

01  
**Ударно-радиационная рекомбинация ионов  $Ne^{++}$  и  $Ne^+$  с электронами в распадающейся плазме барьерного разряда низкого давления**

© В.А. Иванов

Санкт-Петербургский государственный университет,  
 198504 Санкт-Петербург, Россия  
 e-mail: v.a.ivanov@spbu.ru

Поступила в редакцию 24.12.2021 г.  
 В окончательной редакции 13.02.2022 г.  
 Принята к публикации 06.04.2022 г.

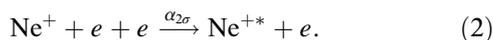
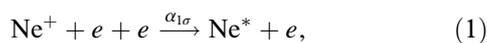
Экспериментально исследовано и промоделировано излучение, формируемое процессами ударно-радиационной рекомбинации ионов неона  $Ne^+$  и  $Ne^{++}$  с электронами распадающейся плазмы. Плазма создавалась барьерным разрядом в цилиндрической стеклянной трубке с электродами на ее поверхности. Условия эксперимента: давление неона 0.65 Торг, плотность электронов в начальной стадии послесвечения  $[e] \sim (1-5) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ . Основное внимание уделено сравнительному анализу ударно-радиационной рекомбинации ионов  $Ne^+$  и  $Ne^{++}$  на базе численного решения системы дифференциальных уравнений для плотностей заряженных и долгоживущих возбужденных частиц и температуры электронов с учетом основных элементарных процессов в распадающейся неоновой плазме. Сравнение модельных решений с интенсивностями ионных и атомных спектральных линий, измеренными методом многоканального счета фотонов, указывает на необходимость уточнения зависимости скорости ударно-радиационной рекомбинации от заряда иона.

**Ключевые слова:** диэлектрический барьерный разряд, двукратно заряженные ионы, ударно-радиационная рекомбинация, распадающаяся плазма, элементарные процессы.

DOI: 10.21883/OS.2022.07.52719.3077-21

**Введение**

Настоящая работа является продолжением исследования процессов в распадающейся плазме барьерного разряда (DBD) [1,2], посвященного анализу излучения ионных линий, появляющегося при давлении неона менее 1 Торг и обусловленного ударно-радиационной рекомбинацией ионов  $Ne^{++}$ . Это излучение заметно обогащает с уменьшением давления спектр плазмы, формируемый процессами рекомбинации ионов  $Ne_2^+$  и  $Ne^+$  с электронами, а в фиолетовой области в раннем послесвечении становится доминирующим, но значительно быстрее исчезает со временем. Механизмы рекомбинации ионов  $Ne^+$  и  $Ne^{++}$  идентичны:



Отличие, согласно теории процесса [3], заключается лишь в более эффективном взаимодействии высоковозбужденного электрона иона  $Ne^{+*}$  с электронами плазмы, обеспечивающем его ускоренную диффузию в пространстве энергии „вниз“ к основному состоянию иона, что и завершает единичный акт рекомбинации. Согласно [3], коэффициенты рекомбинации (1) и (2) в пределе чисто столкновительной кинетики возбужденных электронов не зависят от сорта иона и отличаются только множите-

лем  $Z^3$ , где  $Z$  — заряд иона, в рассматриваемом случае равный 2:  $\alpha_{2\sigma} = 8\alpha_{1\sigma}$ .

Ударно-радиационная рекомбинация (1) является одним из основных механизмов деионизации широкого круга плазменных объектов, ее изучению посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ (некоторые перечислены в [2]), дающих достаточно полное представление о процессе, допускающее его моделирование при различных степенях ионизации. Что касается процесса (2), то сведения о нем ограничиваются упомянутым соотношением  $\alpha_{Z\sigma} \sim Z^3$  [3] и результатом численного решения задачи [4] с учетом радиационных переходов в кинетике возбужденных атомов, согласно которому степень  $R$  числа  $Z$  может принимать значения от  $R = 4$  до отрицательных величин в зависимости от плотности и температуры электронов плазмы.

