
- $g_{ps} = 1$ on põhiseisundi statistiline kaal
- $E_{1s_5} = 11.55 eV$ on $1s_5$ seisundi energia (eV)

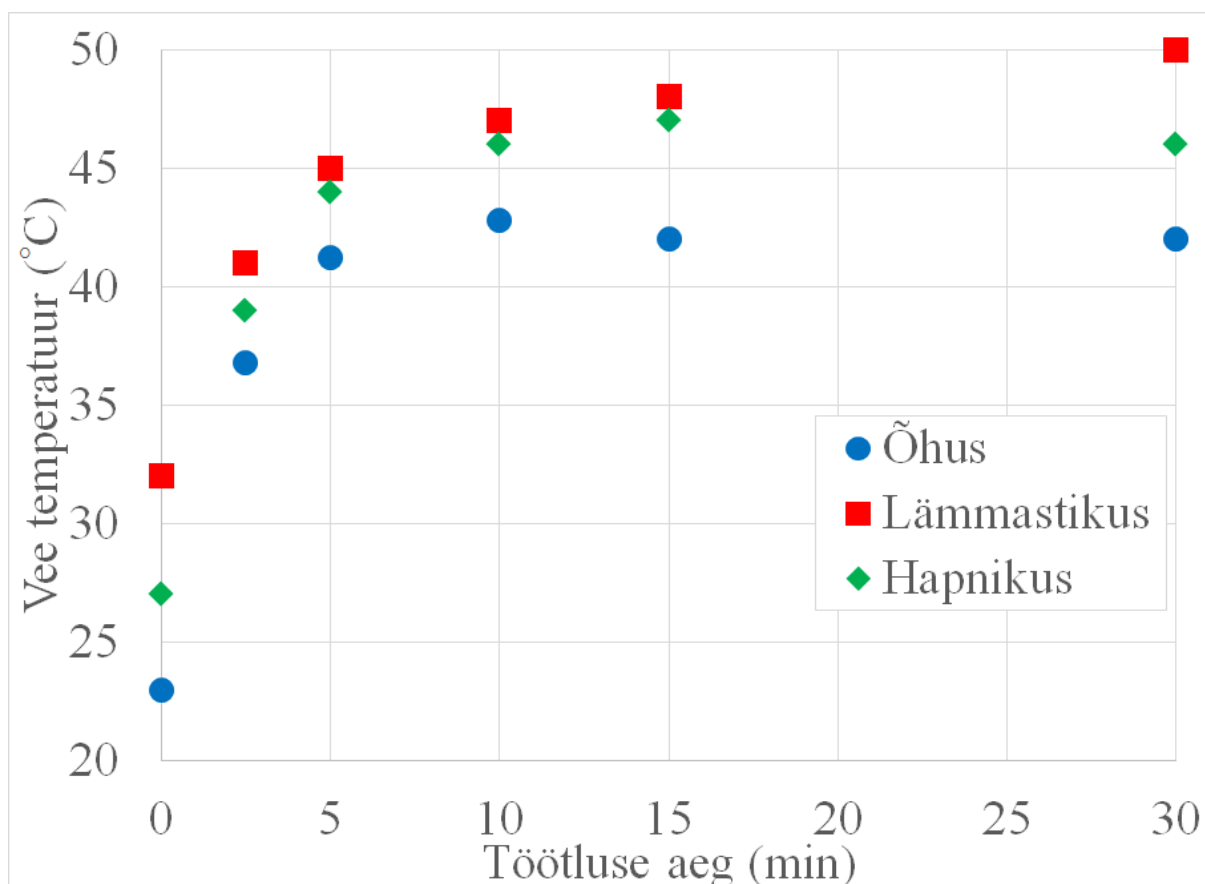
Kasutades käesolevas töös kapillaaris määratud $N_{1s_5} \approx 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ning gaasi temperatuuri 700 K, tuleb valemist 3.5 arvatud elektrontemperatuur ligikaudu 0.6 eV. Väljaspool kapillaari N_{1s_5} kontsentratsioon langeb ligikaudu suurusjärgu võrra (joonis 3.5), seega väheneb ka elektrontemperatuur väärtusele $T_e = 0.5 \text{ eV}$.

Saadud elektrontemperatuurid on mõnevõrra väiksemad võrreldes kirjanduses esitatutega.

Näiteks leiti atmosfäärirõhulises argooni plasmajoas spektraalsel meetodil ning modelleerimisel $T_e = 0.7 \dots 1.5$ eV [35], Thomsoni hajumise alusel leitud argooni mikrolahenduses leitud $T_e = 0.9 \pm 0.3$ eV [36].

3.7 Vee temperatuur ja massikadu

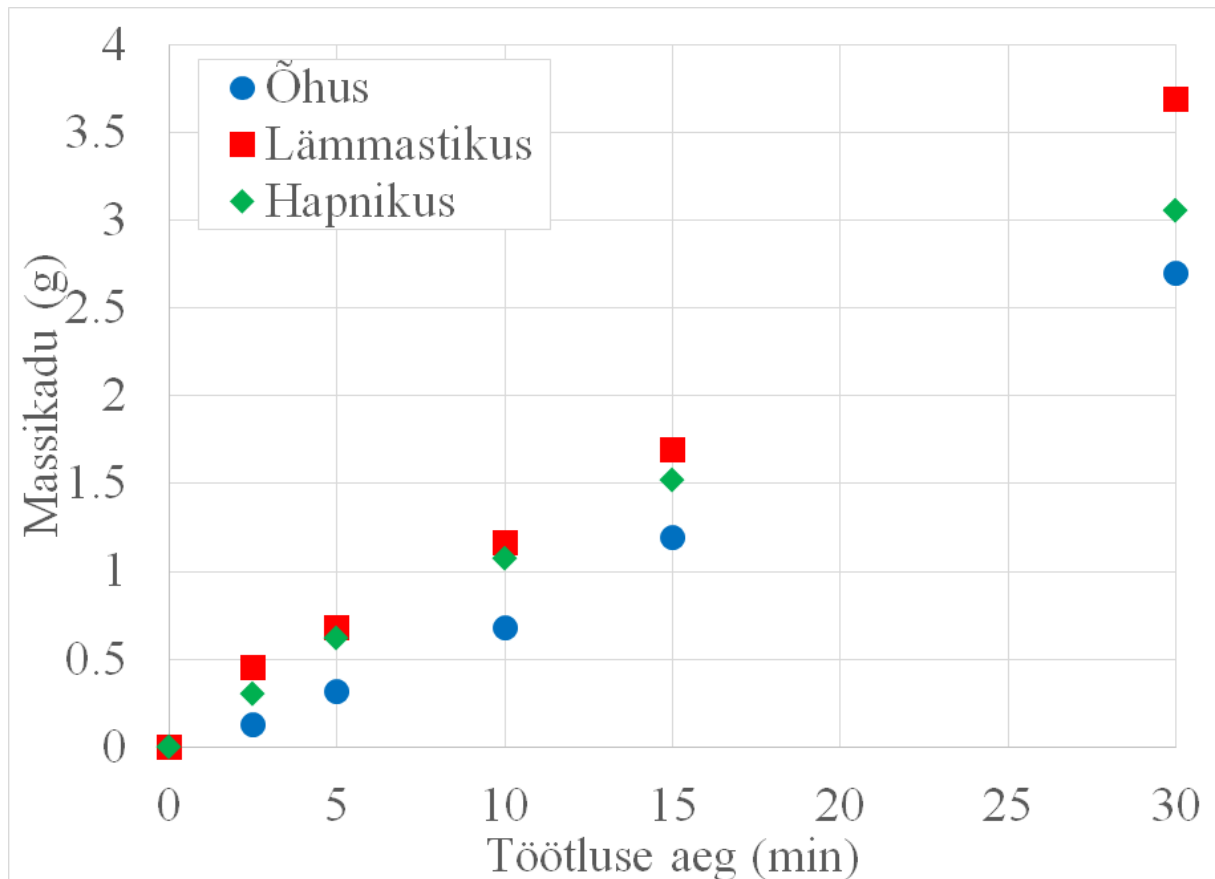
Joonisel 3.8 on toodud deioniseeritud vee temperatuuri sõltuvus töötuse ajast.



Joonis 3.8: Vee temperatuuri sõltuvus töötuse ajast.

Graafikult on näha, et vee temperatuur kasvas märkimisväärselt kuni stabiliseerus temperatuuridel 40-50 kraadi. Temperatuuri stabiliseerumiseks kulus umbes 7-10 minutit. Kõrgeim oli temperatuur lämmastiku keskkonnas ja väikseim õhu keskkonnas. Kasutades vee erisoojusmahtuvust (4.186 kJ/(kg · K)) sai arvutada esimestel minutitel vette antava võimsuse. Esimese kahe ja poole minutiga tõusis temperatuur umbes 20 kraadi ja vee kogus oli 12 mL. Neid väärtusi kasutades tuleb vette antav võimsus umbes 7 W, mis moodustab suure osa lahenduse võimsusest, mis oli umbes 9 W.

Joonisel 3.9 on toodud vee massikadu sõltuvus töötuse ajast.



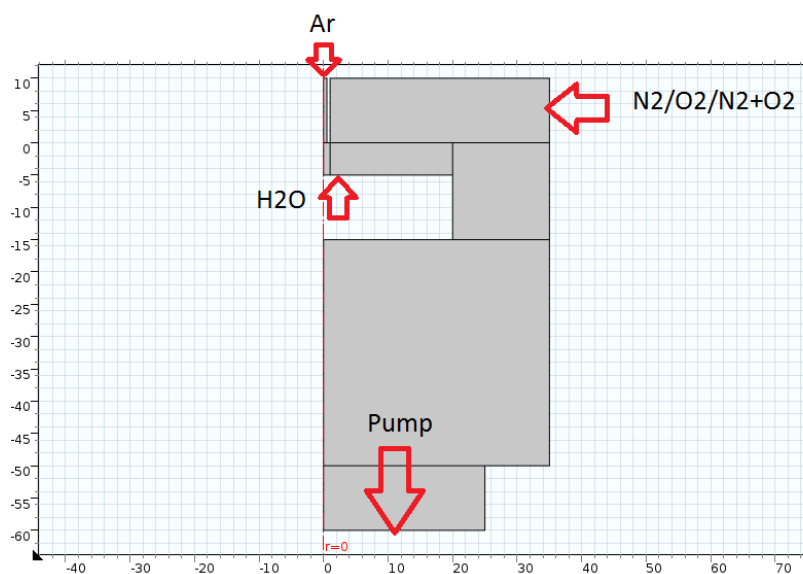
Joonis 3.9: Massikadu sõltuvus töötluste ajast.

Sarnaselt temperatuuri graafikule massikadu on suurim lämmastiku keskkonnas ja väikseim õhu keskkonnas. Graafikul on näha, et massikadu sõltub üsna hästi lineaarselt töötluste ajast. Lineaarsus viitab sellele, et aurumine toimub põhiliselt vee ja lahenduse kontaktpunktis, kus lahenduse temperatuur on ligikaudu 700 K. Pärast 30 minutilist töötlust oli massikadu vahemikus 2.7-3.7 g.

