

LIISA-ionilähteen vetyplasman VUV-spektrin ja H^- -ionisuihkun intensiteetin korrelaatio

Pro gradu -tutkielma, 21.12.2016

Tekijä:

SAKARI LÄTTI

Ohjaaja:

OLLI TARVAINEN



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO
FYSIKAN LAITOS

Tiivistelmä

Lätti, Sakari Tapio

LIISA-ionilähteen vetyplasman VUV-spektrin ja H^- -ionisuihkun intensiteetin korrelaatio

Pro gradu -tutkielma

Fysiikan laitos, Jyväskylän yliopisto, 2016, 95 sivua

Tässä työssä tutkitaan negatiivisen vetyionilähteen plasman tuottaman ultravioletti-säteilyn ja ionilähteen tuottaman negatiivisen vetyionisuihkun intensiteetin välistä korrelaatiota. Työssä löydettiin korrelaatio VUV-spektrin tiettyjen aallonpituusalueiden intensiteettien välisen suhteen ja Faraday-kupilla mitatun suihkuintensiteetin välillä. Korrelaatio ei kuitenkaan ole yksiselitteinen ja pätee ainoastaan rajoitetussa painealueessa.

Vetyplasman molekylaarisen emission Lyman-vyön spektrin ja suihkun korrelaation tarkastelusta huomattiin, että elektronisen perustilan vibronisten viritystilojen 10 ja 11 tuoton suhde korkeampien viritystilojen tuottoon on olennainen negatiivisten vetyionien tuoton kannalta. H^- -ionien tuotantoprosessissa on useita pullonkauloja, mutta kyseisten viritystilojen tuotto ei vaikuttaisi olevan dominoiva tekijä.

Lisäksi tarkastellaan H_2 -molekyylin elektronisen eksitaation jälkeistä vibronisen tilan elinaikaa. Tämä tehdään vertaamalla kahta oletusta. Ensimmäisen mukaan vibroninen tila ehtii relaxoitua täydellisesti ja toisen mukaan virittynyt tila purkautuu välittömästi, niin etteivät molekyylin ytimet ehdi lainkaan liikkua. Työssä osoitettiin, että täysin relaxoitunut malli vastaa mitattuja spektrejä paljon paremmin kuin välittömän purkautumisen malli.

Avainsanat: Vety, plasma, ultravioletti, spektri, ionilähde, vibroninen viritys

Abstract

Lätti, Sakari Tapio

Correlation between hydrogen plasma VUV-spectrum and H^- ion beam intensity in LIISA ion source

Graduate thesis

Department of Physics, University of Jyväskylä, 2016, 95 pages.

In this study correlation between ultraviolet radiation produced by negative hydrogen ion source plasma and intensity of H^- ion beam extracted from it was studied. Correlation between intensities of certain parts of VUV spectrum and ion beam intensity measured by Faraday cup was found. Still, the correlation is not absolute and is valid only with selected ion source pressure.

When correlation between Lyman band spectrum of molecular hydrogen plasma and ion beam intensity was studied, it was found that high production of electronic ground state vibronic states 10 and 11, when compared to production of higher vibronic states, play a crucial role in the production of negative hydrogen ions. Production process of H^- ions includes multiple bottlenecks and therefore production of these vibronic states probably is not a dominant factor.

In addition lifetime of vibronic state of H_2 molecule after electronic state excitation was studied. This was done by comparing two assumptions. According to first, the vibronic state has a long time to relax and the second postulates that the excited state decays immediately so the nucleus have no time to move. It was shown that the relaxed model correlates better to acquired experimental results when compared to the immediate decay model.

Keywords: Hydrogen, plasma, ultraviolet, spectrum, ion source, vibronic excitation

Esipuhe

Tämä työ vaati pitkän ajan valmistuakseen ja siihen on päädytty monen mutkan ja erehdyksen kautta. Haluan kiittää Jani Komppulaa alkuvauhdista aiheen pariin, sekä suuresta avusta työn kokeellisen osuuden parissa. Työn sisältöön on vaikuttanut itseni lisäksi lähinnä työn ohjaaja Olli Tarvainen ja haluaisinkin nostaa hattua kärsivällisyyden ja tarjotun lisävauhdin johdosta. Kiitän myös Arto Javanaista toimimisesta työn toisena tarkastajana, sekä koko ionilähderyhmän nykyisiä ja entisiä jäseniä, jotka ylipäätään ovat tehneet tämän tyyppisen tutkimuksen mahdolliseksi.

Todellisesta alkuvauhdista saan kiittää vanhempiani, jotka tekivät tämän tien mahdolliseksi.

Suurin kiitos kuuluu kuitenkin puolisololleni Sannalle, kärsivällisyydestä ja rakkautesta. Kiitos että teet maailmani todeksi.

Jyväskylässä 21.12.2016

Sakari Lätti

Sisältö

Tiivistelmä	3
Abstract	5
Esipuhe	7
Luonnonvakioita	13
1 Johdanto	15
1.1 Ionilähteet	15
1.2 Sähkömagneettisen säteilyn spektri	16
1.3 Vetyplasman perusominaisuuksia	17
1.4 Negatiivinen vety	17
2 Teoreettiset lähtökohdat	19
2.1 Fotoemissio ja -absorptio	19
2.2 Atomien energiatilat	20
2.2.1 Atomin virittyminen ja purkautuminen	21
2.3 Molekyyliden energiatilat	22
2.3.1 Diatomaaristen molekyylien energiatilat	23
2.3.2 Potentiaalienergiadiagrammi	23
2.4 Diatomaaristen molekyylien elektronisten tilojen notaatio	25
2.4.1 Pääkvanttiluku	25
2.4.2 Kokonaisspin ja spinin multiplisiteetti	26
2.4.3 Orbitaalinen pyörimismäärä	26
2.4.4 Elektronien kokonaispyörimismäärä	26
2.4.5 Orbitaalin pariteetti	27
2.4.6 Orbitaalien symmetria	27
2.4.7 Notaation käytöstä	28
2.5 Kaksiatomisten molekyylien siirtymät ja niiden intensiteetit	28

2.5.1	Elektroniset siirtymät	29
2.5.2	Vibroniset siirtymät	29
2.5.3	Rotaatiosiirtymät	30
2.6	Vibronisen tilan Schrödingerin yhtälö	30
2.7	Vibronisen tilan aaltofunktion ratkaiseminen Numerovin menetelmällä	31
2.8	Franck-Condon-periaate	32
2.9	Optinen siirtymätodennäköisyys	34
2.10	Vaikutusala	35
2.11	Elektronisen perustilan vibroninen eksitaatio	36
2.12	Vety molekyylin elektronisten tilojen elektronitörmäysvirityksen reaktionopeus	38
2.13	Elektronisten viritysten lopputilan vibroninen todennäköisyysjakauma	40
2.14	Dissosiativinen elektronin kiinnittyminen	40
2.15	Negatiivisten vetyionien volyymituotanto	41
3	Mittauslaitteisto	45
3.1	LIISA H ⁻ -ionilähde	45
3.2	Spektroskopinen mittausasetelma ja -laitteisto	46
3.2.1	MgF ₂ -ikkuna	48
3.2.2	Suotimet	48
3.2.3	Monokromaattori	50
3.2.4	Valomonistinputki	51
3.2.5	Spektroskopisen laitteiston resoluutio	53
3.3	H ⁻ -ionisuihkun intensiteetin mittaus	54
4	Vetyplasma ja sen spektri	57
4.1	Elektronien energiajakauma	57
4.2	Elektronien aiheuttamat prosessit	59
4.3	Vetyplasman VUV-spektrin alueet	59
4.3.1	Lyman- α	60
4.3.2	Lyman-vyö	61
4.3.3	Werner-vyö	61
4.3.4	Molekyylijatkumo	61
4.4	Plasman ja ionilähteen parametrit	62
4.5	Mitatut spektrit	63

	11
4.6 Ionilähteen parametrien vaikutus H^- -ionisuihkun intensiteettiin . . .	65
4.7 VUV-spektrin mittaamiseen liittyviä virhelähteitä	65
4.7.1 MgF_2 -ikkunan tummuminen	65
4.7.2 Vetyplasman itseisabsorbanssi	68
4.7.3 Absoluuttinen kalibrointi	69
5 Havaintojen ja tulosten tulkinta	71
5.1 Numeerisesti ratkaistut vibroniset aaltofunktiot	71
5.2 Vety molekyylien elektronisen perustilan X vibronisten tilojen populaatiot	72
5.3 Vety molekyylien elektronisen viritystilan B vibronisten tilojen tuotto	75
5.4 Elektronisen viritystilan elinajan vaikutus VUV-emissioon	77
5.4.1 Mallit	78
5.4.2 Mallien erojen vaikutukset	79
5.4.3 Mallien soveltaminen ionilähdeplasmaan	80
5.5 Painotetut purkautumiset eri malleista	80
5.6 Siirtymien ja suihkun intensiteetin korrelaatio	84
6 Johtopäätökset	89
Lähteet	90

Luonnonvakioita

Selitys	Symboli	Arvo	Yksikkö
Valon nopeus	c	299 792 458	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
Alkeisvaraus	e	$1.602\,176\,620\,8 \times 10^{-19}$	C
Protonin massa	m_p	$1.672\,621\,898 \times 10^{-27}$	kg
Elektronin massa	m_e	$9.109\,383\,56 \times 10^{-31}$	kg
Planckin vakio	h	$6.626\,070\,04 \times 10^{-34}$	$\frac{\text{m}^2 \text{kg}}{\text{s}}$
Tyhjiön permittiivisyys	ϵ_0	$8.854\,187\,817\,620\,389 \times 10^{-12}$	$\frac{\text{C}}{\text{Vm}}$

1 Johdanto

Tässä työssä tarkastellaan LIISA kevytionilähteen (Ligh Ion - Ion Source Apparatus) plasman vakuumiultraviolettispektriä (VUV) ja ionilähteestä ekstraktoitavan ionisuihkun intensiteettiä. Lisäksi tutkitaan spektrin muodostumiseen vaikuttavia optisia siirtymiä ja näiden korrelaatiota vetyionien tuotantoon.

Työssä vertaillaan kahta siirtymien tilajakaumaan vaikuttavaa mallia ja niitä verrataan kokeellisiin tuloksiin. Spektriä tarkastellaan lähinnä kokeellisesti, kun taas tiloja ja niiden siirtymiä lähinnä laskennallisesti.

1.1 Ionilähteet

Ionilähteitä käytetään esimerkiksi hiukkaskiihdyttimien tarvitsemien ionisuihkujen tuottamiseen. Tällaisissa käyttökohteissa hiukkassuihkulle asetetaan erilaisia vaatimuksia, kuten mahdollisimman suuri intensiteetti, suihkun stabiilius, pieni emittanssi ja homogeeninen suihku hiukkasten lajin ja sähköisen varausasteen suhteen. Useimmat ionilähteen ovat niin sanottuja plasmaionilähteitä ja ne perustuvat plasman muodostamien varattujen hiukkasten hyödyntämiseen. Tällöin ionilähteen käyttäjälle on hyödyksi mikäli hän tuntee käyttämänsä ionilähteen ominaisuudet ja miten sen plasma reagoi kyseisten ominaisuuksien muutoksiin.

Ionilähdeplasmaojen tutkiminen on varsin hankalaa. Plasma on harvaa ja kuumaa, jonka lisäksi ionilähteissä se muodostuu verrattain voimakkaissa sähkö- ja magneettikentissä. Tämän vuoksi useimmat tunkeutuvat menetelmät (eng. invasive methods), kuten erilaiset jännite- ja lämpötila-anturit vaikuttavat plasman olosuhteisiin paikallisesti, unohtamatta antureiden aiheuttamia erilaisia pintailmiöitä. Mittaaminen siis voi vaikuttaa itse plasmaan, jolloin ei mitatakaan sitä mitä haluttiin. Erityyppisiä ionilähteitä, niiden plasmvoja ja diagnostiikkaa on käsitelty laajasti lähteessä [1].

Johtuen plasman luonteesta, on ionilähdealan kirjallisuus usein teknisesti orientoitunutta, sillä teoreettiset lähestymistavat eivät yleensä voi ottaa huomioon kaikkia olennaisia muuttujia. Tämä ilmenee esimerkiksi siten että plasmvoja karakterisoidaan usein niiden tuottamiseen käytetyn laitteiston ominaisuuksien kuten neutraalin

kaasun paineen, purkausjännitteen ja virran tai mikroaaltotehon kautta.

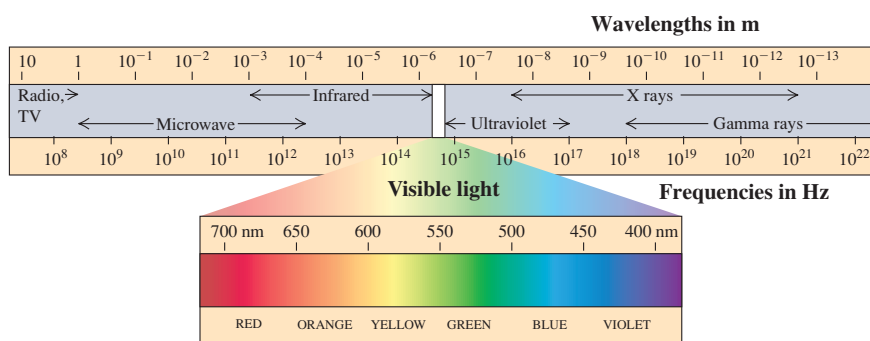
Erilaisilla ionilähteillä ja niiden parametreja muuttamalla voidaan tuottaa erilais-
ten alkuaineiden ja isotooppien eri varausasteiden ioneja. Tässä työssä on käytetty
LIISA H^- -ionilähdettä [2].

1.2 Sähkömagneettisen säteilyn spektri

Valoa voidaan käsitellä joko sähkömagneettisina aaltoina, tai hiukkasina eli fotoneina. Valolla on aallonpituus ja taajuus ja toisaalta yksittäisellä fotonilla on energia. Fotonin energia on kääntäen verrannollinen sen aallonpituuteen. Aihetta käsitellään tarkemmin kappaleessa 2.1.

Kuvassa 1 on esitetty sähkömagneettisen spektrin eri osa-alueita. Voidaan nähdä että näkyvä valo on pieni osa sähkömagneettista spektriä. Spektrin muita osia ovat esimerkiksi infrapuna ja ultravioletti, joiden väliin asettuu spektrin ihmissilmän havaitsema alue, eli näkyvän valon alue. Toisaalta myös radioaallot ja gammasäteily ovat sähkömagneettisen spektrin osia.

Tyypillisesti mitä korkeampaa energiaa ja lyhyempää aallonpituutta käsitellään, sitä hyödyllisemmäksi hiukkasmalli muuttuu. Vastaavasti pitkillä aallonpituuksilla ja matalilla energioilla käytetään usein aaltomallia. Tässä työssä tarkastellaan lähinnä ultraviolettialueen säteilyä. aallonpituusalueella 145–170 nm.



Kuva 1. Sähkömagneettisen säteilyn spektri. [3]

1.3 Vetyplasman perusominaisuuksia

Plasmat tuottavat yleisesti valoa. Arkipäiväinen esimerkki plasmasta ja sen emittoimasta valosta on tavallinen loisteputki, joskin sen säteilemää valoa muutetaan putken pinnoitteen fluoresenssin avulla.

Vetyplasma sisältää tyypillisesti ainakin seuraavia hiukkasia: e^- , H^- , H , H^+ , H_2^- , H_2 , H_2^+ , H_3 . Vetyplasma sisältää vedyn lisäksi plasman tuottavan järjestelmän, esimerkiksi ionilähteen aiheuttamia epäpuhtauksia, kuten erilaisia metalleja. Yleisiä ovat myös ilmakehästä peräisin olevat kontaminaatiot, kuten typpi, happi, vesi, erilaiset hiilyyhdisteet, jne. Näiden suhde ja energiat vaikuttavat VUV-spektriin lukuun ottamatta yksikomponenttisia järjestelmiä, eli protonia ja elektronia.

Vetyplasman ultraviolettispektriä on siis mahdollista käyttää plasman tilan tutkimiseen. Silti vain harvoissa laboratorioplasman tutkimuksissa tutkitaan nimenomaan ultraviolettialuetta. Tämä johtuu siitä, että ultraviolettialue asettaa erityisiä vaatimuksia mittaustalaitteistolle, koska useimmat materiaalit absorboivat voimakkaasti ultraviolettisäteilyä.

1.4 Negatiivinen vety

Negatiivisten ionisuihkujen ioneissa on yksi ylimääräinen elektroni. Kaikille alkuaineille ja isotoopeille voidaan määrittää niin sanottu elektroniaffiniteetti joka kertoo yksittäisen elektronin sitoutumisenergian atomiin. Mitä suurempi elektroniaffiniteetti, sitä vakaampi negatiivinen ioni on. Alkuaineista joilla elektroniaffiniteetti on liian pieni tai negatiivinen, ei ole mahdollista tuottaa negatiivisia ioneja. Vedyn elektroniaffiniteetti on (0.7539 ± 0.0020) eV, joten yhden ylimääräisen elektronin irrottaminen ei vaadi suurta energiaa [4]. Tämä vaikeuttaa suuren H^- -ionisuihkun intensiteetin muodostamista.

Negatiivinen varaus mahdollistaa hiukkasten manipuloinnin sähkö- ja magneettikenttien avulla, mutta tarjoaa myös mahdollisuuden hyvin lokaaliin kiihdytetyn ionisuihkun varauksen muutokseen. Negatiivisen ionin varausta voidaan muuttaa törmäyttämällä ioni esimerkiksi ohueen hiilikalvoon tai harvaan kaasuun, jolloin se menettää yhden tai useamman elektronin [5].

Ionin varauksen merkin muuttuessa sähkö- ja magneettikenttien ioniin aiheuttaman voiman suunta muuttuu päinvastaiseksi. Mikäli negatiivisesta ionista irtoaa vain yksi elektroni, tulee siitä sähköisesti neutraali. Tätä ilmiötä hyödynnetään esimerkiksi

hiukkaskiihdyttimien ekstraktiossa ja fuusioreaktorien korkeanergisen polttoaineen neutraali-injektiossa [6].

2 Teoreettiset lähtökohdat

Tässä kappaleessa käsitellään teoreettisia lähtökohdita, joita on hyödynnetty tämän työn toteutuksessa. Kappale alkaa atomien ja diatomaaristen molekyylien rakenteen ja energiatilojen esittelyllä. Sen jälkeen käsitellään työn kannalta oleellista kvanttimekaniikkaa ja numeerisia menetelmiä. Myöhemmin esitellään vetymolekyylin tilojen välisiä siirtymämekanismia, niihin liittyvää termistöä ja tapoja arvioida niitä. Lopuksi käsitellään negatiivisen vedyn volyymituotantoa.

2.1 Fotoemissio ja -absorptio

Kaikilla reaalimaailman kvanttimekaanisilla järjestelmillä on erilaisia energiatiloja. Järjestelmä voi olla esimerkiksi molekyyli, sen energiatilat ja erilaiset värähtelymoodit tai atomi ja sen elektronien viritykset. Näillä energiatiloilla on aina hyvin määritellyt energiat, jonka seurauksena virityksillä ja purkautumisilla on tarkat energiaerot

$$\Delta E = E_1 - E_2 , \quad (1)$$

missä E_1 on lähtötilan energia ja E_2 lopputilan energia.

Eräs tärkeimmistä fysiikan laeista on energian säilyminen. Jotta energia säilyisi siirtymien välillä niin korkeampaan kuin matalampaankin energiatilaan, tulee prosessiin liittyä mekanismi joka tuo energiaa järjestelmään tai vie energiaa siitä pois. Tämä mekanismi on usein fotoni, eli valokvantti. Fotoni joko absorboituu järjestelmään tai emittoituu siitä pois kuljettaen energiaa mukanaan.

Kvanttimekaaninen järjestelmä voi siis joko absorboida tai emittoida valokvantin. Tämän fotonin energia on täsmälleen sama kuin siirtymän kahden energiatilan välinen ero yhtälön (1) mukaan. Fotonin energian ja sähkömagneettisen säteilyn, esimerkiksi valon, aallonpituuden välillä pätee relaatio

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} , \quad (2)$$

missä h on Planckin vakio, c on valon nopeus tyhjiössä, ν on säteilyn (fotonin) taajuus ja λ on sen aallonpituus.

Säteilyn aallonpituus λ on yhtälöstä (2) johdettuna

$$\lambda = \frac{hc}{E} . \quad (3)$$

Aallonpituutta mittaamalla voidaan siis tunnistaa eri ydinten, alkuaineiden, tai molekyylien siirtymiä energiatilojen välillä. Tämä tieto luo pohjan kaikelle fotopohjaiselle spektroskopialle. Fotoemissiota ja absorptiota käsitellään esimerkiksi lähteessä [3].

2.2 Atomien energiatilat

Atomit koostuvat protoneista ja neutroneista muodostuvasta ytimestä ja sitä ympäröivästä elektroniverhosta. Ydin on hyvin tiheä ja muodostaa suurimman osan atomin massasta ($\frac{m_p}{m_e} \approx 1836$, missä m_p on protonin ja m_e elektronin massa). Elektroniverho taas vie suurimman osa atomin tilavuudesta. Atomi on sähköisesti neutraali, eli siinä on yhtä paljon positiivisia protoneita ja negatiivisia elektroneja. Johdanto atomeihin löytyy esimerkiksi lähteestä [3].

Atomin ainoa tapa virittyä on elektroninen (ellei huomioida ytimen ilmiöitä). Atomilla on tietyt, sille ominaiset elektroni-orbitaalit, joille elektronit voivat virittyä. Nämä energiatilat voidaan määrittää teoreettisesti ratkaisemalla ajasta riippumaton Schrödingerin yhtälö ja sen ominaistilat [7]. Schrödingerin yhtälö voidaan kirjoittaa

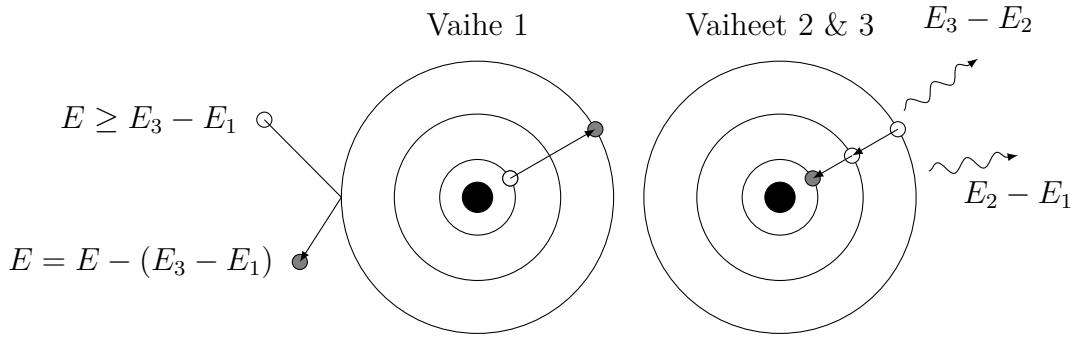
$$E\Psi(\mathbf{r}) = \left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) , \quad (4)$$

missä $\Psi(\mathbf{r})$ on kappaleen, tässä tapauksessa elektronin aaltofunktio, $V(\mathbf{r})$ on kappaleen kokema potentiaali, μ on kappaleen redusoitu massa, ∇^2 on Laplacen operaattori ja E on tilan Ψ energia.

Atomi voi tietyissä tilanteissa myös muuttua sähköisesti varautuneeksi ioniksi. Ionien protonien ja elektronien määrä poikkeaa toisistaan, mistä aiheutuu negatiivinen tai positiivinen kokonaisvaraus [3]. Myös ioneille voidaan määrittää niille ominaiset elektroniset energiatilat.

2.2.1 Atomin virittyminen ja purkautuminen

Kuvassa 2 on esitetty atomi, jonka niin sanotun valenssielektronin perustilan energia on E_1 , sekä kahden elektronisen viritystilan energiat E_2 ja E_3 . Järjestelmä voi absorboida energiaa esimerkiksi elektronitörmäyksen kautta ja virittyä esimerkiksi tilalle E_3 . Virittymiseen vaaditaan energia $E_3 - E_1$. Virittymistä seuraa kaksi purkautumista, joissa molemmissa emittoituu fotoni. Fotonien energiat ovat $E_3 - E_2$ ja $E_2 - E_1$. [8, 9]



Kuva 2. Järjestelmän virittyminen elektronitörmäyksellä tilalta E_1 tilalle E_3 , sekä purkautuminen takaisin tilalle E_1 tilan E_2 kautta. Purkautuessaan järjestelmä emittoi fotonin, jonka energia riippuu siirtymän tilojen energiaerosta.

Tarkastellaan seuraavaksi kuvassa 2 esitettyä elektronista virittymistä ja purkautumista vetyatomien tapauksessa. Esimerkissä ei ole huomioitu energiatilojen hienorakennetta [7]. E_1 vastaa vetyatomien elektronin perustilaa, jonka pääkvanttiluku $n = 1$. Tämä on siis vetyatomien elektronin alin mahdollinen energiatila ja sen energia on -13.6 eV . Vapaan elektronin energiaksi on valittu 0 eV eli alimman energiatilan negatiivinen etumerkki viittaa elektronin olevan sidottu atomin ytimen muodostamaan potentiaaliuoppaan. Vaihetta 1 vastaa elektronieksitaatio, joka virittelee atomin elektronin tilalle $n = 3$, jonka energia on -1.511 eV . Virittävän elektronin energian täytyy olla yhtälön (1) mukaan vähintään

$$-1.511\text{ eV} - (-13.6\text{ eV}) = 12.089\text{ eV}.$$

Positiivinen energian muutos tarkoittaa, että siirtymä vaatii energiaa.

Tämän jälkeen vaiheessa 2 atomi purkautuu tilalle $n = 2$, jonka energia on -3.4 eV . Siirtymää vastaava energian muutos on

$$-3.4\text{ eV} - (-1.511\text{ eV}) = -1.889\text{ eV} ,$$

joka vapautuu fotonin muodossa. Negatiivinen energian muutos merkitsee että siirtymässä vapautuu energiaa, jonka emittoituva fotoni kuljettaa mukanaan pois järjestelmästä. Fotonin aallonpituus on yhtälön (3) mukaan

$$\frac{4.135\,667\,662 \times 10^{-15} \text{ eV s} \times 299\,792\,458 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{1.889 \text{ eV}} \approx 656.34 \text{ nm} .$$

Tämä aallonpituus kuuluu näkyvän valon alueelle ja vastaa ns. Balmer- α -emissiota.

Vaiheessa 3 elektroni purkautuu tilalta $n = 2$ takaisin perustilalle $n = 1$. Tässä siirtymässä vapautuvan fotonin energia on

$$-13.6 \text{ eV} - (-3.4 \text{ eV}) = -10.2 \text{ eV}$$

ja vastaavasti aallonpituus on

$$\frac{4.135\,667\,662 \times 10^{-15} \text{ eV s} \times 299\,792\,458 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{10.2 \text{ eV}} \approx 121.55 \text{ nm} .$$

Tämä siirtymä on ultraviolettialueella ja vastaa ns. Lyman- α -emissiota.

2.3 Molekyyliden energiatilat

Molekyylit ovat sidottuja järjestelmiä, jotka koostuvat atomeista. Molekyylin atomit ovat sitoutuneet toisiinsa esimerkiksi kovalenttisin sidoksilla. Kovalenttinen sidos muodostuu, kun molekyylin atomit jakavat elektronin. Tämä tapahtuu siten että molekyylin elektronin tai elektronien orbitaali muodostuu vähintään kahden atomiytimen ympärille. Molekyyliden kvanttimekaniikkaa on käsitelty esimerkiksi kirjallisuuslähteissä [7, 10, 11].

Molekyyliden eksakti mallintaminen kvanttimekaanisesti muuttuu mahdottomaksi kappaleiden määrän lisääntyessä, koska silloin Schrödingerin yhtälölle ei ole löydettävissä analyttistä, yksiselitteistä ratkaisua. Ongelmaa voidaan yksinkertaistaa käyttämällä Born-Oppenheimer-approksimaatiota, jonka mukaan molekyylin aaltofunktio on lineaarinen kombinaatio ytimien ja elektronien aaltofunktioista, jotka ovat toisistaan riippumattomia. Born-Oppenheimer-approksimaatio perustuu oletukseen että elektronien liike on paljon nopeampaa kuin ytimien liike, jonka seurauksena voidaan olettaa että elektronien näkökulmasta ytimet ovat paikoillaan. Yleensä Born-Oppenheimer-approksimaatio toimii hyvin.

Tyypillisesti molekyylit ovat sähköisesti neutraaleja, mutta kuten atomeilla, voi niilläkin olla protonien määrästä poikkeava määrä elektroneja. Myös sähköisesti varautuneita molekyylejä kutsutaan ioneiksi.

