

7. DIAGNOSTYKA PLAZMY - WYZNACZANIE GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ (opracowanie: Jolanta Borkowska-Burnecka, Zakład Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska)

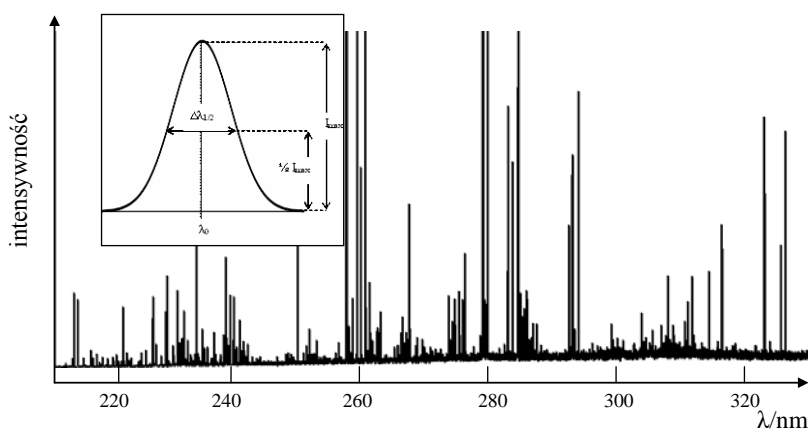
Dla szerszego i bardziej efektywnego wykorzystania źródeł plazmy oraz analizy i zrozumienia problemów związanych z procesami transportu energii i masy, stanami nierównowagi i reakcjami plazmochemicznymi konieczna jest znajomość podstawowych parametrów plazmy takich jak gęstość elektronów, koncentracje innych składników plazmy, rozkłady temperatur i energii.

Celem ćwiczenia jest praktyczne zapoznanie studentów z możliwościami wykorzystania widma emisyjnego atomu wodoru do określenia gęstości elektronów w plazmie indukcyjnie sprzężonej.

7.1. WYZNACZANIE GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ PLAZMY INDUKCYJNIE SPRZĘŻONEJ

7.1.1. Parametry charakteryzujące widmo

Widmo plazmy obserwowane w zakresie od ultrafioletu do podczerwieni jest w zasadzie superpozycją widma ciągłego i widma dyskretnego. Na widmo ciągłe składa się niekwantowane promieniowanie wysyłane np. przez rozgrzane gazy lub ciała stałe oraz promieniowanie hamowania elektronów. Analiza widma ciągłego daje informacje głównie o temperaturze ośrodka. Widmo dyskretne to najczęściej widmo atomowe oraz widmo cząsteczek dwuatomowych o mniej lub bardziej rozdzielonej strukturze. Widmo dyskretne niesie informacje o jakościowym i ilościowym składzie materii wysyłającej lub absorbującej promieniowanie. Na rys. 1 przedstawione zostało typowe widmo argonowej plazmy atmosferycznej w zakresie UV.



Rys. 1. Widmo argonowej plazmy indukcyjnej w zakresie UV oraz parametry linii spektralnej.

Podstawowe parametry charakteryzujące widmo traktowane jako zbiór dyskretnych sygnałów analitycznych to:

- położenie sygnału
- natężenie sygnału (wartość maksymalna, wartość całkowita – pole powierzchni).
- kształt sygnału (profil, szerokość połowkowa, symetria).

Położenie sygnału/linii

Do opisu położenia widma atomowego (linii atomowych) stosuje się głównie długość fali λ (w nm lub dawniej w Å, 1 nm = 10 Å), rzadziej częstotliwość ν (w Hz) lub liczbę falową $1/\lambda$ (w cm^{-1}). Tę samą konwencję praktykuje się przy opisie położenia widma prostej cząsteczki (dwuatomowej), przy czym w tym przypadku częściej stosowane są liczby falowe lub częstotliwość. Linie obojętnego atomu danego pierwiastka A oznaczane są w spektroskopii jako A I, linie pojedynczo zjonizowanego atomu jako A II, podwójnie zjonizowanego atomu jako A III, itd. Zbiory długości

fal linii charakterystycznych dla danego pierwiastka można znaleźć w atlasach linii atomowych lub w internetowych bazach danych, w których znajdują się również informacje dotyczące rodzaju przejścia oraz wartości energii kombinujących poziomów elektronowych, wagi statystyczne czy prawdopodobieństwa przejścia. Analiza widma pozwala na jednoznaczny identyfikację cząstek emitujących promieniowanie.