3.8 Simulatsioonide tulemused

3.8.1 Mudeli ülesehitus

Mudeli geometria on esitatud joonisel 3.10. Mudel on üles ehitatud 2-dimensionaalsena ja tsentraalsümmeetrilisena, see eeldus on tehtud kuna eksperimendikamber on tsentraalsümmeetriline ning see on arvutuslikult palju ratsionaalsem. Mudelis on kõik seinad peale sisse- ja väljalaskeavade jäigad ning hermeetilised. Lihtsustamaks ülesannet on Petri tass veega samuti jäik ning gaaside vahetust gaasi- ning vedelikfaasi vahel ei toimu. Veepinna kuju on simulatsioonis sile, kuna reaalsuses gaasijoa mõjul vette tekkiv



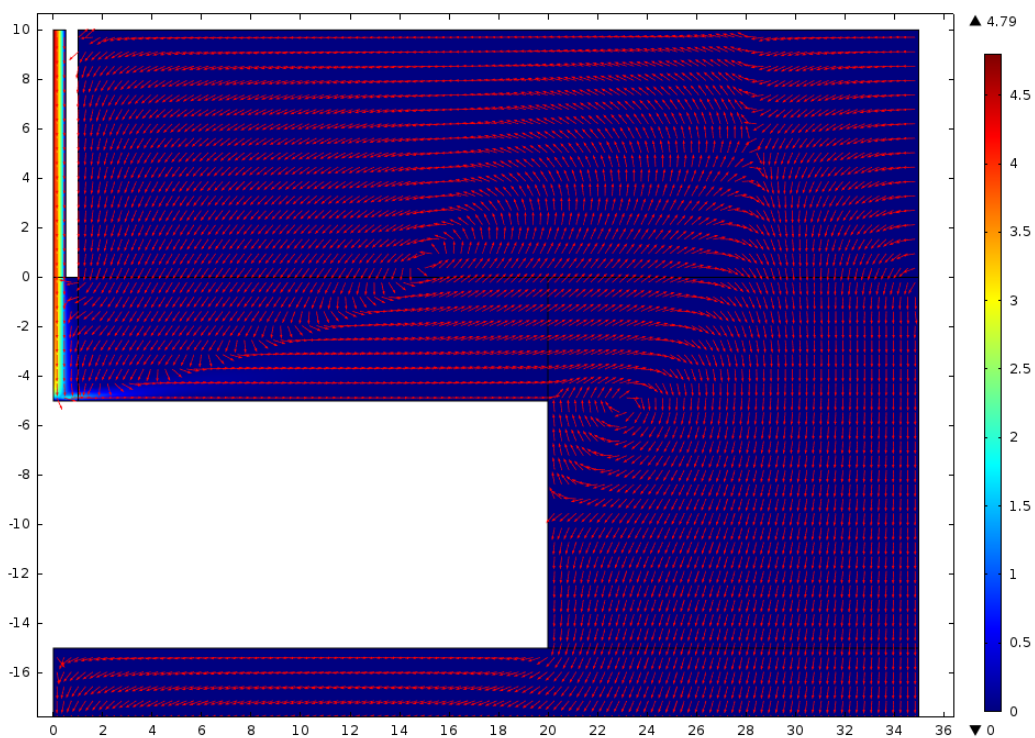
Joonis 3.10: Mudeli geometri ja gaaside sisselaskeavad.

lehitraoline kuju tulemusi oluliselt ei mõjutanud. Seintel on ääritingimus, et gaasi voo kiirus on seinal null. Gaasi voogude sisendid ja väljundid on samuti toodud joonisel 3.10. Argooni ja lämmastiku/hapniku/õhu sisend on defineeritud vookiiruse järgi, mis olid määratud vookontrolleritega 300 sccm argooni jaoks ja 500 sccm taustgaasi jaoks. Veeauru sissevool on defineeritud 2 mm diameetriga alalt vee keskosalt, sest seal puudutab plasma veepinda, seal on temperatuur suurim ja järelkult on suurim ka aurumine. Simuleeriti ka juhtu, kus ekvivalentne kogus veeauru siseneb reaktorisse tervelt pinnalt, aga see ei mõjutanud tulemust ning see muutis simulatsiooni üles ehitamise raskemaks. Veeauru vookiiruse määras massikadu, mis mõõdeti eksperimentaalselt (ligikaudu 1g 10 min töötuse kohta). Gaaside väljavool toimub mudeli alumisest osast ning ääritingimus hoiab rõhku konstantsena 760 Torri juures. Mudelis kasutatud reaktsioonide nimekiri on toodud lisa 2. Mudelis ei simuleerita lahendustorus toimuvaid protsesse vaid kasutatakse eksperimentaalseid elektronide ja argooni metastabiili kontsentratsiooni tulemusi, sest see oluliselt vähendab reagentide ja reaktsioonide hulka ning muudab simulatsiooni usaldusväärsemaks. Difusioonikoefitsiendid on toodud lisa 1, ergastatud seisunditel, millel puudusid difusioonikoefitsiendid, kasutati põhiseisundi väärtusi.

3.8.2 Gaasi voog

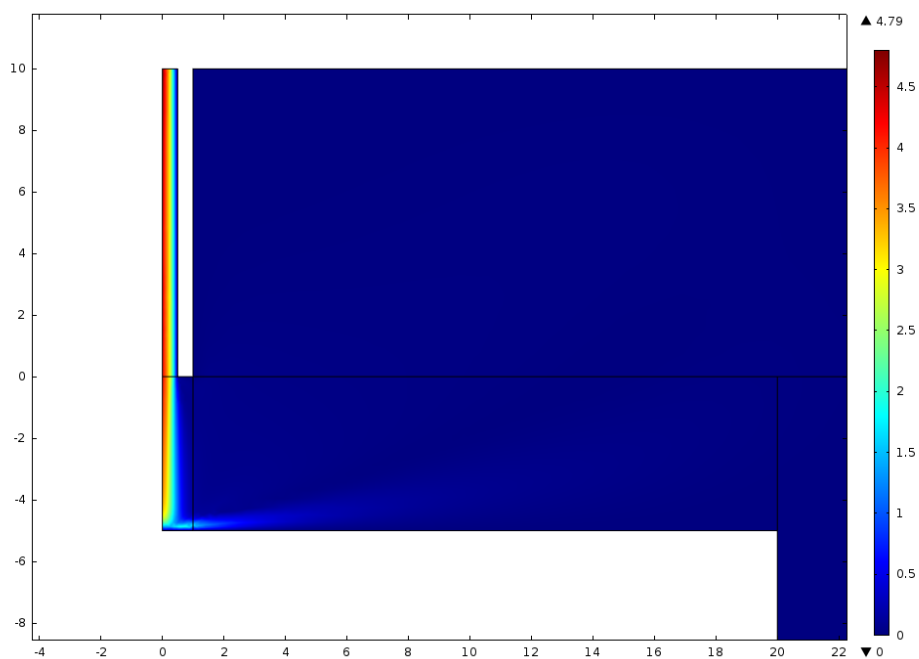
Gaasi voogu illustreeriv pilt on toodud joonisel 3.11.

Jooniselt on näha, et simulatsioonis gaas voolab torust välja ja veepinna kohal pöörab veepinnaga paralleelseks ning seejärel voolab piki vee pinda. Petri tassi ääres osa gaasist



Joonis 3.11: Gaasi voo joonis. Nooled näitavad voo suunda.

voolab alla vaakumpumba poole ning äärel tekib keeris. Teine osa gaasist liigub üles, seguneb taustgaasi sisendiga ning liigub tagasi lahendustoru poole. Petri tassi kohale tekib teine keeris. Joonisel 3.12 on kujutatud voo kiiruse amplituudi.

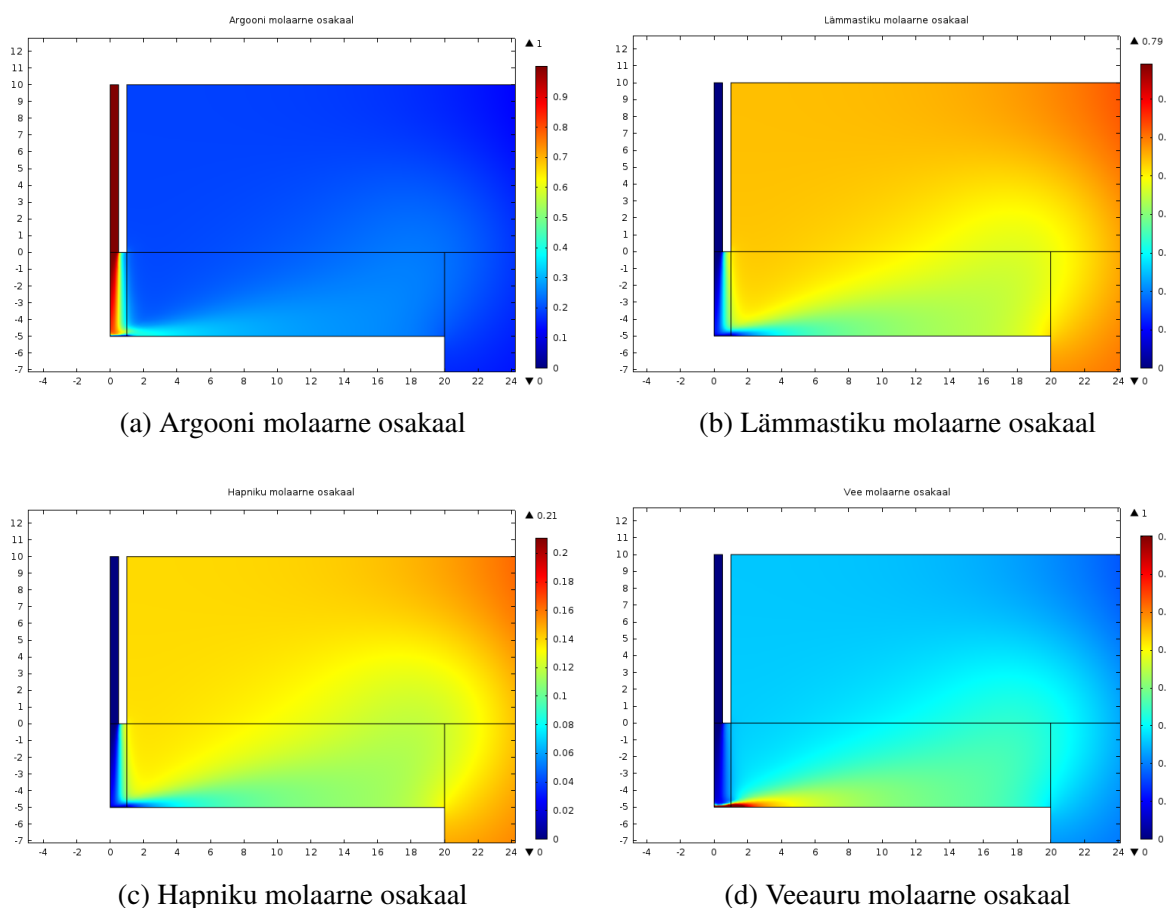


Joonis 3.12: Gaasi voo kiiruse amplituud, värvid kirjeldavad voo suurust.

Jooniselt on näha, et voo kiirus on suurim torust väljudes ja on üsna konstantne kuni veepinnani. Veepinnal pöörates ja seejärel veepinnal laiali levides voo kiiruse amplituud väheneb kiiresti.

3.8.3 Gaaside segunemine

Joonisel 3.13 on toodud sisendgaaside molaarsete osakaalude jaotus.



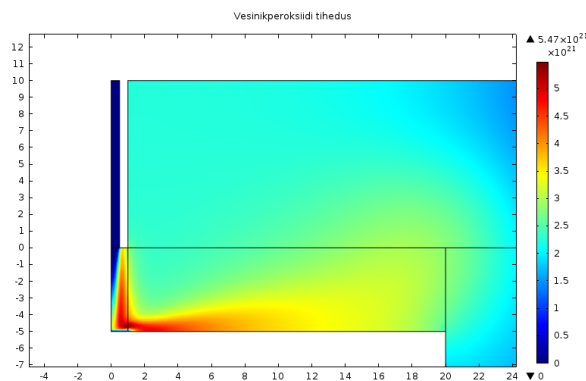
Joonis 3.13: Põhiliste komponentide molaarsed kontsentratsioonid. Taustgaas N_2 0.79, O_2 0.21

Jooniselt on näha, et lahendusallas toru ja veepinna vahel on põhiliselt argoon. Veepinna lähedal, kus argooni voog pöörab paralleelseks pinnaga hakkab argooni osakaal kiiresti vähenema. Veepinna kohal tekib kõrge veeauru osakaaluga kiht. Lämmastik ja hapnik käituvad väga sarnaselt, sest nende difusioonikoefitsiendid ja molekuli massid on sarnased. Eri taustgaaside korral oli pilt väga sarnane, muutusid ainult taustgaasi osakaalud vastavalt sisendile.