Molekyylien ja molekylaaristen ionien energiatilat ovat hyvin paljon atomien energiatiloja moninaisempia, johtuen molekyylien suuremmasta vapausteiden määrästä. Esimerkiksi kaksiatominen molekyyli voi virittyä sähköisesti, vibronisesti ja rotationaalisesti. Tässä työssä käsitellään ainoastaan dihomoatomaarisia molekyyliä, joissa on kaksi saman isotoopin atomia, tarkemmin sanottuna vetymolekyyliä H_2 .

2.3.1 Diatomaaristen molekyylien energiatilat

Kaksiatomisten molekyylien viritystilat voidaan jakaa kolmeen kategoriaan. Nämä ovat elektroninen tila, vibraatiotila ja rotaatiotila. Viritykset ovat ns. päällekkäisiä, eli molekyyli on aina jollain elektronisella, vibronisella ja rotationaalisella tilalla.

Elektroniset viritystilat kuvaavat molekyylin elektroniverhon tilaa, eli elektronikonfiguraatiota. Elektronista viritystilaa merkitään erityisellä notaatiolla, jota käsitellään myöhemmin. Viritystilat riippuvat esimerkiksi molekyylin symmetriasta ja spinistä. Toisin sanoen elektroninen viritystila riippuu useista eri kvanttiluvuista.

Vibraatiotilat ovat kaksiatomisen molekyylin (tai suuremman molekyylin kahden atomin) tiloja, jotka kuvaavat energian varastoitumista ytimien väliseen lineaariseen värähtelyyn. Klassisesti ajatellen järjestelmän energia on siis vuoroin kineettistä energiaa ja vuoroin potentiaalienergiaa. Tilannetta kuvaa melko hyvin analogia kahdesta jousella kytketystä massasta, jotka värähtelevät siten että jousi venyy ja supistuu. Vibraatiotilaa merkitään kirjaimella V tai v .

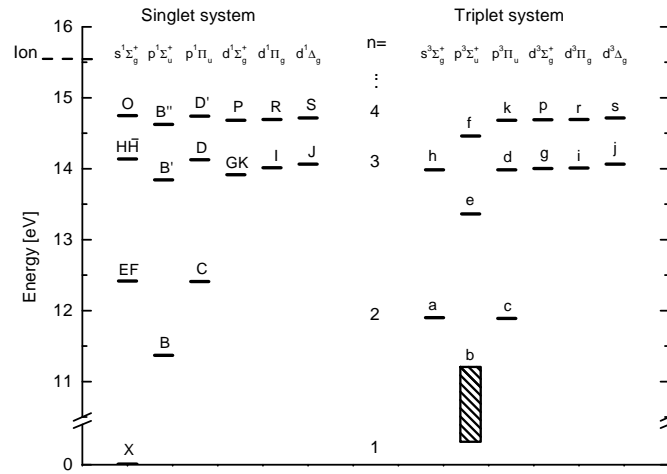
Rotaatiotilat kuvaavat energian varastoitumista kaksiatomisen molekyylin pyörimisliikkeeseen. Analogiana toimii kaksi kytkettyä massaa, jotka pyörivät toistensa ympäri. Rotaatiotiloja merkitään kirjaimella J .

Kuvassa 3 on esitetty vetymolekyylin eri elektronisten tilojen energioita. Kuvassa on huomioitu vibronisten tilojen energiat.

2.3.2 Potentiaalienergiadiagrammi

Kaksiatomisen molekyylin yksittäistä elektronista tilaa voidaan kuvata potentiaalienergiadiagrammilla, joka kuvaa ytimien kokemaa potentiaalia kyseisellä tilalla. Kuvassa 4 on nähtävissä vetymolekyylin H_2 kahden elektronisen tilan potentiaalienergiakäyrät.

Kuvassa x-akseli kuvaa vetymolekyylin ydinten välistä etäisyyttä ja y-akseli siihen liittyvää potentiaalienergiaa. X-akseli on siis vibroniseen viritykseen liittyvän liikkeen suuntainen. Molekyylin toinen ydin on siis aina kohdassa $x = 0$ ja toinen ydin



Kuva 3. Vety molekyylin H₂ elektroniset viritystilat. X on elektroninen perustila. Tilojen energiat ovat hajonneet rotaatio-vibraatiotilojen vuoksi, lukuun ottamatta tilaa b, joka on repulsiivinen tila, jolle päätynyt molekyyli hajoaa spontaanisti. Tilojen hajoamista ei ole esitetty kuvassa. [12]

on sidottu käyrän kuvaamaan potentiaalikuoppaan. Potentiaali syntyy molempien ytimien ja elektronien vaikutuksesta ja ns. liikuvan ytimen massaa kuvaa systeemin redusoitu massa

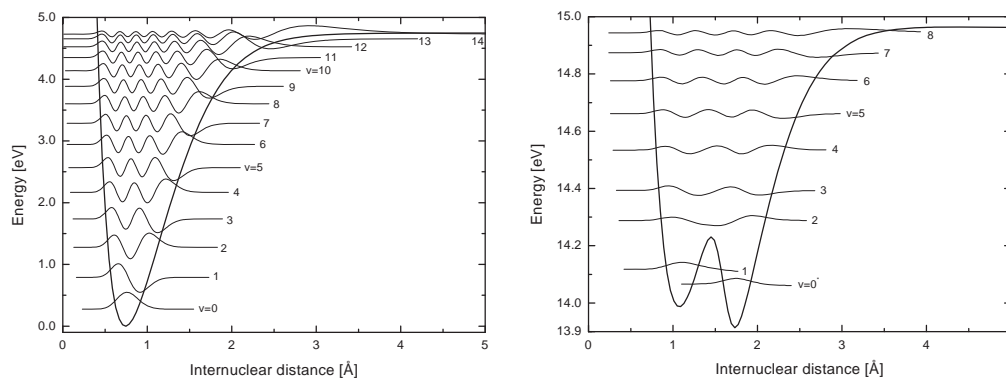
$$m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (5)$$

joka on dihomootomaariselle vety molekyyylille H₂

$$m_r = \frac{m_p + m_e}{2}. \quad (6)$$

Kullakin elektronisella tilalla on joukko vibraatiotiloja, joiden aaltofunktioita on myös nähtävissä kuvassa 4 kummallekin elektroniselle tilalle. Vibraatiotilan aaltofunktio kuvaa millä todennäköisyydellä ytimet ovat tietyllä etäisyydellä toisistaan.

Molekyylin ollessa virittyneenä tietylle elektroniselle ja vibroniselle tilalle, sillä on tietty energia, joka nähdään potentiaalienergiadiagrammista. Ytimet voivat tunnelloitua potentiaalikuopan ulkopuolelle, joten vibronisen tilan aaltofunktio ei rajoitu kuopan sisälle. Mikäli molekyylin vibroniseen tilaan liittyvä energia kasvaa liian suureksi, ytimet eivät ole enää sidottuja potentiaalikuoppaan, minkä seurauksena molekyyli hajoaa.



Kuva 4. H₂-molekyylin kahden elektronisen tilan potentiaalienergiadiagrammit. Vasemmalla elektroninen perustila *X*, oikealla viritystila *GK*. x-akselilla ydinten välinen etäisyys ja y-akselilla potentiaalienergia.[12]

2.4 Diatomaaristen molekyyliden elektronisten tilojen notatio

Molekyyliden elektronisia viritystiloja voidaan kuvata erilaisilla notaatioilla [13]. Tässä työssä käytetään spektroskopista notaatiota, joka on muodoltaan seuraava

$$N^{2S+1}\Lambda_{\Omega,(g/u)}^{(+/-)} \quad (7)$$

missä N on pääkvanttiluku, S on molekyylin kokonaisspin, Λ on ydinten väliselle akselille projisoituva ratapyörimismäärä, Ω on ydinten väliselle akselille projisoituva kokonaisspyörimismäärä, u/g on pariteetti ja $+/-$ on ydinten välinen symmetria [10].

2.4.1 Pääkvanttiluku

Pääkvanttiluku N vastaa molekyylin elektronin orbitaalia. $N = 0, 1, 2, \dots$, mutta sen arvoja merkitään vastaavasti X, B, C, D, \dots singlettituloille. Tripletituloille puolestaan käytetään pieniä kirjaimia a, b, c, \dots . Koska elektronisten tilojen elinaika on hyvin lyhyt, luokkaa 0.1–1.0 ns, oletetaan yleisesti että vain yksi elektroni voi viritettyä kerrallaan.

2.4.2 Kokonaisspin ja spinin multiplisiteetti

Kokonaisspin S on molekyylin elektronien spineistä johtuva kokonaisluku[7]. Järjestelmä johon kuuluu kaksi kappaletta, joiden spin on $\frac{1}{2}$, voi muodostaa neljä erilaista spinien kombinaatiota, jotka ovat $\uparrow\uparrow$, $\downarrow\downarrow$, $\uparrow\downarrow$ ja $\downarrow\uparrow$. Tilaa voidaan merkitä notaatiolla $|Sm\rangle$. Tässä $m = m_1 + m_2$, missä m_i on komponenttien spinien projektio yhteiselle akselille. Tuloksena saadaan kahdenlaisia kokonaisspinejä.

$$\left\{ \begin{array}{l} |1\ 1\rangle = \uparrow\uparrow \\ |1\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) \\ |1\ -1\rangle = \downarrow\downarrow \end{array} \right\} \Rightarrow S = 1 \quad (8)$$

ja

$$\left\{ |0\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) \right\} \Rightarrow S = 0 \quad (9)$$

Tiloja, joiden kokonaisspin on yksi kutsutaan triplettitiloiksi (tilojen lukumäärän mukaisesti) ja tilaa, jonka kokonaisspin on nolla puolestaan singlettitilaksi. Yleisesti spinin multiplisiteetti, saadaan yhtälöstä $2S+1$. Muissa järjestelmissä, esimerkiksi raskeampien atomien muodostamilla molekyyileillä on myös niin sanottuja duplettitiloja, joiden kokonaisspin $S = \frac{1}{2}$ [10].

2.4.3 Orbitaalinen pyörimismäärä

Λ edustaa elektroniorbitaalien pyörimismäärän komponenttia ydinten välisen akselin ympäri. [13] Λ on yksittäisten elektronien pyörimismäärien λ_i summa.

$$\Lambda = \sum_i^n \lambda_i. \quad (10)$$

$\Lambda = 0, 1, 2, \dots$, mutta sitä merkitään symbolein $\Lambda = \Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ vastaavasti.

2.4.4 Elektronien kokonaispyörimismäärä

Molekyylin elektronien kokonaispyörimismäärä lasketaan kuten atomin elektronien kokonaispyörimismäärä

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|, \quad (11)$$

missä Λ on orbitaalien pyörimismäärä ja Σ spinien pyörimismäärä [13]. Spinien pyörimismäärän merkintää Σ ei tule sekoittaa orbitaalien pyörimismäärän Λ arvon $1 = \Sigma$ merkintätapaan.

2.4.5 Orbitaalin pariteetti

Pariteetilla tarkoitetaan molekyylin elektroniorbitaalin symmetriaa sellaisen tason suhteen, joka on kohtisuorassa ydinten väliseen akseliin nähden ja keskellä sitä. Parillisen orbitaalin aaltofunktio on samassa vaiheessa tason kummallakin puolella, kun taas paritoman orbitaalin aaltofunktio on vastakkaisessa vaiheissa.

Pariteettia merkitään symboleilla g (gerade, saks. parillinen) ja u (ungerade, saks. pariton), jotka vastaavat parillista ja paritonta orbitaalia. Kahden elektronin järjestelmissä, molekyylin pariteetti voidaan johtaa seuraavasti orbitaalien pariteeteista.

$$g \times g = g, \quad u \times u = g, \quad u \times g = u. \quad (12)$$

Tämä vastaa kertolaskua kun tulkitaan että $g = +1$ ja $u = -1$. [10]

2.4.6 Orbitaalien symmetria

Orbitaalin symmetrialla tarkoitetaan elektroniorbitaalin symmetriaa mielivaltaisen tason suhteen, joka kulkee ydinten välisen akselin kautta. Muutoin sitä tulkitaan kuten orbitaalin pariteettia ja merkitään symboleilla $+$ ja $-$ vastaten parillista ja paritonta symmetriaa. Kuten pariteetille, voidaan kahden elektronin järjestelmälle laskea symmetria käyttäen lähteen [10] mukaan sääntöjä

$$+ \times + = +, \quad - \times - = +, \quad - \times + = -. \quad (13)$$

2.4.7 Notation käytöstä

Diatomaaristen molekyylien tilanotaatio kuvaa molekyylin tilan täydellisesti. Tässä työssä käsitellään ainoastaan kahta alinta singlettitilaa $X^1\Sigma_g^+$ ja $B^1\Sigma_u^+$, joihin viitataan yksinkertaisesti X ja B .

2.5 Kaksiatomisten molekyylien siirtymät ja niiden intensiteetit

Kaikille kvanttimekaanisten järjestelmien tilojen välisille siirtymille voidaan määrittää siirtymätodennäköisyys. Viritetyssä tilassa oleva järjestelmä voi purkautua erilaisia, siirtymätodennäköisyyksiltään poikkeavia polkuja pitkin.

Erilaisten järjestelmien tilojen välisten siirtymien siirtymätodennäköisyys on mahdollista ratkaista analyttisesti. Näistä voidaan johtaa ns. valintasääntöjä, jotka kertovat mitä ehtoja siirtymän tulee täyttää, jotta sen toteutuminen olisi todennäköinen. Valintasääntöjen johtaminen ei ole helppoa, mutta niiden soveltaminen on useimmiten varsin yksiselitteistä ja niiden avulla voidaan esimerkiksi ennustaa tutkittavan järjestelmän emittoiman sähkömagneettisen säteilyn spektrin muoto.

Kaksiatomisten molekyylien elektronisille siirtymille pätee kolmenlaisia optisia valintasääntöjä. Optisella valintasäännöllä tarkoitetaan ehtoa, jonka täytyy toteutua jotta optinen siirtymä olisi sallittu. Valintasäännöt voivat koskea elektronisten, vibraatio-, tai rotaatiotilojen siirtymiä. Tässä työssä tutkitaan ultraviolettispektriä, jonka alueella näkyvät vain tietyissä elektronisissa siirtymissä emittoituvat fotonit.

Atomien elektronisten tilojen energiat ovat yksiselitteisiä, mutta kaksiatomisilla molekyyliellä tilat voivat olla myös vibronisesti ja rotatiivisesti virittyneitä. Kun atomien elektroniset siirtymät tuottavat yksittäisiä piikkejä, tuottavat kaksiatomiset molekyylit siirtymävyöitä. Siirtymävyö on kahden elektronisen tilan välinen joukko siirtymiä, joilla on useita energioita johtuen lähtö- ja lopputilojen vibronisesta ja rotatiivisesta virityksestä.

2.5.1 Elektroniset siirtymät

Elektronisille siirtymille pätevät seuraavat valintasäännöt [9]

$$\Sigma^\pm \leftrightarrow \Sigma^\pm \quad (14)$$

$$g \leftrightarrow u \quad (15)$$

Eli symmetria ei voi muuttua, mutta pariteetti muuttuu aina. Lisäksi pätee

$$\Delta S = 0, \quad (16)$$

eli kokonaisspin ei voi muuttua. Kokonaissyörimismäärälle puolestaan pätee

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1, \dots \pm N \quad (17)$$

eli sen muutos tapahtuu ainoastaan kokonaislukuina.

2.5.2 Vibroniset siirtymät

Elektronisten siirtymien yhteydessä tapahtuville vibraatiotilojen muutoksille ei ole olemassa erillisiä valintasääntöjä, mutta niiden väliset siirtymätodennäköisyydet poikkeavat toisistaan huomattavasti [9]. Tästä johtuen osa siirtymistä voidaan määrittää hyvin epätodennäköisiksi, mutta ne eivät silti ole kiellettyjä.

Elektronisten tilojenvälisille siirtymille voidaan määrittää transitiomomentti \mathbf{R}_e , joka on muotoa

$$\mathbf{R}_e = \int \psi_e'^* \boldsymbol{\mu} \psi_e'' d\tau_e, \quad (18)$$

missä $\psi_e'^*$ on alkutilan elektronisen aaltofunktion kompleksikonjugaatti ja vastaavasti ψ_e'' on lopputilan elektroninen aaltofunktio. Transitiomomentti on verrannollinen siirtymätodennäköisyyteen. Huomioidessa siirtymän alku- ja lopputilan vibraatiotilat, saadaan transitiomomentti \mathbf{R}_{ev} , joka on muotoa

$$\mathbf{R}_{ev} = \mathbf{R}_e \int \psi_v'^* \psi_v'' dr, \quad (19)$$

[11] missä aaltofunktiot ovat vibronisten tilojen aaltofunktioita. Tästä nähdään että elektronisten tilojen siirtymän ja vibronisen siirtymän todennäköisyyksiä voidaan käsitellä erikseen.

Optiset siirtymät ovat kiellettyjä dihomootomaarisille molekyyille, paitsi elektronisen siirtymän yhteydessä. Tällöin esimerkiksi vedyn elektronisen perustilan vibroniset tilat ovat metastabiileja, sillä ne eivät purkaudu spontaanisti.

2.5.3 Rotaatiosiiirtymät

Rotaatiotilojen välisten siirtymien tulee toteuttaa ehto [9]

$$\Delta J = 0, \pm 1, \dots, \pm N . \quad (20)$$

Rotaatiosiiirtymät ovat dihomootomaarisille molekyyille optisesti kiellettyjä ilman pysyvää dipolimomenttia. Pysyvä dipolimomentti ei ole siirtymälle välttämätön, mikäli molekyyli on ulkoisessa sähköisessä kentässä [11]. Vedyn rotaatiosiiirtymät ovat mikroaalto- ja infrapuna-alueella. Rotaatiosiiirtymiä tapahtuu mikäli ne liittyvät elektroniseen siirtymään.

2.6 Vibronisen tilan Schrödingerin yhtälö

Yleinen Schrödingerin yhtälö on

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi , \quad (21)$$

missä Ψ on koko järjestelmän aaltofunktio, \hbar on redusoitu Planckin vakio ja \hat{H} järjestelmän Hamiltonin operaattori [7]. Tällöin ajasta riippuva kolmiulotteinen Schrödingerin yhtälö on

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \Psi , \quad (22)$$

missä m on kappaleen massa, ∇^2 on Laplacen operaattori ja V on massa m kokema potentiaali. Jos V on ajasta riippumaton, on olemassa täydellinen joukko staattisia tiloja

$$\Psi_n(\mathbf{r}, t) = \psi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar} , \quad (23)$$

joiden aaltofunktio ψ_n toteuttaa ajasta riippumattoman Schrödingerin yhtälön

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi_n = E_n \psi_n . \quad (24)$$

Aaltofunktio ψ voidaan separoida siten, että

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi) , \quad (25)$$

missä R on aaltofunktion sädeosa ja Y sen kulmaosa. Tällöin

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) + V \right) R(r) = ER(r) . \quad (26)$$

Yhtälöä (26) kutsutaan radiaaliyhtälöksi. Se vastaa matemaattisesti yksiulotteista Schrödingerin yhtälöä, mutta potentiaaliin lisätään niin kutsuttu sentrifugaalitermi

$$V_{eff} = V + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} . \quad (27)$$

Kuvattaessa vetymolekyylin yksittäisen elektronisen tilan vibraatiotilaa, voidaan sentrifugaalitermi jättää huomiotta, kun oletetaan ns. "frozen rotation-tilanne. Tämä tarkoittaa sitä, että rotaatiotilojen vaikutukset voidaan olettaa mitättömiksi, johtuen pienistä tiloihin liittyvistä energioista (≈ 0.001 eV) ja pitkistä törmäysajoista [14]. Tällöin yksittäinen vibronisen tilan aaltofunktio ψ_v toteuttaa radiaalisen Schrödingerin yhtälön

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + U(r) \right) \psi_v(r) = E_v \psi_v(r) , \quad (28)$$

missä m_r on kahden protonin redusoitu massa, $U(r)$ on elektronisen viritystilan potentiaalifunktio ja E_v on vibronisen tilan energia [10, 12].

2.7 Vibronisen tilan aaltofunktion ratkaiseminen Numerovin menetelmällä

Yhtälö (28) on toisen asteen differentiaaliyhtälö, jota ei voida ratkaista analyytisesti, koska potentiaalifunktio $U(r)$ on käytännössä mielivaltainen. Yhtälö voidaan kuitenkin ratkaista käyttäen Numerovin menetelmää, jota käsitellään lähteessä [15]. Numerovin menetelmä on lineaarinen moniaskelmenetelmä, joka saavuttaa neljännen asteen tarkkuuden.

Tarkastellaan differentiaaliyhtälöä, joka on muotoa

$$y''(r) + g(r)y(r) = 0, \quad (29)$$

missä r voidaan jakaa N tasaväliseen pisteeseen, joiden väli on

$$h = \frac{\max(r) - \min(r)}{N - 1}. \quad (30)$$

Tässä yksittäistä pistettä merkitään r_n , missä $n = 1, 2, \dots, N$. Numerovin menetelmän mukaan vastaavissa pisteissä

$$y_n \left(1 + \frac{h^2}{12} g_n \right) = 2y_{n-1} \left(1 - \frac{5h^2}{12} g_{n-1} \right) - y_{n-2} \left(1 + \frac{h^2}{12} g_{n-2} \right) + \mathcal{O}(h^6), \quad (31)$$

missä $\mathcal{O}(h^6)$ on virhetermi, joka jätetään myöhemmin huomioimatta.

Ratkaistaessa yhtälöä (28), voidaan johtaa

$$\psi''_v(r) + \frac{2m_r}{\hbar^2} (E_v - U(r)) \psi_v(r) = 0. \quad (32)$$

Tästä saadaan

$$g(r) = \frac{2m_r}{\hbar^2} (E_v - U(r)) \quad (33)$$

ja

$$y(r) = \psi(r). \quad (34)$$

Nyt etsitään H_2 -molekyylin elektronisen tilan potentiaaliukuoppaan $U(r)$ sidottujen vibronisten tilojen ominaisfunktioita ψ_v ja energian ominaisarvoja E_v . Määritellään yhtälön ψ_v reunaehdoiksi $\psi_v(r=0) = 0$ ja $\psi_v(r=\infty) = 0$. Tällä tarkoitetaan että vibroninen tila on sidottu, eli molekyyli ei hajoa. Numeerisesti r on määritelty vain alueessa $[r_{min}, r_{max}]$, joka on jaettu N osaan. Numeerisesti väliä siis vastaa $[r_1, r_N]$, joten tarkennetaan reunaehdoiksi $\psi_{v1} = \psi_{vN} = 0$, missä $\psi_{vi} = \psi_v(r_i)$.

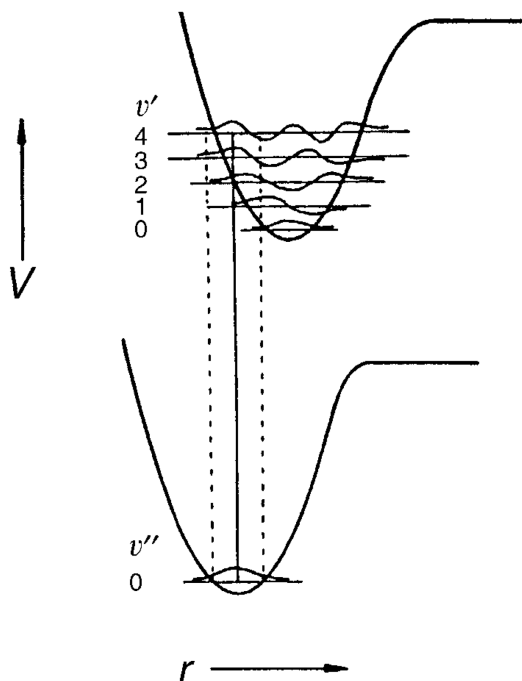
Sovelletaan yhtälöä (31) kaikille $n > 1$. Asetetaan aluksi reunaehtojen mukaisesti $y_1 = 0$ ja lisäksi $y_2 = a = 0.1$. a voi olla mikä tahansa luku ja se määrittää funktion ψ amplitudin. a voidaan valita mielivaltaisesti, sillä funktio ψ kuitenkin normitetaan lopuksi.

Numerovin menetelmä on hakumenetelmä jolla haetaan oikeaa ominaisarvoa, tässä tapauksessa E_v . Kun ollaan kaukana oikeasta ratkaisusta, $|\psi_{vN}|$ kasvaa eksponentiaalisesti, mutta kun yriteominaisarvo E_{trial} ohittaa oikean arvon E_v , vaihtaa ψ_{vN} merkkiä. Ideaalisesti kun $E_{trial} = E_v$, niin $\psi_{vN} = 0$. Tämä ei kuitenkaan toteudu numeerisen epätarkkuuden vuoksi, mutta ψ_{vN} arvo putoaa kuitenkin noin 15 kertalukua tässä työssä käytetyillä parametrien arvoilla. Vetymolekyylin H_2 vibroniset aaltofunktiot on ratkaistu Numerovin menetelmällä kappaleessa 4.7.3

2.8 Franck-Condon-periaate

Elektronisesti virittyneillä kaksiatomisilla molekyyyleillä on aina äärellinen elinaika, jonka jälkeen viritystilat purkautuvat. Tämä tapahtuu useimmiten optisesti, eli molekyyli luovuttaa energiaa fotonin muodossa. Tunnettaessa molekyylin alkutila, havaitaan että viritykset purkautuvat erilaisilla todennäköisyyksillä eri tiloille. Tässä tilalla tarkoitetaan elektronista ja vibrationaalista tilaa.

Kaksiatomisten molekyylien ytimet värähtelevät lineaarisesti, ytimien liikkeen amplitudin riippuessa molekyylin tilan aaltofunktiosta ψ_v . Suurin osa molekyylin massasta on sen ytimissä ja ydinten liike on hyvin hidasta verrattuna elektronien liikkeeseen, joten molekyylin ytimien voidaan olettaa pysyvän paikoillaan elektronisen siirtymän tapahtuessa. Tästä johtuen tilojen väliset siirtymät ovat todennäköisimpiä niiden tilojen välillä, joilla on suuri aaltofunktioiden päällekkäisyys. Siirtymätodennäköisyyden riippuvuutta tilojen aaltofunktioiden päällekkäisyydestä kutsutaan Franck-Condon periaatteeksi.



Kuva 5. Kahden elektronisen tilan potentiaalienergiadiagrammit, sekä osa niiden vibronisista aaltofunktioista. Elektronisen siirtymän vibraatiotilojen siirtymätodennäköisyyksiä kuvaa Franck-Condon periaate eli aaltofunktioiden päällekkäisyys, jota on havainnollistettu projisoimalla alemman tilan ydinten välisen etäisyyden vaihteluväli ylemmän elektronisen tilan vibronisille tiloille. [11]

Tilojen vibronisten aaltofunktioiden päällekkäisyyttä havainnollistetaan kuvassa 5. Kuvasta voidaan nähdä että tilan $v'' = 0$ (alemman elektronisen tilan vibroninen tila) ja tilojen $v' = 3, 4$ (ylemman elektronisen tilan vibroniset tilat) aaltofunktioiden päällekkäisyys vastaten alemman tilan sallittua ydinten välisen etäisyyden vaihteluväliä on suuri. Näillä tiloilla on suuri todennäköisyys, että ytimet ovat samalla etäisyydellä, mikä johtaa suureen siirtymätodennäköisyyteen. Kääntäen voidaan tul-

kita myös, että koska elektronisten siirtymien aikaskaalassa ytimet voidaan olettaa staattisiksi, ei ole todennäköistä että siirtymän aikana ytimien etäisyys muuttuisi. Tällöin esimerkiksi siirtymän $v'' = 0 \rightarrow v' = 0$ todennäköisyys on mitättömän pieni.

