



LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE

Zanda Gavare

ZEMTEMPERATŪRAS GĀZU IZLĀDES PLAZMAS
SPEKTROSKOPISKĀ DIAGNOSTIKA

Promocijas darbs

Rīga, 2010

Promocijas darbs izstrādāts *Latvijas Universitātes Atomfizikas un spektroskopijas institūtā* laika posmā no 2002. gada līdz 2009. gadam.

Darba raksturs: Disertācija

Darba zinātniskais vadītājs: *Dr. Phys. Atis Skudra*, vadošais pētnieks (*Latvijas Universitātes Atomfizikas un spektroskopijas institūts*)

Darba recenzenti

- 1.
- 2.
- 3.

Darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes _____
zinātņu nozares promocijas padomes atklātā sēdē 200__ . gada ”__” _____
pulksten _____ auditorijā.

Ar darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes bibliotēkā (Kalpaka bulv. 4) un Latvijas Akadēmiskajā bibliotēkā (Rūpniecības ielā 10).

LU _____ zinātnes nozares

promocijas padomes priekšsēdētājs:

Saturs

Promocijas darba mērķi**Promocijas darba uzdevumi**

1. Ievads	3
2. Pārskata daļa	6
2.1. Augstfrekvences bezelektrodu plazma	6
2.2. Līmeņu apdzīvotību noteikšana	11
2.2.1. <i>Starojošo atomu koncentrācija</i>	12
2.2.2. <i>Reabsorbcijas efekts</i>	14
2.2.3. <i>Reabsorbcijas metode</i>	17
2.2.4. <i>Absorbcijas metode</i>	20
2.2.5. <i>Līniju struktūras ietekme</i>	22
2.3. Plazmas temperatūras noteikšana	33
2.3.1. <i>Plazmas temperatūras noteikšana no spektrālās līnijas Doplera paplašinājuma</i>	36
2.3.2. <i>Plazmas temperatūras noteikšana no molekulu rotācijas līniju relatīvo intensitāšu sadalījuma</i>	38
3. Eksperimentālā daļa	45
3.1. Līmeņu apdzīvotību noteikšana	45
3.1.1. <i>Ar+H₂ mikroviļņu plazma</i>	45
3.1.2. <i>He augstfrekvences bezelektrodu plazma</i>	49
3.2. Plazmas temperatūras noteikšana	54
3.2.1. <i>Plazmas temperatūras noteikšana no spektrālās līnijas Doplera paplašinājuma</i>	55
3.2.2. <i>Plazmas temperatūras noteikšana no ūdeņraža molekulas rotācijas spektra līniju intensitāšu sadalījuma</i>	57
3.2.3. <i>Plazmas temperatūras noteikšana no OH radikāļa rotācijas spektra līniju intensitāšu sadalījuma</i>	60
4. Rezultāti un to analīze	63
4.1. Mikroviļņu plazma.....	63
4.2. He augstfrekvences bezelektrodu plazma.....	72
4.3. Argona, argona-ūdeņraža un hēlija-ūdeņraža augstfrekvences plazmu temperatūra.....	83
5. Kopsavilkums	88
6. Promocijas darba publikāciju saraksts	89
7. Starptautisko konferenču rakstu saraksts	90
8. Starptautisko konferenču tēzu saraksts	90
9. Literatūras saraksts	91
Galvenie apzīmējumi	101
Pateicība	105
Pielikumi	106

Promocijas darba mērķi

1. Novērtēt sekojošu rotācijas joslu izmantošanas iespējas ABL temperatūras noteikšanā:
 - a) H_2 molekulas Fulhera- α (2-2)Q zars,
 - b) OH radikāļa (A-X) (0-0) Q_1 zars
2. Novērtēt ūdeņraža ietekmi uz argona plazmas temperatūru un ierosināto līmeņu apdzīvotībām.
3. Novērtēt līniju struktūras ietekmi uz līmeņu apdzīvotību noteikšanas precizitāti.

Promocijas darba uzdevumi

1. Izmantojot reabsorbcijas un absorbcijas metodes, noteikt:
 - a) argona s_2 , s_3 , s_4 un s_5 līmeņu apdzīvotības argona-ūdeņraža mikroviļņu plazmā, atkarībā no ūdeņraža procentuālā sastāva plazmā.
 - b) hēlija 2^3S_1 , 2^1S_0 , $2^3P_{0,1,2}$, un 2^1P_1 līmeņu apdzīvotības divu dažādu izmēru (3 cm un 4 cm) hēlija augstfrekvences bezelektrodu lampās atkarībā no ģenerators strāvas.
 2. Izmantojot spektrālīniju Doplera paplašinājumu, OH radikāļa un ūdeņraža molekulas rotācijas spektru līniju intensitāšu sadalījumu, noteikt ūdeņradi saturošu augstfrekvences bezelektrodu plazmu temperatūras atkarību no ģenerators strāvas.
-

1. Ievads

Plazmas pielietojumi mūsdienās ir ļoti plaši. To izmanto tādās nozarēs, kā plāno kārtiņu nogulsnešanā [1], virsmu apstrādē [2] (piemēram, palielinot slapināšanu polimēriem, kuri ietilpst krāsu un līmju sastāvā [3]), medicīnā izmantojamo priekšmetu sterilizācijā [4], polimerizācijā [5], ozona ražošanā [6], plazmas ekrānos [7], izplūdes gāzu attīrīšanā [2], un citur. Plazmu izmanto arī mikroelektronikas industrijā virsmu kodināšanai, attīrīšanai un materiāla nogulsnešanai [2], kā arī vides attīrīšanai no piesārņojuma un tā kontrolei [8]. Katrai no pielietojuma sfērām ir savas prasības pret tādiem plazmas raksturlielumiem, kā aktīvo daļiņu koncentrācijas un temperatūra. Un atkarībā no šīm prasībām tiek piemeklēts atbilstošs gaismas (plazmas) avots. Plazmas spektrālķīmijā, piemēram, vispopulārākie plazmas avoti ir induktīvi saistītas un mikroviļņu ierosinātas plazmas [2].

Saprotams, ka plazmas ķīmiskajam sastāvam ir ļoti liela nozīme. Virsmu modificēšanai bieži izmanto ūdeņradi, slāpekli, skābekli un cēlgāzes saturošas plazmas [9]. Cēlgāzes ir ķīmiski inertas pamatstāvoklī, tāpēc tās plaši izmanto plazmas stabilizēšanai, pie tam to ilgi dzīvojošie metastabilie līmeņi uzkrāj daudz enerģijas, kura tiek atbrīvota pie sadursmēm ar virsmu. Tas ir iemesls to izmantošanai litogrāfijā [10-16], virsmu analīzē [17] un apstrādē. Šie metastabilie līmeņi spēj ietekmēt arī elektronu sadalījumu pa enerģijām [18]. Tādēļ ir nepieciešams izstrādāt metodes, ar kurām vienkārši un efektīvi mērīt šo līmeņu apdzīvotības. Pie tam informācija par tādiem parametriem, kā plazmas temperatūra un līmeņu apdzīvotības, sniedz ieskatu procesos, kuri notiek plazmā. Un šāda informācija ir ļoti nepieciešama par induktīvi saistītu plazmu, jo par to šobrīd nav izstrādātas pietiekami pilnīgas teorijas.

Tādas induktīvi saistītas plazmas kā augstfrekvences bezelektrodu lampas (ABL) tiek plaši izmantotas atomu absorbcijas spektroskopijā [P1], kur svarīga augsta intensitāte un neabsorbēta spektrālīnijas kontūra, un plazmas-virsmas mijiedarbības pētījumos, kur savukārt svarīgi, lai nav piesārņojumu plazmā, kuri mēdz rasties no elektrodiem. Un, protams, informācija par plazmas parametriem ir nepieciešama, lai optimizētu gaismas avotus un lai pētītu plazmas mijiedarbību ar virsmām [P4], jo ir zināms, ka plazmas iedarbībā pārveidojas lampas balona sieniņa, kura parasti ir no

SiO₂ stikla. Šīs mijiedarbības pētīšana ir ļoti aktuāla arī daudzām virsmu apstrādes tehnoloģijām.

Daudzos gadījumos, kad ir nepieciešams uzturēt plazmas tīrību, svarīgi ir izmantot neinvazīvas spektroskopiskās metodes, taču šādu metožu pielietojamība ir jāpārbauda augstfrekvences bezelektrodu plazmām dažādos eksperimentālajos apstākļos.

Promocijas darbā aplūkotās problēmas aktualitāti nosaka pieaugoša interese par augstfrekvences bezelektrodu plazmu un tās pielietošanas iespējām gan zinātniskajā aparatūrā, gan arī plazmas-virsmas mijiedarbības pētījumos. Šādos pētījumos un plazmas apstākļu optimizācijā ir svarīgi tādi plazmas parametri kā aktīvo daļiņu koncentrācijas un plazmas temperatūra, un to noteikšanai nepieciešams izmantot neinvazīvas metodes, taču šo metožu pielietojamību konkrētos apstākļos jāpārbauda, salīdzinot ar jau pārbaudītām un uzticamām metodēm.

Promocijas darbs veltīts augstfrekvences zemtemperatūras bezelektrodu plazmas spektroskopiskai diagnostikai. Darbā aplūkotas argonu, hēliju un ūdeņradi saturošas plazmas. Izmantojot spektroskopiskas metodes, darba ietvaros noteiktas hēlija un argona zemāko ierosināto (metastabilo un rezonanses) līmeņu apdzīvotības, kā arī noteikta ūdeņradi saturošu plazmu temperatūra.

Promocijas darbs sastāv no divām daļām: (1) līmeņu apdzīvotību noteikšana un (2) plazmas temperatūras noteikšana.

Promocijas darba zinātniskā novitāte:

- ◇ Šī darba ietvaros pirmo reizi argona un hēlija ierosināto līmeņu apdzīvotību mērījumos tika izmantotas ABL.
- ◇ Pirmo reizi tika noteiktas arī metastabilo un rezonanses līmeņu apdzīvotības hēlija ABL.
- ◇ Promocijas darba ietvaros pirmo reizi ABL plazmas temperatūra tika noteikta, izmantojot ūdeņraža un hidroksilradikāļa rotācijas joslu intensitāšu sadalījumus.

Promocijas darba rezultāti apkopoti 5 publikācijās zinātniskos žurnālos, 3 rakstos starptautisko konferenču rakstu krājumos un 3 starptautisko konferenču tēzēs (publikāciju sarakstu skatīt nodaļā: *Promocijas darba publikāciju saraksts*, bet pašas publikācijas skatīt pielikumā: *Promocijas darba publikācijas*).

2. Pārskata daļa

2.1. Augstfrekvences bezelektrodu plazma

Augstfrekvences bezelektrodu lampas (ABL) mūsdienās ļoti plaši tiek izmantotas kā šauru un intensīvu spektrālīniju avoti. Šīm lampām rodams plašs pielietojums optiskās – nedestruktīvās pētīšanas metodēs, tādās kā atomu absorbcijas spektrometrija (AAS) [P1], atomu fluorescences spektrometrija (AFS) un citas pētīšanas metodes. ABL optiskā starojuma augstais blīvums ļauj tās izmantot radiooptiskās rezonanses pētījumos, sensibilizētajā fluorescencē, sadursmes procesu pētījumos un pētīt spektrālo līniju nobīdes un paplašinājumus.

Bels un Blūms patentēja ABL 1961.gadā [19]. Daudzi zinātnieki ir pētījuši šādus avotus [19-21], jau sākotnējais darbs pie tiem parādīja, ka ABL staroto līniju intensitātes ir augstākas par citu avotu līniju intensitātēm, piemēram, dobajā katoda lampām. Tomēr ABL pielietošanu ierobežoja augstfrekvences (AF) lauka radīšanas grūtības, kā arī tīru smago cēlgāzu un pildījuma elementu iztrūkums. ABL lietošanas iespējas ierobežoja arī AF ģenerators izmēri un svars. Pirmās komerciāli pieejamās ABL versijas sastāvēja no mazas spoles, kuras iekšienē atradās lampa, kas bija savienota ar ģeneratoru, izmantojot 2-6 m garu vadu [22, 23]. Mūsdienās nu jau nav problēmu izgatavot šādas lampas tādos izmēros, ka tās kopā ar AF ģeneratoru ir mazākas par parastu dobajā katoda lampu, kuras bieži izmanto atomu absorbcijas spektroskopijā. Lielākajai daļai elementu šādas lampas ir ļoti labas un stabilas, taču, pildot tās ar dažiem elementiem, ir novērota zema intensitāte un īss darba mūžs, pie tam ir elementi, kuriem tās vispār nav pieejamas. Tas nozīmē, ka AAS joprojām ir nepieciešamība pēc citiem gaismas avotiem ar augstu intensitāti, stabilitāti un ilgu darba mūžu rindai elementu. Un ABL var apmierināt šīs prasības [P1].

LU Atomfizikas un spektroskopijas institūtā ABL izgatavošanas tehnoloģija tika attīstīta ļoti garā laika posmā. Tās ietvaros ir izstrādātas metodes lampu sieniņu attīrīšanai vakuumā un virsmas apstrādē ar plazmu [24], kā arī darba elementu iepildīšanai [25]. Izmantojot šīs tehnoloģijas, var izgatavot lampas ar dažādu elementu pildījumu, piemēram, Sn, Cd, Hg, Zn, Pb, As, Sb, Bi, Tl, In, Se, Te, Rb, Cs un elementu maisījumiem, kā arī cēlgāzēm [P1]. ABL īpašības (starojuma intensitāte,

stabilitāte un lampas darba mūžs) ir atkarīgas no lampas balona materiāla, sienīņu attīrīšanas tehnoloģijas un pildījuma, bufera gāzes un darba elementa. Lai optimizētu gaismas avotus, tiek veikti arī plazmas-virsmas mijiedarbības pētījumi, jo ir zināms, ka plazmas iedarbībā pārveidojas lampas balona sienīņa [24, P4].

Salīdzinot ar dobajā katoda lampām, šo lampu intensitāte ir augstāka lielākajai daļai elementu. Pie tam eksperimentālie mērījumi ir parādījuši, ka, AAS iekārtās izmantojot ABL dobajā katoda lampu vietā, daudziem elementiem (tādiem kā Cd, Zn, Hg, As, Se, Pb, Sn, Tl un Bi) var sasniegt 1.5 – 8 reizes augstāku jūtību [P1].

Bezelektrodu izlāde.

Aprakstot augstfrekvences bezelektrodu plazmu [P1], tiek aplūkoti divi bezelektrodu izlādes veidi: E- un H- izlādes. Literatūrā sastopami arī citi nosaukumi (piemēram, priekšizlāde un riņķveida izlāde). Pie tam E- izlādei izdala divas izlādes: α - (izlāde, kurā strāvu blīvums mazāks par 1 mA/cm²) un γ - (izlāde, kurā strāvu blīvums lielāks par 10 mA/cm²) izlādes.

Ja slēgtu kolbu ar gāzi pie zema spiediena ievieto induktorā, caur kuru plūst maiņstrāva, kolba nonāk laukā, kura virpuļu lauka komponentes intensitāte ir $\vec{E}_v = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$ un potenciāla lauka komponentes intensitāte ir $\vec{E}_p = -grad\varphi$, un rezultējošais lauks izteiksies šādi [26]:

$$\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - grad\varphi, \quad (1.1)$$

kur \vec{A} – lauka vektorpotenciāls, φ – skalārs potenciāls.

Kad elektriskais lauks gāzē pārsniedz kādu konkrētu vērtību, kuru nosaka gāzes veids, spiediens un uzliktā lauka frekvence, elektroni iegūst enerģiju, kura ir pietiekama atomu ierosmei un jonizācijai, kā rezultātā lampā iedegas izlāde. Tā kā parasti $|grad\varphi| > \left|\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}\right|$, sākumā iedegas izlāde, kuru nosaka induktoram uzliktais potenciālais lauks. Šo vājo izlādi sauc par E-izlādi.

E- izlādē, palielinoties jaudai, starojuma intensitāte sākumā pieaug, bet tad krītas, jo samazinās izlādes efektivitāte. Sasniedzot pietiekami augstu elektronu koncentrāciju (līdz pat $3 \cdot 10^{10}$ cm⁻³), novēro augstfrekvences gredzenveida izlādes

aizdeģšanos jeb H-izlādi. Pie tam elektronu koncentrācija pieaug lēcienveidīgi, sasniedzot $10^{11} - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Magnētiskais lauks plazmas tilpumā iekļūst praktiski netraucēti, tādēļ pie lielām jaudām H- izlāde ir efektīvāka par E- izlādi. Šajā gadījumā ierobežojumi ir skinefekta dēļ, jo strauji samazinās plazmas tilpums, kurā tiek ievadīta augstfrekvences enerģija.

Principā iespējams aizdedzināt bezelektrodu gredzenveida izlādi bez E-izlādes stadijas, ja var nodrošināt, ka elektrons savā vienā noskrējienā iegūst pietiekamu enerģiju, lai jonizētu atomu [26]. Tomēr parasti bezelektrodu lampās pie zema spiediena sākotnēji aizdegās E-izlāde un tikai pēc tam H-izlāde. Lai novērtētu katra no tām ietekmi, izmanto Maksvela vienādojumus, kuri apraksta elektromagnētisko lauku. Cilindriskas ģeometrijas un no laika atkarīgu lauku $H, E \sim e^{-ift}$ gadījumā, inducētā elektriskā lauka stiprums var tikt izteikts sekojošā veidā [27, **P1**]:

$$E_v \sim f \cdot \mu_0 \cdot H \cdot R, \quad (1.2)$$

kur f – elektromagnētiskā lauka frekvence, R – izlādes trauka rādiuss, μ_0 – magnētiskā konstante. No Maksvela vienādojumiem izriet, ka $H \sim j \cdot R$, tādēļ varam izteiksmi (1.2) pārrakstīt šādi:

$$E_v \sim f \cdot \mu_0 \cdot j \cdot R^2, \quad (1.3)$$

kur j – strāvas stiprums spolē.

Potenciāla lauka stiprumu var atrast no vienādojumu sistēmas:

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \vec{j} = 0 \\ \text{div}(\epsilon_0 \vec{E}) = \rho \end{cases}, \quad (1.4)$$

kur ϵ_0 – elektriskā konstante (gāzēm var pieņemt, ka relatīvā dielektriskā caurlaidība ir $\epsilon_r = 1$) un ρ – elektriskā lādiņa blīvums. Potenciāla lauka stiprums tad ir izsakāms sekojoši:

$$E_p \sim \rho \cdot R / \epsilon_0, \quad (1.5)$$

un tā kā $f \cdot \rho \sim j / R$, tad potenciāla lauks izteiksies šādi: $E_p \sim j / f \cdot \epsilon_0$.

Tādējādi varam uzrakstīt šo lauku stiprumu attiecību (ņemot vērā, ka $c = 1/\sqrt{\epsilon_0 \cdot \mu_0}$):

$$\frac{E_v}{E_p} = \left(\frac{f \cdot R}{c}\right)^2. \quad (1.6)$$

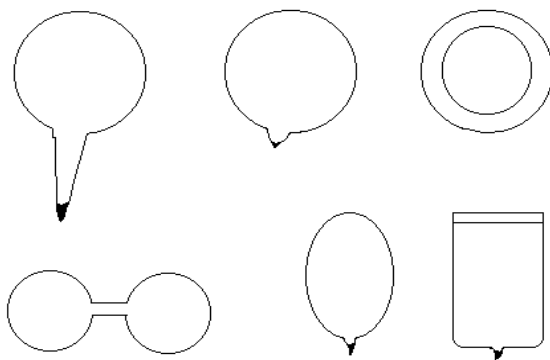
Lampā ar diametru 20 mm un ierosinošā lauka frekvenci 100 MHz, šī attiecība ir 0.04, savukārt 10 mm lampā pie tās pašas frekvences šī attiecība kļūst mazāka, proti, 0.01.

E- izlādē ir iespējama tiešā jonizācija, bet, palielinot lauka frekvenci vai ievadot viegli jonizējamu komponenti, novērojama pāreja uz izlādi, kurai raksturīga ass simetrija (cilindriskās lampās) vai sfēriska simetrija (sfēriskas formas lampās) un liels starojuma spožums [20].

Augstfrekvences bezelektrodu lampu (ABL) raksturojums

ABL kolbas ir taisītas no optiski caurspīdīga materiāla (kvarca vai stikla), un tās ir pildītas ar inertu gāzi un noteiktiem ķīmiskiem elementiem.

Lampai ir balons un īss izaugums (aste), kurā kondensējas darba elementa pārpalikums un kurš nosaka darba elementa (parasti metāla tvaiku) spiedienu lampā. Izaugums var tikt termostatēts, lai kontrolētu metāla tvaiku spiedienu lampā. Kolbām iespējamas dažādas formas (gan cilindriskas, gan sfēriskas, gan hanteles tipa) atkarībā no pielietojuma specifikas (1.1.att.).



1.1.attēls. Augstfrekvences bezelektrodu izlādes lampu dažādu formu piemēri [28].

Starojuma ierosmei ABL tiek ievietota augstfrekvences ģeneratora induktorā. Tipiski tas ir 100 MHz augstfrekvences elektromagnētiskais lauks, ar kuru lampā ierosina intensīvu pildījuma elementu atomāro spektru [28].

Kad elektriskais lauks gāzē pārsniedz kādu noteiktu vērtību, elektroni iegūst enerģiju, kas pietiekama atomu jonizācijai un ierosmei, kā rezultātā lampā iedegas izlāde. Sākumā izlāde novērojama inertajā gāzē.

Bufera gāzes plazma palielina lampas temperatūru, līdz ar to palielinās arī attiecīgā elementa (metāla) atomu koncentrācija tvaikveida stāvoklī un sākas augstfrekvences riņķveida izlāde elementa tvaikos.

Paaugstinot temperatūru, paaugstinās darba elementa (metāla tvaiku) spiediens. Ievērojamas kļūst otrā veida sadursmes un pakāpeniskā ierosme. Vienlaicīgi tiek novērota bufera gāzes spektrālo līniju starojuma intensitāšu strauja samazināšanās, kas norāda uz gāzes līmeņu dzēšanas pastiprināšanos ar metāla atomiem (ar tam sekojošu metāla ierosmi).

Bufera gāze (parasti cēlgāze) atvieglo izlādes iedegšanos, stabilizē darba režīmu un samazina pildījuma mijiedarbības ar sienīņu. Darba [29] autori uzskata, ka bufera gāzes spiediens maz ietekmē izlādi, jo gāze nodod enerģiju metāla tvaikiem, tas arī norāda, ka vislielāko ietekmi bufera gāze atstāj uz lampas stabilitāti.

Izmantojot hēliju kā bufera gāzi, var panākt lielāku starojuma intensitāti, taču darba ilgums tādā gadījumā ir neliels. To izskaidro ar He atomu difūziju caur lampas balona sienīņām. Vislabākais kompromiss starp ilgdarbību un intensitāti ir izmantot argonu kā bufera gāzi. Argonu bieži izmanto arī dzīvsudraba lampās. Lai sasniegtu maksimālu Hg starojuma intensitāti par optimālu uzskata Ar spiedienu lampā 0.5 Torr [30, 31].

Pie zemiem Ar spiedieniem ir biežas Hg sadursmes ar sienīņām, augstas kinētiskās enerģijas Hg joni mijiedarbojas ar lampas balonu. Tas noved pie starojuma intensitātes samazināšanās (iekšējā sienīņu virsma kļūst tumša) un samazinās darba ilgums [31]. Tāpēc lampās argonu iepilda līdz 2.5 vai pat 5.0 Toru lielam spiedienam.

2.2. Līmeņu apdzīvotību noteikšana

Informācija par ierosināto līmeņu apdzīvotībām ir nepieciešama plazmā notiekošo procesu izpratnei, kas savukārt ir būtiski dažādu plazmas avotu optimizācijai. Apdzīvotību noteikšanas metožu pamatā ir starojuma absorbcijas mērījumi. Vēsturiski, lai no absorbcijas mērījumiem noteiktu metastabilo līmeņu apdzīvotības, Ladenburgs un Reihe [32] izmantoja divas atsevišķas, identiskas izlādes caurulītes – vienu kā apstarojošo, bet otru kā absorbējošo. Harrison [33] uzlaboja šo metodi, izmantojot spoguli tā, lai pētāmā izlādes caurulīte kalpotu gan kā apstarojošais, gan kā absorbējošais gaismas avots. Protams, šajā metodē ir nepieciešams ļoti rūpīgi izmērīt spoguļa atstarošanas koeficientu. T.Goto ar kolēģiem [34] piedāvāja modificētu reabsorbcijas metodi, kurā nebūtu jāizmanto spogulis, tādējādi izvairoties no atstarošanas koeficienta mērījumiem. Viņi mainīja pašas izlādes garumu.

Mūsdienās līmeņu apdzīvotību mērījumiem pielieto lāzera absorbciju [35-38] un lāzerinducēto fluorescenci (LIF) [39], taču reabsorbcijas [40] un absorbcijas metodes [41, 42] joprojām tiek aktīvi izmantotas. Tā piemēram, lai analizētu procesus, kuri notiek He-Cd un He-Ne lāzera izlādē, mirdzizlādē un induktīvi saistītā plazmā, darbu [43-48] autori He zemāko ierosināto līmeņu (2^3S , 2^1S , 2^3P un 2^1P) apdzīvotību noteikšanai izmantoja reabsorbcijas [44] un absorbcijas [43,45-48] metodes.

Pielietojot absorbcijas metodi, ļoti būtiski ir izvēlēties atbilstošu gaismas avotu. Piemēram, darba [49] autori izmantoja Ti saturošu dobjā katoda lampu, lai noteiktu Ti a^5F līmeņa apdzīvotības DC magnetrona izlādes kamerā, kuru izmanto Ti kārtiņu uzputināšanā. Savukārt T. Kitajima un viņa kolēģi savā darbā [50] $O(^3P)$ apdzīvotības noteikšanai izmantoja absorbcijas metodi, novietojot aiz kapacitatīvi saistītas plazmas izlādes trauka ar skābekli pildītu induktīvi saistītu lampu, kuras ierosināšanai ar 70 MHz lauku tajā ievietota spole. Ir arī mērījumi, kuros izmanto baltās gaismas (nepārtraukta spektra) avotu, piemēram, Xe lokizlādes lampu, lai uz tā fona novērotu absorbciju un tādējādi noteiktu Ne ($2p^53s$) un Ar ($3p^54s$) metastabilo un rezonanses līmeņu apdzīvotības induktīvi saistītā augstfrekvences (13.56 MHz) plazmā [51]. Ar ($3p^54s$) līmeņu apdzīvotību noteikšanai mikroviļņu plazmā ir

izmantota reabsorbcijas metode ar vienu spoguļi [40] un lāzera absorbcijas metode [52], taču šī promocijas darba ietvaros Ar zemāko ierosināto līmeņu apdzīvotību noteikšanai pirmo reizi tika izmantota Ar augstfrekvences bezelektrodu lampa (ierosināta ar 100 MHz lauku) [P3].

Darba ietvaros pirmo reizi ir veikti arī hēlija zemāko ierosināto līmeņu apdzīvotību mērījumi augstfrekvences bezelektrodu lampās [T2, T3].

Savā promocijas darbā He un Ar ierosināto līmeņu apdzīvotību noteikšanai izmantoju reabsorbcijas (ar vienu spoguļi) un absorbcijas (ar līnijaspektra gaismas avotu) metodes [P3, K1, T2, T3]. Reabsorbcijas efekta un abu metožu aprakstam pārskata daļā izmantoti darbi [53-57].

2.2.1. Starojošo atomu koncentrācija

Starojošo atomu koncentrācijas noteikšanas pamatmetodes, balstās uz atomu koncentrācijas N_i un pārejas varbūtības A_{ki} reizinājuma $A_{ki}N_i$ noteikšanu.

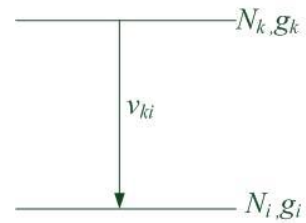
Gaismas avota absorbcijas koeficienta sadalījuma funkcija $\kappa(\nu)$ (vai integrālais absorbcijas koeficients

$\int_0^{\infty} \kappa(\nu) d\nu$) ir saistīta ar šo reizinājumu $A_{ki}N_i$ sekojošā veidā:

$$\int_0^{\infty} \kappa(\nu) d\nu = \frac{\lambda_0^2}{8\pi} \cdot A_{ki} \cdot N_i \cdot \frac{g_k}{g_i} \left(1 - \frac{g_i}{g_k} \frac{N_k}{N_i} \right), \quad (2.1)$$

kur λ_0 – pārejas viļņa garums, g_k un g_i – līmeņu i un k statistiskie svāri (2.1.att.), c – gaismas izplatīšanās ātrums vakuumā, N_i – līmeņa i apdzīvotība, N_k – līmeņa k apdzīvotība.

Reizinātājs $\left(1 - \frac{g_i}{g_k} \frac{N_k}{N_i} \right)$ formulā (2.1) saistīts ar pārejām, kuras noved pie absorbcijas koeficienta samazināšanās (dažkārt saka, ka šādas pārejas atbilst negatīvai



2.1.attēls. Atoma enerģijas līmeņu shēma

absorbcijai). Gadījumos, kad līmenis k ir stipri mazāk apdzīvots par līmeni i , proti,

$\frac{g_i}{g_k} \frac{N_k}{N_i} \ll 1$, sakarību (2.1) var pārrakstīt sekojoši:

$$\int_0^{\infty} \kappa(\nu) d\nu = \frac{\lambda_0^2}{8\pi} \cdot A_{ki} \cdot N_i \cdot \frac{g_k}{g_i}. \quad (2.2)$$

Formula (2.2) parāda ka, zinot absorbcijas koeficienta sadalījuma funkciju $\kappa(\nu)$ vai integrālo absorbcijas koeficientu $\int_0^{\infty} \kappa(\nu) d\nu$, ir iespējams noteikt reizinājumu $A_{ki}N_i$. Savukārt, zinot pārejas varbūtību vai oscilatoru stiprumu, kurš ir saistīts ar pārejas varbūtību, iespējams atrast koncentrāciju N_i .

Zinot, ka Doplera kontūrai $\kappa(\nu) = \kappa_0 e^{-\omega^2}$ un $\omega = \frac{2\sqrt{\ln 2}(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D}$, varam atrast integrālo absorbcijas koeficientu:

$$\int_0^{\infty} \kappa(\nu) d\nu = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \kappa_0 \Delta\nu_D, \quad (2.3)$$

kur κ_0 - absorbcijas koeficients spektrālās līnijas centrā, $\Delta\nu_D$ - spektrālās līnijas Doplera platumš.

Salīdzinot formulas (2.2) un (2.3) un pārejot uz viļņa garumiem, iegūstam:

$$N_i = \frac{4\pi c}{\lambda_0^4} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \frac{\kappa_0 \Delta\lambda_D}{A_{ki}} \frac{g_i}{g_k}. \quad (2.4)$$

Formulā (2.4), lai līmeņa apdzīvotība N_i izteiktos [cm^{-3}], sekojošās vienībās jāizsaka pārējie lielumi: viļņa garums λ_{ki} ir [nm], absorbcijas koeficients līnijas centrā κ_0 ir [cm^{-1}], pārejas varbūtība A_{ki} [s^{-1}], elektrona lādiņš e [CGS_E], gaismas ātrums c [cm/s]. Un līnijas Doplera platumš $\Delta\lambda_D$ jāizsaka [nm].

No formulas (2.4) seko, ka nepieciešams zināt spektrālās līnijas Doplera paplašinājumu, tas nozīmē, ka to vai nu jāizmēra, izmantojot augstas izšķirtspējas spektrometru, vai arī jāaprēķina, zinot plazmas temperatūru:

$$\Delta\lambda_D = 7.16 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda_{ki} \sqrt{\frac{T}{\mu}}, \quad (2.5)$$

kur T – plazmas temperatūra (izsakās [K]) un μ – elementa atommasa (argonam $\mu = 40$, hēlijam $\mu = 4$).

Protams, līdzīgi var izvest formulas koncentrācijas noteikšanai arī gadījumam, kad līnijai dominē Lorenca kontūra.

2.2.2. Reabsorbcijas efekts

Lai noteiktu absorbcijas koeficientu līnijas centrā, izmanto reabsorbcijas efektu, proti, izstarotās gaismas absorbciju pašā gaismas avotā. Šī efekta rezultātā no avota iznākusī starojuma enerģijas plūsma no tilpuma elementa $dS_n \cdot dx$ telpas leņķī $d\omega$ ir samazinājusies, šo izmaiņu var aprakstīt ar sekojošu formulu:

$$dF(\nu)_l = \frac{dF(\nu)}{dx} \frac{1 - e^{-\kappa(\nu)l}}{\kappa(\nu)}, \quad (2.6)$$

kur $dF(\nu)_l$ – starojuma enerģijas plūsma no tilpuma elementa $dS_n \cdot dx$ telpas leņķī $d\omega$, izejot ārpus starojošā avota ar garumu l , $dF(\nu)/dx$ – enerģijas plūsma no mirdzošā slāņa garuma vienības, kad nepastāv absorbcija, $\kappa(\nu)$ – absorbcijas koeficienta sadalījuma funkcija.

Pie tam enerģijas plūsma ir saistīta ar intensitāti (jāuda, kuru izstaro telpiska gaismas avota tilpuma vienība) sekojošā veidā:

$$dF(\nu) = \frac{1}{4\pi} i(\nu) d\nu \cdot d\omega \cdot dS_n dx, \quad (2.7)$$

kur $i(\nu)$ – spektrālā intensitāte. Savukārt enerģijas plūsma ir saistīta ar virsmas spožumu caur šādu sakarību:

$$dB(\nu)_l = \frac{dF(\nu)_l}{dS_n dx}, \quad (2.8)$$

kur $dB(\nu)_l$ – mirdzošā slāņa ar garumu l virsmas spožums. Izmantojot šo sakarību, pāriesim no enerģijas plūsmas uz virsmas spožumu:

$$B_l = \int_0^\infty dB(\nu)_l d\nu = \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty \frac{i(\nu)}{\kappa(\nu)} (1 - e^{-\kappa(\nu)l}) d\nu. \quad (2.9)$$

Ievērojot to, ka Doplera kontūras gadījumā $i(\nu) = i_0 e^{-\omega^2}$, iegūstam:

$$B_l = \frac{1}{4\pi} \frac{i_0}{\kappa_0} \frac{\Delta\nu_D}{2\sqrt{\ln 2}} \int_{-\infty}^{+\infty} (1 - e^{-\kappa_0 l e^{-\omega^2}}) d\omega, \quad (2.10)$$

šeit κ_0 un i_0 – absorbcijas un emisijas koeficientu sadalījuma funkciju vērtības līnijas kontūras maksimumā. Šajā integrālī integrācijas robežas ir $\pm \infty$, jo tiek pieņemts, ka $|\Delta\nu| \gg \Delta\nu_D$.

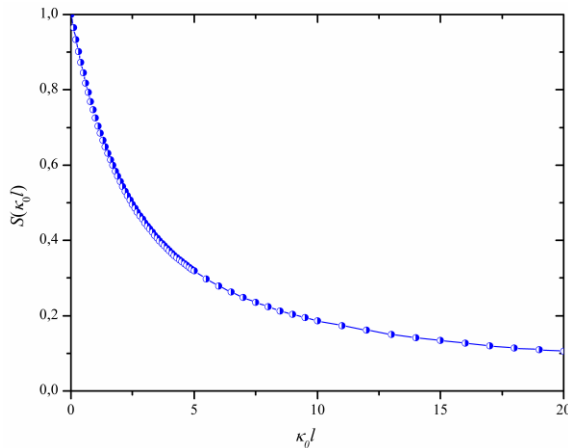
Aprēķinu atvieglošanai Ladenburgs un Levi ievada funkciju:

$$S(\kappa_0 l) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\kappa_0 l} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(1 - e^{-\kappa_0 l e^{-\omega^2}}\right) d\omega. \quad (2.11)$$

Šī funkcija ir tā sauktā Ladenburga-Levi funkcija, tās grafiks redzams 2.2.att.

Ievietojot izteiksmi (2.11) formulā (2.10), iegūstam:

$$B_l = \frac{1}{4\pi} \frac{1}{2} \frac{i_0}{\kappa_0} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \Delta\nu_D \cdot \kappa_0 l \cdot S(\kappa_0 l). \quad (2.12)$$



2.2.attēls. Ladenburga-Levi funkcija atkarībā no optiskā blīvuma. Aprēķini veikti ar *Maple 7* vidē izveidotu programmu.

Kā redzams no formulas (2.12), plūsma, kas iziet ārpus starojuma avota, kurā notiek ne tikai izstarošana, bet arī absorbcija (reabsorbcija), ir tieši proporcionāla Doplera kontūras platumam un optiskajam blīvumam ($\kappa_0 l$ – absorbcijas koeficients līnijas centrā κ_0 pareizināts ar starojuma noieto ceļu l), kā arī Ladenburga-Levi funkcijai, kas atkarīga no optiskā blīvuma.

Absorbcijas koeficientu spektrālās līnijas centrā ir iespējams noteikt, nomērot absolūto intensitāti, taču absolūto intensitāšu mērīšana ir ļoti sarežģīts process. Tā vietā ir iespējams veikt secīgus intensitātes mērījumus, kuros tiek mainīts optiskā ceļa garums.

Optisko garumu var mainīt dažādos veidos, piemēram, novietojot spoguļi aiz gaismas avota, tādējādi divkāršojot optisko garumu (tā ir tā saucamā **reabsorbcijas metode**, jo izmanto paša izpētes gaismas avota starojumu). Otrs veids – novietot citu gaismas avotu spoguļa vietā (tā ir tā sauktā **absorbcijas metode**, jo izmanto citu gaismas avotu). Šīs abas mērīšanas metodes es izmantoju savā darbā.

Šajās metodēs ir nepieciešams eksperimentāli izmērīt, cik daudz gaismas ir absorbēts pētāmajā gaismas avotā. Šo lielumu sauc par **relatīvo absorbciju**, tā parāda

līnijas intensitātes izmaiņu, starojumam ejot cauri pētāmajam gaismas avotam. Relatīvā absorbcija izsakās šādi:

$$A = \frac{\text{absorbētais starojums}}{\text{krītošais starojums}} = 1 - \frac{\text{caurizgājušais starojums}}{\text{krītošais starojums}}, \quad (2.13)$$

No otras puses ir nepieciešami šī lieluma teorētiski aprēķini, proti, relatīvās absorbcijas atkarība no optiskā blīvuma (Doplera paplašinājuma gadījumā šī sakarība izsakās caur Lādenburga-Levi funkciju). Salīdzinot eksperimentāli noteikto lielumu ar teorētiski aprēķināto, var atrast optisko blīvumu, kas savukārt saistīts ar absorbcijas koeficientu līnijas centrā, un no tā var noteikt līmeņa apdzīvotību.

Lai varētu izmantot reabsorbcijas un absorbcijas metodes reizinājuma $N_i A_{ki}$ noteikšanai, vispirms jāpārlicinās, vai uzstādītās prasības atbilst reālajiem eksperimenta apstākļiem.

1. Pirmais noteikums ir starojošā staba homogenitāte.

Zema spiediena gāzes plazma atbilst parasti šai prasībai. Ja avots nav homogēns, tad nepieciešams zināt absorbcijas koeficienta sadalījuma funkciju $\kappa(\nu, l)$. Bet visu sarežģī tas, ka dažādās vietās ar dažādu absorbcijas koeficientu ir atšķirīga arī līnijas kontūra.

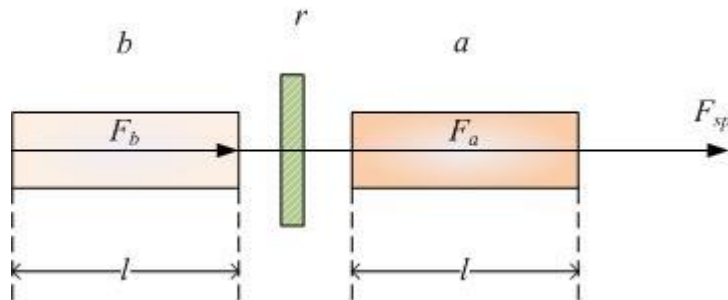
Ja plazmas neviendabība aprobežojas tikai ar to, ka ir atšķirīgs absorbējošo atomu skaits, tad šo neviendabību var ņemt vērā, ievēdot efektīvo avota garumu.

2. Otrs noteikums ir līnijas reālās kontūras atbilstība tai kontūrai, kurai veikti aprēķini.

Praktiski gāzu izlādes plazmai pie zema spiediena un mazas izlādes strāvas blīvuma, spektrālās līnijas kontūru var aproksimēt ar Doplera kontūru. Jūtamās kontūras izmaiņas ir novērojamas, pārklājoties līnijas sīkstrukturai vai supersīkstrukturai.

2.2.3. Reabsorbcijas metode

Novietojot spoguļi ar refleksijas koeficientu r aiz izlādes caurules a , plakans spoguļis dod caurulītes attēlu, kā rezultātā shēma (2.3.att.) ir ekvivalenta divām identiskām caurulītēm a un b , tikai plūsma no b ir pavājināta, jo novērojami zudumi, atstarojoties no spoguļa.



2.3.attēls. Ilustrācija reabsorbcijas metodes aprakstam.

Aprakstot šo shēmu, pagaidām uzskatīsim, ka runa ir par divām caurulītēm nevis par vienu caurulīti ar spoguļi.

Lai atrastu relatīvo absorbciju atbilstoši sakarībai (2.13), tiek mērīti trīs lielumi:

- 1) caurulītes a starojuma plūsma F_a , kad izlāde caurulītē b ir izslēgta;
- 2) caurulītes b starojuma plūsma F_b , kad izlāde caurulītē a ir izslēgta;
- 3) abu caurulīšu a un b starojuma plūsma F_{sp} (šeit ievestie indeksi sp nozīmē to, ka eksperimentā tiek mērīta plūsma, kad spoguļis ir atklāts).

Uzskatīsim, ka caurulītes abu lodziņu caurlaidības ir vienādas ar τ . Gaismas plūsma no caurulītes b , kad izlāde caurulītē a ir izslēgta, ir vienāda ar (atbilstoši formulai (2.6)):

$$F_b = \tau^3 \int_0^\infty \frac{i(\nu)}{\kappa(\nu)} (1 - e^{-\kappa(\nu)l}) d\nu, \quad (2.14)$$

Ar līdzīgu formulu izsakās starojuma plūsma F_a no caurulītes a , kad izlāde caurulītē b ir izslēgta.

Tālāk noteiksim, kāda ir abu caurulīšu kopējā starojuma plūsma F_{sp} . Jāņem vērā, ka šī starojuma plūsma no caurulītes b , ejot cauri caurulītei a , tajā tiks absorbēta. Tādējādi cauri izgājusi plūsma no caurulītes b būs:

$$F'_b = \tau^3 \int_0^\infty \frac{i(\nu)}{\kappa(\nu)} (1 - e^{-\kappa(\nu)l}) e^{-\kappa(\nu)l} d\nu, \quad (2.15)$$

Pārveidosim šo integrāli sekojoši:

$$F'_b = \tau^3 \int_0^\infty \frac{i(\nu)}{\kappa(\nu)} (1 - e^{-\kappa(\nu)2l}) d\nu - \tau^3 \int_0^\infty \frac{i(\nu)}{\kappa(\nu)} (1 - e^{-\kappa(\nu)l}) d\nu, \quad (2.16)$$

Tātad summārā plūsma no abām caurulītēm būs vienāda ar:

$$F_{sp} = F'_b + F_a. \quad (2.17)$$

Sastādīsim izteiksmi relatīvajai absorbcijai:

$$A = \frac{F_b + F_a - F_{sp}}{F_b}. \quad (2.18)$$

Šo izteiksmi, ņemot vērā (2.16), varam pārveidot:

$$A = \frac{F_b - F'_b}{F_b}. \quad (2.19)$$

Starpība $F_b - F'_b$ izsaka caurulītes b starojuma samazināšanos, izejot cauri caurulītei a (izlāde abās caurulītēs ieslēgta). Tāpēc lielums A izsaka vienas caurulītes starojuma relatīvo absorbciju otrā caurulītē.

Izmantojot šīs sakarības, varam lielumu A pārrakstīt sekojoši:

$$A = 1 + \frac{\int_0^\infty \frac{i(\nu)}{\kappa(\nu)} (1 - e^{-\kappa(\nu)l}) d\nu - \int_0^\infty \frac{i(\nu)}{\kappa(\nu)} (1 - e^{-\kappa(\nu)l}) e^{-\kappa(\nu)l} d\nu}{\int_0^\infty \frac{i(\nu)}{\kappa(\nu)} (1 - e^{-\kappa(\nu)l}) d\nu}. \quad (2.20)$$

Tālāk relatīvās absorbcijas izteiksmi var izteikt caur Ladenburga-Levi funkciju, izmantojot sakarību (2.11).

Tagad atgriezīsimies pie shēmas, kurā ir nevis divas atsevišķas caurulītes, bet gan viena caurulīte, aiz kuras novietots spogulis. Plūsmu no caurulītes a (ņemot vērā reabsorbciju un zudumus uz lodziņa) apzīmēsim joprojām ar F . Plūsma no caurulītes attēla b ir vienāds ar $F_{sp} = rF$, kur r – spoguļa efektīvais atstarošanās koeficients, kurā ņemti vērā visi zudumi, starojumam ejot cauri lodziņiem.

Tātad relatīvā absorbcija A ir lielums, kuru mēra eksperimentāli un salīdzina ar teorētiskiem šā lieluma aprēķiniem, iegūstot absorbcijas koeficientu līnijas centrā κ_0 :

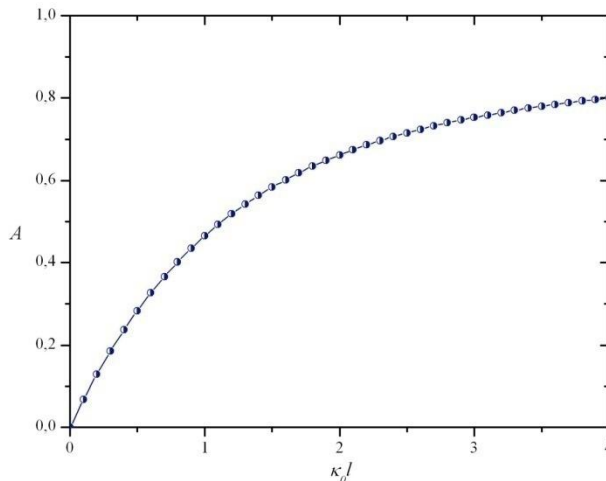
$$\begin{cases} A = 2 \frac{S(\kappa_0 l) - S(2\kappa_0 l)}{S(\kappa_0 l)} \\ A = \frac{(1+r)^{-F_{sp}/F}}{r} \end{cases}, \quad (2.21)$$

šeit F_{sp} – plūsma, mērot ar atklātu spoguļi (plūsma no abām caurulītēm a un b) un F – plūsma, mērot ar aizklātu spoguļi (plūsma tikai no caurulītes a).

Atstarošanās koeficientu r eksperimentāli nosaka, mērot F_{sp} un F līnijai bez reabsorbcijas. Šajā gadījumā $A = 0$ un:

$$r = \left(\frac{F_{sp}}{F} \right)_{\kappa=0} - 1. \quad (2.22)$$

Pārliecināties par to, ka κ_0 ir pietiekami mazs, var, veicot mērījumus tā, lai mainoties apstākļiem, reabsorbcija samazinātos. Kamēr reabsorbcija ir novērojama, r vērtības būs pazeminātas. Pēc tam, mainoties apstākļiem (piemēram, mainot spiedienu



2.4.attēls. Relatīvā absorbcija A atkarībā no optiskā blīvuma. Aprēķini veikti ar *Maple 7* vidē izveidotu programmu.

vai izlādes strāvas stiprumu), r vērtība pieaugs un tad (kad praktiski izzudīs reabsorbcija) sasniegs noteiktu vērtību, vairs nemainoties. Un šī tad arī būs patiesā r vērtība.

Šai metodei ir tā priekšrocība, ka automātiski izpildās abu caurulīšu staroto līniju kontūru vienādība (atbilstība). Par trūkumu var uzskatīt to, ka funkcija A atkarībā no optiskā blīvuma ir lēzena funkcija optiskā

blīvuma vērtībām sākot no $\kappa_0 l = 4..6$ (2.4.att.). Tādēļ vēlams, lai r vērtība būtu pēc iespējas lielāka. Taču to apgrūtina tas, ka r ietver arī divkārtējo izešanu cauri caurulītes lodziņū, kur zudumi ir ne mazāki par 8 – 10 %. Tādējādi r vērtība nav iespējama lielāka par 0.8 – 0.9. Principā var samazināt zudumus uz lodziņa, ja izvietoj to Brjūstera leņķī, kā to mēdz darīt lāzera caurulītēs. Taču tad parādās starojuma polarizācija, kas savukārt apgrūtina spožuma mērīšanu. Tomēr ir ieteicams lodziņus izvietot leņķī attiecībā pret caurulītes asi, galvenokārt tādā veidā izvairoties no nevēlamiem atstarojumiem.

2.2.4. Absorbcijas metode

Augstāka jūtība ir metodei, kurā mēra absorbciju uz spektrālās līnijas fona. Šajā metodē aiz starojošās caurulītes novieto līnijaspektra avotu. Formulas nav grūti izvest, ja izstarotajām un absorbcijas līnijām ir Doplera kontūras raksturs.

Tiek ievests parametrs α , kurš izsaka emitētās līnijas Doplera paplašinājuma attiecību pret absorbcijas līnijas Doplera paplašinājumu:

$$\alpha = \frac{\text{emisijas līnijas platums}}{\text{absorbcijas līnijas platums}} = \frac{\Delta\nu_D^{(e)}}{\Delta\nu_D}, \quad (2.23)$$

Ņemot vērā (2.23), intensitātes sadalījuma funkcija starotajai līnijai uzrakstāma šādi:

$$i^{(e)}(\nu) = i_0^{(e)} e^{-(\omega/\alpha)^2}, \quad (2.24)$$

kur $\omega = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_D}(\nu - \nu_0)$.

Un absorbcijas koeficients izsakās sekojoši:

$$\kappa(\nu) = \kappa_0 e^{-\omega^2}. \quad (2.25)$$

Ņemot vērā izteiksmes (2.23) - (2.25), relatīvā absorbcija uzrakstāma šādi:

$$A_\alpha = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} i_0^{(e)} e^{-(\frac{\omega}{\alpha})^2} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} i_0^{(e)} e^{-(\frac{\omega}{\alpha})^2} e^{-\kappa_0 l e^{-\omega^2}} d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} i_0^{(e)} e^{-(\frac{\omega}{\alpha})^2} d\omega}. \quad (2.26)$$

Šo izteiksmi var pārrakstīt sekojoši:

$$A_\alpha = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\frac{\omega}{\alpha})^2} (1 - e^{-\kappa_0 l e^{-\omega^2}}) d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\frac{\omega}{\alpha})^2} d\omega}. \quad (2.27)$$

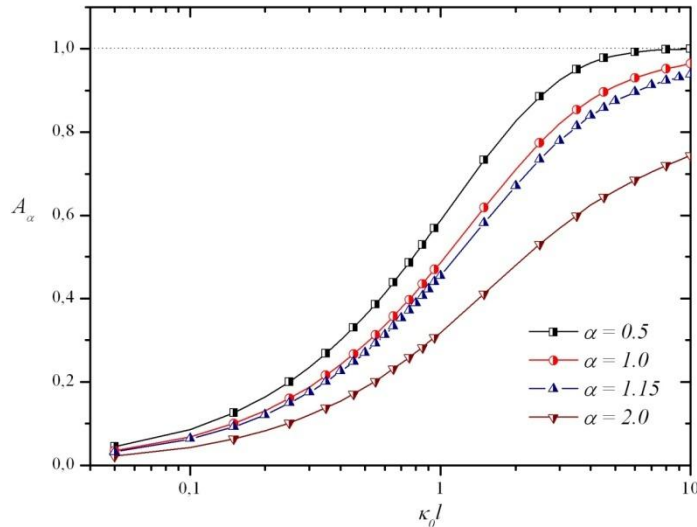
Šīs funkcijas grafiks pie dažādām parametra α vērtībām redzams 2.5.attēlā.

No 2.5. attēla var redzēt, ka pie mazām relatīvās absorbcijas un sekojoši arī optiskā blīvuma vērtībām precīzai parametra α vērtībai nav liela nozīme, savukārt pie lielākām tā kļūst ļoti svarīga. Piemēram, nomērot, ka $A_\alpha = 0.29$, no līknes $\alpha = 1.0$ atradīsim, ka $\kappa_0 l = 0.5$, bet no $\alpha = 1.15$ līknes: $\kappa_0 l = 0.55$. Jau pie lielākas relatīvās absorbcijas vērtības šī starpība ir stipri lielāka, tā piemēram, pie $A_\alpha = 0.78$ no līknes ar $\alpha = 1.0$ atradīsim $\kappa_0 l = 2.6$, bet no līknes ar $\alpha = 1.15$ iegūsim $\kappa_0 l = 3.07$.

Eksperimentāli šo relatīvo absorbciju atrod analogiski kā reabsorbcijas metodē no sekojošas formulas:

$$A_{\alpha} = \frac{F_1 + F_2 - F_{1+2}}{F_1}, \quad (2.28)$$

kur F_1 – pirmā gaismas avota starojuma plūsma, kad otrajā gaismas avotā izlāde izslēgta, F_2 – otrā gaismas avota starojuma plūsma (pētāmā avota), kad pirmajā gaismas avotā izlāde izslēgta, F_{1+2} - abu gaismas avotu kopējā starojuma plūsma.



2.5.attēls. Relatīvā absorbcija A_{α} atkarībā no optiskā blīvuma, ja apstāro ar līnīspektra gaismas avotu. Aprēķini veikti ar *Maple 7* vidē izveidotu programmu.

$$\begin{cases} A_{\alpha} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{\omega}{\alpha}\right)^2} (1 - e^{-\kappa_0 l e^{-\omega^2}}) d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{\omega}{\alpha}\right)^2} d\omega} \\ A_{\alpha} = \frac{K_1 + K_2 - K_{1+2}}{K_1} \end{cases} \quad (2.29)$$

Tādējādi abās metodēs nepieciešams vispirms teorētiski aprēķināt relatīvo absorbciju A vai A_{α} pie noteiktām optiskā blīvuma vērtībām $\kappa_0 l$. Un šīs relatīvās absorbcijas vērtības salīdzina ar eksperimentāli izmēritajām vērtībām, lai tad varētu noteikt reālo optisko blīvumu $\kappa_0 l$. Un tālāk seko atbilstoša līmeņu apdzīvotību aprēķināšana pēc formulas (2.4).

Šajā metodē tiek izmantota sekojoša vienādojumu sistēma, kurā pirmais vienādojums reprezentē relatīvās absorbcijas teorētiskos aprēķinus pie noteiktām optiskā blīvuma vērtība, bet otrs vienādojums – relatīvās absorbcijas eksperimentālus mērījumus:

2.2.5. Līniju struktūras ietekme

Līnijas struktūras ietekmes aprakstam tika izmantoti literatūras avoti [53,54,56-59].

Iepriekš aprakstītās formulas ir spēkā, ja runa ir par vienkāršām līnijām, taču mērījumos bieži nākas sastapties ar sarežģītāku situāciju, kad līnija vairs nav uzskatāma par vienkāršu: (1) supersīkstruktūras gadījums (tas novērojams, ja kodolam ir magnētiskais moments vai parādās izotopiskā nobīde) un (2) multipletu struktūra (piemēram, šaurie He tripleti). Turpmāk abus šos gadījumus apskatīsim vienoti, sakot, ka līnijai ir struktūra.

Pārejas varbūtība

Līnijai ar struktūru (2.6.att.) katras komponentes starojuma jauda no tilpuma vienības jeb intensitāte:

$$I_{lj} = N_l A_{lj} h \nu_{lj}. \quad (2.30)$$

Visu komponentu kopējā intensitāte:

$$I_{ki} = \sum_{l,j} I_{lj} = \sum_{l,j} N_l A_{lj} h \nu_{lj}. \quad (2.31)$$

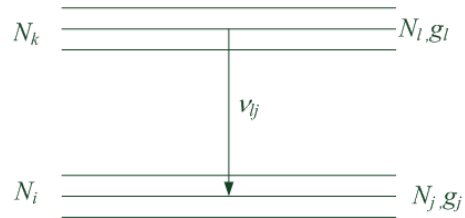
No shēmas redzams, ka $N_k = \sum_l N_l$ un $N_i = \sum_j N_j$. Ja apskatām līniju ar visu tās struktūru kā vienkāršu līniju, tad var rakstīt:

$$I_{ki} = N_k A_{ki} h \nu_{ki}, \quad (2.32)$$

kur A_{ki} – pārejas „summārā” varbūtība. Tātad, veicot mērījumus, ir nepieciešams saprast, kā attiecas šī „summārā” varbūtība pret katras komponentes varbūtību.

Salīdzinot izteiksmes (2.31) un (2.32) un ņemot vērā, ka komponentu frekvences ν_{lj} ir ļoti tuvas viena otrai, iegūstam sekojošu sakarību:

$$A_{ki} = \frac{1}{N_k} \sum_{l,j} N_l A_{lj}. \quad (2.33)$$



2.6.attēls. Atoma enerģijas līmeņu shēma.

Nelīdzsvarotas plazmas gadījumā N_l ir atkarīgs no izlādes apstākļiem. Ja vēl pie tam dažādām $l \rightarrow j$ pārejām atbilst dažādas pārejas varbūtības A_{lj} , tad no sakarības (2.33) seko, ka „summārā” varbūtība A_{ki} ir atkarīga no atomu sadalījuma pa struktūras apakšlīmeņiem l , proti, tā ir atkarīga no izlādes apstākļiem.

Ja apakšlīmeņu apdzīvotība ir līdzsvarota, tad katrs N_l ir proporcionāls līmeņa statistiskajam svaram g_l (pie šauras sašķelšanās), un izteiksmi (2.33) var pārrakstīt šādi:

$$A_{ki} = \sum_{l,j} \frac{g_l}{\sum_l g_l} A_{lj}. \quad (2.34)$$

Tā kā reizinātājiem $\frac{g_l}{\sum_l g_l}$ ir noteiktas vērtības, kuras izsakās caur kvantu skaitļiem, kuri raksturo apakšlīmeņus, rezultātā arī „summārā” varbūtība A_{ki} iegūst konkrētu vērtību. No tā seko, ka A_{ki} iegūst fizikālās konstantes nozīmi tikai tad, ja līmeņu apdzīvotība ir līdzsvarota.

1. Sašķelts tikai apakšējais līmenis i .

Šajā gadījumā $N_l = N_k$ un izteiksme (2.33) pārrakstāma šādi:

$$A_{ki} = \sum_j A_{kj}. \quad (2.35)$$

Tātad „summārā” varbūtība A_{ki} ir visu l komponentu pārejas varbūtību A_{kj} summa. Pie tam gadījumā, ja izpildās intensitāšu likums, tad:

$$A_{kj} = A_{ki} \frac{g_j}{\sum_j g_j}, \quad (2.36)$$

savukārt līniju intensitāšu attiecība būs sekojoša:

$$\frac{I_{kj1}}{I_{kj2}} = \frac{A_{kj1}}{A_{kj2}} \cdot \frac{v_{kj1}}{v_{kj2}} = \frac{g_{j1}}{g_{j2}} \cdot \frac{f_{j1k}}{f_{j2k}} \cdot \left(\frac{v_{kj1}}{v_{kj2}} \right)^3. \quad (2.37)$$

Gadījumā, ja līmeņi $j1$ un $j2$ atrodas tuvu viens otram (sašķelšanās ir neliela), tad $\left(\frac{v_{kj1}}{v_{kj2}}\right)^3 \approx 1$ un līniju intensitāšu attiecība ir izsakāma caur oscilatoru stiprumiem

un līmeņu statistiskajiem svāriem: $\frac{I_{kj1}}{I_{kj2}} = \frac{g_{j1}}{g_{j2}} \cdot \frac{f_{j1k}}{f_{j2k}}$.

2. Sašķelts tikai augšējais līmenis k .

Šajā gadījumā sakarība (2.33) izskatās sekojoši:

$$A_{ki} = \frac{1}{N_k} \sum_l N_l A_{li}. \quad (2.38)$$

Ja izpildās intensitāšu likums, tad visi A_{li} ir vienādi savā starpā:

$$A_{ki} = \frac{1}{N_k} A_{li} \sum_l N_l = A_{li}. \quad (2.39)$$

Tātad, ja sašķelts tikai augšējais līmenis, tad „summārā” varbūtība ir vienāda ar katras komponentes pārejas varbūtību.

Un šādi izsakāma līniju intensitāšu attiecība:

$$\frac{I_{li}}{I_{l2i}} = \frac{N_{l1}}{N_{l2}} \frac{A_{li}}{A_{l2i}} \frac{v_{li}}{v_{l2i}} = \frac{N_{l1}}{N_{l2}} \cdot \frac{g_{l2}}{g_{l1}} \cdot \frac{f_{il1}}{f_{il2}} \cdot \left(\frac{v_{li}}{v_{l2i}}\right)^3, \quad (2.40)$$

tātad parādās arī līmeņu apdzīvotību attiecība, kuru gadījumā, ja ir līdzsvarota apdzīvotība, var izteikt caur Bolcmaņa likumu:

$$\frac{N_{l1}}{N_{l2}} = \frac{g_{l1}}{g_{l2}} \cdot e^{-\frac{W_{l2}-W_{l1}}{kT}}, \quad (2.41)$$

kur w_{l2} un w_{l1} - atbilstoši līmeņu $l2$ un $l1$ enerģijas.