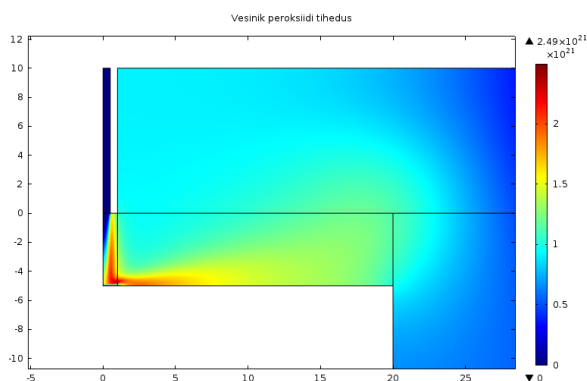
3.8.4 Veetöötuses tähtsamate komponentide kontsentratsioonid

Järgnevalt toon simulatsioonides arvatud tähtsamate veetöötuse komponentide kontsentratsioonid. Nendeks ühenditeks on vesinikperoksiid, osoon, lämmastikoksiidid ja

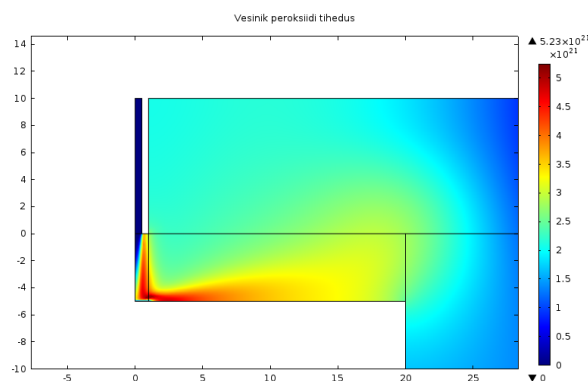
lämmastikushape ning lämmastikhape. Kuna lämmastikku ja hapnikku jõuab lahenduse sisemusse vähe siis reaktiivsete lämmastiku ja hapniku ühendite teke toimub põhiliselt lahenduse ääres ja veepinna kohal. Vesinikperoksiidi kontsentratsioon on esitatud joonisel 3.14.



(a) Taustgaas N_2 0.79, O_2 0.21



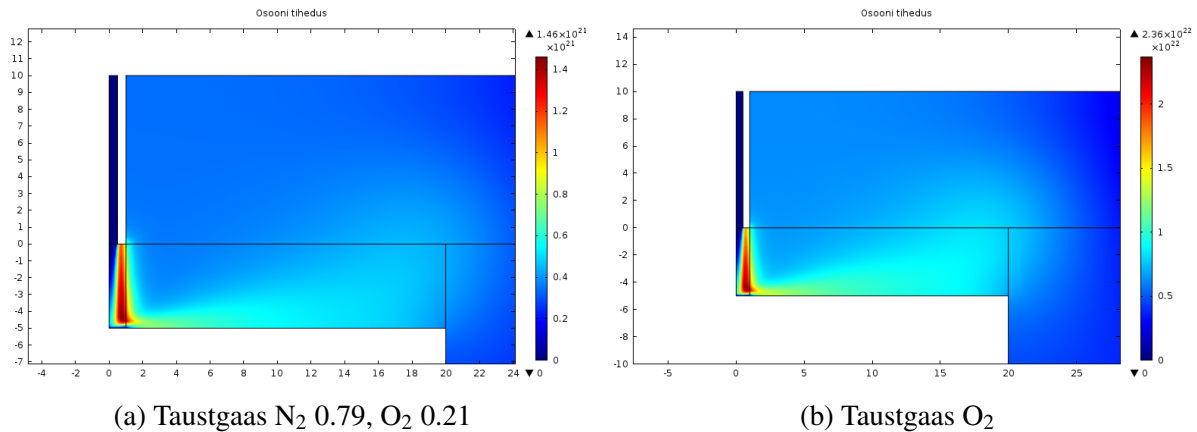
(b) Taustgaas N_2



(c) Taustgaas O_2

Joonis 3.14: Vesinikperoksiidi kontsentratsioonide jaotused.

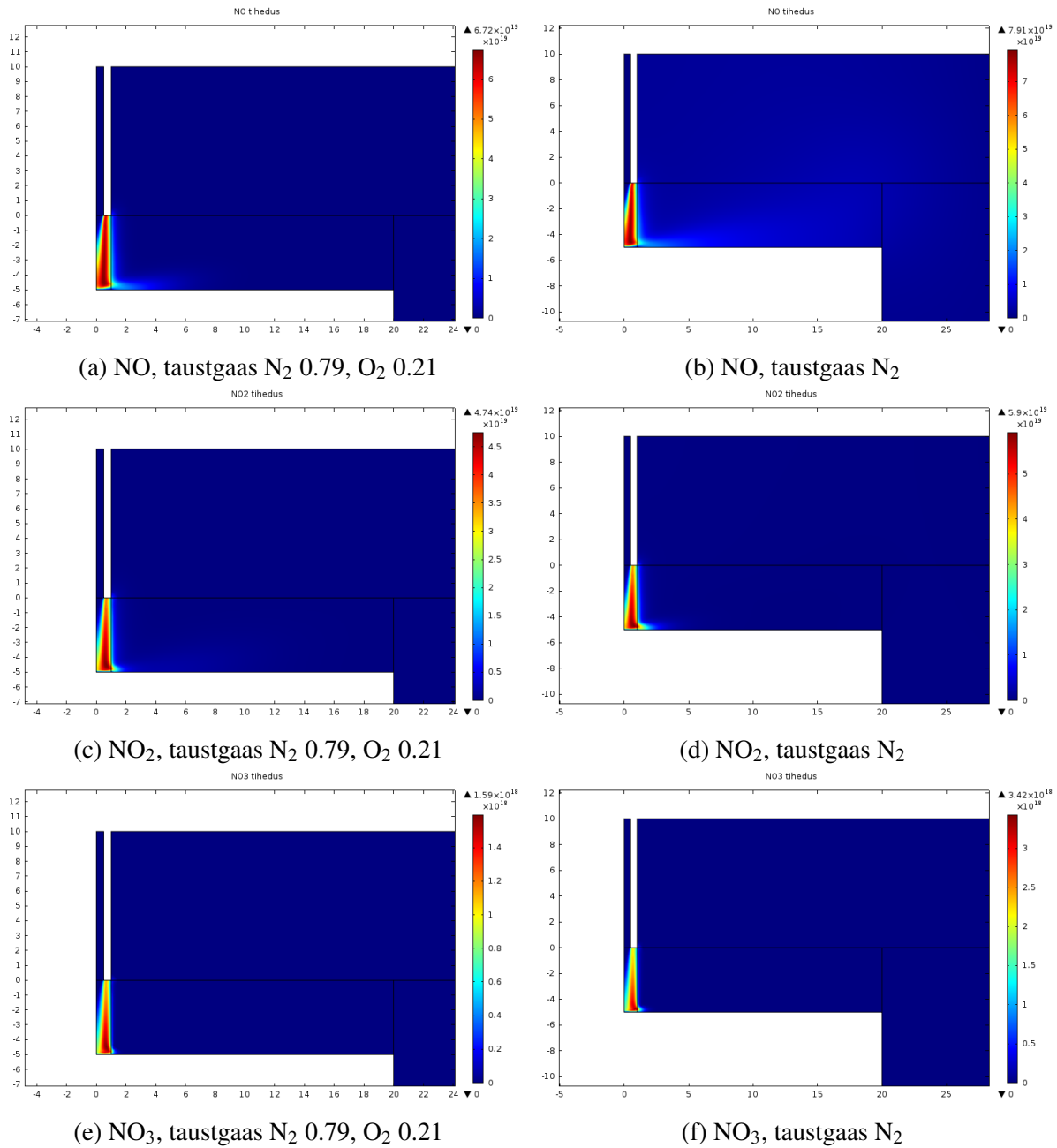
Joonistel on näha, et vesinikperoksiidi tekib enim veepinnal lahenduse ümbruses. Üldjoontes paikneb vesinikperoksiid peamiselt veepinna kohal. Lämmastiku taustgaasi korral on kontsentratsioon umbes 2 korda väiksem kui hapniku ja lämmastik/hapnik segu korral. Vesinikperoksiid tekib peamiselt kahe OH radikaali liitumisel, reaktsioon 15. Lämmastiku keskkonnas toimub OH ja lämmastiku vahel reaktsioone, mille tulemusena tekib erinevaid lämmastiku okside ja happeid. Seega lämmastiku keskkonnas väheneb OH radikaali kontsentratsioon, mille tulemusena väheneb ka vesinikperoksiidi kontsentratsioon. Hapniku keskkonnas tekib osooni, mis reageerib OH radikaaliga ja tekib HO_2 , reaktsioon 12, mille tulemusena samuti väheneb OH kontsentratsioon, kuid osoonil on ka reaktsioon vesinikuga, reaktsioon 18, mille tulemusena tekib OH radikaali juurde. Lämmastiku ja hapniku segu korral toimub lämmastiku oksüdeerimine põhiliselt hapniku ühendite kaudu ning seetõttu on lämmastikul väiksem mõju OH kontsentratsioonile.



Joonis 3.15: Osooni kontsentratsioonide jaotused.

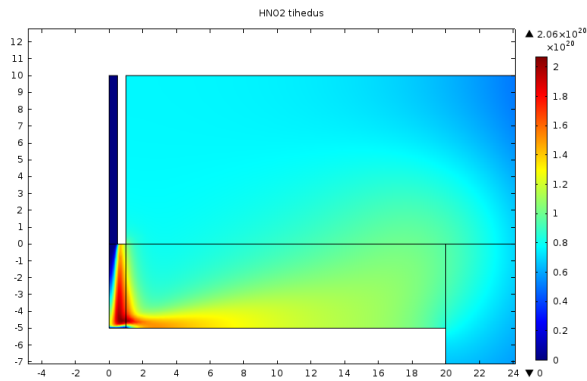
Joonisel 3.15 on toodud osooni kontsentratsiooni jaotused. Lämmastiku keskkonnas osooni kontsentratsioon oli praktiliselt null. Jooniselt on näha, et põhiliselt tekib osooni lahenduse ääres. Lahendusest kaugemal osooni kontsentratsioon väheneb märgatavalt, mis osaliselt tuleneb osooni laiali levimisest ja osaliselt osooni reaktsioonidest teiste ühenditega. Hapniku keskkonnas on osooni kontsentratsioon umbes 15 korda kõrgem kui lämmastiku ja hapniku segu korral. Puhtas hapniku keskkonnas on hapniku kontsentratsioon 5 korda kõrgem, kuid osoon 15 korda kõrgem, see tuleneb osooni reaktsioonidest lämmastikühenditega, mis vähendavad osooni kontsentratsiooni lämmastik/hapniku segu korral.

Joonisel 3.16 on toodud eri lämmastikoksiidide kontsentratsioonid. On näha, et lämmastikoksiidid tekivad põhiliselt lahenduse ääres, kuid veepinna kohal kontsentratsioon väheneb märkimisväärselt. Vähenemise veepinna kohal tekitavad lämmastikoksiidide reaktsioonid OH radikaaliga, mille tulemusena tekivad lämmastiku happed. NO ja NO₂ kontsentratsioon on puhtas lämmastikus ligikaudu 1.2 korda suurem lämmastik/hapniku segus, mis vastab lämmastiku kontsentratsiooni erinevusele. NO₃ puhul on vahe umbes kahekordne. Hapniku keskkonnas lämmastikuühendeid ei tekkinud lämmastiku puudumise tõttu.

