

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
ФАКУЛЬТЕТ РАДІОФІЗИКИ, ЕЛЕКТРОНІКИ ТА КОМП'ЮТЕРНИХ СИСТЕМ
Кафедра медичної радіофізики

До захисту допущено:

«На правах рукопису»

Завідувач кафедри _____ Сергій РАДЧЕНКО

« _ » травня 2023 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА
на тему:
**«ДОСЛІДЖЕННЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ПЛАЗМИ ПОНИЖЕНОГО
ТИСКУ АГРОПРОМИСЛОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ»**

Виконала:

студентка 2-го курсу магістратури
денної форми навчання
спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали
ОНП «Біомедична фізика, інженерія та інформатика»
Паляниця Уляна Анатоліївна

Науковий керівник:

канд. фіз.-мат. наук, доцент
Веремій Юлія Петрівна

Рецензент:

д.біол.н., доцент
Цимбалюк Ольга Володимирівна

Засвідчую, що у цій магістерській роботі
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань

Студент _____

Робота допущена до захисту в ЕК рішенням кафедри медичної радіофізики
від «__» травня 2023 р., протокол № __.

Завідувач кафедри медичної радіофізики,
канд. фіз.-мат. наук, доцент
Радченко Сергій Петрович

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота вміщує 45 стор., 22 рис., 4 табл..

РАДІОЧАСТОТНИЙ РОЗРЯД, ВИПРОМІНЮВАННЯ, ТЕМПЕРАТУРА

Дана робота присвячена проведенню детального аналізу складу низькотемпературної плазми заниженого тиску агропромислового призначення. В роботу включено огляд літератури щодо особливостей впливу плазми на активізацію посівного матеріалу та взаємодію плазми з поверхнею насіння. Описано схему експериментальної установки та охарактеризовано етапи проведення експерименту. Також описано методи дослідження плазмових характеристик. Представлено результати експериментальних досліджень та особливості моделювання та обробки даних. Визначено температуру заселення збуджених електронних рівнів за атомарними спектрами кисню, температуру заселення збуджених коливальних та обертальних рівнів за молекулярними спектрами другої позитивної системи азоту. Показано вплив параметрів розряду на зміну температур та зроблено висновки щодо отриманих результатів.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	6
1.1 Радіочастотний розряд	6
1.2 Основні фактори, що впливають на активізацію насіння	9
1.2.1. Скарифікація насінневої оболонки	9
1.2.2. Інактивація патогенів, що передаються насінням	11
1.2.3. Підвищення ефективності механізмів антиоксидантного захисту	12
1.3. Взаємодія плазми з поверхнею насіння: фізико-хімічний аспект	14
2. МЕТОДОЛОГІЯ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ	18
2.1. Опис експериментальної установки	18
2.2. Визначення температури заселення збуджених електронних рівнів розряду за атомними спектрами	22
2.3. Визначення температур заселення збуджених коливальних та обертальних рівнів розряду за молекулярними спектрами	25
3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ	27
3.1. Попередня обробка і розшифрування спектрів	27
3.2. Визначення температури заселення збуджених електронних рівнів розряду за атомарними лініями кисню	30
3.3. Визначення температури заселення збуджених коливальних рівнів розряду за молекулярними лініями азоту	33
3.4. Визначення температури заселення збуджених обертальних рівнів за молекулярними лініями азоту	33
ВИСНОВКИ	40
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	41

ВСТУП

В останні роки значно зросла увага до проблем збереження посівного матеріалу, адже його якість впливає на врожайність та якість продукції. Проростання насіння та ранній ріст розсади є найбільш чутливими стадіями росту культури до широкого спектру факторів зовнішнього середовища. Коли стресори впливають на насіння або рослини на ранніх стадіях росту, вони можуть затримати початок, зменшити швидкість і рівномірність проростання, або взагалі зробити культури непридатними до виживання.

Було виконано багато досліджень для підвищення проростання насіння та витривалості розсади як у сприятливих, так і в несприятливих умовах шляхом застосування різних методів, включаючи хімічну обробку, наприклад сірчаною кислотою, пестицидами та дезінфікуючими засобами на основі хлору [1]. Синтетичні хімічні обробки засновані на замочуванні насіння або обприскуванні молодих рослин розчинами, що містять хімічні речовини. Однак використання синтетичних хімічних обробок може збільшити вміст хімічних забруднювачів у насінні або молодих рослинах і, як наслідок, може спричинити негативний вплив на здоров'я людини та навколишнє середовище.

Один із існуючих способів покращення якості посівного матеріалу - обробка низькотемпературною плазмою зниженого тиску. Плазмові технології мають переваги перед звичайним впливом на рослини на основі синтетичних хімічних речовин. Значна перевага плазмової технології пов'язана з її синергічним впливом на проростання насіння та енергію розсади без будь-яких синтетичних хімічних залишків. Плазмові розряди використовуються для скарифікації насіння (метод пом'якшення оболонки насіння, зберігаючи при цьому насіння життєздатним), інактивації патогенів, що передаються насінням, і посилення систем антиоксидантного захисту культурних рослин [2].

Більшість досліджень, пов'язаних із застосуванням плазмотвірного газу в сільському господарстві, сконцентровані на аналізі ефективності процесу з точки зору підвищення проростання насіння та зменшення врожайних втрат від хвороб та шкідників. Однак, дуже мало досліджень було проведено саме на склад плазми, який містить різні компоненти, такі як електрони, іони, молекули та радикали.

Тому, в цій дипломній роботі проведено детальний аналіз складу плазми, вивчено особливості різних компонентів та їх взаємодії, що дозволяє зрозуміти, які саме процеси відбуваються в плазмотвірному газу та як вони впливають на ефективність у підвищенні проростання насіння. Результати цього дослідження можуть стати основою для подальшого розвитку технологій, які базуються на використанні плазми в сільському господарстві.

1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Радіочастотний розряд

Одним з ключових етапів обробки матеріалів низькотемпературною плазмою зниженого тиску є використання плазмових розрядів. Вони дозволяють створювати умови для ефективної обробки різних матеріалів, зокрема, очищення, модифікації покриття тощо.

Основними параметрами плазмових розрядів є тиск, потужність та частота змінного струму. Зниження тиску в розрядній камері дозволяє збільшити частину енергії, яка приходить на кожен частинку газу, що забезпечує більш ефективну генерацію плазми при меншій потужності. Таким чином, плазмові розряди низькотемпературної плазми зниженого тиску є економічним та ефективним способом обробки матеріалів.

Радіочастотний (РЧ) розряд є ефективним для застосування, коли важливо уникнути домішок, пов'язаних із прямим контактом між плазмою та електродами. Генерація плазми в РЧ розрядах показана на рисунку 1. Електричний струм високої частоти проходить через котушку соленоїда, створюючи аксіальне магнітне поле, яке індукує вихрове електричне поле, що підтримує розряд. Магнітне поле визначається струмом в соленоїді, а електричне поле за рівняннями Максвелла також пропорційно частоті. Для досягнення достатніх електричних полів зазвичай потрібна радіочастота 0,1–100 МГц. Діелектрична трубка зазвичай вставляється всередину котушки соленоїда для підтримки теплової плазми в газі. Щоб уникнути перешкод системам радіозв'язку, для роботи промислових РЧ-розрядів були призначені конкретні частоти. В основному використовується 13,6 МГц (довжина хвилі 22 м) [3].

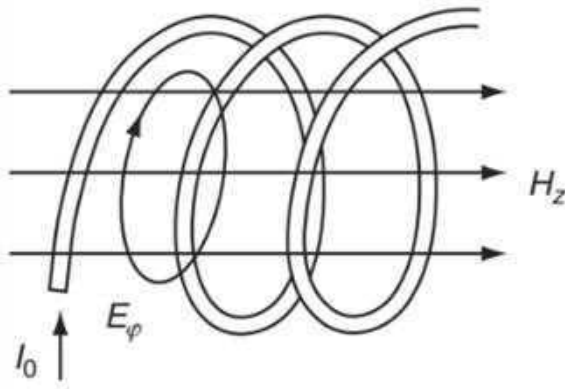


Рис. 1. Генерація індуктивно зв'язаної плазми.

На рисунку 2 зображена принципова схема плазмового пристрою, що використовується для обробки насіння

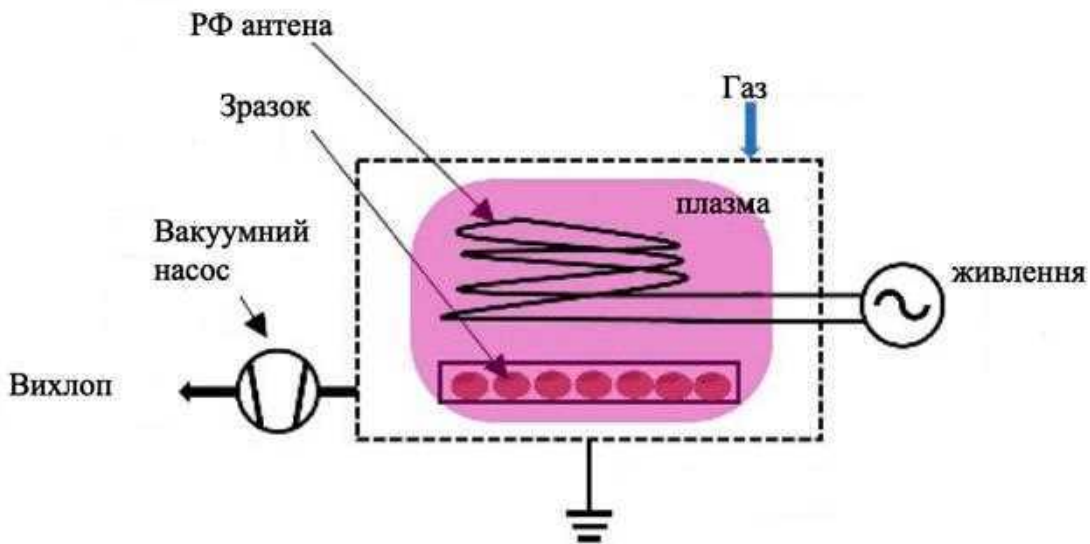


Рис. 2. Принципова схема плазмового пристрою, що використовуються для обробки насіння

Обробка виконується шляхом контролю робочих параметрів, таких як структура електрода, джерело живлення (напруга, частота), вихідний газ (повітря, Ar, Ne тощо) та інші умови (потік газу, тиск газу, температура газу тощо). При плазмовій обробці радіочастотним розрядом плазмові пристрої зазвичай складаються з місця для посадки насіння в модулі контейнера, де вони піддаються впливу плазми, що генерується

генератором і електродом. На насіння в зоні розряду безпосередньо впливають заряджені частинки, реактивні речовини (такі як радикали ОН, синглетний кисень, озон і перекис водню), електричні поля та фотони (видиме/ультрафіолетове (УФ) випромінювання). Вважається, що поєднання цих компонентів є основним фактором, який сприяє проростанню та росту насіння. Під час впливу поверхня насіння взаємодіє з короткоживучими та довгоживучими радикалами, які виникають внаслідок вторинних реакцій.

1.2. Основні фактори, що впливають на активізацію насіння

1.2.1. Скарифікація насінневої оболонки

Швидкість проростання насіння регулюється товщиною насінневої оболонки та її проникністю. Таким чином, насіння з товстим шаром не здатне швидко поглинати воду, якщо воно не скарифіковане. Зокрема, бобові (наприклад, дика соя) мають сильно потовщені та непроникні оболонки насіння. У сої співвідношення маси оболонки/маси ембріона вище 0,1 вказує на непроникну оболонку насіння [4]. Тому часто може знадобитися скарифікація для активізації насіння та приживлення розсади.