Un intensitāšu attiecību varam pārrakstīt šādi:

$$\frac{I_{li}}{I_{l2i}} = \frac{g_{l1}}{g_{l2}} \cdot e^{-\frac{W_{l2}-W_{l1}}{kT}} \frac{A_{li}}{A_{l2i}} \frac{v_{li}}{v_{l2i}} = e^{-\frac{W_{l2}-W_{l1}}{kT}} \cdot \frac{f_{il1}}{f_{il2}} \cdot \left(\frac{v_{li}}{v_{l2i}}\right)^3. \quad (2.42)$$

Gadījumā, ja līmeņi l_1 un l_2 atrodas tuvu viens otram (sašķelšanās ir neliela), tad $\left(\frac{V_{l_1i}}{V_{l_2i}}\right)^3 \approx 1$ un $e^{-\frac{W_{l_2}-W_{l_1}}{kT}} \approx 1$, un līniju intensitāšu attiecība ir izsakāma caur

oscilatoru stiprumu attiecību: $\frac{I_{l_1i}}{I_{l_2i}} \approx \frac{f_{i11}}{f_{i12}}$, bet ņemot vērā, ka $\frac{A_{l_1i}}{A_{l_2i}} = 1$, tad

$$\frac{I_{l_1i}}{I_{l_2i}} \approx \frac{g_{l_1}}{g_{l_2}} \approx \frac{f_{i11}}{f_{i12}}.$$

PS multiplēta (piemēram, ${}^3P_{0,1,2} \rightarrow {}^3S_1$) trīs līniju intensitāšu attiecības izsakās sekojoši: $I_1 : I_2 : I_3 = g_1 : g_2 : g_3 = (2J_1 + 1) : (2J_2 + 1) : (2J_3 + 1)$. Ja J pieņem vērtības $(2, 1, 0)$, tad: $I_1 : I_2 : I_3 = g_1 : g_2 : g_3 = 5 : 3 : 1$.

3. Sašķelti abi līmeņi.

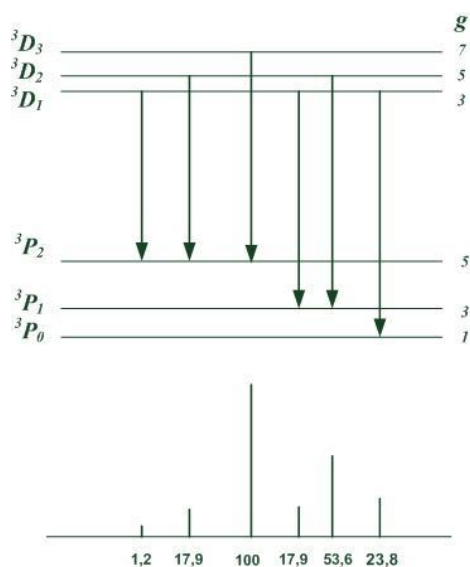
Vispārīgā gadījumā, ja sašķelti ir gan augšējais, gan apakšējais līmeņi, tad līnijas komponentu intensitāšu attiecības atrod pēc sekojošām formulām, kur L, J, S ir atbilstošie kvantu skaitļi.

Pāreja $L \rightarrow L$:

$$\begin{cases} I_{J,J} = (2J+1) \frac{[J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)]^2}{J(J+1)}, \\ I_{J,J-1} = \frac{[(L+S+1)^2 - J^2][J^2 - (L-S)^2]}{J}, \\ I_{J,J+1} = \frac{[(L+S+1)^2 - (J+1)^2][(J+1)^2 - (L-S)^2]}{J+1} \end{cases} \quad (2.43)$$

Pāreja $L \rightarrow L-1$:

$$\begin{cases} I_{J,J} = (2J+1) \frac{[(J+S+1)^2 - L^2][L^2 - (J-S)^2]}{J(J+1)}, \\ I_{J,J-1} = \frac{[(J+L)^2 - (S+1)^2][(J+L)^2 - S^2]}{J}, \\ I_{J,J+1} = \frac{[S^2 - (J-L+1)^2][(S+1)^2 - (J-L+1)^2]}{J+1} \end{cases} \quad (2.44)$$



2.7.attēls. Līnijas sīkstrukturā komponentu intensitāšu attiecības ilustrācija.

Šīs formulas ir spēkā, ja ir normāla [L-S] saite starp momentiem un līdzsvarota augšējo līmeņu apdzīvotība.

Piemēram, ja augšējais līmenis ir $^3D_{1,2,3}$ (ar statistiskajiem svāriem: 7:5:3) un apakšējais līmenis ir $^3P_{0,1,2}$ (ar statistiskajiem svāriem: 5:3:1). Līnija, kura atbilst pārejai starp šiem diviem termiem, sastāv no sešām tuvu izvietotām komponentēm ar intensitāšu attiecībām: 1,2 : 17,9 : 100 : 17,9 : 53,6 : 23,8. Tuvināti šī intensitāšu attiecība redzama attēlā pa kreisi (2.7.att.).

Šīs analīzes apkopojums ir parādīts tabulā 2.1.

Tabula 2.1. Pārejas varbūtības un līnijas komponentu intensitāšu attiecība atkarībā no tā, vai sašķelts augšējais vai apakšējais līmenis.

Sašķelts augšējais līmenis k		Sašķelts apakšējais līmenis i		
<i>Vispārīgi</i>	<i>Izpildās intensitāšu likums</i>	<i>Vispārīgi</i>	<i>Izpildās intensitāšu likums</i>	
A_{ik}	$A_{ki} = \frac{1}{N_k} \sum_l N_l A_{li}$	$A_{ki} = A_{li}$	$A_{ki} = \sum_j A_{kj}$	$A_{kj} = A_{ki} \frac{g_j}{\sum_j g_j}$
$\frac{I_1}{I_2}$	$\frac{N_{l1} A_{l1i} \cdot v_{l1i}}{N_{l2} A_{l2i} \cdot v_{l2i}},$ $\left(\frac{N_{l1}}{N_{l2}} \cdot \frac{g_{l2}}{g_{l1}} \cdot \frac{f_{i1l}}{f_{i2l}} \cdot \left(\frac{v_{l1i}}{v_{l2i}} \right)^3 \right)$	$\frac{g_{l1}}{g_{l2}},$ $\frac{f_{i1l}}{f_{i2l}}$	$\frac{A_{kj1} \cdot v_{kj1}}{A_{kj2} \cdot v_{kj2}},$ $\frac{g_{j1}}{g_{j2}} \cdot \frac{f_{j1k}}{f_{j2k}} \cdot \left(\frac{v_{kj1}}{v_{kj2}} \right)^3$	$\frac{g_{j1}}{g_{j2}} \times \frac{f_{j1k}}{f_{j2k}}$

Relatīvā absorbcija

Veicot mērījumus, ir nepieciešams izšķirt trīs atsevišķus gadījumus, jo atkarībā no tā, vai līnijas komponentes ir izšķiramas, vai pilnībā vai daļēji pārklājas, atšķiras arī relatīvās absorbcijas teorētiskie aprēķini un mērījumu rezultātu apstrāde. Vispirms apskatīsim, kā izsakās relatīvā absorbcija vispārīgā gadījumā.

Tātad, kā jau iepriekšējās nodaļās tika parādīts, relatīvā absorbcija izsakās sekojoši:

$$A = \frac{\int \varepsilon'(v)dv - \int \varepsilon''(v)dv}{\int \varepsilon'(v)dv}, \quad (2.45)$$

kur $\varepsilon'(v)$ - krītošā starojuma (atstarotais no spoguļa vai arī apstarojošās lampas) intensitātes sadalījums, $\varepsilon''(v)$ - caurizgājušā starojuma intensitātes sadalījums. Pie tam ir zināms, ka:

$$\varepsilon''(v) = \varepsilon'(v) \cdot e^{-\kappa(v)l}. \quad (2.46)$$

Līnijas summārais absorbcijas koeficienta un intensitātes sadalījums ir izsakāms caur summu pa visām komponentēm:

$$\begin{cases} \kappa(v) = \sum_j \kappa_j(v) \\ \varepsilon'(v) = \sum_j \varepsilon'_j(v) \end{cases} \quad (2.47)$$

kur $\kappa_j(v)$ un $\varepsilon'_j(v)$ – līnijas komponentes absorbcijas koeficienta un intensitātes sadalījums.

Ņemot vērā izteiksmes (2.43)-(2.45), relatīvā absorbcija līnijai ar struktūru izskatīsies šādi:

$$A = \frac{\int \sum_j \varepsilon'_j(v)dv - \int \sum_j \varepsilon'_j(v) \cdot e^{-\sum_j \kappa_j(v)l} dv}{\int \sum_j \varepsilon'_j(v)dv} = \frac{\int \sum_j \varepsilon'_j(v) \cdot (1 - e^{-\sum_j \kappa_j(v)l}) dv}{\int \sum_j \varepsilon'_j(v)dv}. \quad (2.48)$$

Katrai no metodēm krītošā starojuma sadalījums $\varepsilon'_j(v)$ izteiksies citādāk, jo reabsorbcijas metodē ar spoguļi, krītošais starojums ir starojums no lampas, kurš atstarojies no spoguļa, savukārt absorbcijas metodē ar līnijaspektra gaismas avotu šis krītošais starojums tiek izteikts caur parametru α .

Tātad *reabsorbcijas metodei* relatīvās absorbcijas izteiksme gadījumā, ja līnijai ir struktūra, uzrakstāma sekojošā veidā:

$$\bar{A} = \frac{\int \left[\sum_j \frac{\varepsilon'_j(v)}{\kappa_j(v)} (1 - e^{-\kappa_j(v)l}) \right] \cdot (1 - e^{-\sum_j \kappa_j(v)l}) dv}{\int \sum_j \frac{\varepsilon'_j(v)}{\kappa_j(v)} (1 - e^{-\kappa_j(v)l}) dv}. \quad (2.49)$$

Savukārt *absorbcijas metodei* relatīvās absorbcijas izteiksme līnijai ar struktūru ir šāda:

$$\overline{A}_\alpha = \frac{\int \left[\sum_j \varepsilon'_{0j} e^{-\left(\frac{\omega_j}{\alpha}\right)^2} \right] \cdot (1 - e^{-\sum_j \kappa_j(\omega)l}) d\omega}{\int \sum_j \varepsilon'_{0j} e^{-\left(\frac{\omega_j}{\alpha}\right)^2} d\omega}. \quad (2.50)$$

Izteiksmes (2.49) un (2.50) atbilst vispārīgam gadījumam un ir izmantojamas neatkarīgi no tā, vai komponentes pilnībā pārklājas, vai tikai daļēji. Bet šīs izteiksmes vienkāršojas gadījumā, kad komponentes ir pilnībā izšķiramas.

Lai aprēķinātu relatīvo absorbciju pēc izteiksmēm (2.49) vai (2.50), ir nepieciešams zināt absorbcijas koeficientu (intensitāšu) attiecības:

$$[\kappa_0 l]^{(1)} : [\kappa_0 l]^{(2)} : \dots = a : b : \dots, \quad (2.51)$$

kur a un b utt. – intensitātes.

Tad, lai nonāktu pie līmeņu apdzīvotībām, nepieciešams izmantot sekojošu sakarību:

$$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \Delta \nu_D \cdot \{ [\kappa_0 l]^{(1)} + [\kappa_0 l]^{(2)} + \dots \} = \frac{\lambda_0^2}{8\pi} \cdot A_{ki} \cdot N_i \cdot \frac{g_k}{g_i} \cdot l. \quad (2.52)$$

Apskatīsim katru gadījumu nedaudz detalizētāk.

1. Komponentes pilnībā pārklājas

Gadījumā, kad komponentu savstarpējais attālums $\Delta\lambda$ ir daudz mazāks par Doplera platumu $\Delta\lambda_D$, var uzskatīt, ka komponentes pilnībā pārklājas un līnijas summārais kontūrs arī ir tuvs Doplera kontūrai. Šis ir vienkāršākais gadījums.

Līnijai ar saplūdušām komponentēm absorbcijas koeficients līnijas centrā ir vienāds ar komponentu absorbcijas koeficientu līniju centrā summu:

$$\kappa_0 = \sum_j \kappa_{0j}. \quad (2.53)$$

2. Komponentes pilnībā izšķiramas

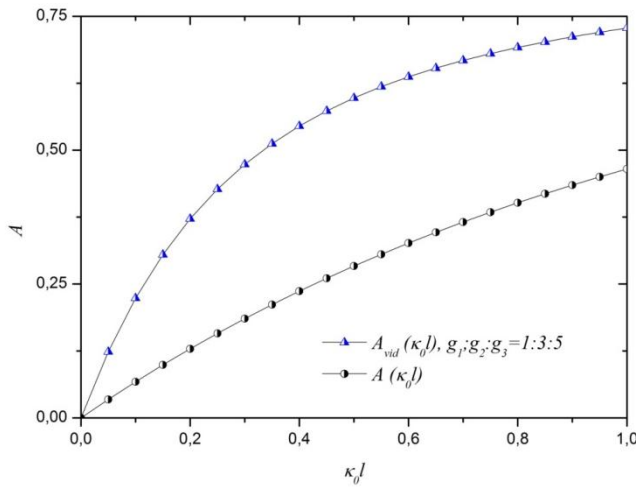
Šajā gadījumā līniju kontūri nekur nepārklājas un pat tad, ja ar iekārtu nevaram šīs komponentes izšķirt, mēs tās nevar uzskatīt par vienu līniju ar vienu absorbcijas koeficienta vērtību līnijas centrā. Izteiksmes (2.49) un (2.50) vienkāršojas.

Šajās izteiksmēs varam iznest summas zīmi pirms integrāļa zīmes, kā rezultātā iegūstam izteiksmes (2.54) un (2.55).

Reabsorbcijas metode

$$\bar{A} = \frac{\sum_j [\kappa_0 l \cdot S(\kappa_0 l) \cdot A]^{(j)}}{\sum_j [\kappa_0 l \cdot S(\kappa_0 l)]^{(j)}} = \frac{[\kappa_0 l \cdot S(\kappa_0 l) \cdot A]^{(1)} + [\kappa_0 l \cdot S(\kappa_0 l) \cdot A]^{(2)} + \dots}{[\kappa_0 l \cdot S(\kappa_0 l)]^{(1)} + [\kappa_0 l \cdot S(\kappa_0 l)]^{(2)} + \dots} \quad (2.54)$$

Protams, rodas jautājums, cik liela būtu kļūda, ja neņemtu vērā to faktu, ka



2.8.attēls. Relatīvā absorbcija A atkarībā no optiskā blīvuma. Salīdzināti aprēķinu rezultāti, gadījumā, ja līnija ir vienkārša, un ņemot vērā līnijas sīkstruktūru ($g_1:g_2:g_3 = 1:3:5$). Aprēķiniem izmantoti algoritmi, kas uzrakstīti *wxMaxima* vidē.

līnijai ir struktūra. Apskatīsim sekojošu piemēru. Pieņemsim, ka sašķelts ir pārejas augšējais līmenis un līnijai ir trīs komponentes. Atbilstošo statistisko svaru attiecības būtu 1:3:5. Pieņemsim, ka tieši tāpat attiecas arī šo līniju absorbcijas koeficienti līnijas centrā. Tad atbilstoši aprēķinātā relatīvās absorbcijas atkarība no optiskā blīvuma redzama 2.8. attēlā.

Tagad pieņemsim, ka izmērītā

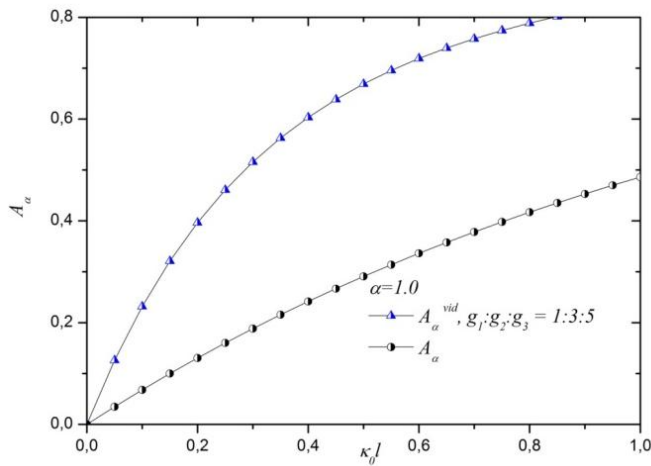
relatīvā absorbcija ir 0.25. No grafika redzams, ka pieņemot līniju par vienkāršu, iegūtu vērtību $\kappa_0 l = 0.43$, bet, izmantojot sakarību (2.54), iegūstam, ka $\kappa_0 l = 0.12$ (vienai no komponentēm), bet summārā vērtība būs 1.08. Šī atšķirība kļūst lielāka, palielinoties relatīvās absorbcijas vērtībai. Tā pie izmērītās relatīvās absorbcijas vērtības $A = 0.35$ vienkāršai līnijai $\kappa_0 l = 0.66$, bet, ņemot vērā sīkstruktūru, $\kappa_0 l = 0.18$ un summārā vērtība ir 1.62.

Absorbcijas metode

Pieņemot, ka komponentu intensitāte ir proporcionāla absorbcijas koeficientam līnijas centrā, tad līnijai ar struktūru relatīvā absorbcija izteiksies šādi:

$$\bar{A} = \frac{\sum_j(\kappa_{0j}l) \cdot A_\alpha^{(j)}}{\sum_j(\kappa_{0j}l)}. \quad (2.55)$$

Tagad atkal apskatīsim, cik liela kļūda tiktu pieļauta, ja neņemtu vērā līnijas struktūru. Pieņemsim, ka tiek mērīta absorbcija līnijai ($\alpha = 1.0$), kura sastāv no trim komponentēm un to absorbcijas koeficienti attiecas kā līmeņu statistiskie svāri 1:3:5. Pie relatīvās absorbcijas vērtības $A_\alpha = 0.2$, vienkāršai līnijai atrastu, ka $\kappa_{0l} = 0.32$, savukārt, ņemot vērā struktūru, $\kappa_{0l} = 0.09$ (summārā vērtība: 0.81). Pie lielākas absorbcijas atšķirība kļūst lielāka, piemēram, pie $A_\alpha = 0.4$ vienkāršai līnijai $\kappa_{0l} = 0.75$, bet ar struktūru: $\kappa_{0l} = 0.2$ (summārā vērtība: 1.8). 2.9. attēlā ir redzams, kā atšķiras relatīvās absorbcijas funkcija no optiskā blīvuma abos gadījumos.



2.9.attēls. Relatīvā absorbcija A_α ($\alpha = 1.0$) atkarībā no optiskā blīvuma. Salīdzināti aprēķini gadījumam, kad līnija ir vienkārša, un ņemot vērā līnijas sīkstruktūru ($g_1:g_2:g_3 = 1:3:5$). Aprēķiniem izmantoti algoritmi, kas uzrakstīti wxMaxima vidē.

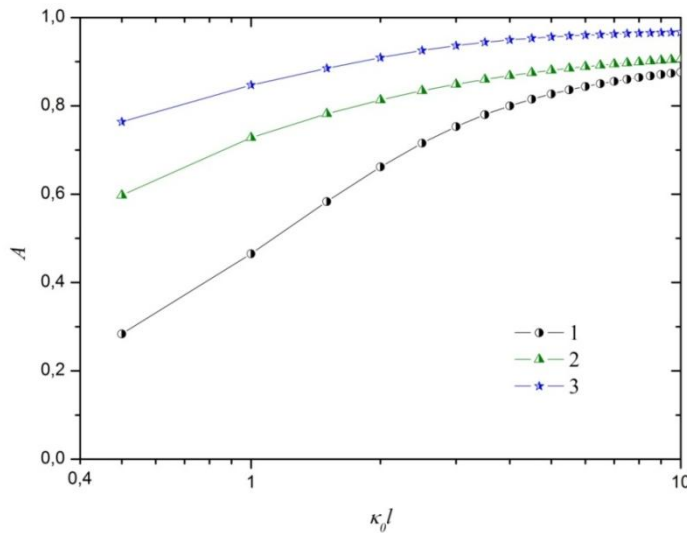
3. Komponentes daļēji pārklājas

Šis gadījums sastopams daudz biežāk, taču tas arī ir sarežģītākais no datu apstrādes un relatīvās absorbcijas aprēķinu viedokļa. Šajā gadījumā spēkā ir izteiksmes (2.49) un (2.50).

2.10. attēlā parādīta relatīvā absorbcija He līnijai ar viļņu garumu 388.9 nm. Tai ir trīs komponentes, kuru intensitātes attiecas tāpat kā līmeņu statistiskie svāri $g_1:g_2:g_3 = 1:3:5$. Līkne 1 ir aprēķini gadījumam, kad līnija ir vienkārša, līkne 2 ir aprēķini līnijai ar trim komponentēm gadījumā, ja šīs komponentes nepārklājas (formula (2.21)). Un līkne 3 ir aprēķini gadījumam, kad līnijas komponentes daļēji pārklājas.

Visu trīs gadījumu salīdzinājums reabsorbcijas metodei redzams tabulā 2.2.

Kā redzams, starpība starp iegūtajām vērtībām visos trīs gadījumos ir liela. Tas skaidri parāda, ka ir nepieciešams ņemt vērā līnijas struktūru.



2.10.attēls. Relatīvā absorbcija A atkarībā no optiskā blīvuma. Salīdzināti aprēķini, kad (1) līnija ir vienkārša, (2) līnijas komponentes nemaz nepārklājas un (3) līnijas sīkstruktūras komponentes daļēji pārklājas (He I 388.9 nm). Gadījumos (2) un (3) aprēķini veikti, ņemot vērā līnijas sīkstruktūru ($g_1:g_2:g_3 = 1:3:5$). Aprēķiniem izmantoti algoritmi, kas uzrakstīti wxMaxima vidē.

Tabula 2.2. Relatīvās absorbcijas un optisko blīvumu vērtību salīdzinājums gadījumā, kad tiek aplūkota vienkārša līnija, līnija ar pilnībā izšķiramām komponentēm un līnija ar komponentēm, kuras daļēji pārklājas.

	$A = 0.07$		$A = 0.12$		$A = 0.35$	
	$\kappa_{0j}l$	$\sum_j \kappa_{0j}l$	$\kappa_{0j}l$	$\sum_j \kappa_{0j}l$	$\kappa_{0j}l$	$\sum_j \kappa_{0j}l$
Vienkārša līnija	0.11	0.11	0.2	0.2	0.66	0.66
Komponentes pilnībā izšķiramas	0.03	0.27	0.05	0.45	0.18	1.62
Komponentes daļēji pārklājas	0.02	0.18	0.03	0.27	0.1	0.9

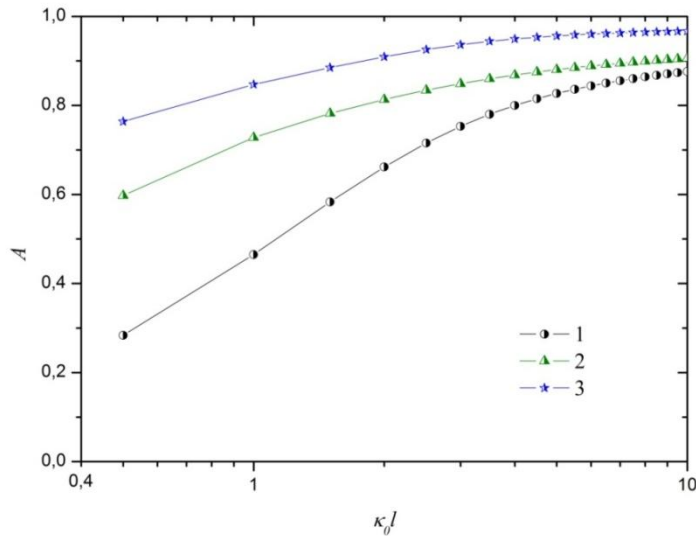
Absorbcijas metode

Tātad, lai aprēķinātu šo relatīvo absorbciju, sākumā jāaprēķina intensitātes sadalījums līnijas kontūrai, kura sastāv jau no vairākām līnijām, un jāņem vērā, ka līdzīgi jāsarēķina arī absorbcijas funkcija, kurā arī ir sarežģītā struktūra.

2.11. attēlā parādīts salīdzinājums trim dažādiem gadījumiem: (1) līnija ir vienkārša, (2) līnija komponentes pilnībā nepārklājas un (3) līnijas komponentes daļēji

pārklājas. Aprēķini veikti He līnijai 388.9 nm ar statistisko svaru un komponentšu līniju attiecību 1:3:5.

Neatkarīgi no tā, kādas ir komponentes (pilnībā izšķirams, daļēji vai pilnībā pārklājas), līmeņu apdzīvotību atrod no formulas (2.4).



2.11.attēls. Relatīvā absorbcija A atkarībā no optiskā blīvuma. Salīdzināti aprēķini, kad (1) līnija ir vienkārša, (2) līnijas komponentes nemaz nepārklājas un (3) līnijas sīkstruktūras komponentes daļēji pārklājas (He I 388.9 nm). Gadījumos (2) un (3) aprēķini veikti, ņemot vērā līnijas sīkstruktūru ($g_1:g_2:g_3 = 1:3:5$). Aprēķiniem izmantoti algoritmi, kas uzrakstīti *wxMaxima* vidē.

Visu trīs gadījumu salīdzinājums absorbcijas metodei redzams tabulā 2.3.

Tabula 2.3. Relatīvās absorbcijas un optisko blīvumu vērtību salīdzinājums gadījumā, kad tiek aplūkota vienkārša līnija, līnija ar pilnībā izšķiramām komponentēm un līnija ar komponentēm, kuras daļēji pārklājas.

	$A_\alpha = 0.07$		$A_\alpha = 0.12$		$A_\alpha = 0.35$	
	$\kappa_{0j}l$	$\sum_j \kappa_{0j}l$	$\kappa_{0j}l$	$\sum_j \kappa_{0j}l$	$\kappa_{0j}l$	$\sum_j \kappa_{0j}l$
Vienkārša līnija	0.1	0.1	0.18	0.18	0.63	0.63
Komponentes pilnībā izšķiramas	0.03	0.27	0.05	0.45	0.17	1.53
Komponentes daļēji pārklājas	0.02	0.18	0.03	0.27	0.09	0.81

2.3. Plazmas temperatūras noteikšana

Svarīgs plazmu raksturojošs lielums ir temperatūra. Izšķir vairākas temperatūras, kuras apraksta plazmā notiekošos procesus [60]:

- (1) Kinētiskā (translācijas) temperatūra T_{kin} , kura atbilst daļiņu kustībai;
- (2) Ierosmes temperatūra T_{exc} (no angļu valodas: *excitation* – *ierosme*), kura apraksta Bolcmaņa līdzsvaru;
- (3) Jonu temperatūra T_{ion} , kura apraksta Saha līdzsvaru;
- (4) Elektronu temperatūra T_e , kura saistīta ar brīvo elektronu ātrumu;
- (5) Rotācijas temperatūra T_{rot} , kura saistīta ar molekulu vai radikāļu svārstību-rotācijas ierosmi.

Induktīvi saistītā plazmā novēro, ka: $T_{\text{rot}} < T_{\text{exc}} < T_{\text{ion}} < T_e$, pie tam $T_{\text{kin}} \geq T_{\text{rot}}$. Bieži tiek pieņemts, ka rotācijas temperatūra ir vienāda ar gāzes kinētisko temperatūru.

Kaut arī dažādu temperatūru zināšana nav pietiekama, lai izskaidrotu plazmā notiekošos procesus, tomēr to mērījumi sniedz informāciju, kas ir nepieciešama plazmas apstākļu optimizācijai.

Spektroskopiskās metodes temperatūras noteikšanai var iedalīt divās lielās grupās: (1) pasīvās (ne-invazīvās) metodes, kurās nav mijiedarbības ar plazmu, un (2) aktīvās (invazīvās) metodes, kurās notiek mijiedarbības ar plazmu. Līniju intensitāšu un kontūru mērījumi pieder pie pasīvajām metodēm, tajā pat laikā lāzera starojuma izkliede un LIF – pie aktīvajām metodēm [60].

Sekojošas pasīvās metodes tiek visbiežāk izmantotas dažādu temperatūru noteikšanā [60]:

- (1) Kinētisko temperatūru var noteikt no Doplera platuma.
- (2) Ierosmes temperatūru var noteikt no absolūtās līniju intensitātes, taču visbiežāk izmanto Bolcmaņa grafika metodi un līniju pāru intensitāšu attiecību.
- (3) Jonu temperatūru nosaka no atomu un jonu līniju intensitāšu attiecības.

- (4) Elektronu temperatūru nosaka no spektrālīnijas intensitātes un nepārtrauktā starojuma (kontinuum) intensitātes attiecības vai arī Štarka paplašinājuma.
- (5) Rotācijas temperatūru parasti nosaka no molekulu vai radikāļu (piemēram, N_2 , C_2 , H_2 vai OH) rotācijas spektra līniju relatīvajām intensitātēm.

Ir zināms, ka augstfrekvences bezelektrodu plazmas (kinētisko) temperatūru var noteikt ar augstas-izšķirtspējas spektroskopijas metodēm, piemēram, izmantojot Fabri-Pero interferometru un Zēmana spektrometru, un veicot līnijas kontūras nelineāru modelēšanu [P2]. Šī modelēšana ir ļoti sarežģīta, jo nepieciešams risināt inverso uzdevumu [61]. Tādēļ ir nepieciešams atrast citas metodes, kuras varētu veiksmīgi izmantot augstfrekvences bezelektrodu plazmas temperatūras noteikšanai. Ūdeņradi saturošu plazmu gadījumā vienas no plaši izmantotām metodēm pamatā ir spektrālīniju intensitātes sadalījuma mērīšana ūdeņraža molekulas rotācijas joslā [62-72, P3], piemēram, izmantojot Fulhera- α ($d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+$) joslu (0-0), (1-1), (2-2) un (3-3) Q-zarus [64-72, P3].

Temperatūras noteikšanai no intensitātes sadalījuma rotācijas joslā pamatā ir noteikts teorētiskais modelis, kura ietvaros tiek veikti dažādi pieņēmumi par rotācijas-svārstību ierosmes un dzēšanas mehānismiem ūdeņraža molekulā. Atbilstoši šim modelim, translācijas temperatūra (gāzes temperatūra) var būt līdzsvarā ar rotācijas temperatūru, kura noteikta vai nu no pārejas augšējā līmeņa vai arī apakšējā, kas savukārt ir atkarīgs no procesiem plazmā [63,66,68].

Piemēram, Tomasini kopā ar kolēģiem [66] parādīja, ka ūdeņradi saturošas mikroviļņu plazmas gadījumā pie spiediena 0.5 Torr plazmas temperatūras noteikšanai var izmantot rotācijas temperatūru, kura noteikta no pamatlīmeņa, tomēr pie augstāka spiediena (1 Torr) autori novēroja nesakritību starp temperatūru, kura noteikta no Doplera paplašinājuma, un pamatstāvokļa rotācijas temperatūru.

Gargs un viņa kolēģi savā darbā [68] salīdzina temperatūras vērtības, kuras noteiktas no Fulhera- α Q(0-0) zara, un tās, kuras noteiktas no N_2 molekulas rotācijas joslas. Autori konstatēja, ka mikroviļņu plazmā pie spiediena 10 Torr rotācijas temperatūras, kuras noteiktas gan no augšējā līmeņa, gan pamatlīmeņa, ir tālu no

līdzsvara ar translācijas temperatūru un konkrētajos eksperimentālajos apstākļos ticami neatbaido gāzes temperatūru.

Iordanova [71] radio frekvences (27 MHz) induktīvi saistītas H₂ plazmas temperatūras noteikšanai izmantoja ūdeņraža molekulas pamatlīmeņa rotācijas temperatūru. Viņa novērtēja, ka spiedienu intervālā 26-30 mTorr un temperatūru intervālā 300-900K raksturīgais laiks starp smago daļiņu sadursmēm ir daudz lielāks par ierosinātā stāvokļa dzīves laiku, kas nozīmē, ka apdzīvotību sadalījums pa rotācijas līmeņiem ierosinātajā stāvoklī ir pamatlīmeņa rotācijas sadalījuma „kopija”.

Lebedevs un Mokeevs [72] izmantoja Fulhera- α (2-2)Q zaru, lai noteiktu mikroviļņu plazmas temperatūru spiedienu diapazonā no 1 Torr līdz 8 Torr. Darba autori parādīja, ka pie spiediena 1 Torr sadursmju frekvence ν_{coll} ir daudz mazāka par starojuma dzēšanas frekvenci ν^* ($\nu_{\text{coll}} \ll \nu^*$), kas norāda, ka dotajā gadījumā plazmas temperatūru var identificēt ar pamatlīmeņa rotācijas temperatūru.

Katrā konkrētajā gadījumā nepieciešams pārbaudīt sakarību starp rotācijas temperatūru un translācijas temperatūru. Viens veids, kā to izdarīt, ir salīdzināt rotācijas temperatūru ar temperatūru, kura noteikta ar kādu citu metodi, piemēram, no N₂ svārstību-rotācijas joslas [68] vai no spektrālīniju Doplera paplašinājuma [66].

Praksē ir sastopami gadījumi, kad pie H₂ klātbūtnes plazmā spektrā tomēr nevar novērot Fulhera- α Q zarus, toties var reģistrēt OH radikāļa ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi, v' = v'' = 0$) joslu UV rajonā pie 306.4 nm [P4]. Ir zināms, ka rotācijas joslas, kuras atbilst šai pārejai, redzamas spektrā arī pie ļoti mazām (~1%) H₂ koncentrācijām [73].

OH (A-X) (0-0) zaru izmanto dažādu ķīmisko procesu izpētē [74,75] un to var izmantot arī plazmas temperatūras noteikšanai [76-83], pie tam šim radikālim ir liela nozīme arī astronomiskos pētījumos, jo tas ietilpst daudzu starpzvaigžņu vidē esošo molekulu sastāvā [84].

Ūdeņraža molekulas Fulhera- α Q zari un OH radikāļa (A-X) joslas (0-0) zars plazmas temperatūras noteikšanai ir izmantoti ļoti dažādām plazmām, tomēr augstfrekvences bezelektrodu plazmai (ierosināta ar ~100 MHz) tie vēl netika izmantoti.

Promocijas darbā aplūkotas divas metodes plazmas temperatūras noteikšanai:

- 1) No spektrālīnijas Doplera paplašinājuma [P2, P5];
- 2) No divatomu molekulas (ūdeņraža un hidroksilradikāļa) rotācijas līniju intensitāšu sadalījuma [K2, T1, K3, P4, P5];

2.3.1. Plazmas temperatūras noteikšana no spektrālās līnijas Doplera paplašinājuma

Lai noteiktu plazmas temperatūru no spektrālīnijas Doplera paplašinājuma, nepieciešams reģistrēt izvēlētajā līnijas kontūru. Šim nolūkam izmanto augstas izšķirtspējas spektrometrus, piemēram, Fabrī-Pero interferometru kopā ar monohromatoru. Ir zināms, ka ar interferometru reģistrētais spektrālīnijas kontūra atšķiras no reālās, kuru ir nepieciešams atrast, lai noteiktu plazmas temperatūru. Novērotais sadalījums ir reālās un aparatūras funkcijas kompozīcija [85, P2]:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f''(x-y) \cdot f'(y) dy + \xi(x), \quad (3.1)$$

kur $f(x)$ – novērotā līnijas kontūra, $f'(x)$ – reālā līnijas kontūra, kuru meklējam, $f''(x)$ – aparatūras funkcija, $\xi(x)$ – funkcija, kura raksturo mērījuma kļūdas.

Lai atrastu reālo spektrālās līnijas kontūru, nepieciešams risināt apgriezto uzdevumu (formula (3.1)), taču var pielietot arī citu metodi, proti, kontūras aproksimēšanu ar nelineāru daudzparametru funkciju. Šo metodi es izmantoju savā promocijas darbā.

Kopējais līnijas platums sastāv no [53,54]:

- 1) *dabīgā paplašinājuma* (galīgs dzīves laiks atomam ierosinātā stāvoklī),
- 2) *Doplera paplašinājuma* (atomu termiskā kustība attiecībā pret reģistrēšanas sistēmu),
- 3) *sadursmju paplašinājuma* (atoma sadursmes ar citiem atomiem vai molekulām),
- 4) *rezonances paplašinājuma* (sadursmes starp vienādiem atomiem).

Līnijas kontūru, kuru nosaka dabīgais paplašinājums $\Delta v_{dab.}$, rezonances paplašinājums $\Delta v_{rez.}$, kā arī sadursmju paplašinājums $\Delta v_{sad.}$, var aprakstīt ar Lorencas funkciju:

$$L(v - v_0) = \frac{\Delta v_L / \pi}{4(v - v_0)^2 + \Delta v_L^2}, \quad (3.2)$$

kur $\Delta v_L = \Delta v_{dab.} + \Delta v_{rez.} + \Delta v_{sad.}$ ir rezultējošais Lorenca paplašinājums, ν_0 - frekvence spektrālīnijas centrā.

Atomu siltumkustība izraisa spektrālīniju paplašināšanos Doplera efekta dēļ. Ja atomu sadalījums pa ātrumiem atbilst Maksvela sadalījumam, veidojas spektrālīnijas Gausa kontūra:

$$G(\nu - \nu_0) = i_0 \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta \nu_D} \right)^2 \right], \quad (3.3)$$

kur $\Delta \nu_G$ – Gausa paplašinājums, i_0 - intensitāte līnijas centrā.

Rezultējošā spektrālīnijas kontūra, kuru reģistrē, ir aprakstāma ar Foigta funkciju (Gausa un Lorenca funkciju kompozīcija):

$$\begin{cases} V(a, \omega) = a / \pi \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-z^2) dz}{a^2 + (\omega - y)^2} \\ a = \frac{\Delta \nu_L}{\Delta \nu_G} \sqrt{\ln 2}, \quad \omega = \frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta \nu_G} \sqrt{\ln 2}, \\ z = \frac{(\nu - \nu')}{\Delta \nu_G} \sqrt{\ln 2} \end{cases} \quad (3.4)$$

kur $V(a, \omega)$ - Foigta funkcija, ν_0 - frekvence līnijas centrā, ν - frekvence, a – Foigta parametrs (Lorenca un Gausa daļu relatīvais ieguldījums kopējās līnijas platumā).

Lai iegūtu Doplera kontūru, no eksperimentālās kontūras jāatņem Lorenca daļu, kurā ABL gadījumā lielāko ieguldījumu dod aparatūras funkcija. Kad atrasta Doplera kontūra, var noteikt plazmas temperatūru pēc labi zināmas formulas (no formulas (2.6) izsakot temperatūru T):

$$T = \mu \cdot \left(\frac{\Delta \lambda_D}{\lambda_0} \cdot \frac{1}{7,16 \cdot 10^{-7}} \right)^2. \quad (3.5)$$

ABL atomu līniju platumi parasti ir 0.005 – 0.05 nm, kas ir aptuveni 10 reizes lielāki nekā teorētiski noteiktā vērtība, tas tādēļ, ka novērojama sašķelšanās supersīkstruktūras komponentēs un novērojami arī izotopiskie efekti [86].

2.3.2. Plazmas temperatūras noteikšana no molekulu rotācijas līniju relatīvo intensitāšu sadalījuma

Spektrālās līnijas intensitāte $I_{n''v''N''}^{n'v'N'}$ (enerģijas daudzums laika vienībā, ko izstaro gaismas avots visos telpas virzienos), kura parādās $nvN \rightarrow n'v'N'$ rotāciju-svārstību pārejas dēļ, var tikt izteikta sekojoši [56,87,88]:

$$I_{n'v'N'}^{nyN} = N_{nvN} \cdot A_{n'v'N'}^{nyN} hc \nu_{n'v'N'}^{nyN} = N_{nvN} \cdot A_{n'v'N'}^{nyN} \cdot \frac{hc}{\lambda_{n'v'N'}^{nyN}}, \quad (3.6)$$

kur N_{nvN} - pārejas augšējā līmeņa apdzīvotība [cm^{-3}] un $A_{n'v'N'}^{nyN}$ - pārejas varbūtība (Einšteina koeficients spontānajai emisijai) [s^{-1}], $\nu_{n'v'N'}^{nyN}$ - līnijas viļņu skaitlis [cm^{-1}], $\lambda_{n'v'N'}^{nyN}$ - pārejā $nvN \rightarrow n'v'N'$ izstarotās līnijas viļņu garums, c – gaismas ātrums vakuumā un h – Planka konstante.

Ja rotāciju līmeņu apdzīvotības blīvumi N_{nvN} kādam n, v svārstību līmenim atbilst Bolcmaņa sadalījumam, tad rotācijas temperatūru T_{nv}^{rot} [K] šim svārstību līmenim var izteikt no sekojošas sakarības:

$$N_{nvN} = C_{nv}(T_{nv}^{rot}) \cdot g_{a,s} \cdot (2N + 1) \cdot \exp\left(-\frac{E_{nvN}}{kT_{nv}^{rot}}\right), \quad (3.7)$$

kur $C_{nv}(T_{nv}^{rot})$ - normēšanas funkcija, kas nav atkarīga no rotāciju kvantu skaitļa (tā ir atkarīga no svārstību līmeņa pilnā apdzīvotības blīvuma un temperatūras), k – Bolcmaņa konstante, E_{nvN} – rotācijas līmeņa enerģija, N – rotācijas kvantu skaitlis, un $g_{a,s}$ ir n, v, N rotācijas-svārstību līmeņa statistiskais svars homonukleārai molekulai atkarībā no kodola spina vērtības un kodola permutācijas simetrijas (a vai s).

Heteronukleārai molekulai (piemēram, OH) $g_{a,s} = 1$, savukārt ūdeņraža molekulai (H_2) $d^3\Pi_u^-$ un $X^1\Sigma_g^+$ stāvokļiem: $g_{a,s} = 1$, ja N – pāra skaitlis, un $g_{a,s} = 3$, ja N – nepāra skaitlis.

Izmantojot izteiksmi (3.7), varam intensitāti pārrakstīt sekojošā veidā:

$$I_{n'v'N'}^{nyN} = C_{n'v'}(T_{nv}^{rot}) \cdot g_{a,s} \cdot (2N + 1) \cdot \exp\left(-\frac{E_{nvN}}{k \cdot T_{nv}^{rot}}\right) \cdot A_{n'v'N'}^{nyN} \cdot \frac{hc}{\lambda_{n'v'N'}^{nyN}}, \quad (3.8)$$

Apvienojot visus reizinātājus, kuri nav atkarīgi no rotācijas kvantu skaitļa vienā konstantē $C^* = C_{nv}(T_{nv}^{rot}) \cdot hc$, iegūstam:

$$I_{n'v'N'}^{nyN} = C^* \cdot g_{a,s} \cdot (2N + 1) \cdot \exp\left(-\frac{E_{nvN}}{k \cdot T_{nv}^{rot}}\right) \cdot \frac{A_{n'v'N'}^{nyN}}{\lambda_{n'v'N'}^{nyN}}. \quad (3.9)$$

Tālāk pārveidosim sakarību (3.9) šādi:

$$\frac{I_{n'v'N'}^{nyN} \cdot \lambda_{n'v'N'}^{nyN}}{g_{a,s} \cdot (2N+1) \cdot A_{n'v'N'}^{nyN}} = C^* \cdot \exp\left(-\frac{E_{nvN}}{k \cdot T_{nv}^{rot}}\right). \quad (3.10)$$

Un tagad logaritmēsim izteiksmes (3.10) abas puses:

$$\ln\left(\frac{I_{n'v'N'}^{nyN} \cdot \lambda_{n'v'N'}^{nyN}}{g_{a,s} \cdot (2N+1) \cdot A_{n'v'N'}^{nyN}}\right) = \ln(C^*) - \frac{E_{nvN}}{k \cdot T_{nv}^{rot}}. \quad (3.11)$$

Izteiksme (3.11) parāda, ka lieluma $\frac{I_{n'v'N'}^{nyN} \cdot \lambda_{n'v'N'}^{nyN}}{g_{a,s} \cdot (2N+1) \cdot A_{n'v'N'}^{nyN}}$, to sauc par *reducēto intensitāti*, logaritms ir lineāra funkcija no attiecības $-\frac{E_{n'v'N'}}{T_{n'v'}^{rot}}$. Tas nozīmē, ka, grafiski attēlojot reducētās intensitātes atkarību no terma enerģijas, iegūst punktus, kurus var aproksimēt ar lineāru funkciju un no tās slīpuma koeficienta var noteikt rotācijas temperatūru $T_{n'v'}^{rot}$. Šādus grafikus sauc par *puslogaritmiskajiem jeb Bolcmaņa grafikiem*.

Pārejas varbūtību $A_{n'v'N'}^{nyN}$ var izteikt ar elektronu-svārstību-rotācijas līnijas stiprumu $S_{n'v'N'}^{nyN}$ [erg/cm³]:

$$A_{n'v'N'}^{nyN} = \frac{64\pi^4 (v_{n'v'N'}^{nyN})^3 S_{n'v'N'}^{nyN}}{3h (2N+1)}, \quad (3.12)$$

kur $(2N + 1)$ - statistiskais svārs augšējam līmenim. Adiabātiskā aproksimācijā, proti, pieņemot, ka pastāv niecīga perturbāciju ietekme, ko rada mijiedarbība starp elektronu un kodolu brīvības pakāpēm, līnijas stipruma atkarība no rotāciju kvantu skaitļiem var tikt izteikta sekojoši:

$$S_{n'v'N'}^{nyN} = |R_{n'v'N'}^{nyN}|^2 S_{NN'}, \quad (3.13)$$

kur $S_{NN'}$ - Henļa-Londona faktors, kurš raksturo starojumu atkarībā no rotācijas līmeņa (dažkārt literatūrā to sauc par rotācijas līnijas stiprumu) un $R_{n'v'N'}^{nyN}$ - elektronu un svārstību viļņu funkciju augstāko un zemāko līmeņu dipola momentu matricas elementi. Principā, tie ir atkarīgi no rotāciju kvantu skaitļiem N un N' , jo kvantu skaitlis N ir atkarīgs no svārstību viļņa funkcijas (tā sauktais svārstību-rotāciju mijiedarbības efekts). Visai bieži šo relatīvi mazo efektu var neņemt vērā un rotāciju-svārstību pārejas varbūtības var tikt pārrakstītas šādi:

$$A_{n'v'N'}^{nyN} = \frac{64\pi^4 (v_{n'v'N'}^{nyN})^3}{3h} |R_{n'v'}^{ny}|^2 \frac{S_{NN'}}{(2N+1)}, \quad (3.14)$$

kur $|R_{n'v'}^{ny}|^2$ - elektronu-svārstību pārejas varbūtība.

Promocijas darbā temperatūras noteikšanai izmantoti: (1) ūdeņraža molekulas Fulhera- α joslas ($d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+$) Q-zars ar $v = v' = 2$, un (2) OH radikāļa rotācijas josla ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi, v' = v'' = 0$) pie $\lambda = 306.4$ nm (tā sauktā Meinelā pāreja (*Meinel transition*)).

1. Rotācijas temperatūras noteikšana no H_2 Fulhera- α joslas ($d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+$) (2-2)

Q- zara

Ūdeņraža molekulai gan elektroniskais pamatstāvoklis $X^1\Sigma_g^+$, gan ierosinātie stāvokļi $d^3\Pi_u$ un $a^3\Sigma_g^+$ raksturojas ar Hunda (*b*) gadījumu (*Hund's case (b)*) [56,89]). Līmeņu $d^3\Pi_u$ un $a^3\Sigma_g^+$ tripleta sašķelšanās ir niecīga [90]. $d^3\Pi_u$ līmenim izšķir divas rotācijas līmeņu sērijas, kuras atbilstoši apzīmē ar $d^3\Pi_u^+$ un $d^3\Pi_u^-$.

$H_2(d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+)$ pārejai atbilst sekojoši izvēles likumi [56]: $\Delta N = 0, \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$, vienīgi $J = 0 \leftrightarrow J = 0$.

Tā kā tripleta sašķelšanās ir maza, tad spektrā parādās tikai trīs zari, proti, P, Q un R. Tas nozīmē, ka pāreju $H_2(d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+)$ var uzskatīt par $^1\Pi_u \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ pāreju.

Ir zināms, ka pārejas notiek tikai starp līmeņiem ar vienādu simetriju [56,87,88], tādēļ Q- zara līnijām vienmēr ir zemāka *A* komponente nekā augšējam līmenim (Π). Rezultātā Q- zara līnijas, kuras atbilst pārejai ar *N*-pāra skaitlis, apraksta para-ūdeņraža rotācijas līmeņu apdzīvotības, bet līnijas, kuras atbilst pārejai ar *N*-nepāra skaitlis, apraksta orto-ūdeņraža rotācijas līmeņu apdzīvotības.

$H_2(d^3\Pi_u^+)$ līmeņus perturbē Σ stāvokļi [88], un tas ietekmē P- un R- zaru līniju intensitātes. Šī iemesla dēļ $H_2(d^3\Pi_u^-)$ rotācijas līmeņu relatīvo apdzīvotību noteikšanai parasti izmanto Fulhera- α sistēmas Q-zara līnijas [91].

Vajag atzīmēt, ka precīzai temperatūras noteikšanai no Fulhera- α joslām, nepieciešams ņemt vērā arī ierosmes ātruma koeficientus un svārstību sadalījumu, kā piemēram, tas ir darīts darbos [92-94]. Promocijas darbā tika izmantots vienkāršs modelis ar sekojošiem pieņēmumiem:

- (1) apdzīvotības sadalījums pamatlīmeņa $X^1\Sigma_g^+, v'' = 0$ svārstību līmenim pakļaujas Bolcmaņa sadalījumam.
- (2) ierosinātie līmeņi tiek apdzīvoti no pamatlīmeņa $X^1\Sigma_g^+, v'' = 0$ svārstību līmeņa sadursmēs ar elektroniem.
- (3) procesu ātrumu koeficienti var tikt izmantoti adiabatiskā aproksimācijā (tas izpildās Fulhera- α sistēmas Q-zariem ($d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+$)).
- (4) dominē ierosme bez izmaiņām rotāciju kvantu skaitlī ($\Delta N = 0$), tādējādi ierosmes ar $\Delta N = \pm 2, \pm 4$, u.t.t. ir nenozīmīgas. Tas nozīmē, ka ātruma koeficienti nav atkarīgi no rotāciju kvantu skaitļa.
- (5) efektīvais vidējais dzīves laiks ierosinātam stāvoklim nav atkarīgs no rotāciju kvantu skaitļa un ir daudz īsāks kā relaksācijas laiks rotācijas līmeņiem.

Izpildoties šiem nosacījumiem, apdzīvotības termiskais sadalījums no rotāciju līmeņiem pamatstāvoklī $X^1\Sigma_g^+$ tiek „pārkopēts” uz ierosināto stāvokli $d^3\Pi_u^-$, bez izmaiņām rotācijas kvantu skaitlī N .

Ar indeksu ‘ $d2N$ ’ apzīmēsim ūdeņraža molekulas elektronisko-svārstību-rotācijas līmeni $d^3\Pi_u^-$, $v = 2, N$. Savukārt ar indeksu ‘ $a2N$ ’ apzīmēsim līmeni $a^3\Sigma_g^+$, $v' = 2, N$. Šeit ieviesām rotācijas kvantu skaitļa apzīmējumu N , bez indeksiem, jo aplūkojam pārejas bez rotācijas kvantu skaitļa izmaiņas. Pamatlīmeņi $X^1\Sigma_g^+, v'' = 0$ apzīmēsim ar indeksiem ‘ $X0N$ ’.

Fulhera- α joslu gadījumā Henļa-Londona faktorus var rakstīt šādi [56, 95]:

$$S_{NN'} = \begin{cases} N/2 & N' = N + 1 & (P - zaram) \\ (2N + 1)/2 & N' = N & (Q - zaram) \\ (N + 1)/2 & N' = N - 1 & (R - zaram) \end{cases} \quad (3.15)$$

Izmantojot izteiksmes (3.14) un (3.15) un izsakot ierosinātā rotācijas līmeņa enerģiju kelvinos, varam izteiksmi (3.10) uzrakstīt šādi:

$$\frac{I_{a2N}^{d2N}}{g_{a,s} \cdot (2N+1) \cdot (v_{a2N}^{d2N})^4} = C^{**} \cdot \exp\left(-\frac{E_{d2N}}{T_{rot}^{d2N}}\right), \quad (3.16)$$

kur konstantē C^{**} apvienojam visus reizinātājus, kuri nav atkarīgi no rotācijas kvantu skaitļa.

Un līdzīgi kā (3.11), logaritmējot izteiksmes (3.16) abas puses, iegūsim:

$$\ln\left(\frac{I_{a2N}^{d2N}}{g_{a,s} \cdot (2N+1) \cdot (v_{a2N}^{d2N})^4}\right) = \ln(C^{**}) - \frac{E_{d2N}}{T_{d2}^{rot}}. \quad (3.17)$$

Tuvināti rotācijas enerģijas var uzrakstīt sekojošā veidā [87, 56]:

$$E_{X0N} = B_{X0}N(N+1) \quad \text{un} \quad E_{2dN} = B_{2d}N(N+1). \quad (3.18)$$

Tā kā rotācijas konstantes pamatstāvoklī B_{X0N} un ierosinātajā stāvoklī B_{2dN} stipri atšķiras, rotācijas temperatūra pamatstāvoklī T_{X0}^{rot} un rotācijas temperatūra ierosinātajā stāvoklī T_{d2}^{rot} atšķirsies. Šīs abas temperatūras ir saistītas ar sekojošu sakarību [56, 87]:

$$\frac{T_{X0}^{rot}}{T_{d2}^{rot}} = \frac{B_{X0N}}{B_{2dN}}, \quad (3.19)$$

pie tam $B_{X0} = 60,809 \text{ cm}^{-1}$ un $B_{2d} = 30,364 \text{ cm}^{-1}$. No tā seko, ka:

$$T_{X0}^{rot} \approx 2 \cdot T_{d2}^{rot}. \quad (3.20)$$

Ūdeņraža rotācijas temperatūras, aprēķināta izmantojot augšējā līmeņa enerģijas, var tikt pielīdzināta translācijas temperatūrai, ja rotācijas relaksācijas laiks no augšējā līmeņa uz zemāku līmeni ir daudz mazāks par dzīves laiku [66,68]. Tādā gadījumā ierosinātā līmeņa rotācijas temperatūra ir vienāda ar gāzes temperatūru.

Ja augšējais līmenis tiek apdzīvots tikai sadursmēs ar elektroniem, tad ierosinātā līmeņa rotācijas sadalījums ir pamatlīmeņa rotācijas sadalījuma „kopija”. Un tādā gadījumā var izmantot pamatlīmeņa rotācijas līmeņu enerģijas [68]. Šādi noteikta temperatūra būs vienāda ar gāzes temperatūru (translācijas temperatūru). Parasti šāds noteikums izpildās ļoti zemu spiedienu ūdeņraža plazmās [64,66,68,91], tipiski mazāk nekā 1 Torr.

Tā kā H_2 molekulai ir ļoti maza varbūtība pārejām starp orto un para līmeņiem, elektronu sadursmju ierosme uz $d^3\Pi_u^-, v = 2$, N rotāciju-svārstību līmeņiem no pamatlīmeņa $X^1\Sigma_g^+, v = 0$, N rotāciju-svārstību līmeņiem notiek galvenokārt bez izmaiņām leņķiskajā momentā ($\Delta N = 0$). Ūdeņraža molekulas Fulhera- α joslas (2-2)Q zara līniju relatīvās intensitātes ir saistītas ar pamatstāvokli un rotāciju temperatūru sekojošā veidā:

$$\frac{I_{a2N}^{d2N}}{g_{a,s} \cdot (2N+1) \cdot (v_{a2N}^{d2N})^4} \sim \frac{N_{d2N}}{g_{a,s} \cdot (2N+1)} \sim \exp\left(-\frac{E_{XON}}{T_{XO}^{rot}}\right). \quad (3.21)$$

Šo sakarību varam pārrakstīt:

$$\ln\left(\frac{I_{a2N}^{d2N}}{g_{a,s} \cdot (2N+1) \cdot (v_{a2N}^{d2N})^4}\right) = \ln(C^{**}) - \frac{E_{XON}}{T_{XO}^{rot}}. \quad (3.22)$$

Tātad, lai atrastu rotācijas temperatūru T_{XO}^{rot} (plazmas temperatūru), nepieciešams izmērīt līniju relatīvās intensitātes I_{a2N}^{d2N} un, zinot līmeņu statistiskos svarus $g_{a,s}$ un rotācijas kvantu skaitļa vērtību N , jāuzzīmē reducēto intensitāšu atkarība no pamatstāvokļa rotācijas līmeņu enerģijas E_{XON} . Visi nepieciešamie dati, lai noteiktu gāzes temperatūru no Fulhera- α rotācijas joslas (2-2)Q-zara pirmo piecu līniju relatīvajām intensitātēm ir doti tabulā 2.4.

Tabula 2.4. Ūdeņraža molekulas Fulhera- α rotācijas joslas (2-2)Q-zara pirmo piecu līniju parametri [67, 96-98].

Līnija	E_{XON}, K	E_{XON}, cm^{-1}	E_{d2N}, cm^{-1}	N	$g_{a,s}$	λ_{a2N}^{d2N}, nm	ν_{a2N}^{d2N}, cm^{-1}
Q₁	170.50	118.50	116259.15	1	3	622.4815	16064.5345
Q₂	509.80	354.35	116365.16	2	1	623.0258	16050.6997
Q₃	1015.10	705.54	116523.08	3	3	623.8391	16029.7743
Q₄	1681.60	1168.78	116731.65	4	1	624.9150	16002.1763
Q₅	2503.80	1740.21	116989.38	5	3	626.2495	15968.0766

2. Rotācijas temperatūras noteikšana no OH radikāļa joslas ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) (0-0) Q₁-zara

OH radikāļa pirmais ierosinātais stāvoklis $A^2\Sigma^+$ atbilst *Hunda b* tipa gadījumam (*Hund's case (b)*). Savukārt pamatstāvoklis $X^2\Pi$ ir starp *Hunda a* un *b* gadījumiem: *a* ir pie mazām rotācijām, bet *b* – pie lielām. Pārejas reģions ir $J, N \approx 10-12$. Šajā gadījumā, kamēr J vērtība nav ļoti liela, skaitlim N nav tiešas fizikālas nozīmes, bet tas tiek izmantots līmeņu numerācijai. Līmenim OH $X^2\Pi_i$ novēro *A*-dubultošanos tādā veidā, ka katram J ir divas komponentes ar pretēju simetriju (IT^+ un IT^-).

OH ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) pārejai atbilst sekojoši izvēles likumi [56]:

$$1) A^2\Sigma^+(b) - X^2\Pi(a): \Delta J = 0, \pm 1, \text{ izņemot } J = 0 \leftrightarrow J = 0.$$

2) $A^2\Sigma^+(b) - X^2\Pi(b)$: papildus noteikums: $\Delta N = 0, \pm 1$.

Galvenie zari pakļaujas abiem noteikumiem. Pārejas, kuras neapmierina ΔN noteikumi, parasti ir saistītas ar satelītzariem. Pie lieliem N (kuriem labi atbilst *Hunda b* gadījums), satelītu intensitāte ir neievērojama, salīdzinot ar galvenajiem zariem. Pie mazām N vērtībām intensitātes ir salīdzināmas.

Galvenos zarus Dieke un Crosswhite [99] apzīmēja atbilstoši P, Q un R, atkarībā no tā, kā mainās N : ΔN ir 1, 0, vai -1. Ar vienu indeksu (1 vai 2) apzīmē pārejas, kuras saistītas ar $\Pi_{3/2}$ un $\Pi_{1/2}$. Satelītzarus apzīmē ar S_{21} , R_{21} , Q_{21} , Q_{12} , P_{12} un O_{12} .

Pārrakstīsim izteiksmi (3.10) citādāk:

$$\lg\left(\frac{I_{n'v'N'}^{nyN} \cdot \lambda_{n'v'N'}^{nyN}}{g_{a,s} \cdot (2N+1) \cdot A_{n'v'N'}^{nyN}}\right) = \lg(C^*) - \frac{hc \cdot BN(N+1)}{k \cdot T_{nv}^{rot}} \cdot \lg e. \quad (3.24)$$

Tā kā OH ir heteronukleāra molekula, tad $g_{a,s} = 1$. Un, ievietojot izteiksmē (3.24) konstanšu vērtības, iegūstam ērti izmantojamu sakarību [56,60,99]:

$$\lg\left(\frac{I_{n'v'N'}^{nyN} \cdot \lambda_{n'v'N'}^{nyN}}{(2N+1) \cdot A_{n'v'N'}^{nyN}}\right) = \lg(C^*) - \frac{0,625}{T^{rot}} \cdot E, \quad (3.25)$$

kur E – ierosināto rotācijas līmeņu enerģija [cm^{-1}], proti, $E = B \cdot N(N + 1)$.

Visi nepieciešami dati, lai no OH (A-X) joslas (0-0) Q_1 zara līnijām noteiktu rotācijas temperatūru, doti tabulā 2.5.

Tabula 2.5. OH radikāļa (A-X) rotācijas joslas (0-0) Q_1 -zara izmantoto līniju parametri [60,80,81,99-102].

Līnija	$\lambda_{n'v'N'}^{nyN}$ nm	E, cm^{-1}	$(2N + 1) \cdot A_{n'v'N'}^{nyN}$, 10^8 s^{-1}
Q₁(4)	308.328	32779	33.7
Q₁(5)	308.517	32948	42.2
Q₁(6)	308.734	33150	50.6
Q₁(8)	309.239	33652	67.5
Q₁(9)	309.534	33952	75.8
Q₁(10)	309.859	34283	84.1

3. Eksperimentālā daļa

Eksperimentālie mērījumi iedalāmi divās daļās: (1) līmeņu apdzīvotību noteikšana un (2) plazmas temperatūras noteikšana.

