

# Emisní spektrální čáry atomů

## Profil - rozšíření - pološířka

Ing. Pavel Oupický  
Oddělení optické diagnostiky, Turnov  
Ústav fyziky plazmatu AV ČR, v.v.i., Praha

### Úvod

Teorie vzniku a kvantifikace emisních spektrálních čar, mezi které patří i určování závislosti jejich šířky na parametrech prostředí a měřicích přístrojů, je jednou z nejdůležitějších a systematicky sledovaných oblastí fyziky a fyzikálních aplikací. Některé z těchto aplikací jsou používány a rozvíjeny i v Ústavu fyziky plazmatu a konkrétně v oddělení Optické diagnostiky.

### 1. Měření emisních čar a jejich aplikace

Mezi nejčastější aplikace měření emisních čar patří analýzy všech druhů látek ve všech jejich skupenstvích nejrůznějšími technologickými způsoby. Velmi významné jsou dále aplikace určující teplotu a tlak v plynech a plazmatu. Emisní čáry se mohou měřit radiometry (intenzita) a především spektrometry (tvar, pološířka). Příkladem jedné z aplikací je i kalibrace a určování rozlišovací schopnosti spektrometrů, jak již bylo na této konferenci předneseno [17],[18].

### 2. Emisní čáry - vznik

Emisní čáry, tak jak je registrujeme při měření spektrometrem, jsou ve své podstatě zachyceným fotonovým zářením vycházejícím z jednotlivých atomů, z kterých jsou složeny pevné látky, kapaliny a plyny v různých hustotách až po plazma. Toto fotonové záření je formou elektromagnetického pole, které se nám projevuje vlněním od nejkratších vlnových délek měkkého rentgenového záření až po vlnové délky kilometrových rozhlasových vln.

Emisní čáry jsou při svém vzniku - při emisi fotonů z atomů - co do vlnové délky velmi přesně určeny svým přechodem z jedné - energeticky bohatší, vyšší hladiny - do hladiny energeticky chudší, nižší. Tyto přechody (transitions) se řídí principem nuceného přechodu do stavu s minimální potenciální energií. Čím vyšší je rozdíl energetických hladin, tím je kratší vlnová délka vyzářených fotonů a tím je i vyšší intenzita tohoto záření a pravděpodobnost, že k tomuto vyzáření dojde.

Vznik emisních čar je svázán se stavy atomu a s procesy, kterými je ovlivňován. Pro vznik emisních čar mají zásadní význam tyto procesy: excitace resp. ionizace, působení magnetických a elektrických polí a v konečné fázi emise.

Excitace a ionizace je způsobována primárně zachycováním fotonového záření volně se šířícího prostorem a sekundárně fotonovým zářením, které vzniká při mechanických, termálních a elektromagnetických kolizích excitovaných atomů se sousedními atomy resp. s elektrony a s vnějšími elektromagnetickými poli.

### 3. Emisní čáry - výpočty

Pro jednoduché atomy vodíkového typu (s jedním elektronem ve vazební slupce) se vypočítávají rozdíly z energetických hladin elektronů v atomu ze vzorce

$$(\Delta E)_Z = (E_k - E_i)_Z = R_M hc Z^2 (1/n_i^2 - 1/n_k^2)$$

Vzorec 3.1 - energie emitovaného fotonu z atomu vodíku a jemu podobných [3]

kde  $h$  je Planckova konstanta,  $c$  je rychlost světla,  $m$  je hmotnost a  $e$  je náboj elektronu,  $\epsilon$  je permitivita,  $R_M$  je redukovaná Rydbergova konstanta a  $Z$  je atomové číslo. Vzorec platí pro  $Z < 20$ , pro těžší atomy již je nutné brát v úvahu magnetické a relativistické korekce, které byly při odvozování vzorce zanedbány.

Z rozdílu energií v tranzitních energetických hladinách se vypočte frekvence elektromagnetické vlny ze vzorce

$$\Delta E = hv$$

### 4. Emisní čáry – profily

Základním pojmem rozšíření spektrální čáry je tzv. „naturální šířka“, která se odvozuje z principu neurčitosti energetických stavů při emisi fotonů z atomu v klidových podmínkách a při excitaci pouze fotonovým zářením

sledované vlnové délky. Z Heisenbergovy relace neurčitosti plyne, že když vyzářený foton s sebou odnáší určitou energii, tak tento děj se nemůže odehrát za kratší dobu, než jakou povoluje tato relace, tj. že změna energie se nemůže udát v nekonečně krátkém čase.

Pokud se z excitovaného atomu uvolní energie  $\Delta E = h\nu$ , pak tato změna se nemůže stát v době kratší, než jaká plyne z nerovnosti  $\Delta t > \hbar / 2\Delta E$ . Typická doba trvání excitovaného stavu atomu je asi  $10^{-8}$  vteřiny, což odpovídá přírodní šířce čáry asi  $6.6 \times 10^{-8}$  eV (  $1 \text{ eV} = 1239.8424 \text{ nm} \Rightarrow$  šířka čáry  $8183 \times 10^{-8} \text{ nm} = 8 \times 10^{-5} \text{ nm}$ ) [4].

Podle měření provedených nejpřesnějšími spektrometry mají emisní čáry (měřeno spektrometry) profil nazývaný Voigtův (po německém fyzikovi Woldemaru Voigtovi).

Profil emisních čar nijak nerušených atomů v klidu nebo v rovnoměrném pohybu by byl určen pouze neurčitostí energetických stavů excitovaných elektronů a následně ihned vyzářovaných fotonů, částečně též dobou, za kterou se změna excitace-vyzáření uskuteční.