Najprostszym widmem jest widmo atomu wodoru. W zakresie od bliskiego ultrafioletu do podczerwieni obserwujemy jedynie linie należące do serii Balmera:

$$\nu = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1)$$

gdzie $R_H = 109737 \text{ cm}^{-1}$ – stała Rydberga. Najbardziej znane i obserwowane są pierwsze linie tej serii: H_α (656,27 nm), H_β (486,13 nm), H_γ (434,05 nm) oraz H_δ (410,17 nm).

W miarę wzrostu liczby elektronów w atomie widmo staje się bogatsze, z uwagi na rosnącą liczbę możliwych stanów elektronowych i przejść między nimi. Liczba linii pojawiających się w widmie danego pierwiastka zależy oczywiście od stężenia pierwiastka i temperatury, która decyduje o populacji stanów elektronowych (rozkład Boltzmanna).

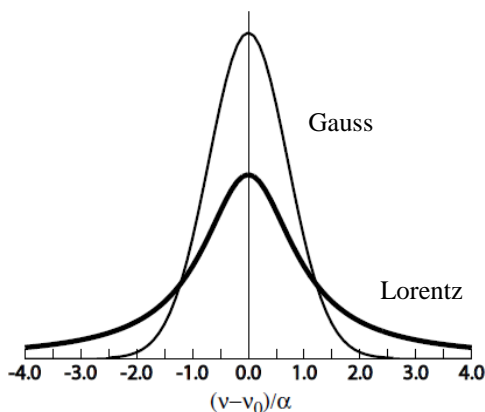
Natężenie sygnału (intensywność linii)

Najważniejszym, z punktu widzenia analizy ilościowej, parametrem linii spektralnej jest jej natężenie (intensywność). Zależność natężenia linii spektralnej od ilości cząstek emitujących promieniowanie o danej długości fali jest wykorzystywana do analizy ilościowej oraz do badań diagnostycznych plazmy (temperatura, stopień jonizacji). Ze względu na zależność populacji poszczególnych stanów energetycznych atomu/ionu od temperatury wyrażającą się równaniem Boltzmanna (obniżenie liczby cząstek w stanie podstawowym i zwiększenie w stanach wzbudzonych ze wzrostem temperatury), a tym samym z uwagi na wpływ temperatury na natężenie linii emisyjnej, istotnym jest utrzymywanie jednakowych parametrów generowania sygnałów w przypadku próbek wzorcowych i analizowanych.

Kształt sygnału (profil linii)

Kolejnym parametrem charakteryzującym widmo jest kształt sygnału analitycznego (linii spektralnej). Informacje dotyczące profilu linii spektralnej mogą pomóc w określeniu kształtu krzywych analitycznych, temperatury lub kontroli warunków pracy atomizera.

Linia spektralna nie jest nieskończenie wąska lecz obejmuje pewien przedział długości fal. Miarą szerokości linii jest tzw. **szerokość połówkowa** $\Delta\lambda_{1/2}$ (ang. *full width at half maximum FWHM*), czyli odległość w skali długości fali (lub częstości) między punktami, którym odpowiada natężenie równe połowie wartości natężenia maksymalnego. Do opisu kształtu linii spektralnej stosowane są różne przybliżenia – głównie rozkłady Gaussa i Lorentza (rys. 2).



Rys. 2. Porównanie kształtu linii opisanej profilem Gaussa i Lorentza (jednakowa szerokość i integralne natężenie).