Для підтвердження впливу плазми на активізацію насіння посівів у камері з контрольованою температурою залежно від виду культури, часу впливу та потужності, є поширеним радіочастотний розряд. РЧ-розряд у повітрі підвищив активність насіння пшениці, кукурудзи та машу [5][6]. Радіочастотний розряд у гелії покращив активацію насіння зі збільшенням проростання сої та ріпаку на 9% та 7% порівняно з необробленим контролем, відповідно, при інтенсивності потужності від 80 до 100 Вт за часу впливу 0,25 хв [7][8]. Однак було повідомлено, що вплив радіочастотного розряду на основі гелію з інтенсивністю потужності нижче 60 Вт не мало істотного впливу на проростання насіння сої. Цей результат може бути пов'язаний із товстою і непроникною оболонкою насіння сої.

У таблиці 1 наведені результати скарифікації плазмової обробки насіння з різними параметрами, такими як потужність (Вт) і час впливу(хвилини), для радіочастотного розряду та різних піддослідних культур [9].

Табл.1. Вплив плазмової обробки на скарифікацію насінневої оболонки для радіочастотного розряду

Умови впливу				ROS/RNS	Культура	Ефект
Цільовий етап	Середовище	Потужність (W)	Час впливу (min)			
Сухе зерно	повітря	20	0-2	-	Пшениця	Збільшення відсотку схожості Зменшення часу до проростання
		50, 100	0-20	Збуджений N2	Пшениця	Збільшення відсотку схожості
		77-147	0-10	Збуджений N2 NO, OH	Пшениця Кукурудза	Збільшення відсотку схожості Збільшення розміру плодів
		40, 60	0-20	-	Маш	Збільшення відсотку схожості Зменшення часу до проростання Зменшення часу до проростання
		20	0,2	-	Квасоля	Збільшення відсотку схожості Зменшення часу до проростання
Сухе зерно	Гелій	60-120	0, 0.25	-	Соя	Збільшення відсотку схожості Зменшення часу до проростання Зменшення часу до проростання
		100		-	Ріпак	Збільшення відсотку схожості Зменшення часу до проростання Зменшення часу до проростання
Сухе зерно	C6H5NH2, C6H12	150	0-20	-	Кукурудза Соя	Збільшення відсотку схожості Зменшення часу до проростання
Сухе зерно	N2H4	150	0-20	-	Кукурудза	Збільшення відсотку схожості Зменшення часу до проростання

Сухе зерно	CF4	150	0, 5	-	Редька Горох	Збільшення відсотку схожості Зменшення часу до проростання
Сухе зерно	ODFD	150	0-20	-	Кукурудза Соя Квасоля	Збільшення відсотку схожості Зменшення часу до проростання

Отримані результати вказують на те, що плазмова обробка може збільшити здатність насіння до поглинання води, що забезпечує краще закріплення в ґрунті. Позитивний вплив плазмової обробки на активацію насіння головним чином залежить від її потужності та тривалості впливу. Наприклад, обробка насіння плазмою з потужністю 100 Вт та тривалістю до 10 хвилин може покращити живлення культурного рослиння без шкоди для насіння, викликаної плазмою. Оптимальні значення цих параметрів для плазмової обробки повинні бути підібрані окремо для кожного виду культури.

1.2.2. Інактивація патогенів, що передаються насінням

Загалом, проростання насіння та ранній ріст розсади є найбільш вразливими стадіями до хвороб, які спричиняються бактеріями та грибками, протягом періоду вирощування сільськогосподарських культур. Запобігання хворобам рослин у посівах досягається інактивацією збудників плазмовою обробкою. Для ефективної інактивації патогенів, що передаються насінням, важливими факторами є потужність та час впливу, які варіюються в залежності від конкретного дослідження (таблиця 2)[9].

Інфекційні агенти, що передаються насінням, викликають хвороби рослин, які в подальшому призводять до зниження проростання насіння та приживлюваності сіянців; однак радіочастотний розряд може інактивувати ці патогени. Види *Alternaria* та *Fusarium*, які переносяться насінням, спричиняють низку економічно значущих хвороб у багатьох культурах, включаючи зернові, бобові та овочі. У вакуумній камері обробка

радіочастотною плазмою протягом 8 хвилин з інтенсивністю потужності 77 Вт зменшила грибкову інфекцію видами *Alternaria* та *Fusarium* на максимальне значення 71% та 99% у кукурудзі та пшениці відповідно [10]. При аналогічній інтенсивності потужності 80 Вт у вакуумі радіочастотний розряд інактивував бактеріальний патоген *Ralstonia solanacearum* після експозиції 0,25 хв [11].

Табл.2. Інактиваційний вплив плазмової обробки радіочастотним розрядом на патогени, що передаються насінням, для запобігання захворюванням рослин

Умови впливу				ROS/ RNS	Культура	Ефект	Максимальний контроль інфекції
Цільовий етап	Середовище	Потужність (W)	Час впливу (min)				
Сухе зерно	повітря	77-147	0-10	Збуджений N2, NO, OH	Кукурудза Пшениця	Інактивація грибків (<i>Alternaria</i> spp. і <i>Fusarium</i> spp.)	Кукурудза: 71 Пшениця: 99
	Гелій	80	0, 0.25		Помідор	Інактивація бактерій (<i>Ralstonia solanacearum</i>)	25

Таким чином, плазмова обробка насіння може бути використана для профілактики захворювань рослин широкого спектру культур в залежності від параметрів та умов навколишнього середовища.

1.2.3. Підвищення ефективності механізмів антиоксидантних захисту

Рослини мають добре розвинуті механізми антиоксидантного захисту, які допомагають їм поглинати внутрішньоклітинні активні форми кисню (ROS) та захищати клітини від окисного пошкодження. Антиоксидантні системи включають неферментативні компоненти, такі як поліфеноли та кверцетин, а також ферментативні компоненти, такі як каталаза (CAT), супероксиддисмутаза (SOD) та пероксидаза (POD). Ці ферментативні компоненти реагують разом, щоб захистити клітини від

надлишку ROS, хоча працюють в різних клітинних компартментах. SOD каталізує дисмутацію супероксидного радикалу на перекис водню та кисень, CAT і POD детоксифікують перекис водню, перетворюючи його на воду. Неферментативні антиоксиданти також можуть забезпечувати клітинам ефективний механізм детоксикації активних форм кисню. Останні дослідження показали, що обробка плазмою може підвищувати ефективність цих антиоксидантних систем у кількох культурах рослин (див. таблицю 3) [9].

Табл. 3. Підвищення ефективності механізмів антиоксидантних захисту через вплив радіочастотного розряду

Умови впливу				ROS/ RNS & UV	Культура	Ефект	Підвищена активність ферменту (%)
Цільовий етап	Середовище	Потужність (W)	Час впливу (min)				
Сухе зерно	Не	80	0, 0.25	-	Помідор	Підвищена активність антиоксидантного ферменту (POD)	100 (POD)
		10	0, 0.25	-	Ріпак	Підвищена активність антиоксидантного ферменту (CAT, SOD)	25 (SOD), 14 (CAT)

Обробка плазмою з низькою потужністю та коротким часом експозиції демонструє ефективне посилення клітинних антиоксидантних систем. Вплив радіочастотного розряду з інтенсивністю потужності 80-100 Вт на тривалість 0,25 хв прискорило активність POD у розсади томатів та CAT і SOD у розсади олійного ріпаку порівняно з необробленим контролем під контролем навколишнього середовища [9][11]

1.3. Взаємодія плазми з поверхнею насіння: фізико-хімічний аспект

Загальновідомо, що плазмова обробка насіння переважно впливає на утворення реактивних форм кисню (ROS) та азоту (RNS). Виробництво активних форм з плазми розглядається як головний фактор, який сприяє покращенню проростання насіння, росту розсади та захисту рослин. Зміни поверхні або оболонки насіння вважаються механічними змінами. Крім того, плазмові пристрої можуть створювати різні фактори, такі як стерилізація насіння, тепло, ультрафіолетове опромінення, іонізація та електромагнітні поля, які також впливають на проростання насіння. Детальніше про ці фактори зображено на рисунку 3.

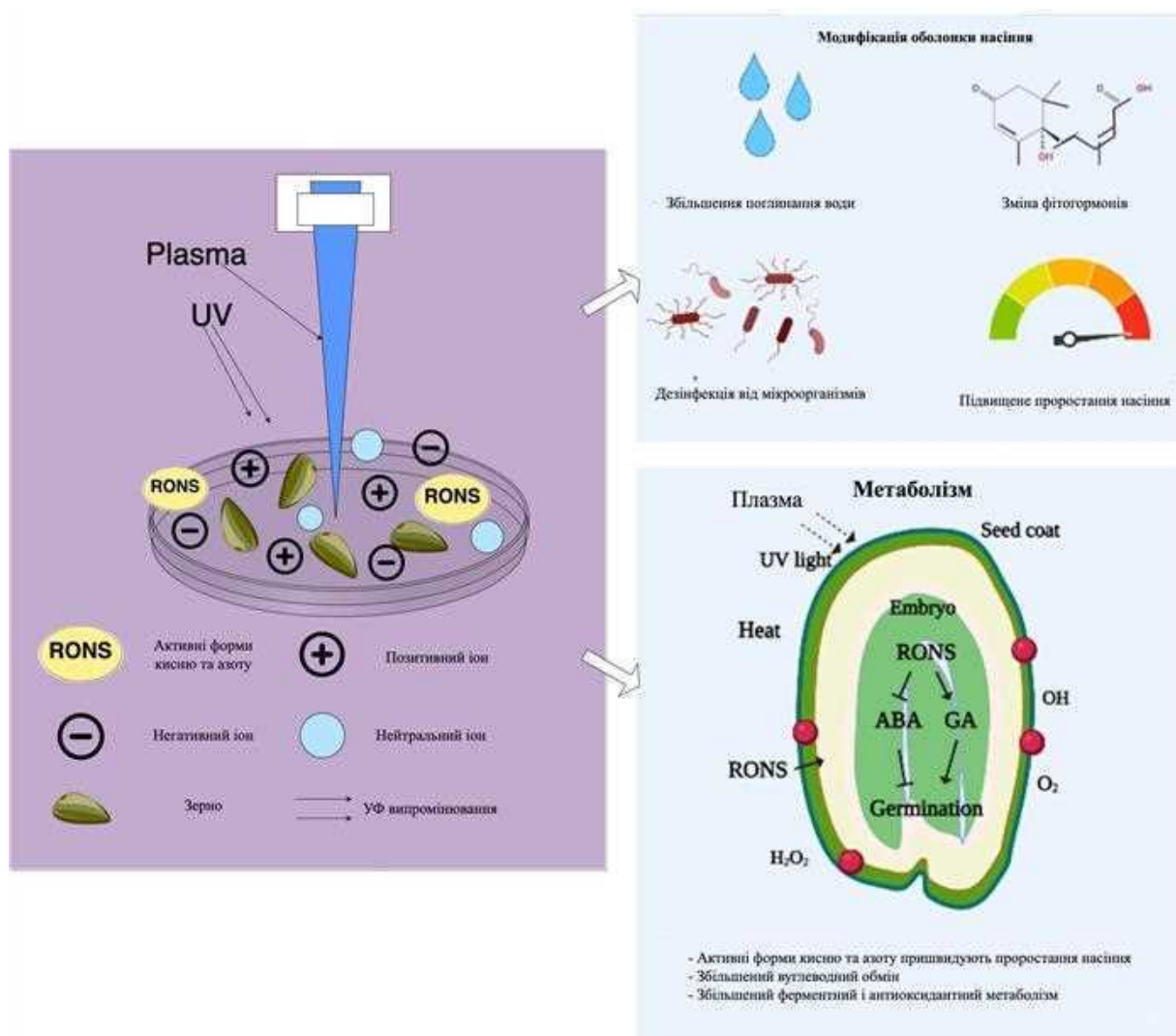


Рис. 3. Огляд впливу обробки плазмою на проростання насіння та ріст рослин.