В плане экспериментального исследования роли рекомбинации многозарядных ионов в формировании свойств распадающейся плазмы мы можем упомянуть лишь работы [5,6], в которых наблюдалось послесвечение гелиевой плазмы низкого давления ( $P_{He} < 2 \text{ Торг}$ ), образованной импульсным пучком моноэнергетических электронов. В анализе механизма спада интенсивностей ионных линий авторы ограничились гипотезой о разрушении ионов  $He^{++}$  в столкновениях с метастабильными

атомами гелия, не получив какой-либо информации о рекомбинационных процессах.

Цель данной работы заключается в моделировании поведения интенсивностей атомных и ионных линий неона в стадии распада плазмы и получении данных о скорости ударно-радиационной рекомбинации ионов неона с зарядом  $Z = 2$ .

Возможность такого исследования основывается на следующих обстоятельствах.

1. В эксперименте наблюдается (см. ниже) отчетливая зависимость скорости и характера спада интенсивностей  $J_i(t)$  ионных линий в послесвечении от плотности электронов плазмы.

2. Регистрация послесвечения в ионном и атомном спектрах проводится в одинаковых условиях, так что в моделировании поведения ионных линий могут быть использованы параметры плазмы и константы скоростей элементарных процессов, отвечающие оптимальному описанию линий атомного спектра.

3. В плазме сложного ионного состава, какой является плазма в обсуждаемом эксперименте, содержащей атомарные  $Ne^+$ ,  $Ne^{++}$  и молекулярные  $Ne_2^+$  ионы, имеет место отчетливое разделение механизмов заселения возбужденных уровней атома: выходные каналы диссоциативной рекомбинации в распадающейся плазме

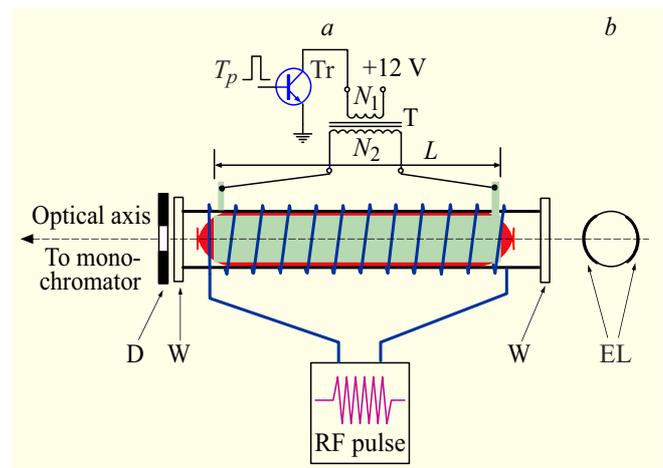


содержат только те уровни атома (это справедливо и в отношении атомов других тяжелых инертных газов), которые в шкале энергии расположены ниже основного колебательного уровня молекулярного иона. Особенно ярко это проявляется на примере уровней конфигурации  $2p^5 4p$  атома неона [7]: интенсивности спектральных линий  $J(t)$ , излучаемые четырьмя верхними  $4p$ -уровнями, пропорциональны потоку рекомбинации (1), в то время как заселение остальных шести связано с диссоциативной рекомбинацией (3).

Формированию потока ударно-радиационной рекомбинации (1) в условиях данного эксперимента при относительно невысоких плотностях электронов, недостаточных для реализации чисто столкновительной модели [3] процесса, отвечает промежуточная модель: константа скорости процесса определяется столкновительной кинетикой высоковозбужденных атомов, в то время как в пространстве уровней с небольшими главными квантовыми числами (оценки представлены в [2]) рекомбинационный поток переносится, в основном, излучением, что и делает возможным анализ процесса по результатам спектроскопических наблюдений.

## Постановка и результаты эксперимента

Плазма создавалась низкочастотным (80 Hz) барьерным разрядом в цилиндрической стеклянной трубке (рис. 1) длиной 20 и диаметром 3.9 см. Характерные особенности плазмы такого разряда изложены в [1,2].



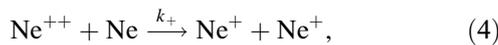
**Рис. 1.** (a) Схема совмещения барьерного и импульсного HF-разряда (RF Pulse): D — диафрагма диаметром 5 mm, W — кварцевые окна. (b) Расположение электродов DBD (EL) на поверхности разрядной трубки.