2.9 Optinen siirtymätodennäköisyys

Franck-Condon-periaatteen mukaisesti voidaan myös laskea kahden elektronisen tilan p' ja p'' vibronisten tilojen v' ja v'' välisen optisen siirtymän todennäköisyys

$$A_{optical}^{p'v' \rightarrow p''v''} = \frac{16}{3} \frac{\pi^3}{\epsilon_0 h} \frac{1}{\lambda^3} \left| \int p(r) dr \right|^2, \quad (35)$$

kun

$$p(r) = \psi_{v'}^{*p'}(r) D_{el}(r) \psi_{v''}^{p''}(r). \quad (36)$$

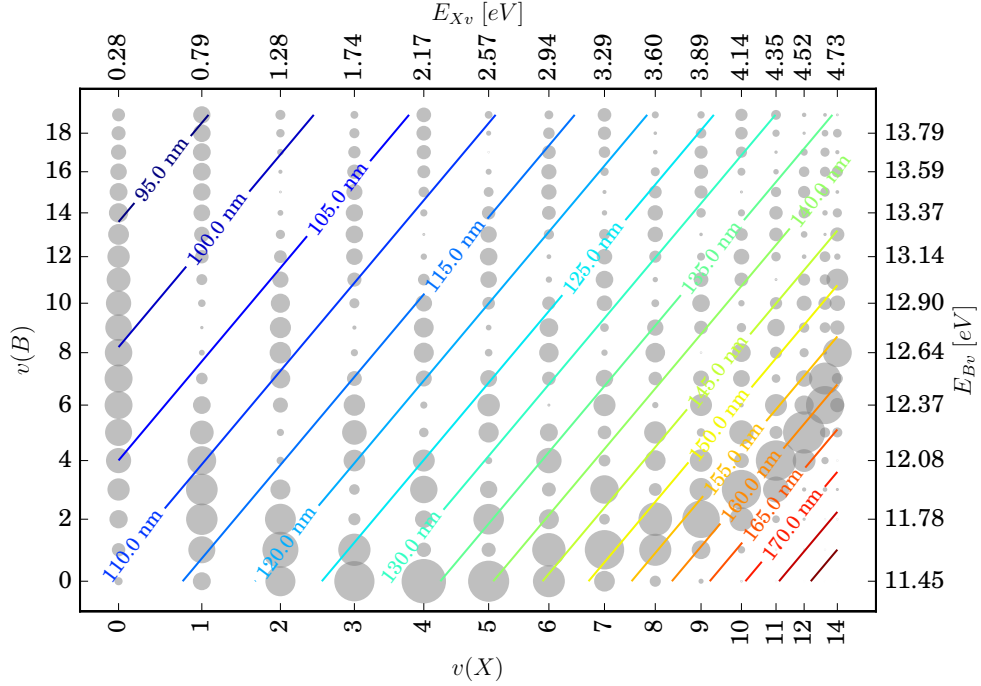
missä D_{el} on tilojen välinen elektroninen siirtymädipolimomentti.[12] Elektroninen siirtymädipolimomentti $B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ saadaan lähteestä [16].

Optisen siirtymätodennäköisyyden dimensio on $\frac{1}{s}$ ja se kuvaa viritystilan todennäköisyyttä purkautua aikayksikön aikana. Siirtymätodennäköisyyksistä saadaan lähteen [12] mukaan tilan elinaika τ

$$\tau_{optical}^{p'v'} = \left(\sum_{p''} \sum_{v''} A_{optical}^{p'v' \rightarrow p''v''} \right)^{-1}. \quad (37)$$

Tässä siis summataan tietyn elektronisen tilan p' vibronisen tilan v' purkautumistodennäköisyydet kaikille alemmille elektronisille tiloille ja niiden vibronisille tiloille $p''v''$ ja elinaika on määritelmänsä mukaisesti kokonaissiirtymätodennäköisyyden käänteisluku.

Kuvasta 6 nähdään kaikki elektronisen tilan B siirtymät tilalle X . Elektronisen perustilan korkeiden vibronisten tilojen tuoton kannalta merkittävät siirtymät ovat aallonpituusalueella 155–165 nm. Tämä on juuri se alue, jota tässä työssä tarkastellaan.



Kuva 6. Vetymolekyylin B - ja X -tilojen välisten siirtymien siirtymätodennäköisyydet eri vibraatiotilojen välillä. Pallojen pinta-ala on verrannollinen Franck-Condon-kertoimen mukaiseen siirtymätodennäköisyyteen tilojen välillä. Kuvassa myös aallonpituudet, joilla siirtymät havaitaan.

2.10 Vaikutusala

Vaikutusala σ on esimerkiksi kemiassa, ydinfysiikassa ja plasmafysiikassa käytetty suure, joka kuvaa jonkin tietyn vuorovaikutusreaktion todennäköisyyttä. Vaikutusala saadaan lausekkeesta

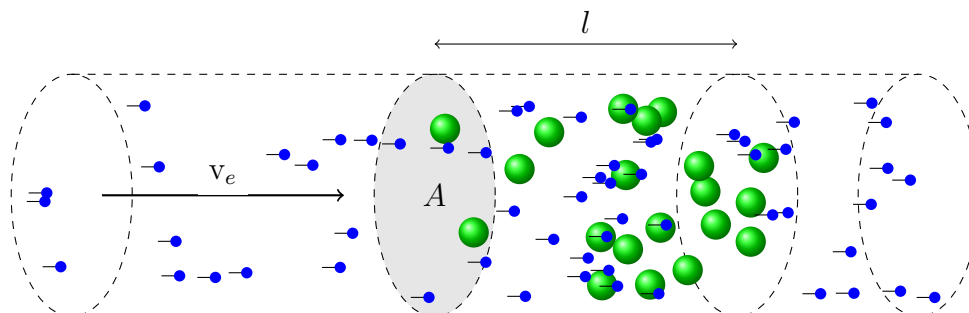
$$\sigma = \frac{R}{N_t \Phi_p}, \quad (38)$$

missä R on tutkittavassa tilavuudessa tapahtuvien reaktioiden määrä aikayksikössä, N_t on kohdehiukkasten määrä tutkittavassa tilavuudessa ja Φ_p on törmäävien hiukkasten vuo [17]. Tästä voidaan johtaa havainnollisempi muoto, esimerkiksi monoenergeettisten elektronien ionisoiva törmäys vetymolekyyleihin.

$$\sigma_{ion} = \frac{R_{ion}}{(n_{H_2} Al) \left(\frac{n_e v_e A}{A} \right)} = \frac{R_{ion}}{n_{H_2} n_e A l v_e} \quad (39)$$

missä n_e on elektronien ja n_{H_2} vetymolekyyliden tiheys, v_e on elektronien nopeus, l on tutkittavan tilavuuden dimensio elektronien kulkusuunnassa ja A on tutkittavan

tilavuuden poikkipinta-ala. Asetelma on esitetty kuvassa 7.



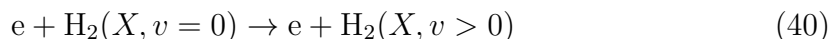
Kuva 7. Vaikutusalan määrittelevän tilanteen kuvaus.

Huomion arvoista on että vaikutusala ei kuvaa kohdehiukkasen kokoa, vaan tietyn reaktion todennäköisyyttä. Tietyn prosessin vaikutusalat ovat tyypillisesti riippuvaisia liikkuvien hiukkasten energiasta, eli vaikutusala ei ole vakio energian suhteen.

Vaikutusalan dimensio on pinta-ala ja sille käytetään tyypillisesti yksikköjä kuten barn = b = $10 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ (erityisesti ydinfysiikassa) tai cm^2 (erityisesti plasmafysiikassa).

2.11 Elektronisen perustilan vibroninen eksitaatio

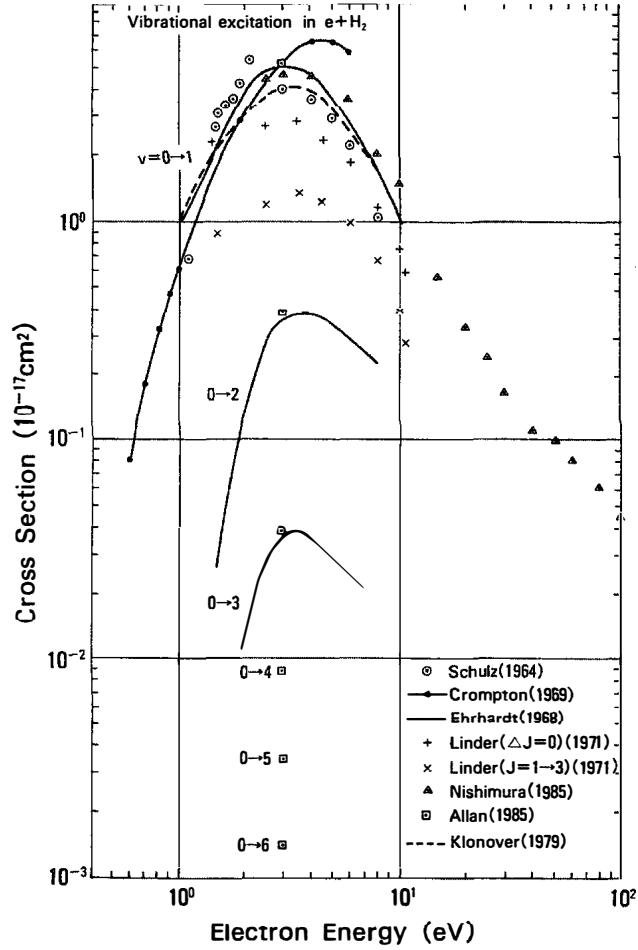
Molekylaarisen vedyn elektronisen perustilan vibronisten viritystilojen tuottoprosesseja on useita. Ionilähteiden plasmassa matalien vibronisten tilojen syntyyn vaikuttaa voimakkaimmin niin sanottu suora elektroninen lämmitys, josta puhutaan kun reaktio



kasvattaa vibronista tilaa [18].

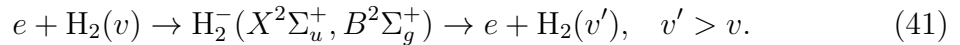
Kuvatun prosessin vaikutusaloja on nähtävissä kuvassa 8, josta nähdään että vaikutusalat pienenevät jyrkästi vibronisen virituksen lopputilan kasvaessa. Vastaavan kaltainen käytös pätee myös korkeammille vibronisille lähtötiloille ja niiltä tapahtuville siirtymille. Vaikka vibroniset tilat ovat metastabiileja eli niiden elinajat ovat pitkiä, voidaan päätellä ettei korkeita vibronisia tiloja juurikaan populoida suoran elektronitörmäysprosessin kautta.

Korkeiden viritystilojen tuotolle on olemassa kaksi elektronitörmäysprosessia,



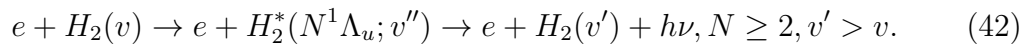
Kuva 8. Elektronisten törmäysten vibronisen virityksen vaikutusaloja elektronisen ja vibronisen perustilan vetymolekyylille [18].

joista toinen on



Prosessin seurauksena ei emittoitu fotonia ja sen voimakkuutta on siten mahdotonta mitata spektroskopisesti, joten sitä ei ole käsitelty tässä työssä.

Toinen tunnettu prosessi on



Tässä prosessissa elektroni virittää elektronisella perustilalla X ja vibronisella viritystilalla v olevan vetymolekyylin korkeammalle elektroniselle viritystilalle Λ ja

viritystilalle v' , joka purkautuu takaisin elektroniselle perustilalle X ja jollekin vibroniselle tilalle v'' emittoiden fotonin. Tässä työssä tarkastellaan erityisesti elektronisen tilan $B^1\Sigma_u^+$ kautta tapahtuvia vibronisia virityksiä.

Elektronisella perustilalla olevilla, vibronisesti virittyneillä molekyyileillä ei ole lainkaan optisia hajoamispolkua, joten tilat ovat metastabiileja. Törmäykset esimerkiksi elektronien, atomien, molekyylien tai ionilähteen seinämien kanssa voivat kuitenkin johtaa vibronisen virityksen purkautumiseen, mikä vaikuttaa vibronisten tilojen jakaumaan.

2.12 Vetymolekyylin elektronisten tilojen elektronitörmäysvirityksen reaktionopeus

Perustilan vetymolekyylien elektronitörmäyksien aiheuttamille virityksille voidaan määrittää törmäävän elektronin energiasta riippuva vaikutusala σ , jonka avulla voidaan kuvata siirtymien todennäköisyyksiä. Elektronisen perustilan X vibronisen tilan $v = 0$ ja elektronisen tilan B välisen siirtymän eksitaation vaikutusala voidaan mallintaa semi-empiirisellä kaavalla

$$\begin{aligned} \sigma_{exc} \left(X^1\Sigma_g^+ (v = 0) \rightarrow N^1\Lambda_u \right) \\ = \frac{5.984}{\Delta E x} \left(1 - \frac{1}{x} \right)^\alpha \times \left(A_1 + \frac{A_2}{x} + \frac{A_3}{x^2} + A_4 \ln(x) \right) \times 10^{-16} \text{cm}^2, \end{aligned} \quad (43)$$

missä $x = \frac{E}{\Delta E}$, ΔE on eksitaation kynnyksenergia ja A_i ovat sovituskertoimia, jotka löytyvät kirjallisuuslähteestä [14].

Elektronisen perustilan vibroniselta tilalta $v \geq 1$ tapahtuvan eksitaation vaikutusala voidaan arvioida kaavalla

$$\sigma_{exc}^{tot} \left(X^1\Sigma_g^+ (v) \rightarrow B \right) = \sigma_0(x) \left[\frac{Ry}{\Delta E_{X\Lambda}(R_v^t)} \right]^3, \quad (44)$$

missä

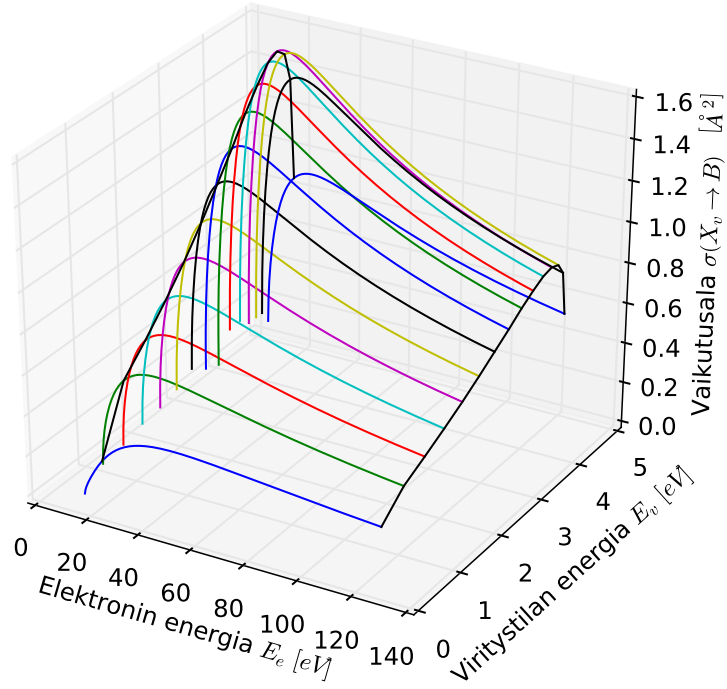
$$\sigma_0(x) = \frac{a_1}{x} \left(1 - \frac{1}{x} \right)^{a_2} \left[a_3 + \frac{a_4}{x} + \ln(x) \right] \times 10^{-16} \text{cm}^2. \quad (45)$$

Yhtälöissä (44) ja (45) a_i ovat sovituskertoimia, Ry on Rydbergin vakio ja $\Delta E_{X\Lambda}(R_v^t)$ on tilan X_v ulomman kääntymäkohdan vertikaalinen siirtymäenergia tilan B potentiaalikäyrälle.

Elektronisen virityksen volumetrinen reaktionopeus (eng. volumetric reaction rate) on

$$R = n_e n_{\text{H}_2} \int f_e(v) v \sigma(v) dv = n_e n_{\text{H}_2} \langle v \sigma_{exc}^{tot} \rangle, \quad (46)$$

missä n_e on elektronien tiheys, n_n on kohteiden, tässä tapauksessa vetymolekyylien, tiheys ja $\langle v\sigma_{exc}^{tot} \rangle$ on ns. reaktiotekijä (eng. rate coefficient), joka on reaktion vaikutusalan σ ja elektronien nopeuden v tulon odotusarvo. Reaktiotekijää laskettaessa tulee siis huomioida elektronien nopeusjakama $f_e(v)$. Reaktionopeus kuvaa vain yhden tyyppisen reaktion, esimerkiksi tilalta $X(v=0)$ tilan B (kaikille vibraatiotiloille) tapahtuvan virityksen nopeutta. Eri lähtötiloilta tapahtuvien viritysten reaktionopeudet siis poikkeavat toisistaan. Elektronisen eksitaation vaikutusalat elektronisen perustilan X vibronisilta tiloilta elektroniselle tilalle B eksitoivan elektronin energian funktiona, kaavan (44) mukaan, on esitetty kuvassa 9.



Kuva 9. H_2 -molekyylin elektronitörmäyksen aiheuttaman elektronisen eksitaation vaikutusalat tilalta X_v tilalle B elektronin energian ja perustilan vibronisen tilan energian funktiona.

Tässä työssä verrataan ainoastaan eri tilojen reaktionopeuksia keskenään, joten kaikissa vertailuissa oletetaan elektronien tiheys n_e vakioksi. Työssä ei myöskään oteta kantaa vetymolekyylien tiheyden n_{H_2} absoluuttiseen arvoon, vaan käytetään

eri vibraatiotilojen suhteellisia osuuksia. Tämä voidaan tehdä koska työssä ei yritetä määrittellä absoluuttisia reaktionopeuden arvoja, vaan aina tarkastellaan ainoastaan suhteellisia arvoja. Esitettyjen reaktioiden reaktionopeutta ja reaktiotekijää käsitellään lähteissä [14, 19].

2.13 Elektronisten viritysten lopputilan vibroninen todennäköisyysjakauma

Kun tapahtuu elektroniviritys elektroniselta tilalta toiselle, eri vibraatiotilojen välistä suhteellista siirtymätodennäköisyyttä $A_{electron}^{p'v' \rightarrow p''v''}$ kuvaa

$$A_{electron}^{p'v' \rightarrow p''v''} = c_{v'} \int |\psi_{v'}^{*p'}(r) D_{el}(r) \psi_{v''}^{p''}(r)|^2 dr = c_{v'} \int |p(r)|^2 dr, \quad (47)$$

missä $p(r)$ on vastaava kuin kaavassa (36) ja $c_{v'}$ on normitusvakio [20]. Malli ei huomioi itse elektronisen siirtymän todennäköisyyttä, vaan mallintaa ainoastaan elektronisen lopputilan yksittäisen vibronisen tilan todennäköisyyttä. Malli siis vastaa Franck-Condon-periaatteen mukaista siirtymätodennäköisyyttä optiselle purkautumiselle, ilman optisen mallin osaa $\frac{16}{3} \frac{\pi^3}{\epsilon_0 h} \frac{1}{\lambda^3}$.

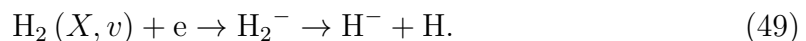
Tekijä $c_{v'}$ määritetään siten että

$$\sum_{v''=0}^n \left(A_{electron}^{p'v' \rightarrow p''v''} \right) = 1, \quad (48)$$

jolloin kultakin lähtötilalta siirtymän kokonaistodennäköisyys on 1. Tällöin viritys päättyy varmasti jollekin vibroniselle tilalle.

2.14 Dissosiatiiivinen elektronin kiinnittyminen

Dissosiatiiivinen elektronin kiinnittyminen (eng. dissociative electron attachment, DEA) on reaktio vetymolekyylin ja elektronin välillä:



Reaktiossa elektroni törmää elektronisen perustilan vetymolekyyliin, kiinnittyy siihen ja välituotteena syntynyt lyhytyikäinen negatiivinen vetymolekyyli hajoaa neutraaliksi vetyatomiksi ja negatiiviseksi vetyioniksi [21].

Dissosiattiivisen elektronin kiinnittymisen vaikutusala elektronisen perustilan vibronisella tilalla v olevalle vetymolekyylille voidaan kuvata sovitusfunktiolla

$$\sigma_{DA} \left({}^2\Sigma_u^+ \right)_v = \begin{cases} \sigma_v^{(0)} \exp \left(-\frac{E - |E_{th,v}|}{E_0} \right); & E \geq E_{th} \\ 0; & E < E_{th} \end{cases}. \quad (50)$$

missä $\sigma_v^{(0)}$ on viritystilan maksimivaikutusala, $E_{th,v}$ on kiinnittymisen kynnsenergia ja $E_0 = 0.45$ eV. Sovitusvakiot löytyvät kirjallisuudesta [14].

Useisiin (esimerkiksi [22]) kirjallisuuslähteisiin vertaamalla voidaan kuitenkin päätellä, että kaavan (50) paremmin todellisuutta vastaava muoto on

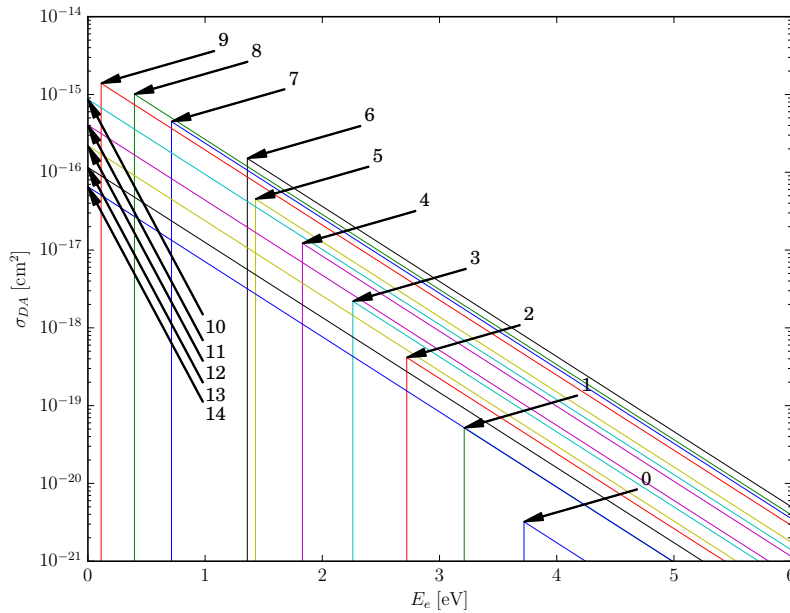
$$\sigma_{DA} \left({}^2\Sigma_u^+ \right)_v = \begin{cases} \sigma_v^{(0)} \exp \left(-\frac{E - E_{th,v}}{E_0} \right); & E \geq E_{th} \\ 0; & E < E_{th} \end{cases}. \quad (51)$$

Kuvassa 10 nähdään DEA-reaktion vaikutusala törmäävän elektronin energian funktiona. Vaikutusala on laskettu kaavan (51) mukaan useille vibronisille tiloille. Vaikutusalan maksimiarvo kasvaa noin viidellä kertaluvulla kun verrataan vibronista perustilaa $v = 0$ ja vibronisia tiloja $v = 10, 11$. Tästä voidaan päätellä, että tavoiteltaessa suurta H^- -tiheyttä ionilähteen plasmassa ja sitä kautta H^- ionisuihkun intensiteettiä, on pyrittävä suureen korkeilla vibronisilla tiloilla olevien vetymolekyylien tiheyteen plasmassa.

Kuvaa 10 vastaavia kirjallisuudessa määritettyjä arvoja on nähtävissä kuvassa 11. Kuvasta voidaan nähdä että kaava (51) ei kuvaa tarkasti korkeiden viritystilojen vaikutusaloja, sillä vaikutusalojen käyrien muodot muuttuvat hyvin pienillä törmäävän elektronin energioilla. Vaikutusalan maksimi vaikuttaisi itse asiassa olevan vibronisella tilalla 8 reaktion kynnsenergian ollessa melkein 0.5 eV ja tätä suuremmilla viritystiloilla vaikutusalat kääntyvät laskuun. Voidaan tehdä oletus että tämä trendi jatkuu myös viritystiloilla $v > 11$.

2.15 Negatiivisten vetyionien volyymituotanto

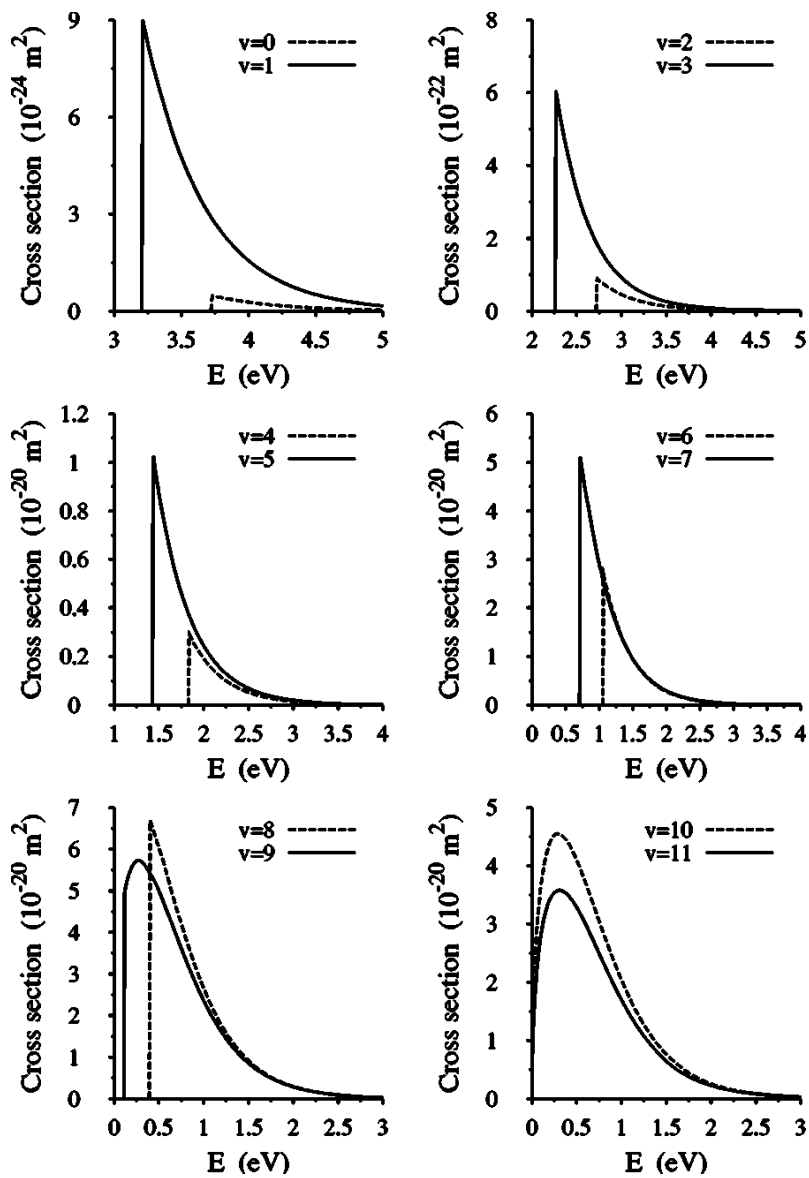
Niin kutsutussa pintatuotannossa protonien tai neutraalien vetyatomien annetaan vuorovaikuttaa alkalimetallilla, tyypillisesti cesiumilla höyrystetyn pinnan kanssa. Cesiumilla on hyvin matala työfunktio ϕ , jonka ansiosta se luovuttaa helposti elektronin törmäyksissä hiukkasten kanssa [23].



Kuva 10. Dissosiativisen elektronikiinnityksen vaikutusaloja törmäävän elektronin energian funktiona useille vetymolekyylin elektronisen perustilan X vibronisille tiloille v . Kuvaaajissa on oletettu $J = 0$. Suurin maksimivaikutusala saavutetaan vibronisella tilalla $v = 9$.

Toista tyypillisesti käytettyä metodia kutsutaan volyymituotannoksi, joka hyödyntää vetymolekyylin dissosiativista elektronin kiinnittymistä prosessin (49) mukaisesti. Negatiivisten vetyionien volyymituotannon vaiheet voidaan jakaa karkeasti seuraavalla tavalla viiteen osaan:

1. Tuotetaan elektroneja, joiden energia on luokkaa 10–100 eV.
2. Elektronit virittävät vetymolekyyleja korkeille vibronisille viritystiloille esimerkiksi prosessin (42) mukaisesti.
3. Virittyneet, neutraalit vetymolekyylit kulkeutuvat ionilähteessä tilavuuteen, jossa on vain hitaita elektroneita, joiden energia $E_e < 5$ eV.
4. Matalaenergiset elektronit kiinnittyvät virittyneisiin molekyyleihin prosessin (49) mukaisesti, tuottaen negatiivisia vetyioneja.
5. H^- -ionit ekstraktoidaan plasmasta ionisuihkuksi, ennen kuin rekombinaatio-prosessit neutraloivat merkittävän osan niistä.