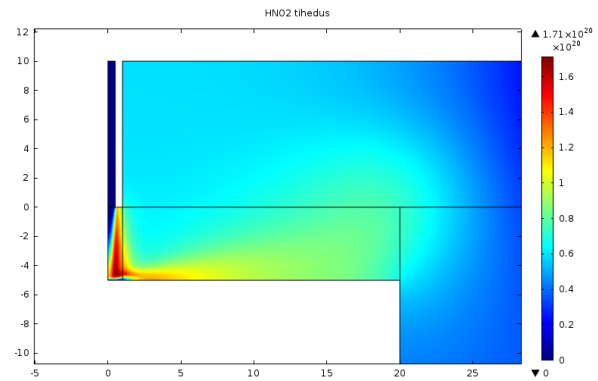


Joonis 3.16: NO_x kontsentratsioonide jaotused.

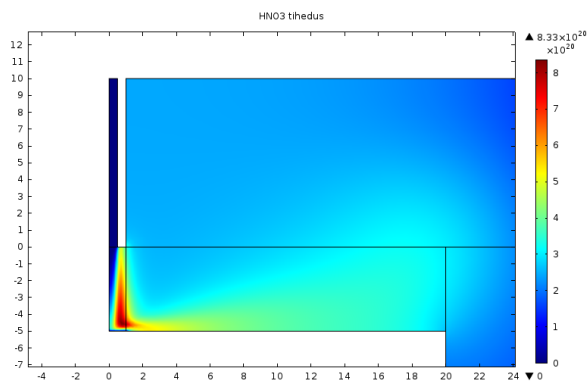
Joonisel 3.17 on toodud lämmastik- ja lämmastikushappe kontsentratsioonid. Mõlemad happed tekivad lämmastikoksiidide kaudu. Kontsentratsioon on mõlemal kõrgeim lahenduse ääres veepinna lähedal, kus on kõrge lämmastikoksiidide ja OH kontsentratsioon. Veepinna kohal kontsentratsioon natuke langeb, kuid seda põhjustab laiali hajumine, sest veepinna kohal ülejäänud lämmastikoksiidid ja OH reageerivad edasi happeks. Puhtas lämmastikus ja lämmastik/hapnik segus on lämmastik- ja lämmastikushappe kontsentratsioonid sarnased. Lämmastiku keskkonnas on lämmastikoksiide natuke rohkem, kuid OH radikaali ja



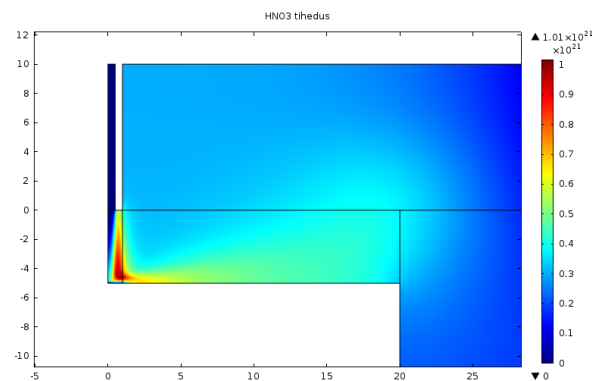
(a) HNO₂, taustgaas N₂ 0.79, O₂ 0.21



(b) HNO₂, taustgaas N₂



(c) HNO₃, taustgaas N₂ 0.79, O₂ 0.21



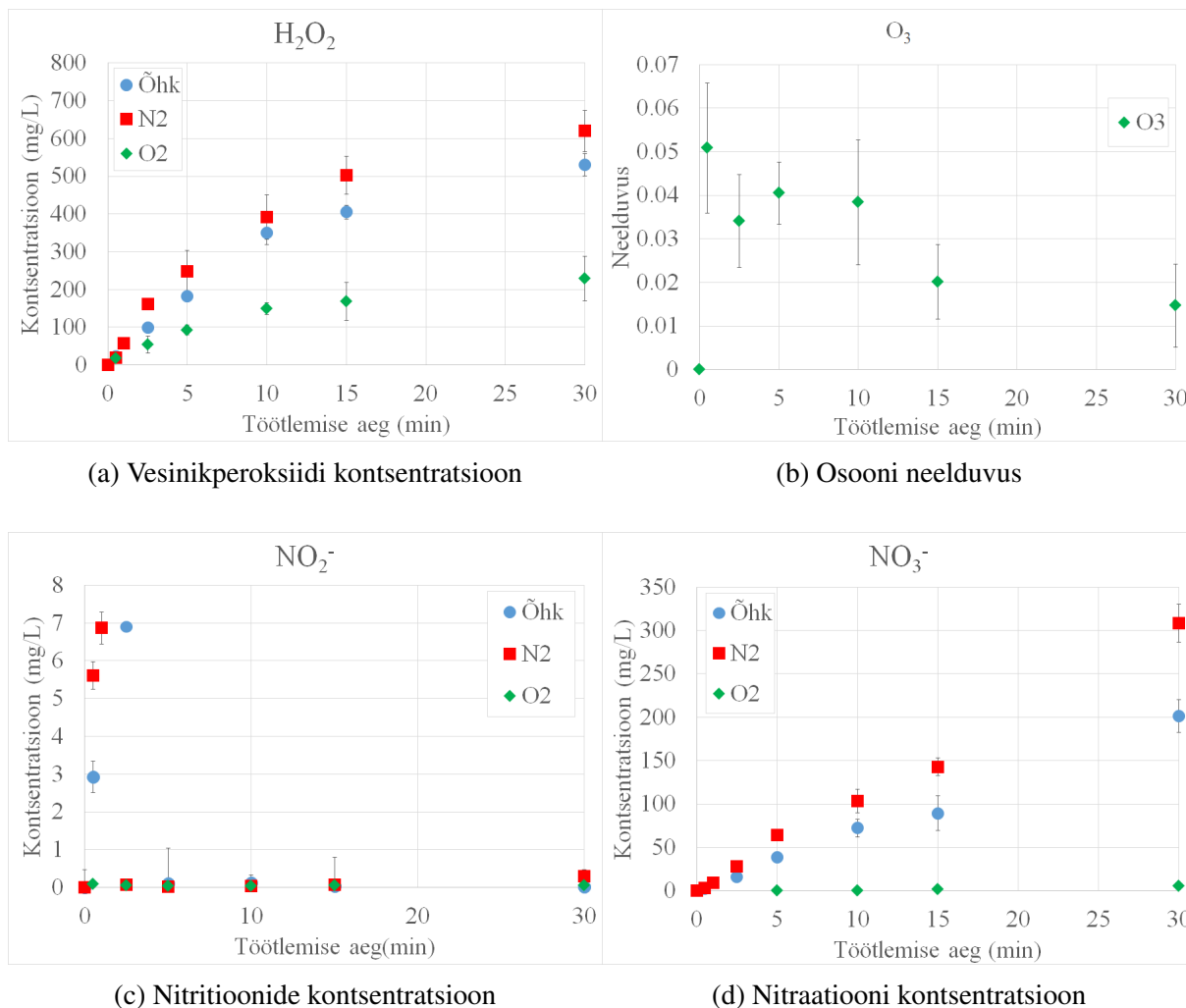
(d) HNO₃, taustgaas N₂

Joonis 3.17: Lämmastik- ja lämmastikushappe kontsentratsioonide jaotused.

vesinikperoksiidi on vähem. Kokkuvõttes need erinevused kompenseerivad teineteist.

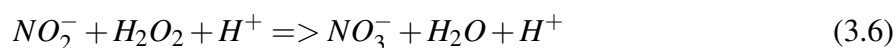
3.9 Vedelikfaasi komponentide kontsentratsioonid

Vedelikfaasi komponentide kontsentratsioonide leidmiseks kasutati UV neeldumisspektroskoopiat. Täpsema meetodika kirjelduse leiab tööst [37]. UV neeldumise mõõtmiseks kasutati deuteriumlampi, mille kiirgus suunati läbi uuritava vedeliku spektromeetrisse. Mõõdetud neeldumisspektri alusel hinnati komponentide kontsentratsioone kasutades Beer-Lamberti seadust. Neeldumisspektrist määrati viie komponendi kontsentratsioonid: vesinikperoksiid, vee lahustunud hapnik, osoon, nitraatioon ja nitritioon. Nende ühendite kontsentratsioonide määramiseks kasutati varasemalt mõõdetud puhtate ühendite neeldumisprofile. Antud ühendite neeldumisspektrid langevad suures osas kokku vahemikus 190-250 nm. Ühendite eristamiseks leiti ühendite neeldumisspektrite lineaarkombinatsioon, mis kõige paremini ühtis eksperimentaalse spektriga. Ühendite kontsentratsioonide sõltuvus töötlemise ajast on toodud joonisel 3.18



Joonis 3.18: Vedelikfaasi RONS-ide kontsentratsioonide sõltuvused töötlemise ajast.

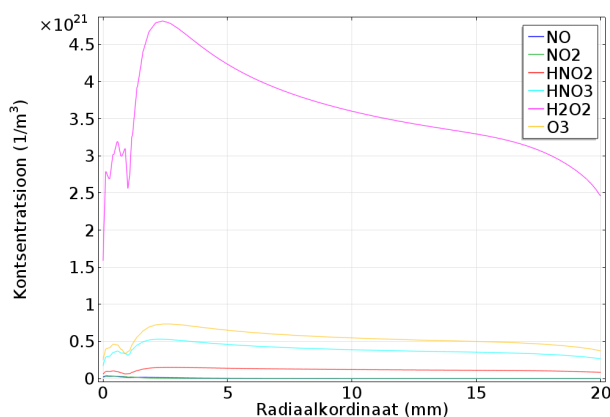
Vesinikperoksiidi kontsentratsioon oli kõigis keskkondades suhteliselt kõrge. Lämmastiku keskkonnas kõrgeim ja hapniku keskkonnas madalaim. Samuti on näha, et vesinikperoksiidi kontsentratsioon kasvab monotoonselt töötlemise ajaga, kuid mitte lineaarselt vaid kontsentratsioon läheneb mingile küllastatuse tasemele. Osooni neeldumist oli näha vaid puhtas hapniku keskkonnas ja muutus vähe töötlemise ajaga. Nitritioonide kontsentratsioon oli nullist kõrgem vaid väikeste töötlemise aegade korral, mis viitab sellele, et nitritioonid reageerivad vedelikfaasis edasi. Selleks reaktsiooniks on tõenäoliselt järgnev reaktsioon:



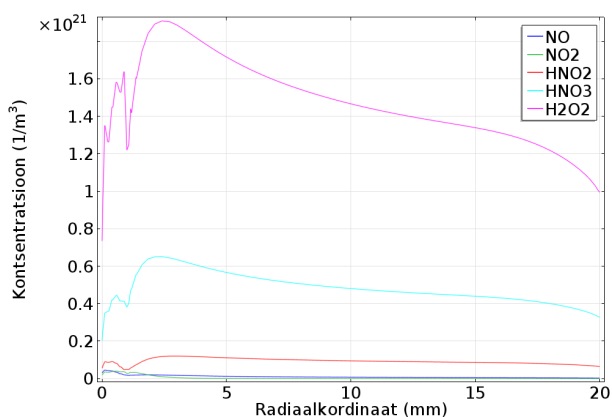
Nitraatiooni kontsentratsioon kasvab lineaarselt töötlemise ajaga ning kontsentratsioon on suurim lämmastikus. Puhta hapniku keskkonnas ei detekteeritud nitrit- ja nitraatioone.