Изменение степени ионизации газа в схеме рис. 1 достигается простым увеличением длительности импульса напряжения  $T_p$ , открывающего транзистор Tr и задающего запасаемую в первичной обмотке обратногоходового трансформатора T энергию, передающуюся во вторичную обмотку при закрывании транзистора. Форма тока вторичной обмотки в этой схеме представляет собой две полуволны разной полярности длительностью несколько  $\mu\text{sec}$  каждая. При отношении чисел витков  $N_2/N_1 = 10$  и давлениях неона менее 200 Torr в разрядной трубке указанного размера можно было создавать плазму с плотностью электронов на оси  $[e] \sim 10^{10} - 5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Намотанная поверх электродов DBD спираль индукционного высокочастотного разряда (RF Pulse) использовалась для импульсного „подогрева“ электронов распадающейся плазмы с целью решения двух задач: наблюдения отклика интенсивностей спектральных линий и оценке плотности электронов в послесвечении по реакции населенности атомов  $Ne\ 2p^5 3s\ (^3P_1)$  на изменение температуры электронов [1,2]. Анализ факторов, влияющих на температуру электронов в послесвечении неоновой плазмы низкого давления и моделированию послесвечения с „подогревом“ электронов в условиях преобладания амбиполярной диффузии в распаде плазмы посвящена работа [2]. Один из выводов этой работы заключался в предпочтительности использования в модели более высокой, чем предписывает теория [3], скорости процесса (2).

В данной работе обсуждаются результаты спектроскопического эксперимента, демонстрирующего зависимости интенсивностей линий, пропорциональных потокам рекомбинации (1) и (2), от времени в послесвечении при различных мощностях DBD, отвечавших плотностям электронов на оси трубки  $[e] \approx (1-5.5)10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . В стадии позднего послесвечения плотности электронов

были менее  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , так что регистрация интенсивностей в широком динамическом диапазоне требовала длительного накопления сигнала (от нескольких минут до нескольких часов) и установки достаточно широких входной и выходной щелей монохроматора, спектральная ширина которых составляла  $\Delta\lambda \sim 0.2 \text{ nm}$ . В качестве инструмента исследования рекомбинации ионов  $\text{Ne}^+$  мы использовали линию  $576.4 \text{ nm}$ , верхний  $4d$ -уровень которой расположен на  $\sim 0.45 \text{ eV}$  выше основного колебательного уровня иона  $\text{Ne}_2^+$ . Анализ процесса (2) проводился на основе наблюдений излучения плазмы на длине волны около  $334.5 \text{ nm}$ , так что в интервал  $\Delta\lambda$  попадали ионные линии  $334.4, 334.5, 334.6 \text{ nm}$ .

Некоторые результаты эксперимента представлены на рис. 2. Видно, что поведение ионных  $J_i(t)$  и атомных  $J_a(t)$  линий заметно отличается при всех условиях эксперимента. При малых плотностях электронов, когда роль рекомбинации в распаде плазмы невелика, это отличие связано, во-первых, с передачей заряда ионами  $\text{Ne}^{++}$  при столкновениях с атомами неона



(данные о константе скорости  $k_+$  процесса (4), полученные в экспериментах [8,9], отличаются в несколько раз:  $9 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  [8] и около  $2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  [9]) и с различием коэффициентов амбиполярной диффузии ионов  $\text{Ne}^+$  и  $\text{Ne}^{++}$  более чем в 1.5 раза [8–10].

Изменение характера временных зависимостей интенсивностей линий (на рис. 2 приведены к одинаковым условиям измерения) по мере роста начальной плотности электронов отчетливо указывает на увеличение роли процессов рекомбинации (1), (2) в распаде плазмы.