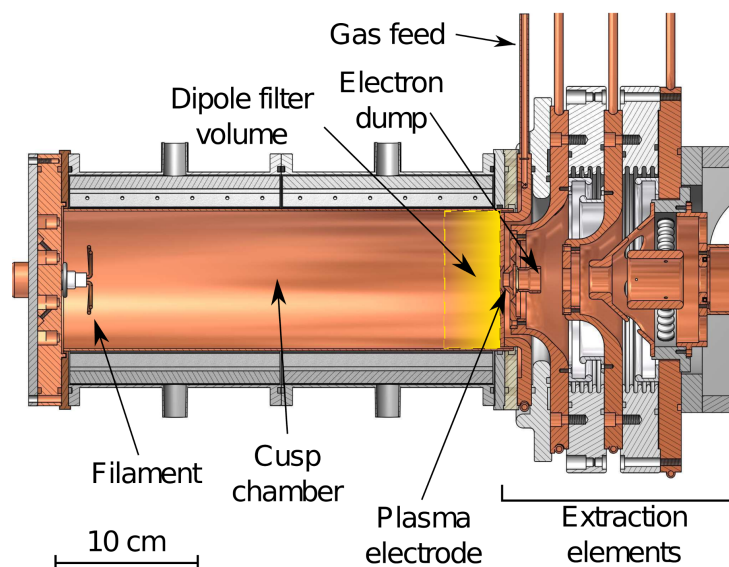
Kuva 11. Kirjallisuuslähteestä [22] saatuja, numeerisesti määritettyjä dissosiaatiivisen elektronin kiinnittymisen vaikutusaloja.

3 Mittauslaitteisto

Mittauslaitteiston ytimenä ja tarkastelun kohteena on LIISA-ionilähde. Sen plasman ultraviolettispektrejä mitataan spektroskopiaalaitteistolla ja H^- ionisuihkun intensiteettiä Faraday-kupilla.

3.1 LIISA H^- -ionilähde

LIISA on hehkulanka-tyyppinen multicusp H^- -ionilähde, jonka rakenne on esitetty kuvassa 12. Sitä käytetään pääasiassa H^- -ionien tuottamiseen K130-syklotronille [24].



Kuva 12. Liisa H^- -ionilähde [19].

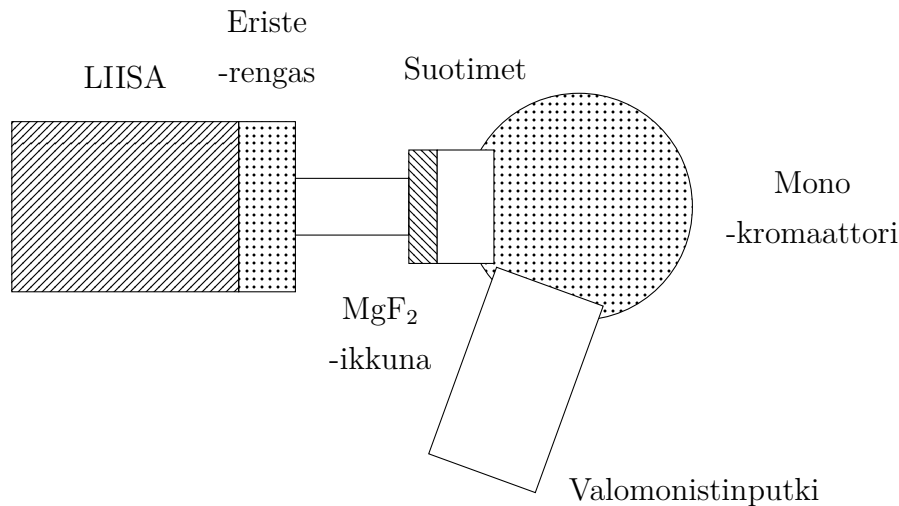
Multicusp-tyyppisissä ionilähteissä plasmaa pyritään hallitsemaan kammiossa kestopagneettien avulla. LIISA:ssa plasman muodostumisesta ja ylläpitämisestä vastaavat elektronit, jotka tuotetaan hehkulangan termisellä elektroniemissiolla. Elektronit kiihdytetään tyypillisesti noin 70 eV energiaan hehkulangan ja kammion seinien välisellä purkausjännitteellä.

Ionilähteessä on myös niin kutsuttu magneettinen dipoli-suodatin, jolla estetään nopeita elektroneja pääsemästä ekstraktion läheisyyteen [25]. Dipoli on toteutettu multicusp-magneettien orientaation paikallisella muutoksella [26]. Filterikentän alueella elektronien keskimääräinen energia on pienempi ja siellä on merkittävä määrä hitaita elektroneja (luokkaa 1 eV), jotka liittyvät korkean vibraatiotilan H_2 -molekyyleihin. Täten syntyneet H_2^- -ionit hajoavat atomaariseksi vedyksi ja H^- -ioniksi prosessin (49) mukaisesti.

Ionilähde on negatiivisessa korkeajännitteessä (luokkaa 10 kV) suhteessa suihkulinjaan, minkä seurauksena voidaan muodostaa H^- ionisuihku. Negatiivisen ionisuihkun lisäksi laitteesta ekstraktoituu elektroneja, jotka poistetaan ionisuihkusta ionisuihkun etenemissuuntaan nähden poikittaisen magneettikentän avulla [25].

3.2 Spektroskopinen mittausasetelma ja -laitteisto

Spektroskopialaitteiston tärkeimmät komponentit ovat magnesiumdifluoridi-ikkuna (MgF_2), aallonpituussuotimet, monokromaattori, ja valomonistinputki. Mittausjärjestelmän kaaviokuva on esitetty kuvassa 13.



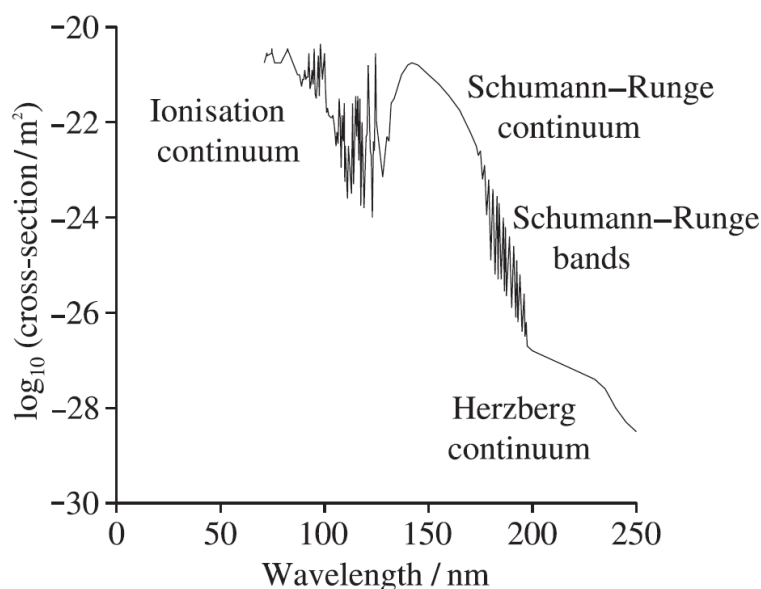
Kuva 13. Spektroskopisen mittauslaitteiston (karkea) asetelma.

Kuvan mittausasetelmassa ionilähde toimii valonlähteenä ja sen plasma on tutkimuksen kohde. Spektroskopialaitteisto on eristetty ionilähteestä MgF_2 -ikkunalla. Ikkunan jälkeen valo kulkee suodinlaitteiston läpi, jolla voidaan rajoittaa monokromaattorille pääsevän valon aallonpituutta. Monokromaattorilla erotetaan valomonis-

tinputkelle ohjattava aallonpituus, jota vastaava intensiteetti pystytään mittaamaan valonmonistinputkesta saatavana signaalina.

Datankeruujärjestelmä on yhdistetty sähköiseen ohjausjärjestelmään, joka ohjaa monokromaattoria. Järjestelmään liittyy useita absorptiolähteitä, jotka täytyy ottaa huomioon. Absorptiolla tarkoitetaan valon intensiteetin pienenemistä sen vuorovaikuttaessa väliaineen kanssa. Absorptio ilmenee käytännössä kaikessa valon ja materian vuorovaikutuksessa. Materiaaleille voidaan määrittää ns. absorptiokerroin tiettyä materiaalipaksuutta kohti tietylle aallonpituudelle. Määrittelemällä absorptiokerroin jollekin aallonpituusalueelle voidaan piirtää ns. absorptiokäyrä, joka on materiaaleille ominainen.

Koska järjestelmällä mitataan ultraviolettialueen spektrejä, on tarkoituksenmukaista pumpata koko systeemi hyvään tyhjiöön. Tämä johtuu siitä, että happi on käytännössä läpinäkymätöntä valolle, jonka aallonpituus on alle 185 nm [11]. Kuvassa 14 nähdään molekylaarisen hapen absorptio-vaikutusala ultraviolettialueella. Absorption todennäköisyys kasvaa kuudella kertaluvulla välillä 200 nm-150 nm. Tästä syystä järjestelmän optisen polun tulee olla mahdollisimman happivapaa.



Kuva 14. Molekylaarisen hapen absorptiovaikutusala aallonpituuden funktiona [27].

Mittausjärjestelmässä ei voida sähkö- tai magneettikenttien avulla ohjata ionisuihkua sivuun spektroskopia-laitteistosta, siten että ionilähteeseen olisi suora optinen

näkymä. Tämän vuoksi ionilähteessä ei spektroskopisen mittauksen aikana voida käyttää kiihdytysjännitettä, joka synnyttäisi hiukkassuihkun tuhoten samalla optisen laitteiston ensimmäisen komponentin. Kiihdytysjännitteen puuttuminen saattaa vaikuttaa hieman plasmaan, etenkin ekstraktion läheisyydessä. Vaikutuksen voidaan kuitenkin olettaa olevan vähäinen tässä työssä esitettyjen tulosten tarkkuuden kannalta.

Mitattava valo syntyy ionilähteen plasmassa, mutta plasmaa ei nähdä kokonaisuudessaan. Spektroskopialaitteistolla havaitaan ns. optinen akseli, joka on ekstraktion kautta kulkevan suoran suuntainen sylinterimäinen tilavuus ionilähteen keskellä. Havaittavaa plasmatilavuutta ei voida helposti rajoittaa tai muuttaa. Havaittavan plasman tilavuus on

$$V = \frac{\pi \varnothing^2 l}{4} = \frac{\pi (0.9 \text{ cm})^2 31.0 \text{ cm}}{4} \approx 19.7 \text{ cm}^3, \quad (52)$$

missä \varnothing on ekstraktioaukon halkaisija ja l plasmakammion pituus.

3.2.1 MgF₂-ikkuna

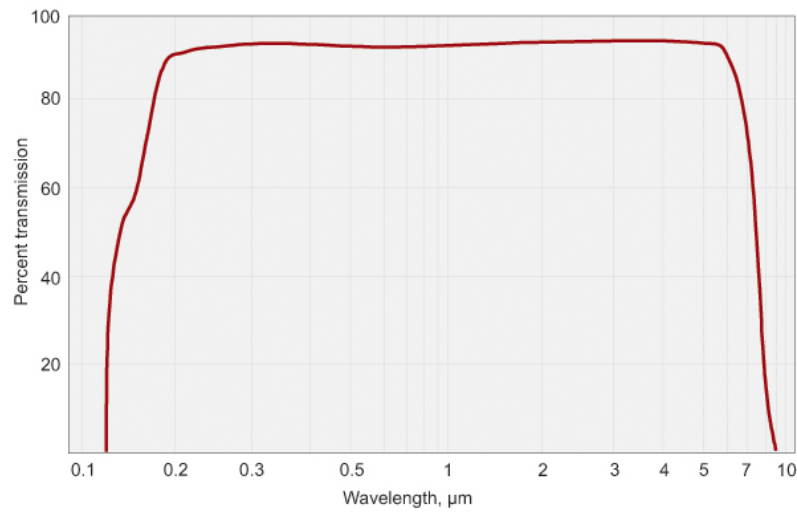
Ionilähde ja spektroskopialaitteisto on eristetty toisistaan magnesiumdifluoridi-ikkunalla (MgF₂). Ikkunan tarkoitus on suojata optista laitteistoa ionilähteen plasman hiukkasilta. Ionilähde tuottaa sähköisesti varattuja ja kemiallisesti aktiivisia hiukkasia, jotka voivat aiheuttaa paljon vahinkoa. Suojauksen lisäksi ikkunalla voidaan erottaa ionilähde ja optinen laitteisto toisistaan tyhjiön suhteen. Tällöin optiselle puolelle voidaan asentaa tehokkaampi tyhjiöjärjestelmä vaikuttamatta ionilähteeseen merkittävästi.

Käytetyn magnesiumdifluoridi-ikkunan läpäisy aallonpituuden funktiona on esitetty kuvassa 15. Ikkunan absorptiokerroin on alle 0.5 aallonpituuden ollessa välillä 125–750 nm.

3.2.2 Suotimet

Tässä työssä on käytetty kaistanpäästösuotimia, joilla voidaan rajoittaa monokromaattorille päätyvän valon aallonpituus halutulle kaistalle. Mittausjärjestelmässä on käytetty taulukkoon 1 listattuja suotimia ja suodinjärjestelmä on esitetty kuvassa 16. Tässä työssä esitetyt tulokset on mitattu käyttäen 161 nm suodatinta.

Suotimia on käytetty, sillä mitattaessa spektriä diffraktioon perustuvan monokromaattorin avulla, voivat eri kertalukujen eri aallonpituudet saada saman sirontakul-



Kuva 15. 10 mm paksuisen MgF_2 -ikkunan läpäisy aallonpituuden funktiona [28].

Taulukko 1. Käytettyjen kaistanpäästösuoitimien nimelliset aallonpituudet ja päästöleveydet [29].

λ_0 [nm]	FWHM [nm]
122	20
161	20
180	40

man (ks. luku 3.2.3).Hyödynnettäessä useamman kertaluvun diffraktiota kuten tässä työssä, on tarpeellista rajoittaa mitattavan valon aallonpituusalueita.

Suotimien läpipäästökertoimen T on oletettu noudattavan Gaussin funktiota aallonpituuden λ funktiona. Gaussin funktio on muotoa

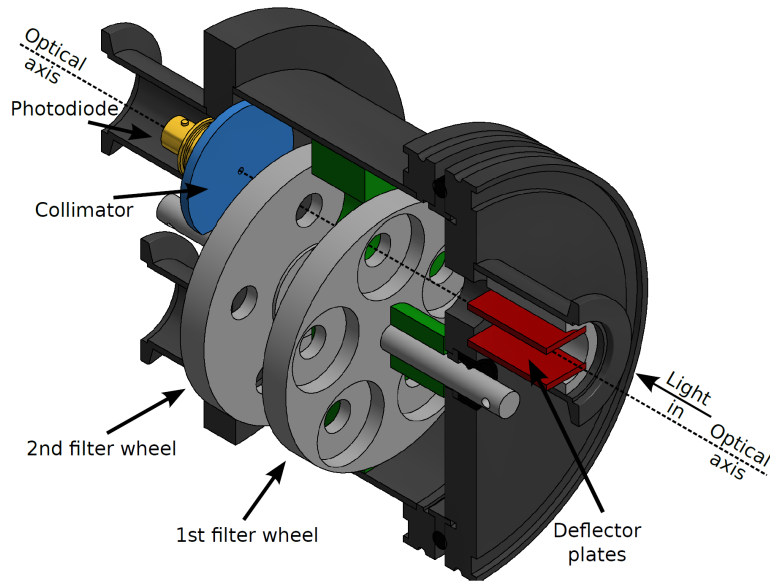
$$T = \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{2c^2}\right), \quad (53)$$

missä

$$c = \frac{\text{FWHM}}{2\sqrt{2 \log 2}}. \quad (54)$$

Absorptiokerroin A on

$$A = 1 - T. \quad (55)$$



Kuva 16. Suodinjärjestelmän tärkeimmät osat. Tässä mittauksessa ei ole käytetty valodiodia, vaan monokromaattoria ja valomonistinputkea. [30]

3.2.3 Monokromaattori

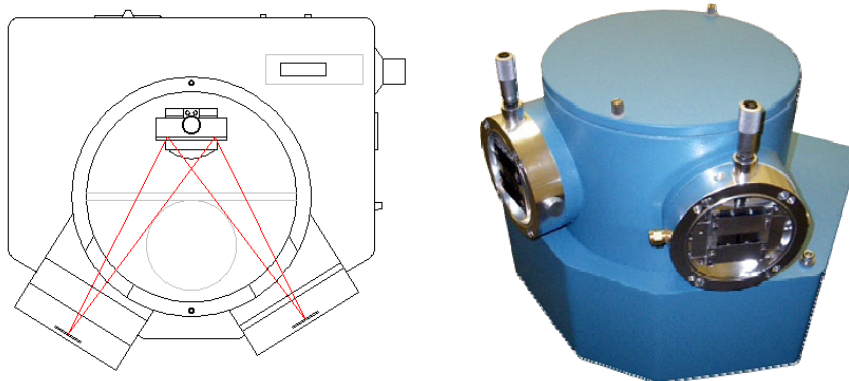
Monokromaattori on laite, jolla voidaan erottaa useita aallonpituuksia sisältävästä valosta vain halutut aallonpituudet. Monokromaattori on mahdollista toteuttaa esimerkiksi prisman avulla, hyödyntäen Snellin lakia. Ultraviolettivalon tapauksessa tämä ei ole kuitenkaan käytännöllistä, sillä useimmat lasimateriaalit absorboivat ultraviolettivaloa hyvin voimakkaasti. Tämä aiheuttaisi ongelmia esimerkiksi siksi, että eri aallonpituudet kulkevat prisman sisällä eri matkan, jonka seurauksena absorptiovaikutus riippuisi voimakkaasti aallonpituudesta. Työssä käytettiin Seya-Namiokatyypistä [31] McPherson 234/302-monokromaattoria, joka perustuu holografisen hilan diffraktioon. Monokromaattorin kaavio- ja valokuvat on esitetty kuvassa 17.

Diffraktio on ilmiö, joka syntyy valon osuessa säännölliseen hilaan. Valon eri aallonpituuksien havaitaan tällöin taittuvan eri tavoilla. Yleinen diffraktion kaava on

$$m\lambda = d(\sin \alpha + \sin \theta) , \quad (56)$$

missä m on sironnan kertaluku, λ on valon aallonpituus, d on hilaväli ja α ja θ ovat valon tulokulma ja sirontakulma, suhteessa hilan normaaliin [11].

Hila on tässä tapauksessa magnesiumdifluoridista ja alumiinista valmistettu kovera kide, jonka uratiheys on $1200 \frac{1}{\text{mm}}$. Mitattavan valon tulo- ja lähtökulmat



Kuva 17. McPherson 234/302 monokromaattori

pysyvät tässä monokromaattorissa vakioina. Sekä tuleva että lähtevä valo kulkee säädettävien rakojen läpi. Kidettä kääntämällä voidaan valita monokromaattorin läpäisevä aallonpituus.

Diffraktion sironnan kertaluvulla tarkoitetaan sitä, että sama aallonpituus siroaa useaan kulmaan, jotka saadaan yhtälöstä (56)

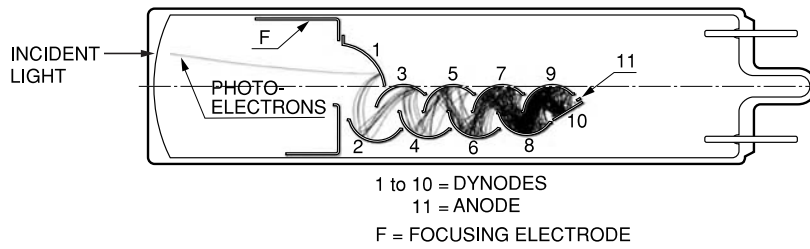
$$\theta = \sin^{-1} \left(\frac{m\lambda}{d} - \sin \alpha \right) . \quad (57)$$

Kääntäen tämä tarkoittaa sitä, että samalla sirontakulmalla (monokromaattorin hilan asennolla) voi esiintyä useita aallonpituuksia. Mitattaessa spektristä esimerkiksi 6. kertaluvun sirontaa, saattaa 5. kertaluvun pisimmistä ja 7. kertaluvun lyhimmistä aallonpituuksista osa olla päällekkäin mitattavan alueen kanssa. Kun monokromaattorille tulevan valon aallonpituutta rajoitetaan suotimien avulla, voidaan päästä eroon päällekkäisten sirontakulmien tuottamasta ongelmasta.

3.2.4 Valomonistinputki

Valomonistinputki (eng. photomultiplier tube, PMT) on laite, jota käytetään heikkojen valosignaalien vahvistamiseen [32]. Käytetyssä mittausasetelmassa valomonistinputki on kiinnitetty välittömästi monokromaattorin perään, kuvan 13 mukaisesti. PMT:n sisäiseen rakenteeseen kuuluu valokatodi, useita dynodeja ja anodi. Katodin ja anodin välillä on korkeajännite, joka on jaettu porrastetusti myös dynodeille. Katodin jännite on negatiivinen verrattuna anodiin.

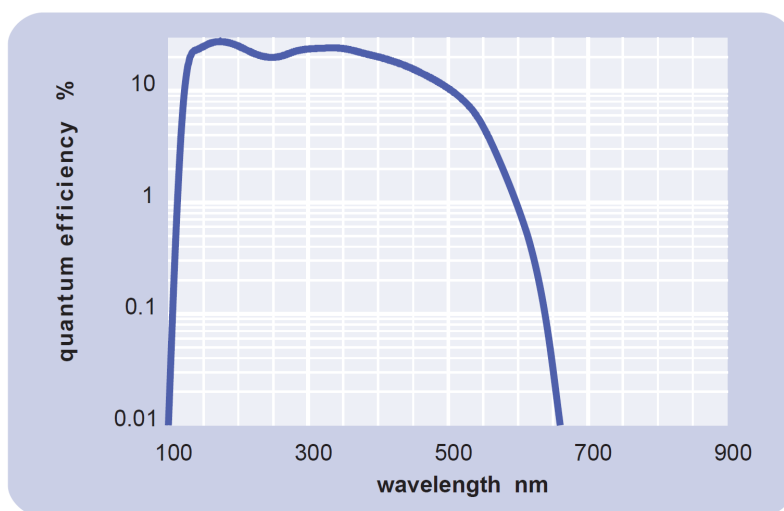
Kun valosignaali osuu valokatodiin, siitä irtoaa elektroneja valosähköisen ilmiön seurauksena. Elektronit saavat korkeajännitteen ansiosta tietyn energian ja törmäävät



Kuva 18. Lineaarifokusoidun valomonistinputken rakennekuva [32].

ensimmäiseen dynodiin, josta kasvaneen energian vuoksi irtoaa enemmän elektroneja. Tämä toistuu kaikkien dynodien välillä, kunnes elektronit osuvat anodiin. Anodilta voidaan mitata useilla kertaluvuilla kasvanut (katodivirtaan verrattuna) sähkövirta, joka on aallonpituuden ja valon intensiteetin funktio. Valomonistinputkella mitatut spektrit eivät itse asiassa kuvaa intensiteettiä ($\frac{W}{m^2}$), vaan hiukkasvuota ($\frac{1}{m^2}$).

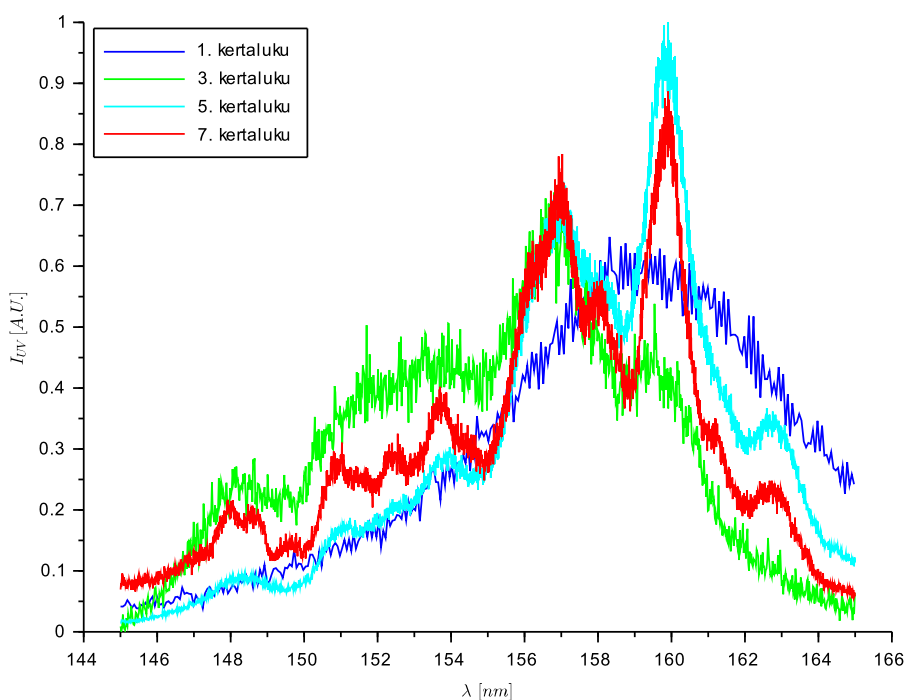
Työssä käytettiin valomonistinputke ET Entreprises 9406B [33], joka on suunniteltu UV-valon mittaamiseen. Tässä putkessa on bialkali-valokatodi, joka on herkkä myös ultraviolettivalon alueella, 11 SbCs-dynodia ja MgF_2 -ikkuna. Kyseistä valomonistinputkea voidaan käyttää aallonpituusalueella 110–630 nm ja sen virran vahvistus on noin 4×10^6 ja herkkyys noin $200 \frac{A}{lm}$. Herkkyydellä tarkoitetaan PMT:n tuottamaa sähkövirtaa ja siihen osuvan valovirran suhdetta. Kuvassa 19 on nähtävissä valomonistinputken vastekäyrä. Se kuvaa aallonpituuden funktiona katodiin osuvien fotonien havaitsemistodennäköisyyttä.



Kuva 19. Valomonistinputken 9406B vastekäyrä.[33]

3.2.5 Spektroskopisen laitteiston resoluutio

Kuvassa 20 on esitetty spektroskopialaitteistolla mitatut ensimmäisen, kolmannen, viidennen ja seitsemännen kertalukujen vetyplasman spektrit aallonpituusalueessa 144–166 nm. Kuvaajat vastaavat saman mittauksen tuloksena saadun spektrin eri osia, jotka on kalibroitu osumaan päällekkäin. Spektreissä näkyy selvästi molekylaarisen vedyn ns. Lyman-vyö (ks. luku 4.3.2). Kuvasta nähdään selkeästi erot eri kertalukujen emissioviivojen leveyksissä. Ensimmäisen kertaluvun sironnasta ei pystytä havaitsemaan vyön hienorakennetta. Tämä johtuu siitä että diffraktiossa suuremmilla kertaluvuilla tietty aallonpituusalue hajoo suuremmalle sirontakulmalle. Koska monokromaattorin resoluutio pohjautuu sirontakulmaan, eikä aallonpituuteen, on suuremmilla kertaluvuilla sirontakulman virhe pienempi suhteessa mittausalueeseen. Suuremmilla kertaluvuilla saavutetaan parempi suhteellinen kulmaresoluutio ja siten absoluuttinen aallonpituusresoluutio.

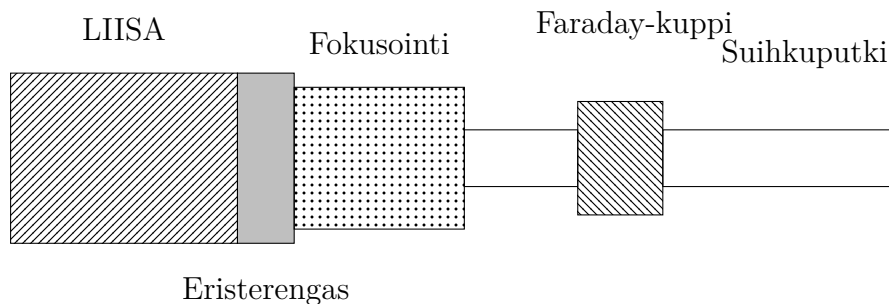


Kuva 20. Molekylaarisen vedyn Lyman-vyön spektrin intensiteetti (I_{UV}) mitattuna ensimmäisestä, kolmannelta, viidennestä ja seitsemännestä kertaluvusta. Spektrien alat on normitettu samansuuruisiksi.

Monokromaattorin resoluution (full width half maximum, FWHM) pitäisi olla valmistajan mukaan noin 0.1 nm, mutta näin hyvää resoluutiota ei saavuteta ainaakaan pienillä aallonpituuksilla, mikä johtunee mittausteoriasta [34]. Heikosta ensimmäisen kertaluvun resoluutiosta johtuen tulee työssä käytetyllä laitteistolla aina mitata mahdollisimman suuren kertaluvun spektrejä, kun tahdotaan tutkia vyörakenteiden hienorakenteita.