1. Līmeņu apdzīvotības tika noteiktas diviem augstfrekvences plazmas avotiem:

- 1) Ar+H₂ mikroviļņu plazmai [**P3, K1**];
- 2) He augstfrekvences bezelektrodu plazmai [**T2, T3**].

2. Plazmas temperatūra tika noteikta divām augstfrekvences bezelektrodu lampām [**P4, P5**]: (1) Ar+H₂; un (2) He+H₂.

3.1. Līmeņu apdzīvotību noteikšana.

3.1.1. Ar+H₂ mikroviļņu plazma

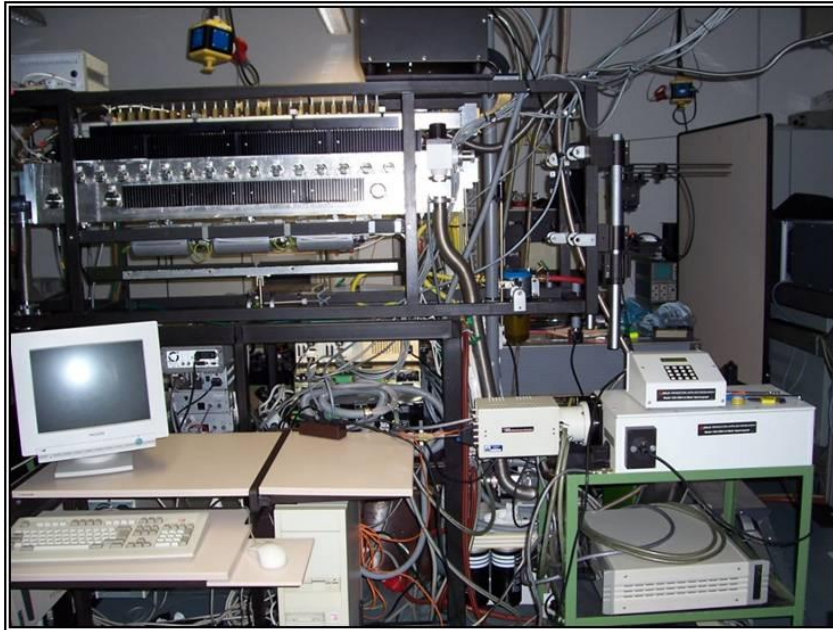
Šie mērījumi tika veikti *Zemtemperatūras plazmas fizikas institūtā* Greifswaldē, Vācijā (*INP-Greifswald*).

Eksperimentā tika noteiktas argona 3s²3p⁵4s (Pašēna apzīmējumos: s₂, s₃, s₄ un s₅) līmeņu apdzīvotības argona un ūdeņraža maisījuma zemtemperatūras mikroviļņu plazmā. Plazma tika ierosināta 140 cm garā reaktorā, kurā mikroviļņu enerģiju no ģeneratora (SAIREM 2.45 GHz) pievadīja caur kvarca lodziņu reaktora augšpusē. Plazmas izlāde visspilgtākā ir tieši reaktora augšējā daļā, un tā ir homogēna.

Mēriekārtas fotogrāfija redzama 3.1.attēlā un shēma parādīta 3.2.attēlā.

Reaktora sienas tika dzesētas ar fēniem, kas izvietoti zem reaktora, bet magnetronu un reaktora augšējo daļu dzesēja ar ūdens un gaisa plūsmām.

Gāzes (šajā darbā: argons un ūdeņradis) plūsmas ātrums tika kontrolēts un regulēts ar šim nolūkam paredzētu kontrolieri MGC. Abas gāzes tika ievadītas pa diviem atsevišķiem kanāliem, tādējādi bija iespējams, saglabājot kopējo plūsmu nemainīgu (200 sccm), mainīt katras atsevišķās gāzes plūsmu, tā mainot arī procentuālo sastāvu. Gāzes spiediens šajā eksperimentā tika turēts nemainīgs un vienāds ar 0.5 mbar.



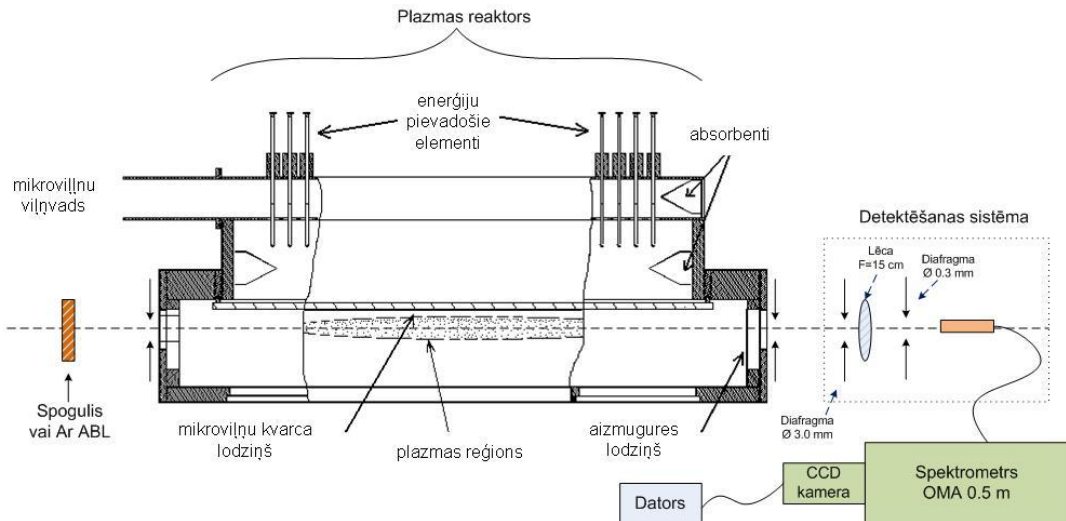
3.1.attēls. Mēriekārta argona $3s^2 3p^5 4s$ līmeņu apdzīvotību noteikšanai Ar+H₂ mikroviļņu plazmā (fotogrāfija).

Spektru uzņemšanai tika izmantots Černi-Turnera tipa spektrometrs (EG&G Princeton Applied Research Model 1236 OMA 0.5 Meter Spectrograph) ar trim difrakcijas režģiem: 600 sv/mm, 1200 sv/mm un 2400 sv/mm. Eksperimentālos mērījumos tika izmantoti divi difrakcijas režģi: 600 sv/mm un 1200 sv/mm.

Tad iegūtais spektrs nonāk CCD kamerā (kamera tika dzesēta ar ūdeni, lai samazinātu trokšņu līmeni), kur signāls tiek detektēts ar lādiņu saites matricas (512×512 pikseļi) palīdzību un tad pārvadīts uz datoru (IBM 486). Tālāk sekoja datu apstrāde. CCD kameras un monohromatora kopējā izšķirtspēja: (1) 18 pikseļi/nm 600 sv/mm režģim un (2) 34 pikseļi/nm 1200 sv/mm režģim.

Eksperimentāliem mērījumiem tika izvēlētas 20 līnijas spektrālajā diapazonā no aptuveni 650 nm līdz 860 nm atbilstoši pārejai no p līmeņiem ($p_1 - p_9$) uz kādu no s ($s_2 - s_5$) līmeņiem (Ar līmeņu shēma ir redzama promocijas darba pielikumā un pielikumā ir doti arī mērījumos izmantoto spektrālīniju dati). Šīs līnijas uzskaitītas tabulā 3.1.

Līniju intensitātes tika mērītas pie Ar procentuālā sastāva plazmā no 10% līdz 100%, veicot mērījumus vairākas reizes, lai iegūtu precīzākus rezultātus un varētu novērtēt eksperimentālās kļūdas.



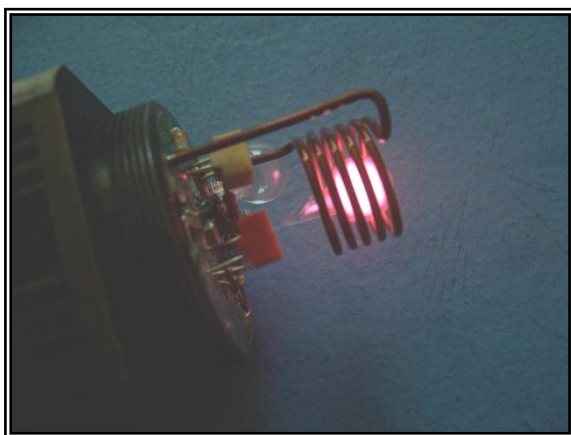
3.2.attēls. Iekārtas shēma argona $3s^23p^54s$ līmeņu apdzīvotību noteikšanai Ar+H₂ mikroviļņu plazmā.

Reabsorbcijas metodei spogulis tika novietots aiz reaktora, savukārt metodē ar lampu tika izmantota argona ABL ($p = 1$ Torr), kas izgatavota LU Atomfizikas un spektroskopijas institūtā (lampas fotogrāfija redzama 3.3.attēlā).

Tabula 3.1. Mērījumos izmantoto argona līniju pāreju varbūtības un līmeņu statistiskie svāri [103].

S ₂		S ₃		S ₄		S ₅	
$(g_i = 3)$ rezonances		$(g_i = 1)$ metastabilais		$(g_i = 3)$ rezonances		$(g_i = 5)$ metastabilais	
λ, nm	A_{ki} ($10^6 s^{-1}$)	λ, nm	A_{ki} ($10^6 s^{-1}$)	λ, nm	A_{ki} ($10^6 s^{-1}$)	λ, nm	A_{ki} ($10^6 s^{-1}$)
750,384	44,5	794,818	18,6	667,728	0,236	696,543	6,39
826,452	15,3	866,794	2,43	727,293	1,83	706,722	3,80
840,821	22,3			738,398	8,47	714,704	0,625
852,144	13,9			751,465	40,2	763,511	24,5
				800,616	4,90	772,376	5,18
				810,369	25,0	801,479	9,28
				842,465	21,5	811,531	33,1

Tika izmantotas darbā [103] piedāvātās spektrālo līniju pārejas varbūtību vērtības.



3.3.attēls. Mērījumos izmantotās argona ABL attēls.

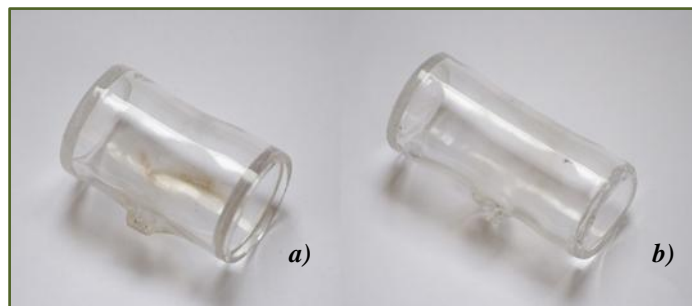
Abās metodēs nepieciešams zināt gaismas avota (plazmas un ABL) temperatūru, jo līmeņu apdzīvotība ir atkarīga no līnijas Doplera platuma $\Delta\lambda_D$, kas savukārt ir atkarīgs no temperatūras T . Temperatūra tika noteikta no ūdeņraža molekulas Fulhera- α joslas (2-2)Q-zara līniju relatīvo intensitāšu sadalījuma. Noteiktā plazmas temperatūra bija 870

± 75 K. Savukārt argona ABL temperatūra bija zināma jau iepriekš, proti, ~ 1000 K.

3.1.2. He augstfrekvences bezelektrodu plazma

Šie mērījumi tika veikti *LU Atomfizikas un spektroskopijas institūtā*.

Eksperimentā tika noteiktas He 2^3S_1 , 2^1S_0 , $2^3P_{0,1,2}$, un 2^1P_1 līmeņu apdzīvotības hēlija zemtemperatūras augstfrekvences bezelektrodu plazmā, tā saucamajās augstfrekvences bezelektrodu lampās (ABL). Plazma tika ierosināta, ievietojot He ABL induktorā, pa kuru plūst strāva. Mērījumiem tika izvēlētas divas dažāda garuma lampas (3 cm un 4 cm). Lampu fotogrāfijas redzamas 3.4. attēlā. He spiediens katrā lampā ir 0.1 Torr, lampas ir cilindriskas formas ar kvarca lodziņiem abos galos.



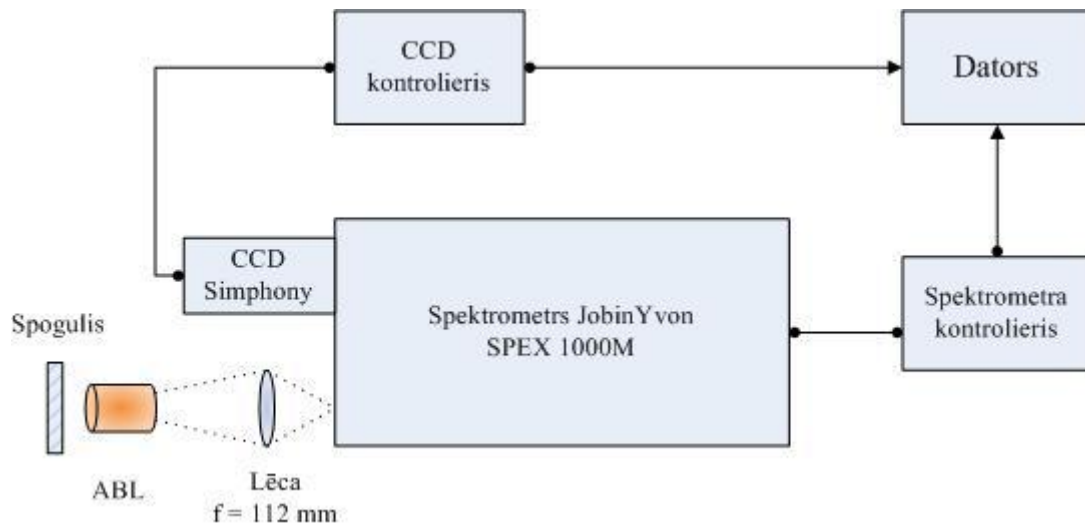
3.4.attēls. He ABL attēli: (a) lampas garums 3 cm, (b) lampas garums 4 cm.

Reabsorbcijas mērījumiem aiz lampas tiek novietots spogulis (EK SMA OPTICS 280 – IR, BK7 flat mirror, UV enhanced aluminium), bet absorbcijas mērījumiem spoguļa vietā novieto otru He ABL ($p = 1$ Torr), šīs lampas fotogrāfija redzama 3.5. attēlā. Temperatūras atkarības no pieliktās strāvas bija zināmas jau iepriekš, proti, pētāmajai lampai tā bija robežās no 410 līdz 430 K, bet apstarojošās lampas temperatūra bija ap 530 K.



3.5.attēls. He 2^3S_1 , 2^1S_0 , $2^3P_{0,1,2}$, un 2^1P_1 līmeņu apdzīvotību noteikšanai pēc absorbcijas metodes izmantotās He ABL attēls.

Spektru uzņemšanai tika izmantots JobinYvon spektrometrs (JobinYvon SPEX 1000M, 1 m) ar 1200 sv/mm difrakcijas režģi. Starojums tika detektēts ar CCD kameru (Thermoelectric Front Illuminated UV Sensitive, Symphony, 512x2048) un tad signāls tika pārvadīts uz datoru. Tālāk sekoja datu apstrāde. Iekārtas shēma redzama 3.6. attēlā.



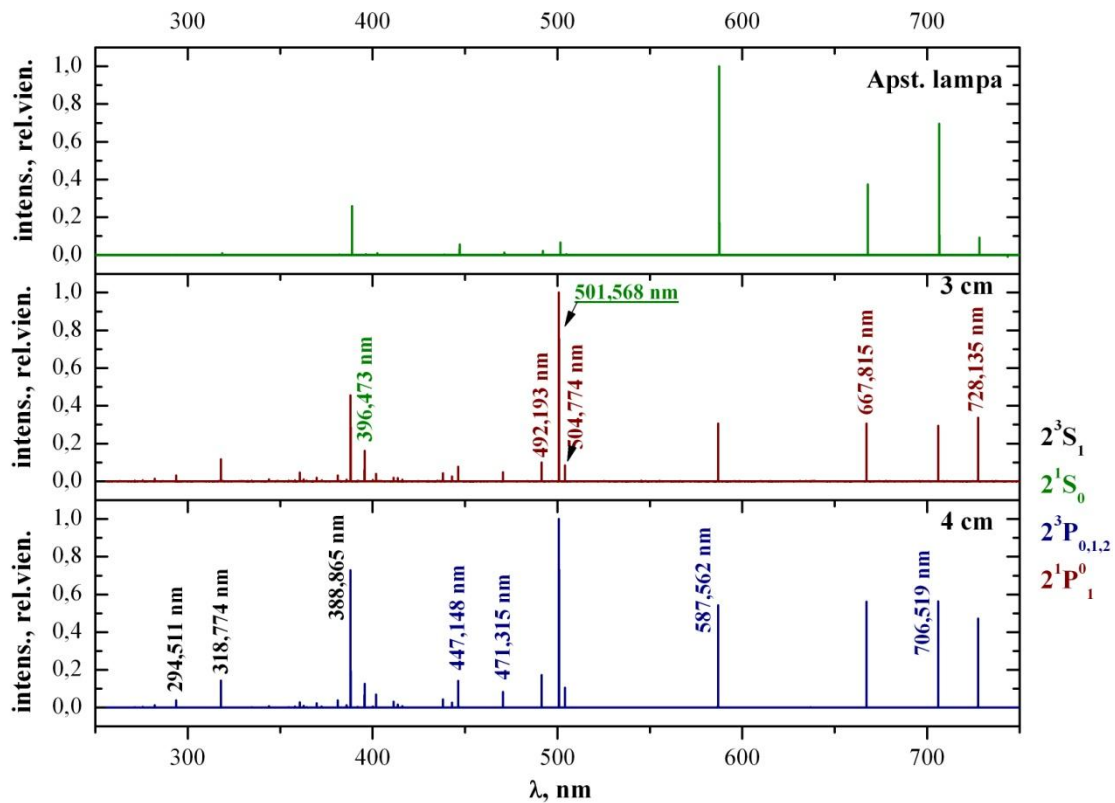
3.6.attēls. Mēriekārtas shēma He 2^3S_1 , 2^1S_0 , $2^3P_{0,1,2}$, un 2^1P_1 līmeņu apdzīvotību noteikšanai.

Eksperimentāliem mērījumiem tika izvēlētas vairākas līnijas spektrālajā diapazonā no aptuveni 290 nm līdz 730 nm atbilstoši pārejai uz kādu no 2^3S_1 , 2^1S_0 , $2^3P_{0,1,2}$, un 2^1P_1 līmeņiem. Izvēlētās līnijas redzamas 3.2. tabulā, kā arī promocijas darba pielikumā. Hēlija enerģētisko līmeņu shēmas singleta un tripleta pārejām redzamas arī pielikumā un spektru piemēri visām trim lampām ir redzami 3.7.attēlā.

Līniju intensitātes tika mērītas pie dažādām strāvas vērtībām spolē (no 100 mA līdz 200 mA), veicot mērījumus vairākas reizes, lai iegūtu precīzākus rezultātus un varētu novērtēt eksperimentālās kļūdas.

Tabula 3.2. Mērījumos izmantoto hēlija līniju pāreju varbūtības un līmeņu statistiskie svāri [104].

2^3S_1 ($g_i = 3$) <i>metastabilais</i>		2^1S_0 ($g_i = 1$) <i>metastabilais</i>		$2^3P_{0,1,2}$ ($g_i = 9$) <i>rezonanses</i>		2^1P_1 ($g_i = 3$) <i>rezonanses</i>	
λ, nm	$A_{ki}, (10^6 s^{-1})$	λ, nm	$A_{ki}, (10^6 s^{-1})$	λ, nm	$A_{ki}, (10^6 s^{-1})$	λ, nm	$A_{ki}, (10^6 s^{-1})$
294.511	2.93	396.473	7.17	447.148	25.1	492.193	20.2
318.774	5.05	501.568	13.38	471.315	10.6	504.774	6.55
388.865	9.478			587.562	70.6	667.815	63.8
				706.519	27.7	728.135	18.1



3.7.attēls. He ABL ar garumu 3 cm un 4 cm, un apstarojošās ABL spektru piemēri pie ierosmes ģeneratora strāvas 160 mA. Spektros identificētas He I līnijas, kuras tika izmantotas 2^3S_1 , 2^1S_0 , $2^3P_{0,1,2}$, un 2^1P_1 līmeņu apdzīvotību noteikšanai (līniju aprakstu krāsas atbilst pārejām uz noteiktiem līmeņiem). Līniju intensitātes normētas uz intensīvāko līniju katrā spektrā, proti, 501.6 nm pētāmajām lampām un 588 nm apstarojošajai lampai.

Attēlā 3.7. var redzēt, ka pētāmo lampu spektros visintensīvākā ir līnija ar viļņu garumu 501.6 nm, savukārt apstarojošajā lampā – 587.6 nm. Tas skaidrojams ar spiedienu starpību un to, ka pie maziem spiedieniem, kāds ir pētāmajās lampās (0.1 Torr), dominē E-izlādes tips, kurš arī raksturojas ar zemu starojuma intensitāti (to labi varēja novērtēt vizuāli). Pie tam apstarojošās lampas spektrā nav novērojama līnija ar viļņu garumu 294.5 nm, kas savukārt ir saistīts ar lampas balona materiālu (stikls absorbē šajā spektra daļā). Tāpēc metodē ar līnijstarojuma gaismas avotu aiz pētāmās lampas, nosakot 2^3S_1 līmeņa apdzīvotību, nevarēja izmantot šo līniju.

Līniju struktūras analīze

Singleta līnijām apstrāde ir salīdzinoši vienkārša, taču līnijām, kuras rodas pārejās starp tripleta līmeņiem, situācija ir sarežģītāka, jo izšķirami atsevišķi gadījumi, kad līniju veidojošās pārejas augšējais un/vai apakšējais līmeņi ir sašķelti.

Tabulā 3.3. uzskaitītas mērījumos izmantotās līnijas, kuru apakšējais līmenis ir 2^3S_1 , savukārt tabulā 3.4. uzskaitītas līnijas, kuru apakšējais līmenis ir $2^3P^{\circ}_{0,1,2}$.

Tabula 3.3. Spektrālīniju dati pārejām, kuru apakšējais līmenis ir 2^3S_1 ($g_i = 3$). Pēdējā kolonnā $\Delta\lambda$ ir attālums starp komponentēm, bet iekavās blakus ir norādīta šī attāluma attiecība pret Doplera platumu.

Augšējais līmenis		$\lambda, \text{ nm}$	$A_{ki} (10^6 \text{ s}^{-1})$	g_l	$\Delta\lambda_D, \text{ nm}$	$\Delta\lambda, \text{ nm}$
k	g_k					
5 $^3P^{\circ}_0$	9	294.50989	2.93	1	0.00219	0.00048 (0.22)
5 $^3P^{\circ}_1$		294.51037	2.93	3	0.00219	
5 $^3P^{\circ}_2$		294.51041	2.93	5	0.00219	
4 $^3P^{\circ}_0$	9	318.77332	5.05	1	0.00237	0.00112 (0.47)
4 $^3P^{\circ}_1$		318.77444	5.05	3	0.00237	
4 $^3P^{\circ}_2$		318.77453	5.05	5	0.00237	
3 $^3P^{\circ}_0$	9	388.86046	9.478	1	0.00289	0.00410 (1.42)
3 $^3P^{\circ}_1$		388.86456	9.478	3	0.00289	
3 $^3P^{\circ}_2$		388.86489	9.478	5	0.00289	

No tabulas 3.3. redzams, ka līniju ar viļņa garumu 294.5 nm nosacīti var uzskatīt par līniju, kuras komponentes pilnībā pārklājas, taču līnijām 318.8 nm un 388.9 nm ir nepieciešams veikt aprēķinus kā līnijai, kuras komponentes daļēji pārklājas. Pie tam šajā gadījumā sašķelti ir augšējais līmenis.

Līnijām 471.3 nm un 706.5 nm (tabula 3.4.) komponentu intensitāšu attiecības ir 5:3:1, un tās uzskatāmas par līnijām ar komponentēm, kuras daļēji pārklājas (summārās pārejas varbūtības attiecīgi: $1.06 \cdot 10^7$ un $2.77 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$).

Tabula 3.4. Spektrālīniju dati pārejām, kuru apakšējais līmenis ir $2^3P^{\circ}_{0,1,2}$ ($g_i = 9$). Pēdējā kolonnā $\Delta\lambda$ ir attālums starp komponentēm, bet iekavās blakus ir norādīta šī attāluma attiecība pret Doplera platumu.

Augšējais terms		λ, nm	$A_{ki} (10^6 \text{ s}^{-1})$	g_i	g_j	Apakšējais terms		$\Delta\lambda_D, \text{nm}$	$\Delta\lambda, \text{nm}$
k	g_k					j			
4 3D_1		447.14704	0.697	3	5	2 $^3P^{\circ}_2$	0.00332	0.00037 (0.11)	
4 3D_2		447.14741	6.28	5	5	2 $^3P^{\circ}_2$	0.00332		
4 3D_3	15	447.14743	25.1	7	5	2 $^3P^{\circ}_2$	0.00332	0.00002 (0.006)	
4 3D_1		447.14856	10.5	3	3	2 $^3P^{\circ}_1$	0.00332		
4 3D_2		447.14893	18.8	5	3	2 $^3P^{\circ}_1$	0.00332	0.00037 (0.11)	
4 3D_1		447.16832	13.9	3	1	2 $^3P^{\circ}_0$	0.00332	0.01939 (5.84)	
4 3S_1		471.31392	5.89		5	2 $^3P^{\circ}_2$	0.003499	0.00169 (0.48)	
4 3S_1	3	471.31561	3.53		3	2 $^3P^{\circ}_1$	0.003499		
4 3S_1		471.33757	1.18		1	2 $^3P^{\circ}_0$	0.003499	0.02196 (6.28)	
3 3D_1		587.55987	1.96	3	5	2 $^3P^{\circ}_2$	0.00436	0.00154 (0.35)	
3 3D_2		587.56141	17.6	5	5	2 $^3P^{\circ}_2$	0.00436		
3 3D_3	15	587.56150	70.6	7	5	2 $^3P^{\circ}_2$	0.00436	0.00009 (0.02)	
3 3D_1		587.56251	29.4	3	3	2 $^3P^{\circ}_1$	0.00436		
3 3D_2		587.56405	52.9	5	3	2 $^3P^{\circ}_1$	0.00436	0.00101 (0.23)	
3 3D_1		587.59663	39.2	3	1	2 $^3P^{\circ}_0$	0.00436	0.00154 (0.35)	
3 3S_1		706.51769	15.4		5	2 $^3P^{\circ}_2$	0.00525	0.00381 (0.73)	
3 3S_1	3	706.52150	9.25		3	2 $^3P^{\circ}_1$	0.00525		
3 3S_1		706.57085	3.08		1	2 $^3P^{\circ}_0$	0.00525	0.04935 (9.4)	

Līnijām 447.2 nm un 587.6 nm (tabula 3.4.) komponentu attiecības ir atbilstoši $1.2 : 17.9 : 100 : 17.9 : 53.6 : 23.8$. Summārās pārejas varbūtības šīm līnijām ir: $2.51 \cdot 10^7$ un $7.06 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Šo līniju komponentes aplūkojamas kā tādas, kas daļēji pārklājas.

3.2. Plazmas temperatūras noteikšana

Šie mērījumi tika veikti *LU Atomfizikas un spektroskopijas institūtā*.

Plazmas temperatūra tika noteikta divām ūdeņradi saturošām ABL [**P5**, **K2**, **T1**]:

(1) He+H₂ ($p_{\text{He}} \approx 0.9$ Torr, $p_{\text{H}_2} \approx 0.1$ Torr) un

(2) Ar+H₂ ($p_{\text{Ar}} \approx 0.9$ Torr, $p_{\text{H}_2} \approx 0.1$ Torr).

Šīs lampas izgatavotas LU Atomfizikas un spektroskopijas institūtā. Abas lampas ir cilindriskas formas (līdzīgas 3.5. attēlā redzamai He ABL) ar diametru 2 cm un garumu 4 cm. Izlādi lampā ierosina, to ievietojot spolē, caur kuru plūst strāva (ierosinošā lauka frekvence ir ~100 MHz).

Tika pētīta plazmas temperatūras atkarība no spolē plūstošās strāvas stipruma, kurš tika mainīts robežās no 80 mA līdz 200 mA.

Plazmas temperatūra tika noteikta no:

(1) He 667.8 nm (He I 2¹ P – 3¹ D) un Ar 772.4 nm (Ar I 1 s₅ – 2 p₇) līniju Doplera paplašinājuma;

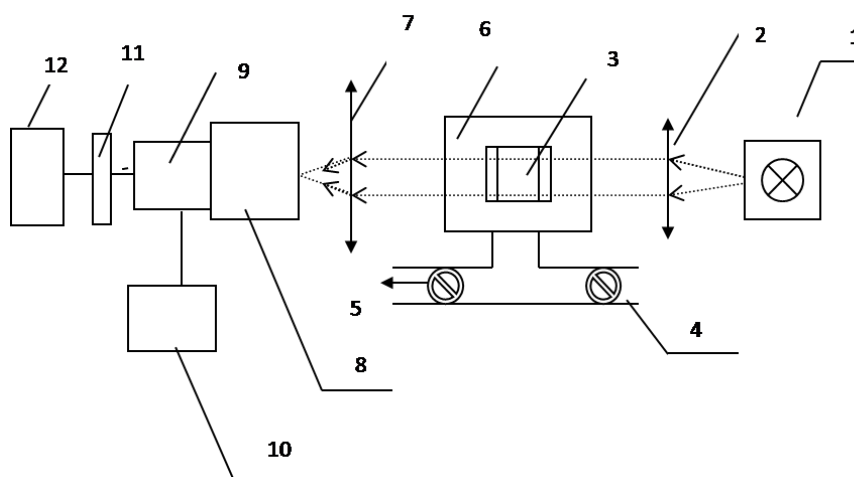
(2) ūdeņraža molekulas Fulhera- α joslas (2-2)Q-zara pirmo piecu līniju relatīvajām intensitātēm;

(3) OH radikāļa Meineļa joslas (0-0) Q₁-zara līniju relatīvajām intensitātēm.

Lai novērtētu ūdeņraža ietekmi uz argona plazmas temperatūru, tika izmantota Ar+H₂ ABL un eksperimentālais darbs tika organizēts sekojoši: (1) vispirms nosaka temperatūru no Fulhera- α (2-2)Q līniju intensitātēm; (2) tad darbina lampu tik ilgi, lai ūdeņradis difundētu prom no izlādes zonas un veic mērījumus ar Fabrī-Pero interferometru, lai no Ar līnijas kontūras noteiktu temperatūru; (3) tad veic kontroles mērījumu, lai pārbaudītu, vai novērojamas Fulhera- α (2-2)Q līnijas, un veic plazmas temperatūras mērījumus no OH radikāļa (0-0)Q₁ zara līnijām.

3.2.1. Plazmas temperatūras noteikšana no spektrālās līnijas Doplera paplašinājuma

Plazmas temperatūras noteikšanai no Doplera paplašinājuma tika reģistrētas He 667.8 nm (He I $2^1 P - 3^1 D$) un Ar 772.4 nm (Ar I $1 s_5 - 2 p_7$) līniju kontūras, izmantojot Fabrī-Pero interferometru.



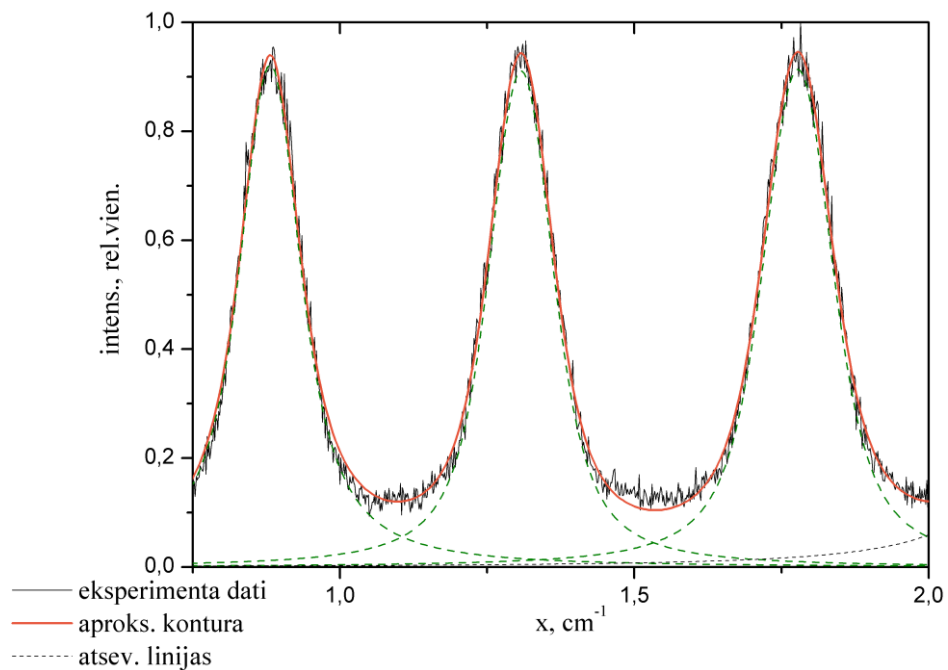
3.8.attēls. Mēriekārtas shēma spektrālo līniju kontūru reģistrēšanai ar Fabrī-Pero interferometru.. 1 – lampa un ierosmes ģenerators; 2 – lēca; 3 – Fabrī-Pero interferometrs; 4, 5 – kapilāri; 6 – vakuuma kamera; 7 – lēca; 8 – monohromators; 9 – FEP; 10 – barošanas avots; 11 – pastiprinātājs; 12 – dators.

Spektrālīniju kontūru mērīšanas blokshēma ir redzama 3.8.attēlā. Starojums no ABL (1), kas novietots lēcas (2) fokusā, paralēla kūļa veidā krīt uz interferometru (3). Interferometrs ir savienots ar priekšvakuuma sūkni (savienots ar kapilāru (5)) atsūkņejamā barokamerā (6), kurā pakāpeniski caur kapilāru (4) ieplūst gaiss, tādējādi pakāpeniski mainot starp spoguļiem esošās gāzes spiedienu. Lēca (7) fokusē interferences ainu uz monohromatora (8) ieejas spraugu, gar kuru skanē interferences ainu. Gaismas plūsmas izmaiņas reģistrē ar fotoelektronu pavairotāju (9), pastiprina (11) un datus reģistrē uz datora (12).

Pirms mērījumiem, tika veikta Fabrī-Pero interferometra spoguļu justēšana tā, lai barokamerā esošie spoguļi atrastos paralēli viens otram. Attālums starp spoguļiem bija 14 mm (brīvais spektrālais apgabals: 0.36 cm^{-1}).

Tālākā datu apstrāde tika veikta ar programmu Origin, kurā tika modelētas spektrālo līniju kontūras, tās aproksimējot ar Foigta funkciju un pēc tam atdalot aparatūras funkciju (Lorenca daļa) no reālās daļas (Gausa daļa). No iegūtajiem Gausa daļas datiem tika aprēķinātas atbilstošās temperatūras vērtības, izmantojot formulu (3.5).

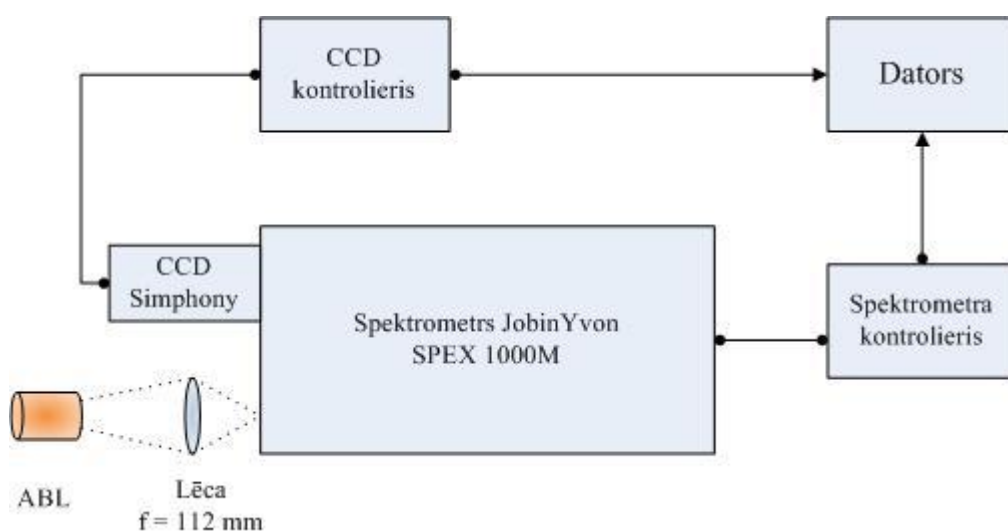
Reģistrētās interferogrammas piemērs un aproksimācijas, izmantojot Origin programmu, redzama 3.9. attēlā.



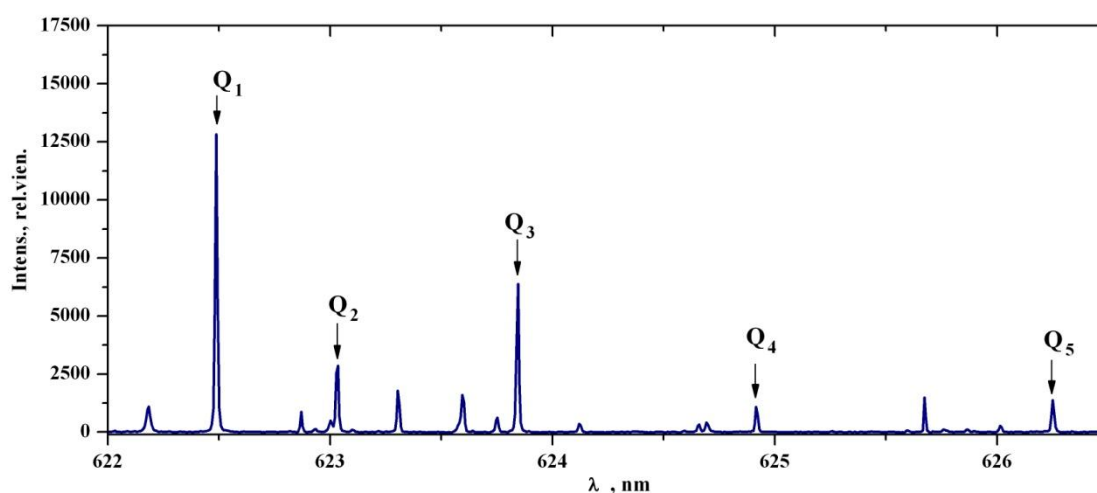
3.9.attēls. Piemērs ar Fabrī-Pero reģistrētās hēlija spektrālīnijas 667.8 nm kontūrai ($i = 100\text{mA}$). Kontūra aproksimēta ar Foigta funkciju. Noteiktā temperatūra: $628 \pm 34\text{ K}$

3.2.2. Plazmas temperatūras noteikšana no ūdeņraža molekulas rotācijas spektra līniju intensitāšu sadalījuma

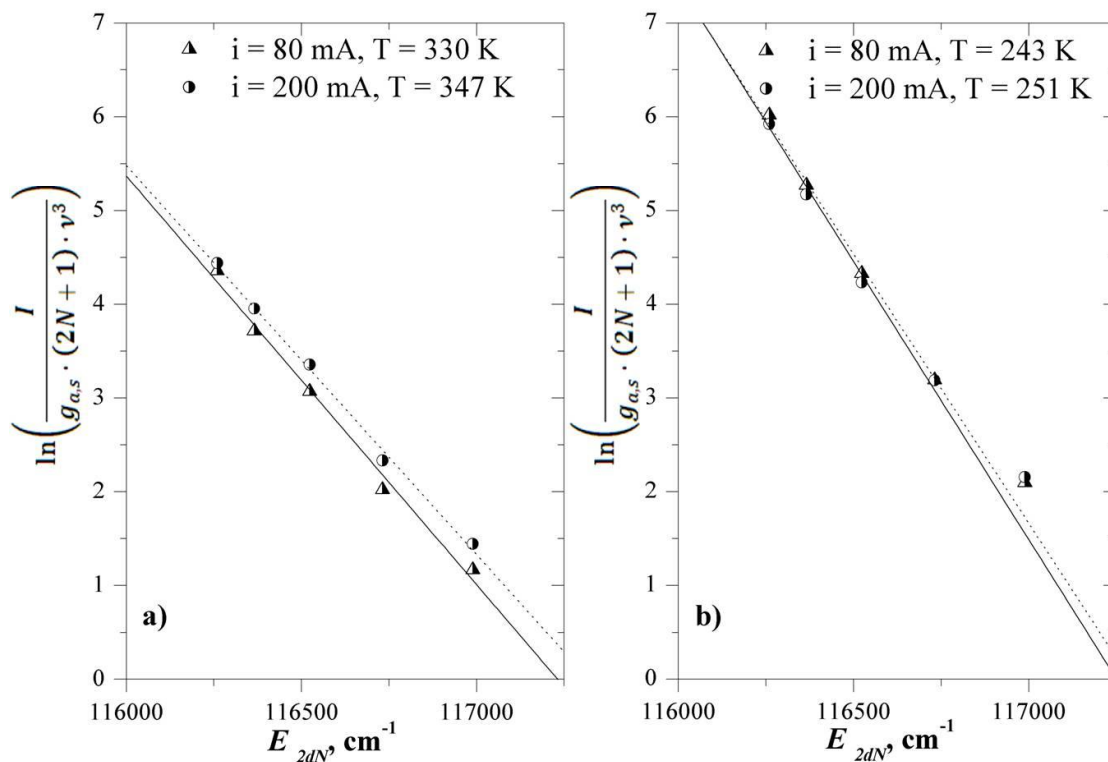
Ūdeņraža rotācijas spektra uzņemšanai tika izmantots JobinYvon spektrometrs (JobinYvon SPEX 1000M, 1 m) ar 1200 sv/mm difrakcijas režģi. Gaisma tika detektēta ar CCD kameru (Thermoelectric Front Illuminated UV Sensitive, Symphony, 512x2048) un tad signāls tika pārvadīts uz datoru. Spektrs tika uzņemts spektrālajā diapazonā $\lambda = 620 - 630$ nm. Ekspiermentālās iekārtas shēma redzama 3.10. attēlā. Savukārt 3.11. attēlā redzams tipisks ūdeņradi saturošas ABL spektra piemērs.



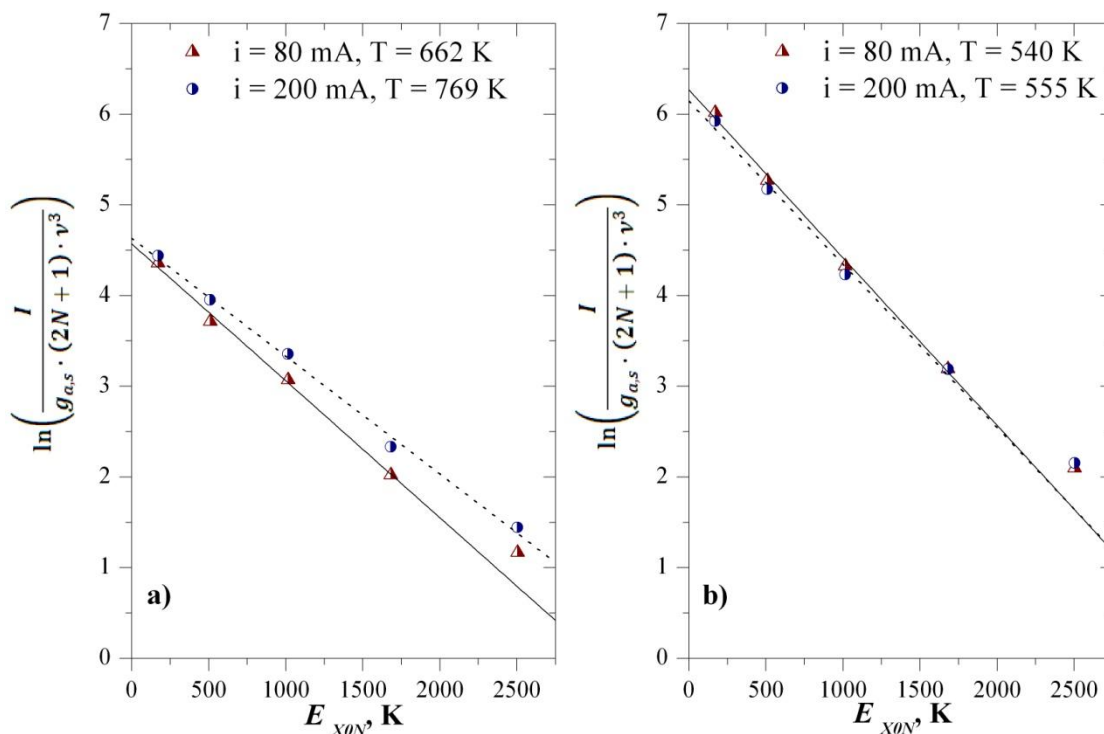
3.10.attēls. Mēriekārtas shēma plazmas temperatūras noteikšanai no ūdeņraža Fulhera- α (2-2)Q zara.



3.11.attēls. Ūdeņradi saturošas ABL spektra piemērs, reģistrēts pie 80 mA. Spektrā identificētas ūdeņraža Fulhera- α (2-2)Q zara līnijas.



3.12.attēls Puslogaritmiskais grafiks, kurā attēlotas Fulhera- α (2-2) Q-zara pirmo piecu līniju reducēto intensitāšu atkarība no ierosinātā līmeņa rotācijas enerģijas: (a) He+ H₂ ABL un (b) Ar+H₂ ABL pie divām ģenerators strāvas vērtībām: 80 mA un 200 mA.



3.13.attēls Puslogaritmiskais grafiks - Fulhera- α (2-2) Q-zara pirmo piecu līniju reducēto intensitāšu atkarība no pamatlīmeņa rotācijas enerģijas: (a) He+ H₂ ABL un (b) Ar+H₂ ABL pie divām ģenerators strāvas vērtībām: 80 mA un 200 mA.

Attēlā 3.12. redzami puslogaritmisko grafiku piemēri abām lampām pie 80 mA un 200 mA strāvas stipruma spolē. Kā redzams, iegūtās augšējā līmeņa rotācijas temperatūras ir zemākas nekā tas būtu sagaidāms šāda tipa plazmai (~500-700 K). Attēlā 3.13. redzami puslogaritmisko grafiku piemēri rotācijas temperatūrai, kura noteikta no ūdeņraža molekulas pamatlīmeņa datiem. Iegūtās vērtības ir daudz tuvākas plazmas temperatūrai, kādu parasti novēro šāda tipa plazmai.

Salīdzinot rotācijas temperatūras ierosinātajā līmenī un pamatlīmenī, ir redzams, ka izpildās sakarība:

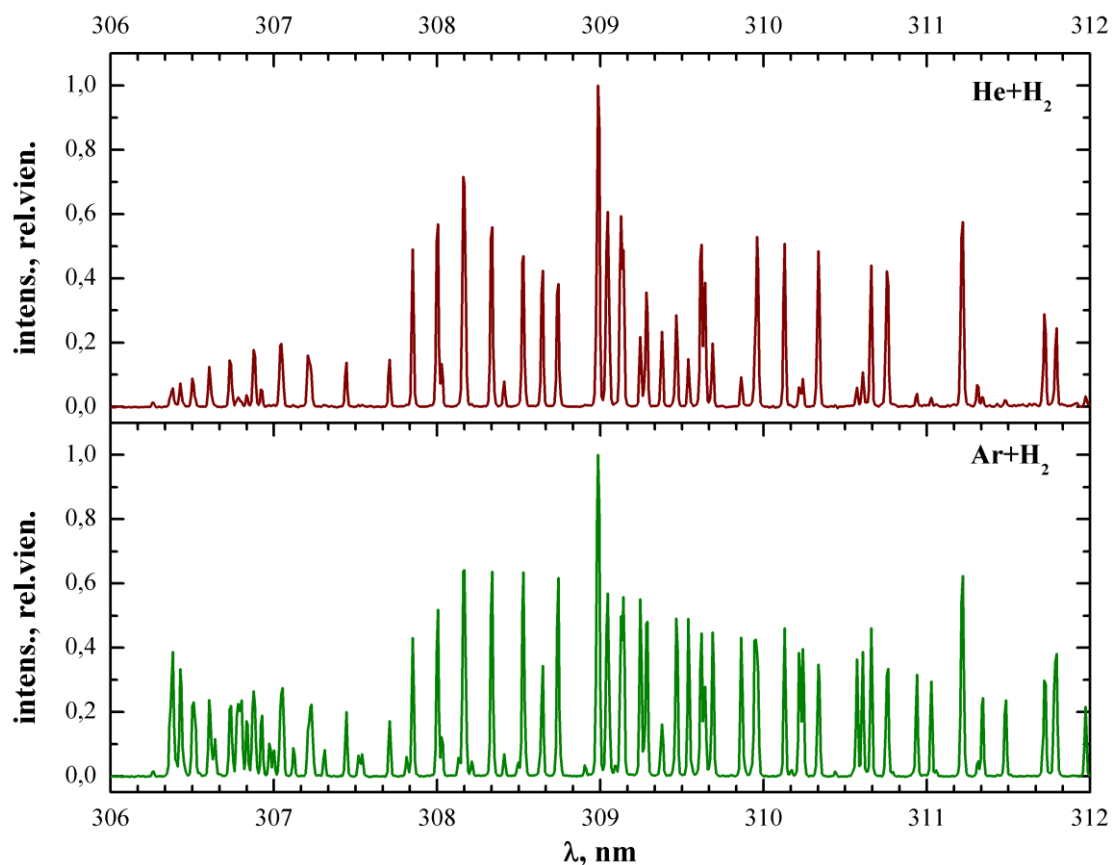
$$T_{X0}^{rot} \approx 2 \cdot T_{d2}^{rot}. \quad (3.21)$$

Tiesa gan atšķirība noteiktajās temperatūras vērtībās He+H₂ lampai un Ar+H₂ lampai nepārsniedz 10%.

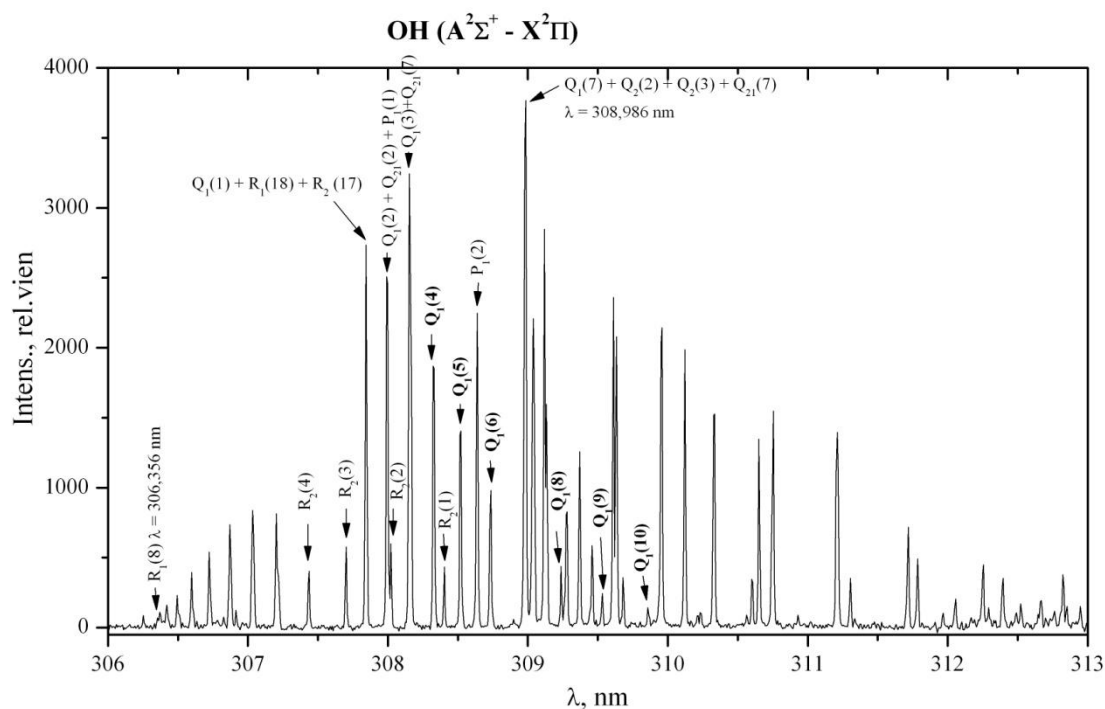
3.2.3. Plazmas temperatūras noteikšana no OH radikāla rotācijas spektra līniju intensitāšu sadalījuma

OH radikāļa rotācijas spektra uzņemšanai arī tika izmantots JobinYvon spektrometrs (JobinYvon SPEX 1000M, 1 m) ar 1200 sv/mm difrakcijas režģi. Gaisma tika detektēta ar CCD kameru (Thermoelectric Front Illuminated UV Sensitive, Symphony, 512x2048) un tad signāls tika pārvadīts uz datoru. Spektrs tika uzņemts spektrālajā diapazonā $\lambda = 306 - 312$ nm. Eksperimentālās iekārtas shēma ir tāda pati, kā reģistrējot ūdeņraža rotācijas spektru (3.10. attēls).

Uzņemto spektru piemēri redzami 3.14. attēlā, kā arī 3.15.attēlā ar identificētām rotācijas līnijām.



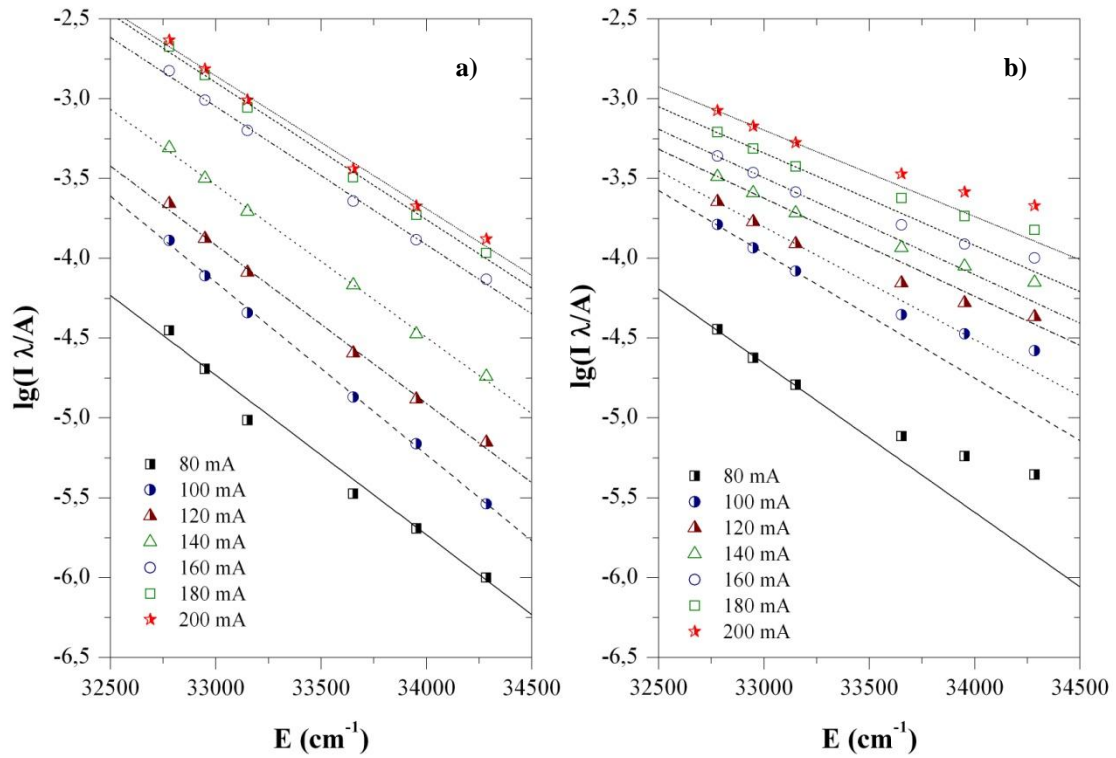
3.14.attēls. He+H₂ un Ar+H₂ ABL OH (A-X) (0-0) zara spektru piemēri intervālā 306 – 312 nm pie ierosmes ģenerators strāvas 160 mA. Spektri normēti uz intensīvāko līniju, proti, 308.986 nm.



3.15.attēls. Tipisks OH radikāļa Meineļa joslas (A-X) (0-0) joslas spektra piemērs He+H₂ lampai pie $i = 200\text{mA}$.

No 3.15. attēla redzams, ka plazmas temperatūras noteikšanai var izmantot tikai Q₁(4), Q₁(5), Q₁(6), Q₁(8), Q₁(9) un Q₁(10), jo Q₁(1)-Q₁(3) un Q₁(7) pārklājas ar citu zaru līnijām, bet līnijas, sākot ar Q₁(11) nav iespējams identificēt spektrā to pārāk mazās intensitātes dēļ.

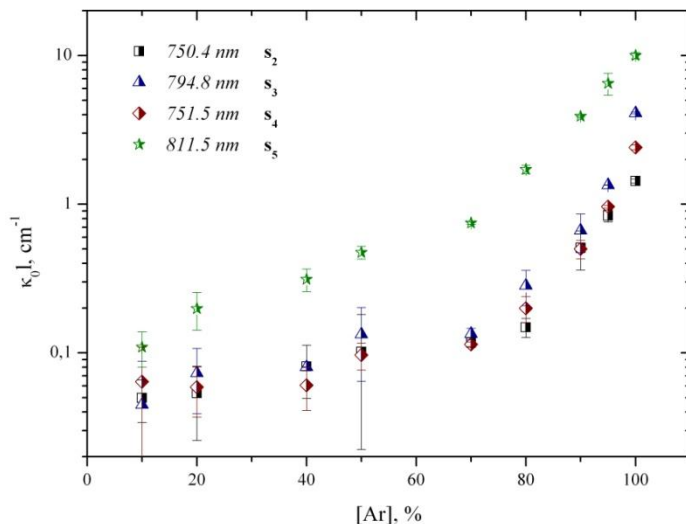
Kā redzams no puslogaritmiskajiem grafikiem (3.16. attēls), Ar+H₂ lampā apdzīvotību sadalījums pa rotācijas līmeņiem atbilst Bolcmaņa sadalījumam tikai J = 4 – 6 līmeņiem. Tāpēc temperatūras noteikšanai šajā lampā varēja izmantot tikai Q₁(4), Q₁(5) un Q₁(6) līnijas. Savukārt He+H₂ lampā temperatūras noteikšanai varēja izmantot līnijas Q₁(4-6) un Q₁(8-10). Šī novirze no linearitātes norāda uz izmantotā modeļa pielietojamības robežu.



3.16.attēls OH (A-X) (0-0) Q_1 -zara līniju puslogaritmiskie grafiki: (a) He+H₂ lampai un (b) Ar+H₂ lampai (H₂ difundējis sieniņās - lampas spektrā nav novērojamas H₂ Fulcher- α līnijas) pie dažādām ģenerators strāvām.

4. Rezultāti un to analīze

4.1. Mikroviļņu plazma



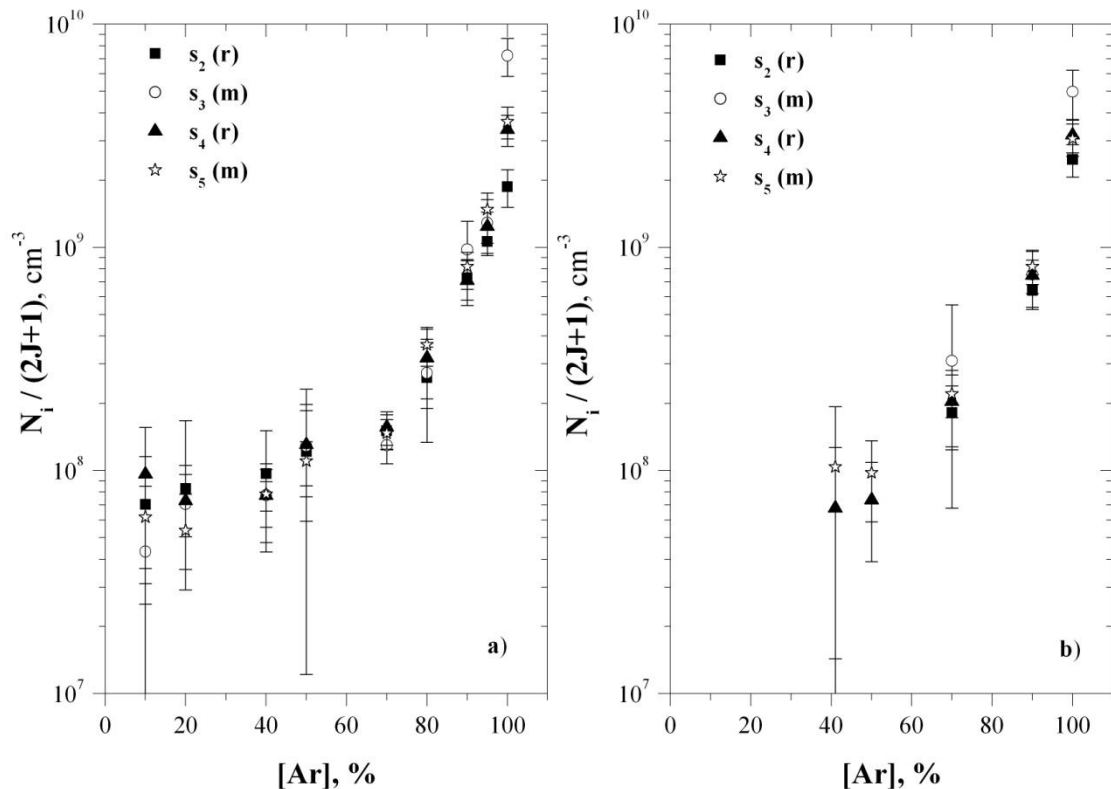
4.1.attēls Ar I līniju 750.4 nm, 794.8 nm, 751.5 nm un 811.5 nm optisko blīvumu atkarība no argona procentuālā sastāva plazmā (metode ar argona ABL).