### Модель послесвечения

Интенсивности линий, связанных с процессами (1), (2), считались пропорциональными числу актов рекомбинации:

$$J_a(t) \sim \alpha_{1cr}(T_e)[e][\text{Ne}^+], \quad (5)$$

$$J_i(t) \sim \alpha_{2cr}(T_e)[e][\text{Ne}^{++}]. \quad (6)$$

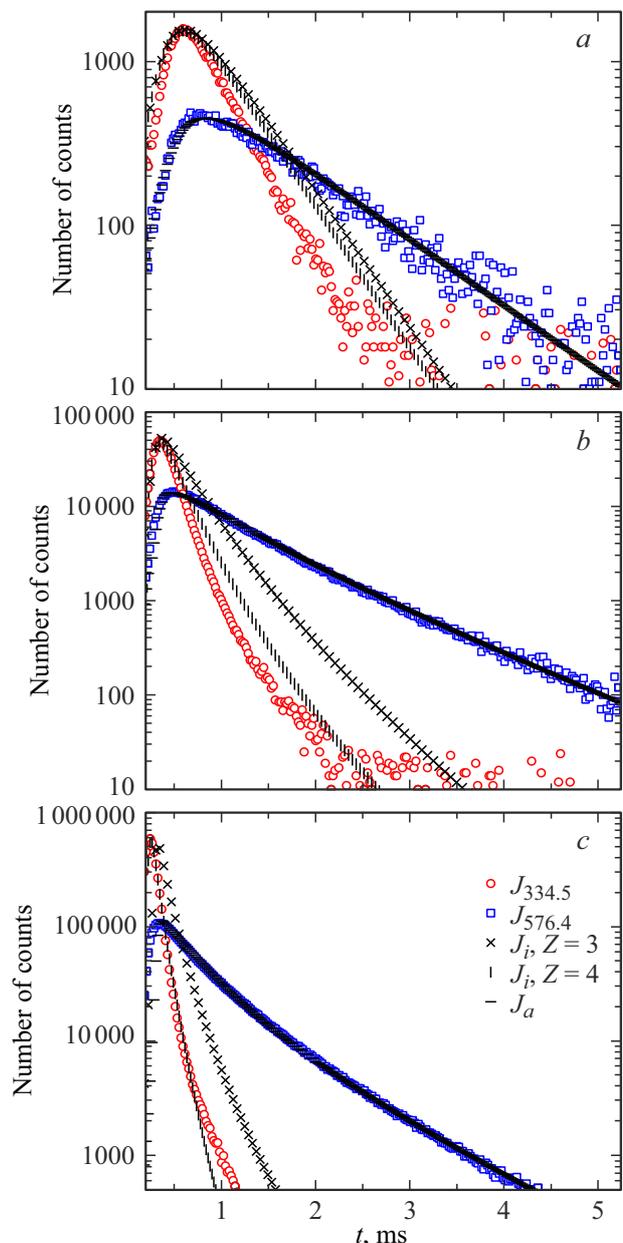
Обсудим прежде всего результаты моделирования излучения плазмы на переходах в атомном спектре. В качестве  $\alpha_{1cr}$  мы использовали предложенную в [11] аппроксимацию зависимости коэффициента ударно-радиационной рекомбинации от параметров плазмы:

$$\alpha_{1cr} = 1.55 \cdot 10^{-10} T_e^{0.63} + 6.0 \cdot 10^{-9} T_e^{2.18} [e]^{0.37} + 3.8 \cdot 10^{-9} T_e^{4.5} [e]. \quad (7)$$

Здесь  $T_e$  — температура электронов в кельвинах,  $[e]$  — в  $\text{cm}^{-3}$ ,  $\alpha_{1cr}$  — в  $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ . Последнее слагаемое в (7) — коэффициент рекомбинации в случае чисто столкновительной кинетики возбужденных электронов (совпадает с вычисленным в [3] по зависимости от параметров

плазмы и близкое по абсолютной величине для  $Z = 1$ ), первое — описывает процесс в слабоионизованной плазме (радиационная рекомбинация).