3.3 H^- -ionisuihkun intensiteetin mittausta

Ionisuihkun intensiteetin mittaussysteemi on esitetty kuvassa 21. Mitattaessa ionisuihkun intensiteettiä, on ionilähde korkeajännitteessä suhteessa suihkuputkeen. Korkeajännite on siis potentiaali joka antaa plasman hiukkasille suihkun suuntaisen liike-energian. Muodostettu suihku fokusoidaan Faraday-kuppiin, niin että mitataan suurin mahdollinen tietyillä plasman parametreilla saatava suihkun intensiteetti.



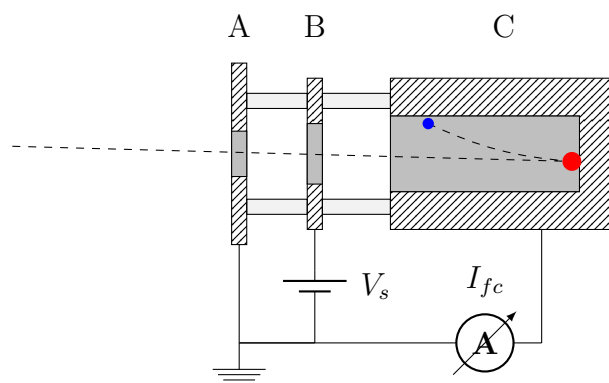
Kuva 21. Ionisuihkun intensiteetin mittaussysteemi.

Faraday-kuppi on ionisuihkun intensiteetin mittaamiseen tarkoitettu mittalaite [1]. Sen rakenne on esitetty kuvassa 22. Faraday-kupin osia ovat kuppi, elektronisuppressori ja kollimaattori. Mekaanisten osien lisäksi tarvitaan elektronisuppressorin jännitelähde, sekä kupin virtaa mittaava virtamittari.

Varatun, korkeaenergisien hiukkasien osuessa kuppiin se kuljettaa siihen varauksen Q . Kuppiin ja virtamittarin kautta maapotentiaaliin kulkeutuu varautuneen hiukkasvuon $\frac{N}{t}$ mukana sähköinen virta

$$I_{fc} = \frac{QN}{t}, \quad (58)$$

joka voidaan mitata. Virran I_{fc} avulla voidaan arvioida hiukkasvuota $\frac{n}{t}$. Hiukkasen törmäys kuitenkin irrottaa kupista ns. sekundaarielektroja, jotka voisivat kuljettaa



Kuva 22. Faraday-kupin kaaviokuva. Punainen hiukkanen kuvaa mitattavaa, varattua hiukkasta, kun taas sininen kuvaa sekundaarista elektronia. Kupin osia ovat kollimaattori (A), elektronisuppressori (B) ja itse kuppi (C), sekä käyttöelektroniikka.

varauksen Q_{se} pois kupista ja siten vääristää mittaustulosta. Tämä estetään elektronisuppressorin ja kupin välisellä sähkökentällä, jonka ansiosta elektronit eivät voi paeta kupista, vaan törmäävät takaisin siihen.

Elektronisuppression merkitys on erilainen positiivisilla ja negatiivisilla ionisuihkuilla. Positiiviset suihkut tuottavat positiivisen nettovuon kuppiin ja suppressiomattomat sekundaarielektronit tuottavat negatiivisen vuon kupista pois, mikä kasvattaa mitattua virtaa. Negatiivisilla suihkuilla tilanne on päinvastainen ja kupista mahdollisesti karkaavat elektronit pienentävät mitattua virtaa.

4 Vetyplasma ja sen spektri

Tässä kappaleessa käsitellään vetyplasman oletettua elektronijakaumaa ja plasmassa tapahtuvia prosesseja. Lisäksi esitellään vetyplasman VUV-spektrin eri osat ja niiden syntymekanismit, sekä tarkastellaan kokeellisesti mitattuja 5. kertaluvun Lyman-työn spektrejä. Spektreissä havaittuja muutoksia verrataan vastaavilla ionilähteen parametreilla saavutettuihin H- ionisuihkun intensiteetteihin. Lopuksi käsitellään spektrin mittaamiseen liittyviä ongelmia ja rajoitteita.

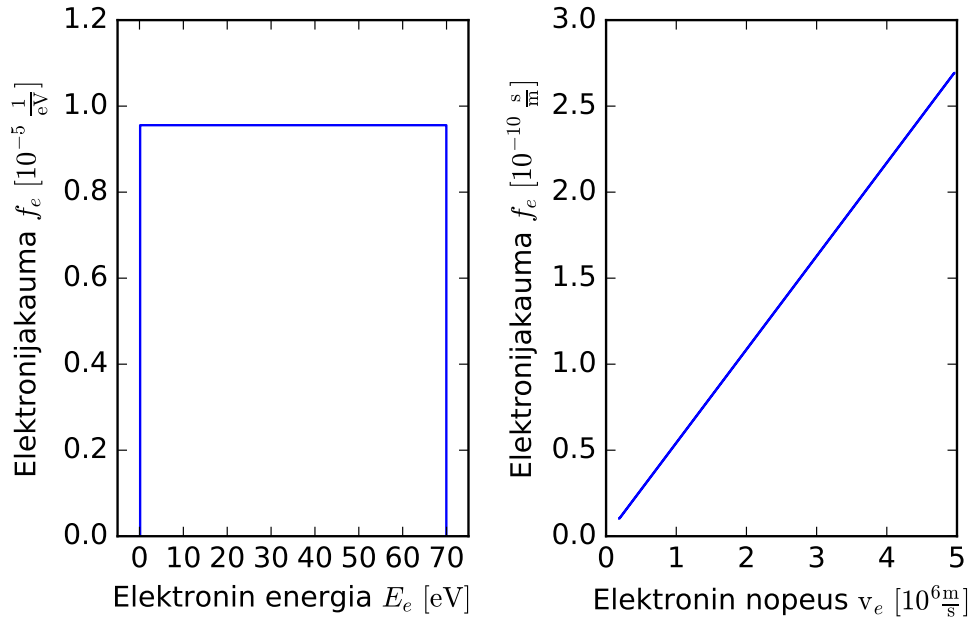
4.1 Elektronien energiajakauma

Termiseen elektroniemissioon ja kaaripurkaukseen perustuvissa plasmoissa elektronien nopeusjakauman $f_e(v)$ ei voida olettaa noudattavan Maxwell-Boltzmann jakaumaa [19]. LIISA-ionilähteessä elektronien energiajakauman voidaan olettaa olevan tasaisesti jakautunut purkausjännitettä vastaavasta energiasta hyvin mataliin energioihin saakka. Vaikka ionilähteen hehkulangan ja kammion seinämien välillä on noin 70 V jännite, on itse plasman potentiaali paikan suhteen lähes vakio. Tämä johtuu siitä että plasmassa on suuria määriä vapaita, varautuneita hiukkasia, joiden liikkeen seurauksena potentiaalierot tasoittuvat. Käytännössä plasman potentiaali on hyvin lähellä kammion seinien potentiaalia. Tällöin hehkulangan ja plasman välille muodostuu lokaali sähkökenttä, joka kiihdyttää hehkulangasta irtoavat elektronit langan ja plasman potentiaaliero vastavaan energiaan (noin 70 eV). Tämän jälkeen elektronit päätyvät plasmaan, jossa ne törmäävät useita kertoja, menettäen samalla energiaa. Prosessin seurauksena voidaan olettaa muodostuvan likimain tasainen energiajakauma.

Energiajakauman ollessa tasainen, on nopeusjakauma nouseva suora [1, 35]. Kuvassa 23 on esitetty elektronien energia- ja numeerisesti määritetty vastaava nopeusjakauma. Nopeusjakaumassa on huomioitu relativistiset vaikutukset.

Elektronien energian tasainen tiheysjakauma on muotoa

$$f_e(E) = \begin{cases} c_1; & E_{min} \leq E \leq E_{max} \\ 0; & E_{max} < E, E < E_{min} \end{cases}. \quad (59)$$



Kuva 23. LIISA-ionilähteen arvioitu elektronien energia- ja nopeusjakauma.

Yleisesti voidaan määrittää

$$f_e(E) \equiv \frac{dP}{dE}, \quad (60)$$

missä dP on energiavälillä $[E, E + dE]$ osuus koko elektronipopulaatiosta [1]. Mikäli ei huomioida relativistisia ilmiöitä, voidaan kirjoittaa

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \quad (61)$$

$$\Rightarrow \frac{dE}{dv} = mv \quad (62)$$

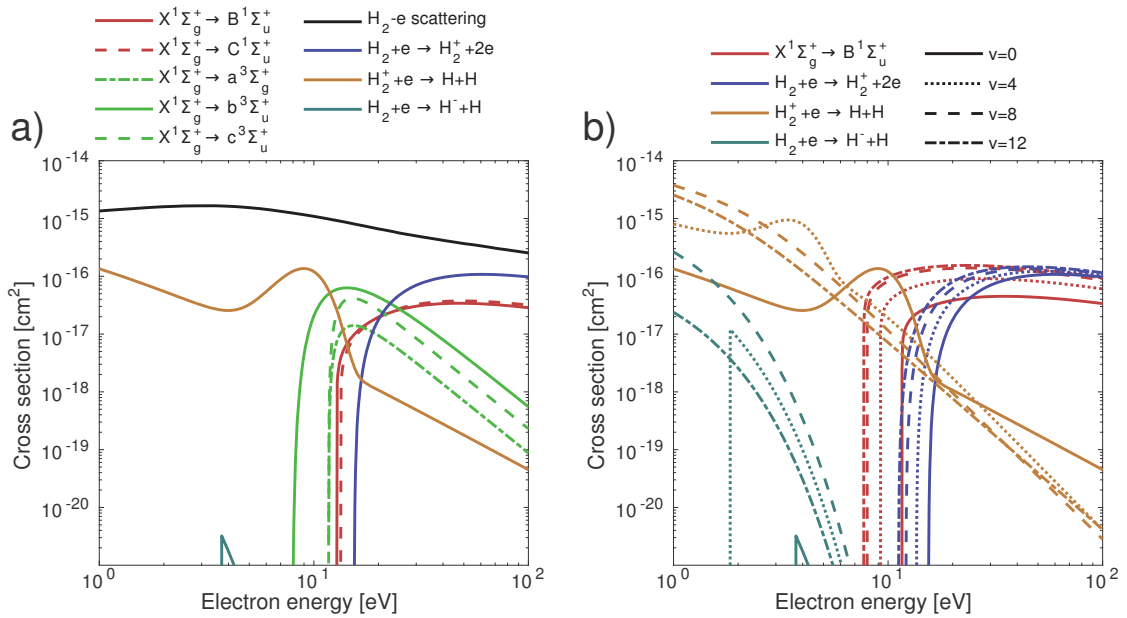
$$\Rightarrow dE = mv dv \quad (63)$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dv} = f_c(v) = \frac{dP}{dE} \frac{dE}{dv} = \begin{cases} mc_1 v; & v_{min} \leq v \leq v_{max} \\ 0; & v_{max} < v, v < v_{min} \end{cases}, \quad (64)$$

missä $v_{min/max} = \sqrt{\frac{2E_{min/max}}{m}}$. Yhtälöstä (64) nähdään että $f_e(v)$ on nouseva suora, mikä vastaa numeerisesti määritettyä tulosta.

4.2 Elektronien aiheuttamat prosessit

Tässä työssä tarkastellaan lähinnä kolmea elektronien aiheuttamaa vetyplasman prosessia. Ne ovat vibronisten viritystilojen muutokset sekä suoraan, että elektronisen viritystilan B kautta, sekä dissosiativinen elektronien kiinnityminen. Elektronit aiheuttavat myös useita muita prosesseja, joita ei tule unohtaa kun mallinnetaan plasmaa kokonaisuudessaan. Näitä ovat esimerkiksi vitykset korkeammille elektronisille viritystiloille, mukaan lukien triplettilat, vetymolekyylin dissosiaatio eli hajoaminen ja erilaiset ionisaatiot, sekä yksinkertainen siroaminen [19]. Näiden prosessien vaikutusaloja on esitetty kuvassa 24.

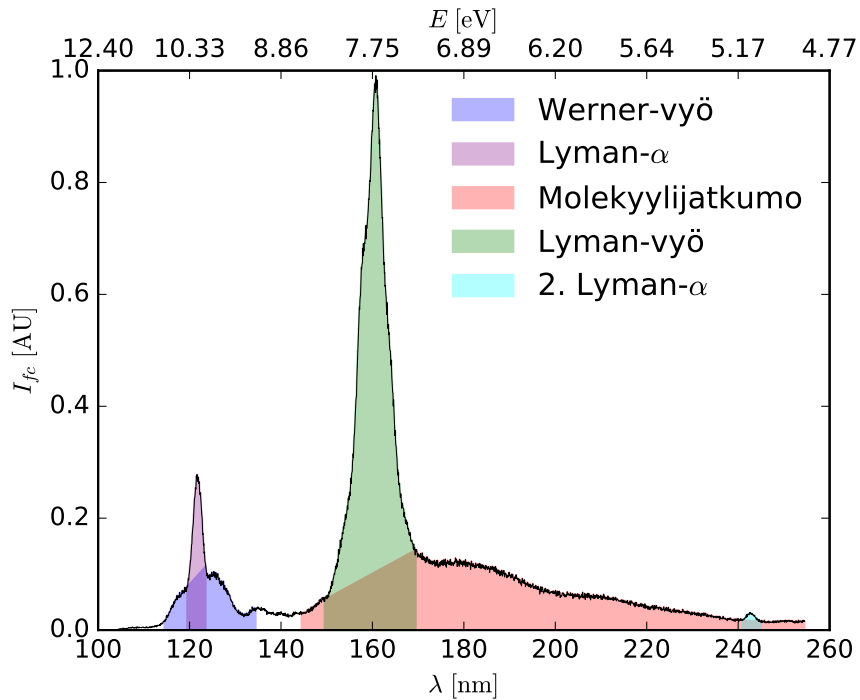


Kuva 24. Elektronitörmäysprosessien vaikutusaloja a) vibroniselle perustilalle ja osassa b) myös virittyneille molekyyleille [19].

4.3 Vetyplasman VUV-spektrin alueet

Vetyplasmojen ultraviolettispektrissä esiintyy tyypillisesti tiettyjä alueita, joilla on vakiintuneet nimitykset. Näistä tyypillisimmät on esitelty seuraavana.

Kuvassa 25 on esitetty LIISA H⁻ ionilähteen ensimmäisen kertaluvun esimerkkispektri. Kuvan spektristä ei voi erottaa vibronisia vibronisten tilojen aiheuttamaa hienorakennetta.



Kuva 25. Esimerkki ionilähteestä mitatusta VUV-spektristä. Spektriin on merkitty Lyman- α -emissioviivan ensimmäinen ja toinen kertaluku violetilla ja turkoosilla, Lyman- ja Werner-vyöt vihreällä ja sinisellä, sekä molekyylijatkumo punaisella. Väistä on merkitty intensiivisimmät alueet.

4.3.1 Lyman- α

Lyman- α on voimakas vetyplasman spektrin emissioviiva [10, 11, 36]. Se syntyy kun atomaarisen vetyatomin elektroni purkautuu orbitaalilta $n = 2$ orbitaalille $n = 1$, eli atomin perustilalle. Koska kyseessä on atomin kahden elektronisen tilan välinen siirtymä, emittoituvilla fotoneilla on yksiselitteinen aallonpituus 121.567 nm (10.199 eV). Intensiivistä Lyman- α -emissioviivaa käytetään hyvin usein yhtenä pisteenä spektrometrin kalibroinnissa, kun tehdään VUV-spektroskopiaa.

4.3.2 Lyman-vyö

Lyman-vyön (eng. Lyman band) fotonit emittoituvat kun vetymolekyyli purkautuu elektroniselta viritystilalta B perustilalle X [36]. Vyö koostuu useista lähekkäisistä emissioviivoista sillä elektronisten B ja X -tilojen välillä on useita sallittuja rotaatio-vibraatio-siirtymiä. Lyman-vyön siirtymien tuottamat fotonit ovat tyypillisesti aallonpituusalueella 140–170 nm (8.86–7.29 eV). Kokonaisuudessaan Lyman-vyö kattaa alueen 90–185 nm (13.78–6.70 eV) [37]. Lyman-vyö sisältää useita diskreettejä aallonpituuksia, jotka usein havaitaan jatkumona johtuen spektroskopialaitteiston rajallisesta resoluutiosta.

Lyman-vyön erienergiset fotonit saavat valtaosan energiastaan elektronisten tilojen erosta. Molekyyli voi valintasääntöjen rajoissa siirtyä miltä tahansa vibraatio-tilalta toiselle elektronisen purkautumisen yhteydessä, jolloin fotoneiden energiat poikkeavat toisistaan. H_2 -molekyylin X -tilalla on 14 ja B -tilalla yli 20 vibronista tilaa [12].

4.3.3 Werner-vyö

Werner-vyön (eng. Werner band) fotonit emittoituvat kun vetymolekyyli purkautuu elektroniselta viritystilalta C perustilalle X [36]. Vyö koostuu useista lähekkäisistä emissioviivoista sillä näiden välillä on lukuisia sallittuja rotaatio-vibraatio-siirtymiä. Werner-vyön siirtymien tuottamat fotonit ovat tyypillisesti aallonpituusalueella 110–130 nm (11.27–9.54 eV) [37]. H_2 -molekyylin elektronisella tilalla C on 13 vibronista tilaa [12].

Tässä työssä Werner-vyötä ei käsitellä lainkaan, sillä spektrin analyysiä vaikeuttaisi huomattavasti päällekkäisyys Lyman- α -emission kanssa. Muutoin työvaiheet olisivat varsin samankaltaiset kuin Lyman-vyölle.

4.3.4 Molekyylijatkumo

Molekyylijatkumo syntyy kun vetymolekyylin viritystila $2s^3\Sigma_g^+(a)$ purkautuu tilalle $2p^3\Sigma_u^+(b)$ [38]. Tila a on triplettitila, joten sen purkautuminen perustilalle $1s^1\Sigma_g^+(X)$, joka on singlettitila, on optisesti kielletty. Tällöin siirtymään liittyy kokonaisspinin muutos, joka rikkoisi optista valintasääntöä $\Delta S = 0$. Tilan b potentiaalikäyrä ei muodosta potentiaaliukuoppaa, vaan potentiaali pienenee monotonisesti ydinten välisen etäisyyden kasvaessa. Tämä tarkoittaa että molekyyli hajoaa kahdeksi vetyatomiksi

päädyttyään repulsiiviselle tilalle b . Koska b -tila on triplettitilojen energeettisesti alin tila, jolle triplettisiirtymät ylemmiltä tiloilta johtavat, kaikki triplettitiloille päätyneet molekyylit hajoavat.

Molekyylitulkumoon liittyvä fotoniemissio on kolmen kappaleen prosessi, johon osallistuu kaksi vetyatomia ja purkautumisessa emittoituva fotoni. Kolmen kappaleen järjestelmässä energia ja liikemäärä säilyvät, mutta kappaleiden kineettinen energia ei ole yksiselitteinen. Tästä johtuen purkautumiset aiheuttavat spektrijatkumon, jota kutsutaan tässä yhteydessä ns. molekyylitulkumoksi. Molekyylitulkumo on nähtävissä alueella 120–600 nm (10.33–2.07 eV). H^- -ionilähteissä molekyylitulkumo on voimakkaimmillaan aallonpituusalueessa 120–250 nm (10.33–4.96 eV).

4.4 Plasman ja ionilähteen parametrit

Ionilähteen säädettävät parametrit vaikuttavat voimakkaasti tuotetun ionisuihkun intensiteettiin, plasman tuottaman valon absoluuttiseen intensiteettiin ja sen spektrin muotoon. Tässä työssä tarkasteltavia parametreja ovat ionilähteen paine ja plasmaan syötetty teho.

Neutraalin kaasun paine mitataan suihkulinjasta, eli ionilähteen ulkopuolelta. Ionilähteen kammion paineen absoluuttisella arvolla ei ole merkitystä tämän työn kannalta. Mitattu paine on suuntaa antavasti verrannollinen kammion paineeseen. Ionilähteen sisällä neutraalin kaasun paine on tyypillisesti välillä 2×10^{-3} – 8×10^{-3} mbar [19].

Plasmaan syötetyllä teholla, tai lämmitysteholla tarkoitetaan purkausjännitteen ja purkausvirran tuloa. Purkausjännite on hehkulangan ja kammion seinien välinen jännite, kun taas purkausvirta on niiden ja plasman kautta kulkeva sähkövirta. Tässä työssä purkausjännite ja siten elektronien energia- ja nopeusjakauma pidetään vakiona. Lämmitystehoa säädetään muuttamalla purkausvirtaa välillä 4–12 A.

Plasman muita parametreja ovat esimerkiksi kiihdytysjännite, plasmaelektrodin biasjännite ja ekstraktiojännitteet. Kiihdytysjännitteen merkitys on selitetty kappaleessa 3.1. Kiihdytysjännite on tyypillisesti noin 6–10 kV, riippuen suihkun käyttötarkoituksesta.

Plasmaelektrodin biasjännite on kammion ekstraktiopäädyn ja muiden seinämien välinen jännite. Purkausjännite määritellään sivuseinämiin, ei ekstraktiopäättyyn nähden. Biasjännite vaikuttaa varautuneiden hiukkasten liikkeeseen kammion sisällä ja sitä kautta erityisesti muodostuvan hiukkassuihkun elektroni-ioni-suhteeseen.

Biasjännitteen arvot ovat tyypillisesti välillä 0–5 V.

Ekstraktiojännite on korkeaajännite kammion ja ekstraktioelektrodin välillä. Se on ionilähteen kiihdytysjännitteen suhteen ns. kelluva. Ekstraktioelektrodin jännite muodostaa voimakkaan sähkökentän joka vetää ionit ulos kammion. LIISA ionilähteessä ekstraktioelektrodeja (ja jännitteitä) on itseasiassa kolme. Niistä ensimmäinen vaikuttaa varsinaiseen ekstraktioon, kun taas kaksi muuta vaikuttavat enemmän suihkun fokuoimiseen. Jännitteen lisäksi myös elektrodien geometria vaikuttaa merkittävästi ionisuihkun fokuoimiseen ja ekstraktioon. Ensimmäisen ekstraktioelektrodin jännite on tyypillisesti noin 2–5 kV, kun taas kahden muun arvot ovat luokkaa 1 kV.

Ionilähteessä ja suihkulinjassa on myös muita ionisuihkun fokuoimiseen liittyviä komponentteja. Näitä ovat esimerkiksi fokuoimiseen vaikuttavat Einzel-linssi ja xy-magneetit. Ne eivät vaikuta itse plasmaan, mutta vaikuttavat ekstraktioituun suihkuun ja siten mitattuun ionisuihkun intensiteettiin.

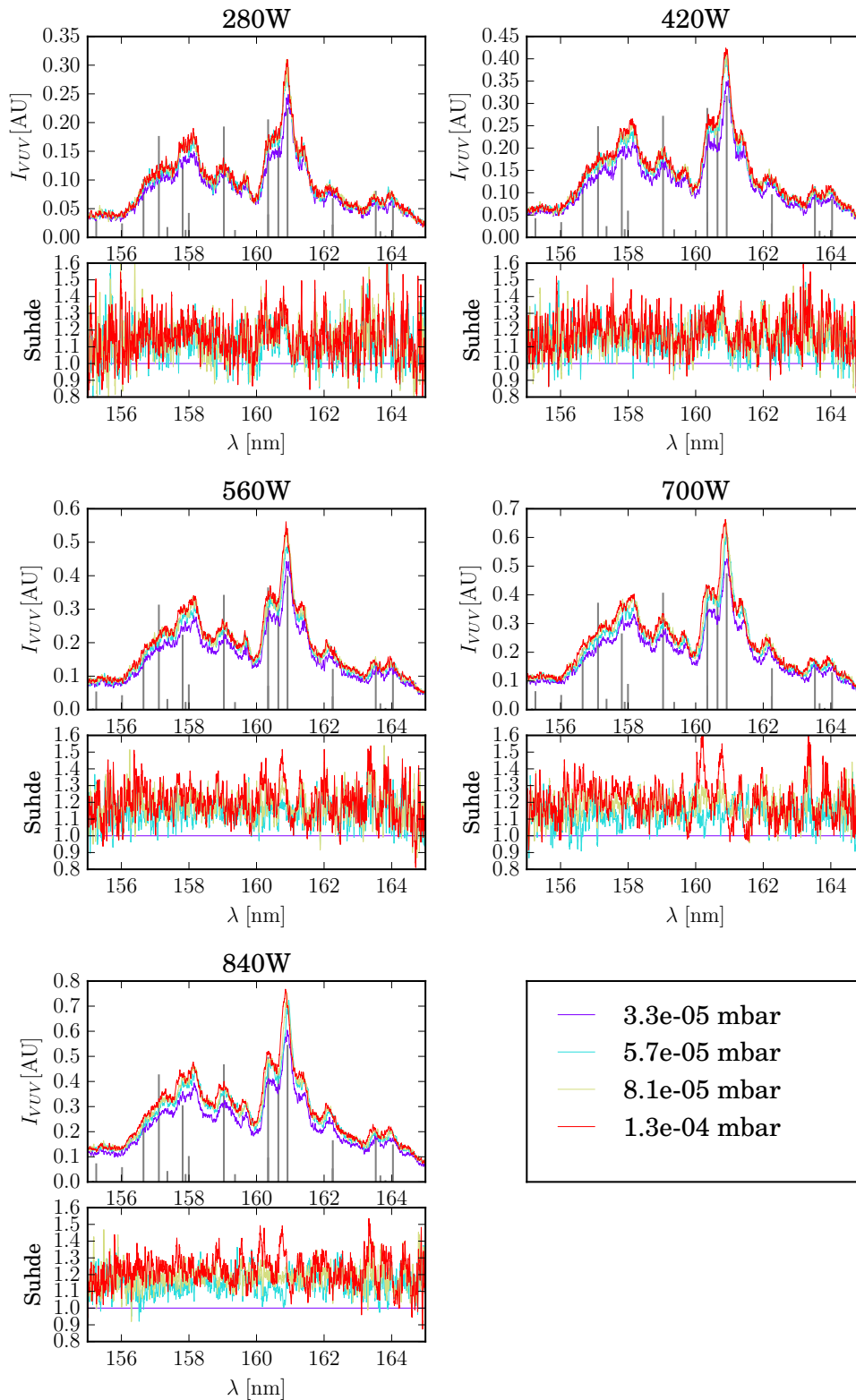
LIISA ionilähteen ekstraktiota on kuvattu tarkemmin lähteessä [26]. Kuvaukseen sisältyvät komponenttien parametrien, esimerkiksi elektrodien jännitteiden, tyypilliset arvot.

4.5 Mitatut spektrit

Kuvissa 26 ja 27 on esitetty LIISA ionilähteen UV-valon 5. kertaluvun diffraktiota vastaavia spektrejä aallonpituusalueessa 155–165 nm eri neutraalin kaasun paineilla ja purkaustehoilla. Kuvissa on esitetty myös spektrien intensiteettien suhde. Suhteen avulla voidaan tunnistaa spektreistä ionilähteen parametrien muutokseen suhteellisesti eniten tai vähiten reagoivat alueet ja niitä vastaavat siirtymät.

Kuvasta 26 nähdään, että paine vaikuttaa spektriin varsin tasaisesti aallonpituusalueella 155–165 nm. Paineetta kasvatettaessa myös VUV-valon intensiteetti kasvaa, koska viritystapahtumia on enemmän. Kuvan suhdeosiossa nähtävät pienet piikit aiheutuvat lähinnä pienistä virheistä spektrin aallonpituus-kalibroinnissa, jolloin jyrkkien piikkien nousut eivät osu aivan samoihin kohtiin. Voidaan siis todeta, että ionilähteen neutraalin kaasun paine vaikuttaa spektrin suhteelliseen muotoon varsin vähän.

Kuvasta 27 taas voidaan nähdä että plasmaan syötetyn tehon funktiona tietyllä painealueella spektriin muodostuu toisistaan suhteellisesti poikkeavia alueita. Tämä voidaan tulkita siten että teho vaikuttaa jollain tavalla vetymolekyylien ti-



Kuva 26. Mitatut ultraviolettispektrit luokiteltuna käytetyn tehon mukaan. Kuvassa myös spektrien väliset suhteet. Kuvattu suhde on yksittäisen spektrin ja osakuvan intensiteetiltään heikoimman spektrin suhde.

lapopulaatioiden suhteeseen sekä elektronisten, että vibronisten viritysten suhteen.