Дослідження показують, що активні речовини, які формуються під час плазмової обробки, головним чином впливають на проростання та розвиток рослин. Проте механізми, які лежать в основі впливу ROS та RNS на ці процеси, ще не повністю зрозумілі. Існує декілька гіпотез про те, як зовнішні ROS впливають на проростання насіння. Одна з них полягає в тому, що клітини насіння сприймають зовнішні ROS і ініціюють передачу сигналів із зовнішнього середовища. Інша гіпотеза стверджує, що під час зволоження водою клітинні шари насіння поглинають ROS, збільшуючи дихальну активність насіння і активуючи ланцюгову реакцію окислення цукру для вироблення метаболічної енергії у формі АТФ [12]. Отже, участь ROS у дихальному процесі вважається первинним та вторинним тригером у насінні, які викликають перехід від стану спокою до метаболічної активності.

Дослідження показали, що озон, який є однією з головних ROS, сприяє покращенню проростання насіння та стимулює експресію білка в насінні [13]. Утворення озону відбувається під дією ультрафіолетового випромінювання, що може привести до генерації супероксидних та гідроксильних радикалів в насінневій оболонці. Це може бути однією з головних причин того, як поєднання зовнішнього фізичного пошкодження насінневої оболонки з хімічним стимулом накопичених радикалів сприяє синергетичному підвищенню проростання насіння.

Перекис водню (H_2O_2) є одним із відомих представників реакційно-активних речовин, які у великій кількості виявляються під час обробки плазмою. Попереднє дослідження участі H_2O_2 у проростанні насіння та зростанні розсади показало його роль у механізмі поглинання, сигнальному шляху, регуляції експресії генів, модифікації білка та інших пов'язаних факторах. Поглинання H_2O_2 клітинами відбувається в основному шляхом дифузії і залежить від аніонних каналів; всередині клітини він розпадається на синглетний кисень і гідроксил, що забезпечує

легке перенесення між клітинами. Під час проростання H_2O_2 опосередковує регуляцію катаболізму абсцизової кислоти (ABA) і біосинтез гіберелінової кислоти (GA) [14]. Також під впливом зовнішнього H_2O_2 на насіння ендogenousний рівень H_2O_2 також підвищується та індукує декілька окислювальних шляхів, таких як карбонілювання та перекисне окислення ліпідів. Крім того, присутність H_2O_2 у клітинах розглядається як первинний фактор, який включає складні зміни в протеомі, транскриптомі та рівнях гормонів [15].

Іншим напрямком застосування плазмової обробки є використання RNS, що отримані шляхом взаємодії плазми та рідини, як рідкого добрива для рослинного росту. Для отримання максимально придатного пристрою та методу обробки для виробництва великої кількості RNS у розчині, було проведено дослідження різних підходів. В загальному, експерименти показують, що плазмові добрива можуть бути екологічною та ефективною альтернативою джерелам азоту для вирощування рослин. Однак, проблемою є низький рівень рН або підвищена кислотність розчинів, оброблених плазмою, що може пошкодити насіння та рослини, що впливає на ріст рослин у кислому середовищі [16]. У зв'язку з цим, пріоритетним завданням у галузі плазми є дослідження балансу та розробка методів для подолання кислотності розчинів, що активовані плазмою. Було запропоновано використовували комбінацію хімічних добавок, таких як Mg, Al або Zn, для нейтралізації кислотності води, обробленої плазмою, знижуючи рівень рН. Крім того, ці добавки сприяють швидкому відновленню азоту до аміаку, що поліпшує швидкість проростання та росту розсади [17].

Дослідження теплового ефекту плазмової обробки було проведено шляхом порівняння її впливу на проростання насіння з обробкою нагріванням пластини, що показало різні результати [18]. Виявлено, що тепло не є головним фактором, що впливає на підвищення схожості плазмообробленого насіння. Незважаючи на те, що плазмова обробка

вважається "нетепловою" або "холодною", невелике підвищення температури обробленого насіння плазмою не може бути ігнорованим, оскільки може впливати на коефіцієнт схожості разом з іншими факторами.

Ультрафіолетове світло вважається одним із головних факторів у плазмовій стерилізації, особливо в інактивації поверхневих мікробів. Під час обробки плазмою ймовірність того, що ультрафіолетове світло безпосередньо впливає на проростання насіння, вважається дуже низькою через коротку тривалість впливу та низьку інтенсивність опромінення від джерел плазми. У деяких дослідженнях було запропоновано, що УФ-опромінення через плазмову обробку може мати непрямий ефект у поєднанні з RONS-взаємодією, а не через покращення змочуваності насіння [19]. Крім того, природа ультрафіолетового опромінення може спричинити пошкодження ДНК, що також може вплинути на проростання та ріст розсади. Короткочасне опромінення насіння та розсади ультрафіолетовим випромінюванням може індукувати їх ріст шляхом регуляції відповіді на стрес, особливо коли опромінення сприймається фоторецептором, що призводить до посилення клітинного метаболізму, включаючи клітинну диференціацію, поділ і подовження [20] .

2. МЕТОДОЛОГІЯ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Опис експериментальної установки

Експериментальна установка складається з двох частин: система для генерації плазми та спектрометр.

Система для вироблення плазми зображений на рисунку 4 і складається з системи електродів для генерування плазми, залізна ємність - це зовнішній електрод, що заземлений. Всередині – це електрод до якого підводиться напруга, яка змінюється з частотою камери обробки. Установка має змогу знизити тиск за допомогою насосу, тому виміри проводяться на значеннях 50 Па та 100 Па. На цій установці встановлюється радіочастотний розряд, який має такі характеристики: струм 400 мА - 600 мА, напруга 1200 В, температура транзисторів при цьому може встановлюватися на рівні $\sim 60^{\circ}\text{C}$. В ході експерименту налаштовується різна частота плазмового розряду : 20 - 90 кГц.



Рис. 4. Установка для генерації плазмового розряду



Рис. 5. Генерація плазмового радіочастотного розряду

Спектрометр — малогабаритний двоканальний аналізатор спектру. Він складається з двох змонтованих в єдиному корпусі спектрографів з відносним отвором $1/8$ і фокусною відстанню 150 мм.

За допомогою світловодів проводиться введення світлового випромінювання в спектрометр. Для цього можуть використовуватися як один двоканальний світловод (один вхід, два виходи), так і два одноканальних. Для роботи зі спектрометром потрібно підключити його до джерела світлового випромінювання (зображено на рисунку 6), підключити до USB-порту комп'ютера і запустити керуючу програму PSI-Line.



Рис. 6. Підключення спектрометра до джерела світлового випромінювання

На рисунку 7 зображена оптична схема спектрометра. Кожен спектрограф має вхідну щілину (2), дзеркало (3), що виконує функції коліматорного і камерного, дифракційну ґратку (4) і поворотне дзеркало (5). Індокси «1» і «2» на схемі означають приналежність елементів до першого або другого спектрографа.

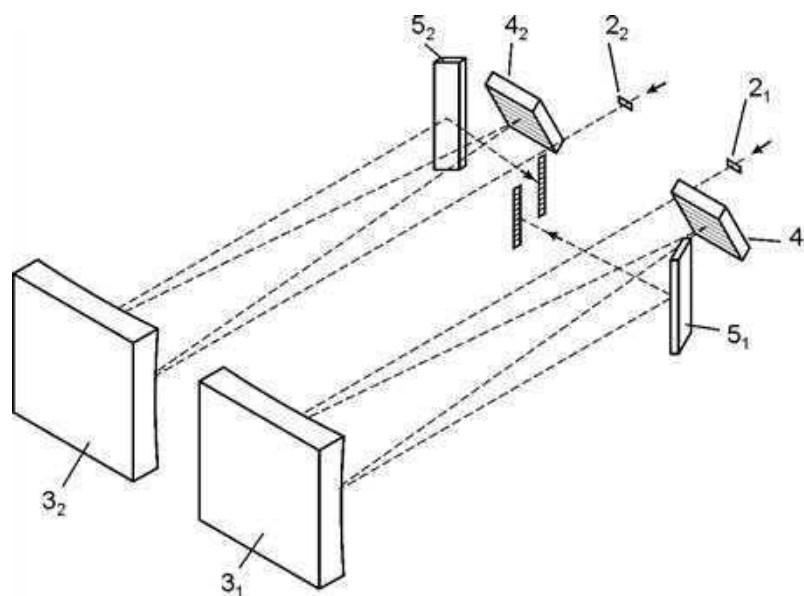


Рис. 7. Оптична схема спектрометра

Після проходження через вхідну щілину (2), випромінювання, яке надходить з виходу світловода, закріпленого в тримачі (1), направляється коліматорним сферичним дзеркалом (3) на дифракційну ґратку (4) у вигляді паралельного пучка. Дифракційна ґратка (4) відхиляє промені на різні кути в залежності від довжини хвилі випромінювання, перетворюючи паралельний пучок від кожної точки вхідної щілини в віяло монохроматичних паралельних пучків. Камерне сферичне дзеркало (3) і поворотне дзеркало (5) створюють на фокальній площині (6) монохроматичні зображення вхідної щілини, сукупність яких утворює спектр певного інтервалу довжин хвиль. Ця площина збігається з площиною світлочутливого елемента ПЗЗ-лінійки. За допомогою лінійки відбувається реєстрація спектрів обох каналів.

Положення дифракційної ґратки фіксується за допомогою вузла юстування (7). Плата реєструючої системи (8) є також фізичним роздільником оптичних схем спектрографів.

2.2. Визначення температури заселення збуджених електронних рівнів розряду за атомними спектрами

Під час горіння розряду між електродами з металу або вугілля відбувається процес випаровування матеріалу, з якого складаються електроди. Електричний розряд спричиняє збудження атомів та молекул, що призводить до світіння, коли розряд проникає через гази, що знаходяться в проміжку між електродами.

Можна вважати, що збудження атомів у розряді відбувається за рахунок енергії електронів і визначається електронною температурою T_e . При атмосферному тиску, коли має місце рівноважний розподіл енергії між частинками плазми, можна вважати, що $T_e = T_{ат}$. В умовах термодинамічної рівноваги розподіл атомів та молекул по енергетичним рівням визначається формулою Больцмана

$$N_e = N_0 \frac{g_e}{g_0} e^{-\frac{E_e}{kT}}$$

де N_0 — кількість нейтральних атомів в 1 см^3 , N_e — кількість атомів, що знаходяться в збудженому стані;

g_e і g_0 — статистичні ваги збудженого і нормального станів; E_e — енергія збудження верхнього стану; T — температура розряду; k — стала Больцмана.

Атоми з енергією E_e самовільно переходять в нормальний або в проміжний стан. Кожен атом при цьому випромінює світловий квант частоти ν . Інтенсивність випромінювання визначається виразом:

$$I = N_e A_{ei} h\nu_{ei}$$

де A_{ei} — ймовірність оптичного переходу.