(samazinājās ūdeņraža koncentrācija un līdz ar to samazinājās dzēšanas reakciju skaits laika vienībā).

Attēlā 4.2. ir redzamas Ar $3s^23p^54s$ līmeņu reducētās apdzīvotības, kuras noteiktas ar līnijaspektra gaismas absorbcijas metodi (4.2. (a) attēls) un ar viena spoguļa metodi (4.2. (b) attēls). Reducētā līmeņu apdzīvotība (apdzīvotība, kura izdalīta ar attiecīgā līmeņa statistisko svaru $(2J+1)$) apzīmē līmeņa apakšlīmeņu vidējo apdzīvotību.

Abu metožu rezultāti parāda, ka šo līmeņu apakšlīmeņu apdzīvotības kļūdas robežās sakrīt. Tas sakrīt ar iepriekš veiktajiem apdzīvotību mērījumiem Ar-H₂ plazmā pie līdzīgiem eksperimentālajiem apstākļiem [40]. Šādu novērojumu ir aprakstījuši arī citi autori [105, 106].

To var skaidrot sekojoši, Ar līmeņu enerģijas ir aptuveni vienādas (ļoti tuvas pēc savas vērtības), proti, 11.55, 11.62, 11.72, un 11.83 eV, rezonanses un metastabilajiem līmeņiem efektīvie dzīves laiki ir lieli un sadursmēs ar elektroniem notiek šo līmeņu samaisīšanās [40, 105-108].



4.2.attēls Ar I $3s^2 3p^5 4s$ līmeņu reducētās apdzīvotības atkarībā no argona procentuālā sastāva plazmā: (a) absorbcijas metode ar argona ABL un (b) reabsorbcijas metode ar soguli.

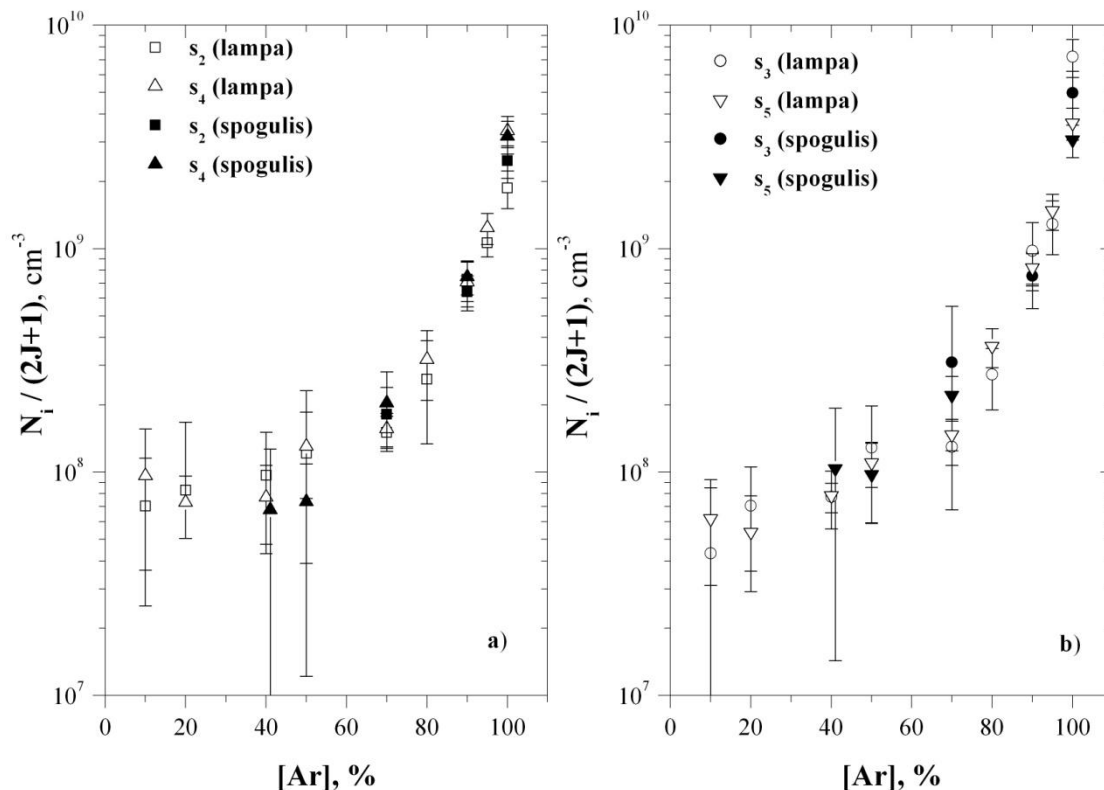
Daži autori piemin vēl vienu iespēju, kā varētu notikt šī apakšlīmeņu apdzīvotību izlīdzināšanās. Viņi to saista ar sadursmju inducētām starojuma pārejām uz pamatlīmeni [105, 109].

Abu metožu rezultāti parāda, ka Ar $3s^2 3p^5 4s$ līmeņu apdzīvotības samazinās, palielinoties ūdeņraža procentuālajam sastāvam plazmā. To var skaidrot ar argona metastabilo līmeņu sadursmēm ar H_2 molekulām [110] (skat. rezultātu nodaļu par plazmas temperatūras noteikšanu).

Pie mazāka Ar procentuālā sastāva plazmā eksperimentālās kļūdas ir lielākas, jo mērījumos izmantoto līniju intensitātes ir mazākas.

4.3. attēlā ir redzams abu metožu rezultātu salīdzinājums. Pie lielām argona procentuālā sastāva vērtībām (70 % un vairāk) šo metožu rezultāti eksperimentālās kļūdas robežās sakrīt un dod vienādus rezultātus, savukārt pie mazākām argona procentuālā sastāva vērtībām precīzākus rezultātus (ar mazāku eksperimentālo kļūdu) dod absorbcijas metode ar argona ABL. No tā var secināt, ka metode ar ABL ir daudz jūtīgāka, jo izmantotās lampas līniju intensitāte ir ļoti augsta, kā arī stabila, un šo

metodi ļoti efektīgi var izmantot, mērot apdzīvotības pie maza argona procentuālā sastāva plazmā.



4.3.attēls Ar I $3s^23p^54s$ līmeņu reducētās apdzīvotības atkarībā no argona procentuālā sastāva plazmā, abu metožu salīdzinājums: (a) rezonanses līmeņiem un (b) metastabilajiem līmeņiem.

Metodi ar spoguļi efektīgi var izmantot pie lielāka argona procentuālā sastāva plazmā, kā arī pie lielākām līniju intensitātēm, kad attiecība signāls/fons ir liela.

Veicot mērījumus, tika pieņemts, ka 100% Ar plazmas temperatūra ir tāda pati kā argona plazmai ar 5% H_2 , tomēr visticamāk, pievienojot ūdeņradi, plazmas temperatūra strauji samazinājās (skatīt sadaļu par plazmas temperatūras noteikšanu), kā rezultātā līmeņu apdzīvotības pie 100% Ar ir augstākas nekā noteikts no mērījumiem.

Ar $3s^23p^54s$ līmeņu apakšlīmeņu apdzīvotības ir robežās no $6 \cdot 10^7$ līdz $4 \cdot 10^9$ cm^{-3} , mainot argona procentuālo sastāvu plazmā no 10% līdz 100%. Kopējā visu 12 apakšlīmeņu apdzīvotība var sasniegt (un ņemot vērā to, ka H_2 dzesē plazmu, pat vairāk) $5 \cdot 10^{10}$ cm^{-3} pie lielāka argona procentuālā sastāva.

Šo mērījumu rezultātus pie Ar:H₂ attiecības 1:1 varam salīdzināt ar mērījumiem, kuri veikti līdzīgos eksperimentālajos apstākļos. Darba [40] autori pie spiediena 0.5 mbar noteica, ka līmeņu reducētās apdzīvotības ir sekojošas: 1s₂ un 1s₄ – 6*10⁹ cm⁻³, 1s₃ un 1s₅ – 8*10⁹ cm⁻³. Šī darba rezultāti ir nedaudz zemāki, proti: 1s₂ un 1s₄ – 3.6*10⁸ cm⁻³, 1s₃ – 1.3*10⁸ cm⁻³, 1s₅ – 5.5*10⁸ cm⁻³. Šo atšķirību var skaidrot ar to, ka pievadītā jauda darbā [40] ir daudz zemāka, proti 1.5 kW, bet šajā darbā tika pievadīta jauda 2.26 kW, kā arī plūsmas ātrumi ir atšķirīgi, [40] – 100 sccm, bet šeit – 200 sccm.

Tālāk apskatīsim, kādi procesi varētu notikt šajā plazmā un, sastādot līmeņu apdzīvotību līdzsvara vienādojumus, novērtēsim, vai eksperimentāli noteikto līmeņu apdzīvotību attiecības atbilst teorētiski atrastajām. Šim nolūkam promocijas darba ietvaros tika veikti argona 3s²3p⁵4s līmeņu apdzīvotību teorētiski aprēķini, sastādot līdzsvara vienādojumus un risinot tos ar *wxMaxima* vidē uzrakstītu algoritmu palīdzību.

Tika izmantots sekojošs vienkāršots modelis.

1. Metastabilie līmeņi

Varam uzrakstīt sekojošu metastabilo līmeņu apdzīvotību līdzsvara vienādojumu:

$$\frac{n_e k_{me} n_0}{1} + \frac{\sum_{1s_x} n_e q_{1s_x} n_{1s_x}}{2} + \frac{\sum_{2p_x} A_{2p_x} n_{2p_x}}{3} = \frac{n_e k_{je} n_m}{4} + \frac{n_0 k_{ja} n_m}{5} + \frac{n_e k_{em} n_m}{6} + \frac{n_{H_2} k_{mH_2} n_m}{7} + \frac{n_H k_{mH} n_m}{8} + \frac{n_0 k_{ma} n_m}{9} + \frac{n_m}{10} + \frac{\sum_{1s_x} n_e q_{1s_x} n_m}{11}, \quad (4.1)$$

kur n_m – metastabilo līmeņu apdzīvotība, n_e – elektronu koncentrācija, n_0 – argona atomu koncentrācija pamatstāvoklī, n_{H_2} – ūdeņraža molekulu koncentrācija, n_H – ūdeņraža atomu koncentrācija.

Šajā modelī mēs pieņemsim, ka metastabilie līmeņi (1s₃ un 1s₅) tiek apdzīvoti (1) pamatstāvoklī esošu argona atomu sadursmēs ar elektroniem (k_{me} – šī procesa ātruma konstante), (2) saduroties argona 3s²3p⁵4s atomiem ar elektroniem un nonākot apskatāmajā līmenī (q_{1s_x} – šī procesa ātruma konstante, n_{1s_x} – procesā iesaistītā 3s²3p⁵4s līmeņa apdzīvotība, pie tam $n_{1s_x} \neq n_m$) un (3) starojuma pārejās no augstāk

esošajiem ierosinātajiem līmeņiem ($2p_1-2p_9$) (A_{2px} – pārejas varbūtība, n_{2px} – procesā iesaistītā augšējā līmeņa apdzīvotība).

Metastabilo līmeņu dzēšana var notikt (4), (6) sadursmēs ar elektroniem ar sekojošu jonizāciju vai nonākšanu pamatstāvoklī (k_{je} – jonizācijas ātruma konstante, k_{em} – līmeņa dzēšanas ātruma konstante), (5), (9) sadursmēs ar argona atomiem pamatstāvoklī ar tam sekojošu jonizāciju vai nonākšanu pamatstāvoklī (k_{ja} – jonizācijas ātruma konstante, k_{ma} – dzēšanas ātruma konstante), (7) sadursmēs ar ūdeņraža molekulām (k_{mH2} – procesa ātruma konstante), (8) sadursmēs ar ūdeņraža atomiem (k_{mH} – procesa ātruma konstante), (10) difūzijas procesu dēļ (τ – difūzijas laiks) un (11) sadursmēs ar elektroniem, kā rezultātā notiek pārejas uz citiem $3s^23p^54s$ līmeņiem (q_{1sx} – šī procesa ātruma konstante).

2. Rezonances līmeņi

Rezonances līmeņu apdzīvotību līdzsvara vienādojumi uzrakstāmi šādi:

$$\underbrace{n_e k_{re} n_0}_1 + \underbrace{\sum_{1s_x} n_e q_{1s_x} n_{1s_x}}_2 + \underbrace{\sum_{2p_x} A_{2px} n_{2px}}_3 = \underbrace{n_e k_{je} n_r}_4 + \underbrace{n_0 k_{ja} n_r}_5 + \underbrace{n_e k_{er} n_r}_6 + \underbrace{n_{H_2} k_{rH_2} n_r}_7 + \underbrace{g A n_r}_8 + \underbrace{\sum_{1s_x} n_e q_{1s_x} n_r}_9, \quad (4.2)$$

kur n_r – rezonances līmeņu apdzīvotība.

Šajā modelī mēs pieņemsim, ka rezonances līmeņi ($1s_2$ un $1s_4$) tiek apdzīvoti (1) pamatstāvoklī esošu argona atomu sadursmēs ar elektroniem (k_{re} – šī procesa ātruma konstante), (2) saduroties argona $3s^23p^54s$ atomiem ar elektroniem un nonākot apskatāmajā līmenī (q_{1sx} – šī procesa ātruma konstante, n_{1sx} – procesā iesaistītā $3s^23p^54s$ līmeņa apdzīvotība, pie tam $n_{1sx} \neq n_r$) un (3) starojuma pārejās no augstāk esošajiem ierosinātajiem līmeņiem ($2p_1-2p_9$) (A_{2px} – pārejas varbūtība, n_{2px} – procesā iesaistītā augšējā līmeņa apdzīvotība).

Rezonances līmeņu dzēšana var notikt (4), (6) sadursmēs ar elektroniem ar sekojošu jonizāciju vai nonākšanu pamatstāvoklī (k_{je} – jonizācijas ātruma konstante, k_{er} – līmeņa dzēšanas ātruma konstante), (5) sadursmēs ar argona atomiem pamatstāvoklī ar tam sekojošu jonizāciju (k_{ja} – jonizācijas ātruma konstante), (7) sadursmēs ar ūdeņraža molekulām (k_{mH2} – procesa ātruma konstante), (8) starojuma

pārejās uz pamatlīmeni (A – pārejas varbūtība, g – starojuma gūstīšanu aprakstošais faktors) un (9) sadursmēs ar elektroniem, kā rezultātā notiek pārejas uz citiem $3s^23p^54s$ līmeņiem ($q_{I_{sx}}$ – šī procesa ātruma konstante).

Lai atrisinātu šo vienādojumu sistēmu, nepieciešams zināt ūdeņraža molekulu un atomu koncentrāciju plazmā, kā arī jāatrod reakcijas aprakstošās konstantes.

Aprēķinu vienkāršošanai tika pieņemts, ka elektronu sadalījums pa enerģijām atbilst Maksvela sadalījumam. Pie tam no literatūras ir zināms, ka šādā mikroviļņu plazmā elektronu temperatūra būs intervālā 1-2 eV [111] un elektronu koncentrācija: $10^9 - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, bet var sasniegt arī 10^{12} cm^{-3} [112,113]. Aprēķini tika veikti pie elektronu temperatūras intervālā 1.2 – 3.0 eV un elektronu koncentrāciju intervālā $1 \cdot 10^{10} - 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Tika meklēts, vai šajā elektronu temperatūru un koncentrāciju intervālā apdzīvotību attiecības ir tuvas eksperimentāli noteiktajām.

Lai aprakstītu argona $3s^23p^54s$ līmeņu ierosmi ar elektroniem no pamatstāvokļa, tika izmantotas darbos [114-117] piedāvātās ierosmes šķērsgrīzumu analītiskās izteiksmes un parametri, savukārt jonizācijai no šiem līmeņiem un pamatlīmeņa tika izmantotas [115,116] darbā aprakstītās izteiksmes un parametri. Ar $3s^23p^54s$ līmeņu samaisīšanās, saduroties ar elektroniem, tika ņemta vērā, izmantojot datus no [116].

Lai ņemtu vērā argona metastabilo atomu dzēšanu difūzijas dēļ, tika izmantots difūzijas laiks, kurš atkarīgs no izlādes trauka ģeometriskajiem parametriem [118,27] un metastabilo atomu difūzijas konstantes [119] (pieņemot, ka metastabilo daļiņu sadalījums atbilst Beseļa funkcijai).

No līmeņiem $1s_2$ un $1s_4$ var notikt starojuma pārejas uz pamatlīmeni. Šo pāreju viļņu garumi ir 104.82 nm un 106.67 nm. Tā kā šīm pārejām atbilst relatīvi liela pārejas varbūtība un samērā liela atomu koncentrācija, kuri var absorbēt šo starojumu (atomu koncentrācija pamatstāvoklī), tad rezultātā izejošais starojums būs ar mazāku intensitāti. Šo parādību sauc par rezonanses starojuma gūstīšanu. Starojuma gūstīšanu var ņemt vērā, ievēdot efektīvo pārejas varbūtību:

$$A_{eff} = g \cdot A_{ki}, \quad (4.3)$$

kur g – faktors, kurš apraksta starojuma pavājināšanos starojuma gūstīšanas rezultātā. Pie tam tas ir atkarīgs gan no spektrālīnijas paplašinājuma tipa, gan arī no starojuma

avota trauka ģeometrijas [105,115,116,120,121]. Literatūrā ir atrodami pētījumi, kuros ņemta vērā līnijas sīkstruktūras ietekme [122].

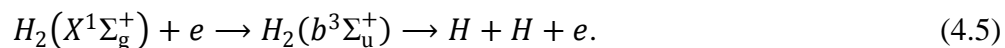
Šajā darbā tika izmantotas [120] autora piedāvātās sakarības (g izteiksmes), pieņemot, ka eksperimentā dominē Doplera paplašinājums. Gadījumos, kad jāņem vērā ne tikai Doplera paplašinājums, bet gan arī sadursmju paplašinājums, var izmantot darbos [115,116] piedāvātās izteiksmes starojuma gūstīšanai.

Tā kā aplūkojamā plazma nav tīra argona plazma, bet gan argona un ūdeņraža maisījums, tad jāņem vērā vēl papildus procesi. Tīrā Ar plazmā galvenais argona jonu izžušanas process ir 3 daļiņu rekombinācija, taču jau pie ļoti neliela H_2 daudzuma notiek šāds process [105]:



kuram seko $ArH^+ + e \rightarrow Ar + H^*(n = 2)$.

Ūdeņraža disociācija var notikt sadursmēs ar elektroniem:



Lai ņemtu vērā šo procesu, tika izmantota procesa šķērsriezuma izteiksme no [123].

Savukārt ūdeņraža atomu izžušanu pamatā nosaka ūdeņraža difūzija argona gāzē un tam sekojoša rekombinācija uz sienām, šī procesa aprakstam tika izmantoti [124,27] darbu dati.

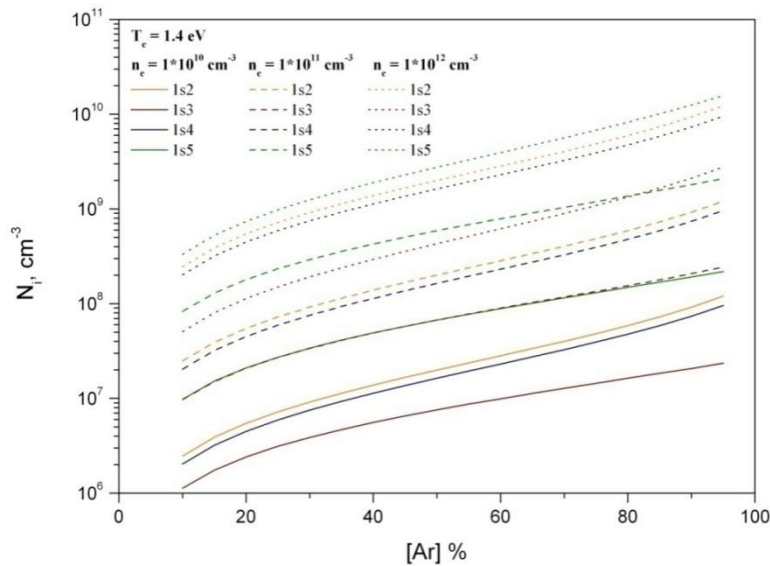
Argona un ūdeņraža plazmā ūdeņradis var būt gan molekulārs, gan atomārs, pie tam molekulai un atomam ir dažādas reakcijas konstantes, mijiedarbojoties ar argonu, tādēļ ir bija nepieciešams novērtēt ūdeņraža disociācijas pakāpi [124].

Argona un ūdeņraža plazmā argona metastabilie līmeņi var tikt dzēsti sadursmēs gan ar ūdeņraža atomiem, gan molekulām, lai aprakstītu šos procesus, tika izmantotas [124,125] darbos atrodamās reakciju konstantes.

Attēlos 4.4. un 4.5. redzami šo aprēķinu rezultātu piemēri.

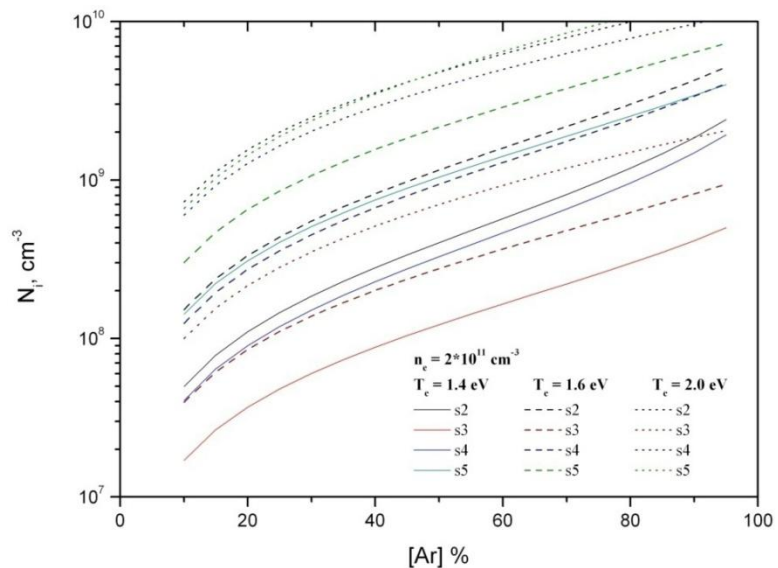
No aprēķinu rezultātiem var redzēt, ka rezonanses līmeņu apdzīvotības ir ļoti tuvas, savukārt metastabilo apdzīvotības atšķiras ļoti izteikti (jāievēro, ka šeit nav runa par reducētajām apdzīvotībām).

Aprēķiniem izvēlētajā elektronu temperatūru un koncentrāciju diapazonā argona $3s^23p^54s$ līmeņu apdzīvotības arī ļoti spēcīgi atšķiras. Aprēķinu un eksperimentālo rezultātu salīdzinājums redzams 4.6. attēlā.

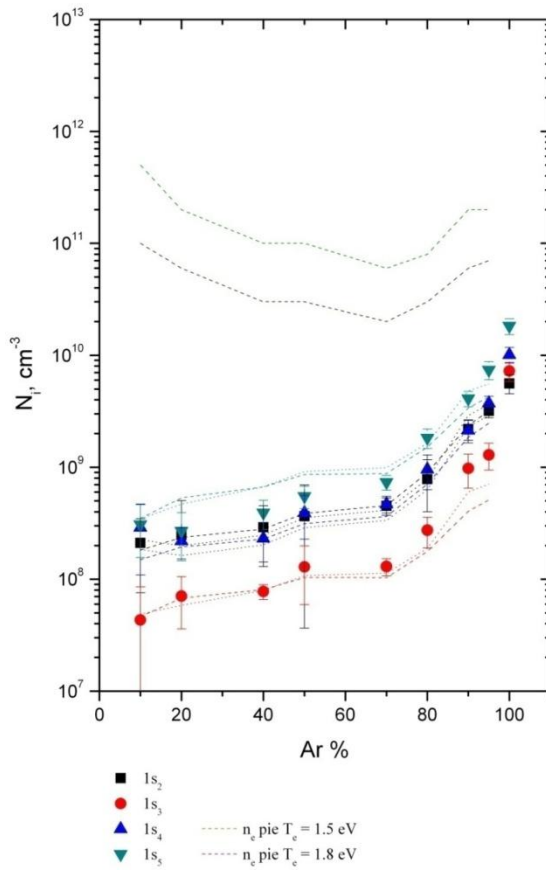


4.4.attēls Ar $3s^23p^54s$ līmeņu apdzīvotību aprēķinu rezultāti pie $T_e = 1.4 \text{ eV}$ un trim dažādām elektronu koncentrācijām: $1 \cdot 10^{10}$, $1 \cdot 10^{11}$, $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

4.5.attēls Ar $3s^23p^54s$ līmeņu apdzīvotību aprēķinu rezultāti pie $n_e = 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ un trim dažādām elektronu temperatūrām: 1.4 eV, 1.6 eV, 2.0 eV.



Aplūkojot aprēķinus un salīdzinot tos ar eksperimentālajiem rezultātiem, ir redzams, ka palielinot udeņraža koncentrāciju plazmā, elektronu koncentrācija krītas, kas sakrīt ar citu autoru novērojumiem [110]. To var skaidrot sekojoši. Tīrā argona plazmā galvenais elektronu zušanas iemesls ir to difūzija uz sienām ar tam sekojošu rekombināciju, jo elektronu-argona jonu rekombinācija plazmā ir samērā maza, ņemot vērā reakcijas mazo ātruma koeficientu. Argona-udeņraža plazmā elektronu

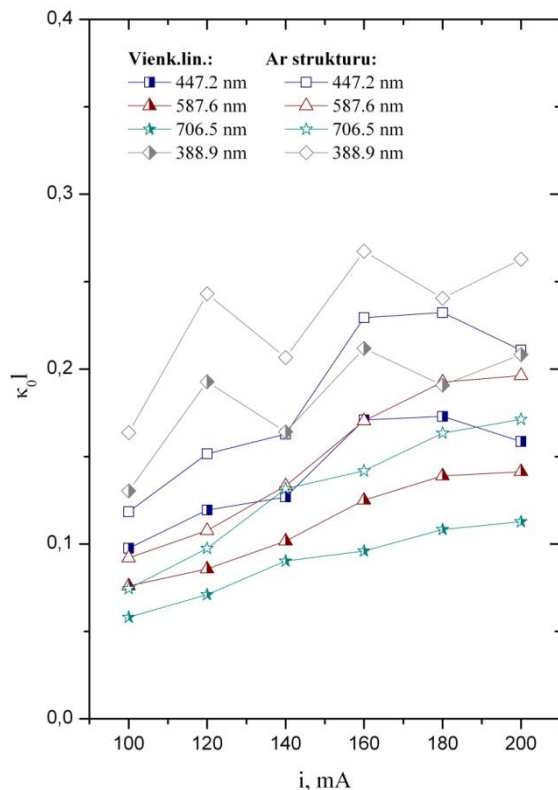


rekombinācija ar ArH^+ un H_3^+ joniem ir daudz izteiktāka (šo procesu ātruma konstantes ir ievērojami lielākas), kas savukārt noved pie elektronu koncentrācijas samazināšanās [110].

4.6.attēls Ar $3s^23p^54s$ līmeņu apdzīvotību eksperimentālo rezultātu un aprēķinu rezultātu salīdzinājums pie divām elektronu temperatūras vērtībām: 1.5 eV un 1.8 eV. Ar punktētu līniju ir attēloti aprēķini pie 1.5 eV, bet ar raustītu līniju – pie 1.8 eV.

4.2. He augstfrekvences bezelektrodu plazma

Struktūras ietekmes novērtējums



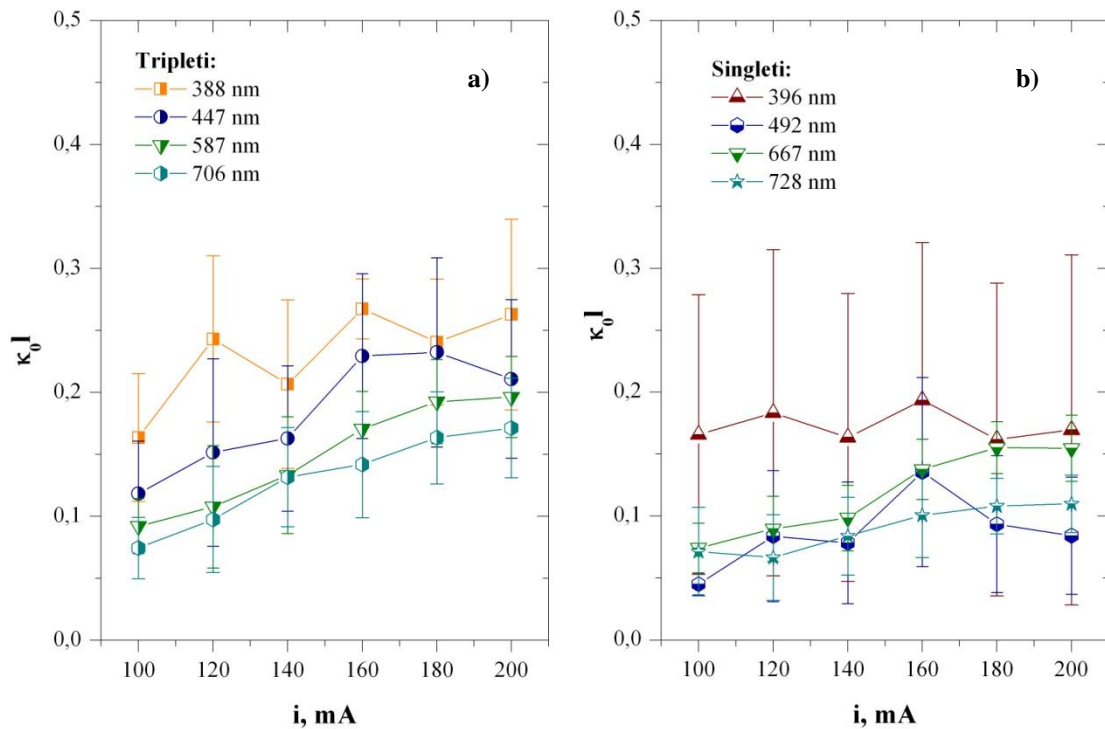
4.7.attēls He I tripleta līniju (447.2 nm, 587.6 nm, 706.5 nm, 388.9 nm) optiskā blīvuma atkarība no ierosmes ģenerators strāvas, ņemot vērā līnijas struktūru un pieņemot, ka līnija ir vienkārša (metode ar He ABL).

Attēlā 4.7. var redzēt atšķirību starp optisko blīvumu vērtībām (eksperimentālie dati, mērījumi ar lampu) tripleta līnijām, atkarībā no tā, vai ņem vērā struktūru vai – nē.

Rezultātu analīze parādīja, ka atšķirība palielinās, palielinoties optiskā blīvuma vērtībai, un katrai no līnijām šī novirze ir atšķirīga, proti, līnijai 388.9 nm tā (pie dotajiem eksperimentālajiem apstākļiem) ir ap 20%, 447.2 nm līnijai – no 17% līdz 25%, 471.3 nm līnijai – no 17% līdz 30 %, 587.6 nm līnijai – 17% līdz 28 % un 706.5 nm līnijai – 22% līdz 34 %. Šie rezultāti labi parāda, ka tad, ja vēlas iegūt precīzākas apdzīvotību vērtības, nepieciešams ņemt vērā arī līniju struktūru.

Optiskais blīvums

4.8. attēlā ir redzamas optiskā blīvuma vērtības He dažām singleta un tripleta līnijām atkarībā no ierosmes ģenerators strāvas. Optisko blīvumu vērtības šīm līnijām ir intervālā no 0.05 līdz 0.15, pie tam to vērtība tikai nedaudz pieaug, palielinot ierosmes ģenerators strāvu, sasniedzot vērtību 0.2 – 0.25 (pie 200 mA). Tripleta līnijām šis pieaugums ir nedaudz izteiktāks.



4.8.attēls Optiskais blīvums atkarībā no ierosmes ģenerators strāvas He (a) tripleta un (b) singleta līnijām. Mērījumi ar He ABL.

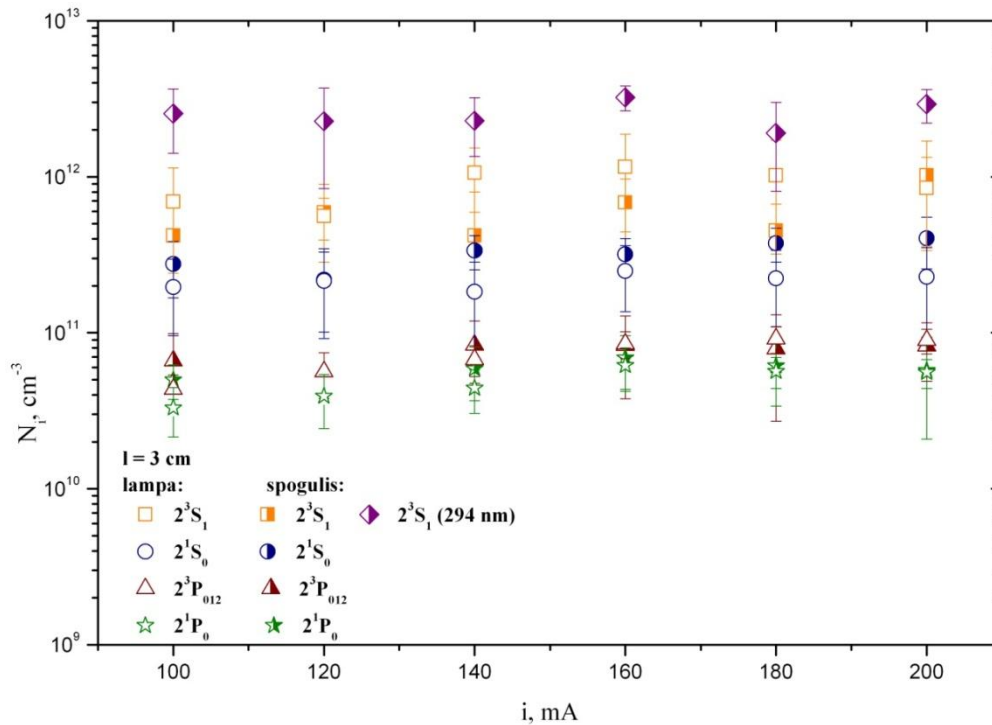
Apdzīvotības

He lampai ar garumu 3 cm ar abām metodēm noteikto līmeņu apdzīvotību salīdzinājums ir atainots 4.9. attēlā. Redzams, ka tad, ja metodē ar spoguļi neņem vērā līniju ar viļņu garumu 294.5 nm, līmeņa 2^3S_1 apdzīvotības ir zemākas un ļoti sakrīt ar absorbcijas metodes rezultātiem (absorbcijas metodē šo līniju nevar izmantot, jo apstarojošās lampas spektrā 294.5 nm līniju absorbē lampas materiāls). Tas liek domāt, ka līmeņu 3^3P_{210} un 4^3P_{210} apdzīvotības ir ievērojamas un līmeņa 2^3S_1 apdzīvotība, kura noteikta no 318.8 nm un 388.9 nm līnijām, ir zemāka nekā īstenībā. Par to var pārliecināties, sastādot līmeņu līdzsvara vienādojumus.

Kā redzams, nav izteikta apdzīvotību atkarība no ierosmes ģenerators strāvas, tomēr ir novērojams neliels apdzīvotību maksimums pie 160 mA.

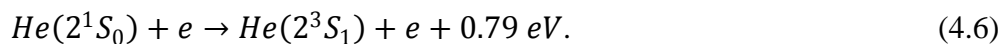
Mērījumu rezultāti parāda, ka rezonanses līmeņu 2^3P_{012} un 2^1P_0 apdzīvotības ir ļoti tuvas, 2^1P_0 līmeņa apdzīvotībai esot tikai nedaudz zemākai. 2^3P_{012} līmeņa apdzīvotība sasniedz savu maksimālo vērtību $9 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ pie 160 mA, arī 2^1P_0 līmeņa apdzīvotība pie 160 mA sasniedz savu maksimālo vērtību $6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.

Tripleta metastabilā līmeņa 2^3S_1 apdzīvotība ir visaugstākā un sasniedz $3.2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ pie 160 mA. Singleta metastabilā līmeņa apdzīvotība ir aptuveni 7-14 reizes zemāka, robežās no $2.18 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ līdz $4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

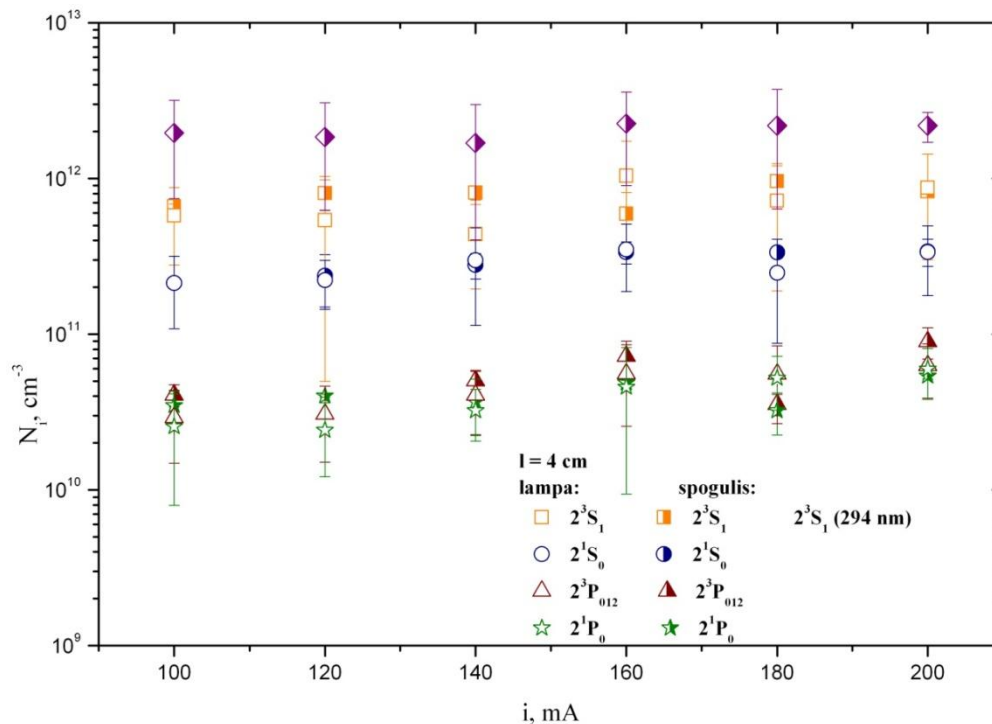


4.9.attēls He 2^3S_1 , 2^1S_0 , 2^3P_{012} un 2^1P_0 līmeņu apdzīvotības atkarībā no ierosmes ģenerators strāvas lampai ar garumu 3 cm. Abu metožu salīdzinājums.

Darba [126] autori, pētot induktīvi saistītu hēlija plazmu (ierosinot pie 13,56 MHz) novēroja, ka tripleta metastabilo līmeņu apdzīvotības ir aptuveni 19 reizes augstākas par singleta metastabilo apdzīvotību, pie tam līdzīgu sakarību starp metastabilo līmeņu apdzīvotībām (2^3S_1 apdzīvotības 2-3 reizes augstākas par 2^1S_0 apdzīvotībām) novēroja arī darba [48] autori, veicot absorbcijas mērījumus induktīvi saistītā (ierosinošā lauka frekvence ir 13.56 MHz) He+5%N₂ plazmā pie stipri mazākiem spiedieniem (0.003 - 0.015 Torr). Arī J.A. Harrison [33], mērot metastabilo un rezonanses līmeņu apdzīvotības ar reabsorbcijas metodi, noteica, ka bezelektrodu plazmā pie spiediena 0.4 Torr 2^3S_1 līmeņa apdzīvotība ir aptuveni 6 reizes augstāka par 2^1S_0 līmeņa apdzīvotību. Šo metastabilo līmeņu apdzīvotību starpību var daļēji skaidrot ar singleta metastabilo atomu konversiju uz tripleta metastabilajiem, saduroties ar lēniem elektroniem [3,4]. Šo reakciju var uzrakstīt sekojošā veidā [127]:



Šis process neuzkarsē plazmu, bet efektīgi samazina 2^1S_0 apdzīvotību par labu 2^3S_1 apdzīvotībai [128], ņemot vērā šī procesa salīdzinoši lielo ātruma konstanti, kas ir vienāda ar $3.5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [127].



4.10.attēls He 2^3S_1 , 2^1S_0 , 2^3P_{012} un 2^1P_0 līmeņu apdzīvotības atkarībā no ierosmes ģeneratora strāvas lampai ar garumu 4 cm. Abu metožu salīdzinājums.

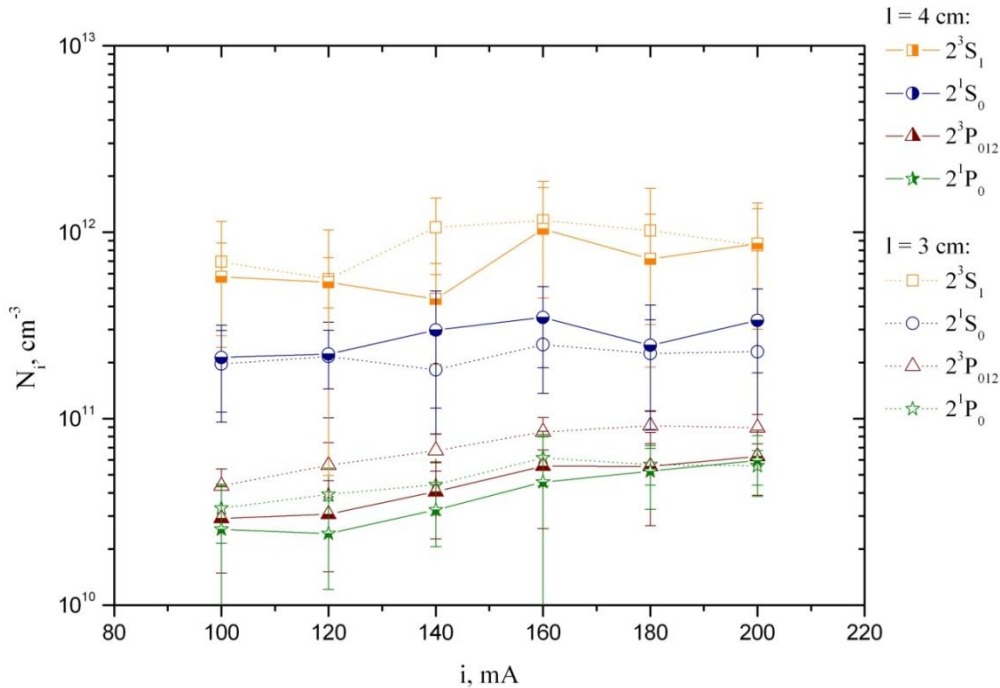
Lampai ar garumu 4 cm atšķirība starp metastabilo līmeņu apdzīvotībām ir nedaudz mazāka, apmēram 6-9 reizes (4.10.attēls), un rezonanses līmeņu 2^3P_{012} un 2^1P_0 apdzīvotības praktiski ir vienādas. Pie tam šai lampai ir izteiktāk redzams apdzīvotību maksimums pie 160 mA. 4.11. attēlā redzams abu lampu (3 cm un 4 cm) apdzīvotību salīdzinājums.

Noteiktās apdzīvotības abām lapām ir ļoti līdzīgas, tomēr novērojamas arī atšķirības. 4 cm lampai līmeņa 2^3P_{012} apdzīvotība ir 3 reizes zemāka nekā 3 cm lampai un praktiski ir vienāda ar 2^1P_0 līmeņa apdzīvotību.

4.1.tabulā apkopotas eksperimentāli noteiktās He 2^3S_1 , 2^1S_0 , 2^3P_{012} un 2^1P_0 līmeņu vidējās apdzīvotības He ABL (3 cm un 4 cm). Līmeņa 2^3S_1 gadījumā ir ņemta vērā līnija ar viļņu garumu 294.5 nm.

Tabula 4.1. Vidējās He līmeņu apdzīvotības abām He ABL. Apdzīvotību vērtības norādītas cm^{-3} .

	2^3S_1	2^1S_0	$2^3P_{0,1,2}$	2^1P_0
4 cm	$2,53 \cdot 10^{12}$	$2,78 \cdot 10^{11}$	$4,57 \cdot 10^{10}$	$3,99 \cdot 10^{10}$
3 cm	$2,06 \cdot 10^{12}$	$2,6 \cdot 10^{11}$	$7,2 \cdot 10^{10}$	$4,9 \cdot 10^{10}$

**4.11.attēls** He 2^3S_1 , 2^1S_0 , 2^3P_{012} un 2^1P_0 līmeņu apdzīvotības atkarībā no ierosmes ģenerators strāvas lāmpām ar garumu 3 cm un 4 cm. Metode ar He ABL.

Tālāk līdzīgi kā argona-ūdeņraža mikroviļņu plazmas gadījumā apskatīsim, kādi procesi varētu notikt šajā plazmā un, sastādot līmeņu apdzīvotību līdzsvara vienādojumus, novērtēsim, vai eksperimentāli noteikto līmeņu apdzīvotību attiecības atbilst teorētiski atrastajām.

Ierosināto līmeņu apdzīvotību teorētiskajiem aprēķiniem nepieciešams sastādīt līdzsvara vienādojumus, kuros tiek ņemti vērā procesi, kuri papildina doto līmeni, un procesi, kuri iztukšo to [129, 130].

Lai būtu vienkāršāk aprakstīt, ieviesīsim sekojošus apzīmējumus: līmeņu 1^1S , 2^3S , 2^1S , 2^3P un 2^1P apdzīvotības apzīmēsim atbilstoši ar N_0 , N_1 , N_2 , N_3 un N_4 , savukārt elektronu koncentrāciju apzīmēsim ar n_e . k_{0k} – k-tā līmeņa ierosmes ātruma koeficients, k_{ik} – pirmā un otrā veida sadursmju ātrums, k_{k0} – otrā veida sadursmju ātrums, pārejot uz pamatlīmeni. τ – metastabilā atoma difūzijas laiks uz sienīņu, β_{11} –

2^3S metastabilo-metastabilo sadursmes koeficients; δ_l – koeficients, kurš raksturo metastabilo atomu 2^3S pārvēršanos metastabilā molekulā; A_{ki} – pārejas varbūtība, un β_2 – procesa ātruma koeficients, kurš raksturo sadursmju inducētās starojuma pārejas.

1. Līdzsvara vienādojums metastabilajam līmenim 2^3S

$$k_{01}n_eN_0 + A_{31}N_3 + k_{21}n_eN_2 = \underbrace{\left(\frac{N_1}{\tau_1}\right)}_1 + \underbrace{\frac{\delta_1 N_0^2 N_1}{2}}_2 + \underbrace{\frac{\beta_{11} N_1^2}{3}}_3 + \underbrace{\frac{k_{10} n_e N_1}{4}}_4 + \underbrace{\frac{k_{1j} n_e N_1}{5}}_5 + \underbrace{\frac{k_{12} n_e N_1}{6}}_6 + \underbrace{\frac{k_{13} n_e N_1}{7}}_7 + \underbrace{\frac{k_{14} n_e N_1}{8}}_8. \quad (4.7)$$

Vienādojuma kreisā pusē apraksta procesus, kuri noved pie līmeņa 2^3S apdzīvotības palielināšanās: (1) ierosmes sadursmēs ar elektroniem no pamatlīmeņa, (2) optiskās pārejas no 2^3P un (3) otrā veida sadursmju izraisītas pārejas no līmeņa 2^1S .

Vienādojuma labā pusē apraksta procesus, kuri iztukšo līmeni 2^3S : (1) difūzija uz sienām, (2) konversija uz metastabilajām molekulām, (3) sadursmes starp metastabilajiem atomiem, (4) otrā veida sadursmes ar elektroniem, kas noved pie pārejas pamatlīmenī, (5) pakāpjveida jonizācija, (6) – (8) pakāpjveida ierosme uz līmeņiem 2^1S , 2^3P un 2^1P , saduroties ar elektroniem.

2. Līdzsvara vienādojums metastabilajam līmenim 2^1S

$$k_{02}n_eN_0 + k_{12}n_eN_1 + A_{42}N_4 = \underbrace{\left(\frac{N_2}{\tau_2}\right)}_1 + \underbrace{\frac{\beta_2 N_0 N_2}{2}}_2 + \underbrace{\frac{k_{20} n_e N_2}{3}}_3 + \underbrace{\frac{k_{21} n_e N_2}{4}}_4 + \underbrace{\frac{k_{2j} n_e N_2}{5}}_5 + \underbrace{\frac{k_{23} n_e N_2}{6}}_6 + \underbrace{\frac{k_{24} n_e N_2}{7}}_7. \quad (4.8)$$

Vienādojuma kreisā pusē apraksta procesus, kuri papildina 2^1S līmeni: (1) tiešā ierosme no pamatlīmeņa, pakāpjveida ierosme no līmeņa 2^3S un starojuma pārejas no 2^1P līmeņa.

Vienādojuma labā pusē apraksta procesus, kuri iztukšo 2^1S līmeni: (1) difūzija uz sienām, (2) sadursmju inducētā emisija, (3) un (4) otrā veida sadursmes ar

elektroniem, kas noved pie pārejām uz pamatlīmeni un 2^3S līmeni, (5) – (7) pakāpjveida jonizācija un ierosme uz līmeņiem 2^3P un 2^1P , saduroties ar elektroniem.

3. Līdzsvara vienādojums līmenim 2^3P

$$k_{03}n_eN_0 + k_{13}n_eN_1 + k_{23}n_eN_2 = A_{31}N_3 \quad (4.9)$$

Tāpat kā iepriekš, vienādojuma kreisā puse parāda procesus, kuri noved pie līmeņa 2^3P papildināšanās: (1) ierosme no pamatlīmeņa, (2) ierosme no līmeņa 2^3S un (3) ierosme no līmeņa 2^1S .

Labajā pusē redzam locekli, kas apraksta līmeņa 2^3P iztukšošanos, izstarojot fotonus, atbilstoši atļautajai pārejai $2^3P - 2^3S$.

4. Līdzsvara vienādojums līmenim 2^1P

$$k_{04}n_eN_0 + k_{14}n_eN_1 + k_{24}n_eN_2 = [(A_{40})_{eff} + A_{42}]N_4 \quad (4.10)$$

Tātad kreisajā pusē redzam procesus, kuri papildina 2^1P līmeni: (1) tiešā ierosme no pamatlīmeņa, saduroties ar elektroniem, (2) ierosme no līmeņa 2^3S un (3) ierosme no līmeņa 2^1S .

Labajā pusē ir locekļi, kuri apraksta līmeņa iztukšošanos, izstarojot fotonus atbilstoši pārejām $2^1P - 1^1S$ un $2^1P - 2^1S$. Šeit līmeņiem 2^3P un 2^1P līdzsvara vienādojumos neņemam vērā jonizāciju no šiem līmeņiem [129].

Lai atrisinātu vienādojumu sistēmu, nepieciešams atrast reakcijas aprakstošās konstantes. Līdzīgi, kā tas tika darīts argona-ūdeņraža mikroviļņu plazmas aprēķinu gadījumā, arī hēlija ABL gadījumā tika pieņemts, ka elektronu sadalījums pa enerģijām atbilst Maksvela sadalījumam. Ņemot vērā, ka šajās He lampiņās spiediens ir 0.1 Torr, un izmantojot datus no [130], atrodam, ka elektronu koncentrācija $n_e < 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ un elektronu temperatūra: $T_e \approx 4.5 - 5.5 \text{ eV}$. Tā kā šīm lampām dominē E-izlāde (kura raksturojas ar zemu intensitāti), tad šajā gadījumā var pieņemt, ka elektronu koncentrācija ir ar kārtu 10^{10} - 10^{11} cm^{-3} . Pamatlīmeņa apdzīvotība: $N_0 \approx 3.3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

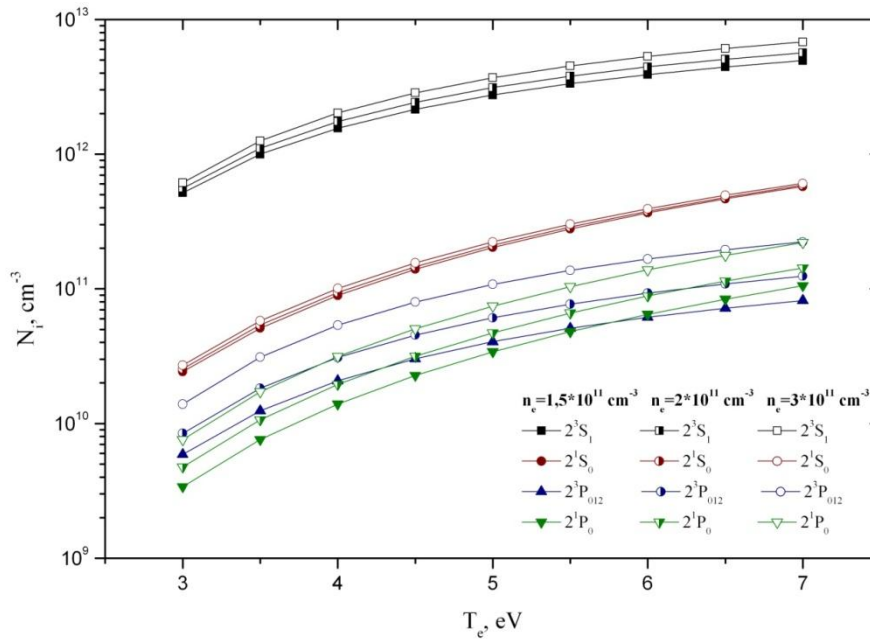
Ierosme uz līmeņiem 2^1S , 2^3S , 2^1P un 2^3P notiek sadursmēs ar elektroniem, lai to aprakstītu, tika izmantotas analītiskas ierosmes šķērsgriezuma izteiksmes un parametri no Ralčenko darba [131]. Sadursmēs ar elektroniem var notikt arī pakāpjveida ierosme no 2^1S un 2^3S līmeņiem uz 2^1S , 2^3P un 2^1P , kā arī var notikt jonizācija, šo procesu aprakstam tika izmantotas izteiksmes no [131].

Lai ņemtu vērā He metastabilo līmeņu dzēšanu sadursmēs ar elektroniem un hēlija atomiem pamatstāvoklī, kā arī savstarpējās sadursmēs, tika izmantotas sadursmju procesu ātruma konstantes no [125,132,133], savukārt, lai ievērotu metastabilo konversiju sadursmēs ar elektroniem, ņemta procesa ātruma konstante no [127,128,134].

Veicot apdzīvotību aprēķinus, jāņem vērā, ka hēlija atomā var notikt sekojošas trīs pārejas 2^3P-2^3S ($\lambda = 1083$ nm), 2^1P-2^1S ($\lambda = 2058.7$ nm) un 2^1P-1^1S ($\lambda = 58.4$ nm). Lai aprakstītu šīs pārejas (precīzāk, uz šīm pārejām notiekošo starojuma gūstīšanu), līdzīgi kā ar mikroviļņu plazmas teorētisko aprakstu, ievēd efektīvo pārejas varbūtību (atkal pieņemot, ka dominē Doplera paplašinājums, un šoreiz ņemot vērā, ka runa ir par cilindriskas formas izlādes trauku) [120]. Starojuma absorbcija uz pārejas $2^3P - 2^3S$ ir daudz mazāka un gadījumos, kad $\kappa_0 R < 1$ efektīvā varbūtība ir tuva pārejas varbūtībai [129].

Savukārt, lai ņemtu vērā hēlija metastabilo atomu difūziju, tika izmantoti dati no [27, 135-138].

Lai atrisinātu līdzsvara vienādojumu sistēmu četriem ierosinātajiem līmeņiem, tika uzrakstīts algoritms *wxMaxima* vidē. No aprēķiniem iegūtās līmeņu apdzīvotības atkarībā no elektronu temperatūras plazmā ir redzamas attēlā 4.12.



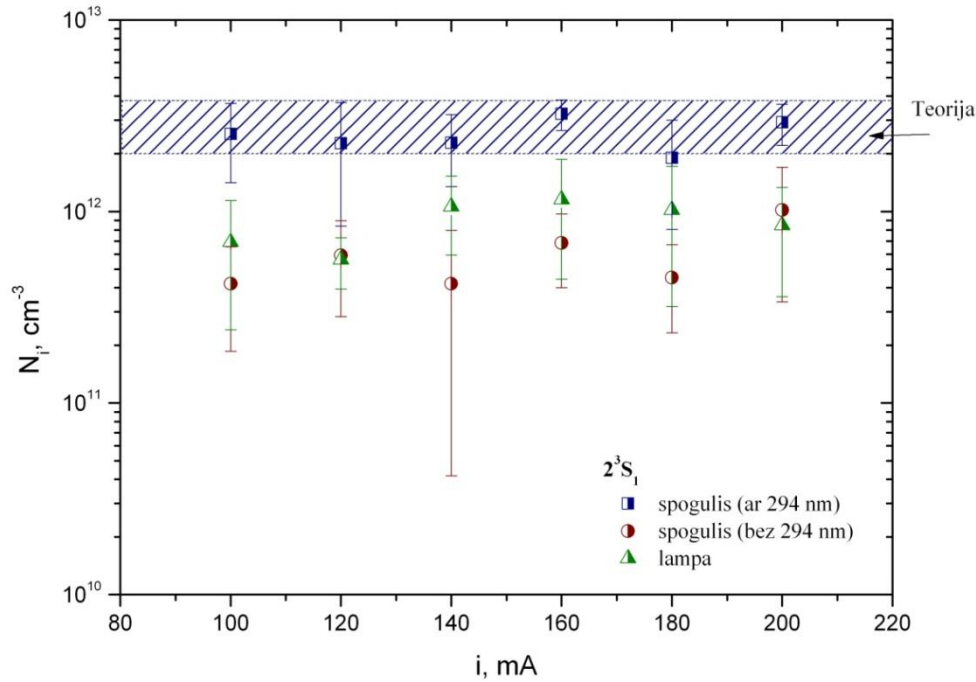
4.12.attēls Aprēķinu rezultāti He 2^3S_1 , 2^1S_0 , 2^3P_{012} un 2^1P_0 līmeņu apdzīvotībām atkarībā no elektronu temperatūras pie trim dažādām elektronu koncentrācijām

Iegūtās teorētiskās vērtības pie elektronu temperatūras 4.0 – 5.5 eV un koncentrācijas $(1.5 - 3) \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ redzamas tabulā 4.2.

Tabula 4.2. Teorētiski atrastās He līmeņu apdzīvotības.

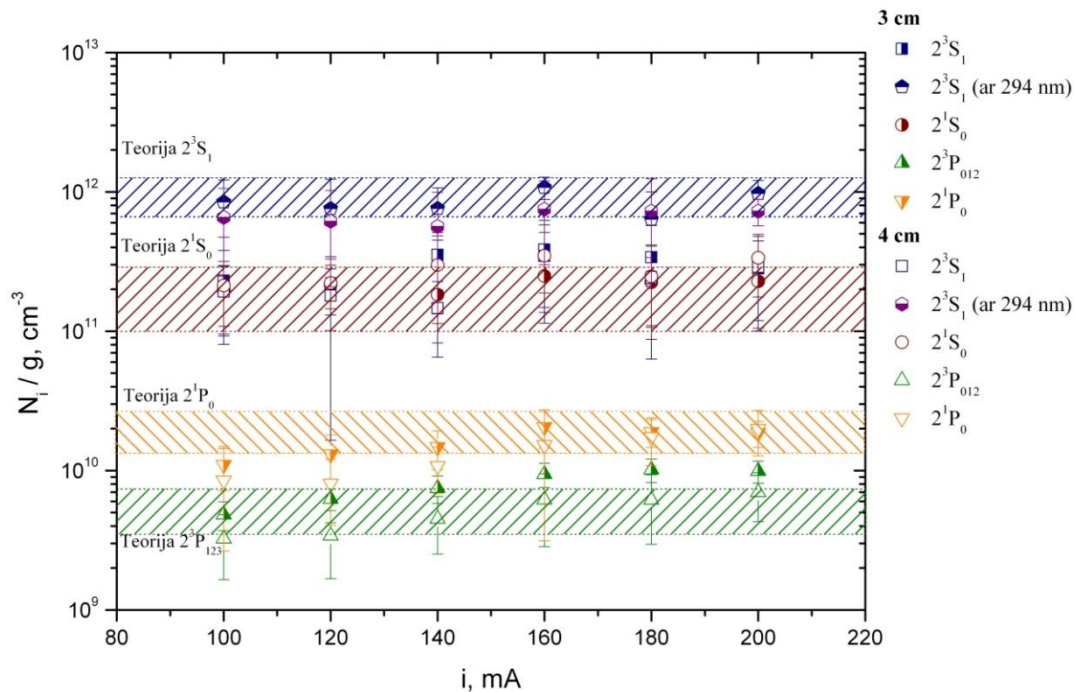
Līmenis	Apdz., cm^{-3}
2^3S_1	$(2,03-3,79) \cdot 10^{12}$
2^1S_0	$(1,00-2,88) \cdot 10^{11}$
2^3P_{012}	$(4,00-7,98) \cdot 10^{10}$
2^1P_0	$(3,14-6,61) \cdot 10^{10}$

Salīdzinot teorētiskos aprēķinus (4.13.attēls) ar eksperimentālajiem rezultātiem, redzams, ka, nosakot He 2^3S_1 līmeņa apdzīvotību, ir nepieciešams ņemt vērā līniju 294.5 nm, jo 3^3P_{210} un 4^3P_{210} līmeņu apdzīvotības var būt vērā ņemamas un tad sakarība $\frac{g_i}{g_k} \frac{N_k}{N_i} \ll 1$ (formulā (2.1)) vairs nav spēkā, kas noved pie tā, ka noteiktās līmeņa apdzīvotības ir pazeminātas. Tātad ir ļoti būtiski izmantot pēc iespējas vairāk līniju šādos mērījumos un veikt procesu analīzi.