Naturalna szerokość linii jest związana z wynikającym z zasady Heisenberga rozmyciem poziomów energetycznych i zależy od czasów życia poziomów energetycznych. Naturalny profil linii spektralnej jest opisywany funkcją Lorentza:

$$I(\nu) = \frac{I_0}{1 + [2(\nu - \nu_0) / \Delta \nu_{1/2}^N]^2} \quad (2)$$

gdzie ν jest częstością, ν_0 – częstością w maksimum linii, I i I_0 odpowiednio intensywnością przy danej częstości i w maksimum, a naturalna szerokość połówkowa wyraża się wzorem:

$$\Delta \nu_{1/2}^N = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j} \right) \quad \text{lub} \quad \Delta \lambda_{1/2}^N = \frac{2\pi hc}{\left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j} \right)} \quad (3)$$

gdzie h – stała Plancka, c – prędkość światła, τ_i i τ_j – czasy życia kombinujących poziomów energetycznych. Dla linii odpowiadających przejściom elektrycznym dipolowym dozwolonym regułami wyboru (czasy życia rzędu 10^{-8} s) wartości $\Delta \lambda_{1/2}$ są rzędu 10^{-5} nm. Bez zastosowania specjalnych technik eksperymentalnych nie jest więc możliwa rejestracja linii o szerokości naturalnej. W realnie istniejących warunkach w atomizerze/plazmie ruch cząstek, oddziaływania pomiędzy cząstkami, czynniki zewnętrzne (pole elektryczne lub magnetyczne) powodują dodatkowe efekty poszerzenia linii widmowych o ok. dwa rzędy wielkości. Do najważniejszych czynników wpływających na szerokość linii należą ciśnienie i temperatura.

Poszerzenie ciśnieniowe linii jest konsekwencją zmiany amplitudy i fazy emitowanej fali elektromagnetycznej oraz przesunięcia poziomu energetycznego atomu w wyniku zderzeń z innymi atomami/cząstkami. Efekt poszerzenia ciśnieniowego linii, podobnie jak szerokość naturalna, jest opisywany również funkcją Lorentza, a wielkość szerokości połówkowej linii (tzw. szerokości lorentzowskiej) można wyrazić zależnością:

$$\Delta \nu_{1/2}^p = 4\sigma^2 N \sqrt{\frac{RT}{\pi\mu}} = 1,49 \cdot 10^{26} \frac{p\sigma^2}{\sqrt{\mu T}} \quad (4)$$

gdzie p – ciśnienie, μ - masa zredukowana cząstek biorących udział w zderzeniu, T – temperatura, σ - przekrój czynny na zderzenie.

W przypadku źródeł pracujących pod obniżonym ciśnieniem poszerzenie ciśnieniowe jest niewielkie, natomiast przy ciśnieniu atmosferycznym jest rzędu pm (10^{-3} nm).

Poszerzenie temperaturowe, tzw. dopplerowskie, związane z różnymi prędkościami emitujących/absorbujących cząstek względem detektora promieniowania, jest przybliżane funkcją Gaussa:

$$I(\nu) = I(\nu_0) \exp\left(-\frac{M}{2RT} c^2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}\right)^2\right) \quad (5)$$

gdzie ν_0 jest częstością w maksimum linii, c – prędkość światła, M – masa cząstki, T – temperatura, R – stała gazowa, a tzw. dopplerowską szerokość połówkową linii opisuje wyrażenie:

$$\Delta \nu_{1/2}^D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2 \ln 2 RT}{M}} \quad \text{lub} \quad \Delta \lambda_{1/2}^D = \frac{2}{c} \left(\frac{2 \ln 2 RT}{M}\right)^{1/2} \cdot \lambda_0 = 7,16 \cdot 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (6)$$

gdzie λ_0 jest długością fali linii spektralnej w nm a temperatura wyrażona jest w K.

Szerokość dopplerowska linii jest w sposób istotny zależna od temperatury i masy atomu i dla temperatury 2000 K jest rzędu kilku pm. Linie tego samego pierwiastka o większej długości fali wykazują większe poszerzenie dopplerowskie.

W tabeli 1 podane są szerokości połówkowe wynikające z efektu Dopplera dla kilku linii spektralnych.