3.10 Simulatsioonitulemuste ja eksperimendi kooskõla

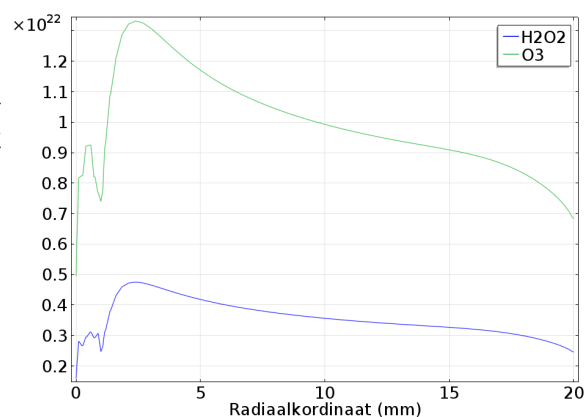
Gaasifaasi komponentide lahustumist vedelikfaasi saab hinnata Henry konstandi abil. Henry seadus väidab, et lahustunud gaasi hulk vedelikus on proportsionaalne gaasi osarõhuga vedeliku pinnal. Antud olukorras Henry konstanti kasutades ei saa anda vees lahustunud reaktiivsete ühendite kontsentratsioone, sest gaas vedeliku pinnal ei seisa vaid on pidev gaasi voog, mis mõjutab ka lahustumist. Samuti Henry konstant kirjeldab statsionaarset olukorda, kuid katses algul lahustunud gaasid puuduvad ning töötamise ajal lahustunud gaasi hulk pidevalt kasvab. Samas on võimalik leida lahustunud reaktiivsete ühendite suhtelisi kontsentratsioone ja võrrelda neid erinevates keskkondades, sest voo kiirused vedeliku pinna lähedal olid erinevates keskkondades sarnased (joonised 3.11, 3.12). Joonisel 3.19 on toodud huvi pakkuvate ühendite kontsentratsioonide jaotused üle pinna.



(a) Taustgaas N₂ 0.79, O₂ 0.21



(b) Taustgaas N₂



(c) Taustgaas O₂

Joonis 3.19: Eri komponentide kontsentratsioonide jaotused üle pinna.

Lahustunud gaasi hindamiseks kasutati keskmist kontsentratsiooni pinnal, mis arvutati

kasutades järgnevat valemit:

$$c_{kesk} = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R c(r) 2\pi r dr \quad (3.7)$$

Järgnevas tabelis on toodud keskmised kontsentratsioonid, selle korrutis vastava Henry konstandiga (kasutatud konstandid on toodud tabelis lisa 3) ning lahustunud komponentide kontsentratsioonid peale 30 min plasmatöötlust:

Õhu keskkonnas				
Gaasi komp.	c_{kesk}	$c_{kesk} \cdot H$	Lahustunud komp.	Kontsentratsioon vees (mg/L)
H_2O_2	$2.8E + 21$	$6.9E + 27$	H_2O_2	520
O_3	$5.1E + 20$	$1.4E + 20$	O_3	0
HNO_2	$1.1E + 20$	$1.3E + 23$	NO_2^-	0 (max 7)
HNO_3	$3.6E + 20$	$1.9E + 27$	NO_3^-	200
NO	$8.4E + 17$	$4.0E + 16$		
NO_2	$6.4E + 17$	$2.2E + 17$		
Hapniku keskkonnas				
Gaasi komp.	c_{kesk}	$c_{kesk} \cdot H$	Lahustunud komp.	Kontsentratsioon vees (mg/L)
H_2O_2	$3.3E + 21$	$6.9E + 27$	H_2O_2	230
O_3	$9.3E + 21$	$2.6E + 21$	O_3	1.5
Lämmastiku keskkonnas				
Gaasi komp.	c_{kesk}	$c_{kesk} \cdot H$	Lahustunud komp.	Kontsentratsioon vees (mg/L)
H_2O_2	$1.4E + 21$	$2.8E + 27$	H_2O_2	610
HNO_2	$8.8E + 19$	$1.0E + 23$	NO_2^-	0 (max 7)
HNO_3	$4.5E + 20$	$2.4E + 27$	NO_3^-	310
NO	$6.5E + 18$	$3.1E + 17$		
NO_2	$6.3E + 17$	$2.2E + 17$		

Tabelist on näha, et lämmastikoksiidide kontsentratsioonid on teiste komponentidega võrreldes väga madalad. Lämmastikhape dissotsieerub lahustunud kujul vesinikiooniks ja nitraatiooniks ning õhus ja lämmastikus arvatud ja mõõdetud kontsentratsioonid korreleeruvad. Samuti lämmastikushape dissotsieerub vesinikiooniks ja nitritiooniks ning kuigi töötluste lõpus nitritioone praktiliselt pole, sest tänu lahuse pH langusele konverteeritakse nitritioon vastavalt reaktsioonile 3.7 nitraatiooniks. Töötluste algul tõuseb nitritiooni kontsentratsioon korraks nii õhus kui lämmastikus samale väärtusele. Lämmastikushappe arvatud lahustunud kontsentratsioonid õhus ja lämmastikus on samuti väga sarnased. Arvatud lahustunud osooni kontsentratsioon on suurim hapniku keskkonnas ning hapniku keskkond on ainus, kus oli osooni neeldumist näha. Simulatsioon näitas, et gaasifaasis oli O_2 keskkonnas vesinikperoksiidi

kontsentratsioon suurim, kuid vees mõõdetud kontsentratsioon oli väiksem. Ka [38] töös leiti vastupidiselt oodatule, et O_2 keskkonnas tekib oluliselt vähem H_2O_2 võrreldes N_2 keskkonnaga. Ebakõla gaasi-ja vedelikfaasis oleva H_2O_2 kontsentratsioonide vahel võib olla tingitud H_2O_2 täiendavast kaomehhanismist vedelikfaasis.

Peatükk 4

Kokkuvõte

Käesolevas magistritöös uuriti kõrgsageduslikku atmosfääri rõhul plasmajuga kontrollitud keskkonnas (lämmastik, hapnik, õhk). Plasmajuga kasutati deioniseeritud vee töötlemisel. Töös määrati lahendust kirjeldavad parameetrid. Lahendusse antavat võimsust hinnati kasutades pinge- ja voolusonde, tulemuseks saadi 8.3 – 9.8 W. Registreeriti lahenduse spektrid, mille alusel hinnati gaasi temperatuuri, elektronide temperatuuri ja elektronide kontsentratsiooni. Gaasi temperatuuri hinnati OH ja N₂ molekulide spektriribade võrdlemisel arvutatud spektritega. Gaasi temperatuur lahenduses määrati vahemikku 700 – 900 K. Elektronide temperatuuri hinnati arvutusliku pidevspektri võrdlemisel registreeritud spektriga lainepikkuste vahemikus 350 – 650 nm ning kasutades Boltzmanni valemit. Elektronide temperatuuri väärtuseks saadi 0.5 – 0.6 eV. Elektronide kontsentratsiooni hinnati kasutades joonte suhete meetodit ja vesiniku alfa joone Starki laienemise abil. Elektronide kontsentratsiooniks saadi ligikaudu $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Samuti määrati argooni metastabiili 1s₅ kontsentratsioon kasutades TDLAS meetodit. Metastabiilide kontsentratsioon jäi vahemikku $1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ veepinna lähedal ja $1.5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ toru sees.

Eksperimentaalseid tulemusi kasutati plasmakeemilise mudeli koostamiseks. Mudeliga simuleeriti gaaside segunemist ja RONS-ide teket. Simulatsioonide tulemusi võrreldi kvalitatiivselt varasemalt mõõdetud deioniseeritud vees olevate RONS-ide kontsentratsioonidega. Vedelikus lahustunud RONS-ide kontsentratsioonid olid leitud kasutades UV neeldumisspektroskoopiat. Vedelikus määrati H₂O₂, NO₂⁻, NO₃⁻, O₃ kontsentratsioonid. Simulatsiooni gaasifaasi RONS-ide lahustumist vette hinnati kasutades Henry konstante. Simulatsiooni ja vedelikfaasi tulemuste võrdlusest leiti, et NO₂⁻, NO₃⁻, O₃ kontsentratsioonid korreleerusid hästi, kuid H₂O₂ tulemused ei korreleerunud. Vesinikperoksiidi tulemuste erinevuseks pakuti, et ta võib vedelikfaasis reaktsioonide tõttu kaduda.

Lisa 1. Difusioonikontsantide tabel

Tabel 4.1: Difusioonikoefitsendid

Komponent	Difusioonikoefitsient (cm ² /s)	Viide
<i>Ar</i>	0.18	[39]
<i>N</i> ₂	0.29	[40]
<i>N</i> ₂ [*]	0.21	[40]
<i>N</i>	0.29	[40]
<i>O</i>	0.32	[40]
<i>O</i> ₂	0.21	[40]
<i>O</i> ₃	0.15	[40]
<i>NO</i>	0.2	[40]
<i>N</i> ₂ <i>O</i>	0.16	[40]
<i>NO</i> ₂	0.17	[40]
<i>NO</i> ₃	0.09	[40]
<i>H</i>	1.22	[40]
<i>H</i> ₂	0.78	[40]
<i>OH</i>	0.4	[40]
<i>H</i> ₂ <i>O</i>	0.23	[40]
<i>HO</i> ₂	0.2	[40]
<i>H</i> ₂ <i>O</i> ₂	0.2	[40]
<i>HNO</i>	0.21	[40]
<i>HNO</i> ₂	0.21	[40]
<i>HNO</i> ₃	0.21	[40]

Lisa 2. Reaktsioonide tabel

Järgnevalt on toodud tabel kõigi kasutatud reaktsioonidega. Kiiruskonstandi ühik on s^{-1} , $cm^3 s^{-1}$, $cm^6 s^{-1}$ vastavalt reaktsiooni astmele. Suurem osa kiiruskonstante võeti töödest [41] ja [13], tabeli toodi viited nende originaalsetest allikatest. Reaktsioonide 124 ja 125 kiiruskonstandid arvutati kasutades Bolsiq+ tarkvara ja pörke ristlõiked võeti Itikawa ja Morgan andmebaasist kasutades lehekülge www.lxcat.net.

Tabel 4.2: Kasutatud reaktsioonid koos kiiruskonstantidega

Nr	Reaktsioon	Kiiruskonstant	Viide
1	$Ar^* + Ar + M \Rightarrow Ar_2^* + M$	$2.80E - 33$	[42]
2	$Ar_2^* + Ar \Rightarrow 3Ar$	$1.00E - 14$	[43]
3	$Ar_2^* \Rightarrow 2Ar$	$3.50E + 05$	[44]
4	$Ar^* + O_2 \Rightarrow Ar + 2O$	$2.10E - 10$	[45]
5	$Ar_2^* + O_2 \Rightarrow 2Ar + 2O$	$4.60E - 11$	[46]
6	$O + O_2 + M \Rightarrow O_3 + M$	$3.40E - 34 \left(\frac{T_g}{300}\right)^1$	[47]
7	$O + O_3 \Rightarrow 2O_2$	$8.00E - 12 \exp\left(\frac{-2060}{T_g}\right)$	[48]
8	$Ar^* + H_2O \Rightarrow Ar + OH + H$	$7.80E - 10$	[49]
9	$Ar_2^* + H_2O \Rightarrow 2Ar + OH + H$	$7.80E - 10$	[49]
10	$O + OH \Rightarrow H + O_2$	$2.40E - 11 \exp\left(\frac{108.2}{T_g}\right)$	[48]
11	$O + HO_2 \Rightarrow OH + O_2$	$2.70E - 11 \exp\left(\frac{228.5}{T_g}\right)$	[48]