Підставляючи сюди значення N_e з виразу для формули Больцмана, отримаємо загальний вираз для інтенсивності випромінювання.

$$I = N_0 \frac{g_e}{g_0} e^{-\frac{E_e}{kT}} A_{ei} h\nu_{ei}$$

Цей вираз вказує на те, що інтенсивність спектральної лінії у плазмі розряду однозначно залежить від температури розряду. Тому якщо виміряти інтенсивність випромінювання в абсолютних одиницях, можна визначити температуру плазми розряду. Інші константи а також ймовірності переходів A_{ei} відомі. (На даний час ймовірності виміряні або обраховані для багатьох елементів періодичної системи.)

Проте вимірювання точних абсолютних значень інтенсивностей пов'язане з великими експериментальними труднощами. Крім того, у багатьох випадках нам відомі лише відносні значення ймовірностей переходів. Враховуючи це співвідношення, Орнштейн розробив спектроскопічний метод визначення температури, який базується на вимірюванні відносних інтенсивностей спектральних ліній обертальної структури молекулярних смуг або атомних емісійних ліній.

Необхідною умовою для вимірювання температури описаним вище методом є правильний вибір спектральних ліній або смуг, вільних в умовах експерименту від самопоглинання.

Після логарифмування отриманого виразу для інтенсивності отримуємо рівняння прямої

$$\frac{\lg I}{P_{ei}} = a - b \frac{E_e}{T},$$

де b — постійна складова;

$$P_{ei} = \frac{g_e}{g_0} A_{ei} h\nu_{ei}$$

і

$$b = \frac{\lg q_e}{k} = 5040,$$

якщо E_e — енергія збудженого стану атома виражена в електрон-вольтах та q_e — заряд електрона.

Тангенс кута нахилу прямої

$$\frac{\lg I}{P_{ei}} = f(E_e)$$

до осі абсцис визначає температуру розряду [21].

2.3. Визначення температур заселення збуджених коливальних та обертальних рівнів розряду за молекулярними спектрами

Останнім часом набуває популярності новий підхід до оптичної діагностики, який використовує спектрометри з невеликою роздільною здатністю, основані на ПЗЗ-лінійках, та методи комп'ютерного моделювання. Визначення температури населеності збуджених рівнів атомів та молекул здійснюється шляхом порівняння експериментальних спектрів з результатами моделювання, проведеними за допомогою програм, які враховують інструментальні характеристики використаного спектрального приладу.

В ході роботи була використана програма симуляції емісійних спектрів SPECAR [22], оскільки вона дозволяє моделювати абсолютні інтенсивності спектрального випромінювання газів та плазми різних складів з врахуванням різних інструментальних контурів (апаратних функцій у вигляді трапеції, трикутника, а також інших довільних форм, заданих користувачем). SPECAR моделює випромінювання таких компонентів, як: N, N₂, N₂⁺, NH, NO, C, C₂, CN, CO, O, O₂, OH, в широкому діапазоні температур та тисків в припущенні наявності ЛТР. Для симуляції емісійного спектру програмою SPECAR необхідно задавати чотири параметри (поступальну, газокінетичну, електронну, коливальну та обертальну температури), значення яких суттєво впливають на вигляд розрахованого спектру. Багато часу займає підгонка параметрів моделювання, щоб отримати гарне суміщення спектрів: розрахункового з експериментальним. Для спрощення та пришвидшення процедури обробки спектрів у літературі відомий підхід побудови калібрувальних кривих, які є функціями відповідних температур.

У випадку дослідження повітряної плазми або використання азоту в якості робочого газу, ефективним засобом діагностики є емісійний спектр другої позитивної системи азоту (C³P_u-V³P_g). В даній роботі найбільш

оптимальною є смуга 350–380 нм в емісійному спектрі N_2 (C-B), в якій перенакладання з іншими спектральними лініями та смугами відсутнє або мінімальне.

На рисунку 8 побудовані модельні спектри N_2 (C-B) в діапазоні 320–380 нм для різних температур заселення збуджених коливальних рівнів при фіксованій температурі обертальних рівнів та визначені спектральні інтервали, чутливі лише до зміни однієї з температур.

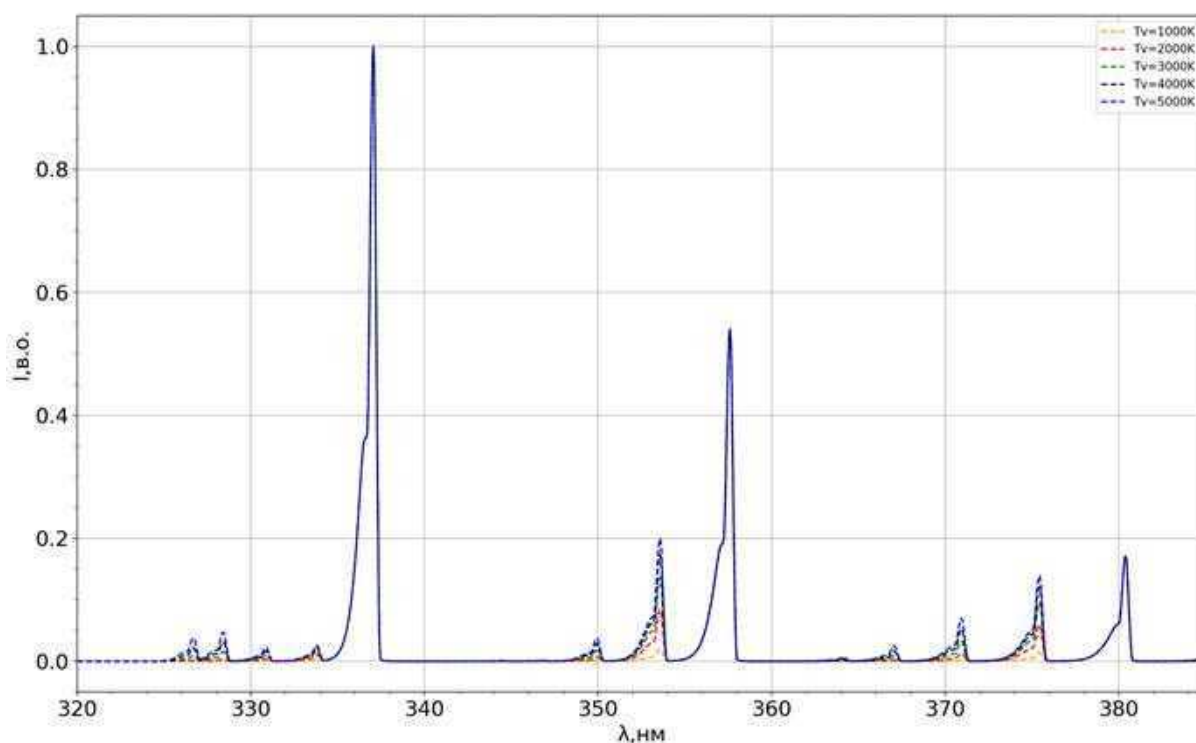


Рис. 8. Результати моделювання емісійного спектру N_2 (C-B) в діапазоні 320–380 нм при фіксованій температурі заселення збуджених обертальних рівнів

Моделювання спектрів проводилося за таких значень температур : $T_e=5000\text{K}$, $T_v=1000\text{-}5000\text{K}$, $T_r=300\text{K}$, $T_{tr}=300\text{K}$.

Аналогічним чином побудовані спектри на рисунку 9 для різних температур заселення обертальних рівнів при фіксованій температурі коливальних рівнів.

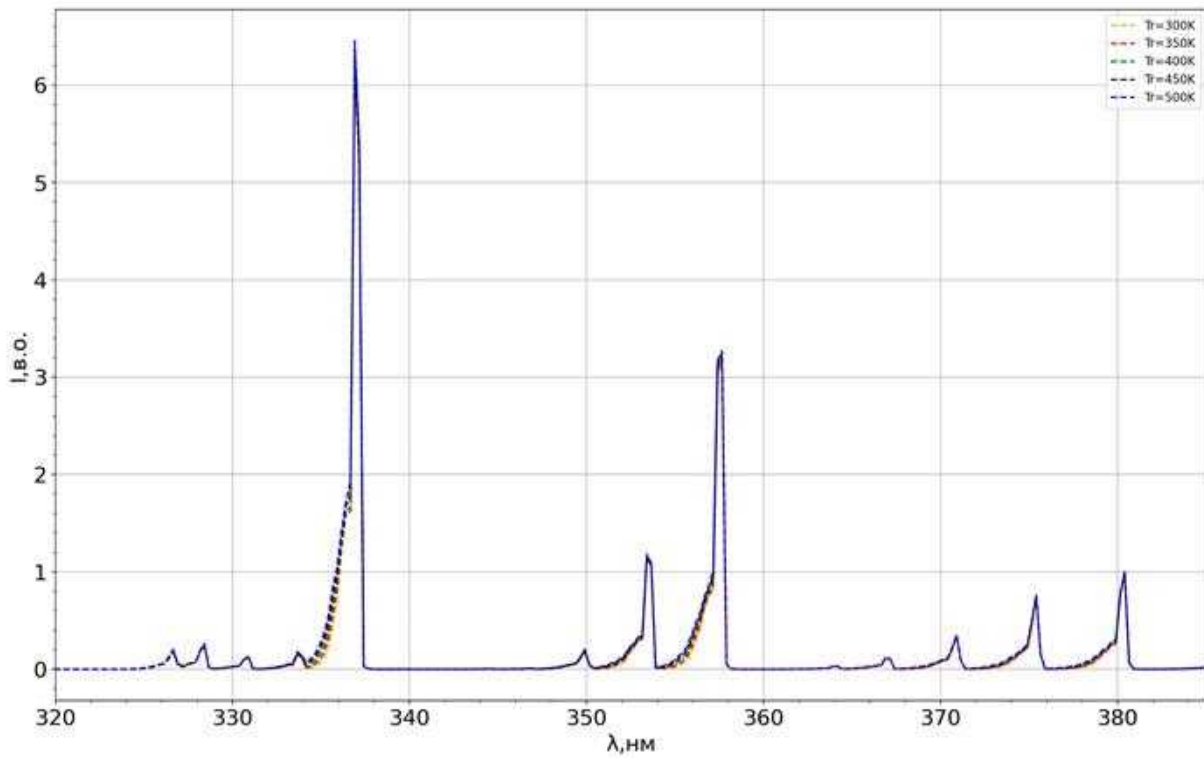


Рис. 9. Результати моделювання емісійного спектру N2(C-B) в діапазоні 320–380 нм при фіксованій температурі заселення збуджених коливальних рівнів

Моделювання спектрів проводилося за таких значень температур :
 $T_e=4500\text{K}$, $T_v=4500\text{K}$, $T_r=300\text{-}500\text{K}$, $T_{tr}=300\text{K}$.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. Попередня обробка і розшифрування спектрів

На експериментальній установці були виміряні спектри з такими параметрами : тиск змінювався в межах 50-100 Па за допомогою насосу, частота 20-90 КГц та час експозиції 3000-30000 мс.

На рисунку 10 зображений один із виміряних спектрів без обробки.