Tabela 1. Dopplerowska szerokość połówkowa $\Delta\lambda_{1/2}^D$ linii spektralnych dla różnych temperatur

T / K	H I 486,1 nm	Ca I 422,2 nm	Mg I 280,3 nm	Cd 228,8 nm
2000	16 pm	2,1 pm	1,8 pm	0,7 pm
4000	21,9 pm	3,0 pm	2,6 pm	1,0 pm
8000	31 pm	4,3 pm	3,6 pm	1,4 pm

Wpływ pola elektrycznego na szerokość linii nosi nazwę efektu Starka, natomiast efekt poszerzenia linii obserwowany w wyniku rozszczepienia poziomów energetycznych atomu w polu magnetycznym znany jest jako efekt Zeemana. Dodatkowymi czynnikami wpływającymi na szerokość linii spektralnej są efekt izotopowy, struktura nadsubtelna oraz poszerzenie rezonansowe wynikające z oddziaływania pomiędzy emitującymi i nieemitującymi identycznymi atomami. Szerokość naturalna, ciśnieniowa, dopplerowska i in. składają się na tzw. **fizyczną szerokość linii** $\Delta\lambda_v$ (opisywaną funkcją Voigta). Fizyczna szerokość linii spektralnych wykorzystywanych w optycznej spektrometrii atomowej wynosi w większości przypadków od 1 do 20 pm. Eksperymentalnie mierzona szerokość linii tzw. szerokość efektywna ($\Delta\lambda_{exp}$) zależy dodatkowo od szerokości szczelin wejściowej i wyjściowej spektrometru, czyli od **szerokości instrumentalnej** ($\Delta\lambda_{ins}$) i jest związana z tymi wielkościami poprzez równanie:

$$\Delta\lambda_{exp}^2 = \Delta\lambda_v^2 + \Delta\lambda_{ins}^2 \quad (7)$$

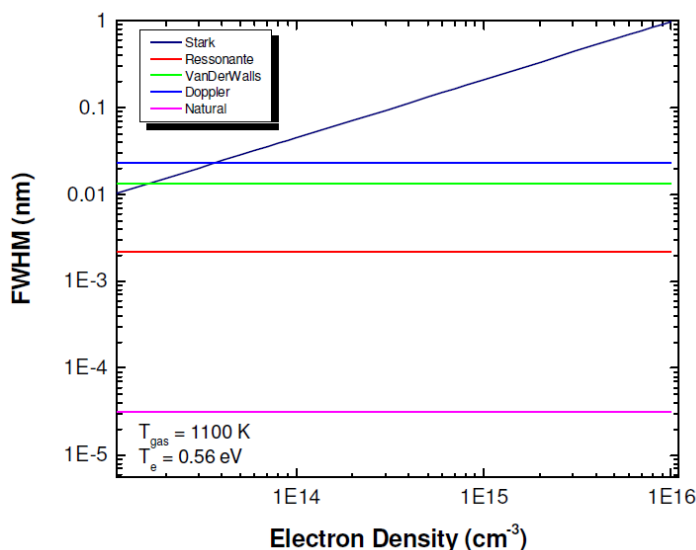
7.1.2. Efekt Starka a gęstość elektronowa

Rozszczepienie linii spektralnych wywołane działaniem pola elektrycznego na cząstki (atomy, jony) emitujące lub absorbujące promieniowanie nosi nazwę efektu Starka (odkrycie 1913, nagroda Nobla 1919). W niezbyt silnych polach elektrycznych poziom o danej liczbie kwantowej J rozszczepia się na $J+1$ (J – całkowite) lub $J+1/2$ (J – połówkowe) podpoziomów.

Wielkość rozszczepienia zależy od rodzaju kombinujących stanów elektronowych i od wielkości natężenia pola elektrycznego. W przypadku atomu wodoru i atomów wodoropodobnych wielkość ta jest proporcjonalna do natężenia pola (liniowy efekt Starka). Dla atomów wieloelektronowych obserwowany jest kwadratowy efekt Starka.

W plazmie emitujące atomy lub jony znajdują się pod działaniem pola elektrycznego wywołanego przez szybko poruszające się elektrony i wolniejsze jony. Najczęściej do opisu efektu wystarczające jest założenie, że wpływ jonów jest do pominięcia w porównaniu z udziałem elektronów.