Использованная для описания результатов эксперимента модель (подробно обсуждается в [2]) содержит обширный набор констант скоростей элементарных процессов, ответственных за эволюцию параметров плазмы в послесвечении. Подстановка в систему дифференциальных уравнения модели (семь уравнений для плотностей ионов, атомов в метастабильных и резонансном состояниях и температуры электронов) этих констант, измеренных с определенными погрешностями



**Рис. 2.** Интенсивности спектральных линий и модельные кривые для начальных плотностей электронов  $[e] \sim 10^{11}$  (a),  $2.9 \cdot 10^{11}$  (b),  $5.5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  (c). Давление неона  $0.65 \text{ Torr}$ ,  $t = 0$  соответствует началу DBD.

Модельные плотности электронов в начале послесвечения  $[e]_M(t_0)$ , в максимуме интенсивности  $J_a(t)$   $[e]_M(t_{max})$ , в реперной точке  $[e]_M(t_r)$ , температура электронов в начале послесвечения  $T_e(t_0)$ , доля энергии  $\delta$ , передаваемая „быстрыми“ электронами основной группе электронов плазмы. Параметры  $a$ ,  $b$  и  $c$  отвечают одноименным данным рис. 2

	$[e]_M(t_0)$	$[e]_M(t_{max})$	$[e](t_r)$ , $[e]_M(t_r)$	$T_e(t_0)10^3$ К	$\delta$	$[Ne^{++}]/[Ne^+]$
$a$	1	0.44	0.4, 0.32	45	0.25	0.3
$b$	2.9	1.3	0.8, 0.72	60	0.35	0.37
$c$	5.5	2.2	1.2, 0.91	70	0.4	0.5

либо вычисленных (например, частота электрон-ионных столкновений  $\nu_{ei}(T_e)$ ) по приближенным формулам, не может по этой причине дать решение, описывающее эксперимент столь адекватно как на рис. 2. К тому же важнейшие в этой задаче параметры плазмы — температура и плотность электронов в ранней стадии послесвечения, используемые в качестве начальных условий в системе уравнений, также находились с ограниченной точностью. Например, по нашим оценкам [2] погрешность определения плотности электронов  $[e](t_r)$  в реперной точке послесвечения ( $t_r \sim 1.5$  ms) по отклику населенности атомов неона в состоянии  $2p^53s(^3P_1)$  на импульсный „подогрев“ электронов не меньше 30%. Поэтому решение, вычисленное на основе  $[e](t_r)$ , не удалось приблизить к экспериментальным кривым даже при варьировании других параметров модели в разумных пределах. Модельные кривые  $J_a(t)$  на рис. 2 были построены в две стадии следующим образом. В качестве первого приближения были использованы параметры модели работы [2], в условиях которой были получены данные рис. 2,  $a$ , и для наилучшего описания эксперимента подбирались два параметра — плотность электронов в начале послесвечения  $[e](t_0)$  и масштабирующий множитель  $m$  для совмещения расчетной кривой и экспериментальных интенсивностей в их максимумах:  $J_a(t) = m\alpha_{1cr}(T_e)[e][Ne^+]$ .

Временной ход интенсивностей  $J_a(t)$  и  $J_i(t)$  не сильно, но все же зависит от относительной плотности ионов  $[Ne^{++}]/[Ne^+]$ , составившей  $\sim 0.3$  по оценке [2], которую мы использовали в качестве первого приближения. Некоторые параметры модели представлены в таблице.

Важно подчеркнуть, что поиск оптимальных параметров модели для всей серии экспериментальных данных велся при неизменном наборе констант скоростей элементарных процессов — том самом, что был найден для случая рис. 2,  $a$ . Соответствие экспериментальных и расчетных кривых достигалось подбором  $[e](t_0)$  и множителя  $m$ . Заметим, что с ростом  $[e](t_0)$  все более заметное влияние на ход  $J_a(t)$  (и особенно  $J_i(t)$ ) оказывало слагаемое в уравнении для  $T_e(t)$ , пропорциональное частоте  $\nu_{ei}(T_e)$  (при вычислении  $\nu_{ei}$  учитывалось, что сечение электрон-ионного взаимодействия пропорционально  $Z^2$ ). Ускорение релаксации энергии электронов в послесвечении несколько смещало максимум  $J_a(t)$  от экспериментальных точек к началу координат. Восстановление их совпадения могло быть достигнуто уве-

личением в модели температуры  $T_e(t_0)$  и (или) доли энергии ( $\delta$  в таблице), передаваемой электронам плазмы „быстрыми“ электронами, появляющимися в реакциях с участием атомов неона в резонансных и метастабильных состояниях. Окончательные значения этих параметров находились на завершающей стадии обработки при совместном анализе  $J_a(t)$  и  $J_i(t)$ . Они и помещены в таблице.