Tabel 4.2: Kasutatud reaktsioonid koos kiiruskonstantidega

Nr	Reaktsioon	Kiiruskonstant	Viide
12	$\text{OH} + \text{O}_3 \Rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$1.70E - 11 \exp\left(\frac{-938.1}{T_g}\right)$	[48]
13	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \Rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$5.71E - 32 \left(\frac{T_g}{300}\right)^{1.6}$	[50]
14	$2\text{HO}_2 + \text{M} \Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{M}$	$1.70E - 33 \exp\left(\frac{999.5}{T_g}\right)$	[50]
15	$2\text{OH} + \text{M} \Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$6.20E - 31 \left(\frac{T_g}{300}\right)^{-1}$	[50]
16	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$2.90E - 12 \exp\left(\frac{-156}{T_g}\right)$	[48]
17	$2\text{H} + \text{M} \Rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	$6.04E - 33 \left(\frac{T_g}{300}\right)^{-1}$	[51]
18	$\text{H} + \text{O}_3 \Rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$1.40E - 10 \exp\left(\frac{-470}{T_g}\right)$	[50]
19	$\text{NO} + \text{NO}_3 \Rightarrow 2\text{NO}_2$	$1.80E - 11 \exp\left(\frac{110}{T_g}\right)$	[48]
20	$\text{NO} + \text{NO}_3 \Rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	$7.30E - 12 \left(\frac{T_g}{300}\right)^{-0.23} \exp\left(\frac{-947}{T_g}\right)$	[52]
21	$2\text{NO}_2 \Rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	$7.49E - 12 \exp\left(\frac{-13898.1}{T_g}\right)$	[53]
22	$2\text{NO}_2 \Rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}$	$1.03E - 12 \left(\frac{T_g}{300}\right)^{0.73} \exp\left(\frac{-10524.3}{T_g}\right)$	[53]
23	$\text{OH} + \text{N} \Rightarrow \text{H} + \text{NO}$	$4.70E - 11$	[54]
24	$\text{OH} + \text{N} \Rightarrow \text{NH} + \text{O}$	$1.88E - 11$	[55]
25	$\text{OH} + \text{NO} \Rightarrow \text{H} + \text{NO}_2$	$5.20E - 12 \exp\left(\frac{-15100}{T_g}\right)$	[55]
26	$\text{OH} + \text{NO} + \text{M} \Rightarrow \text{HNO}_2 + \text{M}$	$7.40E - 31 \left(\frac{T_g}{300}\right)^{-2.4}$	[56]
27	$\text{OH} + \text{NO}_2 \Rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}$	$3.00E - 11 \exp\left(\frac{-3360}{T_g}\right)$	[57]

Tabel 4.2: Kasutatud reaktsioonid koos kiiruskonstantidega

Nr	Reaktsioon	Kiiruskonstant	Viide
28	$\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \Rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	$4.60E - 29 \left(\frac{T_g}{300}\right)^{-5.49} \exp\left(\frac{-1180}{T_g}\right)$	[58]
29	$\text{OH} + \text{N}_2\text{O} \Rightarrow \text{HNO} + \text{NO}$	$3.80E - 17$	[59]
30	$\text{OH} + \text{N}_2\text{O} \Rightarrow \text{HO}_2 + \text{N}_2$	$3.69E - 13 \exp\left(\frac{-2740}{T_g}\right)$	[55]
31	$\text{OH} + \text{NO}_3 \Rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$2.00E - 11$	[48]
32	$\text{OH} + \text{NH} \Rightarrow \text{H}_2 + \text{NO}$	$4.00E - 11$	[56]
33	$\text{OH} + \text{NH} \Rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}$	$4.00E - 11$	[56]
34	$\text{O}_3 + \text{N}_2^* \Rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{O}$	$3.36E - 11$	[60]
35	$\text{O}_3 + \text{N}_2^* \Rightarrow 2\text{NO} + \text{O}$	$8.40E - 12$	[60]
36	$\text{O}_3 + \text{NO} \Rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$4.30E - 12 \exp\left(\frac{-1560}{T_g}\right)$	[61]
37	$\text{O}_3 + \text{NO}_2 \Rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$1.40E - 13 \exp\left(\frac{-2470}{T_g}\right)$	[60]
38	$\text{O}_3 + \text{NO}_2 \Rightarrow \text{NO} + 2\text{O}_2$	$1.00E - 18$	[62]
39	$\text{N} + \text{NO} \Rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$8.20E - 11 \exp\left(\frac{-410}{T_g}\right)$	[58]
40	$\text{N} + \text{NO}_2 \Rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$3.99E - 13 \exp\left(\frac{220}{T_g}\right)$	[63]
41	$\text{N} + \text{NO}_2 \Rightarrow 2\text{NO}$	$1.33E - 12 \exp\left(\frac{220}{T_g}\right)$	[63]
42	$\text{N} + \text{NO}_2 \Rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$1.66E - 12 \exp\left(\frac{220}{T_g}\right)$	[63]
43	$\text{N}_2^* + \text{NO}_2 \Rightarrow \text{N}_2 + \text{NO} + \text{O}$	$1.30E - 11$	[60]
44	$\text{N}_2^* + \text{N}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}$	$9.30E - 12 \exp\left(\frac{120}{T_g}\right)$	[60]
45	$\text{N}_2^* + \text{N}_2\text{O} \Rightarrow \text{N}_2 + \text{N} + \text{NO}$	$1.00E - 11$	[61]

Tabel 4.2: Kasutatud reaktsioonid koos kiiruskonstantidega

Nr	Reaktsioon	Kiiruskonstant	Viide
46	$2\text{NO} \Rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$7.22E - 12 \exp\left(\frac{-33155}{T_g}\right)$	[55]
47	$2\text{NO} \Rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$2.51E - 11 \exp\left(\frac{-30653}{T_g}\right)$	[55]
48	$2\text{NO} + \text{O}_2 \Rightarrow 2\text{NO}_2$	$3.30E - 39 \exp\left(\frac{530}{T_g}\right)$	[48]
49	$\text{NO} + \text{N}_2\text{O} \Rightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2$	$2.92E - 13 \left(\frac{T_g}{300}\right)^{2.23} \exp\left(\frac{-23292}{T_g}\right)$	[55]
50	$\text{O} + \text{NO} \Rightarrow \text{N} + \text{O}_2$	$9.00E - 13 \left(\frac{T_g}{300}\right)^1 \exp\left(\frac{-19500}{T_g}\right)$	[41]
51	$\text{O} + \text{NO} + \text{M} \Rightarrow \text{NO}_2 + \text{M}$	$1.00E - 31 \left(\frac{T_g}{300}\right)^{-1.6}$	[64]
52	$\text{O} + \text{NO}_2 \Rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$6.50E - 12 \exp\left(\frac{120}{T_g}\right)$	[55]
53	$\text{O} + \text{NO}_2 + \text{M} \Rightarrow \text{NO}_3 + \text{M}$	$9.00E - 32 \left(\frac{T_g}{300}\right)^{-2}$	[64]
54	$\text{O} + \text{N}_2\text{O} \Rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$1.66E - 10 \exp\left(\frac{-14100}{T_g}\right)$	[55]
55	$\text{O} + \text{N}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{NO}$	$1.15E - 10 \exp\left(\frac{-13400}{T_g}\right)$	[55]
56	$\text{O} + \text{NO}_3 \Rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1.70E - 11$	[60]
57	$\text{O}_2 + \text{N} \Rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$3.30E - 12 \left(\frac{T_g}{300}\right)^1 \exp\left(\frac{-3150}{T_g}\right)$	[55]
58	$\text{O}_2 + \text{N}_2^* \Rightarrow \text{N}_2 + 2\text{O}$	$2.54E - 12$	[61]
59	$\text{O}_2 + \text{N}_2^* \Rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$7.80E - 14$	[61]
60	$\text{O}_2 + \text{NO} \Rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$	$2.80E - 12 \exp\left(\frac{-23400}{T_g}\right)$	[55]
61	$\text{O}_2 + 2\text{NO} \Rightarrow 2\text{NO}_2$	$1.40E - 38$	[59]

Tabel 4.2: Kasutatud reaktsioonid koos kiiruskonstantidega

Nr	Reaktsioon	Kiiruskonstant	Viide
62	$O_2 + NO_3 \Rightarrow NO_2 + O_3$	$1.00E - 17$	[60]
63	$O_3 + N \Rightarrow NO + O_2$	$5.00E - 16$	[59]
64	$Ar^* + N_2 \Rightarrow Ar + N_2^*$	$3.00E - 11$	[65]
65	$Ar^* + N_2 \Rightarrow Ar + 2N$	$6.00E - 12$	[43]
66	$Ar_2^* + N_2 \Rightarrow 2Ar + N_2^*$	$1.20E - 11$	[29]
67	$Ar^* + NO \Rightarrow Ar + N + O$	$2.39E - 10$	[13]
68	$Ar^* + NO_2 \Rightarrow Ar + NO + O$	$6.49E - 10$	[41]
69	$Ar^* + N_2O \Rightarrow Ar + NO + O$	$4.40E - 10$	[41]
70	$Ar^* + N_2O \Rightarrow Ar + N_2^* + O$	$4.40E - 10$	[41]
71	$Ar_2^* + NO \Rightarrow 2Ar + N + O$	$3.10E - 10$	[41]
72	$Ar_2^* + NO_2 \Rightarrow 2Ar + NO + O$	$8.44E - 10$	[41]
73	$Ar_2^* + N_2O \Rightarrow 2Ar + N_2 + O$	$5.50E - 10$	[41]
74	$N + N + M \Rightarrow N_2 + M$	$1.38E - 34$	[66]
75	$N_2^* + N_2 \Rightarrow 2N_2$	$3.70E - 16$	[41]
76	$N_2^* + Ar \Rightarrow N_2 + Ar$	$4.00E - 17$	[41]
77	$N_2^* + H_2O \Rightarrow N_2 + H_2O$	$2.10E - 10$	[60]
78	$N + O + M \Rightarrow NO + M$	$1.02E - 32 \left(\frac{T_g}{300}\right)^{-0.5}$	[64]
79	$O + N_2^* \Rightarrow NO + N$	$7.00E - 12$	[61]
80	$OH + HNO \Rightarrow H_2O + NO$	$8.00E - 11 \exp\left(\frac{-500}{T_g}\right)$	[60]
81	$OH + HNO_2 \Rightarrow H_2O + NO_2$	$2.70E - 12 \exp\left(\frac{260}{T_g}\right)$	[60]
82	$OH + HNO_3 \Rightarrow H_2O + NO_3$	$1.50E - 13$	[48]
83	$HO_2 + N \Rightarrow OH + NO$	$2.20E - 11$	[60]

Tabel 4.2: Kasutatud reaktsioonid koos kiiruskonstantidega

Nr	Reaktsioon	Kiiruskonstant	Viide
84	$\text{HO}_2 + \text{N} \Rightarrow \text{NH} + \text{O}_2$	$1.70E - 13$	[55]
85	$\text{HO}_2 + \text{NO} \Rightarrow \text{HNO} + \text{O}_2$	$9.10E - 19 \exp\left(\frac{2819}{T_g}\right)$	[64]
86	$\text{HO}_2 + \text{NO} + \text{M} \Rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	$5.60E - 33$	[41]
87	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \Rightarrow \text{HNO}_2 + \text{O}_2$	$1.20E - 13$	[64]
88	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M} \Rightarrow \text{HNO}_2 + \text{O}_2 + \text{M}$	$1.80E - 31 \left(\frac{T_g}{300}\right)^{-3.2}$	[60]
89	$\text{HO}_2 + \text{NO}_3 \Rightarrow \text{HNO}_3 + \text{O}_2$	$2.30E - 12 \exp\left(\frac{170}{T_g}\right)$	[67]
90	$\text{HO}_2 + \text{NO}_3 \Rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$4.00E - 12$	[60]
91	$\text{HO}_2 + \text{NH} \Rightarrow \text{HNO} + \text{OH}$	$2.50E - 14$	[60]
92	$\text{NH} + \text{O} \Rightarrow \text{H} + \text{NO}$	$1.16E - 10$	[63]
93	$\text{NH} + \text{O} \Rightarrow \text{OH} + \text{N}$	$1.16E - 11$	[63]
94	$\text{NH} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	$9.80E - 15$	[60]
95	$\text{NH} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{HNO} + \text{O}$	$2.30E - 13$	[59]
96	$\text{NH} + \text{N} \Rightarrow \text{H} + \text{N}_2$	$2.50E - 11$	[60]
97	$\text{NH} + \text{NO} \Rightarrow \text{H} + \text{N}_2\text{O}$	$3.12E - 11$	[68]
98	$\text{NH} + \text{NO} \Rightarrow \text{OH} + \text{N}_2$	$1.44E - 11$	[68]
99	$\text{NH} + \text{NO} \Rightarrow \text{O} + \text{H} + \text{N}_2$	$5.00E - 11$	[55]
100	$\text{NH} + \text{NO}_2 \Rightarrow \text{OH} + \text{N}_2\text{O}$	$3.50E - 13 \exp\left(\frac{1140}{T_g}\right)$	[60]
101	$\text{NH} + \text{NO}_2 \Rightarrow \text{HO}_2 + \text{N}_2$	$3.50E - 13 \exp\left(\frac{1140}{T_g}\right)$	[60]
102	$\text{NH} + \text{NO}_2 \Rightarrow \text{HNO} + \text{NO}$	$3.50E - 13 \exp\left(\frac{1140}{T_g}\right)$	[60]
103	$\text{NH} + \text{N}_2\text{O} \Rightarrow \text{HNO} + \text{N}_2$	$3.32E - 12 \exp\left(\frac{-3019}{T_g}\right)$	[63]