4.13.attēls He 2^3S_1 līmeņa apdzīvotību aprēķinu rezultātu salīdzinājums ar eksperimentāli iegūtajām apdzīvotībām (3 cm lampa).

4.14.attēlā ir redzams eksperimentālo rezultātu un teorētisko aprēķinu salīdzinājums abām lampām. Kā redzams, mērījumu rezultāti ir ļoti tuvi teorētiskajam apdzīvotību novērtējumam.



4.14.attēls He 2^3S_1 , 2^1S_0 , 2^3P_{012} un 2^1P_0 līmeņu reducēto apdzīvotību aprēķinu rezultātu salīdzinājums ar eksperimentāli iegūtajām apdzīvotību vērtībām (3 cm un 4 cm lampas). Metode ar He ABL, izņemot punktus, kuros izmantota arī 294.5 nm līnija, tie ir rezultāti no mērījumiem ar spoguļi.

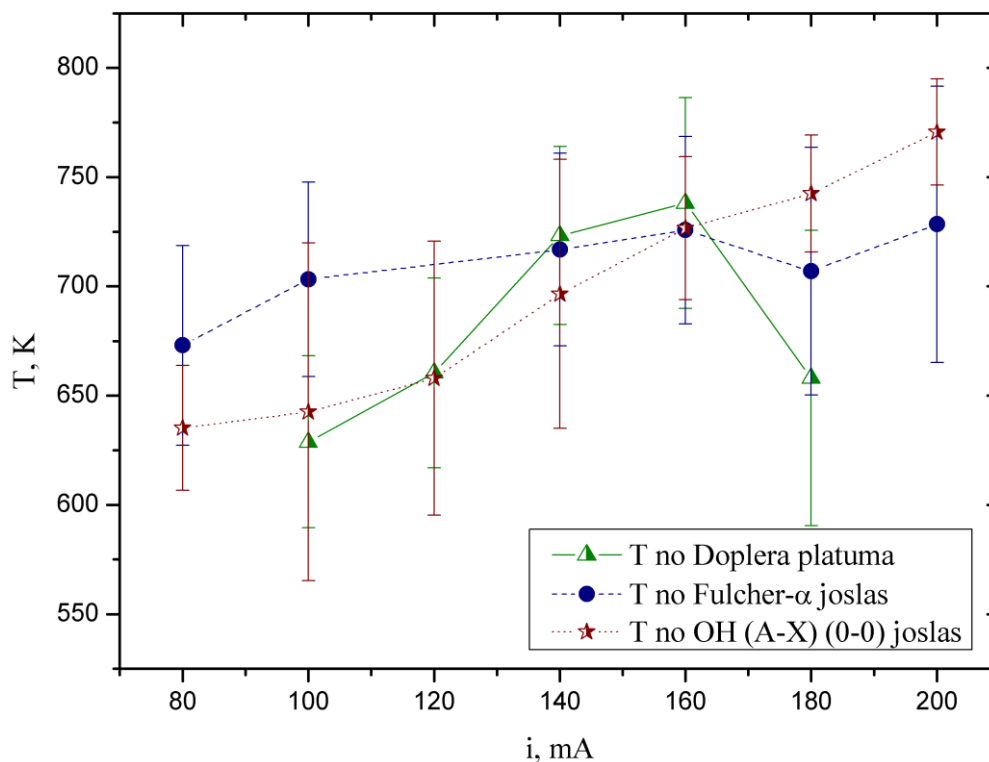
Abām lampām mērījumu rezultāti ir līdzīgi. Rezonanses līmeņu apakšlīmeņu apdzīvotības ir zemākas, salīdzinot ar metastabilajiem līmeņiem. 2^3P līmeņa apakšlīmeņu apdzīvotības ir viszemākās un tās mainās robežās no $3.2 \cdot 10^9$ līdz $6.98 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ (3 cm lampai tās ir nedaudz augstākas). Līmeņa 2^1P apakšlīmeņu apdzīvotības ir apmēram divas reizes augstākas. Pie tam, kā to var redzēt attēlā, rezonanses līmeņu apdzīvotības nedaudz pieaug, palielinot ierosmes ģenerators strāvu.

Metastabilā līmeņa 2^3S_1 apakšlīmeņu apdzīvotības ir apmēram 4 reizes (4 cm lampai nedaudz mazāk – 2.5-3 reizes) augstākas par 2^1S_0 līmeņa apdzīvotību.

4.3. Argona, argona-ūdeņraža un hēlija-ūdeņraža augstfrekvences plazmu temperatūra

He + H₂ ABL

He+H₂ augstfrekvences plazmai temperatūra tika noteikta pēc trim iepriekš aprakstītajām metodēm: (1) no He līnijas 667.8 nm Doplera platuma, (2) no H₂ Fulhera- α (2-2)Q līniju relatīvajām intensitātēm un (3) OH (A-X) (0-0) zara līniju intensitāšu sadalījuma. Šo metožu rezultātu salīdzinājums redzams 4.15. attēlā.



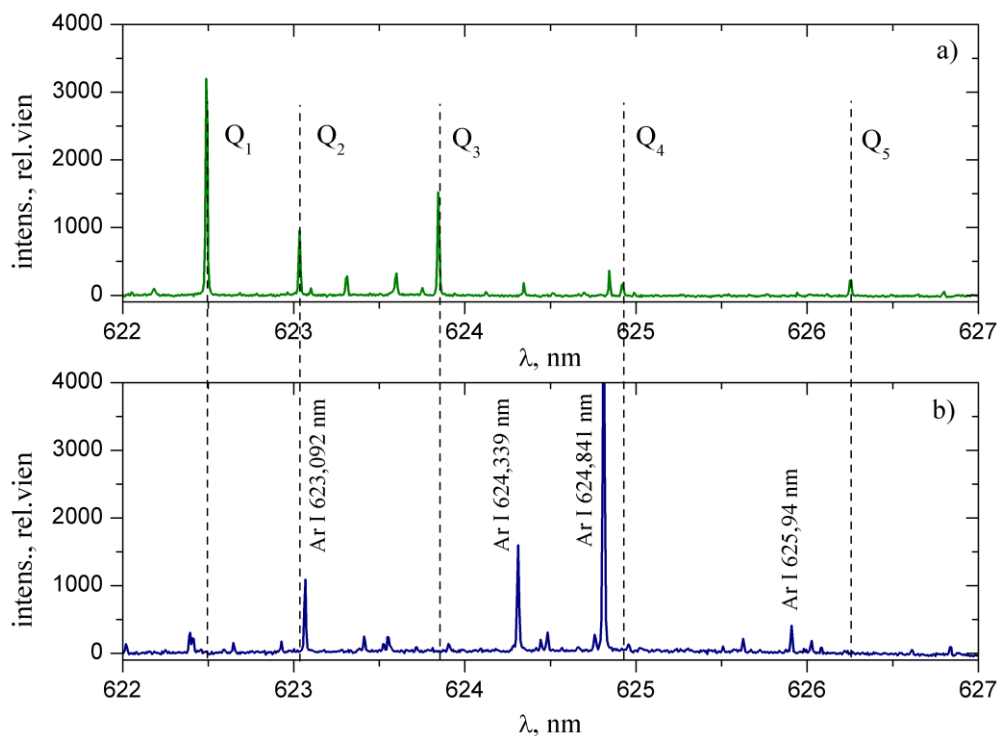
4.15.attēls. He+H₂ ABL temperatūras atkarība no ierosmes ģenerators strāvas. Temperatūra noteikta pēc trim metodēm: (1) no He līnijas 667,8 nm Doplera platuma, (2) no H₂ Fulhera- α (2-2)Q līniju relatīvajām intensitātēm un (3) OH (A-X) (0-0) zara līniju intensitāšu sadalījuma.

He+H₂ plazmas temperatūra mainās intervālā no 630 K līdz 770 K, mainot strāvas stiprumu intervālā no 80 mA līdz 200 mA. Rezultātu kļūdas, nosakot pēc visām trim metodēm, nepārsniedz 10%, izņemot divus punktus, pie 100 mA un 140 mA, kur OH metode deva 11% un 12% kļūdu. Arī temperatūru vidējo vērtību atšķirības starp metodēm nav lielākas par 10 %. Bet, kā to var redzēt no 4.15. attēla, pie mazākām ģenerators strāvas vērtībām atšķirības starp metodēm ir nosacīti lielākas.

Šo mērījumu rezultāti ļauj secināt, ka gan Fulhera- α (2-2)Q zara līnijas, gan arī OH (A-X) (0-0) zara līnijas var sekmīgi izmantot augstfrekvences bezelektrodu plazmas temperatūras noteikšanai.

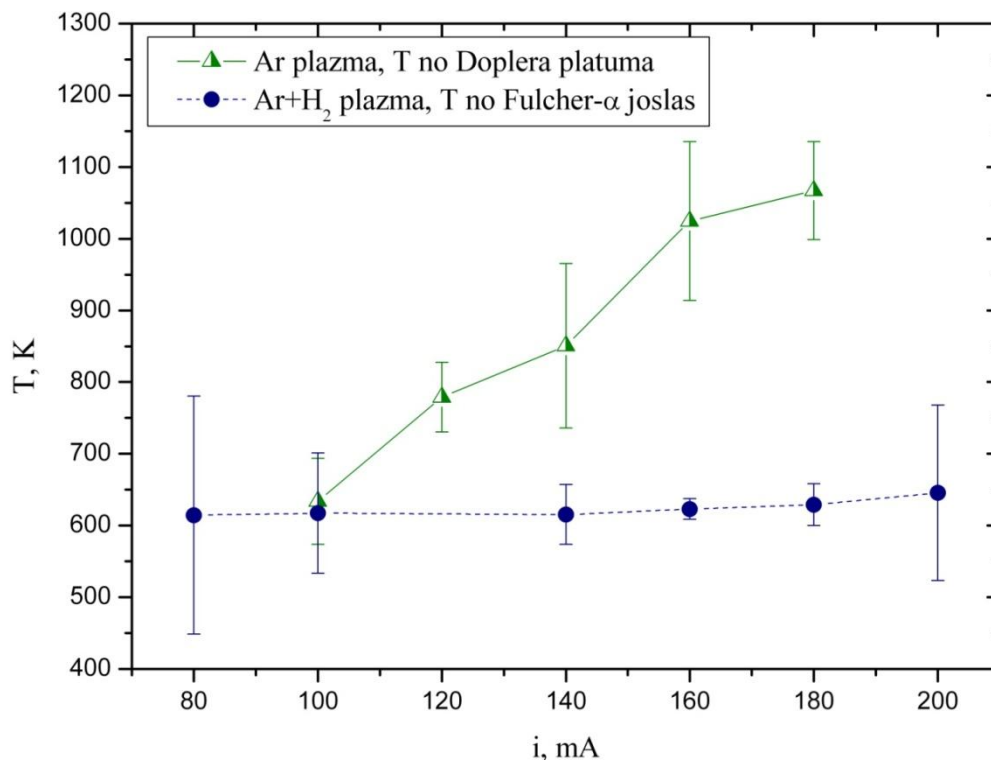
Ar + H₂ ABL

Šī lampa tika izmantota, lai novērtētu ūdeņraža piemaisījuma ietekmi uz argona plazmas temperatūru. Sākotnēji lampā bija argona un ūdeņraža maisījums (9:1) ar kopējo spiedienu 1 Torr. Pirmajā mērījumu sesijā tika noteikta rotācijas temperatūra, pēc tam lampa tika darbināta tik ilgi, kamēr no izlādes pazuda ūdeņradis (difundēja sieniņās). Šo faktu varēja pārbaudīt, reģistrējot vēlreiz spektru (Fulhera- α (2-2)Q līnijas vairs nevarēja redzēt), kā arī ar aci varēja novērot izlādes krāsas izmaiņas (4.16.attēls). Tad temperatūra tika noteikta, reģistrējot Ar līnijas kontūru, kā arī reģistrējot OH rotācijas spektru.



4.16.attēls. Ar+H₂ ABL reģistrētie spektri pie $i = 100$ mA, spektrālajā apgabalā 622 – 627 nm:
 (a) argona plazma ar ūdeņradi – redzamas H₂ Fulhera- α (2-2)Q līnijas
 (b) tīra argona plazma.

4.17.attēlā redzama noteiktās temperatūras atkarība no pieliktās strāvas. Grafikā ir attēlotas divas temperatūru atkarības: (1) argona plazmai ar ūdeņraža piemaisījumu un (2) tīrai argona plazmai pēc ūdeņraža difundēšanas sienīnās. Pirmajā gadījumā temperatūra noteikta no Fulhera- α rotācijas joslas, bet otrajā – no argona 772.4 nm līnijas Doplera kontūras.



4.17.attēls. Ar+H₂ ABL temperatūras atkarība ierosmes ģenerators strāvas. Temperatūra noteikta pēc divām metodēm: (1) argona plazma ar ūdeņraža piemaisījumu: no H₂ Fulhera- α (2-2)Q līniju relatīvajām intensitātēm; un (2) tīrai argona plazmai pēc ūdeņraža izvadīšanas no izlādes zonas: no Ar līnijas 772,4 nm Doplera platuma.

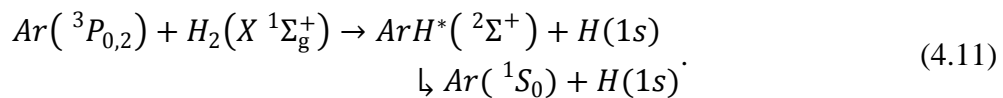
Tika novērots, ka tikmēr, kamēr argonam klāt bija ūdeņradis, temperatūra praktiski bija nemainīga, mainot ierosmes ģenerators strāvu, un vienāda ar 620 K. Savukārt pēc tam, kad ūdeņradis difundēja sienīnās, palielinot strāvu, plazmas temperatūra strauji palielinājās līdz 1050 K (pie 180 mA).

Temperatūras samazināšanās efektu, palielinot ūdeņraža procentuālo sastāvu argona plazmā, apraksta arī citi autori [9,110,139,140]. Netieši uz šo efektu norāda arī šī promocijas darba ietvaros veiktie argona metastabīlo apdzīvotību mērījumi mikroviļņu plazmā (skatīt iepriekšējo nodaļu par argona-ūdeņraža plazmu), kur argona metastabīlo un rezonanses līmeņu apdzīvotības strauji samazinās, plazmā palielinot ūdeņraža procentuālo sastāvu [P3]. Šādu sakarību novērojuši arī citi autori

[110]. Viens no procesiem, kurš ir saistīts ar temperatūras samazināšanos, ir metastabilo līmeņu dzēšana sadursmēs ar ūdeņraža molekulām [110,140].

Ierosmes pārnese sadursmēs starp argona metastabilajiem ($^3P_{0,2}^o$) un rezonanses ($^3P_1^o$ un $^1P_1^o$) atomiem un ūdeņraža molekulām ir pētīta jau labu laiku, sākot ar Laimana darbu [141] un turpinot līdz mūsdienām [40]. Šie pētījumi pamatā ir saistīti ar argona ierosināto līmeņu dzēšanu un papildus notiekošo ūdeņraža Laimana un Vernera joslu ($B^1\Sigma_u^+, C^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$) ierosmi [40].

Metastabilo līmeņu dzēšanu var aprakstīt ar sekojošu reakciju [142]:

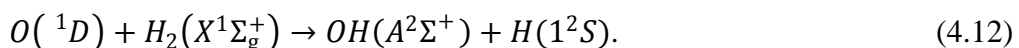


Pie tam H_2 molekula pāriet no pamatlīmeņa $X^1\Sigma_g$ uz disociatīvu stāvokli $b^3\Sigma_u$. Attēlā 4.18. var redzēt potenciālo enerģiju shēmu argona metastabilajam līmenim un ūdeņraža molekulai [142].

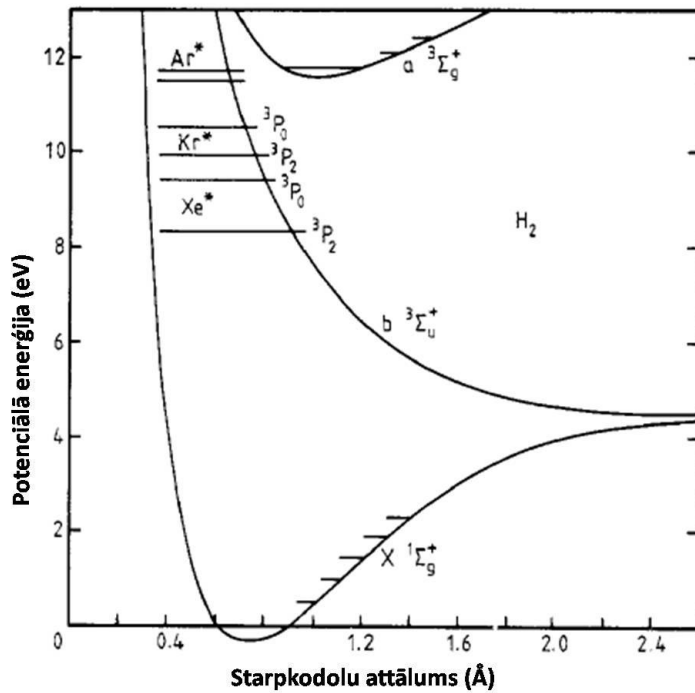
Argona (3P_0) līmeņa gadījumā var notikt ierosmes pārnese arī uz līmeni $a^3\Sigma_g$ un turpat tuvumā esošo $c^3\Pi_u$, taču šīs reakcijas ir endo-enerģētiskas (enerģija iztrūkst). Enerģijas starpība ir aptuveni 0.060 eV [142].

Avtaeva un viņas kolēģi [143], pētot Ar- CH_4 plazmu, novēroja, ka tīrā Ar plazmā temperatūra ir augstāka nekā maisījumā ar CH_4 , ko skaidroja ar faktu, ka argona plazmā elektronu pilnā enerģija tiek izmantota uzsilšanas procesā, ierosmei un jonizācijai, bet maisījumos enerģija vairāk aiziet uz ķīmiskām reakcijām.

Kaut arī Fulhera- α joslas nevarēja vairs novērot plazmā (3.19.attēls), tomēr ūdeņraža atomārās līnijas bija redzamas, kas liecina, ka plazmā joprojām ir klāt ļoti niecīgs daudzums ūdeņraža. Tas vedināja domāt, ka spektrā varētu novērot arī OH joslas, kuras arī var izmantot plazmas temperatūras noteikšanai. Šie OH radikāļi veidojas no ūdeņraža, kurš bija iepildīts lampā, un no O_2 , kas izlādes laikā nāk tieši no sienīnām [P4]. Šo reakciju var attēlot šādi [144]:

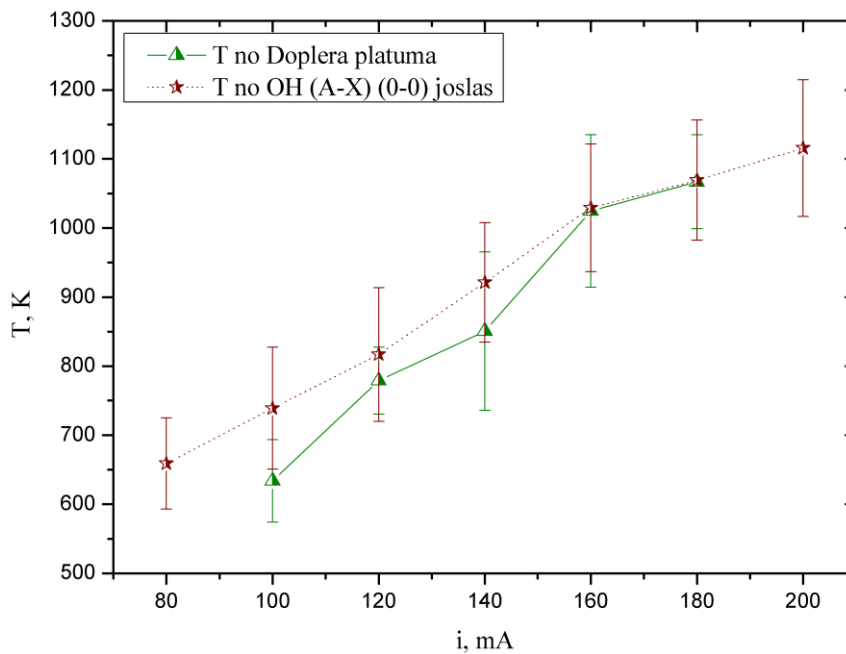


Pie tam OH ir vieglāk ierosināt elektromagnētiskajā laukā (salīdzinot ar H_2), jo tam ir elektriskais lādiņš (OH^- ir radikālis, nevis neitrāla molekula kā H_2) [P4].



4.18.attēls. Ar, Kr un Xe metastabilo līmeņu un H₂ molekulas potenciālās enerģijas līknes [142].

4.19.attēlā redzama Ar+H₂ ABL temperatūras atkarība no pieliktās strāvas. Kā redzams, abas metodes (pēc Doplera platuma un pēc OH joslas) dod ļoti tuvus rezultātus. Tas labi parāda, ka OH (A-X) (0-0) joslu var veiksmīgi izmantot plazmas temperatūras noteikšanai.



4.19.attēls. Ar+H₂ ABL temperatūras atkarība no ierosmes ģenerators strāvas. Mērījumi veikti pēc ūdeņraža aizvadīšanas no izlādes zonas. Temperatūra noteikta pēc divām metodēm: (1) no Ar līnijas 772.4 nm Doplera platuma un (2) no OH (A-X) (0-0) zara līniju relatīvajām intensitātēm.

5. Kopsavilkums

1. Šī darba ietvaros pirmo reizi argona un hēlija ierosināto līmeņu apdzīvotību mērījumos tika izmantotas augstfrekvences bezelektrodu lampas (ABL), pie tam pirmo reizi tika noteiktas arī metastabilo un rezonanses līmeņu apdzīvotības hēlija ABL.
2. Mērījumu rezultāti parādīja, ka, izmantojot absorbcijas metodē ABL, var panākt augstāku jūtību un precizitāti.
3. Veicot līniju struktūras analīzi, tika novērtēts, ka līnijas struktūras neņemšana vērā var ieviest lielu neprecizitāti (līdz pat 34% darbā aplūkotojos eksperimentālajos apstākļos), nosakot līmeņu apdzīvotības, turklāt nepieciešams veikt arī procesu analīzi un izmantot pēc iespējas vairāk spektrālās līnijas.
4. Promocijas darba ietvaros pirmo reizi ABL plazmas temperatūra tika noteikta, izmantojot ūdeņraža un hidroksilradikāļa rotācijas joslu intensitāšu sadalījumus. Metožu rezultāti labi sakrīt ar jau labi pārbaudītu un plaši izmantotu metodi, kurā temperatūru nosaka no spektrālās līnijas Doplera platuma.
5. Mērījumu rezultāti parāda, ka OH joslas var veiksmīgi izmantot ABL plazmas temperatūras noteikšanai pie ļoti nelieliem ūdeņraža daudzumiem plazmā, arī tad, ja ūdeņraža molekulārās joslas nevar novērot.
6. Analizējot procesus un mērījumu rezultātus argona-ūdeņraža mikroviļņu un ABL plazmās, var secināt, ka ūdeņraža molekulas spēcīgi dzēs argona metastabilos un rezonanses līmeņus un ļoti efektīvi dzesē plazmu.

6. Promocijas darba publikāciju saraksts¹

[P1] A.Ganeev, Z. Gavare, V.I. Khutorshikov, S.V. Khutorshikov, G. Revalde, A. Skudra, G.M. Smirnova, N.R. Stankov, *High-frequency electrodeless discharge lamps for atomic absorption*, **Spectrochimica Acta B**, Vol. 58, Issue 5, p. 879-889 (2003)

[P2] G. Revalde, N. Denisova, Z. Gavare, A. Skudra *Diagnostics of capillary mercury-argon high-frequency electrodeless discharge using line shapes*, **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer (JQSRT)**, N. 94 (2005), p. 311 – 324.

[P3] Z. Gavare, D. Gott, A.V. Pipa, J. Ropcke, A. Skudra, *Determination of the number densities of argon metastables in argon-hydrogen plasma by absorption and self-absorption methods*, **Plasma Sources Science and Technology (PSST)** 15 (2006) p. 391 – 395

[P4] A. Skudra, G. Revalde, Z. Gavare, N. Zorina, *Study of Inductive coupled hydrogen and argon plasma interaction with SiO₂ glass*, **Plasma Processes and Polymers: Special Issue of PSE 2008**, vol. 6 (2009), S183-S186

[P5] Z. Gavare, G. Revalde, A. Skudra, *Plasma temperature determination of hydrogen containing high-frequency electrodeless lamps by intensity distribution measurements of hydrogen molecular band*, **International Journal of Spectroscopy: Special Issue on Spectral Line Shapes in Plasmas and Gases**, vol. 2010 (2010), Article ID: 804506, 8 pages (doi:10.1155/2010/804506)

Piekrītu, ka publikācijās ziņoto pētījumu rezultāti tiek izmantoti šajā darbā.

/G. Rēvalde/

/A. Skudra/

¹ Publikāciju [P1] un [P2] korespondējošais autors ir G. Rēvalde

Publikācijas [P4] korespondējošais autors ir A. Skudra

Publikāciju [P3] un [P5] korespondējošais autors ir promocijas darba autore Z. Gavare

7. Starptautisko konferenču rakstu saraksts

[K1] Z. Gavare, D. Gött, A.V. Pipa, J. Röpcke, A. Skudra, *Determination of the number densities of argon metastables by absorption methods*, **Proceedings of XXVII International Conference on Phenomena in Ionized Gases**, July 17 – 22 (2005) The Netherlands, Eindhoven, N. 08 – 172

[K2] M. Berzins, N. Denisova, Z. Gavare, R. Veilande, N. Zorina, *Determination of gas temperature of hydrogen containing high-frequency electrodeless lamps using (2-2)Q Fulcher- α bands of H₂ molecule*, **Proceedings of International Symposium on the Science & Technology of Light Sources (LS:11)**, Shanghai, China, May 20 – 24 (2007), 149 – 150.

[K3] M. Berzins, Z. Gavare, G. Revalde, J. Silinsh, *Determination of gas temperature of hydrogen containing high-frequency electrodeless lamps*, **Proceedings of XXVIII International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG 2007)**, Prague, Czech Republic, July 15 – 20 (2007) 1576 - 1578.

8. Starptautisko konferenču tēžu saraksts

[T1] M. Berzins, Z. Gavare, G. Revalde, J. Silinsh, *Determination of gas temperature of hydrogen containing high-frequency electrodeless lamps*, **Abstracts of XXVIII International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG 2007)**, Prague, Czech Republic, July 15 – 20 (2007) 193.

[T2] Z. Gavare, A. Skudra, J. Silinsh, M. Granats, *Determination of helium number densities in electrodeless low-temperature high-frequency plasma*, **Abstracts of 19th European Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionised Gases (ESCAMPIG -2008)**, Granada, Spain, 15 – 19 July (2008), 1-81

[T3] Z. Gavare, *Determination of helium number densities in high-frequency electrodeless plasma*, **Abstracts of 1st International Conference on Frontiers in Diagnostic Technologies**, 25 – 27 November, 2009, Frascati, Italy, abstract ID:72

9. Literatūras saraksts

- [1] M. Konuma „*Film Deposition by Plasma Techniques*”, Springer, New York, 1992
- [2] A. Bogaerts et al., *Gas discharge plasmas and their applications*, Spectrochimica Acta B **57** (2002) 609-658
- [3] J. Reece Roth „*Industrial Plasma Engineering*”, IOP Publishing, Philadelphia, 1995
- [4] J. R. Roth et al., *A remote exposure reactor (RER) for plasma processing and sterilization by plasma active species at one atmosphere*, IEEE Trans. Plasma Sci. **28** (2000) 56-63
- [5] Y. Sawada, S. Ogawa, M. Kogoma, *Synthesis of Plasma-Polymerized Tetraethoxysilane and Hexamethyldisiloxane Films Prepared by Atmospheric Pressure Glow Discharge*, J. Phys. D: Appl. Phys. **28** (1995) 1661-1669
- [6] B. Eliasson, M. Hirth, U. Kogelschatz, *Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges*, J. Phys. D: Appl. Phys. **20** (1987) 1421-1437
- [7] G. J. M. Hagelaar et al., *Modeling of the microdischarges in plasma addressed liquid crystal displays*, J. Appl. Phys. **88** (2000) 2252
- [8] T. Hammer, *Application of Plasma Technology in Environmental Techniques*, Contrib. Plasma. Phys. **39** (1999) 5, 441-462
- [9] Hirotsugu Yasuda “*Luminous Chemical Vapor Deposition and Interface Engineering (Surfactant Science)*”, CRC 2004
- [10] S. J. H. Petra et al., *Nanolithography with metastable helium atoms in a high-power standing-wave light field*, Appl. Phys. B **78** (2004) 133-136
- [11] S. J. Rehse, *Nanolithography With Metastable Neon Atoms: Enhanced Rate of Contamination Resist Formation for Nanostructure Fabrication*, Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 1427 – 1429
- [12] S. B. Hill et al., *Patterning of Hydrogen-Passivated Si(100) Using Ar(³P_{0,2}) Metastable Atoms*, Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 2239-2241
- [13] K.S. Johnson et al., *Using neutral metastable argon atoms and contamination lithography to form nanostructures*, Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 2773-2775
- [14] X. Ju et al., *Microlithography Using Metastable Helium Atoms: Patterning of Gold Film Coated with Dodecanethiol Self-Assembled Monolayers on Mica*, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 **42** (7B) (2003) 4767-4769
- [15] W. Lu et al., *Sharp edged silicon structures generated using atom lithography with metastable helium atoms*, J. Vac. Sci. Technol. B **16** (6) (1998) 3846-3849
- [16] S. Nowak, T. Pfau, J. Mlynek, *Nanolithography with metastable helium*, Appl. Phys. B **63** (2) (1996) 203-205

-
- [17] L. Pasquali, S. Nannarone, *Metastable He deexcitation at semiconductor interfaces*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **230** (2005) 340-350
- [18] E. Augustyniak, S. Filimonov and J. Borysow, *Spatial distributions of absolute densities of argon metastable state $3p^54s$ in a Gaseous Electronics Conference Reference Cell*, J. Appl. Phys. **86** (1999) 4767–71
- [19] W. Bell, A.L. Bloom, *Electrodeless discharge method and apparatus*, US Patent 2975330, 1961.
- [20] S. A. Kazantsev, V.I. Khutorschikov, G.H. Guthohrlein, L. Windholz „*Practical Spectroscopy of High-Frequency Discharges*”, Plenum Press, New York, 1998
- [21] A. Skudra, V. Khutorschikov, *Electrodeless metal vapor lamps*, in: E. Kraulina (Ed.), *High-Frequency Electrodeless Light Sources*, University of Latvia, Riga, 1992, pp. 4–28.
- [22] Y. S. Chidson, *A semi-conductor generator for excitation of a spectral lamp*, in: V. S. Edelman (Ed.), *Instruments and Experimental Technique*, Academy of Sciences of the USSR, Moscow, 1973, pp. 129–130.
- [23] B. I. Smirnov, V.L. Kontorovich, *A generator for excitation of the discharge*, Geophys. Equip. **59** (1973) 31–39.
- [24] A. Skudra et al., *Light source inner surface changes depending on treatment*, Phys. Stat. Sol. (c) **5** (2008) 915-917
- [25] G. Revalde, A. Skudra, *Optimisation of mercury vapour pressure for the high-frequency electrodeless light sources*, J. Phys. D: Appl. Phys. **31** (1998) 3343–3348.
- [26] *Газоразрядные источники света для спектральных измерений*, К.П. Курейчик, А.И. Безлепкин, А.С. Хомяк, В.В. Александров, 1987 Минск
- [27] Y. P. Raizer, *Physics of the Gas Discharge*, Nauka, Moscow, 1987.
- [28] G. Revalde et al., *High-frequency electrodeless light sources for application*, Smart Optical Inorganic Structures and Devices **4318** (2000)
- [29] S. R. Goode, D. C. Otto, *A Critical Evaluation of Fabrication Details and Operating Conditions Influencing Microwave-excited Electrodeless Discharge Lamps*, Applied Spectroscopy **32** (1978) 63 – 69.
- [30] L. Holland, *The cleaning of glass in a glow discharge*, Brit. J. App. Phys. **9** (1958) 410- 415
- [31] R. F. Browner, D. I. Winefordner, *Optimization of thermostated electrodeless discharge lamps for analytical atomic spectrometry*, Spectrochimica Acta B **28** (1973) 263 – 288
- [32] R. Ladenburg and F. Reiche, *Über selektive Absorption*, Annalen der Physik. **42** (1913) 181-209
- [33] J. Harrison, *Self-Absorption in an Electrodeless Discharge in Hydrogen and Helium*, Pro. Phys. Soc. **73** (1959) 841-848
-

-
- [34] T. Goto, M. Mori, S. Hattori, *Modified absorption method to determine level population densities in a cataphoresis type of He-metal laser discharge*, Appl. Phys. Lett. **29** (1976) 358-360
- [35] N. Beverini et al., *$4s^3P_2$ metastable level density and temperature measurement in a low-density argon plasma*, Plasma Sources Sci. Technol. **6** (1997) 185–188,
- [36] J. Jonkers, M. Bakker and J. van der Mullen, *Absorption measurements on a low-pressure, inductively coupled, argon - mercury discharge for lighting purposes: 1. The gas temperature and argon metastable states density*, J. Phys. D: Appl. Phys. **30** (1997) 1928–33
- [37] D M Kane and M H Dunn, *Laser absorption measurements of atomic metastable densities*, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **16** (1983) 2709-2719.
- [38] M. W. Millard, P. P Yaney, B. N. Ganguly and C. A. DeJoseph Jr, *Diode laser absorption measurements of metastable helium in glow discharges*, Plasma Sources Sci. Technol. **7** (1998) 389–394
- [39] A. Bogaerts et al., *Three-dimensional density profiles of argon metastable atoms in a direct current glow discharge: experimental study and comparison with calculations*, Spectrochimica Acta B **52** (1997) 219–229
- [40] B. P. Lavrov et al., *UV continuum emission and diagnostics of hydrogen-containing nonequilibrium plasmas*, Phys. Rev. E **59** (1999) 3526–3543
- [41] K. E. Greenberg and G. A. Hebner, *Electron and metastable densities in parallel-plate radio-frequency discharges*, J. Appl. Phys. **73** (1993) 8126–8133
- [42] L. P. Hart, B W. Smith and N. Omenetto, *Evaluation of argon metastable number densities in the inductively coupled plasma by continuum source absorption spectrometry*, Spectrochimica Acta B **41** (1996) 1367–80
- [43] R. M. Langdon, K. G. Nichols, G. C. Thomas, *The density of He (2^3S) atoms in high-pressure pulsed helium-neon laser discharge*, J. Phys. A: Gen. Phys. **2** (1969) 611-619
- [44] P. G. Browne and M. H. Dunn, *Metastable densities and excitation processes in the He-Cd laser discharge*, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys **6** (1973) 1103-1117
- [45] A. I. McIntosh and J. R. Grace, *Helium 2^3S Densities and Excitation Mechanisms in a Hollow Cathode He-Cd+ Laser*, Aust. J. Phys. **32** (1979) 561-573
- [46] Y. Ichikawa and S. Teii, *Metastable atom density measurements in He and Ne positive column plasmas by an improved self-absorption method*, J. Phys. D: Appl. Phys. **13** (1980) 1243-1251
- [47] D. Andruczyk et al., *Comparison of hollow cathode and Penning discharges for metastable He production*, Plasma Sources Sci. Technol. **11** (2002) 426–430
- [48] Ying Li, Zhuo Chen, Yi-Kang Pu, *Density Measurement of Helium Metastable States by Absorption Spectroscopy in an Inductively Coupled Plasma*, Plasma Process. Polym. **2** (2005) 581–585
-

-
- [49] M. Gaillard et al., *Titanium density analysed by optical absorption and emission spectroscopy in a dc magnetron discharge*, J. Phys. D: Appl. Phys. **40** (2007) 809–817
- [50] T. Kitajima et al., *Influence of driving frequency on oxygen atom density in O₂ radio frequency capacitively coupled plasma*, J. Phys. D: Appl. Phys. **37** (2004) 2670–2676
- [51] J. B. Boffard et al., *Measurement of metastable and resonance level densities in rare-gas plasmas by optical emission spectroscopy*, Plasma Sources Sci. Technol. **18** (2009) 035017 (11pp)
- [52] L. Latrasse et al., *Characterization of high density matrix microwave argon plasmas by laser absorption and electric probe diagnostics*, J. Phys. D: Appl. Phys. **40** (2007) 5177–5186
- [53] „*Spectroscopy of Gas Discharge Plasmas*”, edited by S.E. Frisch (Nauka, Leningrad, 1970) (in Russian)
- [54] S. E. Frisch „*Optical Atomic Spectra*”, State Publishing House for Literature in Physics and Mathematics, Leningrad, 1963 (in Russian)
- [55] I. Dāboliņa, V. Rēvalds „*Spektrālie mērījumi. Ierosinātu atomu un elektronu koncentrācijas mērījumi gāzes izlādes plazmā*”, P. Stučkas Latvijas Valsts universitāte, Rīga, 1979
- [56] V. N. Ochkin „*Spectroscopy of Low Temperature Plasma*” Wiley-VCH, Weinheim (2009)
- [57] A. G. C. Mitchell and M. W. Zemansky „*Resonance Radiation and Excited Atoms*”, Cambridge: University Press, 1961
- [58] M. W. Zemansky, *Absorption and collision broadening of the mercury resonance line*, Phys. Rev. **36** (1930) pp. 219 – 238.
- [59] P. H. Garrett, *Mean Lives of Mercury Lines $\lambda 2537$ and $\lambda 1849$* , Phys. Rev. **40** (1932) 779 – 789.
- [60] „*Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*”, Edited by Steve J. Hill, 2006 (Blackwell Publishing Ltd, UK)
- [61] A. Skudra and G. Revalde, *Mathematical modelling of the spectral line profiles in the high-frequency discharge*, J. Quant. Spectroscop. Radiat. Transfer **61** (1999) 717 – 728
- [62] Schulz-von der Gathen and H. F. Döbele, *Critical comparison of emission spectroscopic determination of dissociation in hydrogen RF discharges*, Plasma Chemistry and Plasma Processing **16** (1996) 461 – 486
- [63] S. A. Astashkevich et al., *Radiative characteristics of $3p \Sigma, \Pi; 3d \Pi, \Delta$ states of H₂ and determination of gas temperature of low pressure hydrogen containing plasmas*, J. Quant. Spectroscop. Radiat. Transfer **56** (1996) 725 – 751
- [64] T. Gans, V. Schulz-von der Gathen and H. F. Döbele, *Time dependence of rotational state populations of excited hydrogen molecules in an RF excited plasma reactor*, Plasma Sources Sci. Technol. **10** (2001) 17 – 23
-

-
- [65] M. Abdel-Rahman, T. Gans, V. Schulz-von der Gathen, H. F. and Döbele, *Space and time resolved rotational state populations and gas temperatures in an inductively coupled hydrogen RF discharge*, Plasma Sources Sci. Technol. **14** (2005) 51 – 60
- [66] L. Tomasini et al., *Spectroscopic temperature measurements in a H₂ microwave discharge*, J. Phys. D: Appl. Phys. **29** (1996) 1006 – 1013
- [67] A.V. Pipa, „*On Determination of the Degree of Dissociation of Hydrogen in Non-Equilibrium Plasmas by Means of Emission Spectroscopy*” (Ph.D. Thesis), University of Greifswald, Germany, (2004) ISBN 3-8325-0645-4.
- [68] R. K. Garg et al., *Gas temperature measurements in a microwave plasma by optical emission spectroscopy under single-wall carbon nanotube growth conditions*, J. Phys. D: Appl. Phys. **4** (2008) 095206
- [69] G. Lj. Majstorović, *Spectroscopic study of hydrogen rotational, vibrational and translational temperatures in a hollow cathode glow discharge*, J. Phys.: Conference Series **133** (2008) 012022
- [70] G. Lj. Majstorović, N. M. Šišović, and N. Konjević, *Rotational and vibrational temperatures of molecular hydrogen in a hollow cathode glow discharge*, Plasma Sources Sci. Technol. **16** (2007) 750 - 756
- [71] S. Iordanova, *Spectroscopic temperature measurements in hydrogen inductively-driven plasmas at low pressures*, J. Phys.: Conference Series **113** (2008) 102005
- [72] Yu. A. Lebedev and M. V. Mokeev, *Gas Temperature in the Plasma of a Low-Pressure Electrode Microwave Discharge in Hydrogen*, Plasma Physics Reports: Low-Temperature Plasma **29** (2003) 226 – 230
- [73] C.O. Laux et al., *Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas*, Plasma Sources Sci. Technol. **12** (2003) 125-138
- [74] P. K. Chowdhury, H. P. Upadhyaya, P. D. Naik, *ArF laser photodissociation dynamics of furfuryl alcohol: LIF observation of OH state distribution*, Chem. Phys Lett. **344** (2001) 292-298
- [75] P. K. Chowdhury et al., *Direct observation of OH photofragment from triplet hydroxyacetone*, Chem. Phys. Lett. **356** (2002) 476-482
- [76] P. Mezei, T. Cserfalvi and L. Csillag, *The spatial distribution of the temperatures and the emitted spectrum in the electrolyte cathode atmospheric glow discharge*, J. Phys. D: Appl. Phys. **38** (2005) 2804-2811
- [77] J. Happold, P. Lindner, B. Roth, *Spatially resolved temperature measurements in an atmospheric plasma torch using the $A^2\Sigma^+, v' = 0 \rightarrow X^2\Pi, v'' = 0$ OH band*, J. Phys. D: Appl. Phys. **39** (2006) 3615-3620
- [78] R. P. Cardoso et al., *Influence of impurities on the temperature of an atmospheric helium plasma in microwave resonant cavity*, J. Phys.D: Appl. Phys. **40** (2007) 1394-1400
- [79] J. Y. Park et al., *Study on optical emission analysis of AC air–water discharges under He, Ar and N₂ environments*, J. Phys. D: Appl. Phys. **39** (2006) 3805-3813
-

-
- [80] U. Engel et al., *Spatially resolved measurements and plasma tomography with respect to the rotational temperatures for a microwave plasma torch*, J. Anal. At. Spectrom **13** (1998) 955-961
- [81] Ch. de Izarra, *UV OH spectrum used as a molecular pyrometer*, J. Phys. D: Appl. Phys. **33** (2000) 1697-1704
- [82] H. Rabat and Ch. De Izarra, *Check of OH rotational temperature using an interferometric method*, J. Phys. D: Appl. Phys. **37** (2004) 2371-2375
- [83] Se Youn Moon, W. Choe, *A comparative study of rotational temperatures using diatomic OH, O₂ and N₂⁺ molecular spectra emitted from atmospheric plasmas*, Spectrochimica Acta B **58** (2003) 249 - 257
- [84] V. L. Fish et al., *Observations of the 6 cm Lines of OH in Evolved (OH/IR) Stars*, Astrophys. J. **653** (2006) L45-L48
- [85] G. Revalde et al., *Investigation of Hg resonance 184.9 nm line profile in a low-pressure mercury-argon discharge*, J. Quant. Spectroscop. Radiat. Transfer **107** (2007) 164 – 172
- [86] J. W. Novak Jr., R.F. Browner, *Pulsed radio-frequency electrodeless discharge lamps for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry*, Anal. Chem. **50** (1978) 1453–1457
- [87] G. Herzberg „*Molecular Spectra and Molecular Structure. Vol 1*”, New York: Van Nostrand-Reinhold, 1963
- [88] I Kovacs „*Rotational structure in the spectra of diatomic molecule*”, London: American Elsevier Pub.Co, 1969.
- [89] F. Hund, *Zur Deutung einiger Erscheinungen in den Molekelspektren*, Zeitschrift für Physik **36** (1926) 657-674
- [90] G. H. Dieke and R. W. Blue, *The Fulcher Bands of HD and D₂*, Phys. Rev. **47** (1935) 261–272
- [91] Zhou Qing et al., *Diagnostics of the magnetized low-pressure hydrogen plasma jet: Molecular regime*, J. Appl. Phys. **80** (3) (1996) 1312 – 1324
- [92] Sh. Kado et al., *On the anomalous characteristics in the P and R branches in a hydrogen fulcher band*, J. Plasma Fus. Res. **7** (2006) 54–58
- [93] B. Xiao et al., *Rovibrational distribution determination of H₂ in low temperature plasmas by Fulcher- α band spectroscopy*, Plasma Phys. Control. Fusion **46** (2004) 653–668
- [94] E. Surrey and B. Crowley, *Spectroscopic measurement of gas temperature in the neutralizer of the JET neutral beam injection system*, Plasma Phys. Control. Fusion **45** (2003) 1209–1226
- [95] M. Osiac, B.P. Lavrov, J. Roepcke, *Intensity distributions in R and P branches of (0–0) band of the A¹ Π \rightarrow X¹ Σ^+ electronic transition of the BH molecule and determination of gas temperature in non-equilibrium plasmas*, J. Quant. Spectroscop. Radiat. Transfer **74** (2002) 471–491
-

-
- [96] H. M. Crosswhite (ed.), “*The Hydrogen Molecule Wavelength Tables of Gerhard Heinrich Dieke*”, Wiley-Interscience, New York, 1972
- [97] S. A. Alexander and R. L. Coldwell, *Spectroscopic Constants of H₂ Using Monte Carlo Methods*, Int. J. Quant. Chem. 100 (2004) 851 – 857
- [98] I. Dabrowski, *The Lyman and Werner bands of H₂*, Can. J. Phys. Vol. **62** (1984) 1639 – 1664.
- [99] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, *The ultraviolet bands of OH Fundamental data*, J. Quant. Spectroscop. Radiat. Transfer **2** (1962) 97-199
- [100] R.S. Houk, Yan Zhai, *Comparison of mass spectrometric and optical measurements of temperature and electron density in the inductively coupled plasma during mass spectrometric sampling*, Spectrochimica Acta B **56** (2001) 1055 – 1067
- [101] C. Engelhard et al., *Plasma diagnostic on a low-flow plasma for inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, Spectrochimica Acta B **63** (2008) 619–629
- [102] M. Nub, K. H. Gericke and F. J. Comes, *Energy partitioning in the reaction ¹⁶O(¹D) + H₂ ¹⁸O → ¹⁶OH + ¹⁸OH -VI. The UV spectrum of ¹⁶OH and ¹⁸OH*. J. Quant. Spectroscop. Radiat. Transfer **27** (1982) 191 – 201.
- [103] W.L. Wiese et al., *Unified set of atomic probabilities for neutral argon*, Phys. Rev. A **39** (1989) 2461 – 2471.
- [104] Yu. Ralchenko, A. E. Kramida, J. Reader, and [NIST ASD Team](#) (2008). *NIST Atomic Spectra Database* (version 3.1.4), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd3> [2008, January 29]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD
- [105] D K Otorbaev et al., *Atomic hydrogen and argon ground state density determination in a recombining plasma using visible light absorption spectroscopy*, J. Phys. D: Appl. Phys. **28** (1995) 1362–1368
- [106] M. W. Blades, G. M. Hieftje, *On the significance of radiation trapping in the inductively coupled plasma*, Spectrochimica Acta B **37** (1982) 191-197
- [107] M. W. Kiehlbauch, D. B. Graves, *Modeling argon inductively coupled plasmas: The electron energy distribution function and metastable kinetics*, J. Appl. Phys. **91** (2002) 3539
- [108] G.A. Hebner, P.A. Miller, *Behavior of excited argon atoms in inductively driven plasmas*, J. Appl. Phys. **87** (2000) 8304
- [109] R. C. Michaelson, A. L. Smith, *Time resolved studies of rare-gas molecular emission in the vacuum ultraviolet: Helium and argon*, Chem. Phys. Lett. **6** (1970) 1-4
- [110] A. Bogaerts, *Hydrogen addition to an argon glow discharge: a numerical simulation*, J. Anal. At. Spectrom. **17** (2002) 768–779
- [111] J. Ropcke, A. Ohl, *Temperature Distributions Across the Plasma Layer of Planar Low Pressure Microwave Plasmas - A Comparative Investigation by Optical Emission Spectroscopy*, Contrib. Plasma Phys **34** (1994) 575 - 586
-

-
- [112] A. Ohl, *Plasmaphysical and plasmachemical aspects of diamond deposition in low pressure plasmas*, Pure and Appl. Chem. **66** (1994) 1397-1404
- [113] J. Ropcke, A. Ohl, *Optical Emission Diagnostic of a Low Pressure Planar Microwave Discharge for Plasmachemical Deposition*, Contrib. Plasma Phys. **31** (1991) 669-679
- [114] B. Pokrzywka, *Electron Induced Collisional Population Decay Rates for Levels of $3p54s$ and $3p54p$ Manifolds of ArI in Plasma*, Physica Scripta **66** (2002) 437-443
- [115] J. Vlček, *A collisional-radiative model applicable to argon discharges over a wide range of conditions. I. Formulation and basic data*, J. Phys. D: Appl. Phys. **22** (1989) 623-631
- [116] A. Bogaerts, R. Gijbels, J. Vlček, *Collisional-radiative model for an argon glow discharge*, J. Appl. Phys. **84** (1998) 121
- [117] A. Bultel et al., *Influence of Ar_2^+ in an argon collisional-radiative model*, Phys Rev. E **65** (2002) 046406
- [118] L. Sansonnens et al., *The role of metastable atoms in argon-diluted silane radiofrequency plasmas*, J. Phys. D: Appl. Phys. **27** (1994) 1406-1411
- [119] C. M. Ferreira, J. Loureiro, and A. Ricard, *Populations in the metastable and the resonance levels of argon and stepwise ionization effects in a low-pressure argon positive column*, J. Appl. Phys. **57** (1985) 82
- [120] T. Holstein, *Imprisonment of Resonance Radiation in Gases. II*, Phys. Rev. **83** (1951) 1159 - 1168
- [121] K. Kano et al, *Spectroscopic measurement of electron temperature and density in argon plasmas based on collisional-radiative model*, Plasma Sources Sci. Technol. **9** (2000) 314-322
- [122] P. J. Walsh, *Effect of Simultaneous Doppler and Collision Broadening and of Hyperfine Structure on the Imprisonment of Resonance Radiation*, Phys. Rev. **116** (1959) 511-515
- [123] R. K. Janev, D. Reiter, U. Samm, *Collision Processes in Low-Temperature Hydrogen Plasmas*, Forschungszentrum Jülich Report Jül-4105
- [124] A. Bogaerts and R. Gijbels, *Effects of adding hydrogen to an argon glow discharge: overview of relevant processes and some qualitative explanations*, J. Anal. At. Spectrom **15** (2000) 441 - 449
- [125] *Справочник констант элементарных процессов с участием атомов, ионов, электронов, фотонов*, ред. А.Г. Жиглинского, 1994, Санкт-Петербург
- [126] C.A. DeJoseph Jr., V.I. Demidov, J. Blessington, *Comparison of helium two-step plasma emission with that predicted from measured cross sections*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **41** (2008) 085701 (5pp)
- [127] A.V. Phelps, *Absorption Studies of Helium Metastable Atoms and Molecules*, Phys. Rev. **99** (1955) 1307-1313
-

- [128] W. E. Wells et al, *Theoretical Computations of the Effects of the Metastable Populations on Electron Energy Balance and Distribution Function in a Helium Afterglow*, Phys. Rev.. **8** (1973) 381–389
- [129] F. Dothan and Yu. M. Kagan, *Level population densities and line intensities in helium discharges at intermediate pressures*, J. Phys. D: Appl. Phys. **14** (1981) 183-97
- [130] N. Denisova and A. Skudra, *High-frequency electrodeless discharges in helium*, Plasma Sources Sci. Technol. **13** (2004) 594–599.
- [131] Yu. Ralchenko et al, *Electron-impact excitation and ionization cross sections for ground state and excited helium atoms*, Atomic Data and Nuclear Data Tables **94** (2008) 603 - 622
- [132] N. B. Kolokolov and A. B. Blagoev, *Ionization and quenching of excited atoms with the production of fast electrons*, Sov. Phys. Usp. **36** (1993) 152
- [133] T. J. Sommerer et al., *Self-consistent kinetic calculations of helium rf glow discharges*, Phys. Rev. A **43** (1991) 4452–4472
- [134] L C Pitchford, K N Taylor and C B Collins, *Excited state chemistry of the low-pressure helium afterglow. I. Reactions involving metastable species, 2^3S and $2s^3\Sigma_u^+$* , J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **8** (1975) 142-155
- [135] D. Korzec et. al., *Characterization of a surface barrier discharge in helium*, Plasma Sources Sci. Technol. **15** (2006) 345-359
- [136] D. Korzec, M. R. Talukder and M. Kando, *Determination of metastable atom concentration by use of electrostatic probe technique*, Sci. Technol. Adv. Mater **2** (2001) 595-605
- [137] R. Deloche, P. Monchicourt, M. Cheret, and F. Lambert, *High-pressure helium afterglow at room temperature*, Phys. Rev. A **13** (1976) 1140–1176
- [138] H. S. W. Massey and E. H. S. Burhop „*Electronic and Ionic Impact Phenomena, Vol. I. Collision of Electrons with Atoms*”, Oxrord University Press, London, 1969, 704
- [139] Ishii I. et al., *The influence of hydrogen gas mixtures on the argon thermal plasma temperature*, Research reports of the Faculty of Engineering (Tokyo Denki University) **46** (1998) 11-22
- [140] A. Bogaerts, Z. Chen, R. Gijbels, *Glow discharge modelling: from basic understanding towards applications*, Surface and Interface Analysis **35** (2003) 593 – 60
- [141] T. Lyman, *Spectroscopy of the Extreme Ultra-Violet*, Astrophys. Journal. **33** (1911) 82-113
- [142] W. Allison, J. W. Sheldon, E. E. Muschlitz, *Collisional de-excitation of rare-gas metastable atoms Ar, Kr, Xe by molecular hydrogen and deuterium*, J. Phys B: At. Mol. Phys. **14** (1981) 4587-4594
- [143] S. V. Avtaeva, M. Z. Mamytbekov, D. K. Otorbaev, *Diagnostics of magnetically enhanced RF discharges in methane, argon and methane - argon mixtures*, J. Phys. D: Appl. Phys. **30** (1997) 3000-3007

- [144] A. Lebéhot, S. Drawin, F. Aguillon, R. Campargue and X. Chapuisat, *Reactive collision with excited states in a crossed beam experiment: $O(^1D) + H_2(v) \rightarrow OH(A^2\Sigma^+) + H$* , J. Chem. Phys. **92** (1990) 7340

Galvenie apzīmējumi

Saīsinājumi

ABL – augstfrekvences bezelektrodu lampa
 AAS – atomu absorbcijas spektrometrija
 AFS – atomu fluorescences spektrometrija
 LIF – lāzerinducētā fluorescence

Apzīmējumi (sadalījums pa nodaļām)

Pārskata daļa

1. Augstfrekvences bezelektrodu plazma

\vec{E}_v	–	virpuļu lauka komponentes intensitāte
\vec{E}_p	–	potenciāla lauka komponentes intensitāte
\vec{E}	–	rezultējošais lauks
\vec{A}	–	lauka vektorpotenciāls
φ	–	skalārs potenciāls
f	–	elektromagnētiskā lauka frekvence
r	–	izlādes trauka rādiuss
μ_0	–	magnētiskā konstante
j	–	strāvas stiprums spolē
ϵ_0	–	elektriskā konstante
ρ	–	elektriskā lādiņa blīvums
c	–	gaismas izplatīšanās ātrums vakuumā
R	–	cilindriskas formas izlādes trauka rādiuss

2. Līmeņu apdzīvotību noteikšana

A_{ki}	–	pārejas varbūtība
$\kappa(\nu)$	–	absorbcijas koeficienta sadalījuma funkcija
$i(\nu)$	–	spektrālā intensitātes sadalījuma funkcija
κ_0	–	absorbcijas koeficients spektrālās līnijas centrā
i_0	–	intensitātes sadalījuma funkcijas vērtība līnijas kontūras maksimumā
λ_0 un λ_{ki}	–	pārejas viļņa garums
g_k un g_i	–	atbilstoši līmeņu i un k statistiskie sviri
N_i un N_k	–	atbilstoši līmeņu i un k apdzīvotība
$\Delta \nu_D$	–	spektrālās līnijas Doplera platums
e	–	elektrona lādiņš
T	–	plazmas temperatūra
μ	–	elementa atommasa
$dF(\nu)_l$	–	starojuma enerģijas plūsma no tilpuma elementa $dS_n \cdot dx$ telpas leņķī $d\omega$, izejot ārpus starojošā avota ar garumu l
$dF(\nu)/dx$	–	enerģijas plūsma no mirdzošā slāņa garuma vienības, kad nepastāv absorbcija
$dB(\nu)_l$	–	mirdzošā slāņa ar garumu l virsmas spožums

$S(\kappa_0 l)$	–	Ladenburga – Levi funkcija
A un A_α	–	relatīvā absorbcija (parāda līnijas intensitātes izmaiņu, starojumam ejot cauri pētāmajam gaismas avotam)
F_a un F_b	–	reabsorbcijas metodē, atbilstoši plūsma no caurulītes a un b .
F_{sp}	–	reabsorbcijas metodē, abu caurulīšu a un b kopējā starojuma plūsma; eksperimentā: plūsma, mērot ar atklātu spoguļi
F	–	reabsorbcijas metodē, eksperimentā: plūsma, mērot ar aizklātu spoguļi (plūsma tikai no caurulītes a)
r	–	spoguļa efektīvais atstarošanās (refleksijas) koeficients
α	–	absorbcijas metodē, parametrs, kurš izsaka emitētās līnijas Doplera paplašinājuma attiecību pret absorbcijas līnijas Doplera paplašinājumu
$\Delta v_D^{(e)}$	–	absorbcijas metodē, emitētās līnijas Doplera paplašinājums
$i^{(e)}(\nu)$	–	absorbcijas metodē, intensitātes sadalījuma funkcija starotajai līnijai
$i_0^{(e)}$	–	absorbcijas metodē, intensitāte starotās līnijas centrā
F_1, F_2 un F_{1+2}	–	gaismas avota starojuma plūsma (līnijas intensitātes), veicot mērījumus ar līnijaspektra gaismas avotu
I_{lj}	–	līnijai ar struktūru katras komponentes starojuma jauda no tilpuma vienības jeb intensitāte
I_{ki}	–	visu komponentu kopējā intensitāte
I_{kj1}, f_{j1k} un ν_{kj1}	–	līnijas komponentes intensitāte, oscilatora stiprums un frekvence gadījumā, kad sašķelts pārejas apakšējais līmenis
g_{j1}	–	sašķeltā līmeņa komponentes statistiskais svars, gadījumā, ja sašķelts pārejas apakšējais līmenis
I_{li1}, f_{li1} un ν_{li1}	–	līnijas komponentes intensitāte, oscilatora stiprums un frekvence gadījumā, kad sašķelts pārejas augšējais līmenis
g_{li2}	–	sašķeltā līmeņa komponentes statistiskais svars, gadījumā, ja sašķelts pārejas augšējais līmenis
$\varepsilon'(\nu)$	–	krītošā starojuma (atstarotais no spoguļa vai arī apstarojošās lampas) intensitātes sadalījums
$\varepsilon''(\nu)$	–	caurizgājušā starojuma intensitātes sadalījums
$\kappa_j(\nu)$ un $\varepsilon'_j(\nu)$	–	līnijas komponentes absorbcijas koeficienta un intensitātes sadalījumi
$[\kappa_0 l]^{(1)}, [\kappa_0 l]^{(2)}, \dots$	–	līnijas komponentu optiskie blīvumi

3. Plazmas temperatūras noteikšana

T_{rot} un T_{nv}^{rot}	–	rotācijas temperatūra
$f(x)$	–	novērotā līnijas kontūra
$f'(x)$	–	reālā līnijas kontūra
$f''(x)$	–	aparātūras funkcija
$\xi(x)$	–	funkcija, kura raksturo mērījuma kļūdas
$\Delta v_{dab.}, \Delta v_{rez.}$ un $\Delta v_{sad.}$	–	līnijas dabīgais, rezonanses un sadursmju paplašinājumi
$L(\nu - \nu_0)$ un $G(\nu - \nu_0)$	–	Lorenca un Gausa (Doplera) funkcijas
Δv_L	–	līnijas Lorenca paplašinājums
$V(a, \omega)$	–	Foigta funkcija
a	–	Foigta parametrs
$I_{n'v'N'}^{nvN}$	–	spektrālās līnijas intensitāte, kura parādās $nvN \rightarrow n'v'N'$ rotāciju-svārstību pārejas dēļ
N_{nvN}	–	pārejas augšējā rotācijas līmeņa apdzīvotība
$A_{n'v'N'}^{nvN}$	–	pārejas varbūtība
$\nu_{n'v'N'}^{nvN}$	–	līnijas viļņu skaitlis

$\lambda_{n'v'N'}^{nyN}$	–	pārejā $nvN \rightarrow n'v'N'$ izstarotās līnijas viļņu garums
h	–	Planka konstante
k	–	Bolcmaņa konstante
B	–	rotācijas konstante
N	–	rotācijas kvantu skaitlis
$g_{a,s}$	–	n, v, N rotācijas-svārstību līmeņa statistiskais svars homonukleārai molekulai atkarībā no kodola spina vērtības un kodola permutācijas simetrijas (a vai s)
$S_{n'v'N'}^{nyN}$	–	elektronu-svārstību-rotācijas līnijas stiprums
$S_{NN'}$	–	Henļa-Londona faktors
$R_{n'v'N'}^{nyN}$	–	elektronu un svārstību viļņu funkciju augstāko un zemāko līmeņu dipola momentu matricas elementi
$ R_{n'v'}^{ny} ^2$	–	elektronu-svārstību pārejas varbūtība
d_{2N}	–	indekss, ar kuru apzīmēts ūdeņraža molekulas elektronisko-svārstību-rotācijas līmenis $d^3\Pi_u^-$, $v=2, N$
a_{2N}	–	indekss, ar kuru apzīmēts ūdeņraža molekulas elektronisko-svārstību-rotācijas līmenis $a^3\Sigma_g^+$, $v'=2, N$
X_{0N}	–	indekss, ar kuru apzīmēts ūdeņraža molekulas elektronisko-svārstību-rotācijas pamatlīmenis $X^1\Sigma_g^+$, $v''=0$
$E_{X_{0N}}$	–	ūdeņraža molekulas pamatstāvokļa rotācijas enerģija
E_{2dN}	–	ūdeņraža molekulas ierosinātā stāvokļa $d^3\Pi_u^-$, $v=2, N$ rotācijas enerģija
$B_{X_{0N}}$ un B_{2dN}	–	ūdeņraža molekulas rotācijas konstantes pamatstāvoklī un ierosinātajā stāvoklī
T_{XO}^{rot} un T_{d2}^{rot}	–	ūdeņraža molekulas rotācijas temperatūras pamatstāvoklī un ierosinātajā stāvoklī

Mērījumu rezultāti un to analīze

1. Argona s_2, s_3, s_4 un s_5 līmeņu apdzīvotības Ar- H_2 mikroviļņu plazmā

n_m	–	metastabilo līmeņu apdzīvotība
n_e	–	elektronu koncentrācija
n_0	–	argona atomu koncentrācija pamatstāvoklī
n_{H2} un n_H	–	ūdeņraža molekulu un atomu koncentrācijas
k_{me} un k_{re}	–	ātruma konstantes procesiem, kurā metastabilie un rezonanses līmeņi tiek apdzīvoti pamatstāvoklī esošu argona atomu sadursmēs ar elektroniem
n_{1sx}	–	procesā iesaistītā $3s^23p^54s$ līmeņa apdzīvotība ($n_{1sx} \neq n_m$)
A_{2px}	–	varbūtība pārejām no augstāk esošajiem ierosinātajiem līmeņiem ($2p_1-2p_9$)
n_{2px}	–	procesā iesaistītā augšējā līmeņa ($2p_1-2p_9$) apdzīvotība
k_{je} un k_{je}	–	ātruma konstantes metastabilā un rezonanses līmeņu jonizācijai sadursmēs ar elektroniem
k_{em} un k_{er}	–	ātruma konstantes metastabilā un rezonanses līmeņu dzēšanai sadursmēs ar elektroniem
k_{ja} un k_{ja}	–	ātruma konstantes metastabilā un rezonanses līmeņu jonizācijai sadursmēs ar argona atomiem pamatstāvoklī
k_{ma}	–	ātruma konstante metastabilā līmeņa dzēšanai sadursmēs ar argona atomiem pamatstāvoklī
k_{mH2} un k_{mH}	–	ātruma konstantes argona līmeņu dzēšanai sadursmēs ar ūdeņraža molekulām un atomiem

τ	– difūzijas laiks
$q_{l_{sx}}$	– ātruma konstante pārejām uz citiem $3s^23p^54s$ līmeņiem, argona metastabilajiem saduroties ar elektroniem
n_r	– rezonanses līmeņu apdzīvotība
$q_{l_{sx}}$	– ātruma konstante procesam, kurā rezonanses līmeņi ($1s_2$ un $1s_4$) tiek apdzīvoti, saduroties argona $3s^23p^54s$ atomiem ar elektroniem un nonākot apskatāmajā līmenī
$n_{l_{sx}}$	– procesā iesaistītā $3s^23p^54s$ līmeņa apdzīvotība
A	– varbūtība pārejai no argona rezonanses stāvokļa uz pamatstāvokli
g	– starojuma gūstīšanu aprakstošais faktors

2. *Hēlija 2^3S_1 , 2^1S_0 , $2^3P_{0,1,2}$, un 2^1P_1 līmeņu apdzīvotības He augstfrekvences bezelektrodu plazmā*

N_0, N_1, N_2, N_3 un N_4	– atbilstoši hēlija līmeņu 1^1S , 2^3S , 2^1S , 2^3P un 2^1P apdzīvotības
k_{0k}	– k-tā līmeņa ierosmes ātruma koeficients
k_{ik}	– pirmā un otrā veida sadursmju ātrums
k_{k0}	– otrā veida sadursmju ātrums, pārejot uz pamatlīmeni
τ	– metastabilā atoma difūzijas laiks uz sienīņu
β_{11}	– 2^3S metastabilo-metastabilo sadursmes koeficients
δ_1	– koeficients, kurš raksturo metastabilo atomu 2^3S pārvēršanos metastabilā molekulā
A_{ki}	– pārejas varbūtība
β_2	– procesa ātruma koeficients, kurš raksturo sadursmju inducētās starojuma pārejas

Pateicība

Vēlos izteikt vislielāko pateicību manam zinātniskā darba vadītājam Dr.Phys. Atim Skudram par atbalstu, pacietību un sniegtajām zināšanām. Tāpat vēlos izteikt pateicību maniem pasniedzējiem un LU Atomfizikas un spektroskopijas institūta kolēģiem par konsultācijām un atbalstu.