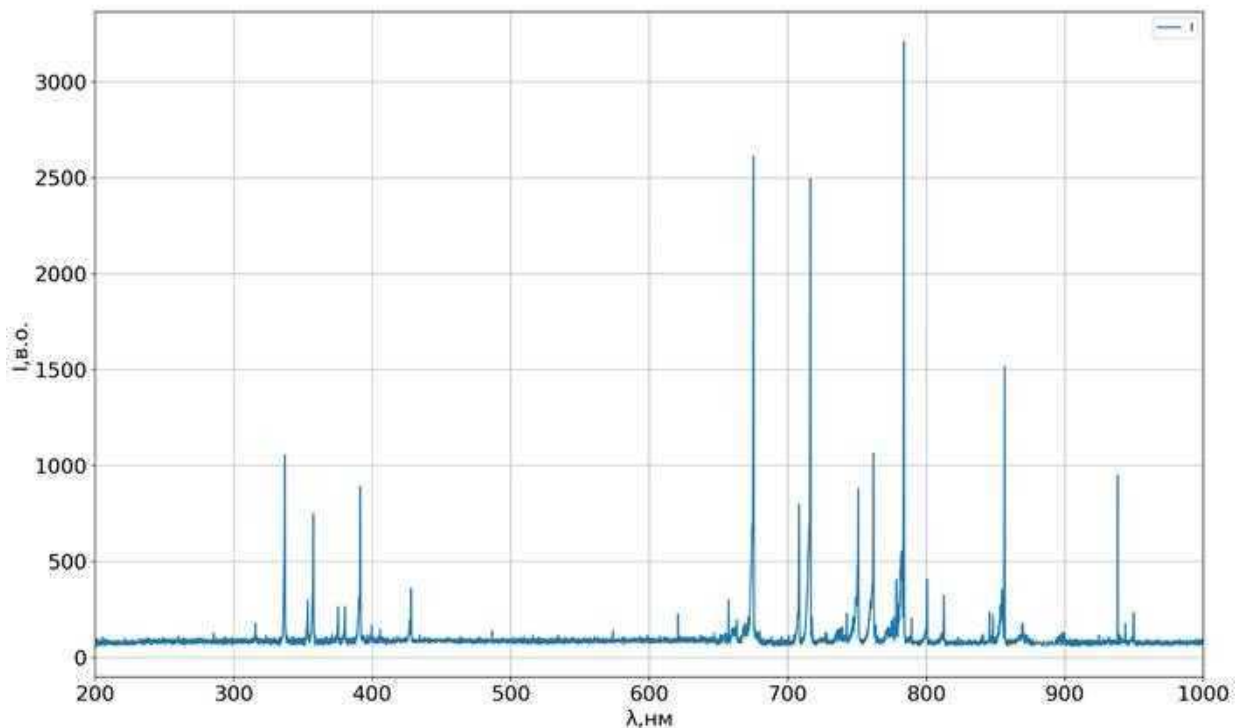


Рис. 10. Виміряний спектр

Першим кроком обробки є визначення і віднімання фонові складові від виміряного спектру. На рисунку 11 зображений спектр без фонові складові.

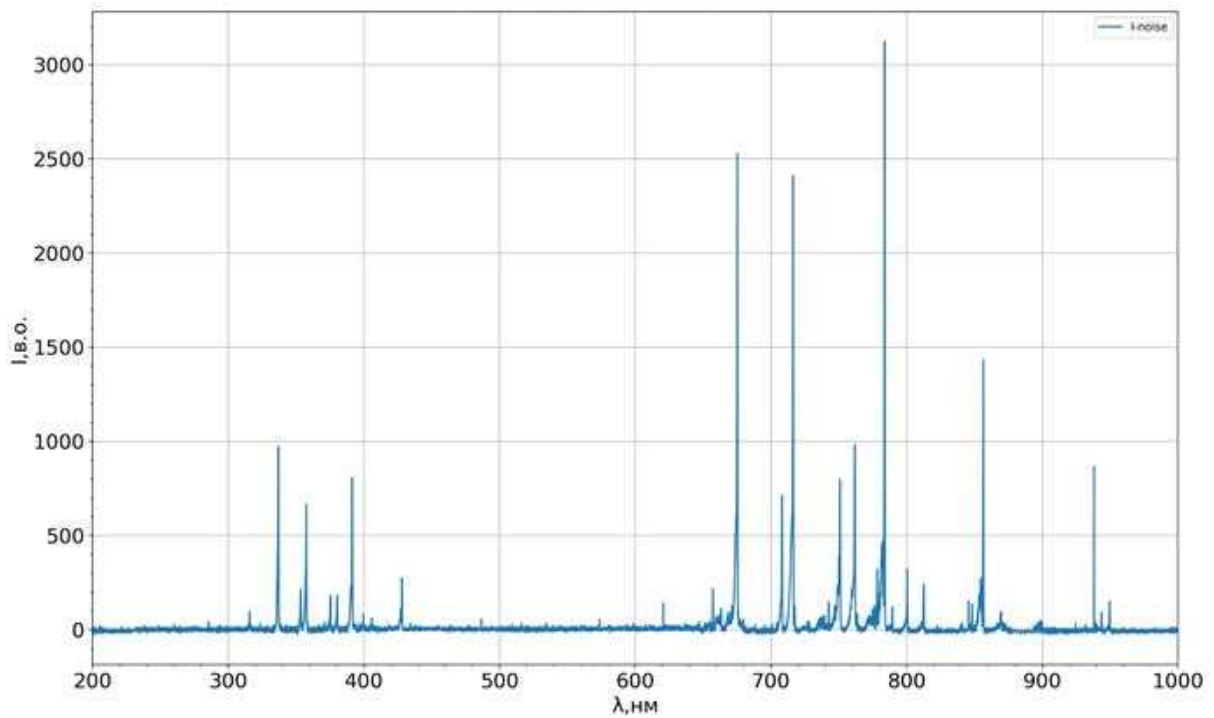


Рис. 11. Спектр без фонові складові

Наступним кроком є визначення спектральної світлочутливості і її впливу на виміряний спектр. Спектральна чутливість була виміряна в попередніх дослідах на спектрометрі за допомогою еталонного джерела випромінювання та зображена на рисунку 12. Оброблений спектр із врахуванням чутливості зображений на рисунку 13.