4.6 Ionilähteen parametrien vaikutus H^- -ionisuihkun intensiteettiin

Kuvassa 28 on esitetty H^- ionisuihkun intensiteetti ionilähteen säädettävien parametrien, eli paineen ja tehon funktiona. Kuvassa esitetylle paineelle $p = 8.0 \times 10^{-5}$ mbar ei mitattu suihkun intensiteettejä, eikä taas pienimmässä paineessa mitatuille suihkun intensiteetille mitattu vastaavia spektrejä. Tästä syystä paineessa $p = 8.0 \times 10^{-5}$ mbar mitattuihin spektreihin on liitetty lineaarisesti interpoloitu suihkun intensiteetti. Nyt voidaan suuntaa antavasti tutkia korrelaatiota myös tällä paineella.

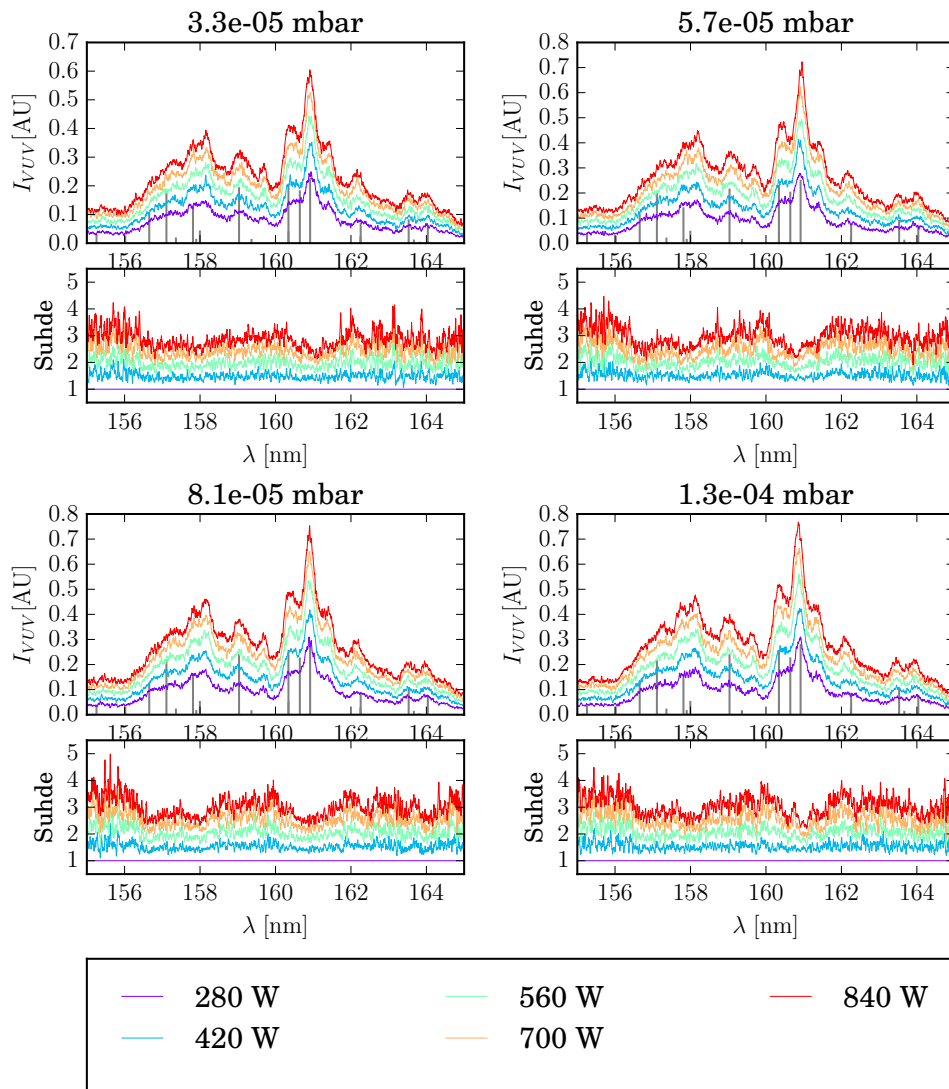
4.7 VUV-spektrin mittaamiseen liittyviä virhelähteitä

VUV-spektrejä mitattaessa on huomioitava useita mahdollisia virhelähteitä joita on pääpiirteissään käsitelty seuraavissa kappaleissa.

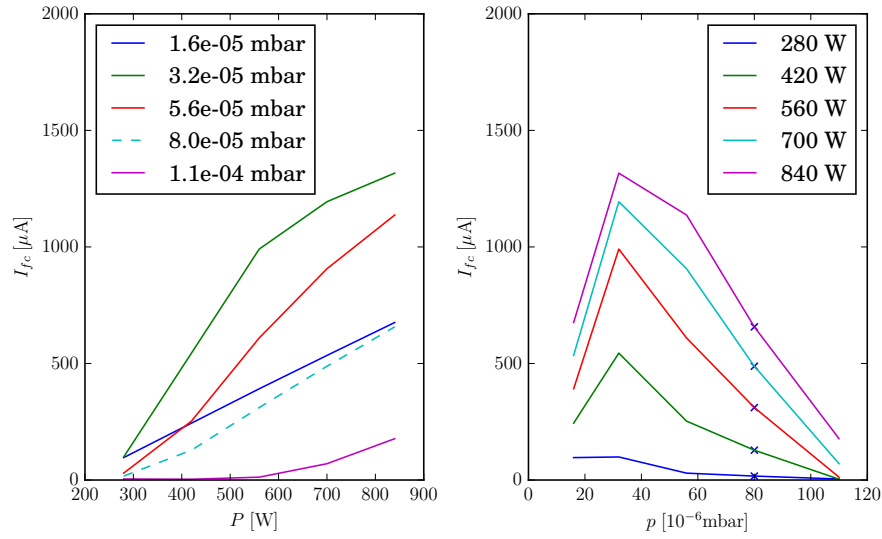
4.7.1 MgF_2 -ikkunan tummuminen

Vaikka ionilähteessä ei käytetä kiihdytysjännitettä mitattaessa plasman emittoimaa valoa, muodostuu ionilähteeseen silti korkeaenergisää tai kemiallisesti aktiivisia hiukkasia. Näitä hiukkasia ovat esimerkiksi elektronit, vetymolekyylit ja atomit, sekä vetyionit (H^- , H^+ , H_2^+ , H_3^+). Ionilähteen plasmassa on myös aina pieniä määriä epäpuhtauksia, esimerkiksi seinämistä irronnutta metallia ja ilmakehässä esiintyviä kaasuja.

Osa näistä hiukkasista karkaa ionilähteestä ja osuu MgF_2 -ikkunaan, jonka tehtävä on muun muassa suojata spektroskopia-laitteistoa ionilähteen plasmalta. Pieni osa näistä hiukkasista tarttuu lasiin joko fyysisesti tai kemiallisesti, aiheuttaen muutoksia ikkunan absorbanssiin. Muutosta on hyvin vaikea arvioida. Kuvassa 29 on esitetty kaksi spektriä, jotka on mitattu samoilla ionilähteen parametreilla, noin kahden tunnin välein. Spektrin intensiteetti on heikentynyt hieman. Ikkunan tummumisen vaikutus mittaustuloksiin pyrittiin huomioimaan keräämällä mittausten yhteydessä säännöllisin väliajoin kalibraatiospektrejä tietyillä ionilähteen parametreilla ja puhdistamalla ikkuna mekaanisesti mahdollisuuksien mukaan.



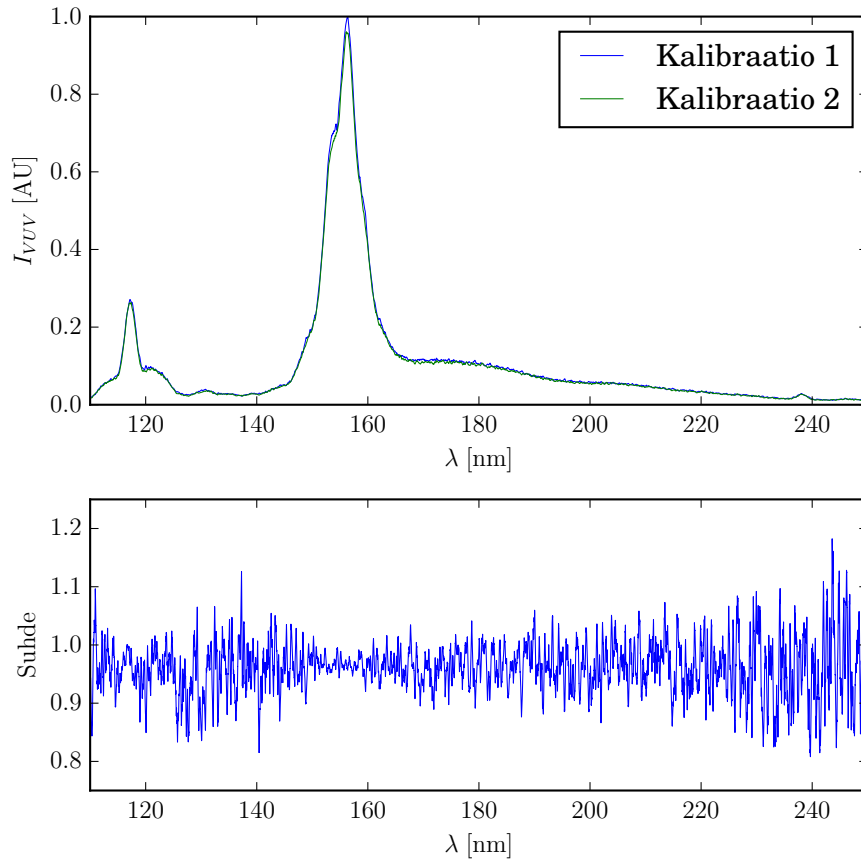
Kuva 27. Mitatut ultraviolettipektrit luokiteltuna käytetyn paineen mukaan. Kuvassa myös spektrien väliset suhteet. Kuvattu suhde on yksittäisen spektrin ja osakuvan intensiteetiltään heikoimman spektrin suhde.



Kuva 28. Vasemmalla Faraday-kupista mitatun H^- -ionisuihkun suihkun intensiteetti I_{fc} purkaustehon P funktiona, missä katkoviivalla merkitty käyrä on interpoloitu. Oikealla intensiteetti paineen p funktiona, missä rastilla merkitty interpoloidut pisteet.

Kuvassa 29 on myös esitetty kalibraatiospektrien suhde, joka voidaan myös tulkita tummumisesta aiheutuneeksi absorptiokertoimeksi. Suhteeseen vaikuttaa selvästi myös esimerkiksi mittauksessa esiintynyt kohina. Suhde on suurimmillaan aallonpituusalueella jossa VUV-valon intensiteetti on pieni suhteessa kohinaan. Kuvan esimerkissä mittausten väli on noin kaksi tuntia ja spektrien suhteen keskiarvo on noin 0.96. Tummumista ei voida kuitenkaan arvioida pelkästään ajan funktiona, sillä siihen vaikuttanee myös esimerkiksi kaasun paine ja plasman purkausteho.

On myös mahdollista että ionilähteen plasma ja siten spektri muuttuu ajan kuluessa. Mittausten yhteydessä kuitenkin havaittiin, että kalibraatiospektrin intensiteetti laski aina ajan kuluessa, mikä antaa syyn olettaa, että ikkunan tummuminen on merkittävämpi virhelähde kuin ionilähteen plasman muutokset.



Kuva 29. Kaksi samoilla parametreilla noin kahden tunnin välein mitattua ensimmäisen kertaluvun spektriä. Spektrejä ei ole kalibroitu absoluuttisesti. Alemmassa kuvassa spektrien suhde.

4.7.2 Vetyplasman itseisabsorbanssi

Mittausjärjestelmän komponenteissa tapahtuvan valon absorptioon lisäksi mittaustulosten tulkintaa vaikeuttaa plasman itseisabsorbanssi. On intuitiivista olettaa että kaikki mitattavaan valoemissioon johtavat elektronitörmäysreaktiot tapahtuisivat ionilähteen ja monokromaattorin optisella akselilla. Tämä ei todennäköisesti pidä paikkaansa, koska ionilähteessä on paljon hiukkasia, jotka ovat samankaltaisilla viritystiloilla kuin valon emittoineen hiukkasen lopputila. Nämä hiukkaset absorboivat ja uudelleen emittoivat tuotettuja fotoneita tehokkaasti, jolloin osa havaitusta valosta on saattanut alunperin syntyä elektronitörmäyksessä ja sitä vastaavassa purkautumisessa jossain muualla kuin optisella akselilla.

Ilmiö on erittäin voimakas atomaaristen viritysten ja niiden purkausten kannalta,

sillä atomeilla on suhteellisen vähän viritystiloja. Esimerkiksi vetyatomin elektroninen perustila on yksiselitteinen, kun taas elektronisella perustilalla oleva vetymolekyyli voi olla vibronisesti tai rotationaalisesti virittynyt. Tästä seuraa että plasmassa on suhteessa enemmän vastaavan energiatilan atomeja, kuin molekyylin emissiota vastaavan energiatilan molekyyliä. Täten vetyplasma on läpinäkyvämpi Lyman-vyön fotoneille, kuin Lyman- α -fotoneille. Edelleen voidaan olettaa että vetyplasma on läpinäkyvämpi molekylaarisen vedyn korkeille viritystiloille päätyvien elektronisten viritystilojen purkautumisten kuin matalille tiloille tapahtuvien purkautumisten fotoneille. Ilmiön tarkka mallintaminen on hyvin vaikeaa.

Vaikka ilmiö ei ole kovin voimakas, sen seurauksena havaitaan fotoneita, jotka ovat syntyneet fotonien virittämien elektronisten viritysten purkautuessa. Alkuperäinen elektronitörmäys on voinut tapahtua hyvinkin kaukana optisesta akselista.

4.7.3 Absoluuttinen kalibrointi

Mitattuja spektrejä ei ole kalibroitu absoluuttisesti, koska järjestelmässä on tuntemattomia valon havaitsemiseen liittyviä tekijöitä. Näistä merkittävin on monokromaattorissa tapahtuva absorptio. Tällöin kahden eri aallonpituuden intensiteetin väliseen arviointiin sisältyy hyvin paljon epävarmuutta.

Tunnettuja tekijöitä ovat esimerkiksi MgF_2 -ikkunan absorbanssi (kuva 15) ja valomonistinputken vaste (kuva 19). MgF_2 -ikkunan tummumista olisi mahdollista mallintaa, mutta sitä ei ole tehty tässä työssä.

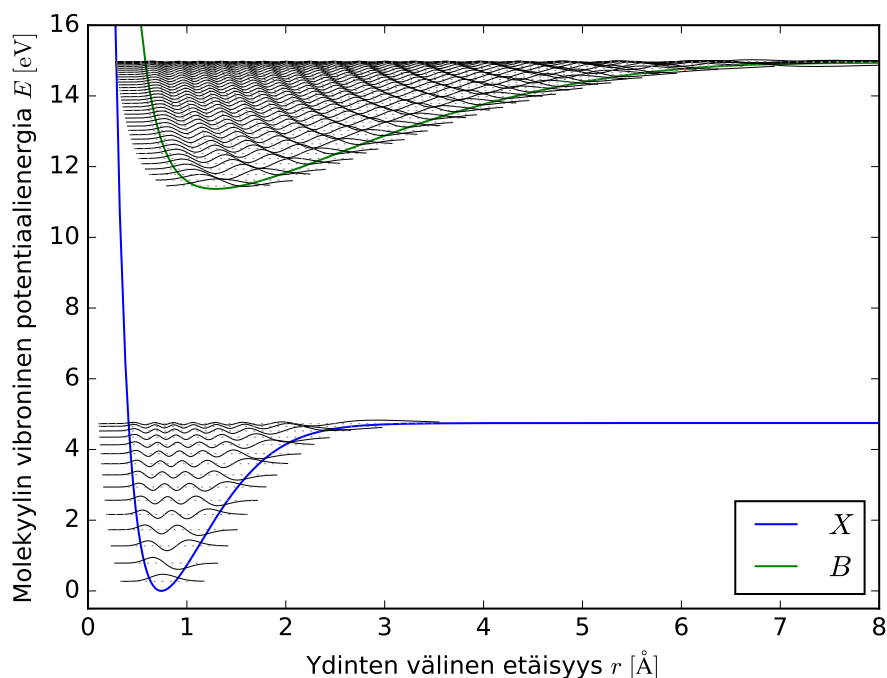
Järjestelmällä mitatut spektrit ovat kuitenkin hyvin toistettavia. Toisin sanoen eri spektrien saman aallonpituuden alueet ovat vertailukelpoisia, kun huomioidaan ajan suhteen muuttuvat tekijät, merkittävimpana MgF_2 -ikkunan tummuminen. Yksinkertaisin tapa huomioda tummuminen, on puhdistaa ikkuna riittävän usein, tai tehdä vertailtavat mittauksen nopeissa sarjoissa. Tällöin voidaan luotettavasti arvioida tiettyjen aallonpituusalueiden suhteellisia muutoksia ionilähteen säätöparametrien funktiona.

5 Havaintojen ja tulosten tulkinta

Tämän kappaleen alussa käsitellään numeerisesti määriteltyjä vibrationaalisia aaltofunktioita vetymolekyylin elektroniselle perustilalle X ja viritystilalle B . Tästä edetään arviomaan siirtymiä tilojen välillä käyttäen sekä ns. relaksoitunutta, että välittömän purkautumisen mallia.

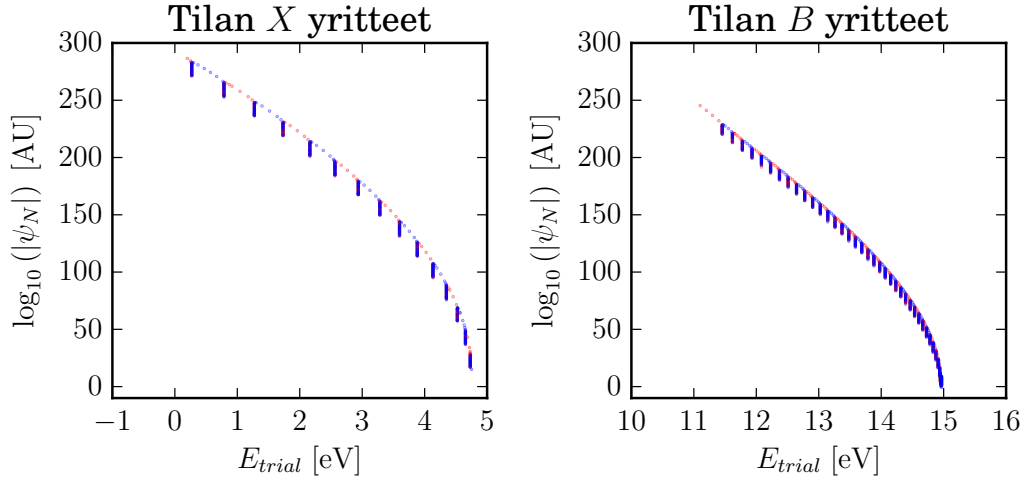
5.1 Numeerisesti ratkaistut vibroniset aaltofunktiot

Potentiaalikäyrät molekylaarisen vedyn elektronisille tiloille X ja B saadaan lähteistä [39] ja [40]. Käyrät ovat nähtävissä kuvassa 30 ja niitä voidaan käyttää radiaalisen Schrödingerin yhtälön potentiaalina $U(r)$ ratkaistaessa niiden vibronisten tilojen aaltofunktiot ψ_v ja vastaavat energian ominaisarvot E_v .



Kuva 30. Vetymolekyylin perustilan $X^1\Sigma_g^+$ ja elektronisen viritystilan $B^1\Sigma_u^+$ potentiaalikäyrät ja vibronisten viritystilojen aaltofunktiot.

Numerovien menetelmällä ei voida ratkaista suoraan mitään tiettyä tilaa, vaan kaikki ominaisfunktioit, joiden ominaisarvoa kokeillaan. Käymällä läpi kattava määrä ominaisarvon E_v yritteitä, voidaan löytää kaikki olemassa olevat ratkaisut ψ_v . Kokeiltaessa riittävän lähellä toisiaan olevia arvoja E_{trial} ja suoritettaessa puolitusluku aina ratkaisufunktion merkin vaihtuessa, voidaan löytää kuvan 31 mukaiset ratkaisut.



Kuva 31. Numerovien menetelmän ratkaisuyritykset. Vasemmalla elektronisen tilan X ja oikealla elektronisen tilan B tulokset. Punaiset ratkaisut ovat positiivisia, kun taas siniset ovat negatiivisten ratkaisujen itseisarvoja. Kohdat joissa yrittteen arvo muuttuu etumerkkiään, ovat ominaisarvoja.

Ratkaistut aaltofunktiot ovat nähtävissä kuvassa 30. Taulukoissa 2 ja 3 on esitetty ratkaistujen aaltofunktioiden ominaisarvot E_v ja vastaavat kirjallisuusarvot [12]. Ero kirjallisuusarvoihin on tilalla X noin 1–4 meV ja tilalla B noin 3–6 meV. Tilan B energiat ovat noin kolme kertaa suurempia, mikä vaikuttanee myös eron suuruuteen.

5.2 Vetymolekyylien elektronisen perustilan X vibronisten tilojen populaatiot

Oletetaan kappaleessa 4.1 käsitelty tasainen elektronien energiajakauma ja sitä vastaava lineaarisesti kasvava nopeusjakauma. Kaavan (46) avulla voidaan arvioida elektroniselle viritystilalle B tapahtuvien viritysten suhteellinen tuottonopeus kultaakin perustilan vibroniselta tilalta. Vibronisten lähtötilojen reaktiotekijät $\langle\sigma_v v\rangle$ ovat

Taulukko 2. Energian ominaisarvot E_v elektroniselle tilalle X . Mukana numeerisesti määritetyt, kirjallisuusarvot [12], sekä niiden erotukset. Taulukossa kaikki vibroniset tilat.

v	$E_v(num)$ [eV]	$E_v(lit)$ [eV]	$E_v(num) - E_v(lit)$ [eV]
0	0.2703	0.2750	-0.0047
1	0.7864	0.7910	-0.0046
2	1.2733	1.2781	-0.0048
3	1.7315	1.7366	-0.0051
4	2.1616	2.1669	-0.0053
5	2.5635	2.5687	-0.0052
6	2.9372	2.9421	-0.0049
7	3.2822	3.2867	-0.0045
8	3.5974	3.6015	-0.0040
9	3.8817	3.8851	-0.0034
10	4.1328	4.1355	-0.0027
11	4.3480	4.3498	-0.0018
12	4.5233	4.5240	-0.0007
13	4.6532	4.6534	-0.0003
14	4.7300	4.7299	0.0001

Taulukko 3. Energian ominaisarvot E_v elektroniselle tilalle B . Mukana numeerisesti määritetyt, kirjallisuusarvot [12], sekä niiden erotukset. Taulukossa on esitetty 20 matalinta tilaa.

v	$E_v(num)$ [eV]	$E_v(lit)$ [eV]	$E_v(num) - E_v(lit)$ [eV]
0	11.4537	11.4536	0.0001
1	11.6175	11.6175	0.0001
2	11.7767	11.7767	-0.0000
3	11.9315	11.9316	-0.0001
4	12.0820	12.0823	-0.0002
5	12.2285	12.2288	-0.0003
6	12.3709	12.3713	-0.0004
7	12.5094	12.5098	-0.0004
8	12.6440	12.6444	-0.0004
9	12.7747	12.7751	-0.0004
10	12.9016	12.9020	-0.0004
11	13.0247	13.0252	-0.0005
12	13.1442	13.1447	-0.0005
13	13.2600	13.2606	-0.0005
14	13.3724	13.3729	-0.0005
15	13.4812	13.4817	-0.0005
16	13.5866	13.5871	-0.0005
17	13.6887	13.6892	-0.0005
18	13.7874	13.7880	-0.0005
19	13.8830	13.8835	-0.0005

muotoa

$$\langle \sigma_v v \rangle = \int f_e(v) v \sigma_v(v) dv, \quad (65)$$

missä $\sigma_v(v)$ lasketaan yhtälöstä (44), ja $f_e(v)$ vastaa kappaleessa 4.1 määritettyä nopeusjakaumaa [19]. Koska elektronien suhteellinen nopeusjakauma $f_e(v)$ oletetaan samaksi kaikilla plasman tehon arvoilla, voidaan laskettuja reaktiotekijöitä ja niiden suhteita käyttää kaikkien mittausten tulkinnessa. Reaktiotekijät on esitetty kuvassa 32 vasemmalla.

Jotta voidaan laskea reaktionopeus kaavan (46) mukaan, täytyy arvioida myös plasman elektroni- ja molekyyliheyksiä n_e ja $n_{H_2(v)}$. Vibronisten tilojen tiheyttä on hankala arvioida, minkä vuoksi käytetään kirjallisuuslähdeä [41]. Käytetyt vibronisten tilojen populaatiot on esitetty kuvassa 32 keskellä. Reaktionopeuksia käytetään tiettyjen siirtymien intensiteettien suhteelliseen arviointiin yksittäisissä mittauksissa, jolloin elektroni- ja molekyyliheyksien absoluuttisella arvolla ei ole merkitystä. Elektronien tiheys muuttuu mittauksissa lämmitystehon eri arvoilla, mutta niiden nopeusjakauman ei oleteta muuttuvan. Myös molekyyliiheys muuttuu paineen eri arvoilla, mutta tässä työssä oletetaan, että perustilan vibraatiotilojen suhteellinen jakauma säilyy muuttumattomana.

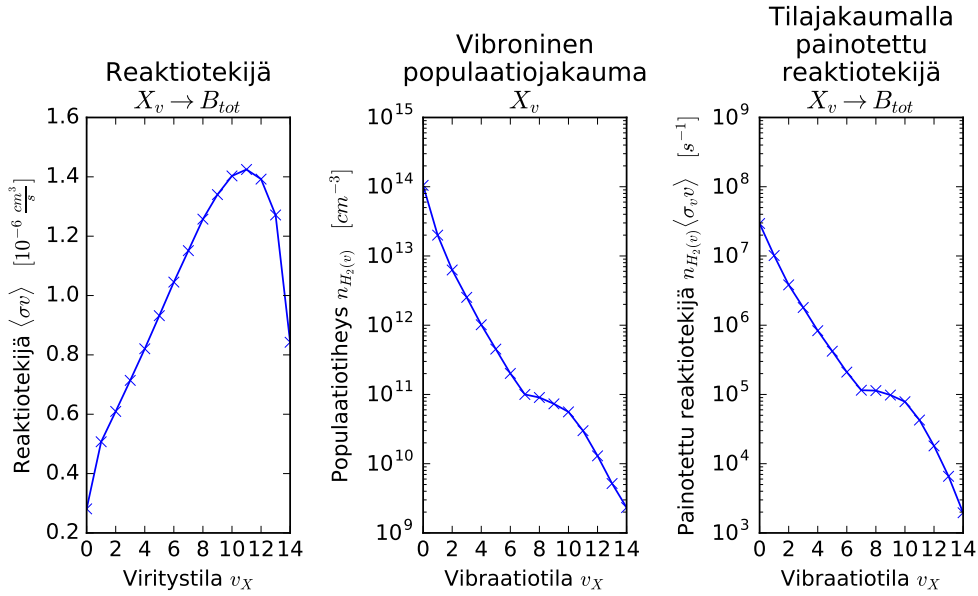
5.3 Vetymolekyylien elektronisen viritystilan B vibronisten tilojen tuotto

Elektronisen viritystilan B tuotto vetyplasmassa riippuu elektronitörmäysten aiheuttamasta viritymisen reaktionopeudesta ja elektronisen perustilan X vibronisesta jakaumasta. Viritystilan B tuotto tietyltä vibroniselta lähtötilalta arvioidaan tilan reaktionopeuden ja elektronisen perustilan X vibraatiotilan suhteellisen osuuden tuloksi. Viritystilaa B tuotetaan tällöin kuvan 33 mukaisesti

Kun tunnetaan tilan B tuotto kultakin vibroniselta lähtötilalta, voidaan arvioida tuoton jakautumista B :n vibronisille tiloille Franck-Condon-periaatteen mukaisesti. Tämä tehdään samaan tapaan kuin optisille siirtymille käyttäen kaavoja (46) ja (47). Tietyn elektronisen tilan B vibronisen tilan v' viritystodennäköisyys elektronisen perustilan X vibroniselta tilalta v on siis muotoa

$$A_{12} = A_{electric}^{X,v \rightarrow B,v'} \langle v \sigma_{exc}^{tot} \rangle. \quad (66)$$

Kaavan (66) todennäköisyyden yksikkö on $m^3 s^{-2}$. Yksikön s^{-2} selittyy sillä että



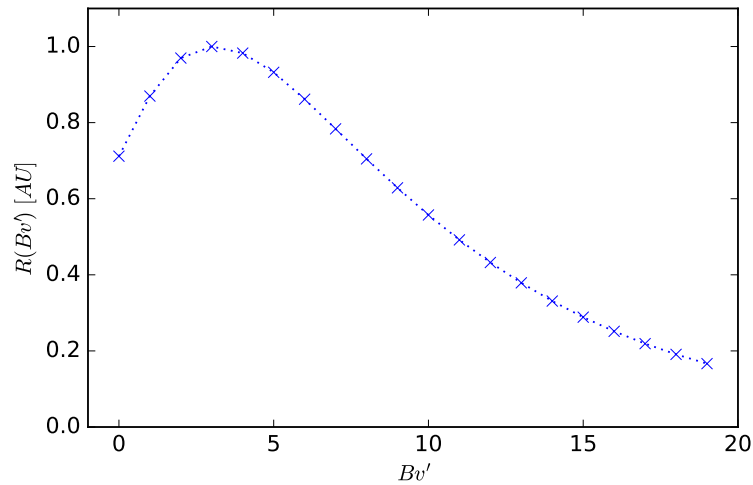
Kuva 32. Vasemmalla H_2 -molekyylin elektronieksitaation $\langle \sigma v \rangle$ -arvot tilalta X_v tilalle B , kun oletetaan tasainen elektronienergiajakauma välille 0.1–70 eV. Keskeellä H_2 -molekyylin vibraatiotilapopulaatio referenssi-ionilähteessä. Lähteessä paine $p \approx 14.9 \times 10^{-3}$ mbar ja plasmaa lämmittävä purkausteho $P = 1000$ W [41]. Oikealla kahden edellisen tulo, eli tilojen jakaumalla painotettu siirtymätodennäköisyys elektroniselle tilalle B .

kokonaistuotanto tapahtuu kahdessa prosessissa. Ajassa t viritetään elektronisesti tietty määrä molekyylejä, joista vastaavassa ajassa t tietty osa päättyy tietylle vibroniselle tilalle. Lisäksi kaikki tapahtuu tietyssä tilavuudessa V , elektroneiden ja neutraalien hiukkasten tiheyksillä n_e, n_{H_2} , jolloin yksiköiden kannalta pätee

$$[A_{12}n_en_{\text{H}_2}V] = \text{s}^{-2} . \quad (67)$$

Molemmat tekijät ovat verrannollisia tapahtumien taajuuteen ja siten niiden todennäköisyyteen, joten tässä työssä oletetaan että A_{12} on verrannollinen viritysten suhteelliseen intensiteettiin.