В модели рекомбинации двухзарядных ионов мы руководствовались выводами работы [3], согласно которым  $\alpha_{Zcr} \sim Z^3$ , и результатами цитированных выше [8–10] измерений константы скорости процесса (4) и подвижности  $Ne^{++}$  в неоне. В качестве коэффициента рекомбинации мы использовали третье слагаемое в формуле (4) с коэффициентом  $Z^3 = 8$ :

$$\alpha_{2cr} = 8 \cdot 3.8 \cdot 10^{-9} T_e^{4.5} [e], \quad (8)$$

а все остальные параметры, в том числе и начальные значения  $[e](t_0)$  и  $T_e(t_0)$ , заимствованы из результатов моделирования  $J_a(t)$ . Единственным подгоночным параметром был масштабирующий множитель, подбираемый так, чтобы совместить расчетные и экспериментальные данные в области максимума интенсивности линии. Результаты (рис. 2) оказались таковыми, что при всех условиях эксперимента (рис. 2 представляет только часть из них) никакой вариацией параметров задачи невозможно было устранить очевидное расхождение скоростей спада  $J_i(t)$  и  $J_{334.5}(t)$ , не нарушив радикально соответствия  $J_a(t)$  и  $J_{576.4}(t)$ . Единственное исключение — увеличение скорости диффузии ионов  $Ne^{++}$ , для чего нет оснований (данные [8] и [9] близки) и (или) константы скорости процесса (4). Последнее осуществлялось подстановкой предложенного в [8] значения  $9 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Это действительно улучшало соответствие  $J_i(t)$  и  $J_{334.5}(t)$  при минимальной в эксперименте плотности электронов (рис. 2,  $a$ ). Но при более высоких значениях  $[e]$  приводило к качественному несоответствию  $J_{334.5}(t)$  с наблюдаемым в эксперименте уменьшением скорости спада интенсивностей ионных линий со временем, приближая этот спад к чисто экспоненциальному. В модели, как и в работе [2], мы использовали константу  $k_+ = 3.7 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

Следует подчеркнуть, что очевидные расхождения  $J_i(t)$  и  $J_{334.5}(t)$  при практически идеальном соответствии  $J_a(t)$  и  $J_{576.4}(t)$  не связаны с кажущейся некорректностью в подходе к описанию атомного и ионного спектров

с использованием формул (7) (справедлива для любых плотностей электронов) и (8) (относится к случаю чисто столкновительной кинетики возбужденных электронов). Дело в том, что уже в условиях рис. 2, *b* (и тем более рис. 2, *c*) третье слагаемое в (7) дает преобладающий вклад в  $J_a(t)$ . Таким образом, остается единственный способ приблизить  $J_i(t)$  к  $J_{334.5}(t)$  — увеличить в модели скорость рекомбинации двухзарядных ионов. Для этой цели мы выполнили расчеты с коэффициентом рекомбинации

$$\alpha_{2cr} = 16 \cdot 3.8 \cdot 10^{-9} T_e^{4.5} [e], \quad (9)$$

отвечающим зависимости  $\alpha_{2cr} \sim Z^4$ . Результаты расчетов представлены на рис. 2. Для удобства сравнения мы и в этом случае подбирали масштабирующий множитель, совмещая расчеты с данными для  $Z^3$  в максимуме  $J_i(t)$ . Видно, что переход к  $Z^4$  приближает расчетные кривые к экспериментальным данным по мере возрастания плотности электронов, однако степень согласия остается весьма далекой от достигнутой для линии 576.4 nm. При этом заметно (особенно отчетливо на рис. 2, *c*) несоответствие зависимостей расчетной и наблюдаемой скорости спада ионной линии от параметров плазмы, изменяющихся со временем в послесвечении. Возможно, расхождение при больших временах могло быть устранено увеличением  $J_i(t)$  за счет дополнения  $\alpha_{2cr}$  слагаемыми, учитывающими отклонение от чисто столкновительной модели рекомбинации по аналогии с (7), однако, насколько нам известно, для двухзарядных ионов такой подход не реализован.