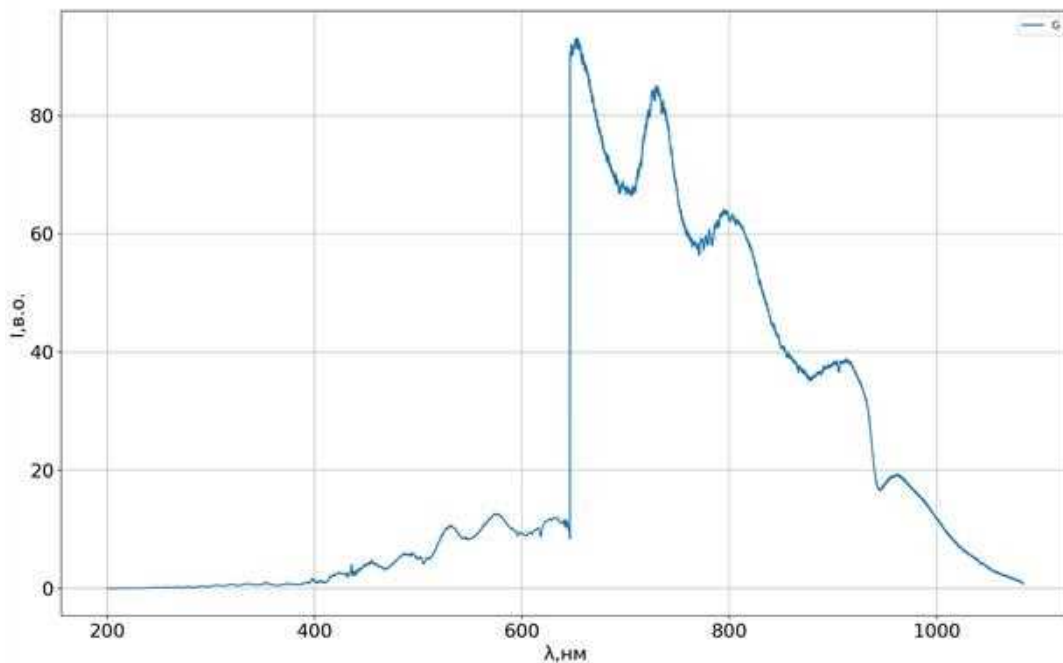


Рис. 12. Спектральна світлочутливість

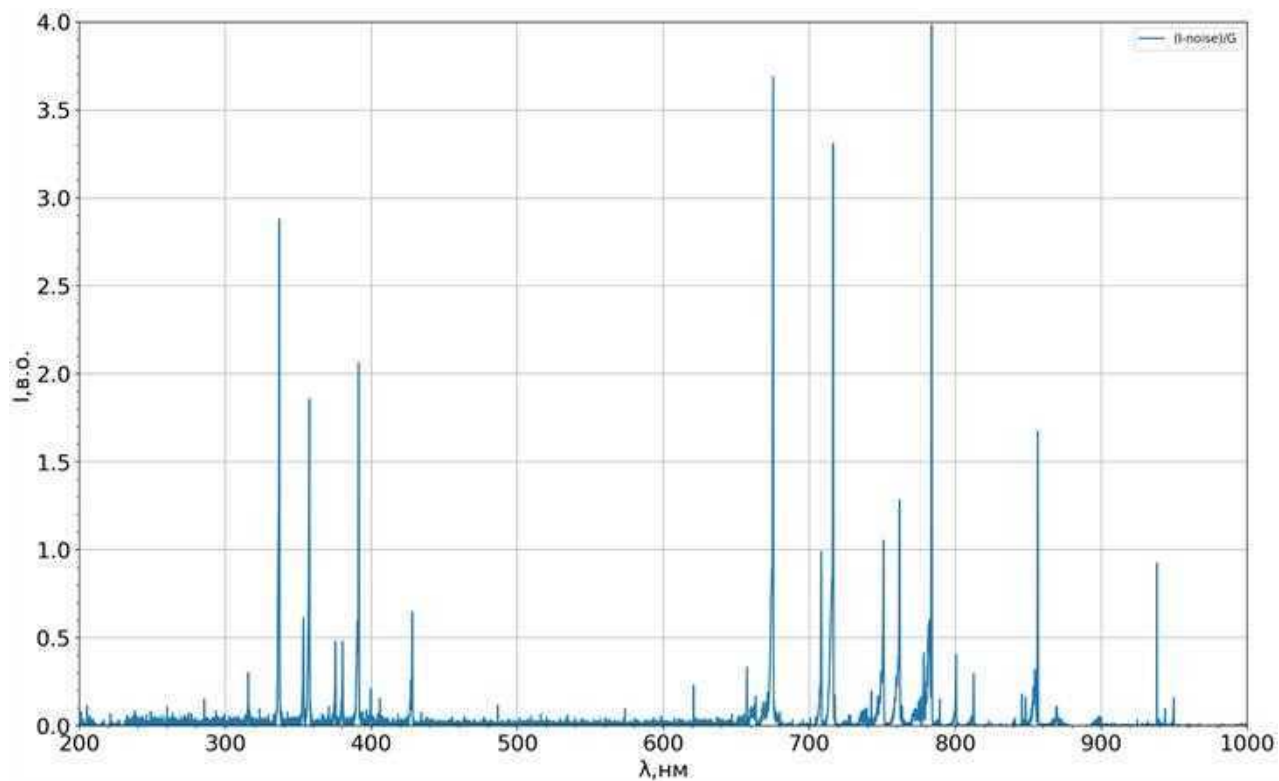


Рис. 13. Спектр з врахуванням фонові складові та спектральної чутливості

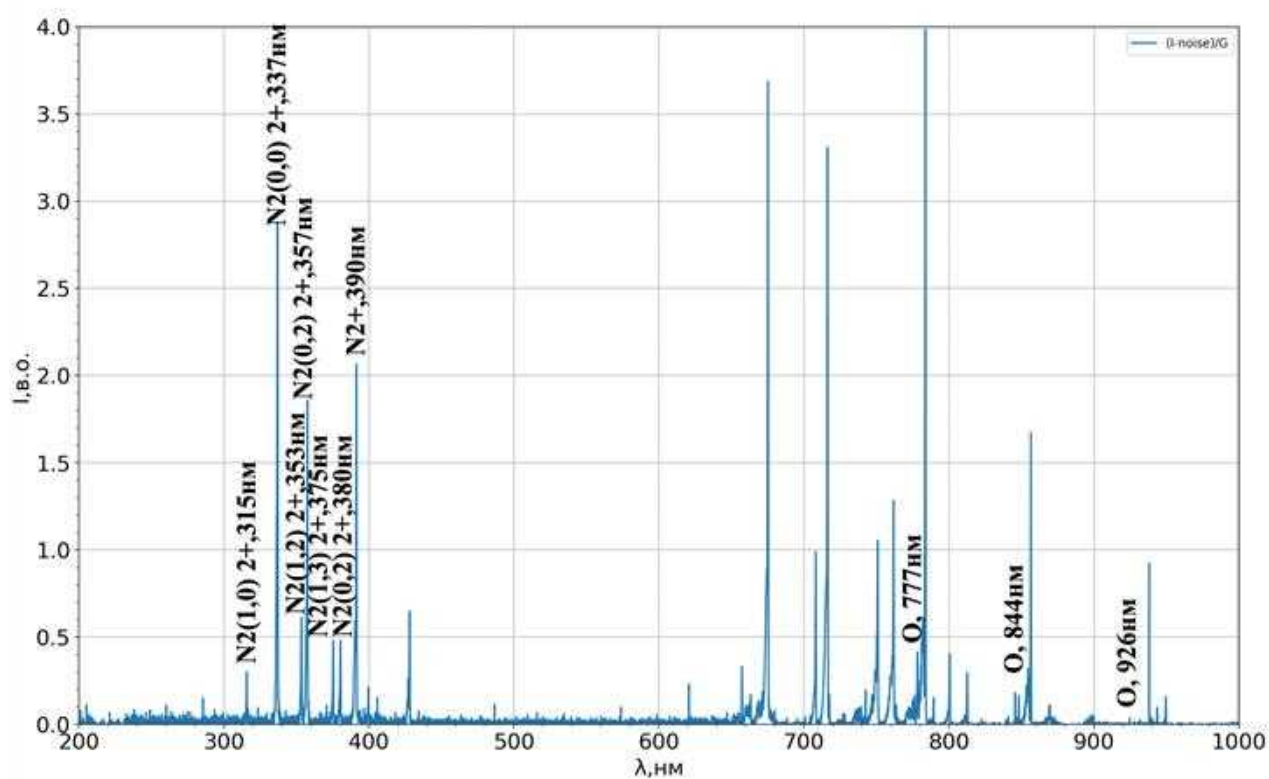


Рис. 14. Фінальний оброблений спектр

На рисунку 14 зображений спектр, готовий для подальших маніпуляцій. На ньому позначені піки: для атомарних спектральних ліній кисню (777нм, 844нм та 926нм) та молекулярних спектральних ліній азоту (315нм, 337нм, 353нм, 357нм, 375нм, 380нм). Також позначений пік для йону азоту на довжині хвилі 390нм. Непозначені піки в діапазоні 600-100нм відповідають подвоєнній інтенсивності першої частини спектру через «зшивання» отриманих ділянок спектра, знятого двома ПЗС лінійками.

3.2. Визначення температури заселення збуджених електронних рівнів розряду за атомарними лініями кисню

Для підрахунку температури заселення електронних рівнів вимірних спектрів за атомарними лініями кисню (довжини хвиль 777 нм, 844 нм та 926 нм) був використаний графічний метод Больцмана. Константи були взяті з бази даних атомних спектрів NIST (National institute of standards and technology) [23]. В таблиці 4 приведені розрахункові константи з бази даних.

Табл. 4. Розрахункові константи для атомарних ліній кисню на довжинах хвиль 777 нм, 844 нм та 926 нм з бази даних NIST.

Ion	Observed Wavelength Air (nm)	Ritz Wavelength Air (nm)	Rel. Int.	A_{ul} (s^{-1})	f_{osc}	Acc.	E_u (eV)	E_l (eV)	Lower Level Conf., Term, J	Upper Level Conf., Term, J	$g_u - g_l$	Type	TP Ref.	Line Ref.
O I	777.417	777.4164	.810	3.49e+07	3.35e-01	A	9.1446911	10.7404756	2s ² 2p ⁴ (¹ D ^o)3s ¹ ¹ P ^o 2	2s ² 2p ⁴ (¹ D ^o)3p ¹ ¹ P ^o 2	5 - 5		TS693,LS	L3740
O I	844.625	844.6247	.810	3.22e+07	1.15e-01	B	9.5212638	10.9888811	2s ² 2p ⁴ (¹ D ^o)3s ¹ ¹ P ^o 1	2s ² 2p ⁴ (¹ D ^o)3p ¹ ¹ P ^o 0	3 - 1		TS693,LS	L3740
O I	926.277	926.2776	.580	2.97e+07	3.35e-01	A	10.7404756	12.0786294	2s ² 2p ⁴ (¹ D ^o)3p ¹ ¹ P ^o 2	2s ² 2p ⁴ (¹ D ^o)3d ¹ ¹ D ^o 3	5 - 7		TS603,LS	L3740

Отримана залежність температури заселення електронних рівнів від частоти при різних тисках зображена на графіку 15

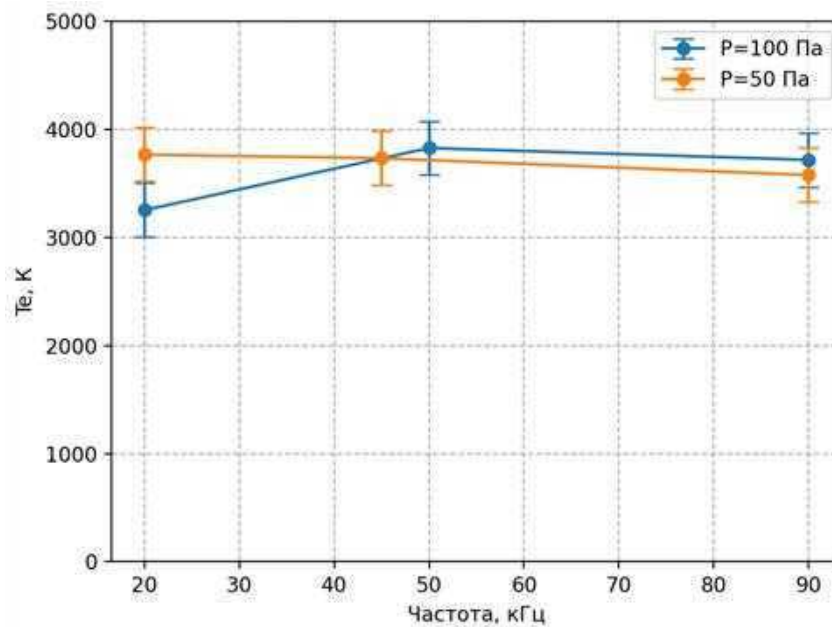


Рис. 15. Залежність електронної температури від частоти при значеннях тиску 50 Па та 100 Па

Отримана залежність температури заселення електронних рівнів від тиску при різних частотах зображена на графіку 16

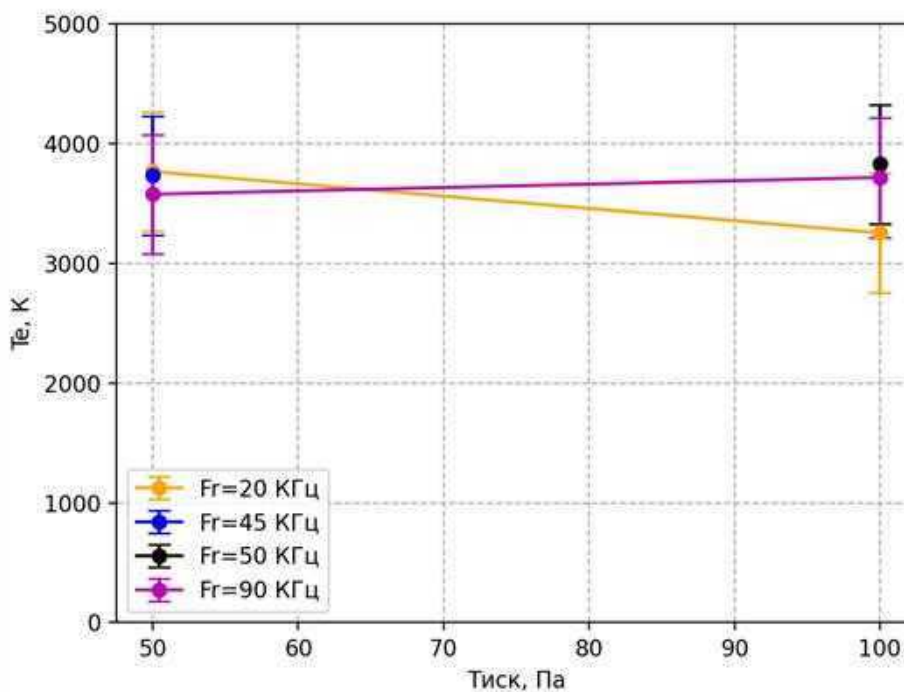


Рис. 16. Залежність електронної температури від тиску при різних значеннях частоти

На рисунках 15, 16 видно, що температура заселення електронних рівнів становить порядку $T_e=4000\text{K}\pm 500\text{K}$, в межах похибки приблизно однакова і від частоти та тиску практично не залежить.

3.3. Визначення температури заселення збуджених коливальних рівнів розряду за молекулярними лініями азоту

В даній роботі для дослідження була вибрана смуга 330-380 нм в емісійному спектрі другої позитивної системи азоту ($C^3\Pi_u-B^3\Pi_g$), в якій перенакладання з іншими спектральними лініями та смугами відсутнє або мінімальне. Використані табличні дані зображені на рисунку 17 [24].

λ	I	v', v''	λ	I	v', v''	λ	I	v', v''
4976.4	0	4, 11	4059.4	8	0, 3	3371.3	10	0, 0
4916.8	0	1, 7	3998.4	9	1, 4	3339	2*	1, 1
4814.7	1	2, 8	3943.0	8	2, 5	3309	2*	2, 2
4723.5	1	3, 9	3894.6	7	3, 6	3285.3	3	3, 3
4667.3	0	0, 5	3857.9	5	4, 7	3268.1	4	4, 4
4649.4	1	4, 10	3804.9	10	0, 2	3159.3	9	1, 0
4574.3	2	1, 6	3755.4	10	1, 3	3136.0	8	2, 1
4490.2	3	2, 7	3710.5	8	2, 4	3116.7	6	3, 2
4416.7	3	3, 8	3671.9	6	3, 5	3104.0	3	4, 3
4355.0	3	4, 9	3641.7	3	4, 6	2976.8	6	2, 0
4343.6	4	0, 4	3576.9	10	0, 1	2962.0	6	3, 1
4269.7	5	1, 5	3536.7	8	1, 2	2953.2	6	4, 2
4200.5	6	2, 6	3500.5	4	2, 3	2819.8	1	3, 0
4141.8	5	3, 7	3469	0	3, 4	2814.3	1	4, 1
4094.8	4	4, 8	3446	0	4, 5			

Рис. 17 Р

Щоб спростити процедуру визначення T_v , було визначено відношення інтенсивності на довжинах хвиль $I(375)/I(380)$ та $I(353)/I(357)$ за допомогою модельованого спектру (рис.8) та побудовано калібрувальні криві як функцію температури заселення збуджених коливальних рівнів та зображено на рисунку 18.