Paldies arī Zemtemperatūras Plazmas Fizikas Institutam (INP – Greifswald) un profesoram J. Röpcke par sniegto iespēju izstrādāt daļu šā darba.

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā Fonda (projekti „*Doktorantu un jauno zinātnieku pētniecības darba atbalsts Latvijas Universitātē*” un „*Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē*”), ESF projekta Nr. 2009/0210/1DP/1.1.1.2.0/09/APIA/VIAA/100 („*Smago metālu piesārņojuma noteikšana ar spektroskopiskām metodēm*”), K. Morberga stipendiju (2003./2004, 2004./2005. un 2006./2007. m.g.), Latvijas Zinātnes Padomes grantu, Valsts pētījumu programmas materiālzinātnēs (projekts Nr.1) un Latvijas Zinātņu Akadēmijas (LZA un A/S “Alfa” balva studentiem fizikā un tās inženierpielietojumos, Minsteres balva un LZA Māra un Ludviga Jansonu balva fizikā) finansiālo atbalstu.

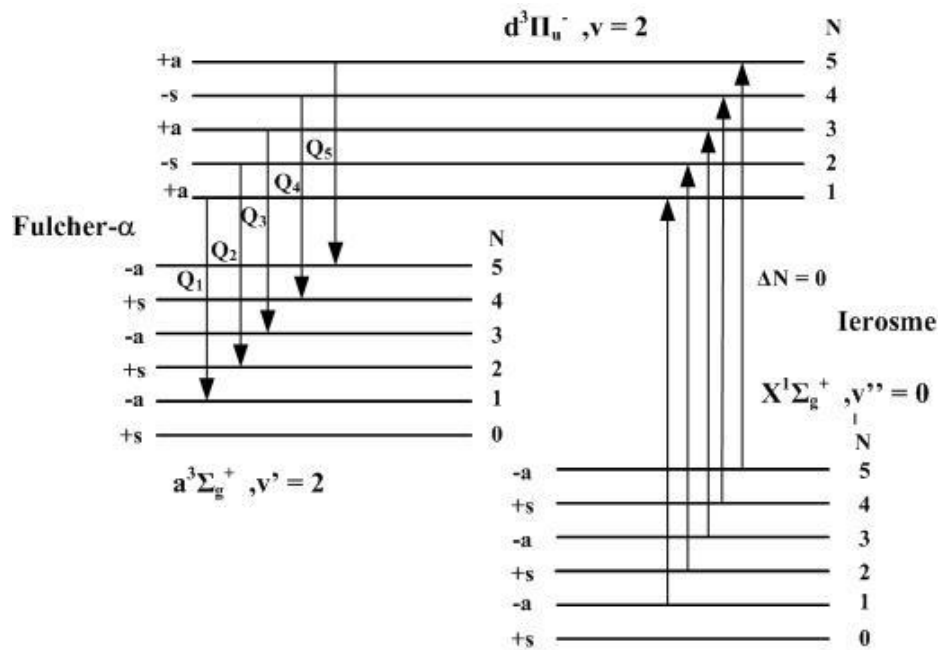


Pielikumi

- I.** Enerģētisko līmeņu shēmas
- II.** Ar spektrālīniju dati
- III.** He spektrālīniju dati
- IV.** Promocijas darba publikācijas

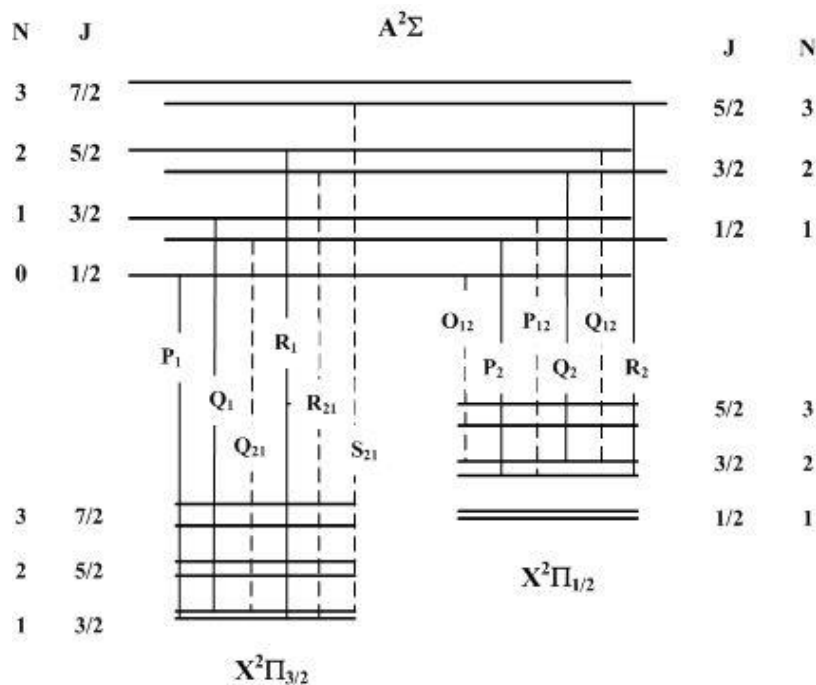
I. Enerģētisko līmeņu shēmas

H₂ molekulas Fulchera-α (2-2)Q zara pāreju shēma [P5]



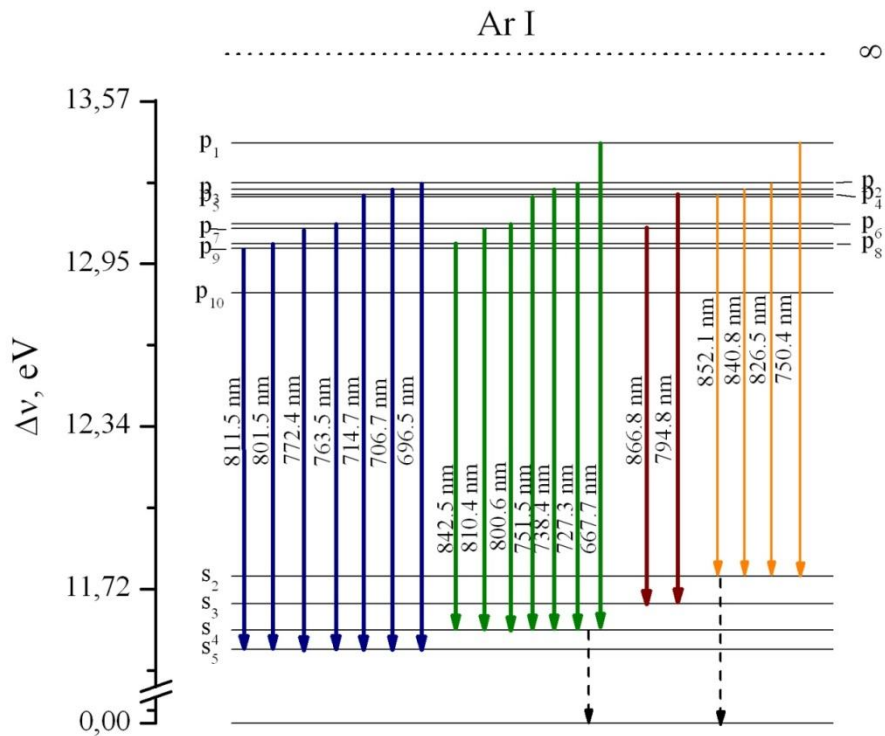
Līmeņshēmas sagatavošanai izmantoti dati no: B P Lavrov, V N Ostrovsky and V I Ustimov, *Non-Franck-Condon transitions in the electron impact excitation of molecules 11. Semi-empirical approach: transitions in H₂*, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **14** (1981) 4701-4718.

OH radikāļa (A-X) pāreju shēma



Pāreju līmeņshēma ņemta no darba: V. N. Ochkin, *Spectroscopy of Low Temperature Plasma*, Wiley-VCH, Weinheim (2009)

Ar I enerģētisko līmeņu shēma [P2]



Līmeņshēmas sagatavošanai izmantoti dati no:

[1] W.L.Wiese, J.W.Brault, K.Danzmann, V.Helbig, M.Kock *Unified set of atomic probabilities for neutral argon*, **Physical Review A 39 (1989)**, 2461 – 2471.

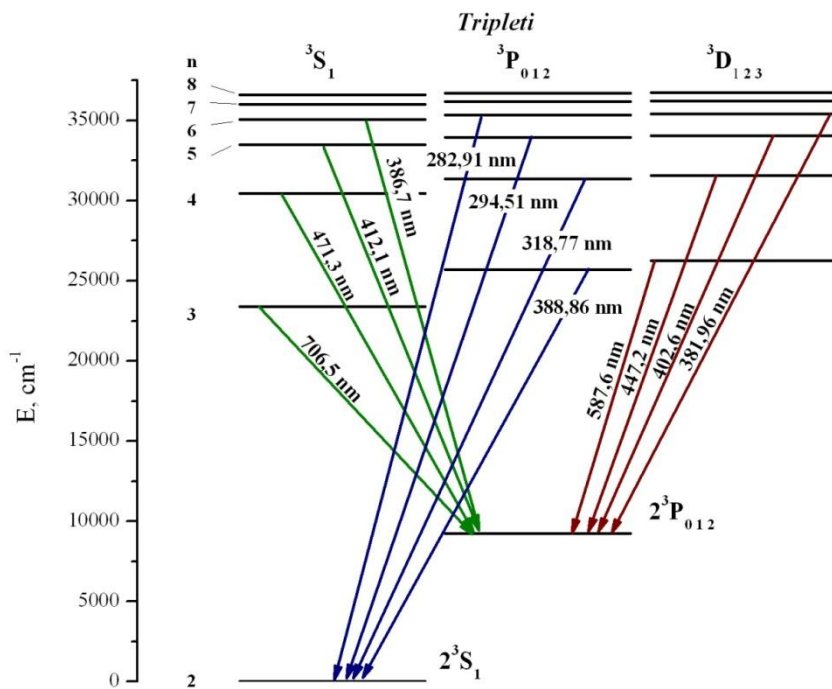
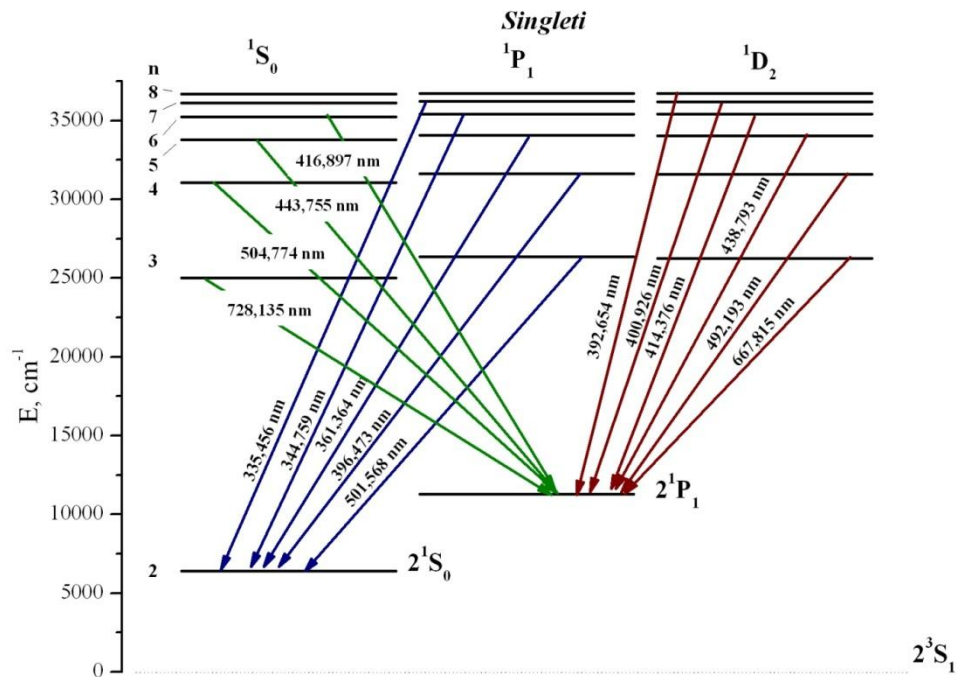
[2] S. E. Frisch „*Optical Atomic Spectra*”, State Publishing House for Literature in Physics and Mathematics, Leningrad, 1963 (in Russian)

Ar I līmeņu apzīmējumi un enerģijas:

Pašēna apzīm.	Standarta J-K saites apzīm.	Rakā (Racah) J-K apzīm.	L-S pieraksts	Enerģija, [eV]	g
1s ₅	3p ⁵ (² P ⁰ _{3/2})4s ² [3/2] ⁰ ₂	4s[3/2] ₂	³ P ⁰ ₂	11.548	5
1s ₄	3p ⁵ (² P ⁰ _{3/2})4s ² [3/2] ⁰ ₁	4s[3/2] ₁	³ P ⁰ ₁	11.624	3
1s ₃	3p ⁵ (² P ⁰ _{1/2})4s ² [1/2] ⁰ ₀	4s'[1/2] ₀	³ P ⁰ ₀	11.723	1
1s ₂	3p ⁵ (² P ⁰ _{1/2})4s ² [1/2] ⁰ ₁	4s'[1/2] ₁	¹ P ⁰ ₁	11.828	3
2p ₁₀	3p ⁵ (² P ⁰ _{3/2})4p ² [1/2] ₁	4p[1/2] ₁	³ S ₁	12.907	3
2p ₉	3p ⁵ (² P ⁰ _{3/2})4p ² [5/2] ₃	4p[5/2] ₃	³ D ₃	13.076	7
2p ₈	3p ⁵ (² P ⁰ _{3/2})4p ² [5/2] ₂	4p[5/2] ₂	³ D ₂	13.095	5
2p ₇	3p ⁵ (² P ⁰ _{3/2})4p ² [3/2] ₁	4p[3/2] ₁	³ D ₁	13.153	3
2p ₆	3p ⁵ (² P ⁰ _{3/2})4p ² [3/2] ₂	4p[3/2] ₂	¹ D ₂	13.172	5
2p ₅	3p ⁵ (² P ⁰ _{3/2})4p ² [1/2] ₀	4p[1/2] ₀	³ P ₀	13.273	1
2p ₄	3p ⁵ (² P ⁰ _{1/2})4p ² [3/2] ₁	4p'[3/2] ₁	¹ P ₁	13.283	3
2p ₃	3p ⁵ (² P ⁰ _{1/2})4p ² [3/2] ₂	4p'[3/2] ₂	³ P ₂	13.302	5
2p ₂	3p ⁵ (² P ⁰ _{1/2})4p ² [1/2] ₁	4p'[1/2] ₁	³ P ₁	13.328	3
2p ₁	3p ⁵ (² P ⁰ _{1/2})4p ² [1/2] ₀	4p'[1/2] ₀	¹ S ₀	13.480	1

Dati ņemti no: B. Pokrzywka, *Electron Induced Collisional Population Decay Rates for Levels of 3p54s and 3p54p Manifolds of ArI in Plasma*, **Physica Scripta 66 (2002)** 437-443

He I enerģētisko līmeņu shēmas



Līmeņshēmas sagatavošanai izmantoti dati no:

[1] Ralchenko, Yu., Kramida, A.E., Reader, J., and [NIST ASD Team](http://physics.nist.gov/asd3) (2008). *NIST Atomic Spectra Database* (version 3.1.4), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd3> [2008, January 29]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD

[2] S. E. Frisch „*Optical Atomic Spectra*”, State Publishing House for Literature in Physics and Mathematics, Leningrad, 1963 (in Russian)

II. Ar spektrālīniju dati

Pāreja $k \rightarrow i$				
i	k	g_k	$\lambda, \text{ nm}$	$A_{ki} (10^6 \text{ s}^{-1})$
s_2 ($g_i = 3$) (rezonanses)	p ₁	1	750.384	44.5
	p ₂	3	826.452	15.3
	p ₃	5	840.821	22.3
	p ₄	3	852.144	13.9
$s_3 (g_i = 1)$ (metastabilais)	p ₄	3	794.818	18.6
	p ₇	3	866.794	2.43
s_4 ($g_i = 3$) (rezonanses)	p ₁	1	667.728	0.236
	p ₂	3	727.293	1.83
	p ₃	5	738.398	8.47
	p ₅	1	751.465	40.2
	p ₆	5	800.616	4.90
	p ₇	3	810.369	25.0
	p ₈	5	842.465	21.5
	s_5 ($g_i = 5$) (metastabilais)	p ₂	3	696.543
p ₃		5	706.722	3.80
p ₄		3	714.704	0.625
p ₆		5	763.511	24.5
p ₇		3	772.376	5.18
p ₈		5	801.479	9.28
	p ₉	7	811.531	33.1

Pāreju varbūtības ņemtas no darba: W.L.Wiese, J.W.Brault, K.Danzmann, V.Helbig, M.Kock
Unified set of atomic probabilities for neutral argon, **Physical Review A** **39** (1989), 2461 – 2471.

III. He spektrālīniju dati

Pāreja $k \rightarrow i$		g_k	λ , nm	A_{ki} (10^6 s^{-1})	
i	k				
2^3S_1 ($g_i = 3$) (metastabilais)	$8^3P^{\circ}_{2,1,0}$	9	272,319	0,78	
	$7^3P^{\circ}_{2,1,0}$	9	276,380	1,11	
	$6^3P^{\circ}_{2,1,0}$	9	282,908	1,69	
	$5^3P^{\circ}_{2,1,0}$	9	294,511	2,93	
	$4^3P^{\circ}_{2,1,0}$	9	318,774	5,05	
<i>tripleti</i>	$3^3P^{\circ}_{2,1,0}$	9	388,865	9,478	
2^1S_0 ($g_i = 1$) (metastabilais)	$7^1P^{\circ}_1$	3	335,456	1,30	
	$6^1P^{\circ}_1$	3	344,759	2,39	
	$5^1P^{\circ}_1$	3	361,364	3,76	
	$4^1P^{\circ}_1$	3	396,473	7,17	
	<i>singleti</i>	$3^1P^{\circ}_1$	3	501,568	13,38
$2^3P^{\circ}_{0,1,2}$ ($g_i = 9$) (rezonanses)	$6^3D_{1,2,3}$	15	381,961	5,89	
	6^3S_1	3	386,748	2,36	
	$5^3D_{1,2,3}$	15	402,619	11,70	
	5^3S_1	3	412,082	4,30	
	$4^3D_{1,2,3}$	15	447,148	25,10	
	<i>tripleti</i>	4^3S_1	3	471,315	10,60
		$3^3D_{1,2,3}$	15	587,562	70,60
	3^3S_1	3	706,519	27,70	
$2^1P^{\circ}_1$ ($g_i = 3$) (rezonanses)	8^1D_2	5	392,654	1,95	
	7^1D_2	5	400,926	2,79	
	6^1D_2	5	414,376	4,95	
	6^1S_0	1	416,897	1,76	
	5^1D_2	5	438,793	9,07	
	5^1S_0	1	443,755	3,13	
	<i>singleti</i>	4^1D_2	5	492,193	20,20
		4^1S_0	1	504,774	6,55
		3^1D_2	5	667,815	63,80
	3^1S_0	1	728,135	18,10	

Pāreju varbūtības ņemtas no darba: Ralchenko, Yu., Kramida, A.E., Reader, J., and [NIST ASD Team](#) (2008). *NIST Atomic Spectra Database* (version 3.1.4), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd3> [2008, January 29]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD

IV. Promocijas darba publikācijas



High-frequency electrodeless discharge lamps for atomic absorption spectrometry

A. Ganeev^a, Z. Gavare^b, V.I. Khutorshikov^a, S.V. Khutorshikov^a, G. Revalde^{b,*}, A. Skudra^b, G.M. Smirnova^a, N.R. Stankov^c

^aChemical Research Institute, St. Petersburg State University, Moskovskij pr. 19, St. Petersburg 198004, Russia

^bInstitute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia, Raina Boulevard 19, Riga LV-1586, Latvia

^cInstitute of Molecular Physics, RRC Kurchatov Institute, Moscow 123182, Russia

Received 7 October 2002; accepted 19 February 2003

Abstract

In this paper we present the results of an investigation of high-frequency electrodeless discharge lamps (HFEDLs), containing Cd, Zn, Hg, As, Te, Se, Pb, Sn, Tl and Bi, developed in our laboratories as light sources for atomic absorption spectrometry (AAS). Important physical processes in the lamps are discussed. Essential characteristics of HFEDLs for AAS, such as intensity, stability and operating life are considered. The intensities and detection limits are compared with the corresponding characteristics of hollow cathode lamps. The temporal behavior of an As HFEDL is compared with that of a commercially available electrodeless discharge lamp. Detection limits in graphite furnace AAS with HFEDLs were better by a factor of 1.5–8 depending on the element. Spectral line widths are reported for isotope HFEDLs. An increase in AAS sensitivity by factors of 1.5–3.2 is found with the use of HFEDLs with enriched isotopes.

© 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: High-frequency electrodeless discharge lamps; Atomic absorption spectrometry; Detection limits; Heavy metals

1. Introduction

High-frequency electrodeless discharge lamps (HFEDLs) are widely used as high intensity sources of narrow spectral lines, covering the spectrum from the vacuum ultraviolet to the infrared. HFEDLs have been used in various scientific devices such as emission and absorption spectrometers, spectrometers for refractive index measure-

ments, frequency standards and magnetometers. Because of their high intensity HFEDLs have been used as emission sources in scientific work such as double-resonance experiments, sensitized fluorescence experiments and the measurement of the shifts and broadening of spectral lines. Bell and Bloom constructed one of the first HFEDLs in 1961 [1]. Many researchers [1–3] have investigated HFEDLs. The early work showed that the intensities of HFEDL emission lines are higher than those from other sources, e.g. hollow cathode lamps (HCLs). However, application of HFEDLs

*Corresponding author. Tel.: +371-7225907; fax: +371-7034302.

E-mail address: gitar@latnet.lv (G. Revalde).

has been restricted because of technical difficulties connected with the creation of the HF field, the lack of pure heavy noble gases and the need for pure filler elements. The use of HFEDLs in atomic absorption devices has been limited mainly because of the large size and weight of high-frequency (HF) generators. Early versions of commercial atomic absorption devices used a small-induction coil assembly with the lamp inside, connected with the generator by means of a 2–6-m long cable [4,5]. More recently, the dimensions and weight of HF generators have decreased, and there is no problem in designing the HF generator together with the lamp as an assembly smaller than a conventional hollow cathode lamp. Because of new techniques for preparing EDLs other HFEDL parameters (intensity) are also being improved. This has generated new interest in the use of HFEDLs in atomic absorption analysis. The most commonly used light sources in AAS are HCLs; these are excellent, stable light sources for most elements, but for some elements there is a big problem with low lamp intensity and short operating life. For some elements HCLs are not available at all, which means that there is still a need in atomic spectroscopy for other light sources with high intensity, stability and long-operating life for a range of elements. The HFEDL can meet this need. The use of EDLs in atomic absorption devices has been discussed in the literature [6,7].

Wagner et al. [6] used Pb and Cd EDLs instead of hollow cathode lamps to reach detection limits (DLs) close to the requirements of European regulations, which was not possible with HCLs. Blake and Bourqui [7] presented good results for a Cu EDL.

In this paper, we present our experience in the preparation and investigation of HFEDLs with different filler elements (Cd, Zn, Hg, As, Te, Se, Pb, Sn, Tl and Bi) and their use in AAS.

2. Experimental

2.1. Description of HFEDLs

A schematic diagram of a HFEDL is shown in Fig. 1 [1]. The HFEDL vessel is made of glass or quartz and filled with a working element and a

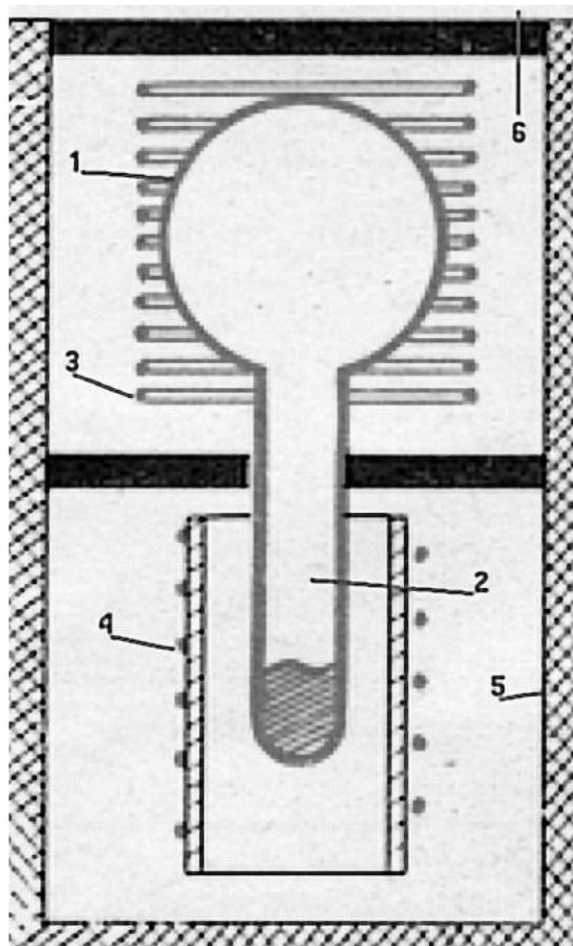


Fig. 1. Schematic diagram of a HFEDL. (1) Lamp bulb, (2) side-arm containing the working element, (3) HF-induction coil, (4) temperature stabilization, (5) insulation, (6) window.

filler gas (usually a noble gas). The lamp contains a bulb (1) and a short side arm containing the working element (2). The lamp bulb is located in a HF generator coil (3) to induce an inductively coupled electrodeless discharge. The side arm can be thermostatted (4) to control the pressure of the metal vapor in the lamp. The lamp is thermally insulated with glass or ceramic to maintain a higher temperature around the lamp vessel (5). The radiation from the lamp is transmitted through a window (6). The lamps can be designed in different forms to suit specific applications.



Fig. 2. Design examples of the HFEDLs.

Our HFEDL technology was gradually developed over quite a long period [8–14]. This technology includes specific methods [14] for cleaning the walls of the lamp vessel under vacuum and treatment with a high-frequency discharge, as well as methods of introducing the working element [8]. This technology allows us to prepare HFEDLs containing Sn, Cd, Hg, Zn, Pb, As, Sb, Bi, Tl, In, Se, Te, Rb and Cs, as well as Hg–Cd, Hg–Zn, Hg–Cd–Zn, Se–Te, I and noble gases. The performance of HFEDLs depends strongly on many preparation conditions: the material of the source vessel; the method of cleaning it under high vacuum; the type and amount of filler gas; and the amount of the working element.

The design of our HFEDLs, optimized for use in atomic absorption spectrometers, is shown in Fig. 2. HFEDL include an integral compact HF generator (100 MHz), source body, cooling device and HF lamp itself (diameter: 10 mm). In addition, a small external power supply (32 V, 1 Å) is required. The HF generator and lamp together have following dimensions: diameter within the range of 37.5–51 mm; and length of 119 mm. The whole HFEDL set-up has the same dimensions as a HCL, to facilitate its use in all common atomic absorption instruments and to simplify a replacement of the HCLs. The design allows the use of HFEDLs in many types of AAS instruments, with and without intensity modulation.

2.2. Apparatus and measurement

In this experiment we used the MGA-915 Zeeman atomic absorption spectrometer with high-frequency modulated polarization (ZAAS-HFM) (LUMEX) [15].

The spectrometer employs resonance radiation sources (HCLs or HFEDLs), installed in the drum of the turret system intended for automatic change of spectral radiation sources. Resonance radiation emitted from a source passes through polarizing optical system and graphite cell. The graphite furnace is installed in the gap between magnet poles so that magnet flux lines are perpendicular to the optical axis. Radiation, passed through the graphite furnace, is focused by objective lens on the entrance slit of the monochromator, which selects a spectral range including relevant resonance line of detected element.

The monochromator is provided with a concave (spherical) diffraction grating, 1800 grooves/mm, focal length; 65 mm. By means of an opto-acoustic modulator (frequency of 50 kHz) the optical system forms the radiation components with two orthogonal polarizations. One of these is absorbed by detected atoms; for the other one in fact there is no atomic absorption. At the same time, non-selective absorption is the same for both polarization components. Accordingly, at the frequency of 50 kHz a signal S_1 is generated, which is propor-

tional to the quantity of atoms in the atomizer and the intensity of resonance radiation within a particular range. To eliminate radiation-intensity dependence of S_1 a provision is made in the spectrometer optical train for inclined plate, which gives the possibility to form at a second-harmonic frequency (100 kHz) of opto-acoustic modulator, the signal S_2 being proportional to resonance radiation intensity. Analytical integral absorption signal S is determined as follows:

$$S = -\frac{b}{2} \int \ln \left(\frac{b - \frac{S_1(t)}{S_2(t)}}{b + \frac{S_1(t)}{S_2(t)}} \right) dt \approx \int n(x) \Delta Q(x) dx \quad (1)$$

where b is the normalization constant found at atomization of a sample whose determined metal content is such that the measured value can be found within the range between the middle part and the upper part of the calibration curve, and $\Delta Q(x) = \int I(\lambda) \times (Q_a(\lambda) - Q_r(\lambda)) d\lambda / \int I(\lambda) d\lambda$. Here λ is the wavelength, $I(\lambda)$ the emission line profile, $Q_a(\lambda)$, $Q_r(\lambda)$ the absorption profile of the analytical and reference line, respectively, n is the atom concentration.

The integral signal (1) is registered as an analytical signal. At the end the shape of the corresponding atomization pulse, the non-selective absorption signal, the value of S as well as the absolute (in pg) and the relative (in $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) content of the detected element, calculated with a pre-determined calibration equation (calibration curve), are presented on the display of the computer.

In this work we measured the main characteristics of different EDLs for use in AAS: operating life; intensities and widths of the main spectral lines; as well as the detection limits for the respective elements.

The end of the operating life was defined as when the lamp emission loses more than 15% from the initial intensity by continuous operation by optimum conditions.

We performed a comparison of our HFEDLs

(Fig. 2) and commercially available HCLs, using them in the spectrometer MGA-915. The comparison was made with respect to both, the intensities of the main analytical lines and the ultimate detection limits for different heavy elements. The detection limits are based on $3 \times$ S.D. criteria (according to the EPAs system).

The intensities of HCLs and HFEDLs were measured by the described spectrometer MGA-915 using a photodiode detector with a known sensitivity. A mercury lamp with a known intensity was applied for absolute calibration of the optical system of the spectrometer (the sensitivity distribution for PMT detector used in MGA-915 was known). The lamps in the spectrometer were replaced so that the optical path lengths were the same.

A comparison was made between our arsenic HFEDLs (Fig. 2) and a commercially available arsenic 'Acorn' electrodeless lamp (Perkin-Elmer). The standard 'Acorn' lamp set-up consists of a lamp coil assembly where the lamp bulb (diameter: 12 mm) is inserted in the coil and a separate HF-generator (Perkin-Elmer, 27 MHz). A flexible wave-guide is used to lead the HF power to the lamp.

The stability and intensity measurements of these lamps were performed by the MGA-915 spectrometer. The lamps were operated in the spectrometer so that the exact intensity was measured which was used for atomic absorption. The optical path lengths and the optical throughput were the same in both cases. We registered the intensity changes with time for both lamp types by means of special software.

Spectral line profiles were measured in a set-up containing a pressure-scanned Fabry-Perot interferometer. The light, coming from the lamp was transmitted through the pressure scanned Fabry-Perot interferometer and focused on the entrance slit of the monochromator, registered by a PMT, converted by analog-to-digital converter and saved on PC.

We registered the spectral line profiles for isotope and natural abundance HFEDLs and estimated FWHM for main analytic lines of different filler elements. These measurements helped us to assess

the best HFEDL working mode in respect to the line width and to the self-absorption.

3. Theoretical description of the main processes in a HFEDL

3.1. Discharge types

In the 1930s the possibility of HF electrodeless discharge excitation in two types of electromagnetic field was realized. These two types of discharge were called *E*- and *H*-discharges, respectively [16]. The excitation mechanisms of both discharge types are different. The *E*-discharge is excited by the scalar electric field (the force lines of the electrical field are not closed) and the *H*-discharge by the induced electric field associated with the HF magnetic field (this field has circular force lines). The *E*-discharge is characterized by easier excitation over a wider range of power and pressure than the *H*-discharge. Analysis of the excitation of a real discharge by an induction coil in a glass vessel leads to the interrelation between the scalar and induced electric fields and the *E*- and *H*-discharges. To estimate the influence of both excitation types in dependence on the field frequency, we perform simplified calculations as suggested by Raizer [17]. The electromagnetic field is described by Maxwell's equations. From Maxwell's equations, in the case of a cylindrical geometry and time-dependent fields H , $E \sim e^{-ift}$, the induced electric field strength can be expressed [17]:

$$E_c \sim f \cdot \mu_0 \cdot H \cdot r \quad (2)$$

where f is the frequency of the electromagnetic field, r is the radius of the tube and j is the current in the induction coil, μ_0 is the permeability of free space.

From Maxwell's equations we have $H \sim j \cdot r$ and Eq. (2) can be rewritten as:

$$E_c \sim f \cdot \mu_0 \cdot r^2 \cdot j \quad (3)$$

The strength of the scalar field can be derived from electrical equations $\partial \rho / \partial t + \text{div} \vec{j} = 0$ and

$\text{div}(\epsilon_0 \vec{E}) = \rho$, where ϵ_0 is the permittivity of free space (for gases the small current of polarization can be neglected and assumed that $\epsilon \approx 1$) and ρ is the electric charge density in the ionized gas. The strength of the scalar field is:

$$E_p \sim \rho \cdot r / \epsilon_0, \quad (4)$$

and as $f \cdot \rho \sim \frac{j}{r}$, the strength of the scalar field will be $E_p \sim \frac{j}{f \cdot \epsilon_0}$. Hence, the relation of the strengths of the induced and scalar electric fields of the induction coil will be (taking into account the relation $c = 1/\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$):

$$\frac{E_c}{E_p} = \left(\frac{f \cdot r}{c} \right)^2 = \left(\frac{r}{\lambda_{EM}} \right)^2 \quad (5)$$

In a spectral lamp with a diameter of 20 mm driven with a frequency of 100 MHz the ratio is 0.004, in a lamp of 10-mm diameter at 100 MHz frequency is 0.001, at a frequency of 150 MHz it is 0.0038, at 270 MHz it is 0.19, while at 600 MHz frequency the induced and scalar components are approximately equal. In our case, when the discharge excitation in the induction coil is realized, these fields always coexist. The presence of a scalar field is necessary for the initial excitation of the discharge. In turn, as lamp temperature increases, the induced field begins to determine the processes in a lamp containing metal vapor. In general, the co-existence of the induced and scalar components at the same time has a beneficial effect. It causes enhanced intensity of the lamp radiation compared with a pure *E*-discharge. The difference increases with increase of the discharge power. Also, by increasing the excitation frequency, other conditions being unchanged, the transfer of power into the discharge increases because of the increasing role of the induced-field component. This causes an increase in the intensity of the radiation and the efficacy of the discharge. It is, therefore, necessary to optimize the type of excitation. Normally, to obtain the high brightness, a strong predominance of the *H*-discharge is chosen.

3.2. HFEDLs radiation (influence of self-absorption)

The intensity of EDL radiation is determined by the Einstein formula:

$$J_{ik} = A_{ik} n_i h \nu_{ik} = A_{ik} n_k n_i h \nu_{ik} \int_0^{\infty} f(\nu) \sigma_{ki}(\nu) \nu^2 d\nu \quad (6)$$

where n_i is the concentration of atoms in an excited state i , A_{ik} the probability of transition from state k to state i , n_k the concentration of atoms in the ground state k , h is Planck's constant, ν_{ik} is the transition frequency, σ the cross-section of atomic excitation and $f(\nu)$ the distribution function of the electron velocity. Both the radiation intensity and the spectral line profile depend on the concentration of the atoms. The concentration of atoms of the working element is determined by the temperature of the condensed metal. The pressure of the saturated vapor is given by the formula:

$$P = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right) \quad (7)$$

where A is a constant and B the energy required to take an atom from the condensed to the gas phase, i.e. the energy of vaporization.

The temperature can be set by means of a thermostat in a specially designed HFEDL which controls the condensed metal temperature and, therefore, also the metal vapor pressure in the lamp.

In the case of a light source with metal vapor, the profile of the emitted line represents the sum of hyperfine components, each of them having a Voigt profile [18]. However, the radiation passing through the volume of the EDL can be self-absorbed, causing some distortion shape and line broadening. This process depends strongly on the spatial distribution of metal atoms in the ground and excited states.

The distribution of atoms in the lamp volume is determined by many factors: electron concentration; atom concentration; temperature of the walls, etc. An example of the calculated distribution of

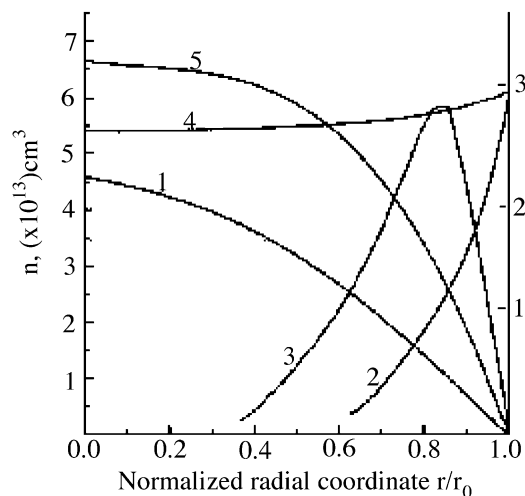


Fig. 3. Calculated radial distributions of the density n in the lamp of (1) electrons, (2) ground-state alkali metal atoms, (3) excited alkali metal atoms ($\times 10^{-2}$), (4) ground state Kr atoms ($\times 10^4$), (5) Kr atoms in metastable states.

atoms, ions and electrons in the volume of a spherical EDL bulb is shown in Fig. 3. The theoretical model for the calculation has been described in detail elsewhere [19]. We see that in this example the atoms in excited states concentrate near the walls of the bulb, while those in the ground state are mostly at the walls. For inert gases the atom distribution is more homogeneous. Inert gas atoms help to initiate the discharge in the lamp but they do not have direct influence on the self-absorption.

It is seen, both experimentally and theoretically, that an increase of the discharge power at a constant value of metal vapor pressure results to a shift of the maximum of distribution of excited atoms to the walls of the EDL bulb [2]. Therefore, to reduce the self-absorption it is necessary to optimize both: (1) the power of the discharge; and (2) the concentration of the atoms of the element [2,8]. To control the atom concentration, the light source can be provided with a thermostatted bulb. This allows the vapor pressure to be controlled independently of the discharge power. However, in simplified light sources without a thermostat the same effect can be achieved by using an appropri-

Table 1
Average intensities of HFEDLs and HCLs

Element	Wavelength (nm)	Intensity of HFEDL (photons/s/cm ²)	Power supply voltage (V)	Intensity of HCL (photons/s/cm ²)	Current (mA)
Cd	228.8	6×10^{13}	20	4×10^{12}	8
Hg	253.7	6×10^{13}	12	1×10^{13}	8
Tl	276.8	2×10^{13}	26	1×10^{13}	10
Zn	213.9	6×10^{13}	30	1.5×10^{12}	6
Bi	306.8	3×10^{13}	21	3×10^{12}	10
Te	214.4	3×10^{13}	28		
Se	196.0	6×10^{12}	26	2×10^{11}	15
As	193.7	6×10^{12}	32	3×10^{11}	12
Pb	283.3	3×10^{13}	32	2×10^{12}	9
Sn	286.3	3×10^{13}	28	2×10^{12}	10

ately shaped bulb and by accurate selection of the temperature setting.

4. Results and discussion

4.1. Characteristics of HFEDLs

The operating life of an HFEDL depends on both the working element and the operating mode. The main reason for the failure of an EDL with metal vapor is the depletion of metal in the lamp bulb. An indication of the depletion of metal is a decrease of luminescence of the metal atoms. Some increase (factors of 1.5–2) in the operating lifetime may be achieved by using a higher frequency in the discharge excitation. Taking into account the empirical formula that the life is inversely proportional to W^α [2], where W is the operating power and α is 1.5–2, an increase in lifetime is possible at the expense of some decrease in the power. In such a case, the radiation intensity will inevitably be reduced. High intensity is essential in light sources intended for atomic absorption analysis. This means that the ranges of operating power and temperature are limited to those providing sufficient brightness. Thus, to achieve more effective light source performance it is recommended that the exciting field frequency be increased up to 300–400 MHz. As shown by estimations in Section 3.1, higher excitation frequency gives higher intensity of the radiation because of increased role of H -discharge. Also, operating life will increase because higher frequen-

cy avoids the depletion of the metal atoms in the glass vessel of the lamp [20]. Experiments have shown that at HF field frequency of 100 MHz the average operating life for Cd, As, Hg, Tl and Zn EDLs is 1000 h, and for EDLs filled with Sb, Bi, Te, Se, Pb and Sn it is 600 h.

Compared with HCLs the intensities of HFEDLs are much higher for most of the available elements. In Table 1 the intensities of HFEDLs and HCLs are shown for different spectral lines of various elements. The power supply voltages shown in Table 1 are optimized with respect to two factors: (1) the distortion of the spectral line due to self-absorption must be minimal; and (2) the output of the lamp must be stable with time. HCLs were operated in ordinary recommend standard operating conditions (currents). In Fig. 4 the changes with time of the intensity of the As resonance line are shown for two types of lamp: a commercially available ‘Acorn’ EDL, excited by a 27-MHz generator, and our spherical EDL, excited by a 100-MHz generator (Fig. 2). As can be seen, the spherical EDL has a much higher intensity and is more stable than the ‘Acorn’ lamp. The difference in lamp behavior could be attributed to differences in both the lamp preparation technology and the field frequency. The use of a higher frequency provides a higher intensity.

4.2. The use of HFEDLs in atomic absorption spectrometry

The main requirements for light sources for use in AAS are: (1) high intensity of spectral lines;

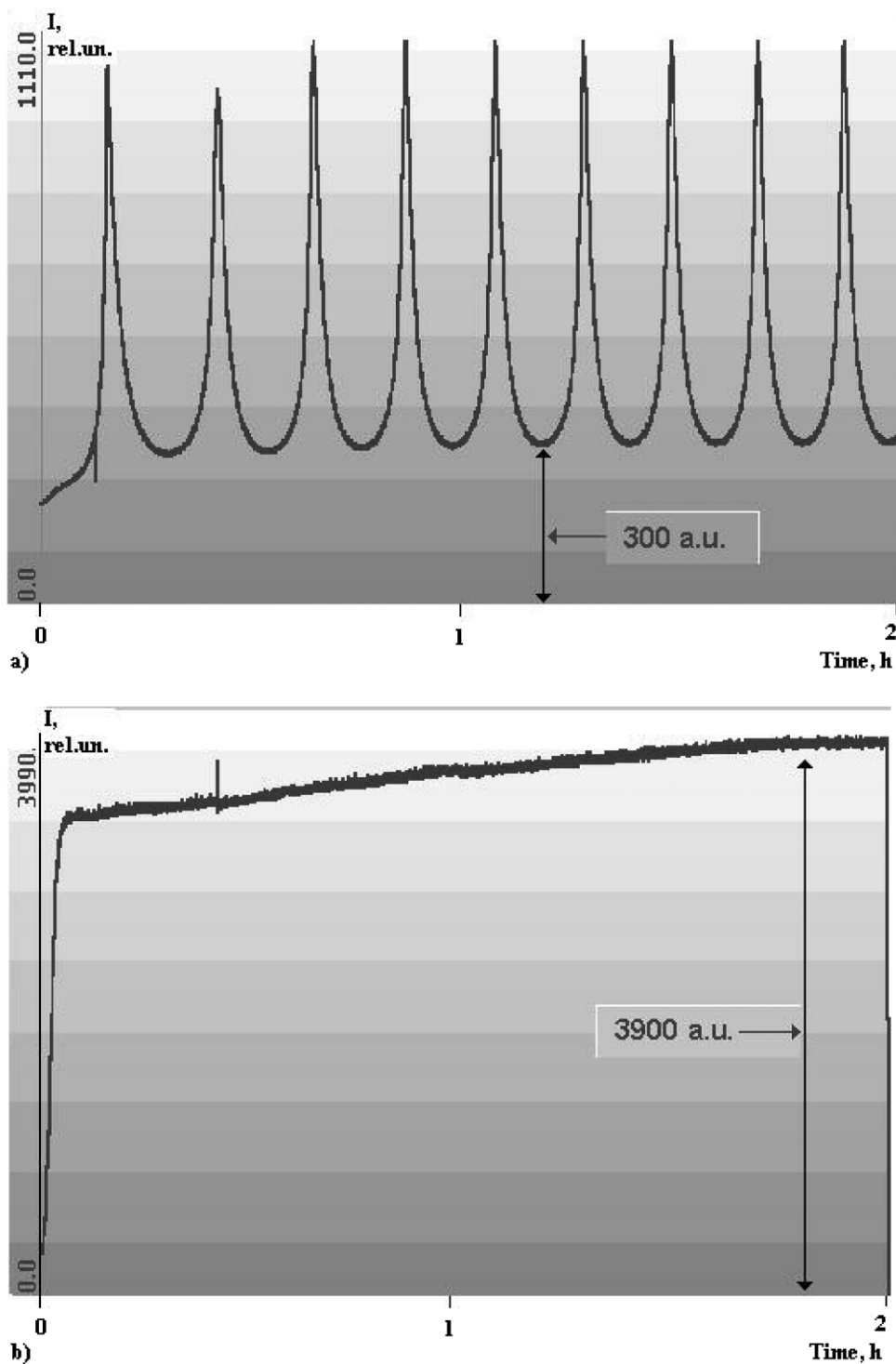


Fig. 4. (a) Change of intensity with time for the 193.7-nm As line from an Acorn lamp, 27 MHz, standard operating power 8 W. (b) Change of intensity with time for the 193.7-nm As line from a HFEDL, 100 MHz, 30 V.

Table 2
Detection limits for different elements measured by Zeeman spectrometer MGA-915 using HFEDLs and HCLs

Element	Wavelength (nm)	DL with HFEDL (pg)	DL with HCL (pg)
Cd	228.8	0.1	0.4
Zn	213.9	0.05	0.4
Zn	307.6	10	80
Hg	253.7	22 ^a 10 (²⁰² Hg)	60 ^a
As	193.7	15	70
Se	196.0	20	150
Pb	283.3	1.2	5
Sn	286.3	10	30
Tl	276.8	8	15
Bi	306.8	12	15

^a Natural isotopic composition.

(2) emission stability; (3) narrow and not self-absorbed line profiles; and (4) long-operating life. The first three parameters have a strong influence on the detection limits of an atomic absorption instrument [21]. Although, the used spectrometer MGA-915 with high frequency modulation polarization allows analyzing of elements when line intensity is changed in wide range (because a HF modulation system removes an influence of intensity changes on analytical signal), for other absorption systems the light source stability is an important criterion. Higher intensity and stability guarantee lower detection limits. Along with lamp intensity, stability and lifetime, the spectral line shape is very important. Spectral lines have to be free from self-reversal caused by absorption inside the light source. In addition, line width largely determines the differential absorption cross-section, and consequently, the sensitivity of the technique. The relative sensitivity is defined in the common way for AAS—as a slope of the calibration curve. The more non-monochromatic is the emission line, the smaller the absorption signal becomes, followed by a decrease of the relative sensitivity and the non-linearity of the calibration curve.

As shown above, EDLs are very suitable for atomic absorption if they are constructed, operated and optimized in the right way.

Table 2 compares the detection limits for HFEDLs and HCLs. It can be seen that the DLs

for HFEDLs are 1.5–8 times lower than those for HCLs.

Fig. 5 shows the relationship between the relative sensitivity of the MGA-915 instrument and the voltage of the Cd EDL for the 228.8 nm Cd resonance line. The optimum voltage is optimized in such a way that the sensitivity is constant over a range of voltages near the operating voltage. Optimum voltage values for other lines are shown in Table 1. As can be seen in Fig. 5, the sensitivity decreases for voltages above 21. This happens because the increase of voltage causes an increase in self-absorption and consequently, an increase of emitted line width and decrease of the intensity in the center of the line profile.

4.3. Isotope HFEDLs—narrower line widths

As mentioned above, spectral line shapes are very important parameters for practical application of HFEDLs in atomic absorption. Both the line width and the line profile depend strongly on the isotopic composition of the element. Most elements consist of two or more isotopes; only a few (F, Au, Nb, etc.) have only one isotope. For example, Hg has seven stable isotopes. Because of isotope

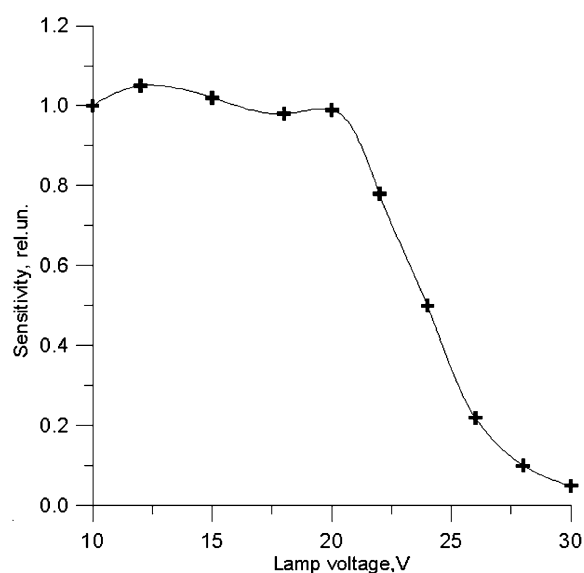


Fig. 5. Sensitivity of the MGA-915 Zeeman atomic absorption spectrometer for Cd (at the 228.8-nm line) vs. HFEDL voltage.

Table 3
Measured FWHM for the main spectral lines from different HFEDLs

Type of HFEDL	Main spectral lines (nm)			FWHM (cm ⁻¹)
Te + Se	214.3	225.9	238.3	0.08–0.10
	238.6	196.0	204.0	
	206.2	207.0	241.3	
²⁰⁸ Pb	405.8	363.9	287.3	0.04–0.10
	283.3	261.4	216.9	
¹²⁰ Sn	380.1	333.0	317.5	0.04–0.11
	286.3	300.9	303.4	
²⁰⁵ Tl	535.0	377.6	352.9	0.03–0.09
	351.9	323.0	276.8	
²⁰² Hg	546.1	435.8	404.7	0.05–0.12
	365.0	313.1	253.7	
He	728.1	706.5	587.6	0.10–0.18
	501.6	491.2	388.9	

shifts the emitted spectral line is split and its profile, therefore, becomes broad. A narrow emitted line width with a HFEDL can be achieved if only one isotope of the element is used in the lamp. The use of one isotope provides maximum sensitivity in atomic absorption [22]. In fact, many isotopes in the light source influence the atomic absorption measurements like the above-discussed self-absorption. The lamp emission becomes more non-monochromatic and the absorption signal decreases. The measured FWHM for the main spectral lines after optimization of different HFEDLs are shown in Table 3. In Table 4 the ratio $S(\text{isot})/S(\text{nat})$ is shown, where $S(\text{isot})$ is the absorption signal (Eq. (1)), registered using an isotope lamp and $S(\text{nat})$ is the signal using a natural abundance lamp. This ratio just represents the relative sensitivity. As can be seen, the signals with pure isotope lamps are higher than those with natural abundance lamps. However, isotope lamps have other features. Despite the high abundance of the primary isotope, the spectral line intensities from the other isotopes are sometimes disproportionately higher than would be predicted from the relative isotope concentrations. This effect is a consequence of the higher self-absorption of the main isotope component. Consequently, the concentration of the other isotopes must be very low,

and the operating conditions of the EDL have to be chosen very carefully. For example, in Hg lamps the following isotope abundance was used: lamp 1-²⁰²Hg 99.8%, other isotopes 0.2%; lamp 2-²⁰⁴Hg 75%, ²⁰²Hg 16%, ²⁰⁰Hg 5%, others 4%.

From the economic point of view, it is preferable to produce isotope HFEDLs rather than isotope HCLs because the quantities of the isotopes required for HFEDLs are much less than for HCLs. The cost of a pure isotope HFEDL is only 1.3–1.5 times that of a HFEDL in which the element is of natural isotopic composition because less than ~1 mg of the isotope is used.

5. Conclusions

New technologies for the preparation of HFEDLs and the decreased dimensions of the HF generator allowed us to design a compact HF light source with high intensity spectral line output, high stability and long operating life. Narrow emission lines are achieved by using a single isotope of the element of interest.

A compact power supply with low power requirements (10–20 W) is necessary. Investigations of the physical processes in the lamps helped to optimize them for atomic absorption analysis. The small dimensions of the HF lamp allows them to be used in mobile atomic absorption instruments. Our experiments show that the use of the EDL in

Table 4
Relative sensitivities of the MGA-915 Zeeman spectrometer with HFEDLs filled with elements of different isotopic compositions

Element	Isotopic composition	Relative sensitivity, $S(\text{isot})/S(\text{nat})$
<i>Experimental</i>		
Hg	Natural abundance	1
Hg	99.8% ²⁰² Hg ('Lamp 1')	2.2
Hg	75% ²⁰⁴ Hg ('Lamp 2')	3.2
<i>Estimated</i>		
Pb	Natural abundance	1
Pb	98% ²⁰⁸ Pb	1.5
Sn	Natural abundance	1
Sn	98% ¹²⁰ Sn	1.6
Sn	90% ¹²² Sn	1.9
Te	Natural abundance	1
Te	98% ¹³⁰ Te	1.7

atomic absorption devices provides significantly lower detection limits for As, Zn, Pb, Cd, Hg, Sn, Se, Te, Tl and Bi. The use of pure isotope HFEDLs improves the sensitivity of AAS by factors of 1.5–3.2.

Acknowledgments

This work was partly financed from INTAS grant No. 01–0200 ‘Small scale mobile devices for water pollution detection in situ based on novel high intensity electrodeless discharge lamps and a new high selective atomic absorption technique (HF WATER)’.