Tabel 4.2: Kasutatud reaktsioonid koos kiiruskonstantidega

Nr	Reaktsioon	Kiiruskonstant	Viide
104	$\text{NH} + \text{NO}_3 \Rightarrow \text{HNO} + \text{NO}_2$	$2.49E - 11$	[69]
105	$\text{NH} + \text{NO}_3 \Rightarrow \text{HNO}_3 + \text{N}$	$1.66E - 12 \exp\left(\frac{-2516}{T_g}\right)$	[69]
106	$2\text{NH} \Rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}$	$1.20E - 09$	[70]
107	$2\text{NH} \Rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$	$1.70E - 11$	[55]
108	$\text{HNO} + \text{O} \Rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	$6.00E - 11$	[60]
108	$\text{HNO} + \text{O} \Rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}$	$8.30E - 14 \exp\left(\frac{-1006}{T_g}\right)$	[63]
110	$\text{HNO} + \text{O} \Rightarrow \text{O}_2 + \text{NH}$	$2.94E - 12 \left(\frac{T_g}{300}\right)^{0.5} \exp\left(\frac{-3500}{T_g}\right)$	[55]
111	$\text{HNO} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}$	$5.25E - 12 \exp\left(\frac{-1510}{T_g}\right)$	[41]
112	$\text{HNO} + \text{N} \Rightarrow \text{NH} + \text{NO}$	$2.94E - 12 \left(\frac{T_g}{300}\right)^{0.5} \exp\left(\frac{-1000}{T_g}\right)$	[55]
113	$\text{HNO} + \text{N} \Rightarrow \text{H} + \text{N}_2\text{O}$	$1.44E - 12 \left(\frac{T_g}{300}\right)^{0.5} \exp\left(\frac{-1510}{T_g}\right)$	[55]
114	$\text{HNO} + \text{NO} \Rightarrow \text{OH} + \text{N}_2\text{O}$	$4.90E - 11$	[60]
115	$\text{HNO} + \text{NO}_2 \Rightarrow \text{HNO}_2 + \text{NO}$	$1.00E - 12 \exp\left(\frac{-200}{T_g}\right)$	[60]
116	$2\text{HNO} \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$	$4.36E - 17 \left(\frac{T_g}{300}\right)^{3.98} \exp\left(\frac{-599}{T_g}\right)$	[63]
117	$\text{HNO}_2 + \text{O} \Rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	$2.00E - 11 \exp\left(\frac{-3000}{T_g}\right)$	[60]
118	$\text{HNO}_2 + \text{NO}_2 \Rightarrow \text{HNO}_3 + \text{NO}$	$3.32E - 13 \exp\left(\frac{-16466.3}{T_g}\right)$	[53]

Tabel 4.2: Kasutatud reaktsioonid koos kiiruskonstantidega

Nr	Reaktsioon	Kiiruskonstant	Viide
119	$\text{HNO}_2 + \text{NO}_3 \Rightarrow \text{NO}_2 + \text{HNO}_3$	$2.00E - 15$	[64]
120	$2\text{HNO}_2 \Rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6.02E - 16 \left(\frac{T_g}{300}\right)^{3.64} \exp\left(\frac{-6113.2}{T_g}\right)$	[53]
121	$\text{HNO}_2 + \text{HNO}_3 \Rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.55E - 17 \exp\left(\frac{-3000}{T_g}\right)$	[71]
122	$\text{HNO}_3 + \text{O} \Rightarrow \text{OH} + \text{NO}_3$	$3.00E - 17$	[62]
123	$\text{HNO}_3 + \text{NO} \Rightarrow \text{NO}_2 + \text{HNO}$	$1.20E - 12 \left(\frac{T_g}{300}\right)^2 \exp\left(\frac{-5535}{T_g}\right)$	[69]
124	$\text{H} + \text{N} + \text{M} \Rightarrow \text{NH} + \text{M}$	$5.00E - 32$	[41]
125	$e + \text{N}_2 \Rightarrow e + \text{N}_2^*$	$\sigma(\varepsilon)$	
126	$e + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow e + \text{H} + \text{OH}$	$\sigma(\varepsilon)$	

Lisa 3. Henry konstantide tabel

Tabel 4.3: Henry konstandid

Komponent	Henry konstant(mol/m ³ Pa)	Viide
<i>O</i> ₃	1.1 <i>E</i> − 04	[72]
<i>NO</i>	1.9 <i>E</i> − 05	[73]
<i>NO</i> ₂	1.4 <i>E</i> − 04	[74]
<i>HNO</i> ₂	4.7 <i>E</i> − 01	[75]
<i>HNO</i> ₃	2.1 <i>E</i> + 03	[76]
<i>H</i> ₂ <i>O</i> ₂	8.2 <i>E</i> + 02	[77]

Kirjandus

- [1] Shin-Hyun Kim, Su Yeon Lee, and Seung-Man Yang. Janus microspheres for a highly flexible and impregnable water-repelling interface. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(14):2535–2538, 2010.
- [2] Weihua Li and A Amirfazli. Hierarchical structures for natural superhydrophobic surfaces. *Soft Matter*, 4(3):462–466, 2008.
- [3] I Woodward, WCE Schofield, V Roucoules, and JPS Badyal. Super-hydrophobic surfaces produced by plasma fluorination of polybutadiene films. *Langmuir*, 19(8):3432–3438, 2003.
- [4] Florina Truica-Marasescu and Michael R Wertheimer. Nitrogen-rich plasma-polymer films for biomedical applications. *Plasma processes and polymers*, 5(1):44–57, 2008.
- [5] Heesoo Jung, Bomi Gweon, Dan Bee Kim, and Wonho Choe. A simple approach to surface modification using polytetrafluoroethylene (ptfe) with laminar and turbulent flows of micro plasma jets at atmospheric pressure. *Plasma Processes and Polymers*, 8(6):535–541, 2011.
- [6] EŠtoffels, IE Kieft, REJ Sladek, LJM Van den Bedem, EP Van der Laan, and MŠteinbuch. Plasma needle for in vivo medical treatment: recent developments and perspectives. *Plasma Sources Science and Technology*, 15(4):S169, 2006.
- [7] A Kramer, J Lademann, C Bender, AŠckell, B Hartmann, S Münch, P Hinz, A Ekkernkamp, R Matthes, I Koban, et al. Suitability of tissue tolerable plasmas (ttp) for the management of chronic wounds. *Clinical Plasma Medicine*, 1(1):11–18, 2013.
- [8] G Isbary, G Morfill, HUŠchmidt, M Georgi, K Ramrath, J Heinlin, S Karrer, M Landthaler, TŠhimizu, Bernd Steffes, et al. A first prospective randomized controlled trial to decrease bacterial load using cold atmospheric argon plasma on chronic wounds in patients. *British Journal of Dermatology*, 163(1):78–82, 2010.
- [9] Sameer U Kalghatgi, Gregory Fridman, Moogega Cooper, Gayathri Nagaraj, Marie

- Peddinghaus, Manjula Balasubramanian, Victor N Vasilets, Alexander F Gutsol, Alexander Fridman, and Gary Friedman. Mechanism of blood coagulation by nonthermal atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *IEEE Transactions on plasma science*, 35(5):1559–1566, 2007.
- [10] Adam M Hirst, Fiona M Frame, Manit Arya, Norman J Maitland, and Deborah O’Connell. Low temperature plasmas as emerging cancer therapeutics: the state of play and thoughts for the future. *Tumor Biology*, 37(6):7021–7031, 2016.
- [11] Yury Gorbanev, Deborah O’Connell, and Victor Chechik. Non-thermal plasma in contact with water: The origin of species. *Chemistry–A European Journal*, 22(10):3496–3505, 2016.
- [12] Seán Kelly and Miles M Turner. Generation of reactive species by an atmospheric pressure plasma jet. *Plasma Sources Science and Technology*, 23(6):065013, 2014.
- [13] Ansgar Schmidt-Bleker, Jörn Winter, André Bösel, Stephan Reuter, and Klaus-Dieter Weltmann. On the plasma chemistry of a cold atmospheric argon plasma jet with shielding gas device. *Plasma Sources Science and Technology*, 25(1):015005, 2015.
- [14] Xi-Ming Zhu and Yi-Kang Pu. A simple collisional–radiative model for low-temperature argon discharges with pressure ranging from 1 pa to atmospheric pressure: kinetics of paschen 1s and 2p levels. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(1):015204, 2009.
- [15] Michael Keidar, Alex Shashurin, Olga Volotskova, Mary AnnŠtepp, Priya Srinivasan, Anthony Sandler, and Barry Trink. Cold atmospheric plasma in cancer therapy. *Physics of Plasmas*, 20(5):057101, 2013.
- [16] P Lukes, E Dolezalova, IŠisrova, and M Clupek. Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxyxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of h₂o₂ and hno₂. *Plasma Sources Science and Technology*, 23(1):015019, 2014.
- [17] Rasmus Talviste, Sirli Raud, Indrek Jõgi, Toomas Plank, Jüri Raud, and Tambet Teesalu. Investigation of a he micro plasma-jet utilized for treatment of prostate cancer cells. *Plasma Research Express*, 1(4):045002, 2019.
- [18] Jean-Louis Brisset and Joanna Pawlat. Chemical effects of air plasma species on aqueous solutes in direct and delayed exposure modes: discharge, post-discharge and plasma activated water. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 36(2):355–381, 2016.
- [19] Pepijn Heirman, Wilma Van Boxem, and Annemie Bogaerts. Reactivity and stability of

- plasma-generated oxygen and nitrogen species in buffered water solution: a computational study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(24):12881–12894, 2019.
- [20] Wei Tian and Mark J Kushner. Atmospheric pressure dielectric barrier discharges interacting with liquid covered tissue. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(16):165201, 2014.
- [21] Allan CG Mitchell and Mark W Zemansky. Resonance radiation and excited atoms. *Resonance Radiation and Excited Atoms*, by Allan CG Mitchell, Mark W. Zemansky, Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2009, 2009.
- [22] MŠchulze, A Yanguas-Gil, A Von Keudell, and P Awakowicz. A robust method to measure metastable and resonant state densities from emission spectra in argon and argon-diluted low pressure plasmas. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(6):065206, 2008.
- [23] Jiang Li, Fei-Xiang Liu, Xi-Ming Zhu, and Yi-Kang Pu. The spatially resolved measurements of the atomic densities in argon paschen 1s levels by oes in a capacitively coupled plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(29):292001, 2011.
- [24] Nikola Konjević. Plasma broadening and shifting of non-hydrogenic spectral lines: present status and applications. *Physics reports*, 316(6):339–401, 1999.
- [25] J Ashkenazy, R Kipper, and M Caner. Spectroscopic measurements of electron density of capillary plasma based on stark broadening of hydrogen lines. *Physical Review A*, 43(10):5568, 1991.
- [26] AW Ali and HR Griem. Theory of resonance broadening of spectral lines by atom-atom impacts. *Physical Review*, 140(4A):A1044, 1965.
- [27] EL Lewis. Collisional relaxation of atomic excited states, line broadening and interatomic interactions. *Physics Reports*, 58(1):1–71, 1980.
- [28] Hans R Griem. Plasma spectroscopy, chap. 6, 1964.
- [29] A Kramida, Yu Ralchenko, J Reader, and NIST ASD Team. Nist atomic spectra database. <http://physics.nist.gov/asd>, 2016.
- [30] J Raud, M Laan, and I Jogi. Rotational temperatures of n2 (c, 0) and oh (a, 0) as gas temperature estimates in the middle pressure ar/o2 discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(34):345201, 2011.
- [31] Peter J Bruggeman, NŠadeghi, DCŠchram, and V Linss. Gas temperature determination from rotational lines in non-equilibrium plasmas: a review. *Plasma Sources Science and Technology*, 23(2):023001, 2014.