Poszerzenie linii spektralnych wywołane efektem Starka umożliwia w stosunkowo prosty sposób określenie gęstości elektronów (n_e) w plazmie. Najczęściej efekt Starka badany jest dla linii wodorowych serii Balmera, pierwszych linii wodorowych innych serii oraz atomów wodoropodobnych (np. He II). Na rys. 2 przedstawione zostały zmiany szerokości połówkowej



Rys. 2. Poszerzenie linii H_β jako funkcja gęstości elektronowej w plazmie atmosferycznej (przy założonej lokalnej równowadze termodynamicznej LTE).

linii wodorowej wraz z gęstością elektronów. Jak widać, wzrost gęstości elektronów w plazmie powoduje wzrost szerokości linii związanej z efektem Starka, natomiast udział pozostałych efektów w poszerzeniu tej linii jest w przybliżeniu stały.

W przypadku liniowego efektu Starka szerokość połówkowa wzrasta z $n_e^{2/3}$:

$$\Delta\lambda_{1/2}^S = C_o(n_e, T_e)n^{2/3} \quad (8)$$

Zatem gęstość elektronową można wyrazić jako

$$n_e = C(n_e, T_e)(\Delta\lambda_{1/2}^S)^{3/2} \quad (8a)$$

gdzie stała C zależy w niewielkim stopniu od gęstości elektronowej i temperatury. Profil linii (szerokość połówkowa) jest złożony i nie może być opisany jedną funkcją.

Linie spektralne innych pierwiastków, z wyjątkiem kilku linii zjonizowanego helu (He II) wykazują kwadratowy efekt Starka. W tym przypadku szerokość połówkowa linii jest proporcjonalna do gęstości elektronowej. Poszerzenie powodowane przez kwadratowy efekt Starka jest zwykle znacznie mniejsze niż wywołane liniowym efektem.

W tabeli 2 podane zostały wartości współczynników $C(n_e, T_e)$ do określenia gęstości elektronów w plazmie na podstawie szerokości połówkowej linii wodorowych.

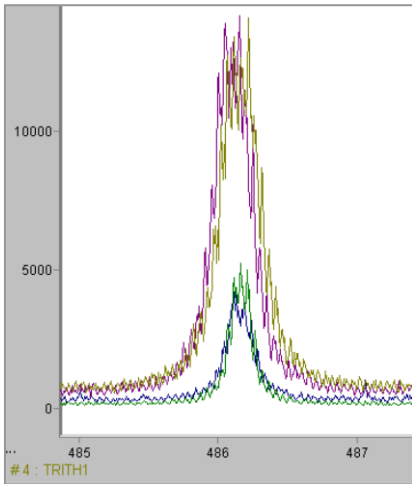
Tabela 2. Współczynniki $C(n_e, T)$ w $\text{\AA}^{-3/2}\text{cm}^{-3}$ do określenia gęstości elektronowej z szerokości połówkowej linii wodorowych

	T / K	n_e / cm^{-3}			
		10^{14}	10^{15}	10^{16}	10^{17}
H_α	10 000			$6,16 \cdot 10^{15}$	$3,23 \cdot 10^{15}$
	20 000			$7,13 \cdot 10^{15}$	$2,79 \cdot 10^{15}$
	40 000			$4,22 \cdot 10^{16}$	$2,67 \cdot 10^{15}$
H_β	5000	$3,84 \cdot 10^{14}$	$3,68 \cdot 10^{14}$	$3,44 \cdot 10^{14}$	
	10 000	$3,80 \cdot 10^{14}$	$3,58 \cdot 10^{14}$	$3,30 \cdot 10^{14}$	
	20 000	$3,72 \cdot 10^{14}$	$3,55 \cdot 10^{14}$	$3,21 \cdot 10^{14}$	
	40 000	$3,76 \cdot 10^{14}$	$3,52 \cdot 10^{14}$	$3,30 \cdot 10^{14}$	
H_γ	10 000		$4,41 \cdot 10^{14}$	$2,90 \cdot 10^{14}$	
	20 000		$6,68 \cdot 10^{14}$	$3,01 \cdot 10^{14}$	
	40 000		$3,77 \cdot 10^{15}$	$3,46 \cdot 10^{14}$	
H_δ	10 000	$1,36 \cdot 10^{14}$	$1,18 \cdot 10^{14}$	$1,04 \cdot 10^{14}$	
	20 000	$1,35 \cdot 10^{14}$	$1,21 \cdot 10^{14}$	$9,79 \cdot 10^{13}$	
	40 000	$1,07 \cdot 10^{14}$	$1,22 \cdot 10^{14}$	$1,01 \cdot 10^{14}$	