References

- [1] W. Bell, A.L. Bloom, Electrodeless discharge method and apparatus, US Patent 2975330, 1961.
- [2] S.A. Kazantsev, V.I. Khutorschikov, G.H. Guthohrlein, L. Windholz, Practical Spectroscopy of High-Frequency Discharges, Plenum Press, New York, 1998.
- [3] A. Skudra, V. Khutorschikov, Electrodeless metal vapor lamps, in: E. Kraulina (Ed.), High-Frequency Electrodeless Light Sources, University of Latvia, Riga, 1992, pp. 4–28.
- [4] Y.S. Chidson, A semi-conductor generator for excitation of a spectral lamp, in: V.S. Edelman (Ed.), Instruments and Experimental Technique, Academy of Sciences of the USSR, Moscow, 1973, pp. 129–130.
- [5] B.I. Smirnov, V.L. Kontorovich, A generator for excitation of the discharge, Geophys. Equip. 59 (1973) 31–39.
- [6] K.A. Wagner, K.E. Levine, B.T. Jones, A simple, low-cost multielement atomic absorption spectrometer with a tungsten coil atomizer, Spectrochim. Acta Part B 53 (1998) 1507–1516.
- [7] C. Blake, B. Bourqui, Determination of lead and cadmium in food products by graphite furnace atomic absorption spectroscopy, Atom. Spectrosc. 19 (1998) 207–213.
- [8] G. Revalde, A. Skudra, Optimisation of mercury vapour pressure for the high-frequency electrodeless light sources, J. Phys. D: Appl. Phys. 31 (1998) 3343–3348.
- [9] A.E. Lezdinsh, A.J. Skudra, The way of preparation of mercury isotope electrodeless light source, USSR Patent 1326089, 1985.
- [10] A.E. Lezdinsh, A.J. Skudra, The method of filling of emitting metal in the gas discharge lamp, USSR Patent 1412514, 1987.
- [11] A.J. Skudra, M.L. Jansons, B.H. Huzmijeva, The gas discharge lamp and the way of its production, USSR Patent 1624562, 1989.
- [12] D.K. Berzinya, S.J. Puninya, A.J. Skudra, High frequency electrodeless lamp, USSR Patent 1702454, 1991.
- [13] A. Skudra, V. Arajs, Lighting set-up, USSR Patent 1749951, 1992.
- [14] A. Skudra, G. Revalde, HF-electrodeless light source cleaning method, Proceedings HMTc-10, Forschungszentrum Julich 15, 2000, pp. 301–305.
- [15] S.E. Sholupov, A.A. Ganeev, Zeeman atomic absorption spectrometry using high frequency modulated light polarization, Spectrochim. Acta Part B 50 (1995) 1222–1236.
- [16] G.U. Babat, Electrodeless discharges and some allied problems, J. Inst. Elec. Eng. Lond. 84 (1947) 27–37.
- [17] Y.P. Raizer, Physics of the Gas Discharge, Nauka, Moscow, 1987.
- [18] A. Skudra, G. Revalde, Mathematical modelling of the spectral line profiles in the high-frequency discharge, J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans. 61 (1999) 717–728.
- [19] A.S. Agapov, A.A. Matveev, V.I. Hutorschikov, Methods of calculation of EDL parameters, in: E. Kraulina, M. Anderson, M. Jansons (Eds.), Processes of Energy Transfer in the Metal Vapor, University of Latvia, Riga, 1985, pp. 89–98.
- [20] A.H. Ulman, C.M.P. Favez, J.D. Winefordner, The use of radio-frequency excited electrodeless discharge lamps for atomic fluorescence spectroscopy, Can. J. Spectrosc. 22 (1977) 43–44.
- [21] J.Y. Cabon, A. Lebihan, Influence of experimental parameters in electrothermal atomic absorption on a-priori calculated instrumental detection limits, Analyst 122 (1997) 1335–1341.
- [22] N.R. Stankov, Mercury isotope lamps, in: Proceedings of the 5th International Symposium on the Synthesis and Applications of Isotopes, June 20–24, Strasbourg, France, 1994.

Diagnosics of capillary mercury–argon high-frequency electrodeless discharge using line shapes

Gita Revalde^{a,*}, Natalia Denisova^b, Zanda Gavare^a, Atis Skudra^a

^a*Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia, Šķūņu str. 4, LV-1050, Riga, Latvia*

^b*Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Novosibirsk, Russia*

Received 7 April 2004; accepted 7 September 2004

Abstract

The profiles of the 253.7 nm spectral line, emitted from the capillary argon–mercury isotope high-frequency electrodeless discharge, are measured by means of a pressure-scanned Fabry–Perot spectrometer. Spectral line profiles are collected from two lamps at the argon pressure of 2 and 10 Torr, in dependence on the discharge current and Hg vapor densities corresponding to the cold spot temperatures of 25–80 °C. By means of a multi-parameter non-linear line profile fitting procedure of multiple overlapping self-reversed Voigt profiles, the temperature of the radiating atoms and the optical density were estimated. The capillary and spherical discharge conditions were compared. The optimal working conditions avoiding self-absorption were obtained. The measurements were completed by means of the Zeeman scanning spectrometer, allowing the getting of additional information about the instrument functions. The necessity to take into account the instrument function also by comparable small values of its width was shown.

© 2004 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Spectral line shape measurement; Line shape modeling; Self-absorption; Mercury–argon discharge; Electrodeless lamps; Inductive coupled discharge; Mercury resonance line

*Corresponding author. Fax: +371 7225039.

E-mail address: gitar@latent.lv (G. Revalde).

1. Introduction

Electrodeless discharge lamps are known as bright radiators of narrow and intensive spectral lines, covering the spectrum from vacuum-ultraviolet to infrared. The high-frequency electrodeless discharge lamps (HF EDLs) are widely used in different scientific devices such as radiation and absorption spectrometers, spectrometers for angle and glass refractive index measurements, and frequency standards [1]. Because of high intensity, the HF EDLs are exploited as intensive emission spectra sources in scientific experiments, such as double-resonance experiments, sensitized fluorescence experiments, shifts and broadening of spectral lines. The electrodeless discharge lamps are mostly made of glass or quartz and they are filled with a rare gas and a metal vapor. A discharge in the lamp is excited by means of electrodes, which are located outside the lamp. In dependence on the excitation scheme, an inductive or capacitate coupled discharge can be realized.

Our research is concerned with the preparation and diagnostics of the new performance high-frequency electrodeless light sources filled with different elements for numerous applications [2]. Special attention has been paid to the investigations and optimization of mercury and mercury isotope HF EDLs. Mercury low-pressure electrodeless discharge is an interesting object of investigation because of wide range of applications, as example, in mercury atomic absorption analyzers and magnetometers. The resonance radiation from mercury–argon lamps is still used for lighting applications in common low-pressure fluorescence lamps. There is also a growing interest in the mercury–argon electrodeless discharge for lightening purposes because the interactions of the electrodes with plasma are avoided. Owing to this, the life of such lamp is considerably longer.

An exploitation of Hg HF EDLs in atomic absorption analysis (AAA) as well as in other devices demands specific conditions with respect to lamp design, radiation, working time and other characteristics [3]. The main requirements for light source for the use in AAA are: (1) high intensity of spectral lines, (2) high-quality narrow emission line profiles, (3) emission stability. Spectral line shapes are especially very important parameters because increasing line width largely determines the differential absorption cross-section, and consequently, the sensitivity of the AA technique. The trapping of resonance radiation from Hg is an important consideration in the design of such sources. The radiation trapping or self-absorption is the main factor destroying spectral line shapes in a low-pressure discharge, which makes spectral lines wider and causes a self-reversal. Therefore, spectral line profile measurements and an optimization of the lamp characteristics are necessary.

Another motivation of this work is a problem of measurement and correct description of the line shape itself. The spectral line shapes contain broad information about the discharge plasma. In order to obtain quantitative information on the amount of absorption of the line in mercury vapor, we should have a detailed knowledge on the emission line profile. A correct interpretation of the spectral line shape is important also in many other cases. The atomic line shape is of fundamental importance in description of the radiation transport phenomena the mercury–argon discharges. There is quite a lot of works considering the resonance radiation trapping in mercury theoretically [4–6]. Typically researchers are considering the limiting cases in respect to line profile, approximating them by a pure Lorentz shape or a pure Doppler broadened atomic line shape. However, typical discharge conditions can fall into the intermediate region where the Voigt

profile has to be considered. If the mercury gas of natural abundance is simulated the hyperfine components has to be taken into account [7]. Due to the complexity of the spectral line profile measurements, especially in the UV region, there are only few experimental investigations of the real spectral line shape of the 253.7 nm line, especially in the electrodeless low-pressure lamps. This work is an attempt to show that the classical interferometer measurements as well as the Zeeman technique, supplemented by a spectral line shape modeling, can be used as a successful diagnostic tool.

2. Experimental

In this work we report the studies of special type HF electrodeless lamps, prepared in our laboratory. The lamps are filled with mercury of a high isotopic abundance (99.3% of 202 isotope) and argon as a buffer gas. Two lamps with the argon pressure of 2 and 10 Torr (at the room temperature) were prepared. The lamp was placed into an induction coil and an inductive coupled discharge was excited by means of a HF field of about 100 MHz frequency. The profiles of the 253.7 nm mercury resonance emission line were measured by a spectrometer with a pressure-scanned Fabry–Perot interferometer. To get additional information about instrument functions, further measurements were done by a spectrometer basing on the Zeeman effect and a magnetic field scanning, the so-called, Zeeman spectrometer.

The experimental setup for the spectral line shape registration by means of the Fabry–Perot interferometer is shown in Fig. 1. The light, collected from the lamp, is transmitted through the pressure-scanned interferometer, focused on a monochromator, amplified and registered by means of a photomultiplier. Line profiles were recorded using mirrors with a dielectric coating and a 0.5 cm spacer (free spectral range of 1 cm^{-1}).

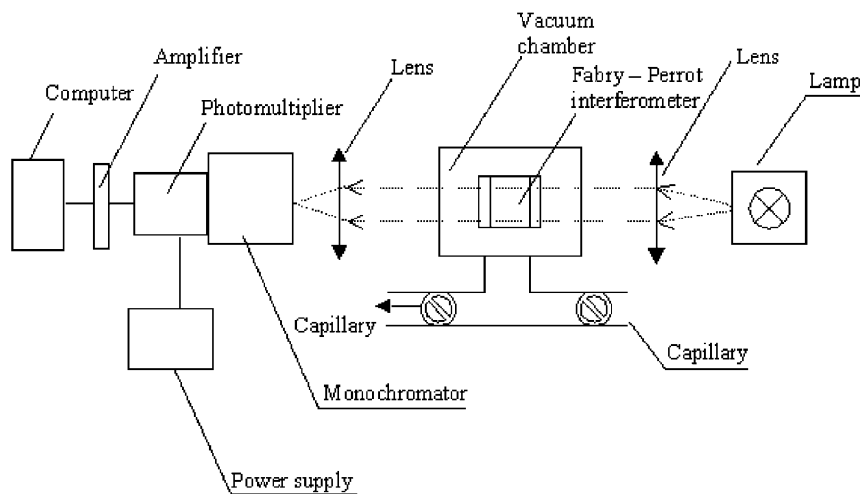


Fig. 1. Experimental set-up for spectral line profile measurements based on a pressure scanned Fabry–Perrot interferometer.

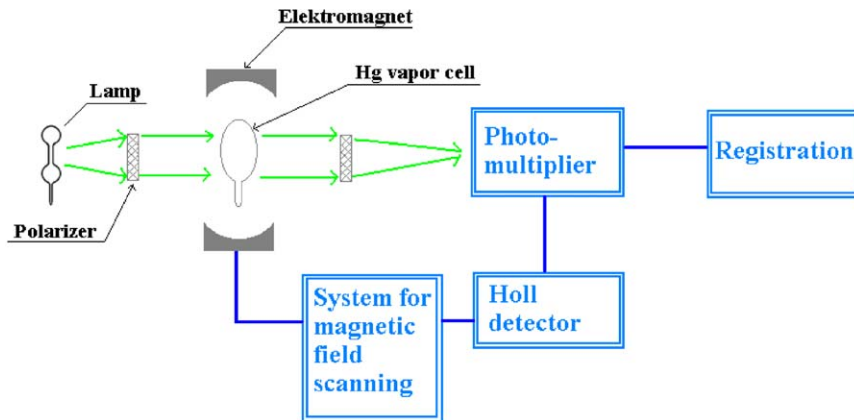


Fig. 2. Principle set-up of a Zeeman spectrometer.

The principal set-up of the Zeeman scanning spectrometer is shown in the Fig. 2. In order to use the Zeeman spectrometer for emission line profile analysis, the light from the HF discharge has to traverse the same metal vapor cell. The un-polarized light from the Hg discharge source passes through the polarizer where it is split into $\sigma+$ and $\sigma-$ components. After passing the polarizer, the light traverses the Hg vapor absorption cell, which is placed in the variable magnetic field. The absorption line is split into three polarized components—one linear polarized π -component and two circularly polarized $\sigma+$ and $\sigma-$ components. Only σ components are used for the further work. The $\sigma+$ and $\sigma-$ components are shifted at the distance in frequency scale $\Delta\nu$ proportional to the magnetic field strength, according to the formula

$$\Delta\nu = \frac{1}{4\pi c m} e H,$$

where c is the speed of the light in vacuum, e is the charge of the electron, m is the mass, H is the magnetic field strength.

By scanning the magnetic field strength, the decrease of the emission line intensity was observed when the emission line coincides with the absorption line. The signal was registered by a photomultiplier. The total scan region of the magnetic field was of 2 Tl. The relative shift of the components was of 1.1 MHz/E. For the magnetic field control the Hall detector was used.

In this experiment we investigated HF EDL-s of a specific “bar-bell” form (Fig. 2). The radiation was collected from a capillary between two spherical balls. The inner diameter of the capillary was of 5 mm and the length of 20 mm. The diameter of the spherical balls was of 20 mm. In most of the experiments, the tip of the lamp was thermo-stated to control a cold-spot temperature and, accordingly, the mercury vapor pressure. The 253.7 nm line profiles with a high resolution were registered in dependence on both, the cold-spot temperature and the HF generator current. The spectral line profile fitting by means of a non-linear multi-parameter fitting program was performed to estimate the real spectral line shape and broadening parameters.

3. Model of the spectral line shape

The registered spectral line profile $f(x)$ is given by a convolution of the real profile $f'(x)$ of a spectral line and the instrument function $f''(x)$:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f''(x-y)f'(y) dy + \zeta(x). \quad (1)$$

To determine the real spectral line profile $f'(x)$ it is necessary to solve the inverse problem. This method is unstable, i.e. the errors of an experimental curve may produce unreasonable errors in the solution. We use direct way to solve this problem—the mathematical modeling to estimate the true profile and fitting the modeled line to an experimental profile, varying the unknown parameters.

The shape of the emitted line is calculated under the one-beam approximation (assuming that the solid angle in which the studied radiation is collected by the optical system is small) [8]:

$$I(v) = I_0 \int_0^{l_0} f_e(l)P_e(v, l) \exp \left[-s \int_0^l P_a(v, l')f_a(l') dl' \right] dl, \quad (2)$$

where

$$f_e(l) = \frac{n_e(l)}{\int_0^{l_0} n_e(l) dl}, \quad f_a(l) = \frac{n_a(l)}{\int_0^l n_a(l) dl}$$

are normalized distributions of emitting and absorbing atoms; l_0 and l are chords, along which the beam of light is spread, P_a and P_e are line shapes of the emitting and absorbing atoms, respectively, s is a constant, $I_0 \equiv I(v_0)$, v is the frequency. In most of cases we assume that $P_e(v, l) = P_a(v, l) = P(v)$.

For the calculation of the line profile of radiation in a unit volume, we use partly the same model as previously described in our work [9]. Main processes, causing the line broadening, were taken into account. The basic broadening of the spectral line in low-pressure plasma is the Doppler broadening, characterizing the temperature of emitting atoms with the Maxwellian distribution of velocities. In that case, the spectral line shape has a Gaussian profile

$$G(v - v_0) = I_0 \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{v-v_0}{\Delta v_G} \right)^2 \right] \quad (3)$$

$$\Delta v_G = 7.16 \times 10^{-7} \frac{1}{\lambda_0} \sqrt{\frac{T}{\mu}},$$

where Δv_G is the full-width at half-maximum (FWHM) of the Gaussian, v_0 is the line-center frequency, T is the temperature of the radiating atoms and μ is the mass number.

The line shapes caused by natural broadening, Δv_{nat} , by resonance broadening, Δv_{res} , as well as by broadening due to the interaction with surrounding particles, Δv_{int} , are all described by the Lorentz function

$$L(v - v_0) = \frac{\Delta v_L / \pi}{4(v - v_0)^2 + \Delta v_L^2}, \quad (4)$$

where $\Delta v_L = \Delta v_{\text{nat}} + \Delta v_{\text{res}} + \Delta v_{\text{int}}$ is the resulting Lorentzian width.

The resulting line is a convolution of the both shapes, the Gaussian and the Lorentzian, and is described by the Voigt function

$$V(a, \omega) = a/\pi \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-z^2) dz}{a^2 + (\omega - z)^2}, \quad (5)$$

where

$$a = \frac{\Delta v_L}{\Delta v_G} \sqrt{\ln 2}$$

$$\omega = \frac{2(v - v_0) \sqrt{\ln 2}}{\Delta v_G}$$

and

$$z = \frac{(v - v') \sqrt{\ln 2}}{\Delta v_G}$$

Hyperfine structure components of the line, having intensities I_1, I_2, \dots, I_k and corresponding shifts $\Delta v_1, \Delta v_2, \dots, \Delta v_k$, where k is the number of components, were also calculated basing on the multiple overlapping of lines.

The main problem in such a discharge is to describe the effects of self-absorption on the spectral line shape. To include the influence of self-absorption correctly we have to know the excitation function of the source. In our case, the exact form of the excitation function is not known. In the high-frequency electrodeless discharge, the excitation function changes in dependence on the working conditions and filling pressure. Therefore, the model allows using different approximations: an approximation of a uniformly excited source, a source with spatially separated emitting and absorbing atoms and the model suggested by Cowan and Dieke [10]. In this case, the profile of a spectral line can be expressed as follows:

$$I(v - v_0) = I_0 P(v - v_0) e^{\mu} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{n! \mu^{2j}}{(2j+n)!}, \quad (6)$$

$$\mu = k_0 l \frac{P(v-v_0)}{P(0)},$$

where the local profile $P(v-v_0)$ in our case is the Voigt profile (5), $k_0 l$ is the optical density at the center of the line, n is an integer characterizing the homogeneity of the radiation source. In special case, when $n = 1$, the excitation is constant, and the source is homogeneous; in the limit when $n \rightarrow \infty$, we have a completely inhomogeneous radiation source. The general case, when $n > 1$, gives a gradual transition from the uniform excitation to the spatially separated excitation. Self-reversal is possible at all $n > 1$.

Up to now, we assume that the temperature gradients are not very large and the widths of the line profiles do not vary a lot along the line of sight; in many cases it is true. To investigate the influence of the temperature gradients, a 2-zone approximation can be included in the model, assuming two temperature values—one in the middle of the discharge and other close to the wall.

Changes of the spectral line profile in the registration process, was considered at the end of modeling. In the case of the Fabry–Perot interferometer, we have a function of the transparency

as the instrument function:

$$I = I_0 \frac{1}{1 + \frac{4R_{\text{eff}}}{(1-R_{\text{eff}})^2} \sin^2 \frac{\delta}{2}}, \quad \text{where } \delta = 2\pi \frac{\Delta}{\lambda}, \quad (7)$$

Δ is the optical difference between interfering rays. The effective reflection coefficient, $R_{\text{eff}} \leq R_{\text{refl}}$, includes the effect of the spectrometer transparency, as well as inaccuracy in the adjustment of interferometer. In the case of the Zeeman spectrometer, the instrument function is the absorption profile of Hg vapors at the room temperature that can be approximated by the Gaussian profile (3). The resulting profile of the spectral line is a convolution of the self-absorbed contour (6) and instrument function (7) or (3). More general, the program foresees a possibility to involve any instrument function from a file in a numerical form (as example, it can be an experimental distribution or any other mathematical function in dependence on the application). The non-linear multi-parameter fit of a modeled resulting profile to an experimental interferogram was performed by minimizing the chi-square criterion:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \delta_i^2 \text{ for } \delta_i = \frac{1}{\Delta y_i} [y_i - f(x_i)]. \quad (8)$$

In Eq. (8) δ_i are deviations of the experimental data y_i from the theoretical values $f(x_i)$ at the position of x_i , weighted by the experimental errors Δy_i . Typical parameters calculated by means of fitting procedure were the Gaussian FWHM, Δv_G , Lorentzian FWHM, Δv_L , optical density, $k_0 l$, homogeneity of the light source, n , and effective refraction coefficient of the Fabry–Perrot interferometer, R_{eff} or the FWHM of the instrument function δ_{instr} . To decrease the number of variable parameters, the total Lorentz width $\Delta v_L = \Delta v_{\text{nat}} + \Delta v_{\text{res}} + \Delta v_{\text{int}}$ can be calculated, using known data from the literature and taken as a fixed parameter. To avoid the finding of a local minimum, the fits were performed many times choosing different starting points in the parameter space. The uncertainties of the parameters were estimated by means of a statistical modeling as described in [9]. The program package was written in FORTRAN.

4. Discussion and results

We registered resonance line profiles, emitted from the capillary, in the cold spot temperature $T_{\text{cold spot}}$ range from 20 °C to 80 °C. The Hg vapor pressure ranges from approx. 1.3 to 90 mTorr. Examples of the experimental profiles for three different cold-spot temperatures of 25 °C, 45 °C and 65 °C, registered by the HF generator current I of 160 mA and the argon pressure $p_{\text{Ar}} = 10$ Torr are illustrated in Fig. 3(a). As we can see, the profiles change strongly, the dip in the line center and the increased intensity of the line wings show significant increase of the self-absorption. The line by 25 °C is the unreversed spectrum of an optically thin lamp, the line by 65 °C demonstrates marked self-reversal.

In Fig. 3(b) an example is shown of the experimental interferogram by $I = 160$ mA, $T_{\text{cold spot}} = 55$ °C, and $p_{\text{Ar}} = 10$ Torr and the respective fitted theoretical total and real curves. The fitting was performed using the percentage of the mercury isotopes, shown in the Table 1. The optical density in the middle of the line was $k_0 l = 4.32$, the temperature of the emitting atoms was of

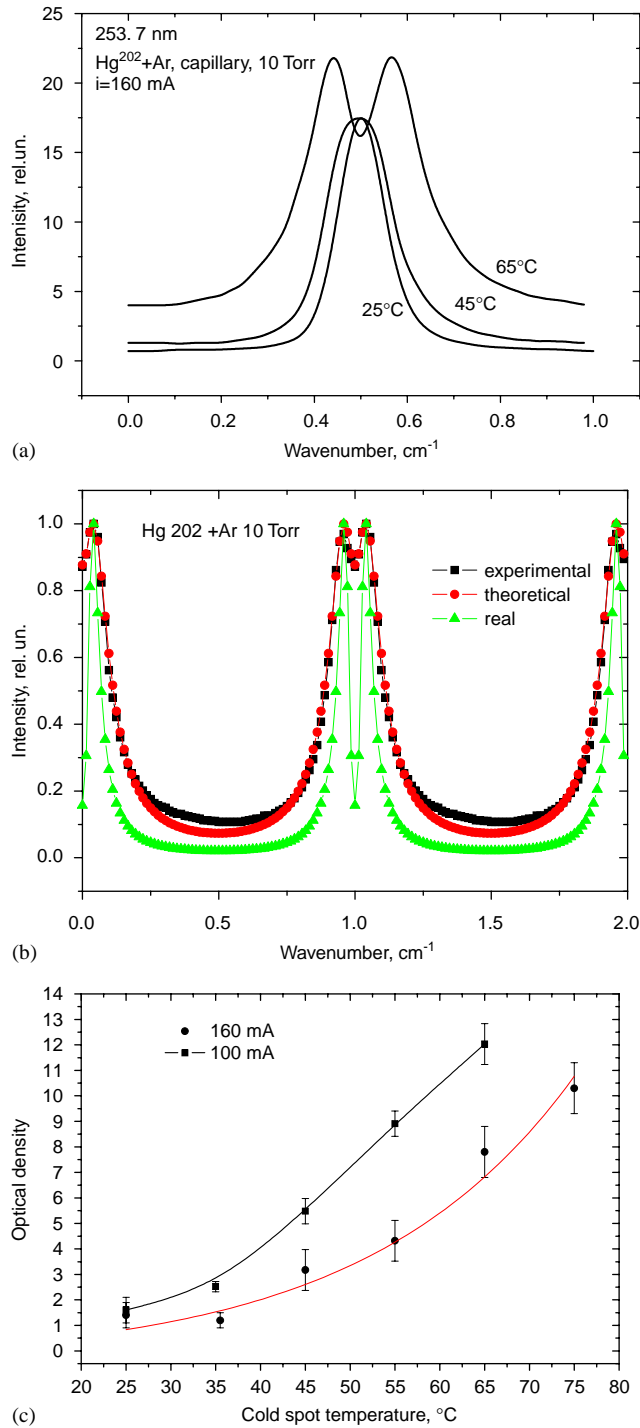


Fig. 3. Optical density in the line center k_0/l as a function of the cold spot temperature: (a) Experimental resonance line examples at the cold spot temperatures of 25°C , 45°C , 65°C by the HF generator current $I = 160 \text{ mA}$ and $p_{\text{Ar}} = 10 \text{ Torr}$. (b) An example of the experimental interferogram by $I = 160 \text{ mA}$, $p_{\text{Ar}} = 10 \text{ Torr}$, $T_{\text{cold spot}} = 55^\circ\text{C}$ and the fitted total and real profiles. (c) The estimated dependencies of the optical density on the cold spot temperature for two values of the HF generator current $I = 100 \text{ mA}$, $I = 160 \text{ mA}$. $R_{\text{eff}} = 0,8\%$ ($\delta v_{\text{instr}} = 0.071 \text{ cm}^{-1}$).

Table 1
Percentage of the mercury isotopes of 99.3% abundance with Hg 202

Isotope mass number	196	198	199	200	201	202	204
%	0	0.056	0.13	0.308	0.126	99.3	0.077

345 K. In this example, the other isotopic components practically cannot be seen. In general, a coincidence between the calculated and the experimental spectra is very well; there are only some discrepancies in the line wings. This question is discussed below.

We obtained the optical density in the line center $k_0 l$ as a function of the cold spot temperature $T_{\text{cold spot}}$ for two HF current values of $I = 100$ mA and $I = 160$ mA, plotted in Fig 3(c). In this case, the approximation of a spatially separated emitting and absorbing atoms was used. By trying the 2-zone approximation, the results were not better; therefore we decided to use the model described by Eq. (6). One can see that by a higher HF-oscillator current we have smaller values of the optical density. The fitted temperature broadening changes slightly in dependence on the current from 0.037 cm^{-1} (345 K) to 0.051 cm^{-1} (660 K).

In this case, it is difficult to conclude if there is some dependence of the temperature of radiating atoms on the HF excitation generator current. To clarify this question, we registered the spectral line profiles as a function of the HF current. Profiles were registered for the HF current values, ranging from 80 to 160 mA. In Fig. 4(a) is shown the total experimental FWHM of the resonance line as a function of the HF generator current I for a constant value of the $T_{\text{cold spot}}$ of 25°C for the lamp with $p_{\text{Ar}} = 10$ Torr. By these conditions, the experimental spectral line shapes were without a visible self-reversal. The FWHM dependence on the current is very interesting, showing a maximum at $I = 115$ mA. We tried to explain this behavior by means of the modeling. The fitting shows that the temperature of the radiating atoms increases with the current from about 350 K to 530 K (that means increase of the FWHM, Fig. 4(b)) and the optical density slightly decreases from 1.7 to 0.9 (decrease of the total FWHM, Fig 4(c)). An addition of these two contracting processes gives the shown total behavior. In this case, it is quite difficult to estimate the exact value of the optical density because the experimental lines were not self-reversed. Therefore, the estimated errors of the values for optical density are of about 20%. The maximum value of the optical density is about 1.9; if the $k_0 l$ is higher, the self-reversal becomes visible in the experimental line profile.

A slight decrease of the optical density can be observed also in the case of $T_{\text{cold spot}} = 65^\circ\text{C}$, shown in the Fig. 5. In this case, the profiles were collected from the Hg lamp with $p_{\text{Ar}} = 2$ Torr. The decrease of the optical density can be explained by changing the ratio between the exited atoms and the atoms in the ground state. This decrease is smaller as observed in the case of a simple spherical lamp [11]. By the $T_{\text{cold spot}} = 65^\circ\text{C}$, the self-reversal occurs for all current values. Hence, it makes no sense to plot the total FWHM as a function of the current. In this case, the estimated temperature changes slightly from 510 to 660 K. The fitting gives higher temperatures of the radiating atoms by $p_{\text{Ar}} = 2$ Torr than by $p_{\text{Ar}} = 10$ Torr.

For comparison, we registered also the 253.7 nm line profile, emitted from the spherical part of the same lamp by fixed cold spot temperatures of 25°C and 44°C . A comparison of the profiles, emitted from the capillary and the spherical part, is shown in Fig. 6(a) for $I = 160$ mA, T_{cold}

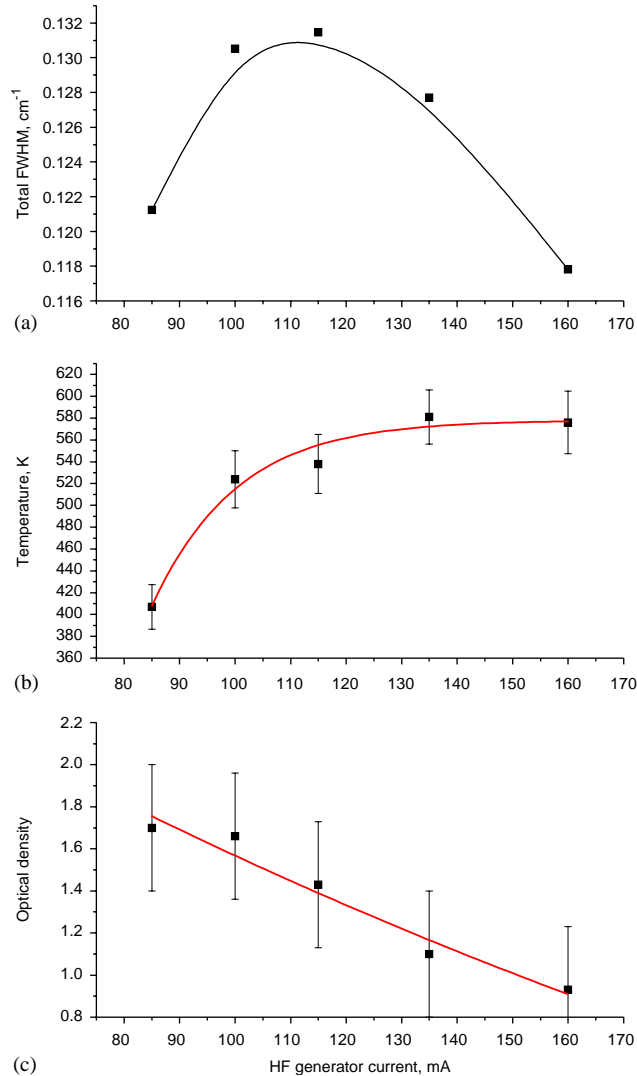


Fig. 4. The parameters of the 253.7 nm line profile in dependence on the HF generator current for the Hg 202 isotope capillary by a constant value of the cold spot temperature $T_{\text{cold spot}} = 25^\circ\text{C}$ and the argon pressure $p_{\text{Ar}} = 10$ Torr. (a) The total experimental spectral line FWHM as a function of the HF generator current; (b) The estimated temperature of the emitting atoms as a function of the HF generator current; (c) The estimated optical density in the line center as a function of the HF generator current.

$T_{\text{spot}} = 25^\circ\text{C}$, $p_{\text{Ar}} = 10$ Torr. In the spherical case, we get higher temperature values of the radiating atoms as in the case of capillary. The Gauss part of the spectral line is of 0.0718cm^{-1} what corresponds to the temperature of the radiating atoms of about 1300 K. The estimated temperature values are in good agreement with previous measurements for spherical lamps [10]. The optical density $k_0 l$ was estimated being lower than 1 (0.8–0.99). A fitting example for a line, emitted from the spherical ball, is shown in Fig. 6(b). The experimental lines by the all cold spot

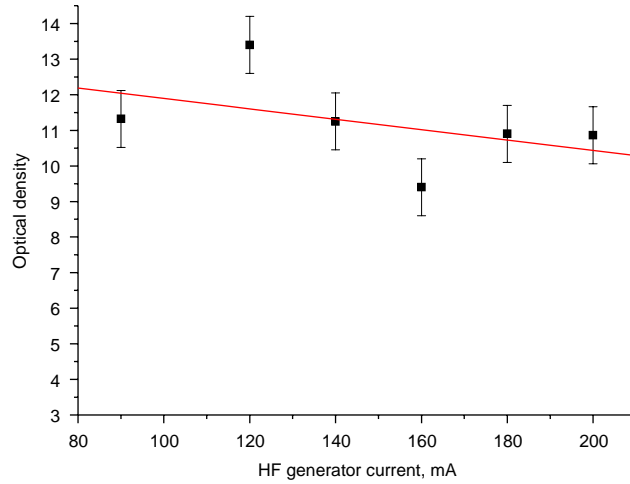


Fig. 5. The optical density, estimated from resonance line profiles, emitted from the Hg 202 isotope capillary as a function of the HF generator current at $T_{\text{cold spot}} = 65^\circ\text{C}$ and $p_{\text{Ar}} = 2$ Torr.

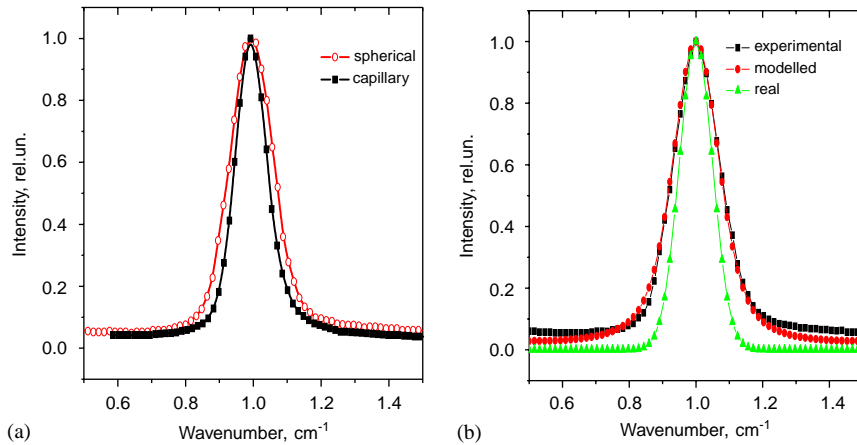


Fig. 6. (a) The profiles of the 253.7 nm line, registered from the spherical part and the capillary of the lamp by the HF generator current of 160 mA and $T_{\text{cold spot}} = 25^\circ\text{C}$, $p_{\text{Ar}} = 10$ Torr; (b) A fitting example for the line collected from the spherical part of the lamp.

temperatures are not self-reversed and the line forms are close to ideal Voigt profiles. In the capillary case, the line is narrower due to the lower temperature (about 430 K). Therefore, the Hg atom density becomes higher and also the optical density is higher (1.47). The fact that the capillary discharge is colder than the spherical one can be explained by the smaller dimensions of the capillary (better cooling by the surrounding air) and also by different excitation conditions.

If the $\Delta\nu_L$ is also included in the number of variable parameters, we see that increasing the $T_{\text{cold spot}}$ from 25°C to 44°C , the Lorentz part $\Delta\nu_L$ also increases (from 0.01 to 0.018 cm^{-1}) for the spherical lamp. Also for the capillary, the $\Delta\nu_L$ increases (from 0.003 cm^{-1} to 0.022 cm^{-1}) versus

the $T_{\text{cold spot}}$. Such increase of the $\Delta\nu_L$ was observed only for the 10 Torr lamp. For the 2 Torr lamp the $\Delta\nu_L$ remains approximately constant and less than 0.003 cm^{-1} . Exact mechanisms of such increase of the Lorentz part for the 10 Torr lamp by the higher Hg vapor pressures is still not clear. The theoretical value of the $\Delta\nu_L$ is about 0.0001 cm^{-1} for $p_{\text{Ar}} = 10 \text{ Torr}$ and $T_{\text{cold spot}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, calculated using the natural lifetime of the Hg $^3\text{P}_1$ state of $1.2 \times 10^{-7} \text{ s}$ and collision broadening parameters given in Ref. [12]. As mentioned before, the main discrepancies between the calculated and the experimental shapes are in the line wings. Thus, the program tries to generate more intense wings by increasing of the Lorentz part. This effect gives an additional fraction in the total $\Delta\nu_L$. In fact, the line wings are stronger as foreseen by the model due to the self-absorption. This effect could be explained by an enhanced radiation through the wings of the line by the increasing Hg vapor pressure and by a higher collision rate with argon, respectively, larger resonance and collision broadening. The reason for the discrepancies in the wings resides in the inability of the model of Cowan and Dieke to accurately represent the actual distribution of emitters and absorbers in the lamp and also due to the fact that these simple models does not take account of multiple absorption and re-emission in the surrounding medium. For more accurate fitting of the line wings, it is necessary, therefore, to consider a more complex model. Despite the fact that the computer-simulated lines do not match exactly the observed lines in the wings, they can be used to compute the temperature, the optical density, and the influence of the instrument function very well. Also the Lorentz width can be obtained, however the question about the interpretation remains.

The greatest uncertainties in the estimated parameters can arise because of poor knowledge of the instrument influence. To get additional information about the influence of instrument functions, we measured the resonance line also by means of a Zeeman spectrometer. In Fig. 7, two examples of the registered and modeled profiles are shown using the Zeeman spectrometer (Fig. 7). The profile was observed from Hg 202 isotope lamp with argon pressure $p_{\text{Ar}} = 10 \text{ Torr}$ by the current value of 160 mA. In the case of Zeeman spectrometer, the instrument function can be approximated by the Gaussian profile at the room temperature of $20 \text{ }^\circ\text{C}$ for the absorbing mercury

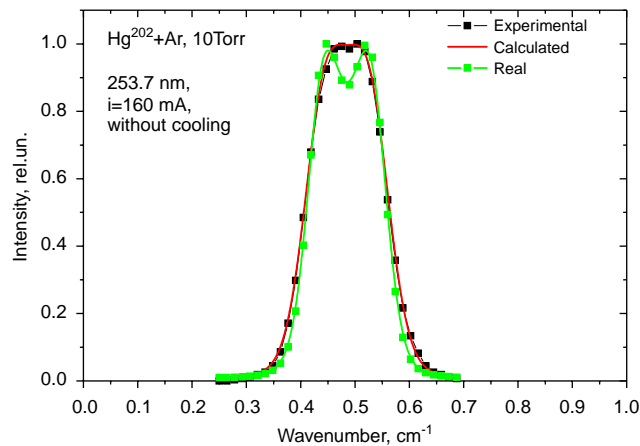


Fig. 7. Demonstration of the influence of the instrument function on the real spectral line profile: the 253.7 nm spectral line shape emitted from Hg 202 isotope lamp and registered by means of a Zeeman spectrometer.

atoms what corresponds to the FWHM of the instrument function $\delta v_{\text{instr}} = 0.036 \text{ cm}^{-1}$. In this case, the instrument function is quite narrow. The example in the Fig. 7 demonstrates that also by so small values of the instrument function it has a significant influence on the dip in the center of the line. Therefore, it is important to take into account the instrument function, especially in the cases when a plasma diagnostics is performed according to the value of the self-reversal. Comparing the line profiles, registered by these two different techniques, we obtained the influence of the instrument function. For the experiments with the Fabry–Perot interferometer we estimated the value of $R_{\text{eff}} = 0.8$ (80%), corresponding to the spectral width of 0.071 cm^{-1} . The instrument function of the Fabry–Perot interferometer has larger influence on the wings of the spectral line.

5. Conclusion

The profiles of the 253.7 nm spectral line, emitted from the capillary and the spherical argon–mercury isotope HF electrodeless discharge, were measured by means of a pressure scanned Fabry–Perot spectrometer. Spectral line profiles were collected from two lamps, filled by room temperature at the argon pressure of 2 and 10 Torr, in dependence on the cold spot temperature and the discharge current. By means of the multi-parameter non-linear line profile fitting procedure, the temperature and the optical density changes were estimated versus both, the HF generator current and the Hg vapor pressure. The capillary and spherical discharge conditions were compared. For the capillary discharge the estimated temperature of the radiating atoms changes from 345 to 660 K in dependence on both, the HF current and the argon pressure. The estimated temperature of the radiating atoms is of about 1300 K for the spherical discharge. The estimated temperature values show a good agreement with previous measurements for spherical discharge lamps. The optimal working conditions avoiding self-absorption were obtained. The measurements were completed by means of the Zeeman scanning spectrometer, allowing getting additional information about the instrument functions. The necessity to take into account the instrument function also by comparable small values of its width is shown.

Acknowledgements

This work was partly supported by INTAS Grant 01-0200 “HFWATER”. The authors thanks to Prof. R.Umorhodjajev for providing the Zeeman spectrometer for measurements.

References

- [1] Kazantsev SA, Khutorshchikov VI, Guthöhrlein GH, Windholz L. *Practical Spectroscopy of HF Discharges*. New York: Plenum Press; 1998. p. 337.
- [2] Revalde G, Silinsh J, Spigulis J, Skudra A. In: Aimontas VP, Gradauskas J, editors. *Smart Optical Inorganic Structures and Devices*. Proceedings of SPIE 2001; 4318: 78.

- [3] Ganeev A, Gavare Z, Khutorshikov VI, Khutorshikov SV, Revalde G, Skudra A, Smirnova GM, Stankov NR. *Spectrochimica Acta Part B* 2003;58:879.
- [4] Curry JJ, Lawler JE, Lister GG. *J Appl Phys* 1999;86:731.
- [5] Sommerer TJ. *J Appl Phys* 1993;74:1579.
- [6] Baeva M, Reiter D. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 2003;23:371.
- [7] Lee HJ, Verboncoeur JP. *Phys of Plasmas* 2001;8:3077.
- [8] Preobrazhenskii NG. *Spectroscopy of Optical Thick Plasma*. Novosibirsk: Nauka; 1971. p.177.
- [9] Skudra A, Revalde G. *JQSRT* 1999;61:717.
- [10] Cowan RD, Dieke GH. *Rev Mod Phys* 1948;2:418.
- [11] Revalde G, Skudra A. *J Phys D Appl Phys* 1999;31:3343.
- [12] Nishimura K, Fujimoto T. *Appl Phys B* 1985;38:91.

Determination of the number densities of argon metastables in argon-hydrogen plasma by absorption and self-absorption methods

Z Gavare¹, D Gött², A V Pipa², J Röpcke² and A Skudra¹

¹ Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia, Skunu str. 4, Riga LV -1050, Latvia

² Institute for Low Temperature Plasma Physics, 17489 Greifswald, Germany

E-mail: Zanda.Gavare@gmail.com

Received 6 December 2005

Published 28 April 2006

Online at stacks.iop.org/PSST/15/391

Abstract

The number densities of Ar $3s^23p^54s$ levels have been measured by means of two methods: a self-absorption method with a mirror behind the discharge vessel and an absorption method with a high-frequency electrodeless discharge lamp. Concentrations ranging from 6×10^7 – 4×10^9 cm⁻³ were obtained for the Ar $3s^23p^54s$ levels, depending on the argon content (10–100% Ar) in Ar/H₂ microwave plasma. The populations of various sublevels of measured resonant and metastable states coincide within the experimental errors. It was observed that values from measurements of both methods are in good agreement.

1. Introduction

Argon, like other rare gases, is chemically inert in the ground state. Therefore, it is widely used in different plasmas as a buffer gas and for discharge stabilization.

Rare gases have long-lived metastable states that can release significant energies when they strike a surface; this is the reason why they are used in atom lithography [1]. Due to a potentially large reservoir of relatively high-energy species, metastables can influence electron distribution significantly [2]. Long radiative lifetimes of metastables states ensure the relatively high density of the excited particles produced in a weakly ionized or excited gas.

Argon metastable atoms in the 3P_0 and 3P_2 states play an important role in the number of secondary processes (collisions) occurring in the plasma of gas discharges in pure argon or mixtures of argon with other gases, for example, with hydrogen [3,4]. The discharge kinetics can substantially depend on the population of the 3P_0 and 3P_2 states because various step processes proceed via these states. Therefore, the development of reliable methods for determining the populations of the argon metastable states is of great interest for the diagnostics of argon-containing plasmas [5].

For determining the populations of argon metastable states different methods have been used: laser absorption (using a dye-tunable laser) [6,7], LIF [8], absorption [9,10] and self-absorption methods [11].

In the present study absorption and self-absorption methods, based on the determination of the product of the transition probability A_{ki} and the population density N , that is $A_{ki}N$ [12], have been used to obtain the population densities of the Ar $3s^23p^54s$ levels.

The aim of the work was to compare two methods: the self-absorption method with one mirror and the absorption method with a high-frequency electrodeless discharge lamp (HFEDL) [12]. HFEDLs have been widely used for metal concentration determination in AAS [13–16].

2. Theoretical background

2.1. Determination of the number densities

The population densities of Ar $3s^23p^54s$ (using Paschen notations: s_2 , s_3 , s_4 and s_5) levels were measured by means of two methods: the self-absorption method with one mirror behind the discharge vessel and the absorption method with a HFEDL behind the discharge vessel [12].

The absorption coefficient distribution function $\kappa(\nu)$ of the light source is connected to the product $A_{ki}N_i$ in the following way:

$$\int_0^\infty \kappa(\nu)d\nu = \frac{g_k}{g_i} \frac{c^2}{8\pi\nu_{ki}^2} A_{ki}N_i, \quad (1)$$

where A_{ki} is the transition probability of transition with frequency ν_{ki} ; g_i and g_k are the statistical weights of both levels i and k ; c is the velocity of light and N_i the population of the state i .

Formula (1) shows that it is possible to determine the population N_i by knowing the distribution function of the absorption coefficient $\kappa(\nu)$ and the transition probability A_{ki} .

Assuming that the broadening of the spectral lines is mostly determined by the Doppler effect, the population of the state i of absorption transition $i \rightarrow k$ may be presented as

$$N_i = \frac{g_i}{g_k} \frac{\Delta\lambda_D}{\lambda_{ki}^4} \frac{\kappa_0}{A_{ki}} \times 0.81 \times 10^{33}, \quad (2)$$

where $\Delta\lambda_D$ is the Doppler half-width depending on the gas temperature; κ_0 , the absorption coefficient at the centre of the line and λ_{ki} the transition wavelength.

From formula (2) one may see that in the case of Doppler broadening it is necessary to know only the absorption coefficient κ_0 at the centre of the line to get population N_i of the state i .

2.2. Method with a mirror

In the case of the method with the mirror, the absorption coefficient was obtained by the numerical solution of the following equation system [12]:

$$\begin{cases} A = 2 - \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (1 - e^{-2\kappa_0 l e^{-\omega^2}}) d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} (1 - e^{-\kappa_0 l e^{-\omega^2}}) d\omega} \\ A = \frac{(1+r) - (I_m/I_n)}{r} \end{cases}, \quad (3)$$

where I_m and I_n are the line intensities measured with and without the mirror; l is a path length; r is the reflection coefficient of the mirror; $\omega = 2\sqrt{\ln 2}((\nu - \nu_{ki})/(\Delta\nu_D))$, $\kappa_0 l$ is the optical density and A the relative absorption.

The absorption coefficient κ_0 was obtained comparing the values of experimentally obtained (the second equation in the system (3)) and calculated (the first equation in the system (3)) relative absorption A , assuming that the optical length l is known. The theoretical calculations of the relative absorption A at certain values of optical density $\kappa_0 l$ were performed by the algorithm written in Maple®.

2.3. Method with a HFEDL

For the method with the HFEDL the following equation system has been used:

$$\begin{cases} A_\alpha = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\omega/\alpha)^2} (1 - e^{-\kappa_0 l e^{-\omega^2}}) d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\omega/\alpha)^2} d\omega} \\ A_\alpha = \frac{I_L + I_P - I_{L+P}}{I_L} \end{cases}, \quad (4)$$

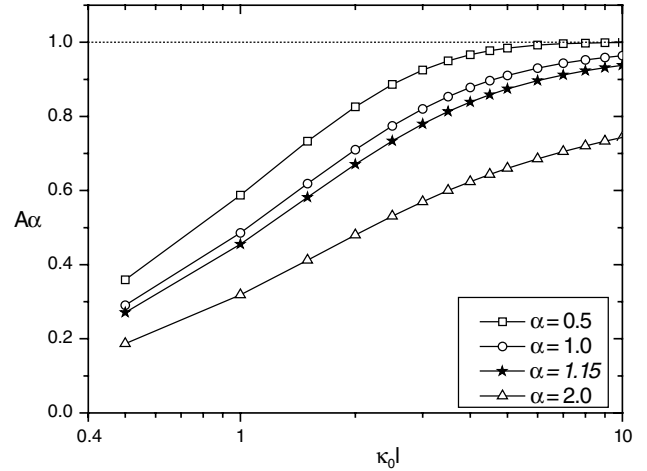


Figure 1. Theoretically calculated relative absorption A_α , as a function of optical density $\kappa_0 l$, for the method with a HFEDL.

where I_P is the line intensity emitted from the discharge vessel (the lamp turned off); I_L is the line intensity only from the lamp (the discharge in the vessel is turned off); I_{L+P} is the line intensity from both light sources; α is a ratio of the HFEDL (lamp) emission line half-width to the absorption line half-width of the discharge in the vessel [12] and A_α the relative absorption. The formula system (4) is derived for the case of the Doppler-broadened emission and absorption lines.

The theoretical calculations of relative absorption A_α (the first equation in the system (4)) depending on optical density $\kappa_0 l$ and parameter α , were performed with the help of algorithms written in Maple® (figure 1).

The relative absorption A_α can be obtained experimentally by measuring intensities of the line emitted from the discharge vessel (I_P), only from the lamp (I_L) and from both light sources (I_{L+P}) (the second equation of the system (4)).

In the same manner as for the method with the mirror, the absorption coefficient κ_0 was obtained comparing the values of experimentally obtained and calculated relative absorption A_α .

3. Experimental

The plasma source under study was the $H_2 + Ar$ microwave discharge excited by a planar microwave applicator. The microwave power was (generator SAIREM 2.45 GHz) coupled into the plasma from the top by a special waveguide system through a quartz window transparent for microwaves. The plasma was mainly excited in the top part of the vessel just below the microwave window [17]. The total input power was held constant ($W = 2.26$ kW). Gas flow controllers and a butterfly valve in the gas exhaust allowed for having an independent control of gas inflow ($\phi = 200$ sccm) and pressure ($p = 0.5$ mbar). The gas inflow rate and pressure were constant during the experiment time. Different Ar : H_2 ratios were studied (Ar content was changed from 10–100%).

For the self-absorption measurements the gold plane mirror (for the absorption measurements argon HFEDL – argon lamp manufactured at Institute of Atomic Physics of University of Latvia) was placed behind the discharge vessel (figure 2).

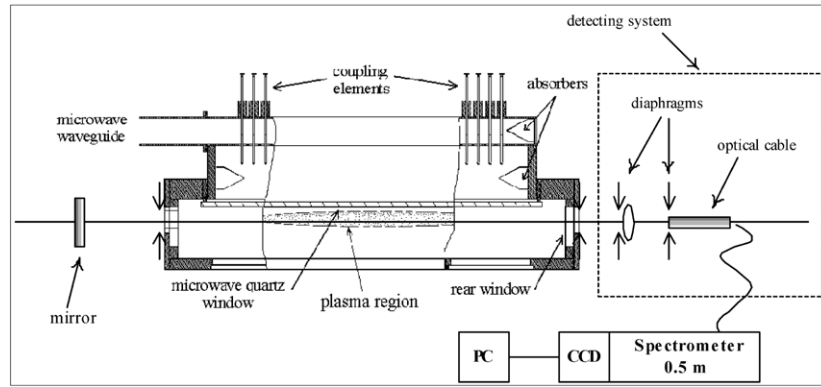


Figure 2. Schematic diagram of the experimental set-up.

Table 1. Measured Ar spectral lines.

s_2 (r) $g_i = 3$	s_3 (m) $g_i = 1$	s_4 (r) $g_i = 3$	s_5 (m) $g_i = 5$
750.384	794.818	667.728	696.543
826.452	866.794	727.293	706.722
840.821	—	738.398	714.704
852.144	—	751.465	763.511
—	—	800.616	772.376
—	—	810.369	801.479
—	—	842.465	811.531

Plasma emission, reflected from the mirror, or the light from the lamp was focused on the entrance of an optical cable by means of the lens and diaphragm system.

For the measurements a Czerny–Turner monochromator (EG&G Princeton Applied Research Model 1236 OMA 0.5 Meter Spectrograph) with gratings 600 g mm^{-1} and 1200 g mm^{-1} was used.

The light was detected by means of a charge-coupled device matrix detector (Princeton Applied Research, OMA-Vision CCD Array, water cooled, 512×512 pixel) connected to the computer. The resolving power of the system monochromator CCD camera was as follows: (1) for the grating with 600 g mm^{-1} : $\sim 18 \text{ pixels nm}^{-1}$; (2) for the grating with 1200 g mm^{-1} : $\sim 34 \text{ pixels nm}^{-1}$.

The emission spectra of the discharge under study have been recorded in the wavelength range $\lambda = 620\text{--}870 \text{ nm}$. The wavelength calibration was done by means of known Ar spectral lines.

The intensities of different lines were measured for the population density determination of every Ar $3s^23p^54s$ level. Measured spectral Ar lines are shown in table 1 (wavelengths given in nanometres; the statistical weights of the levels are shown in the second row of the table).

Argon energy level diagram is shown in figure 3. Values of the atomic transition probabilities for the Ar I $4s\text{--}4p$ transition array were used from [18]. The effective reflection coefficient r has been determined experimentally by intensity measurements of several optically thin Ar lines at the small values of Ar content (10% Ar) in the plasma. It was found that $r = 0.75 \pm 0.02$ and it is independent of the wavelength.

To obtain number densities of the chosen levels one has to know the Doppler half-width of the measured line or the plasma temperature. In the present work the temperature of

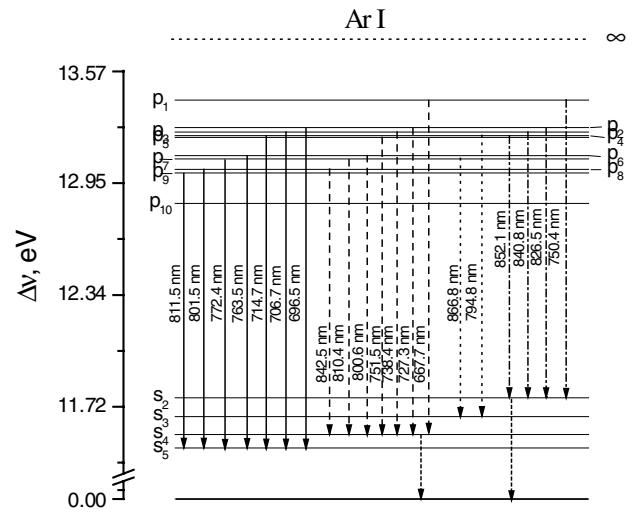


Figure 3. Partial energy level diagram of neutral argon (Paschen notations are used to represent levels). The measured transitions between Ar I $4s\text{--}4p$ levels are shown.

the plasma was determined experimentally using the well-known method based on measured intensity distribution over rotational levels (in the present study Fulcher- α (2-2)Q band system of hydrogen have been used) [19–23]. The measured plasma temperature was $T = 870 \pm 75 \text{ K}$.

Taking into account that temperature of the HFEDL was estimated to be approximately 1000 K, the ratio α in (4) was determined to be equal to 1.15.

4. Results and discussion

The scaled population densities of Ar $3s^23p^54s$ levels measured by means of the method with the mirror are shown in figure 4. The scaled populations are absolute values of the level population densities divided by their statistical weights $(2J + 1)$, representing the average populations of the multiplet structure sublevels. At the equilibrium conditions they should have almost the same energy, 11.55, 11.62, 1.72 and 11.83 eV for s_2 , s_3 , s_4 and s_5 , respectively [11].

One may see from figure 4 that the populations of various sublevels of all resonant and metastable states coincide within the experimental errors at constant Ar content. The same may

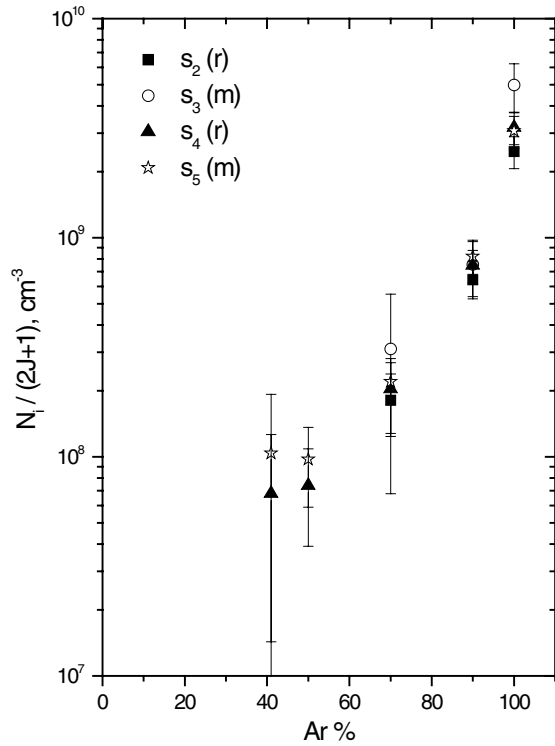


Figure 4. The scaled population densities of $3s^23p^54s$ levels of Ar, measured by means of the method with a mirror, depending on argon content.

be seen in figure 5, where the scaled population densities of the Ar levels measured by the absorption method with the HFEDL are shown as a function of the argon content in the plasma. This can be explained by the long effective lifetimes of the resonant levels (due to self-absorption of the resonant radiation) and a high enough rate of collisional transitions between the Ar $3s^23p^54s$ levels. So the metastable and resonant levels of Ar are actually mixed in the plasma under the study [11].

Both methods show a decrease in the number densities of the argon metastable species by increasing the hydrogen content in the plasma. This could be explained by the quenching of the argon metastable atoms in the collisions with H_2 molecules [24].

Using the self-absorption method with the mirror it is difficult to measure number densities at small concentrations of argon due to small signal-to-noise ratio.

The absorption method using the HFEDL ensures much higher precision and enables measuring the number densities in a wider range of experimental conditions due to the high intensity and stability of the HFEDL.

At smaller values of Ar content in the plasma the experimental errors are larger due to the small intensity of the lines used for these measurements.

Values of number densities of the Ar $3s^23p^54s$ levels from measurements using both methods are in good agreement (figures 6 and 7). The errors due to the slight plasma temperature inhomogeneity across the discharge volume can be neglected because the total discharge length was much longer compared with the small regions near the windows.

In general, both methods can be successfully applied for the determination of the number densities with good precision

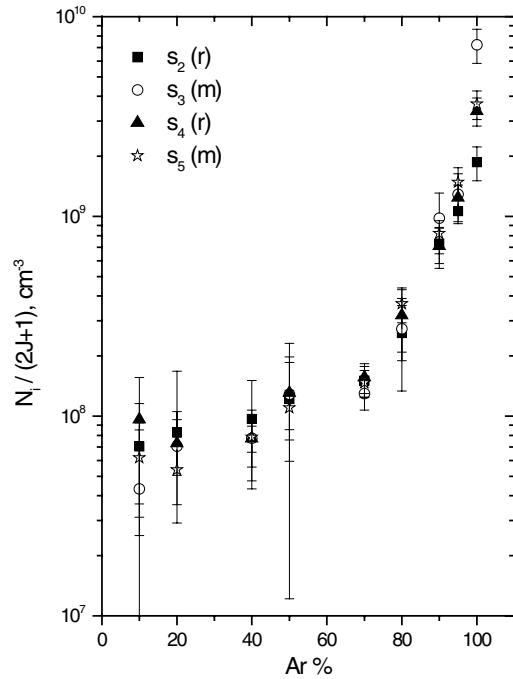


Figure 5. The scaled population densities of $3s^23p^54s$ levels of Ar, measured by means of the method with a HFEDL, depending on argon content.

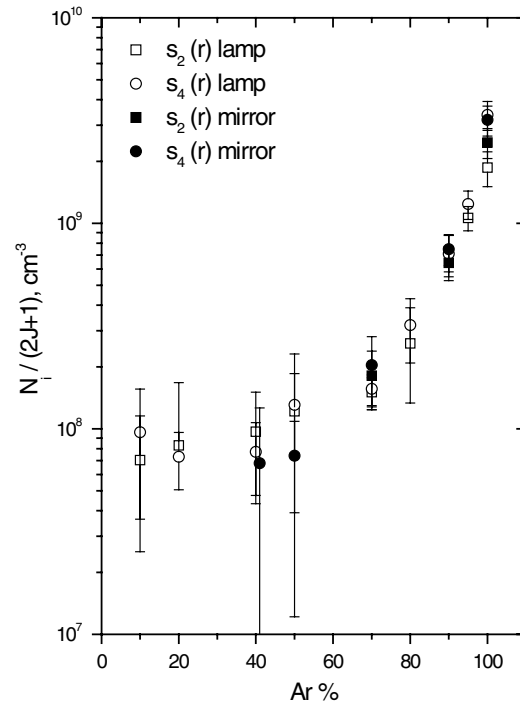


Figure 6. The scaled population densities of s_2 and s_4 (resonant) levels of Ar, determined by means of both methods, depending on argon content.

in low-temperature plasmas. There are two main requirements for these methods: (1) the plasma should be homogeneous and (2) the real line profile should correspond to the profile that the calculations were made for. Usually, low-pressure plasmas

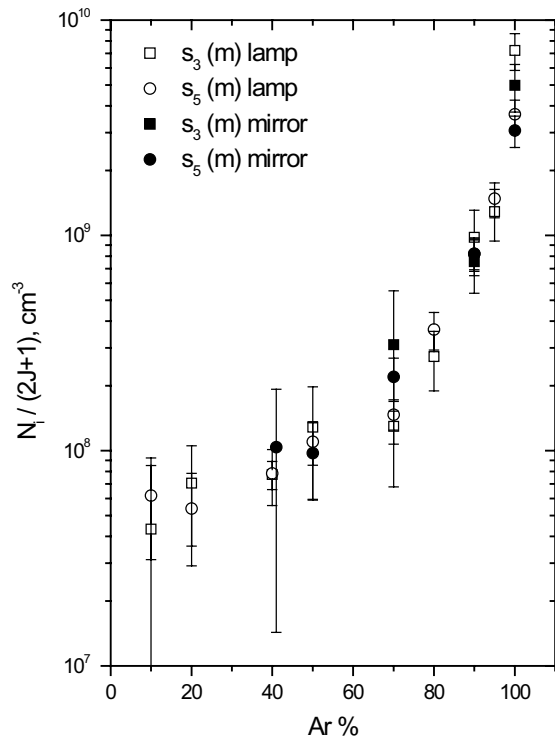


Figure 7. The scaled population densities of s_3 and s_5 (metastable) levels of Ar, determined by means of both methods, depending on argon content.

satisfy requirements (1). If the plasma is not homogeneous, it is necessary to know the distribution function of the absorption coefficient. If, along the axis, there is difference only in the concentration of the absorbing species, then it is enough to introduce the effective length. Other restrictions are more or less technical.