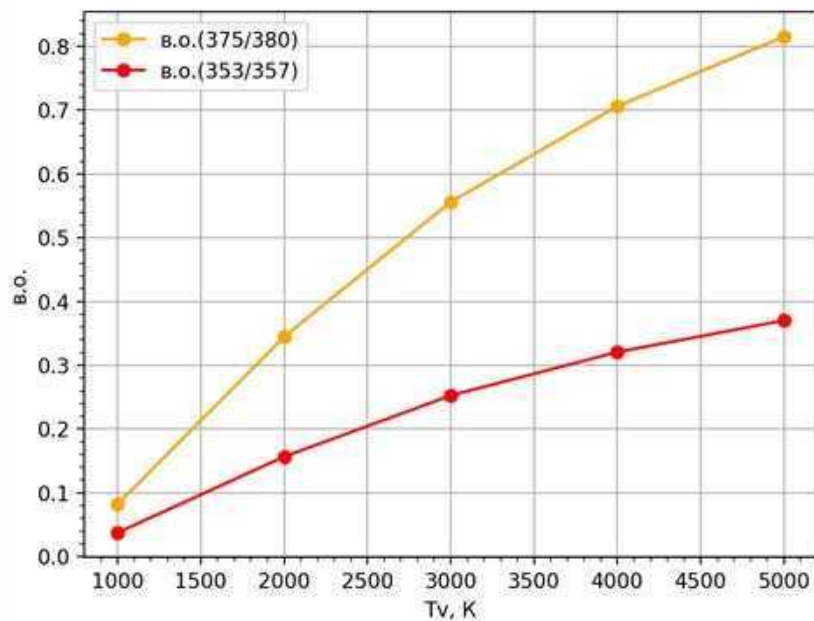


Рис. 18 Криві для визначення температур заселення за емісійними смугами (0,2) та (1,2) N₂(C-B).

Для зменшення похибки вимірювання також був вимірний спектр пропускання скла в цьому діапазоні. Спектр зображений на рисунку 19. Значення інтенсивностей виміряного спектру для молекулярних ліній азоту компенсувалися на спектр поглинання скла у вимірному діапазоні.

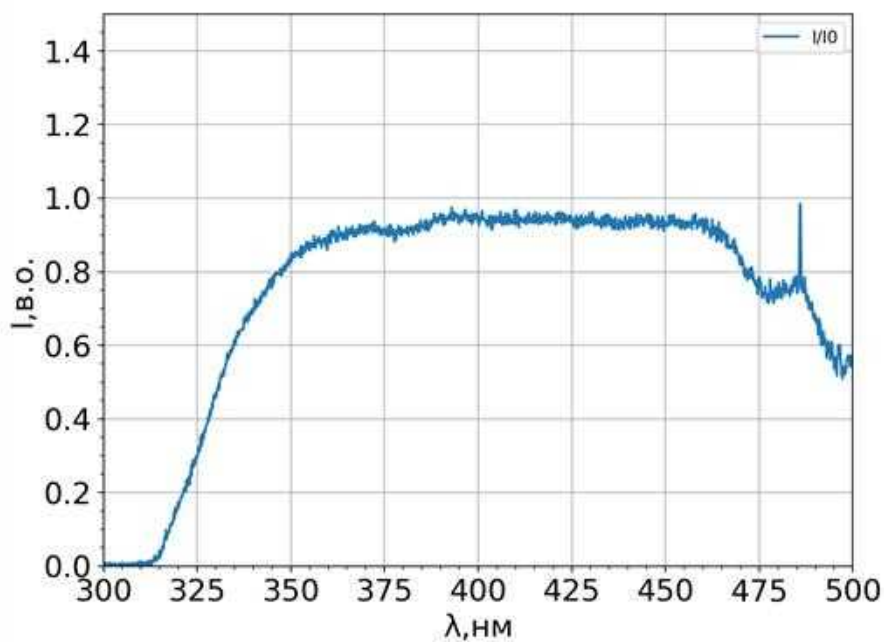


Рис. 19. Вимірний спектр поглинання скла

Методом накладання експериментальних даних на калібрувальні криві (рис.8) була визначена температурна залежність від тиску та частоти.

На рисунку 20 зображено залежність температури заселення збуджених коливальних рівнів від частоти при різних значеннях тиску.

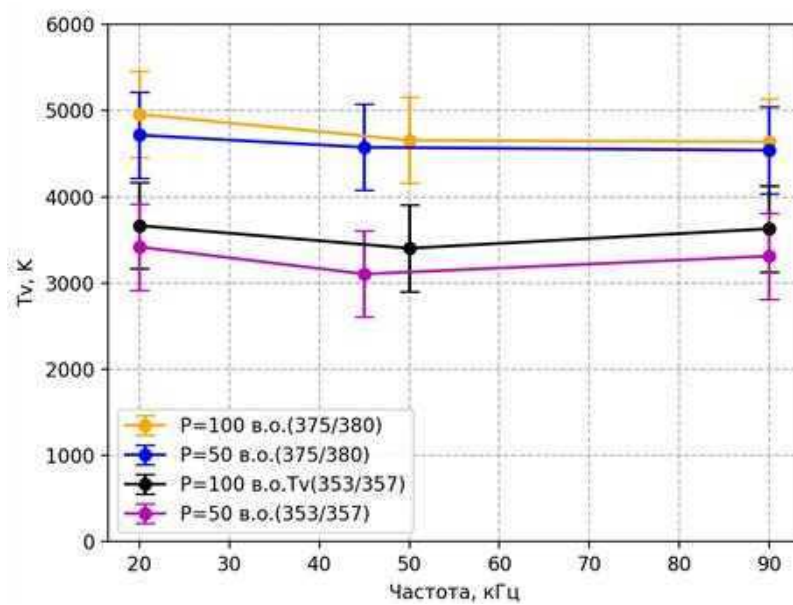


Рис. 20. Залежність коливальної температури від частоти при значеннях тиску 50 Па та 100 Па

На рисунку 20 видно, що температура в межах похибки однакова і від частоти практично не залежить.

На рисунку 21 зображено залежність температури заселення збуджених коливальних рівнів від тиску при різних значеннях частот.

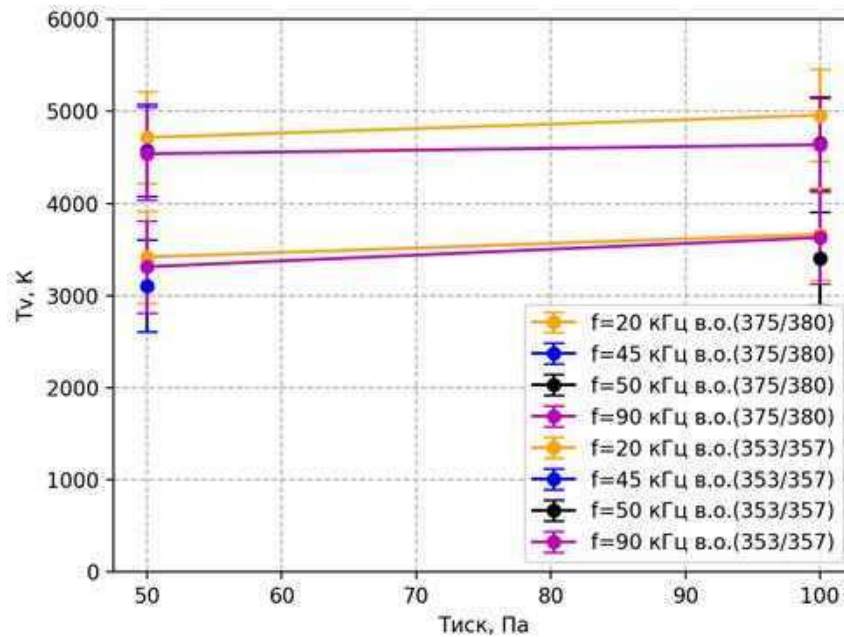


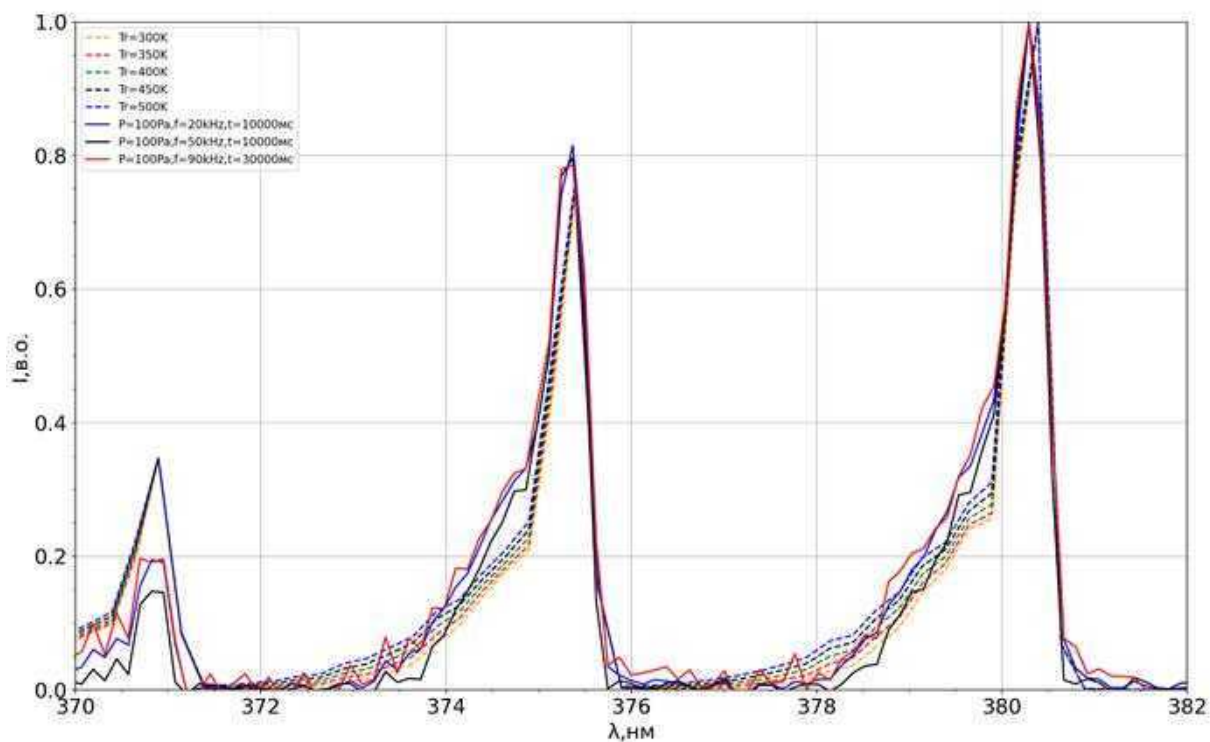
Рис. 21. Залежність коливальної температури від тиску при різних значеннях частоти

На рисунку 21 видно, що коливальна температура слабо зростає зі збільшенням тиску.

Як видно з рисунків 20, 21 використання інтенсивностей на різних довжинах хвиль дає різну температуру, незважаючи на компенсування на спектр поглинання скла та врахування спектральної чутливості приладу. Це питання необхідно дослідити в подальших роботах. При цьому температура заселення збуджених коливальних рівнів становить $T_v = 4500\text{K} \pm 500\text{K}$ і слабо збільшується зі збільшенням тиску.

3.4. Визначення температури заселення збуджених обертальних рівнів за молекулярними лініями азоту

Методом накладання експериментальних даних на модельовані криві (рис.9) було визначено температуру заселення збуджених обертальних рівнів. Результати накладання модельованого спектру з експериментальним зображені на рисунку 22.