Kuvassa 33 on kuvattu elektronisen viritystilan B vibronisten tilojen arvioitu tuottonopeus. Kuvassa ei ole eroteltu elektronisen perustilan eri vibronisilta tiloilta virittyneitä tiloja vaan ne on summattu kuhunkin lopputilaan ja siinä on oletettu kuvan 32 mukainen elektronisen perustilan vibroninen jakauma ja tasainen elektronien energiajakauma välillä 0–70 eV. Malli ei ole tarkka, sillä eri vibronisilla tiloilla on



Kuva 33. Arvioitu elektronisen viritystilan B vibronisten tilojen v tuotto.

erilaiset elinajat, jonka seurauksena jakauma vaikuttaisi dynaamisesti myös perustilan populaatioon. Tätä ei ole kuitenkaan mallinnettu vaan on oletetaan että X -tilan jakauma ottaa B -tilan jakauman huomioon riittävällä tarkkuudella.

5.4 Elektronisen viritystilan elinajan vaikutus VUV-emissioon

Franck-Condon-periaate olettaa, että virittyneen tilan aaltofunktio kuvaa järjestelmää täydellisesti. Ytimet liikkuvat hyvin hitaasti verrattuna elektroneihin ja elektronisiin siirtymiin. Elektronisten viritysten elinajat ovat tyypillisesti hyvin lyhyitä, noin nanosekunnin luokkaa. Elinaika kuitenkin määritellään yleensä numeerisesti olettaen että aaltofunktio kuvaa tilaa täydellisesti. Tämä on eräänlainen kehäpäätelmä, sillä jos viritys purkautuisi ennen kuin ytimet ehtivät liikkua, ei Franck-Condon-periaatteen mukainen siirtymätodennäköisyys ja sen avulla laskettu virityksen elinaika pidä paikkaansa.

Oletetaan nyt kaksi erilaista mallia. *Välittömän purkautumisen malli* olettaa että ytimet ehtivät liikkua hyvin vähän tai eivät lainkaan ennen viritystilan purkautumista. *Relaksoituneen aaltofunktion malli* vuorostaan olettaa että elektronisen viritystilan vibroninen aaltofunktio ehtii oskilloida monta kertaa, jolloin aaltofunktio todella kuvaa ydinten välisen etäisyyden todennäköisyysjakaumaa.

5.4.1 Mallit

Jos oletetaan että välittömän purkautumisen mallin oletus pätee, ei voida olettaa että virittyneen tilan vibroninen aaltofunktio ψ_2 kuvaa tilaa virityksen purkautuessa. Virittyminen tapahtuu jollain tietyllä ytimien etäisyydellä (r), joka riippuu alkutilan ja lopputilan aaltofunktioiden ψ_1 ja ψ_2 päällekkäisyydestä etäisyyden r funktiona. Tällöin voidaan käyttää virittyvän siirtymän aaltofunktioiden normitettua päällekkäisyyttä $c_P p_{12}(r)$ (kaavan (47) mukaan) kuvaamaan virittyneen tilan aaltofunktiota välittömästi virityksen jälkeen ja edelleen elektronisen purkautumisen tapahtuessa. Elektronisen perustilan X vibroniselta tilalta v , elektronisen viritystilan B vibronisen tilan v' kautta elektronisen perustilan X vibroniselle tilalle v'' johtavan polun kokonaistodennäköisyys A_{123I} on kaavojen (35) ja (47) mukaan muotoa

$$A_{123I} = A_{12} \frac{16}{3} \frac{\pi^3}{\epsilon_0 h} \frac{1}{\lambda^3} \left| \int p_{12}(r) D_{el}(r) \psi_3(r) dr \right|^2 = A_{12} A_{23I}, \quad (68)$$

missä A_{12} on kaavan (66) mukainen elektronisen virityksen vibronisen jakauman siirtymätodennäköisyys ja p_{12} sitä vastaava päällekkäisyysfunktio. ψ_3 on purkautumisen lopputilan vibroninen aaltofunktio.

Relaksoituneen aaltofunktion malli taas olettaa että virittyminen ja purkautuminen ovat kaksi toisistaan riippumatonta tapahtumaa joiden välillä molekyyli ehtii oskilloida vibronisesti useita kertoja. Relaksoituneen aaltofunktion mallin mukainen purkautumisen siirtymätodennäköisyys A_{123R} voidaan esittää muodossa

$$A_{123R} = A_{12} \frac{16}{3} \frac{\pi^3}{\epsilon_0 h} \frac{1}{\lambda^3} \left| \int \psi_2(r) D_{el}(r) \psi_3(r) dr \right|^2 = A_{12} A_{23R}, \quad (69)$$

joka vastaa välittömän purkautumisen mallia, mutta tässä oletetaan että ψ_2 todella kuvaa virittyntä molekyyliä purkautumisen hetkellä.

Kuvassa 34 esitetään vibronisten aaltofunktioiden kannalta molekyylin virittyminen ja vastaavasti purkautuminen kummankin mallin kautta. Olennaisena kuvasta voidaan nähdä ero mallien lopullisessa päällekkäisyysfunktiossa, jonka itseisarvon toisen potenssin pinta-alasta suhteellinen todennäköisyys tapahtumapolulle lasketaan.

5.4.2 Mallien erojen vaikutukset

Tilan $B^1\Sigma_u^+$ vibronisten tilojen elinajat vaihtelevat välillä 0.57–3.91 ns [12]. Elinaika on laskettu olettaen että virittyneen tilan relaksoituneet aaltofunktiot kuvaavat järjestelmää heti virittymisen jälkeen.

Kuvassa 35 on nähtävissä vetymolekyylin X - ja B -tilojen potentiaalikäyrät ja tiettyjä vibraatiotilojen aaltofunktioita. Tehdään oletus etteivät ytimet juuri ehdi liikkua ennen purkautumista. Kun tarkastellaan viritystä esimerkiksi tilalta $X(v = 3)$ tilalle $B(v = 6)$, huomataan että virittyneen tilan aaltofunktio kattaa suuremman ydinte välisen etäisyyden eli on leveämpi. Kuvasta voidaan nähdä että tilojen $B(v = 6)$ ja $X(v = 13)$ päällekkäisyys on suuri, pääasiassa alueen $2.0 \text{ \AA} \leq r \leq 3.0 \text{ \AA}$ vuoksi. Jos oletetaan, etteivät ytimet ehdi juuri ehdi liikkua ennen purkautumista, on lopputilan kannalta merkitsevää, että alkuperäinen viritys tilalle $B(v = 6)$ on tapahtunut tilalta $X(v = 3)$. Tämä johtuu siitä etteivät ytimet purkautumisen tapahtuessa voisi olla etäisyydeellä $2.0 \text{ \AA} \leq r \leq 3.0 \text{ \AA}$, vaan esimerkiksi $r \approx 1.1 \text{ \AA}$. Tällöin aaltofunktioiden muiden osien päällekkäisyydet muodostuisivat merkittäviksi ja purkautumistodennäköisyys esimerkiksi tilalle $X(v = 10)$ olisi suurempi kuin purkautumistodennäköisyys tilalle $X(v = 13)$.

Malleja voidaan vertailla tutkimalla, vaikuttaako lähtötila viritystilän purkautumisjakaumaan. Käytännössä tämä tapahtuu vertaamalla kokeellisesti mitattua spektriä eri malleilla laskettuihin spektreihin (ks. luku 5.5). Mikäli purkautumisen vibraatiojakauma on riippumaton lähtötilasta, se puoltaa relaksoitunutta mallia. Jos taas lähtötilalla on merkittävä vaikutus, se puoltaa välittömän purkautumisen mallia.

Kuvassa 36 on esitetty numeerisesti lasketut elektronisen perustilan vibronisten tilojen tuotot vibronista lähtötilaa kohden sekä relaksoituneen aaltofunktion, että välittömän purkautumisen mallilla. Kuvassa kukin pystysarake kuvaa vibronista lähtötilaa perustilalla X ja sen alkiot kuvaavat kummallakin mallilla oletettuja vibronisia jakaumia elektronisella perustilalla X elektronisen virityksen jälkeen. Kuvassa ei huomioida lähtötilan vibraatiotilojen suhteellista jakaumaa, eikä itse elektronisen virityksen todennäköisyyttä kultaakin lähtötilalta. Tässä on käsitelty ainoastaan jo tapahtuneeksi oletetun virityksen vibraatiojakaumaa. Kuvasta nähdään että relaksoitunut malli on hyvin symmetrinen, kun taas välittömän purkautumisen malli vaikuttaa suhteellisesti suosivan purkautumista hieman matalammille vibronisille tiloille.

5.4.3 Mallien soveltaminen ionilähdeplasmaan

Relaksoituneessa mallissa oletetaan että virityksen elektronisen alkutilan X vibraatiotilalla v ei ole merkitystä. Relaksoituneessa mallissa eri vibronisilta alkutiloilta virittyvät tapahtumat summataan vibronisen lopputilan mukaan. Välittömän purkautumisen mallissa kaikkia vibronisien alkutilojen ja lopputilojen kombinaatioita käsitellään erikseen. Kummasakin mallissa oletetaan että elektronisen tilan B vibraatiopopulaatio vastaa kuvassa 33 esitettyä elektronisen viritystilän B vibraatiotilojen suhteellista tuottonopeutta.

Välittömän purkautumisen mallin mukaan yksittäisen siirtymäpolun $X_v \rightarrow B_{v'} \rightarrow X_{v''}$ intensiteetti on

$$I_I = A_{123I} n_{H_2, v} n_e \quad (70)$$

kaavojen (66) ja (68) mukaan. $n_{H_2, v}$ on elektronisen perustilan tietyn vibronisen tilan suhteellinen hiukkastiheys ja n_e virittävien elektronien tiheys. Vastaavasti relaksoituneen aaltofunktion mallin mukaan intensiteetti on

$$I_R = A_{123R} n_{H_2, v} n_e, \quad (71)$$

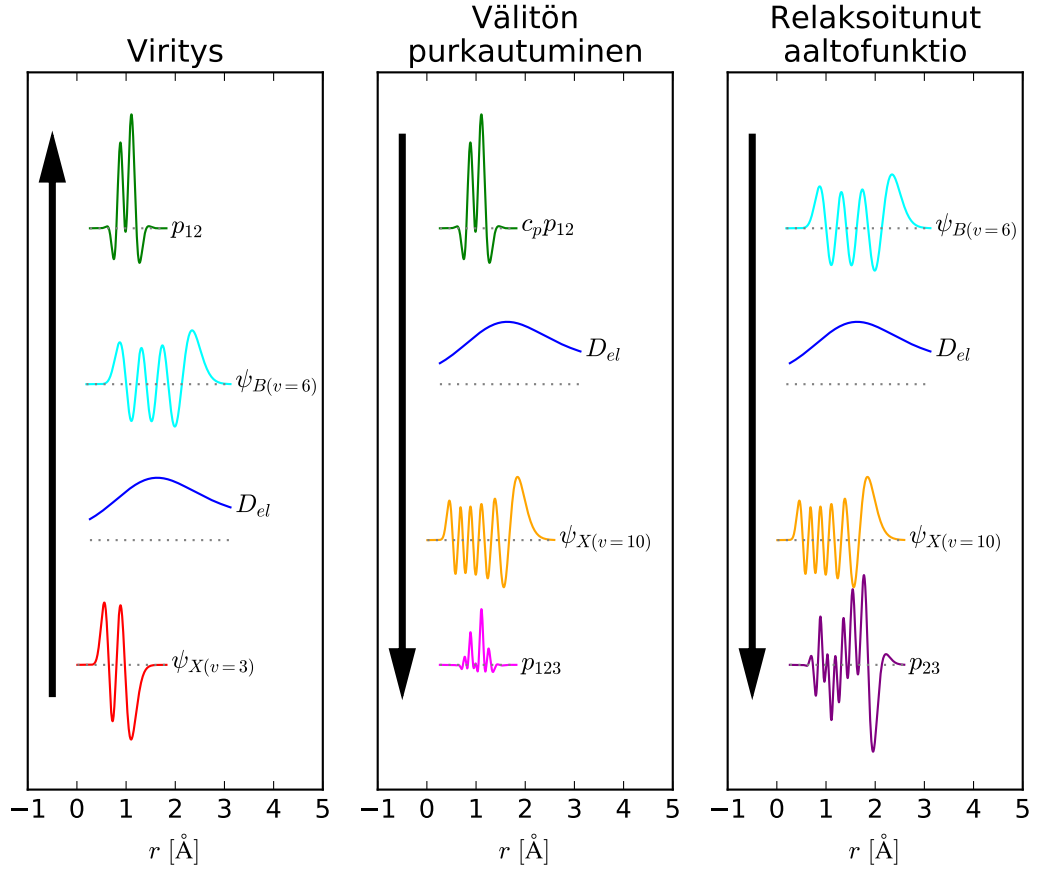
mutta kaavaa (69) käyttäen. Kuvassa 32 oikealla on laskettu $A_{12} n_{H_2, v}$ elektronisen perustilan X vibraatiotilan v funktiona. Elektronisen tilan B vibraatiotilan v' eri arvot on kuvassa summattu.

Suureiden I_I ja I_R yksikkö on $m^{-3} s^{-3}$. Käsitellään tätä kuten kappaleessa 5.3, mutta tässä tapauksessa mukana on yksi prosessi enemmän ja ilmiö tapahtuu määrittelemättömässä tilavuudessa. Huomaa että kun verrataan suhteellisia tuottoja, niin pätee

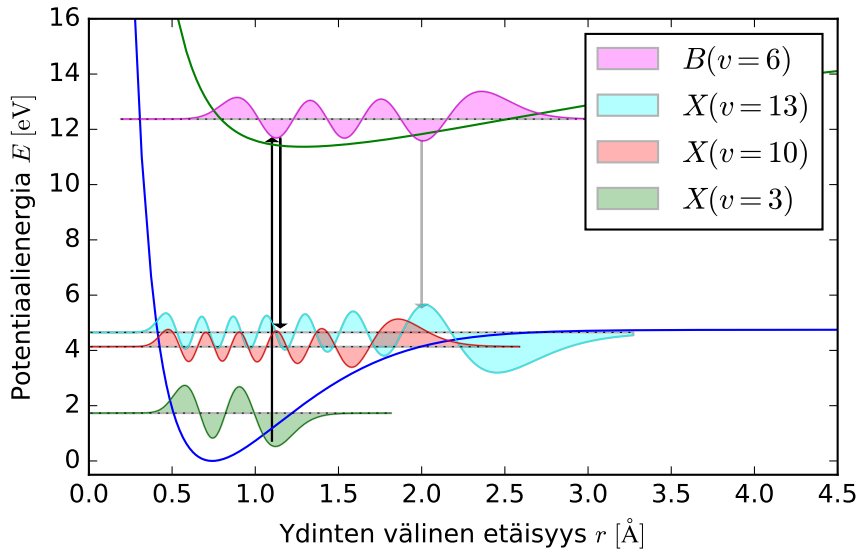
$$\frac{A_i t^3}{A_j t^3} = \frac{A_i}{A_j}. \quad (72)$$

5.5 Painotetut purkautumiset eri malleista

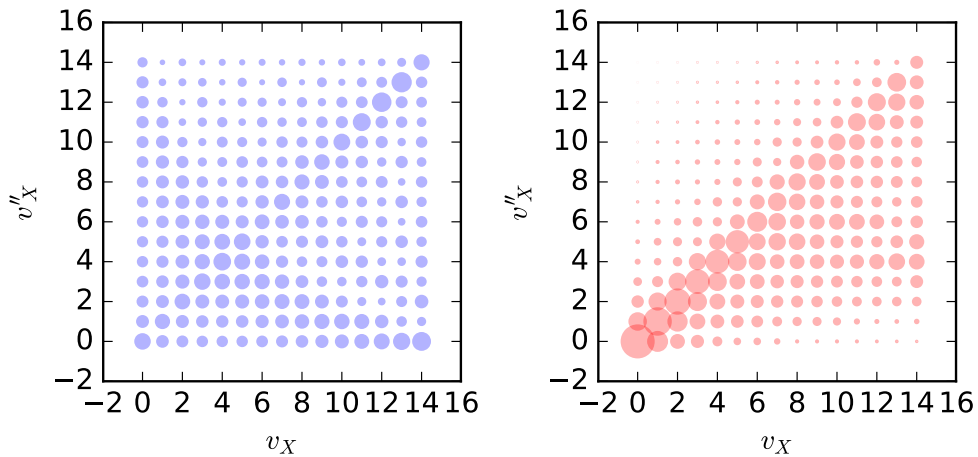
Hyödyntämällä edellä laskettuja elektronisen viritystilän B vibraatiopopulaatioita, voidaan laskea plasmamallin suhteelliset siirtymäintensiteetit sekä välittömän purkautumisen, että relaksoituneen aaltofunktion malleille. Kuvassa 37 on oletettu edellisten kappaleiden mukaan lasketut elektronisen eksitaation tuotot ja niitä vastaavat optiset hajoamiset. Kuvasta nähdään, että relaksoitunut malli itse asiassa vastaa lähestulkoon puhtaasti Franck-Condon-periaatteeseen perustuvaa siirtymäto-



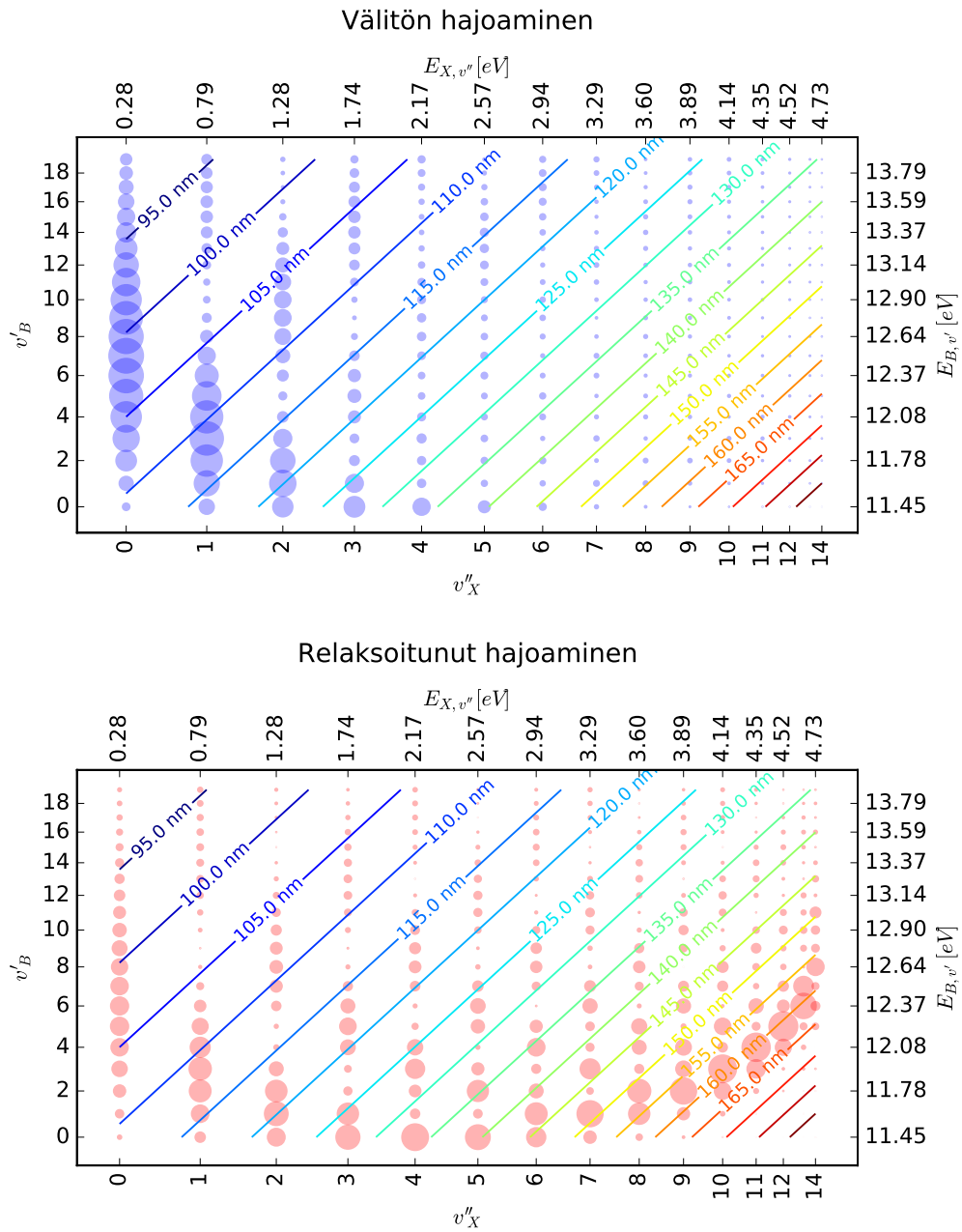
Kuva 34. Elektronisen virityksen ja sitä seuraavan optisen purkautumisen vaiheet vibronisten aaltofunktioiden kannalta. Kuvissa on esitetty siirtymien vibronisten alku- ja lopputilojen aaltofunktiot ja niiden päällekkäisyys. Purkautuminen on esitetty molemmilla hajoamismalleilla. Vasen kuva esittää elektronista viritymistä, keskimäinen kuva välittömän purkautumisen mallia, kun taas oikea kuva esittää relaksoituneen aaltofunktion purkautumisen mallia. $\psi_{\Lambda(v=n)}$ ovat vibronisten tilojen aaltofunktioita, D_{el} on elektroninen transitiodipolimomentti tilojen X ja B väliille ja p_{xx} kuvaa aaltofunktioiden päällekkäisyyttä. Eriteltynä $\psi_{X(v=3)}D_{el}\psi_{B(v=6)} \equiv p_{12}$, $c_p p_{12}D_{el}\psi_{X(v=10)} \equiv p_{123}$ ja $\psi_{B(v=6)}D_{el}\psi_{X(v=10)} \equiv p_{23}$.



Kuva 35. H_2 -molekyylin elektroninen X -tila ja sen vibroniset tilat 3, 10 ja 13, sekä elektroninen B -tila ja sen vibroninen tila 6. Lisäksi muutamia mahdollisia siirtymiä ja niiden mahdollisia tapahtumakohtia.



Kuva 36. Siirtymätodennäköisyyksiä siirtymäsarjalle $X(v) \rightarrow B(0 \leq v' \leq 20) \rightarrow X(v'')$. Pallojen pinta-alat kuvaavat siirtymän suhteellista todennäköisyyttä. Siniset pallot kuvaavat relaxoitunutta mallia, kun taas punaiset pallot kuvaavat välittömän purkautumisen mallia. Kaikkien pystysarakkeiden kokonaispinta-alat on normitettu samaksi, eli jokaiselta lähtötilalta tapahtuu yhtä paljon siirtymiä.



Kuva 37. B - ja X -tilojen välisten siirtymien suhteelliset intensiteetit eri vibraatiotilojen välillä. Pallojen pinta-ala on verrannollinen arvioituun siirtymien määrään. Kuvassa myös aallonpituudet, jolla siirtymät esiintyvät. Ylempi kuva esittää intensiteettiä välittömän purkautumisen mallilla ja alempi relaksoituneen aaltofunktion mallilla. Kummankin kuvan pallojen pinta-alojen summa, eli kokonaissiirtymien määrä, on normitettu.

dennäköisyyttä, joka on esitetty kuvassa 6. Välittömän purkautumisen malli taas korostaa elektronisen perustilan matalia viritystiloja hyvin voimakkaasti.

Kuva 37 mallintaa kahdella poikkeavalla lähtöoletuksella plasman emittoiman spektrin Lyman-vyön siirtymiä. Jos oletetaan että yksittäistä kokeellisen spektrin emissioviivaa vastaa normaalijakauma, jonka puoliarvon leveys on 0.8 nm, voidaan kummallakin oletuksella laskea teoreettinen spektri. Tällä tavoin piirretyt spektrit ja eräs LIISA ionilähteestä mitattu spektri ovat nähtävissä kuvassa 38. Kuvasta nähdään selkeästi että relaxoitunut malli vastaa merkittävästi paremmin kokeellista tulosta, vaikka elektronisen perustilan vibraatiojakauma on arvioitu käyttäen toisen ionilähteen vibraatiojakaumaa.

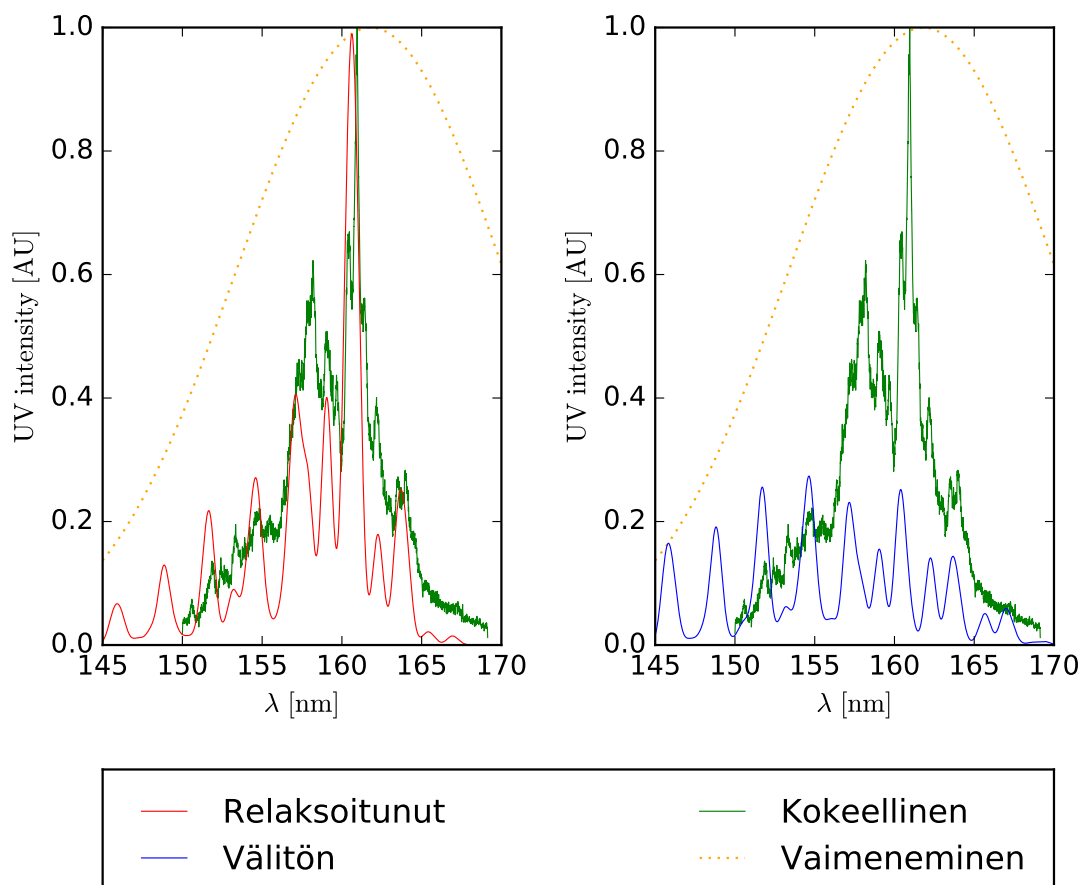
5.6 Siirtymien ja suihkun intensiteetin korrelaatio

Mittausjärjestelmän rajoituksista johtuen, ei ole mahdollista mitata VUV-spektriä ja suihkun intensiteettiä samalla kertaa. Mittausasetelman muuttaminen vaatii suihkulinjan purkamisen, joten spektrit ja intensiteetit on mitattu eri aikoina. Tästä voi aiheutua pieniä muutoksia ionilähteessä, kuten tyhjiön laadussa tai hehkulangan kunnossa. Kuitenkin LIISA on toiminnaltaan hyvin stabiili, joten ainoastaan paine ja purkausteho vaikuttanevat ionisuhikun intensiteettiin ja VUV-spektriin merkittävästi tehdyissä mittauksissa.