5. Conclusion

The number densities of the Ar $3s^23p^54s$ levels have been measured by means of two methods: the self-absorption method with a mirror behind the discharge vessel and the absorption method with a HFEDL. Concentrations, ranging from 6×10^7 to 4×10^9 cm^{-3} , were obtained for the Ar $3s^23p^54s$ levels, depending on the argon content (10–100% Ar) in the Ar/H₂ microwave plasma. The increase in the percentage of hydrogen in the argon plasma leads to the decrease of the argon 4s states. The results, obtained using both methods are in good agreement.

The populations of various sublevels of the measured resonant and metastable states coincide within the experimental errors at constant Ar content due to collisional mixing. The total population of all the 12 sublevels may reach $5 \cdot 10^{10}$ cm^{-3} at high values of Ar content in the plasma.

It was found that the absorption method using the HFEDL ensures much higher precision and enables the measuring

of the number densities in a wider range of experimental conditions due to the high intensity and stability of the HFEDL.

Acknowledgment

Support for this work by INP–Greifswald is acknowledged. The work was partly supported by the European Social Fund (ESF).

References

- [1] McClelland J 1998 *Physics World* <http://physicsweb.org/articles/world/11/8/3/1>
- [2] Augustyniak E, Filimonov S and Borysow J 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 4767–71
- [3] Otorbaev D K, Buuron A J M, Van den Sanden M C M, Meulenbroeks R F G and Schramm D C 1995 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28** 1362–8
- [4] Buuron A J M, Otorbaev D K, Van den Sanden M C M, Meulenbroeks R F G and Schramm D C 1995 *Diamond Relat. Mater.* **4** 1271–6
- [5] Baisova B T, Strunin V I, Strunina N N and Khudaibergenov G Zh 2003 *Tech. Phys.* **48** 969–71
- [6] Beverini N, Cicconi G, Genovei G L and Piano E 1997 *Plasma Sources Sci. Technol.* **6** 185–8
- [7] Jonkers J, Bakker M and Van der Mullen J A M 1997 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30** 1928–33
- [8] Bogaerts A, Guenard R D, Smith B W, Winefordner J D, Harrison W W and Gijbels R 1997 *Spectrochim. Acta B* **52** 219–29
- [9] Greenberg K E and Hebner G A 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 8126–33
- [10] Hart L P, Smith B W and Omenetto N 1996 *Spectrochim. Acta B* **41** 1367–80
- [11] Lavrov B P, Melnikov A S, Känning M and Röpcke J 1999 *Phys. Rev. E* **59** 3526–43
- [12] *Spectroscopy of Gas Discharge Plasmas* 1970 ed S E Frisch (Nauka, Leningrad) (in Russian)
- [13] Ganeev A, Gavare Z, Khutorshikov V I, Khutorshikov S V, Revalde G, Skudra A, Smirnova G M and Stankov N R 2003 *Spectrochim. Acta B* **58** 879–89
- [14] Bersons I, Gavare Z, Revalde G, Skudra A and Denisova N 2004 *Abstracts of 10th Int. Symp. on Science and Technology of Light Sources (Toulouse)* pp 315–16
- [15] Skudra A, Revalde G, Silinsh J, Gavare Z, Ganeyev A and Sholupov S 2003 *Proc. SPIE* **5123** 56–62
- [16] Revalde G, Denisova N, Gavare Z and Skudra A 2005 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **94** 311–24
- [17] Lombardi G, Stancu G D, Hempel F, Gicquel A and Röpcke J 2004 *Plasma Sources Sci. Technol.* **13** 27–38
- [18] Wiese W L *et al* 1989 *Phys. Rev. A* **39** 2461–71
- [19] Pipa A V 2004 *Inaugural Dissertation on Determination of the Degree of Dissociation of Hydrogen in Non-equilibrium Plasmas by Means of Emission Spectroscopy* (Berlin: Logos-Verlag) pp 55–58
- [20] Astashkevich S A, Känning M, Känning E, Kokina N V, Lavrov B P, Ohl A and Röpcke J 1996 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **56** 725–751
- [21] Lavrov B P, Osiać M, Pipa A V and Röpcke J 2003 *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** 576–89
- [22] Gans T, Schulz-von der Gathen V and Döbele H F 2001 *Plasma Sources Sci. Technol.* **10** 17–23
- [23] Osiać M, Lavrov B P and Röpcke J 2002 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **74** 471–794
- [24] Bogaerts A 2002 *J. Anal. At. Spectrom.* **17** 768–79

Study of Inductive Coupled Hydrogen and Argon Plasma Interaction with SiO₂ Glass

Atis Skudra,* Gita Revalde, Zanda Gavare, Natalia Zorina

This work is devoted to the diagnostics of interaction between hydrogen and argon with the surface of SiO₂ glass walls. For diagnostics of the interaction, special high-frequency electrodeless light sources were prepared, filled with pure argon of 1 Torr or argon-hydrogen of total pressure of 1 Torr (Ar/H₂ mixing ratio is 9:1). Besides the mostly used spherical and cylindrical lamps, dumbbell type lamps have also been investigated. The spectroscopic and AFM measurements showed that in comparison with pure argon plasma, the argon-hydrogen plasma causes non-uniform changes of the SiO₂ surface. For these modifications active OH are primarily responsible molecules, created in the reactions of hydrogen molecules with oxygen molecules, adsorbed from the walls.

Introduction

Our work is connected with the preparation and investigation of high-frequency (HF) light sources, excited by means of outer electrodes, so-called, high-frequency electrodeless light sources (HFELS). The HFELS are widely used as bright radiators of narrow and intensive spectral lines covering spectral region from VUV to IR. The HFELS vessels are mostly made of SiO₂ glasses and filled with different metal vapors and rare gases at low pressure. High frequency electromagnetic field is applied to induce an inductive coupled discharge.^[1]

Low-temperature discharge plasma in lamps contains active particles which are created by means of the electromagnetic field, thermal, and chemical conditions. They are responsible for the flexibility of plasma processes for surface cleaning. The appearance of the particles and their interaction are influenced by many parameters, for example, power of the exciting electromagnetic field, type and amount of the filling elements, purity of the HFELS vessels.

In general, the rate of surface modification depends partly on the rate of adsorption of the activated gas atoms,

ions, and molecules. This adsorption rate is inversely proportional to the wall temperature of HFELS vessel.

In our previous work, we investigated the temperatures of the helium HFELS SiO₂ glass wall.^[2] The measurements showed that the oxygen is emitted exactly from the glass (SiO₂) walls of the bulb. The rate of emission has been determined to be directly related to the temperature of the wall and depends also on helium pressures. This work is devoted to the diagnostics of interaction between hydrogen and argon with the surface of SiO₂ glass walls.

Spectral Measurements

In this work we have investigated HFELS samples (lamps), filled with pure argon (Ar) of 1 Torr or argon-hydrogen (Ar+H₂) of total pressure of 1 Torr (Ar/H₂ mixing ratio is 9:1). The HFELS samples of different forms have been manufactured. Besides the mostly used spherical and cylindrical lamps, dumbbell type lamps have been also made.

In Figure 1 electrodeless lamp examples are shown. Dumbbell form lamp consists of three parts: (i) spherical; (ii) capillary; (iii) cylindrical. In Figure 1(d) argon and hydrogen dumbbell lamp, placed in the high frequency excitation generator is illustrated. The excitation coil was placed around the part that was investigated. The excitation frequency of the applied high frequency electromagnetic field was of 100 MHz and power of the field was of several watts.

A. Skudra, G. Revalde, Z. Gavare, N. Zorina
Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia,
Skunu 4, LV-1050, Riga, Latvia
Fax: +371 - 67228249; E-mail: askudra@latnet.lv

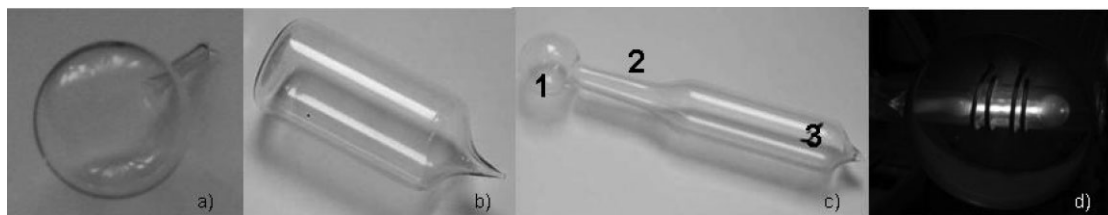


Figure 1. Different forms of the electrodeless lamps. The lamps have different forms: a) spherical; b) cylindrical; c) dumbbell. Dumbbell form lamp consists of three parts: 1) spherical; 2) capillary; 3) cylindrical.

For the diagnostic purposes, the emission spectra of the manufactured HFELS of different forms have been recorded. In the wavelength range from 200 to 850 nm, the emission spectra of inductively coupled discharges were registered with Avantes spectrometer AVS-PC2000. In the emission spectra of argon–hydrogen lamps, strong atomic lines of both, argon and hydrogen can be observed. To detect the presence of the hydrogen molecules, more detailed spectral measurements of the relative intensities of the Ar+H₂ HFELS in the wavelength range $\lambda = 622\text{--}627$ nm were made by means of the Jobin Yvon SPEX 1000M spectrometer and Symphony CCD camera. The emission spectra of this spectral region contains rotational Q1–Q5 lines of the (2-2)Q branch of the Fulcher- α band system of the hydrogen molecule $d^3\Pi_u^-, v' = 2, N \rightarrow a^3\Sigma_g^+, v'' = 2, N$.

The examples of the obtained spectra of the HFEDL of spherical, cylindrical and dumbbell form are shown in Figure 2. In Figure 2 the solid line indicates the spectrum of spherical or cylindrical lamp (Figure 1(a,b)). The molecular Fulcher- α (2-2)Q band of H₂ can be clearly observed in these types of lamps. The relative intensity distribution of the lines of this band can be used to determine gas temperature.^[3] In Figure 2 the dotted line indicates the spectrum of

dumbbell form lamp (Figure 1(c)). In spite of the fact that lamp filling was identical and the exposal time for the dumbbell lamp spectra measurement was 100 times higher as for the spherical/cylindrical lamps, we could not register the molecular lines of hydrogen Fulcher- α band. Thus, we can conclude that there is no excited hydrogen molecules in the dumbbell form HFELS in the discharge region.

In the same time, we can notice very strong OH band at 306.4 nm (Figure 3) in the dumbbell lamp spectra. OH molecule was created from H₂, which was filled in the lamp and O₂, which was emitted directly from the SiO₂ glass walls of the lamp during the discharge. The observed spectral differences could be explained by the fact that OH is easier to excite in the electromagnetic field due to the presence of the electrical charge (OH⁻ is radical, not neutral molecule like H₂). These OH groups participate very actively in the surface modifications.

Measurements by Means of an Atomic Force Microscope

Topography of the HF electrodeless light source SiO₂ wall surface was studied by means of an atomic force microscope (AFM) in a non-contact mode.^[4] The AFM tips, having a radius of curvature less than 35 nm, were silicon nitride (Park Scientific instruments) cantilevers. No filters were used for image processing except line-to-line leveling. The force constant of each cantilever was measured by calibrated cantilevers and found to be 0.1 and 0.16 N/m for cantilevers of two different dimensions. In the previous work by investigation of the inner surfaces of the light sources, we found that high frequency discharge makes substantial changes on the SiO₂ glass surface.^[5]

In this work we compare changes on the inner surface of lamps filled with pure argon and with argon–hydrogen mixture. In Figure 4 the images of inner surface of different HFELS are shown. In

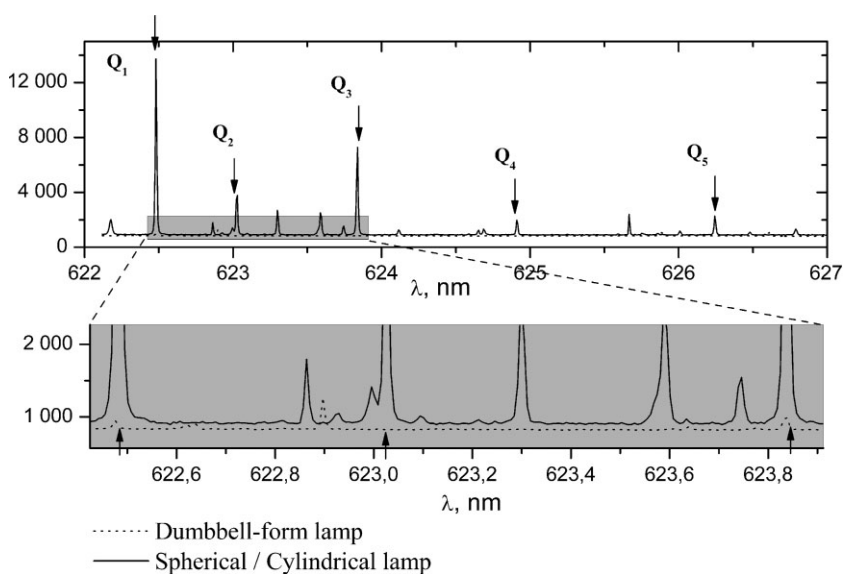


Figure 2. Spectra of Ar+H₂ high frequency electrodeless lamps in region from 622 till 627 nm. Solid line: cylindrical or spherical lamp; dotted line: dumbbell form lamp.

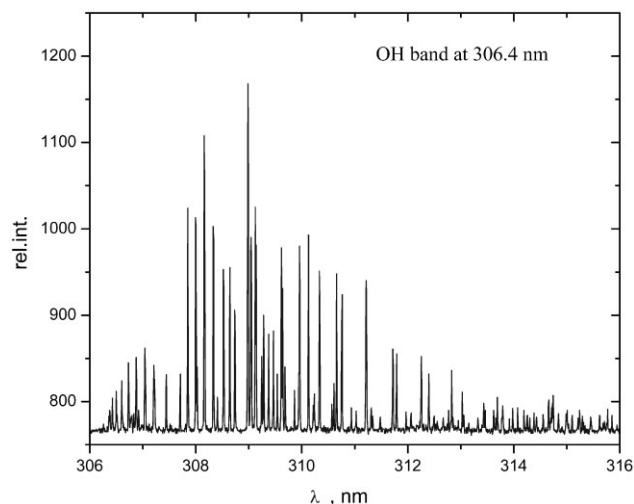


Figure 3. Spectra of Ar+H₂ high frequency electrodeless dumbbell lamps in region from 306 till 316 nm.

Figure 4(a) the inner surface of the spherical argon electrodeless lamp is shown, while Figure 4(b–d) represents the examples of inner surfaces of dumbbell argon–hydrogen electrodeless lamp. The surface was studied in the three different parts (1–3) of this lamp as shown in Figure 1(c).

The surface parameters for the lamps with Ar+H₂ mixture and pure Ar fillings are given in the Table 1.

The SiO₂ surface topography by the treatment with pure argon plasma (Figure 4(a)) is uniform, with comparably small peak height and average deviation similar as observed before in our work.^[5] At the presence of hydrogen and OH groups in plasma (Figure 4(b–d)) the surface modifications are significant, that is demonstrated by the surface parameters, listed in the Table 1. The peak density is largely decreased while the peak height is increased which is in good agreement with the observations made by Makihara et al.^[6] It is interesting to observe that the surface changes are different also in different parts of the argon–hydrogen lamp Figure 4(b–d)). It might be caused by different plasma conditions and different OH group density in different places of the lamp.

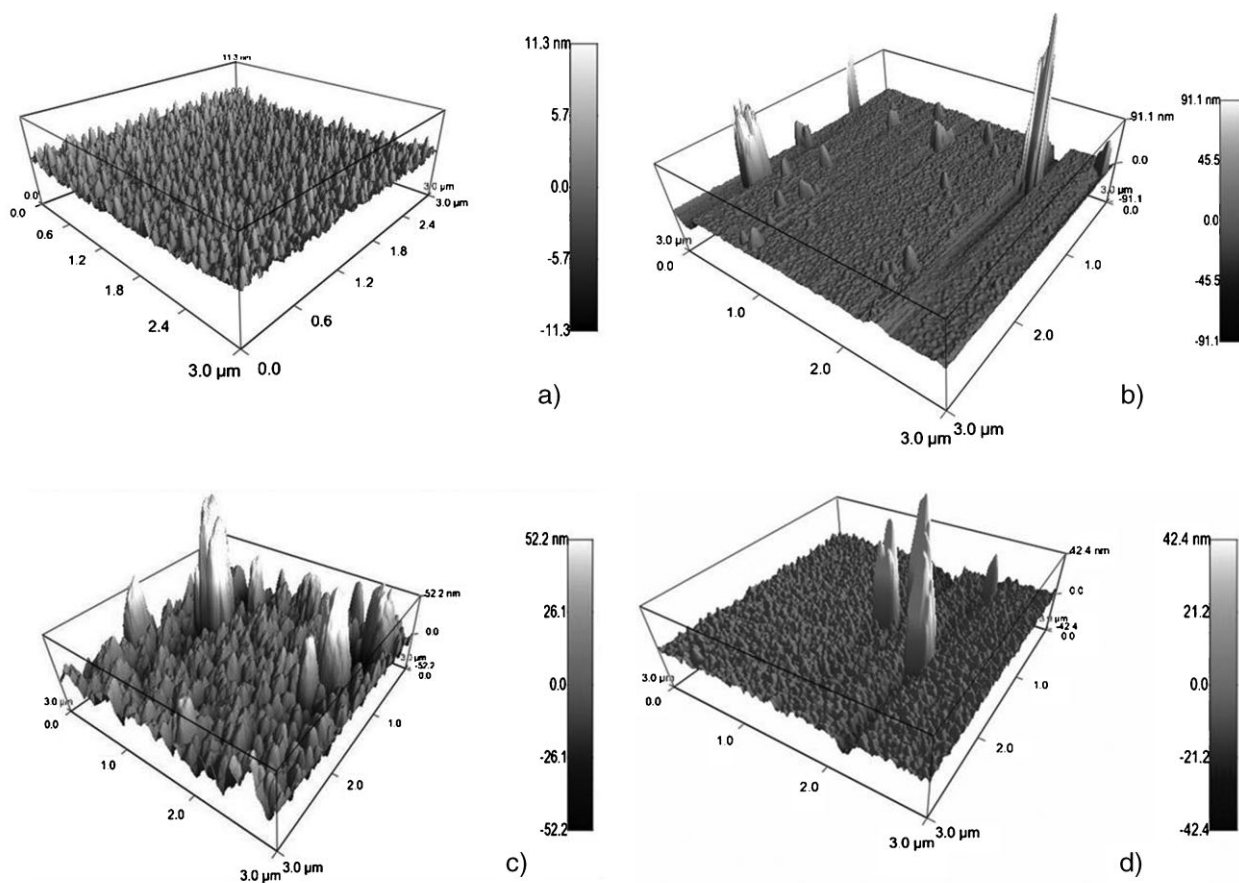


Figure 4. AFM images of inner surface of: (a) spherical pure Ar electrodeless lamp; (b) dumbbell Ar+H₂ electrodeless lamp (part 1 of lamp-sphere); (c) Ar+H₂ electrodeless lamp (part 2 of lamp-capillary); (d) Ar+H₂ electrodeless lamp (part 3 of lamp-cylinder).

Table 1. Surface parameters for argon electrodeless spherical lamp and different parts of argon-hydrogen lamp.

Parameter	Ar lamp	Ar+H ₂ lamp (part 1)	Ar+H ₂ lamp (part 2)	Ar+H ₂ lamp (part 3)
Standard deviation:	1.191 nm	13.615 nm	21.810 nm	10.114 nm
Max	6.244 nm	289.102 nm	142.243 nm	103.755 nm
Min	-3.033 nm	-39.260 nm	-63.376 nm	-22.387 nm
Average deviation:	945.246 pm	4.068 nm	13.515 nm	4.007 nm
Skew	0.932	9.08	2.11	6.05
Kurtosis	0.781	120.00	9.37	45.60

Conclusion

The emission spectra of cylindrical and spherical argon-hydrogen high frequency electrodeless light sources comprises intensive hydrogen molecular rotational Fulcher- α (2-2)Q b and, however, in the spectra of dumbbell lamp this band can not be observed. In the same time, in the spectra of this lamp the OH band (at 306 nm) can be clearly seen. In the spectra of all these lamps the atomic lines of hydrogen could be observed.

The light source SiO₂ glass wall inner surface modifications in interaction with the plasma were compared for pure argon and argon-hydrogen lamps. During the electrodeless lamp operation, plasma interacts with the SiO₂ glass walls, causing nanoscale modifications of this material. Argon-hydrogen plasma causes large and non-uniform changes of the SiO₂ surface in comparison with pure argon plasma. Hydrogen molecules together with oxygen molecules, adsorbed from the walls, create active OH molecules which are primarily responsible for the surface modifications in argon-hydrogen plasma. The surface changes are different at different parts of the lamp (spherical, capillary, and cylindrical parts of the dumbbell lamp). It might be caused by different plasma conditions and different OH group density in different places of the lamp. To explain these differences, more detailed investigations are necessary.

Acknowledgements: The work was partly supported by *European Social Fund (ESF)* and *National Research Program in Materials Science* (Project No. 1).

Received: September 19, 2008; Accepted: February 23, 2009; DOI: 10.1002/ppap.200930508

Keywords: adsorption; atomic force microscopy (AFM); HF discharges; inductively coupled argon-hydrogen plasma; optical spectroscopy; plasma treatment; surface modification

- [1] "Practical Spectroscopy of High-Frequency Discharges", S. A. Kazantsev, V. I. Khutorshchikov, G. H. Guthohrlein, L. Windholz, Eds., Plenum Press, New York 1998.
- [2] A. Skudra, G. Revalde, Z. Gavare, J. Silinsh, N. Zorina, B. Polyakov, *Plasma Processes Polym.* **2007**, *4*, S1026.
- [3] V. Schulz-von der Gathen, H. F. Döbele, *Plasma Chem. Plasma Process.* **1996**, *16*, 461.
- [4] K. J. Ziegler, B. Polyakov, J. S. Kulkarni, T. A. Crowley, K. M. Ryan, M. A. Morris, D. Erts, J. D. Holmes, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 585.
- [5] A. Skudra, N. Zorina, Z. Gavare, M. Berzins, D. Erts, *Physica Status Solidi C* **2008**, *5*, 915.
- [6] K. Makihara, H. Deki, H. Murakami, S. Higashi, S. Miyazaki, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *244*, 75.

Research Article

Plasma Temperature Determination of Hydrogen Containing High-Frequency Electrodeless Lamps by Intensity Distribution Measurements of Hydrogen Molecular Band

Zanda Gavare, Gita Revalde, and Atis Skudra

Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia, 4 Skunu Street., Riga LV-1050, Latvia

Correspondence should be addressed to Zanda Gavare, zanda.gavare@gmail.com

Received 15 April 2009; Revised 29 July 2009; Accepted 23 September 2009

Academic Editor: Chantal Stehle

Copyright © 2010 Zanda Gavare et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

The goal of the present work was the investigation of the possibility to use intensity distribution of the Q-branch lines of the hydrogen Fulcher- α diagonal band ($d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ electronic transition; Q-branch with $v = v' = 2$) to determine the temperature of hydrogen containing high-frequency electrodeless lamps (HFEDLs). The values of the rotational temperatures have been obtained from the relative intensity distributions for hydrogen-helium and hydrogen-argon HFEDLs depending on the applied current. The results have been compared with the method of temperature derivation from Doppler profiles of He 667.8 nm and Ar 772.4 nm lines. The results of both methods are in good agreement, showing that the method of gas temperature determination from the intensity distribution in the hydrogen Fulcher- α (2-2)Q band can be used for the hydrogen containing HFEDLs. It was observed that the admixture of 10% hydrogen in the argon HFEDLs significantly reduces the gas temperature.

1. Introduction

The high-frequency electrodeless lamps (HFEDLs) are well known as a bright radiators of narrow and intense spectral lines in wide spectral range from vacuum ultra violet to infrared. These lamps are widely used in Atomic Absorption Spectroscopy for the determination of metal concentrations [1, 2], and they are of interest in plasma-surface interaction investigations due to lack of electrodes [3, 4]. For the application of HFEDLs and for the discharge plasma modeling it is important to estimate the plasma parameters in the lamps. It is of particular importance to determine and control the gas temperature, since this parameter plays an important role for many relevant plasma processes. In our previous work for the discharge gas temperature estimation in HFEDLs we used the high-resolution spectroscopy method of the emission spectral line shape measurements using Fabry-Perot interferometer and Zeeman spectrometer and nonlinear spectral line shape modeling [5]. However, the method of the line shape modeling is very complicated due to the necessity to solve the incorrect inverse task [6]. It is of great interest to find other methods and verify their applicability for the determination

of plasma temperature in HFEDLs. In the case of hydrogen containing plasmas, one of the commonly used techniques for the determination of gas temperature is based on the measurements of the intensity distribution in the rotational bands of hydrogen molecule [7–18], for instance, (0-0), (1-1), (2-2), and (3-3) Q-branches of Fulcher- α ($d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+$) electronic transition [9–18]. The determination of the gas temperature from measured intensity distribution in rotational bands is based on a certain theoretical model, which involves series of assumptions about the mechanism of the excitation-deexcitation of rotational-vibrational (vibronic) levels of hydrogen. According to this model, the translational gas temperature may be in equilibrium with rotational temperature determined from either upper or lower energy level depending on processes in plasma under study [8, 12, 14].

For example, as it was shown by Tomasini et al. [12], in the case of hydrogen containing microwave discharge the ground state rotational temperature can be used at pressure of 0.5 Torr to derive the gas temperature, while at higher pressure (1 Torr) the authors observed discrepancy between temperature obtained from the Doppler broadening

and rotational temperature derived from the ground state energies.

Garg et al. [14] compared temperature values obtained from hydrogen Fulcher- α (0-0)Q-branch with those derived from the rotational band of N_2 molecule. They found that in the microwave plasma at pressure 10 Torr, the H_2 rotational temperatures derived using upper and lower level rotational constants are far from equilibrium with translational temperature and they do not accurately represent the translational temperature under their experimental conditions.

Jordanova [17] used the ground state rotational temperature of hydrogen molecule to derive temperature of the RF (excited at 27 MHz frequency) inductively driven H_2 plasma in the pressure range 26–60 mTorr, estimating that in this pressure range and at gas temperatures 300–900 K the characteristic time between heavy particle collisions is much longer than the radiation lifetime of the excited state, which means that the rotational distribution in the excited state is an image of the rotational distribution in the ground state.

Lebedev and Mokeev [18] used Fulcher- α (2-2)Q-branch to determine the microwave plasma temperature at pressures 1–8 Torr. They argued that at pressure 1 Torr the collision frequency ν_{coll} is much smaller than the radiative destruction frequency ν^* ($\nu_{\text{coll}} \ll \nu^*$), concluding that under their experimental conditions the gas temperature can be derived from the ground state rotational energies.

In each particular case, the relation between the rotational and translational temperatures needs to be verified. One way to establish the relationship between both temperatures is the comparison of the rotational temperature with that obtained by other methods, for example, the rovibrational bands of N_2 molecule [14] or Doppler broadening of the lines [12].

The Fulcher- α Q-branches have been used for the plasma temperature determination in different kinds of discharges; however for the diagnostics of the high-frequency electrodeless discharge lamps (excited at about 100 MHz frequency) it was not used before. Therefore, the goal of the present work was to investigate the possibility to use relative intensities of the Q-branch lines of the hydrogen Fulcher- α diagonal band ($d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ electronic transition; Q branch with $\nu = \nu' = 2$) in spectroscopic diagnostics of hydrogen containing HFEDLs. In this paper, the H_2 rotational temperature was obtained from the intensity measurements of Fulcher- α (2-2) Q-branch, and the results were compared with the temperature derived from the measurements of Doppler broadening of Ar and He atomic lines.

2. Experiment

The plasma sources under study was helium HFEDLs with hydrogen ($p_{\text{He}} \approx 0.9$ Torr, $p_{\text{H}_2} \approx 0.1$ Torr) and argon HFEDLs with hydrogen ($p_{\text{Ar}} \approx 0.9$ Torr, $p_{\text{H}_2} \approx 0.1$ Torr) manufactured at the *Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, University of Latvia*. The cylindrical lamps with diameter of 2 cm and the length of 4 cm were placed into an induction coil and an inductive coupled discharge was excited by means of a high-frequency field of about 100 MHz frequency. The power of the discharge was changed, changing

the applied current i into the coil in the region 80–200 mA. The gas temperature dependence from the current i in the induction coil was investigated.

The gas temperature of hydrogen and helium or argon containing HFEDL has been measured by two methods: using the relative intensities of the hydrogen (2-2)Q branch of Fulcher- α band and using the temperature derivation from Doppler profile of He 667.8 nm (He I 2^1P-3^1D) and Ar 772.4 nm (Ar I $1s_5-2p_7$) lines.

2.1. Experimental Setup for the Rotational Temperature Determination. The light from the lamp was imaged on the entrance slit of the spectrometer (*JobinYvon SPEX 1000 M*, grating $12001 \cdot \text{mm}^{-1}$, focal length 1 m) and detected by means of a charge-coupled device matrix detector (2048×512 *Thermoelectric Front Illuminated UV Sensitive CCD Detector, Simphony*). With this detector a spectral range of about 15 nm can be recorded at one time. The resolving power of the system spectrometer-CCD camera was ~ 136 pixels $\cdot \text{nm}^{-1}$. The entrance slit was set at $30 \mu\text{m}$. In Figure 1 the experimental setup for the temperature measurements is shown.

The emission spectra of the discharge under study have been recorded in the wavelength range $\lambda = 620\text{--}630$ nm, containing first five lines of the (2-2)Q branch of the Fulcher- α band system of the hydrogen molecule. Figure 2 shows an example of the recorded emission spectra of hydrogen containing HFEDL.

2.2. Experimental Setup for the Gas Temperature Determination from the Line Profile. The experimental setup for the spectral line shape registration by means of the Fabry-Perot interferometer is shown in Figure 3. The light, collected from the lamp, is transmitted through the pressure-scanned interferometer, focused on a monochromator, amplified and registered by means of a photomultiplier. Line profiles of He 667.8 nm (or Ar 772.4 nm) line were recorded using mirrors with a dielectric coating and a 1.4 cm spacer (free spectral range of 0.36 cm^{-1}).

The experimental work was organised in the following way. First, the measurement session was performed to obtain the gas temperature from the Fulcher- α band system of hydrogen (the first session). The first five lines $Q_1\text{--}Q_5$ could be distinguished and their intensity measured. The second session of measurements was performed to derive the temperature from the Doppler profile of helium or argon lines. After the second measurement session the control measurements of the lamp spectra was made (the control session).

3. Theoretical

3.1. Rotational Temperature Determination. The determination of the rotational temperature is based on the measurements of relative intensity distributions in the vibronic bands of Fulcher- α system; in this case, rovibronic line ($Q_1\text{--}Q_5$) intensities of Q-branch of the hydrogen Fulcher- α diagonal band ($d^3\Pi_u^- (\nu = 2) \rightarrow a^3\Sigma_g^+ (\nu' = 2)$ electronic transition)

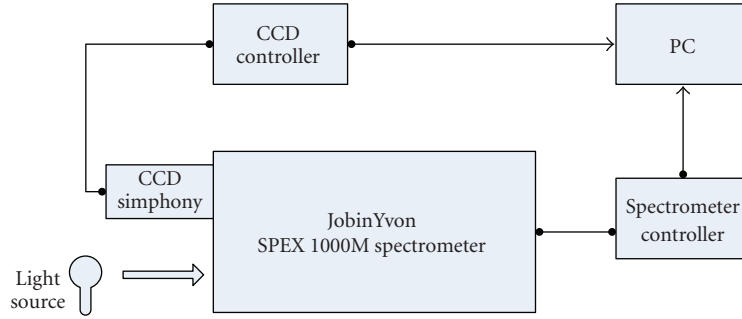


FIGURE 1: The experimental setup for the measurements of gas temperature using H_2 Fulcher- α (2-2)Q band.

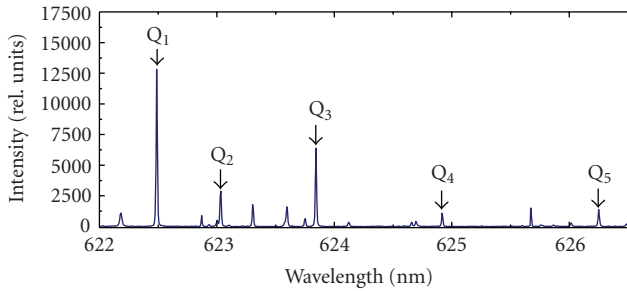


FIGURE 2: Example of a typical emission spectra of the hydrogen containing plasma of HFEDL recorded at applied current $i = 80$ mA, in the wavelength region containing five lines of the (2-2)Q branch of the Fulcher- α band system of the H_2 molecule.

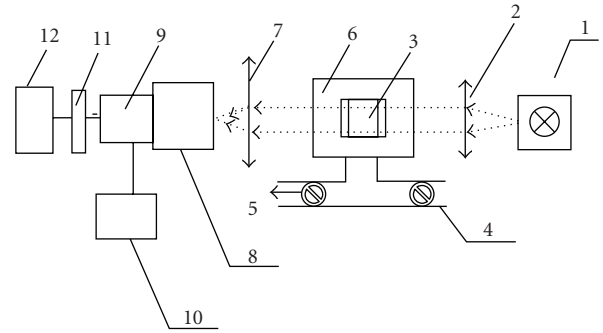


FIGURE 3: Experimental setup for spectral line profile measurements based on a pressure scanned Fabry-Perot interferometer. 1: Lamp inside the generator; 2: lens; 3: Fabry-Perot interferometer; 4, 5: capillary; 6: vacuum chamber; 7: lens; 8: monochromator; 9: photomultiplier; 10: power supply; 11: amplifier; 12: PC.

have been used. The transition diagram for these lines is shown in Figure 4.

The method of the determination of the gas temperature is described in detail in [8–10, 16, 19–21].

According to this model, the translational gas temperature may be in equilibrium with rotational temperature determined from either upper or lower energy level depending on processes in plasma under study [8, 12, 14, 16].

- (i) The rotational temperature determined from the excited upper level can be equal to the translational temperature if the rotational relaxation time from the upper to the lower level is much smaller than the radiative lifetime (the destruction frequency of the $d^3\Pi_u$ state ν^* is lower than the neutral species rotational mixing collision frequency ν_{coll} , $\nu^* < \nu_{\text{coll}}$), and equilibrium between the rotational distribution and the neutral velocity distribution is achieved.
- (ii) If the upper level is only populated by direct electron impact from the ground state, then the upper level rotational distribution is the image of the lower level rotational distribution. In this case the rotational temperature obtained from the lower level can be considered as a valid estimation of translational temperature. This condition is satisfied for low-pressure plasmas [14, 17].

It is necessary to mention that for the precise temperature derivation from the Fulcher- α bands it is necessary to take

into account the excitation rate and vibrational distribution, for example, as it was done in [19–21]. Kado et al. in their work [19] show that there is a small discrepancy between values of rotational temperature derived with and without taking into account the vibrational excitation. However within the framework of this study we will use simple model with the following assumptions [8–10, 16]:

- (1) the population distribution in the ground $X^1\Sigma_g^+$ ($v'' = 0$) vibronic state obeys Boltzmann's law (with the rotational temperature equal to gas temperature T_g);
- (2) the excited states are populated mainly via electron collisions from the ground $X^1\Sigma_g^+$ ($v'' = 0$) vibronic state;
- (3) the transitions with a change in angular momentum $|\Delta N| \geq 2$ may be neglected, and the rate coefficients are assumed to be independent of the rotational quantum number;
- (4) the effective lifetime of the excited state does not depend on the rotational quantum number and is much shorter than the relaxation time of rotational levels.

In addition to the previous assumptions, if we assume that the rovibronic transition probability of the Q lines of

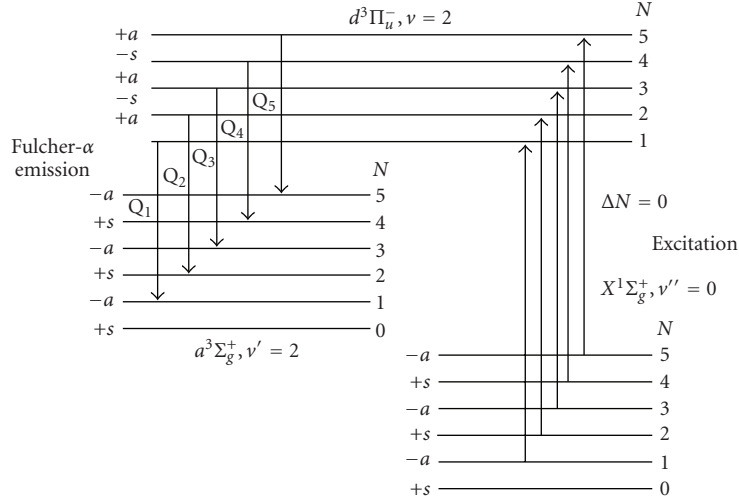


FIGURE 4: The transition diagram of the first five lines of hydrogen Fulcher- α (2-2)Q band.

TABLE 1: Transition parameters for the first five lines of (2-2)Q branch of Fulcher- α band of hydrogen molecule [22–24].

Line	E_{X0N}, K	N	$g_{a,s}$	λ, nm
Q ₁	170,50	1	3	622.4815
Q ₂	509,80	2	1	623.0258
Q ₃	1015,10	3	3	623.8391
Q ₄	1681,60	4	1	624.9150
Q ₅	2503,80	5	3	626.2495

Fulcher- α (2-2) band does not depend on the rotational quantum number, the population of the level $d^3\Pi_u^-$ ($v = 2, N$) is related to the rotational temperature in the following way:

$$\frac{N_{nvN}}{g_{a,s} \cdot (2N + 1)} \propto \frac{I_{n'v'N'}^{nvN}}{\left(\nu_{n'v'N'}^{nvN}\right)^3 \cdot g_{a,s} \cdot (2N + 1)} \quad (1)$$

$$\propto \exp\left(-\frac{E_{X0N}}{T_{\text{rot}}}\right),$$

where N_{nvN} is the population of the level $d^3\Pi_u^-$ ($v = 2, N$), $I_{n'v'N'}^{nvN}$ is measured intensity of a spectral line, $\nu_{n'v'N'}^{nvN}$ is wavenumber of the radiative transition (in cm^{-1}), $g_{a,s}$ is statistical weight of the $d^3\Pi_u^-$ ($v = 2, N$) level, N is rotational quantum number, E_{X0N} is rotational energy of the ground state (in K), and T_{rot} is the temperature (in K). From (1) one may conclude that it is possible to determine the rotational temperature (equal to the gas temperature) by measuring the line intensities and knowing the transition parameters. The transition parameters for the lines of (2-2)Q branch of Fulcher- α band can be seen in Table 1 [22–24].

To determine the plasma temperature the formula (1) can be expressed through the logarithm in the following way:

$$\ln\left(\frac{I_{n'v'N'}^{nvN}}{\left(\nu_{n'v'N'}^{nvN}\right)^3 \cdot g_{a,s} \cdot (2N + 1)}\right) = -\frac{E_{X0N}}{T_{\text{rot}}} + \text{const}, \quad (2)$$

where in *const* all factors, which do not depend on the rotational quantum number, are combined. For the determination of the gas temperature it is necessary to plot the dependence of the logarithm of the reduced line intensity (left side of (2)) on the molecular rotational energy in the ground state E_{X0N} . A typical semilogarithmic plot of the Fulcher- α (2-2)Q branch lines is shown in Figures 5(a) and 5(b) for hydrogen-helium and hydrogen-argon HFEDLs, respectively. The temperature then can be obtained by applying the linear fit.

The linearity of these plots (Figure 5) indicates the Boltzmann distribution over the rotational levels. It can be seen that the point corresponding to the line Q₅ is higher (especially for the Ar + H₂ HFEDL, see Figure 5(b)), indicating the deviation from the Boltzmann distribution for this rotational level. The difference is only about 5%; yet it was excluded from the plots of Ar + H₂ HFEDL.

3.2. Gas Temperature Determination from the Line Profile.

The gas temperature of the plasma under study has been obtained from the Doppler widths of the shapes of spectral lines (He 667.8 nm or Ar 772.4 nm), measured using Fabry-Perot interferometer.

The problem is that spectral line profile, registered by means of the interferometer, differs significantly from the real one. The observed distribution $f(x)$ is given by a convolution:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f''(x - y) \cdot f'(y) dy + \xi(x), \quad (3)$$

where $f''(x)$ is the real profile of a spectral line, $f'(x)$ is the instrument function, and $\xi(x)$ is the function characterizing random errors. To determine the real spectral line profile $f''(x)$ (in our case—the real Doppler profile), it is necessary to solve the inverse task (see (3)). We used another method—the line fitting by means of a nonlinear multiparameter chi-square fit. It was assumed that the form of the experimental

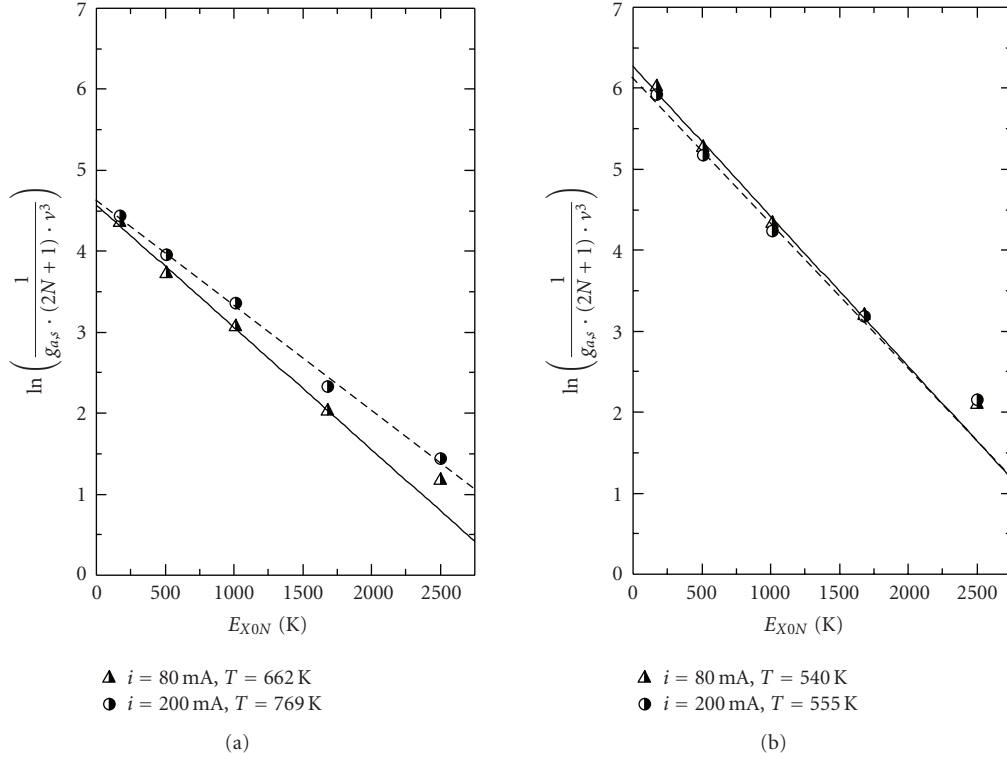


FIGURE 5: The semilogarithmic plot of scaled intensity of Fulcher-a (2-2)Q lines versus rotational energy of the molecular hydrogen ground state: (a) He + H₂ HFEDL and (b) Ar + H₂ HFEDL, at $i = 80$ mA and $i = 200$ mA.

profile can be approximated by the Voigt function, which is a convolution of the Gaussian and Lorentz functions:

$$V(a, \omega) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-z^2) dz}{a^2 + (\omega - \gamma)^2},$$

$$a = \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_G} \sqrt{\ln 2}, \quad \omega = \frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_G} \sqrt{\ln 2}, \quad (4)$$

$$z = \frac{(\nu - \nu')}{\Delta\nu_G} \sqrt{\ln 2},$$

where $V(a, \omega)$ is Voigt function describing the real line profile, $\Delta\nu_L$ is the Lorentzian width, $\Delta\nu_G$ is the Gaussian full-width at half-maximum (FWHM), ν_0 is line-center frequency, and ν is frequency. The profiles were fitted and deconvoluted from the Lorentz function, mainly composed of the instrumental function in our case, to obtain the real Doppler profile. In the case of helium and argon discharges we can neglect the effect of self-absorption which often has to be taken into account [5]. An example of experimental profile of He 667.8 nm line is shown in Figure 6.

The gas temperature has been calculated by well-known formula:

$$T = \mu \cdot \left(\frac{\Delta\lambda_D}{\lambda_0} \cdot \frac{1}{7,16 \cdot 10^{-7}} \right)^2, \quad (5)$$

where T is gas temperature (K), $\Delta\lambda_D$ is Doppler width (FWHM), λ_0 is wavelength at the centre of the line, and μ is atomic mass of the species (in this case—atomic mass of helium or argon).

4. Results and Discussion

4.1. He and H₂ HFEDLs. In Figure 7 one may see the comparison of the temperature for the He and H₂ HFEDL, obtained by means of the two methods: using the intensities of the H₂ rotational lines of the (2-2)Q branch of the Fulcher- α band system and using the Doppler broadening of He 667.8 nm line.

The gas temperature ranging from 630 K to 740 K was obtained, depending on the applied current (80–200 mA). Relative uncertainty of the obtained temperature values using both methods is less than 10% (the uncertainties were obtained averaging results from the repeated measurements, the dispersion is due to the variances in the line intensities from measurement to measurement), and the difference between the results of both methods does not exceed 10%, too.

These results show that in the case of hydrogen containing helium-HFEDL the rotational distribution of the excited state can be considered as the image of the rotational distribution of the ground state.

The results of both methods coincide within experimental error, showing that the method of the gas temperature determination using molecular Fulcher- α (2-2)Q band of the hydrogen can be successfully used for the spectroscopic diagnostics of hydrogen containing HFEDLs. It is necessary to point out that there is a slight discrepancy between the rotational temperature and gas temperature at the applied current of 100 mA; however this difference is just about 75 K.

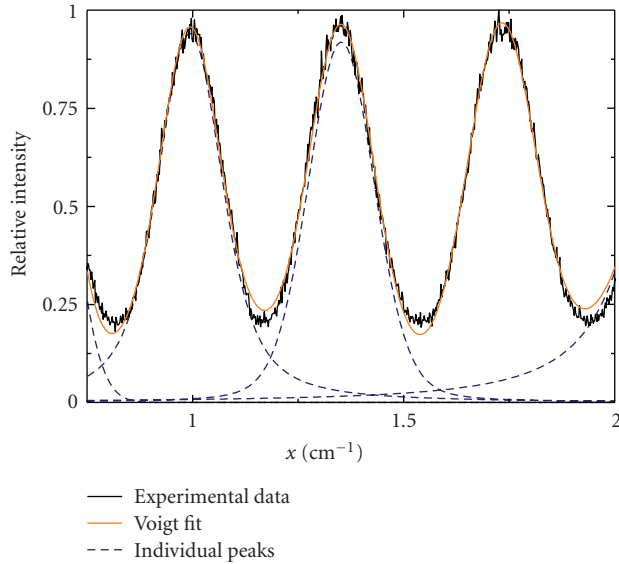


FIGURE 6: An example of experimental profile of helium emission line with wavelength 667.8 nm registered by means of Fabry-Perot interferometer at the applied current $i = 100$ mA. The profile fitting with the Voigt function has been performed. Obtained gas temperature from the Doppler width was equal to 628 ± 34 K.

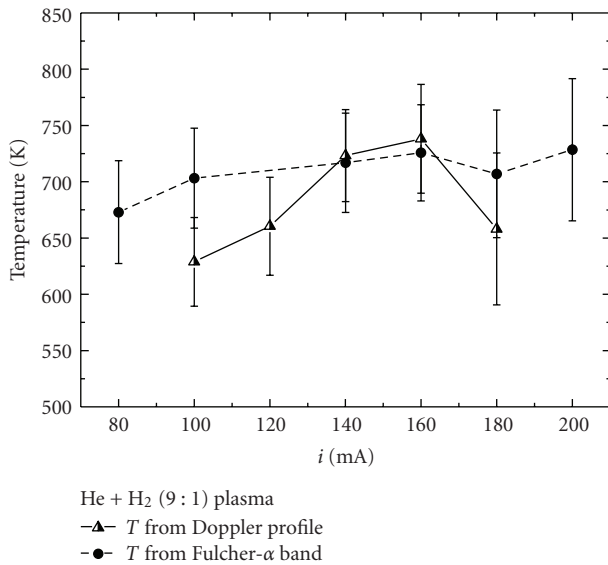


FIGURE 7: The temperature dependence on the applied current for the He + H₂ (9 : 1) HFEDL. Temperature values obtained using H₂ Fulcher- α (2-2)Q band are compared with the ones obtained from Doppler profile of helium emission line with wavelength 667.8 nm.

4.2. Ar and H₂ HFEDLs. Concerning Ar and H₂ HFEDL, we used this lamp to estimate the gas temperature difference of argon HFEDL in the presence of hydrogen admixture and without it. As mentioned before, initially the HFEDL was filled with 0.9 Torr Ar and 0.1 Torr H₂. In Figure 8(a) one may see the emission spectra of the Ar + H₂ HFEDL recorded during the first measurement session, which consisted from

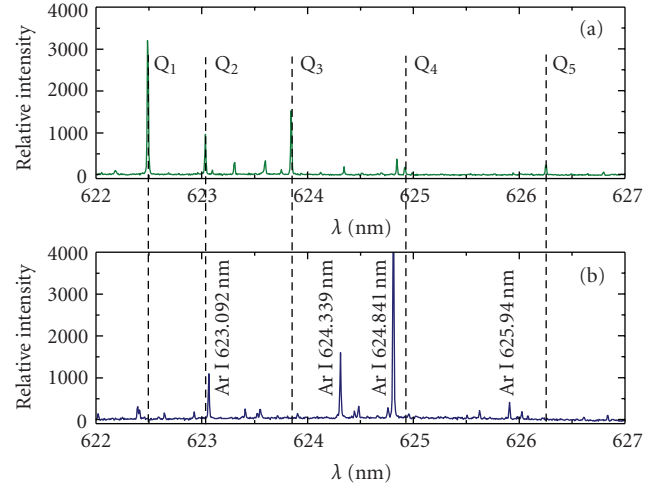


FIGURE 8: The emission spectra of the Ar HFEDL recorded at applied current $i = 100$ mA, in the wavelength region 622–627 nm: (a) argon discharge with admixture of hydrogen (9 : 1) with hydrogen Fulcher- α (2-2)Q first five lines (first measurement session); (b) pure argon discharge without hydrogen (the control session).

several repeated measurements to assess experimental uncertainties. From this session we estimated the gas temperature using the rotational line spectrum of hydrogen. Later we operated the HFEDL so long until the hydrogen was diffused out from the lamp through the walls. The diffusion of the hydrogen was indicated registering the spectra in the same spectral region as before. The lamp spectra showed at the end that the Fulcher- α (2-2)Q band could not be detected anymore (Figure 8(b)). Due to the fact that hydrogen was lost from the lamp during measurements, also visually one could observe the changing color of the discharge. The gas temperature using the Doppler broadening of argon lines was estimated during the second measurement session.

In the Figure 9 the dependence of the estimated gas temperature in dependence of the applied current is shown for two cases described before. The Line 1 indicates the temperature dependence for argon and hydrogen discharge plasma, estimated from the H₂ rotational lines of the (2-2)Q branch of the Fulcher- α band system during the first measurement session. Line 2 indicates the temperature for argon plasma after degassing of hydrogen, estimated from the Doppler broadening of Ar spectral line of 772.4 nm wavelength during the second measurement session.

The temperature of argon discharge with admixture of hydrogen was estimated about 620 K and changes not significantly by varying the applied current. Temperature estimated during second measurement session from Doppler broadening was changed from 620 K up to 1050 K (at applied current 180 mA) because of the hydrogen loses, namely, the plasma temperature was increased. During the second session the plasma content was changed and at the end only argon plasma was present.

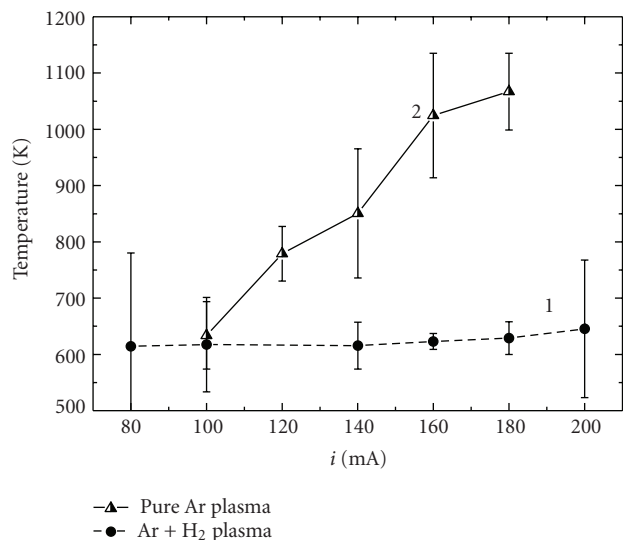


FIGURE 9: The temperature dependence on the applied current for the Ar and H₂ containing HFEDL. Temperature values obtained using Fulcher- α (2-2)Q band are compared with ones obtained from Doppler profile of argon emission line with wavelength 772.4 nm. Line 1 is temperature of Ar + H₂ (9 : 1) plasma obtained from Fulcher- α (2-2)Q band; Line 2 is temperature of pure Ar plasma obtained from the Doppler profile.

The difference between the temperatures of plasma with 10% admixture of hydrogen and pure argon plasma increases with increasing applied current.

So the results, shown in Figure 9, allow concluding that the addition of about 10% hydrogen in argon plasma causes the significant decrease of the gas temperature. The observation of argon emission quenching by the addition of hydrogen has been reported elsewhere [11, 25–28]. For instance, in [25, Page 349] it was mentioned that the addition of hydrogen quenches the argon's excited states, and in one of our previous articles [11] we reported the observation of the similar phenomenon in the microwave Ar + H₂ plasma, where the increase of the hydrogen percentage in the Ar plasma decreased the population of resonant and metastable states of Ar.

In addition, authors of [26] report the temperature decrease with increasing the percentage of hydrogen in the argon plasma (DC plasma).

One of the possible mechanisms involved in the cooling of the plasma is quenching of excited argon atoms by hydrogen molecules in the ground state, leading to excitation with subsequent dissociation of H₂ [27, 28]. Nevertheless it needs to be verified by detailed analysis of excitation and deexcitation processes in this kind of plasma.

5. Conclusion

From the results of our measurements we can conclude that it is possible to use relative intensities of the (2-2)Q branch of hydrogen Fulcher- α band for the gas temperature determination also in hydrogen containing high-frequency

electrodeless lamps. The gas temperatures, obtained from Fulcher- α (2-2)Q band, are in good agreement with the ones obtained from the Doppler broadening of emission lines, but it is necessary to investigate further the applicability of this method for HFEDLs in the variety of experimental conditions.

Our experiments show that adding 10% of hydrogen in the argon high-frequency electrodeless discharge lamps significantly reduces the plasma temperature comparing to temperature of the plasma without hydrogen.

Acknowledgment

The work was partly supported by Latvian Council of Science Grant no. 05.1866.

References

- [1] A. Ganeev, Z. Gavare, V. I. Khutorshikov, et al., "High-frequency electrodeless discharge lamps for atomic absorption analysis," *Spectrochimica Acta B*, vol. 58, no. 5, pp. 879–889, 2003.
- [2] G. Revalde, N. Denisova, Z. Gavare, and A. Skudra, "Diagnostics of capillary mercury-argon high-frequency electrodeless discharge using line shapes," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 94, no. 3-4, pp. 311–324, 2005.
- [3] A. Skudra, G. Revalde, Z. Gavare, J. Silinsh, N. Zorina, and B. Polyakov, "Study of the high-frequency inductive coupled discharge plasma interaction with walls," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 4, supplement 1, pp. S1026–S1029, 2007.
- [4] A. Skudra, N. Zorina, Z. Gavare, M. Berzins, and D. Erts, "Light source inner surface changes depending on treatment," *Physica Status Solidi C*, vol. 5, pp. 915–917, 2008.
- [5] A. Skudra and G. Revalde, "Mathematical modelling of the spectral line profiles in the high-frequency discharge," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 61, no. 6, pp. 717–728, 1999.
- [6] G. Revalde, A. Skudra, N. Zorina, and S. Sholupov, "Investigation of Hg resonance 184.9 nm line profile in a low-pressure mercury-argon discharge," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 107, no. 1, pp. 164–172, 2007.
- [7] V. Schulz-von der Gathen and H. F. Döbele, "Critical comparison of emission spectroscopic determination of dissociation in hydrogen RF discharges," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 16, no. 4, pp. 461–486, 1996.
- [8] S. A. Astashkevich, M. Käning, E. Käning, et al., "Radiative characteristics of 3p Σ , II; 3d Π^- , Δ^- -states of H₂ and determination of gas temperature of low pressure hydrogen containing plasmas," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 56, no. 5, pp. 725–751, 1996.
- [9] T. Gans, V. Schulz-von der Gathen, and H. F. Döbele, "Time dependence of rotational state populations of excited hydrogen molecules in an RF excited plasma reactor," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 10, no. 1, pp. 17–23, 2001.
- [10] M. Abdel-Rahman, T. Gans, V. Schulz-von der Gathen, and H. F. Döbele, "Space and time resolved rotational state populations and gas temperatures in an inductively coupled hydrogen RF discharge," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 14, no. 1, pp. 51–60, 2005.

- [11] Z. Gavare, D. Goett, A. V. Pipa, J. Roepcke, and A. Skudra, "Determination of the number densities of argon metastables in argon-hydrogen plasma by absorption and self-absorption methods," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 15, no. 3, pp. 391–395, 2006.
- [12] L. Tomasini, A. Rousseau, G. Gousset, and P. Leprince, "Spectroscopic temperature measurements in a H₂ microwave discharge," *Journal of Physics D*, vol. 29, no. 4, pp. 1006–1013, 1996.
- [13] A. V. Pipa, *On determination of the degree of dissociation of hydrogen in non-equilibrium plasmas by means of emission spectroscopy*, Ph.D. thesis, University of Greifswald, Greifswald, Germany, 2004.
- [14] R. K. Garg, T. N. Anderson, R. P. Lucht, T. S. Fisher, and J. P. Gore, "Gas temperature measurements in a microwave plasma by optical emission spectroscopy under single-wall carbon nanotube growth conditions," *Journal of Physics D*, vol. 41, no. 9, Article ID 095206, 2008.
- [15] G. Lj. Majstorović, "Spectroscopic study of hydrogen rotational, vibrational and translational temperatures in a hollow cathode glow discharge," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 133, Article ID 012022, 2008.
- [16] G. Lj. Majstorović, N. M. Šišović, and N. Konjević, "Rotational and vibrational temperatures of molecular hydrogen in a hollow cathode glow discharge," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 16, no. 4, pp. 750–756, 2007.
- [17] S. Iordanova, "Spectroscopic temperature measurements in hydrogen inductively-driven plasmas at low pressures," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 113, no. 1, Article ID 012005, 2008.
- [18] Yu. A. Lebedev and M. V. Mokeev, "Gas temperature in the plasma of a low-pressure electrode microwave discharge in hydrogen," *Plasma Physics Reports*, vol. 29, no. 3, pp. 226–230, 2003.
- [19] Sh. Kado, D. Yamasaki, B. Xiao, et al., "On the anomalous characteristics in the P and R branches in a hydrogen fulcher band," *Journal of Plasma and Fusion Research*, vol. 7, pp. 54–58, 2006.
- [20] B. Xiao, Sh. Kado, Sh. Kajita, and D. Yamasaki, "Rovibrational distribution determination of H₂ in low temperature plasmas by Fulcher- α band spectroscopy," *Plasma Physics and Controlled Fusion*, vol. 46, no. 4, pp. 653–668, 2004.
- [21] E. Surrey and B. Crowley, "Spectroscopic measurement of gas temperature in the neutralizer of the JET neutral beam injection system," *Plasma Physics and Controlled Fusion*, vol. 45, no. 7, pp. 1209–1226, 2003.
- [22] H. M. Crosswhite, Ed., *The Hydrogen Molecule Wavelength Tables of Gerhard Heinrich Dieke*, Wiley-Interscience, New York, NY, USA, 1972.
- [23] S. A. Alexander and R. L. Coldwell, "Spectroscopic constants of H₂ using Monte Carlo methods," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 100, no. 6, pp. 851–857, 2004.
- [24] I. Dabrowski, "The Lyman and Werner bands of H₂," *Canadian Journal of Physics*, vol. 62, pp. 1639–1664, 1984.
- [25] H. Yasuda, *Luminous Chemical Vapor Deposition and Interface Engineering*, Surfactant Science, CRC Press, Boca Raton, Fla, USA, 2004.
- [26] I. Ishii, T. G. Beuthe, J. S. Chang, et al., "The influence of hydrogen gas mixtures on the argon thermal plasma temperature," *Research Reports of the Faculty of Engineering, Tokyo Denki University*, vol. 46, pp. 11–22, 1998.
- [27] A. Bogaerts, "Hydrogen addition to an argon glow discharge: a numerical simulation," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 17, no. 8, pp. 768–779, 2002.
- [28] A. Bogaerts, Z. Chen, and R. Gijbels, "Glow discharge modelling: from basic understanding towards applications," *Surface and Interface Analysis*, vol. 35, no. 7, pp. 593–603, 2003.