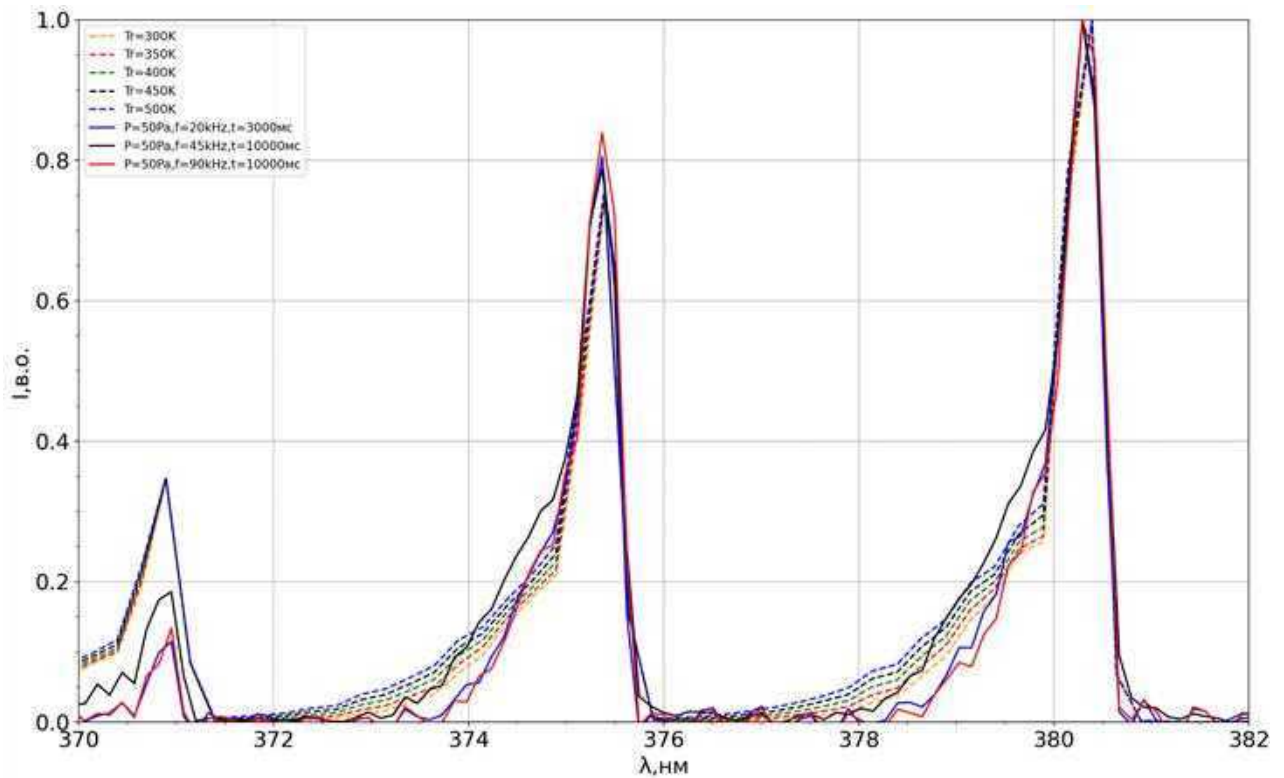


Рис. 22. Результати накладання модельованого емісійного спектру N2(C-B) в діапазоні 360–380 нм при фіксованих коливальній та обертальній температурах на експериментальні дані:

а) для тиску 100 Па та частот 20-90кГц, б) для тиску 50 Па та частот 20-90 кГц

З рисунку 22 можна зробити висновок, що температура заселення збуджених обертальних рівнів порядку $T_r \approx 300\text{K}$ та слабо залежить від заданих параметрів розряду. Зокрема, температура знижується при зниженні тиску.

ВИСНОВКИ

В ході виконання магістерської роботи було досліджено низькотемпературну плазму пониженого тиску агропромислового призначення, проведено аналіз складу плазми, особливості різних компонентів та їх взаємодії, що дозволяє зрозуміти, які саме процеси відбуваються в плазмотвірному газу та як вони впливають на ефективність у підвищенні проростання насіння.

Досліди були проведені для РЧ плазми пониженого тиску при таких параметрах: тиск встановлювався на значеннях 50 Па та 100 Па, струм 400 мА - 600 мА, напруга 1200 В, частота розряду: 20 - 90 кГц, температура транзисторів при цьому встановлювалась на рівні $\sim 60^{\circ}\text{C}$. Для такого набору параметрів було встановлено:

1. Температура заселення збуджених електронних рівнів розряду, визначена за атомарними лініями кисню (777 нм, 844 нм та 926 нм), становить $T_e = 4000\text{K} \pm 500\text{K}$ та не залежить від параметрів розряду в досліджених межах.
2. Температура заселення збуджених коливальних рівнів розряду, визначена за молекулярними лініями азоту (353 нм, 357 нм, 375 нм та 380 нм), становить $T_v = 4500\text{K} \pm 500\text{K}$ і слабо збільшується з ростом тиску.
3. Температура заселення збуджених обертальних рівнів, визначена за молекулярними лініями азоту (353 нм, 357 нм, 375 нм та 380 нм) становить $T_r \approx 300\text{K} \pm 50\text{K}$ та незначною мірою збільшується з ростом тиску.

В низькотемпературній плазмі вперше було проведено повний цикл експериментів, включно з впливом плазми на поверхню насіннєвого матеріалу, проростання та розмір плодів, і показано, що на всіх етапах розвитку рослини дія плазми є позитивною.

Попередні результати, отримані в даній робочій групі не суперечать дослідженням, наведеним в літературних джерелах, але вимірів плазмових характеристик плазми заниженого тиску приведено не було.

Необхідні подальші дослідження, зокрема плазмотвірних елементів, адже вони можуть стати основою для подальшого розвитку та вдосконалення технологій, які базуються на використанні плазми в сільському господарстві.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ashraf, M., and Foolad, M. R. (2005). Pre-sowing seed treatment – A shotgun approach to improve germination, plant growth, and crop yield under saline and non-saline conditions
2. Jisha, K. C., Vijayakumari, K., and Puthur, J. T. (2013). Seed priming for abiotic stress tolerance: an overview. *Acta Physiol.*
3. Fridman A., Fridman G. *Plasma Medicine* / A. Fridman, G. Friedman. – New York: John Wiley. & Sons, 2013
4. Noodén, L. D., Blakley, K. A., and Grzybowski, J. M. (1985). Control of seed coat thickness and permeability in soybean: a possible adaptation to stress. *Plant Physiol.* 79, 543–545. doi: 10.1104/pp.79.2.543
5. Bormashenko, E., Grynyov, R., Bormashenko, Y., and Drori, E. (2012). Cold radiofrequency plasma treatment modifies wettability and germination speed of plant seeds. *Sci. Rep.* 2, 741–748. doi: 10.1038/srep00741
6. Filatova, I. I., Azharonok, V., Lushkevich, V., Zhukovsky, A., Gadzhieva, G., Spasić, K., et al. (2013). “Plasma seeds treatment as a promising technique for seed germination improvement,” in: *Proceedings of the 31st International Conference on Phenomena in Ionized Gases*, (Granada, Spain: ICPIG (International Conference on Phenomena in Ionized Gases)). pp. 4–7.
7. Li, L., Jiang, J., Li, J., Shen, M., He, X., Shao, H., et al. (2014). Effects of cold plasma treatment on seed germination and seedling growth of soybean.
8. Li, L., Li, J., Shen, M., Zhang, C., and Dong, Y. (2015). Cold plasma treatment enhances oilseed rape seed germination under drought stress. *Sci. Rep.* 5, 13033. doi: 10.1038/srep13033
9. Song J-S, Kim SB, Ryu S, Oh J and Kim D-S (2020) Emerging Plasma Technology That Alleviates Crop Stress During the Early Growth Stages of Plants: A Review. *Front. Plant Sci.* 11:988. doi: 10.3389/fpls.2020.00988

10. Filatova, I. I., Azharonok, V. V., Goncharik, S. V., Lushkevich, V. A., Zhukovsky, A. G., and Gadzhieva, G. I. (2014). Effect of RF plasma treatment on the germination and phytosanitary state of seeds. *J. Appl. Spectr.* 81, 250–256. doi: 10.1007/s10812-014-9918-5
11. Jiang, J., Lu, Y., Li, J., Li, L., He, X., Shao, H., et al. (2014b). Effect of seed treatment by cold plasma on the resistance of tomato to *Ralstonia solanacearum* (bacterial wilt). *PloS One* 9, e97753. doi: 10.1371/journal.pone.0097753
12. Billah, M.; Sajib, S.A.; Roy, N.C.; Rashid, M.M.; Reza, M.A.; Hasan, M.M.; Talukder, M.R. Effects of DBD Air Plasma Treatment on the Enhancement of Black Gram (*Vigna mungo* L.) Seed Germination and Growth. *Arch. Biochem. Biophys.* 2020, 681, 108253.
13. Kurek, K.; Plitta-Michalak, B.; Ratajczak, E. Reactive Oxygen Species as Potential Drivers of the Seed Aging Process. *Plants* 2019, 8, 174.
14. Liu, Y.; Ye, N.; Liu, R.; Chen, M.; Zhang, J. H₂O₂ Mediates the Regulation of ABA Catabolism and GA Biosynthesis in Arabidopsis Seed Dormancy and Germination. *J. Exp. Bot.* 2010, 61, 2979–2990.
15. Barba-Espín, G.; Diaz-Vivancos, P.; Job, D.; Belghazi, M.; Job, C.; Hernández, J.A. Understanding the Role of H₂O₂ during Pea Seed Germination: A Combined Proteomic and Hormone Profiling Approach. *Plant Cell Environ.* 2011, 34, 1907–1919.
16. Kidd, P.S.; Proctor, J. Why Plants Grow Poorly on Very Acid Soils: Are Ecologists Missing the Obvious? *J. Exp. Bot.* 2001, 52, 791–799.
17. Lamichhane, P.; Veerana, M.; Lim, J.S.; Mumtaz, S.; Shrestha, B.; Kaushik, N.K.; Park, G.; Choi, E.H. Low-Temperature Plasma-Assisted Nitrogen Fixation for Corn Plant Growth and Development. *Int. J. Mol. Sci.* 2021, 22, 5360.
18. Kitazaki, S.; Sarinont, T.; Koga, K.; Hayashi, N.; Shiratani, M. Plasma Induced Long-Term Growth Enhancement of *Raphanus sativus* L. Using Combinatorial Atmospheric Air Dielectric Barrier Discharge Plasmas. *Curr. Appl. Phys.* 2014, 14, S149–S153.

19. Gao, X.; Zhang, A.; Héroux, P.; Sand, W.; Sun, Z.; Zhan, J. Effect of dielectric barrier discharge cold plasma on pea seed growth. *J. Agric. Food Chem.* 2019, 67, 10813–10822.
20. Caldwell, M.M.; Björn, L.O.; Bornman, J.F.; Flint, S.D.; Kulandaivelu, G.; Teramura, A.H. Effects of Increased Solar Ultraviolet Radiation on Terrestrial Ecosystems. *J. Photochem. Photobiol. Biol.* 1998, 46, 40–52.
21. Spectroscopy of Low Temperature Plasma. V.N. Ochkin. 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, p.60922. Specair Version 2.1., <http://www.specairradiation.net>.
23. Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J., and NIST ASD Team (2022). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.10), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2023, May 4]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. DOI: <https://doi.org/10.18434/T4W30F>
24. The Identification of Molecular Spectra. By R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon. 221 + viii pp., 8 plates. New York: John Wiley and Sons, Inc. 1941