В отношении параметров плазмы в правой части таблицы отметим следующее. Варьирование параметров  $T_e(t_0)$  и  $\delta$  приводило, хотя и к несколько различающимся, но похожим изменениям решения для  $J_i(t)$ . Поэтому находимые величины оказались взаимозависимыми, так что данные таблицы надо понимать скорее как проявление тенденции увеличения этих параметров с ростом мощности DBD, чем отражение возможности их определения в рамках предпринятого нами чисто спектроскопического эксперимента. В равной степени это относится и к относительной плотности ионов.

## Заключение

Продемонстрирована возможность описания эволюции интенсивностей линий атомарного и ионного спектров в послесвечении в диапазоне изменения плотности электронов  $[e] \sim (0.1-5) \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  на основе численного решения системы связанных дифференциальных уравнений первого порядка, учитывающих основные процессы с участием заряженных и долгоживущих возбужденных частиц. Обнаружено, что параметры модели, обеспечивающие практически идеальное соответствие рассчитанных и экспериментальных интенсивностей спектральных линий атома неона, не обеспечивают приемлемого описания послесвечения линий ионов.

Показано, что моделирование ионных линий оказывается значительно более успешным при увеличении по крайней мере вдвое коэффициента ударно-радиационной рекомбинации двухзарядных ионов по сравнению с принятым в рамках имеющихся представлений о процессе.

## Конфликт интересов

Конфликт интересов отсутствует.

## Список литературы

- [1] V.A. Ivanov. Plasma Sources Sci. Technol., **29**, 045022 (2020). DOI: 10.1088/1361-6595/ab7f4c
- [2] В.А. Иванов. Опт. и спектр., **129** ( 8), 992 (2021). DOI: 10.21883/OS.2021.08.51193.1987-21 [V.A. Ivanov. Opt. Spectrosc., **129** (10), 1104 (2021). DOI: 10.1134/S0030400X21080099].
- [3] A.V. Gurevich, L.P. Pitaevskii. Sov. Phys. JETP, **19** (4), 870 (1964).
- [4] D.R. Bates, A.E. Kingston, R.W.P. McWhirter. Proc. Roy. Soc. (London), **A267**, 297 (1962). <https://www.jstor.org/stable/2414257>
- [5] О.В. Жигалов, Ю.А. Пиотровский, Ю.А. Толмачев. Опт. и спектр., **97** (2), 181 (2004). [O.V. Zhigalov, Yu.A. Piotrovskii, Yu.A. Tolmachev. Opt. Spectrosc., **97** (2), 167 (2004). DOI: 10.1134/1.1790631].
- [6] О.В. Жигалов, Ю.А. Пиотровский, Ю.А. Толмачев. Опт. и спектр., **97** ( 5), 720 (2004). [O.V. Zhigalov, Yu.A. Piotrovskii, Yu.A. Tolmachev. Opt. Spectrosc., **97** (5), 673 (2004). DOI: 10.1134/1.1828614].
- [7] С.В. Гордеев, В.А. Иванов, Ю.Э. Скобло. Опт. и спектр., **127** (3), 247 (2019). DOI: 10.21883/OS.2019.09.48190.106-19 [S.V. Gordeev, V.A. Ivanov, Yu.E. Skoblo. Opt. Spectrosc., **127** (3), 418 (2019). DOI: 10.1134/S0030400X19090133].
- [8] F.J. de Hoog, H.J. Oskam. J. Appl. Phys., **44**, 3496 (1973).
- [9] R. Johnsen, M.A. Biondi. Phys. Rev. A., **18** (3), 989 (1978).
- [10] G.E. Courville, M.A. Biondi. J. Chem. Phys., **37** (3), 616 (1962).
- [11] J. Stevefelt, J. Boulmer, J-F. Delpech. Phys. Rev. A, **12** (4), 1246 (1975).