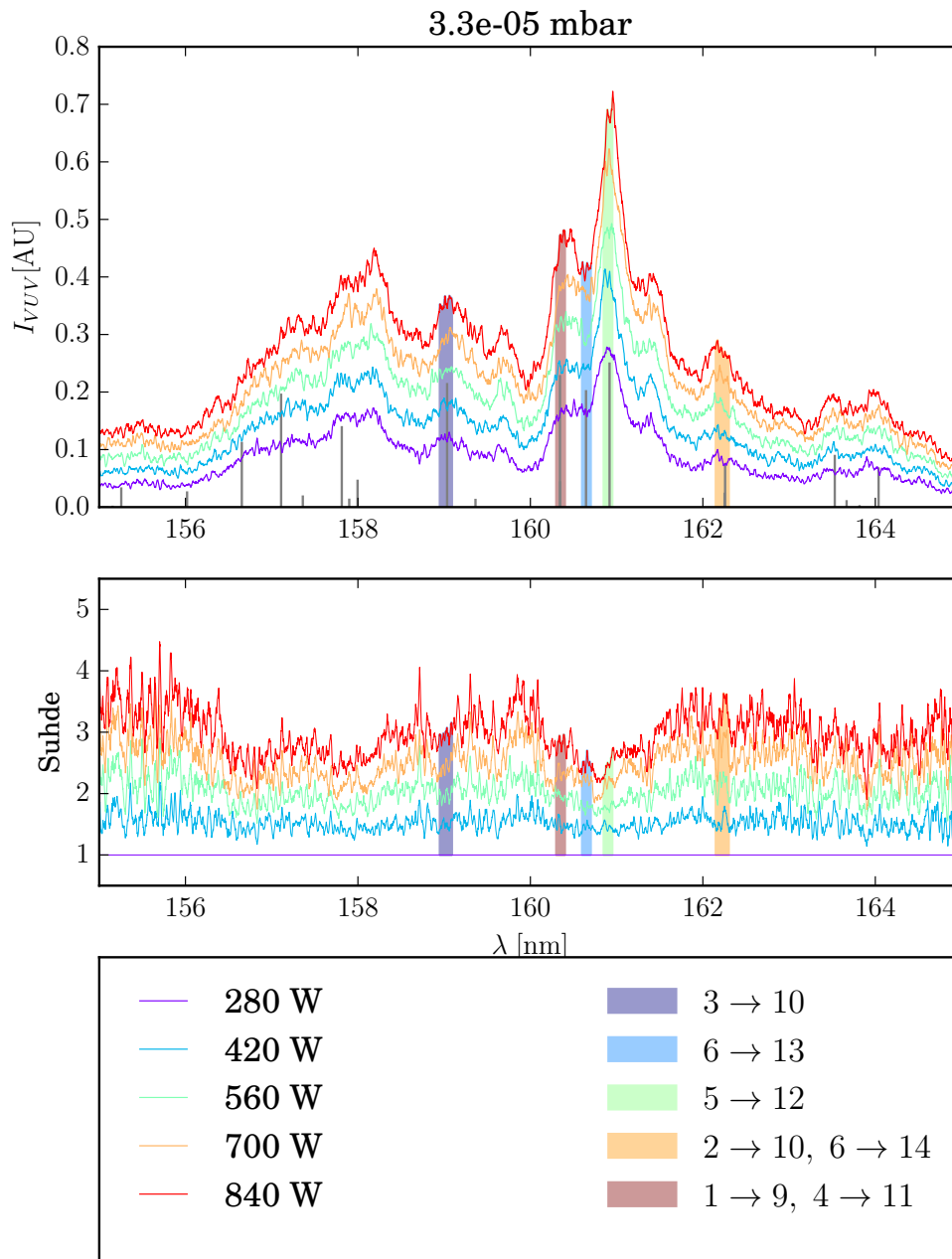
Tässä tutkimuksessa spektreistä valittiin 5 erillistä aallonpituusaluetta, joista oli nähtävissä joko suuri tai pieni suhteellinen muutos ionilähteen operaatioparametreja muutettaessa. Valitut alueet on nähtävissä muutamilla eri plasmaan syötetyn tehon arvoilla mitatuissa spektreissä kuvassa 39. Kuvaan on merkitty teoreettisesti määritetyt vetymolekyylin Lyman-vyön siirtymien emissioviivat ja valittuja alueita vastaavat siirtymät.

Kuvasta voi myös nähdä, etteivät kaikki tarkasteltavat emissioviivat kuulu vety-molekyylin Lyman-vyöhön. Vetyplasmassa on aina kontaminaatioita ja eri isotooppien (HD ja D₂) molekyylijä, jotka ovat luonnollisesti myös nähtävissä emissiospektrissä. Esimerkiksi aallonpituudella 159.7 nm oleva piikki on peräisin häkämolekyylisestä CO [42].

Tarkastellut aallonpituusalueet ja niitä vastaavat siirtymät ovat nähtävissä taulukossa 4. Tarkasteltaessa alueita, joilla on kaksi siirtymää, voidaan arvioida emissioden suhteellista merkitystä spektrin kannalta. Aallonpituusalueelta 162.15–162.3 nm löytyvät siirtymät $B(v = 6) \rightarrow X(v = 14)$, $B(v = 2) \rightarrow X(v = 10)$. Relaxoituneen



Kuva 38. Kuva 37 siirtymäintensiiteettien mukaan arvioidut spektrit. Kuvassa myös kokeellisesti mitattu spektri $p = 5.7 \times 10^{-5}$ mbar, $P = 840$ W. Lasketuille spektreille on oletettu suhteellinen vaimeneminen, joka mallintaa kokeellisen spektrin vaimenemista. Vaimeneminen johtuu lähinnä käytetystä suodattimesta, ikkunan absorbanssista, monokromaattorista ja valomonistinputken tehokkuudesta. Kaikkien spektrien maksimi on normitettu arvoon 1.0, jonka jälkeen teoreettiset spektrit on vaimennettu.



Kuva 39. Suihkuintensiteettivertailuun valitut spektrin osat.

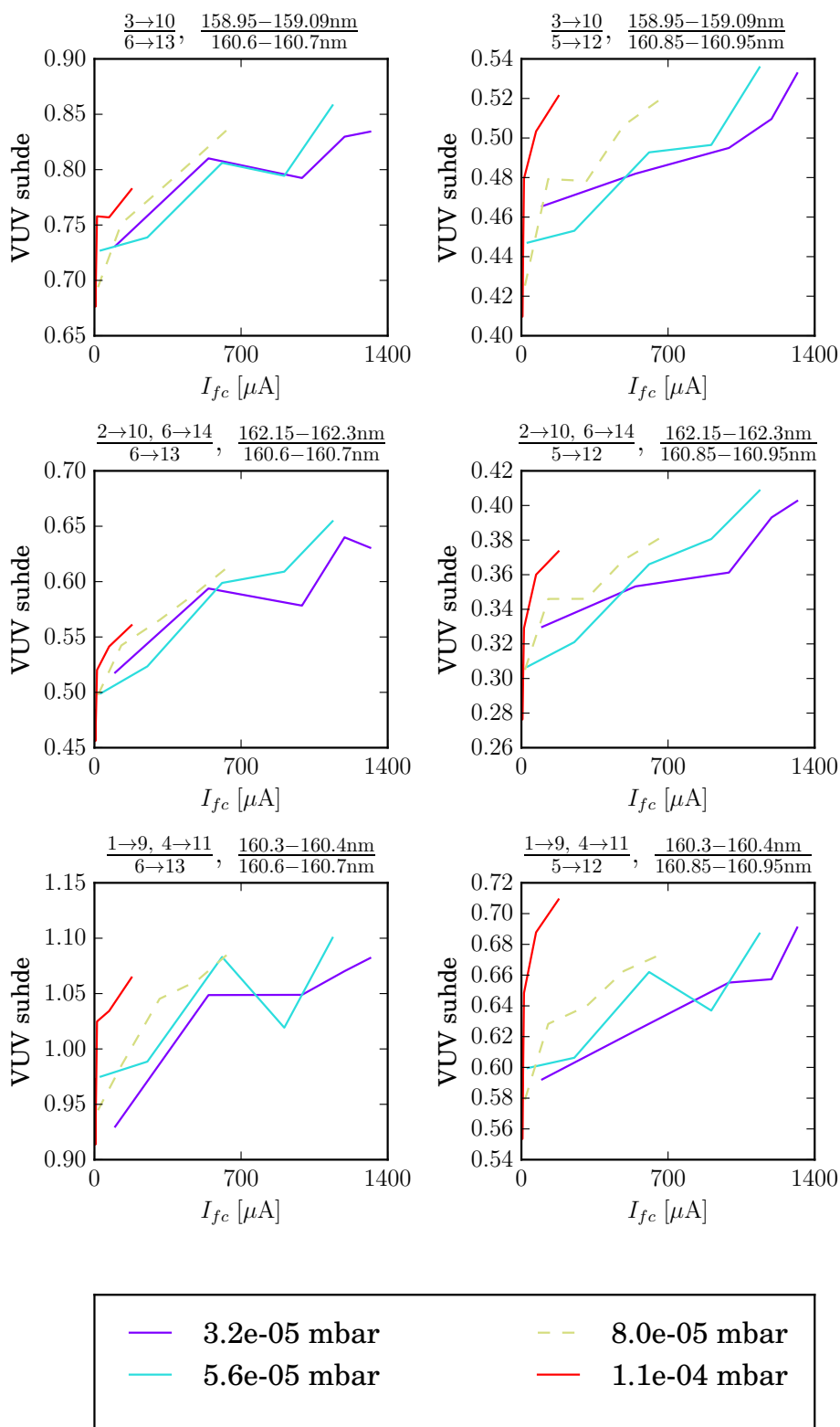
mallin mukaan siirtymä tilalle $X(v = 10)$ vaikuttaa merkittävämmältä, sillä ennustuksen mukaan sen siirtymiä on noin 4 kertaa enemmän kuin tilalle $X(v = 14)$. Vastaavasti aallonpituusalueella 160.30-160.40 nm siirtymän $B(v = 4) \rightarrow X(v = 11)$ tuottama intensiteetti suhteessa siirtymään $B(v = 1) \rightarrow X(v = 9)$ voidaan olettaa n. 6 kertaa suuremmaksi.

Taulukko 4. Suihkun intensiteetin kannalta merkittävät aallonpituusalueet ja niille vaikuttavat siirtymät.

λ	$B(v) \rightarrow X(v')$
158.95-159.09 nm	3 \rightarrow 10
160.30-160.40 nm	1 \rightarrow 9, 4 \rightarrow 11
160.60-160.70 nm	6 \rightarrow 13
160.85-160.95 nm	5 \rightarrow 12
162.15-162.3 nm	6 \rightarrow 14, 2 \rightarrow 10

Kuvassa 40 on kuvattu ultraviolettispektrin valittujen osien suhde suihkun intensiteetin funktiona. Kuvasta voidaan nähdä että tietyllä painealueella spektrin osien suhteen muutos korreloi suihkun intensiteetin kanssa. Voidaan myös nähdä että toisaalta paine voi vaikuttaa voimakkaasti suihkuintensiteettiin vaikuttamatta suurestikaan spektrin muotoon.

Tästä voidaan päätellä että elektronisen perustilan korkeiden viritystilojen siirtymien määrillä on merkittävä vaikutus negatiivisten ionien tuotannossa. Tulee huomata että tässä nähdään vain osa tietyille elektronisen perustilan vibraatiotilalle johtavista siirtymistä. Kuitenkin kuvasta 37 nähdään, että relaksoituneen mallin mukaan kaikki elektronisen perustilan korkeille vibronisille tiloille $v \geq 7$ johtavien siirtymien merkittävimmät kanavat ovat aallonpituusalueella 155–165 nm. Tällöin voidaan olettaa, että valitut siirtymät ovat osuudeltaan merkittäviä kyseisten vibronisten tilojen tuotossa.



Kuva 40. Ultravioletisäteilyn valittujen siirtymien lähialueiden keskiarvojen suhteita vastaavien parametrien ionisuihkun intensiteetin funktiona. Katkoviivalla merkityjen käyrien ($p = 8.0 \times 10^{-5}$ mbar) suihkun intensiteetti on interpoloitu.

6 Johtopäätökset

Tämän työn yhtenä päätavoitteena on ollut tutkia VUV-spektroskopiaalaitteiston soveltuvuutta vetyplasman ja H- ionisuihkun korrelaation tutkimiseen.

Jotta spektroskopisella järjestelmällä voidaan saavuttaa riittävä resoluutio, on käytettävä suurempien kertalukujen spektrejä ja huomioitava tästä aiheutuvat päällekkäisyysongelmat. Mitatuista spektreistä täytyy huomioida, etteivät ne ole absoluuttisesti kalibroituja, joten ne eivät kuvaa absoluuttista intensiteettiä tai hiukkasvuota tarkasti. Lisäksi järjestelmässä on mekanismeja jotka voivat aiheuttavaa hitaita muutoksia spektrin mittaamisessa sekä absoluuttisesti, että suhteessa aallonpituuteen. Silti voidaan olettaa että järjestelmän vaste aallonpituuden funktiona säilyy lyhyiden mittausten aikana liki vakiona. Tällöin voidaan analysoida spektrin suhteellisen muodon muutoksia ionilähteen operointiparametrien suhteen.

Jotta spektrin mittaaminen olisi VUV-emission ja ionisuihkun intensiteetin korrelaation tutkimiseksi todella hyödyllistä, tulisi se voida tehdä reaaliaikaisesti, niin ettei suihkua tarvitsisi katkaista. Tämä olisi mahdollista jos ionilähde olisi suunniteltu siten että siihen kytketty spektroskopinen järjestelmä olisi ionilähteen kanssa samassa potentiaalissa ja mittaisi emissiospektrin jostain muualta kuin ekstraktiosta. Vaihtoehtoisesti spektroskopinen järjestelmä olisi mahdollista suojata sähkömagneettisesti, esimerkiksi niin että suihku käännettäisiin dipolimagneetilla heti ekstraktion jälkeen sivuun.

Tarkasteltaessa VUV-spektrejä, voitiin eri parametreilla mitatuista spektreistä löytää aallonpituusalueita, joissa valon intensiteetti muuttui eri tavoin. Edelleen havaittiin että tarkasteltaessa näiden alueiden suhteita yksittäisissä spektreissä, tietyt suhteet korreloivat ionisuihkun intensiteetin kanssa. Tutkituista suhtealueista voimakkaimmin korreloivat ne jotka vastasivat tilannetta, jossa havaittiin suuri määrä purkautumisia vetymolekyylin vibraatiotiloille 10 tai 11 suhteessa purkautumisille korkeammille tiloille 12 tai 13.

Tämä korrelaatio havaittiin voimakkaana plasman purkaustehon funktiona, muttei paineen funktiona. Tutkitulla paineskaalalla havaittiin että paineen kasvaessa suihkun intensiteetti laski. Tämä viittaa siihen että tiheässäkin kaasussa voidaan

tuottaa paljon korkean vibronisen tilan vetymolekyyleja, mutta ne joko menettävät virityksensä törmäyksissä, tai vastaavasti syntyneet vetyionit rekombinoituvat neutraaleiksi atomeiksi ja molekyyleiksi tiheässä kaasussa.

Elektronisen perustilan vibronisten tilojen 10 ja 11 merkitystä H^- -ionien tuotannon kannalta tukee myös se, että kirjallisuudesta löydetty dissosiativisen elektronikiinnityksen vaikutusalat ovat suurimmillaan juuri näillä vibronisilla tiloilla, kun huomioidaan ionilähteen elektronipopulaation matala lämpötila ektstraktion läheisyydessä. Lisäksi voidaan väittää että korkeammat viritystilat saattavat haitata ionien tuotantoa, sillä niiden vibraatioon liittyvät energiat ovat lähellä dissosiaatioenergiaa, joka saa molekyylin hajoamaan. Tällöin pienienergiset prosessit riittävät hajottamaan molekyylit. Voidaan siis todeta että elektronisen perustilan vibronisten tilojen 10 ja 11 tuotto on tärkeää H^- -ionisuihkun tuotolle, mutta kokonaisprosessissa on muita pullonkauloja, joten pelkästään vibronisten tilojen tuotto ei johda suureen ionisuihkun intensiteettiin.

Työssä tarkasteltiin myös kahta erilaista hajoamismallia elektronisesti virittyneelle vetymolekyylille. Mallien mukaan rakennetut synteettiset spektrit viittaavat vahvasti siihen, että relaksoitunut malli pitää ainakin tämän työn tarkkuuden rajoissa paikkansa. Lisäksi tätä tukee se tosiseikka että vetymolekyylin perustilan vibroninen värähtelytaajuus on noin 131 THz [43]. Viritystilan eliniän ollessa nanosekuntiluokkaa voidaan todeta, että viritystilaalla oleva molekyyli ehtii oskilloida arviolta 1.5×10^5 kertaa ennen purkautumista perustilalle, jonka seurauksena viritystilan aaltofunktio relaksoituu. On huomionarvoista, että mainittu viritystilan elinikä [12] on laskettu käyttäen relaksoitunutta mallia, joten ilman mittauksista kyseessä on kehäpäätelmä. Tässä työssä saadut tulokset poistavat tämän ongelman.

Lähteet

- [1] I. G. Brown, toim. *The Physics and Technology of Ion Sources*. Second, revised and extended. Wiley-VCH, 2004.
- [2] T. Kuo et al. "A high intensity dc H⁻ source for low energy injection". *Review of Scientific Instruments* 73.2 (2002), s. 986–988. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1430520>. URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/rsi/73/2/10.1063/1.1430520>.
- [3] H. Young, R. Freedman ja L. Ford. *University physics*. 11th. Addison-Wesley series in physics. Addison-Wesley, 2006. ISBN: 9780321500625.
- [4] D. Feldmann. "Photodetachment measurements of H⁻ near threshold". *Physics Letters A* 53.1 (1975), s. 82–. ISSN: 0375-9601. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0375-9601\(75\)90355-2](http://dx.doi.org/10.1016/0375-9601(75)90355-2). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0375960175903552>.
- [5] M. Rickey ja R. Smythe. "The acceleration and extraction of negative hydrogen ions in the C.U. cyclotron". *Nuclear Instruments and Methods* 18 (1962), s. 66–69. ISSN: 0029-554X. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0029-554X\(62\)80010-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0029-554X(62)80010-X). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0029554X6280010X>.
- [6] T. H. Stix. "Heating of toroidal plasmas by neutral injection". *Plasma Physics* 14.4 (1972), s. 367. URL: <http://stacks.iop.org/0032-1028/14/i=4/a=002>.
- [7] D. J. Griffiths. *Introduction to quantum mechanics*. Prentice-Hall, 1995. ISBN: 0-13-124405-1.
- [8] P. F. Bernath. *Spectra of atoms and molecules*. Oxford University Press, 1995. ISBN: 0-19-507598-6.
- [9] H. Lefebvre-Brion ja R. W. Field. *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*. Revised and Enlarged. ELSEVIER ACADEMIC PRESS, 2004. ISBN: 0-12-441455-9.

- [10] P. Atkins ja R. Friedman. *Molecular quantum mechanics*. fourth. Oxford University Press, 2005. ISBN: 9780199274987.
- [11] J. Hollas. *Modern Spectroscopy*. fourth. John Wiley & Sons, 2004. ISBN: 9780470094716.
- [12] U. Fantz ja D. Wunderlich. "Franck–Condon factors, transition probabilities, and radiative lifetimes for hydrogen molecules and their isotopomeres". *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 92.6 (2006), s. 853–973. ISSN: 0092-640X. DOI: 10.1016/j.adt.2006.05.001. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0092640X06000386>.
- [13] G. Herzberg. *Molecular spectra and molecular structure, Vol. I. Spectra of Diatomic Molecules*. Second. D. VAN NOSTRAND COMPANY, 1950. ISBN: 0-13-124405-1.
- [14] R. K. Janev, D. Reiter ja U. Samm. *Collision processes in low-temperature hydrogen plasmas*. Vol. 4105. Berichte des Forschungszentrums Jülich. Record converted from VDB: 12.11.2012. Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek, 2003. URL: <http://juser.fz-juelich.de/record/38224>.
- [15] B. Numerov. "Note on the numerical integration of $d^2x/dt^2 = f(x, t)$ ". *Astronomische Nachrichten* 230.19 (1927), s. 359–364. ISSN: 1521-3994. DOI: 10.1002/asna.19272301903. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/asna.19272301903>.
- [16] L. Wolniewicz ja G. Staszewska. " $1\Sigma_u^+ \Rightarrow X1\Sigma_g^+$ transition moments for the hydrogen molecule". *Journal of Molecular Spectroscopy* 217.2 (2003), s. 181–185. ISSN: 0022-2852. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2852\(02\)00047-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2852(02)00047-4). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022285202000474>.
- [17] S. S. M. Wong. *Introductory Nuclear Physics*. 2nd. Wiley-VCH, 2004. ISBN: 978-0-471-23973-4.
- [18] H. Tawara et al. "Cross sections and related data for electron collisions with hydrogen molecules and molecular ions". *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 19.3 (1990), s. 617–636.
- [19] J. Komppula. "VUV-diagnostics of low temperature hydrogen plasmas". Väitöskirja. University of Jyväskylä, 2015. ISBN: 978-951-39-6322-4.

- [20] J. R. Hiskes. "Cross sections for the vibrational excitation of the $H_2 X^1\Sigma_g^+(v)$ levels generated by electron collisional excitation of the higher singlet states". *Journal of Applied Physics* 70.7 (1991), s. 3409–3417. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.349284>. URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/70/7/10.1063/1.349284>.
- [21] M. Bacal. "Volume production of hydrogen negative ions". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 37 (1989), s. 28–32. ISSN: 0168-583X. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X\(89\)90131-6](http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X(89)90131-6). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0168583X89901316>.
- [22] J. Horáček et al. "Dissociative electron attachment and vibrational excitation of H_2 by low-energy electrons: Calculations based on an improved nonlocal resonance model". *Phys. Rev. A* 70 (5 marraskuu 2004), s. 052712. DOI: 10.1103/PhysRevA.70.052712. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.70.052712>.
- [23] Hiskes, J. R. "Formation of hydrogen negative ions by surface and volume processes with application to negative ion sources". *J. Phys. Colloques* 40 (1979), s. 179–192. DOI: 10.1051/jphyscol:19797439. URL: <http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:19797439>.
- [24] P. Heikkinen ja E. Liukkonen. *Cyclotron development program at Jyväskylä*. [Haettu 28.10.2016]. 2001. URL: <https://www.jyu.fi/fysiikka/en/research/accelerator/accelerator/publications/cyclotrondevel.pdf>.
- [25] S. Hahto. "Development of negative ion sources for accelerator, fusion and semiconductor manufacturing applications". Väitöskirja. Department of Physics, University of Jyväskylä, 2003. ISBN: 951-39-1574-3. URL: <http://urn.fi/URN:ISBN:978-951-39-3142-1>.
- [26] S. Hahto. "H- ionilähteen rakentaminen ja testaus". Pro gradu -tutkielma. Fysiikan laitos, Jyväskylän Yliopisto, 2000.
- [27] D. Andrews. *An Introduction to Atmospheric Physics*. Cambridge University Press, 2010. ISBN: 9781316102091. URL: <https://books.google.fi/books?id=kDdIBAAAQBAJ>.

- [28] *Magnesium Fluoride (MgF₂) Components*. Haettu: 2016-05-04. Eksma Optics. URL: <http://eksmaoptics.com/optical-components/uv-and-ir-optics/magnesium-fluoride-mgf2-components/>.
- [29] J. Komppula et al. "VUV-diagnostics of a filament-driven arc discharge H-ion source". *AIP Conference Proceedings* 1515.1 (2013), s. 66–73. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4792771>. URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/proceeding/aipcp/10.1063/1.4792771>.
- [30] J. Komppula et al. "VUV irradiance measurement of a 2.45 GHz microwave-driven hydrogen discharge". *Journal of Physics D: Applied Physics* 48.36 (2015), s. 365201. URL: <http://stacks.iop.org/0022-3727/48/i=36/a=365201>.
- [31] J. Samson ja D. Ederer. *Vacuum Ultraviolet Spectroscopy*. Experimental methods in the physical sciences nit. 1–2. Academic Press, 2000. ISBN: 9780126175608.
- [32] K. Hamamatsu Photonics. *Photomultiplier Tubes: Basics and Applications*. 2006. URL: http://www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/PMT_handbook_v3aE.pdf.
- [33] *29 mm (1.13") photomultiplier 9406B series data sheet*. Haettu: 2016-05-04. ET Enterprises Ltd. URL: <https://my.et-enterprises.com/pdf/9406B.pdf>.
- [34] *234/302 200mm f.l. Vacuum Monochromator manual*. Haettu: 2016-05-04. McPherson. URL: <http://www.mcphersoninc.com/pdf/234302.pdf>.
- [35] J. Komppula ja O. Tarvainen. "VUV diagnostics of electron impact processes in low temperature molecular hydrogen plasma". *Plasma Sources Science Technology* 24.4, 045008 (elokuu 2015), s. 045008. DOI: 10.1088/0963-0252/24/4/045008. arXiv: 1506.01510 [physics.plasm-ph].
- [36] G. W. F. Drake. *Atomic, molecular, and optical physics handbook*. American Institute of Physics, 1996. ISBN: 1-56396-242-X.
- [37] H. Abgrall et al. "The Lyman and Werner Band Systems of Molecular Hydrogen". *Journal of Molecular Spectroscopy* 157.2 (1993), s. 512–523. ISSN: 0022-2852. DOI: <http://dx.doi.org/10.1006/jmsp.1993.1040>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022285283710404>.
- [38] U. Fantz, B. Schalk ja K. Behringer. "Calculation and interpretation of the continuum radiation of hydrogen molecules". *New Journal of Physics* 2.1 (2000), s. 7. URL: <http://stacks.iop.org/1367-2630/2/i=1/a=007>.

- [39] L. Wolniewicz. "Relativistic energies of the ground state of the hydrogen molecule". *The Journal of Chemical Physics* 99.3 (1993), s. 1851–1868. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.465303>. URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/99/3/10.1063/1.465303>.
- [40] G. Staszewska ja L. Wolniewicz. "Adiabatic Energies of Excited $1\Sigma_u$ States of the Hydrogen Molecule". *Journal of Molecular Spectroscopy* 212.2 (2002), s. 208–212. ISSN: 0022-2852. DOI: <http://dx.doi.org/10.1006/jmsp.2002.8546>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022285202985462>.
- [41] T. Mosbach. "Population dynamics of molecular hydrogen and formation of negative hydrogen ions in a magnetically confined low temperature plasma". *Plasma Sources Science and Technology* 14.3 (2005), s. 610. URL: <http://stacks.iop.org/0963-0252/14/i=3/a=026>.
- [42] T. Maho et al. *Preliminary study of low pressure low temperature RF plasma confined inside sterilization pouches for the sterilization of medical devices*. 22nd International Symposium on Plasma Chemistry ISPC 22. Poster. IPCS, heinäkuu 2015. URL: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01254832>.
- [43] W. Demtröder. *Atoms, Molecules and Photons: An Introduction to Atomic-, Molecular- and Quantum-physics ; with 43 Tables*. Advanced texts in physics. Springer, 2006. ISBN: 9783540206316. URL: <https://books.google.fi/books?id=Eehsvr8jVpAC>.