W przypadku linii H_β i opisu jej kształtu profilem Lorentza do obliczenia gęstości elektronowej (w cm^{-3}) stosowane jest również wyrażenie:

$$(\lambda_S/4,800) = (n_e/10^{17})^{0,68116} \quad (\lambda_S \text{ w nm}) \quad (10)$$

Na rys. 3 pokazana została linia H_β zarejestrowana dla plazmy indukcyjnie sprzężonej w różnych warunkach eksperymentalnych (różne kolory widma).



Rys. 3. Linia wodorowa H_{β} zarejestrowana w widmie plazmy indukcyjnie sprzężonej przy różnych metodach podawania próbki.

7.1.3. Wyznaczanie gęstości elektronowej z poszerzenia linii wodorowych

W widmach otrzymanych do analizy należy zidentyfikować 4 pierwsze linie atomu wodoru należące do serii Balmera oraz kilka linii atomowych argonu o intensywności zbliżonej do linii wodorowych i położonych w ich sąsiedztwie. Następnie, korzystając z programu dopasowującego kształt (profil) linii do odpowiedniego modelu matematycznego (Gausa, Lorentza i Gausa+Lorentza), należy wyznaczyć szerokości połówkowe poszczególnych linii wodoru i argonu. Przy założeniu, że głównym źródłem poszerzenia linii wodorowych jest efekt Starka, efekt Dopplera i szerokość instrumentalna, można obliczyć tę szerokość fizyczną linii przekształcając zależność (7) i przyjmując za szerokość instrumentalną średnią szerokość linii wyznaczoną dla odpowiednich linii argonu (dla których efekt Starka jest w praktyce do pominięcia)

$$\Delta\lambda_V = \sqrt{\Delta\lambda_{\text{exp}}^2 - \Delta\lambda_{\text{ins}}^2}$$

Poszerzenie linii wodoru wynikające z efektu Starka można obliczyć z uproszczonej zależności

$$\Delta\lambda_{1/2}^S = \Delta\lambda_V - \Delta\lambda_{1/2}^D \quad (11)$$

Poszerzenie każdej linii wodoru związane z efektem Dopplera należy obliczyć korzystając z zależności (6). Gęstość elektronów obliczyć korzystając z zależności (8a) dla trzech różnych wartości temperatur (5000, 7500 i 10 000 K). Wartość współczynnika C należy wyznaczyć poprzez interpolację lub ekstrapolację, korzystając z Tabeli 2.

Dodatkowo należy obliczyć gęstość elektronów z poszerzenia linii H_{β} korzystając z zależności (10). W sprawozdaniu należy przedstawić wyniki pomiarów dla pierwszych czterech linii serii Balmera, obliczenia, przedyskutować uzyskane wartości oraz podać wartość gęstości elektronów w plazmie wraz z uzasadnieniem końcowego wyniku.

7.2. LITERATURA

1. Kołos W., Sadlej J. Atom i cząsteczka. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1998.
2. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/>
3. Herzberg G., Molecular spectra and molecular structure. I. Spectra of diatomic molecules, D.van Nostrand Company Inc., New Jersey 1950.
4. Sadlej J., Spektroskopia molekularna. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2002.
5. Hubert K.P., Herzberg G., Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules, Van Nostrand Reinhold Company, New York 1979.
6. Pearse R.W.B., Gaydon A.G., The identification of molecular spectra, Chapman&Hall Ltd, London 1963.
7. K. Pigoń, Z. Ruziewicz, Chemia fizyczna, t.2. Fizykochemia molekularna. PWN Warszawa 2005.

Zagadnienia – szerokość linii spektralnej (naturalna, ciśnieniowa, dopplerowska, instrumentalna i in.); parametry opisujące widmo atomowe; liniowy i kwadratowy efekt Starka; gęstość elektronów w plazmie; procesy w plazmie zachodzące przy udziale elektronów; rozkład energii elektronów w plazmie; widmo atomowe wodoru; seria Balmera