- [32] Peter Bruggeman, Daan Schram, Manuel Á González, Robby Rego, Michael G Kong, and Christophe Leys. Characterization of a direct dc-excited discharge in water by optical emission spectroscopy. *Plasma Sources Science and Technology*, 18(2):025017, 2009.
- [33] C Yubero, MC Garcia, and MD Calzada. On the use of the $h\alpha$ spectral line to determine the electron density in a microwave (2.45 ghz) plasma torch at atmospheric pressure. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(5):540–544, 2006.
- [34] Sanghoo Park, Wonho Choe, Se Youn Moon, and Suk Jae Yoo. Spatio-temporally resolved electron temperature in argon radio-frequency capacitive discharge at atmospheric pressure. *Plasma Sources Science and Technology*, 24(3):032006, 2015.
- [35] Leila Taghizadeh, Anton Nikiforov, Rino Morent, Joost van der Mullen, and Christophe Leys. Determination of the electron temperature of atmospheric pressure argon plasmas by absolute line intensities and a collisional radiative model. *Plasma Processes and Polymers*, 11(8):777–786, 2014.
- [36] Sergey G Belostotskiy, Rahul Khandelwal, Qiang Wang, Vincent M Donnelly, Demetre J Economou, and Nader Sadeghi. Measurement of electron temperature and density in an argon microdischarge by laser thomson scattering. *Applied Physics Letters*, 92(22):221507, 2008.
- [37] Aaro Abolkaln. Deioniseeritud vee aktiveerimine plasmaga, selle mõju vähirakkude elulemusele. 2019.
- [38] Anke Schmidt, Sander Bekeschus, Helena Jablonowski, Annemarie Barton, Klaus-Dieter Weltmann, and Kristian Wende. Role of ambient gas composition on cold physical plasma-elicited cell signaling in keratinocytes. *Biophysical journal*, 112(11):2397–2407, 2017.
- [39] JW Corbett and JH Wang. Self-diffusion in liquid argon. *The Journal of Chemical Physics*, 25(3):422–425, 1956.
- [40] Yukinori Sakiyama, David B Graves, Hung-Wen Chang, Tetsuji Shimizu, and Gregor E Morfill. Plasma chemistry model of surface microdischarge in humid air and dynamics of reactive neutral species. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(42):425201, 2012.
- [41] W Van Gaens and A Bogaerts. Kinetic modelling for an atmospheric pressure argon plasma jet in humid air. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(27):275201, 2013.
- [42] F. Kannari, A. Suda, M. Obara, and T. Fujioka. Theoretical simulation of electron-beam-excited xenon-chloride (xecl) lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 19(10):1587–1600, 1983.

- [43] R Mehnert, O Brede, and R Hermann. Quenching of the argon (4s) levels and of the excimer ar₂ (3σ⁺ u) by n₂, n₂o, sf₆ and cf₃h-a pulse radiolysis study. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, 28(5-6):455–460, 1986.
- [44] John W Keto, RE Gleason Jr, and GK Walters. Production mechanisms and radiative lifetimes of argon and xenon molecules emitting in the ultraviolet. *Physical Review Letters*, 33(23):1365, 1974.
- [45] LG Piper, JE Velazco, and DWŠetser. Quenching cross sections for electronic energy transfer reactions between metastable argon atoms and noble gases and small molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 59(6):3323–3340, 1973.
- [46] John W Keto, CF Hart, and Chien-Yu Kuo. Electron beam excited mixtures of o₂ in argon. iii. energy transfer to o₂ and o₃. *The Journal of Chemical Physics*, 74(8):4450–4454, 1981.
- [47] Jens Sehested, Ole John Nielsen, Helge Egsgaard, Niels Wessel Larsen, ThomasŠejner Andersen, and Thorvald Pedersen. Kinetic study of the formation of isotopically substituted ozone in argon. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103(D3):3545–3552, 1998.
- [48] R Atkinson, DL Baulch, RA Cox, JN Crowley, RF Hampson, RG Hynes, ME Jenkin, MJ Rossi, and J Troe. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume i-gas phase reactions of ox, hox, nox and sox species. *Atmospheric chemistry and physics*, 4(6):1461–1738, 2004.
- [49] Stephen Novicki and John Krenos. Absolute quenching cross section for collisions between ar (3p₀, 2) and h₂ o. *The Journal of chemical physics*, 89(11):7031–7033, 1988.
- [50] WB DeMore, SPŠander, DM Golden, RF Hampson, MJ Kurylo, CJ Howard, AR Ravishankara, CE Kolb, and MJ Molina. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, jpl publication 97-4. *Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA*, 1997.
- [51] DL Baulch, CJal Cobos, RA Cox, C Esser, P Frank, Th Just, JA Kerr, MJ Pilling, J Troe, RW Walker, et al. Evaluated kinetic data for combustion modelling. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 21(3):411–734, 1992.
- [52] O Eichwald, M Yousfi, A Hennad, and M Dm Benabdessadok. Coupling of chemical kinetics, gas dynamics, and charged particle kinetics models for the analysis of no reduction from flue gases. *Journal of Applied Physics*, 82(10):4781–4794, 1997.
- [53] Christian Lund Rasmussen, Jørn Hansen, Paul Marshall, and Peter Glarborg. Experimental

- measurements and kinetic modeling of CO/H₂/O₂/NO_x conversion at high pressure. *International Journal of Chemical Kinetics*, 40(8):454–480, 2008.
- [54] John T Herron. Modeling studies of the formation and destruction of NO in pulsed barrier discharges in nitrogen and air. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 21(4):581–609, 2001.
- [55] J Woodall, M Agúndez, AJ Markwick-Kemper, and TJ Millar. The UMIST database for astrochemistry 2006. *Astronomy & Astrophysics*, 466(3):1197–1204, 2007.
- [56] DL Baulch, Craig T Bowman, Carlos J Cobos, RA Cox, Th Just, JA Kerr, MJ Pilling, DŠtocker, J Troe, W Tsang, et al. Evaluated kinetic data for combustion modeling: supplement ii. *Journal of physical and chemical reference data*, 34(3):757–1397, 2005.
- [57] Wing Tsang and John T Herron. Chemical kinetic data base for propellant combustion i. reactions involving NO, NO₂, HNO, HNO₂, HCN and N₂O. *Journal of physical and chemical reference data*, 20(4):609–663, 1991.
- [58] NIST chemical kinetics database. <https://kinetics.nist.gov/kinetics/>, 2020.
- [59] James C Person and DavidŌ Ham. Removal of SO₂ and NO_x from stack gases by electron beam irradiation. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, 31(1-3):1–8, 1988.
- [60] John T Herron. Evaluated chemical kinetics data for reactions of N(2 D), N(2 P), and N(2 A) (3 σ u+) in the gas phase. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 28(5):1453–1483, 1999.
- [61] IA Kossyi, A Yu Kostinsky, AA Matveyev, and VPŠilakov. Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures. *Plasma Sources Science and Technology*, 1(3):207, 1992.
- [62] IAŠoloshenko, VV Tsiolko, SS Pogulay, AG Terent’ Yeva, V Yu Bazhenov, AIŠhedrin, AV Ryabtsev, and AI Kuzmichev. The component content of active particles in a plasma-chemical reactor based on volume barrier discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, 16(1):56, 2006.
- [63] Mayuri Goswami, Evgeniy N Volkov, Alexander A Konnov, RJM Bastiaans, and LPH de Goey. Updated kinetic mechanism for NO_x prediction and hydrogen combustion. *Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, The Netherlands, Technical Report No. FP7-ENERGY-2008-TREN-1*, 2008.
- [64] Francisco J Gordillo-Vázquez. Air plasma kinetics under the influence of sprites. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(23):234016, 2008.

- [65] M Bourene and J Le Calvé. De-excitation cross sections of metastable argon by various atoms and molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 58(4):1452–1458, 1973.
- [66] N Moreau, S Pasquiers, N Blin-Simiand, L Magne, F Jorand, C Postel, and JR Vacher. Propane dissociation in a non-thermal high-pressure nitrogen plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(28):285201, 2010.
- [67] William B DeMore, JJ Margitan, MJ Molina, RT Watson, DM Golden, RF Hampson, MJ Kurylo, CJ Howard, and AR Ravishankara. Tables of rate constants extracted from chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. evaluation number 7. *International journal of chemical kinetics*, 17(10):1135–1151, 1985.
- [68] Satoru Okada, Atsumu Tezaki, Akira Miyoshi, and Hiroyuki Matsui. Product branching fractions in the reactions of $\text{nh}(\text{a } 1\delta)$ and $\text{nh}(\text{x } 3\sigma^-)$ with no . *The Journal of chemical physics*, 101(11):9582–9588, 1994.
- [69] William R Anderson, Michael J McQuaid, Michael J Nusca, and Anthony J Kotlar. A detailed, finite-rate, chemical kinetics mechanism for monomethylhydrazine-red fuming nitric acid systems. Technical report, ARMY RESEARCH LAB ABERDEEN PROVING GROUND MD WEAPONS AND MATERIALS RESEARCH . . . , 2010.
- [70] GM Meaburn and Sheffield Gordon. Pulse radiolysis of ammonia gas: rate of disappearance of the $\text{nh } 3\sigma$ radical. *The Journal of Physical Chemistry*, 72(5):1592–1598, 1968.
- [71] EW Kaiser and CH Wu. A kinetic study of the gas phase formation and decomposition reactions of nitrous acid. *The Journal of Physical Chemistry*, 81(18):1701–1706, 1977.
- [72] M Gershenson, P Davidovits, JT Jayne, CE Kolb, and DR Worsnop. Simultaneous uptake of dms and ozone on water. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(29):7031–7036, 2001.
- [73] HIROSHI KOMIYAMA and HAKUAI INOUE. Reaction and transport of nitrogen oxides in nitrous acid solutions. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 11(1):25–32, 1978.
- [74] JL Cheung, YQ Li, J Boniface, QŠhi, P Davidovits, DR Worsnop, JT Jayne, and CE Kolb. Heterogeneous interactions of no_2 with aqueous surfaces. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(12):2655–2662, 2000.
- [75] Karl H Becker, Jörg Kleffmann, R Martin Negri, and Peter Wiesen. Solubility of nitrous acid (hono) in ammonium sulfate solutions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 94(11):1583–1586, 1998.

- [76] Johannes Lelieveld and PJ Crutzen. The role of clouds in tropospheric photochemistry. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 12(3):229–267, 1991.
- [77] Daniel W O’Sullivan, Meehye Lee, Birgitta C Noone, and Brian G Heikes. Henry’s law constant determinations for hydrogen peroxide, methyl hydroperoxide, hydroxymethyl hydroperoxide, ethyl hydroperoxide, and peroxyacetic acid. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(8):3241–3247, 1996.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Carl-Thomas Piller,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Kõrgsageduslik plasmajuga kontrollitud gaasikeskkonnas: karakteriseerimine ja kasutamine deioniseeritud vee töötlemisel,

mille juhendajad on Jüri Raud, PhD ja Sirli Raud, PhD,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Tartu, 1. juuni 2020. a.