Vlivem tlaků a teplot prostředí na excitaci a pohyb atomů především v plynech a plazmatu pak dochází k dalším efektům, z nichž jsou nejvýraznější tlakové rozšíření popsané nejprve Lorentzem a dopplerovský efekt změny vln. délek, které profil rozšiřují ve smyslu Gaussova pravděpodobnostního rozdělení. Kombinací Gaussova a Lorencova profilu pak dostáváme výsledný profil Voigtův.

Tlakové rozšíření je dobře popsáno Lorentzovou funkcí a konstantou, její základní tvar je dán vzorcem

$$g_L(\nu - \hat{\nu}, \gamma_L) = \frac{\gamma_L / \pi}{(\nu - \hat{\nu})^2 + \gamma_L^2}$$

Vzorec 4.1 - Lorentzova funkce odpovídající tlakovému rozšíření emisních čar [13]

kde  $\gamma_L \sim P$  a  $\nu$  je odchylka frekvence od centrální hodnoty  $\hat{\nu}$  v maximu  $\hat{\nu}$ .

Dopplerovské rozšíření je nejlépe posáno Gaussovou funkcí :

$$g_G(\nu - \hat{\nu}, \gamma_G) = \frac{1}{\gamma_G} \left( \frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \cdot \exp \left[ -\ln 2 \left( \frac{\nu - \hat{\nu}}{\gamma_G} \right)^2 \right]$$

Vzorec 4.2 - Gaussova funkce odpovídající dopplerovskému rozšíření emisních čar v důsledku tepelného pohybu atomů [13]

kde  $\gamma_G \sim \hat{\nu} \sqrt{T}$ .

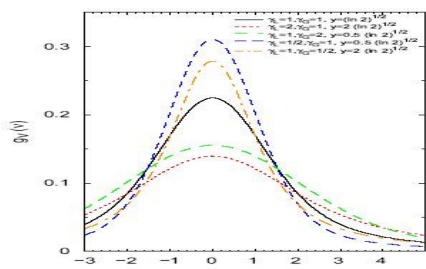
Konvolučním sjednocením těchto profilů dostaneme výsledný profil Voigtův :

$$g_V(\nu - \hat{\nu}, \gamma_L, \gamma_G) \equiv g_L \otimes g_G = \int_{-\infty}^{\infty} d\nu' g_L(\nu - \nu', \gamma_L) \times g_G(\nu' - \hat{\nu}, \gamma_G)$$

Vzorec 4.3 - konvoluce Lorentzovy a Gaussovy funkce [13]

Tato konvoluční funkce nemá žádné jednoduché řešení a to je nahrazováno řadou.

Na obr. 4.1 je vidět, jak se při změnách uvedených konstant mění tvar výsledné křivky.



Obr. 4.1 - graf Voigtovy funkce pro různé hodnoty konstant  $\gamma$  [13]

## 5. Šířka a rozšiřování emisních čar

Pozorované spektrální čáry jsou vždy rozšířené primárně v důsledku fyzikálních příčin a sekundárně při jejich měření z principu konečné možné rozlišovací schopnosti použitých spektrometrů.

Nejjednodušší fyzikální příčinou rozšiřování čar je Dopplerovo rozšíření v důsledku pohybu atomů a iontů a dále jsou to všechny mechanické vlivy v důsledku kolizí všech částic v emitujícím prostředí. Podrobně je to popsáno např. v [11].

### 5.1 Dopplerovské rozšíření

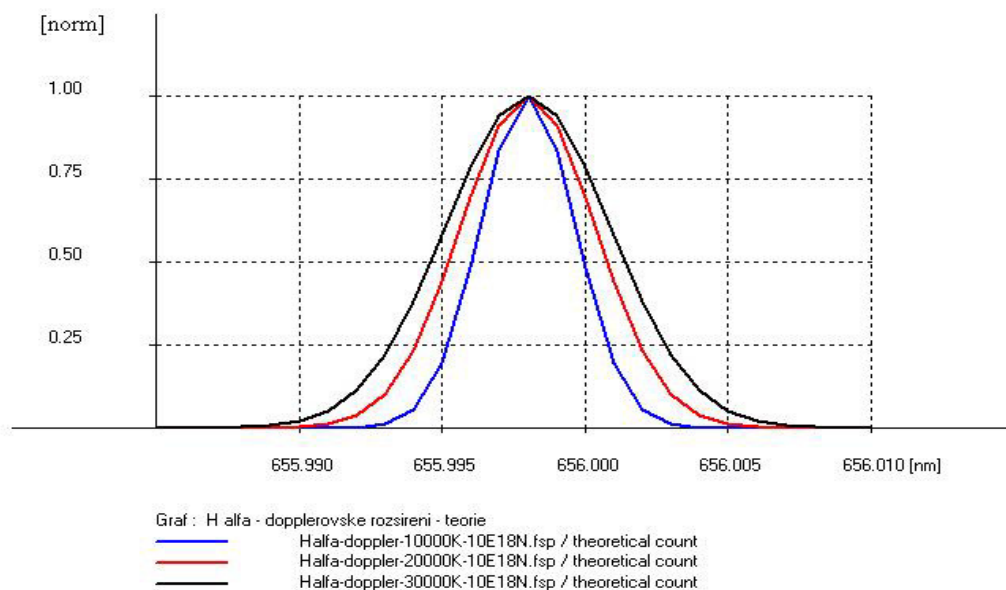
Pro atomová spektra ve viditelném oboru, jak je známe z výbojek a reklamních neonů, je šířka čar nejčastěji určována Dopplerovým rozšířením. Při termálním pohybu atomů ty atomy, které se pohybují směrem k detektoru s rychlostí  $v$  budou zářit s transiční frekvencí vyšší než atomy, které se pohybují opačným směrem v soulase se známým Dopplerovým efektem. Rozložení rychlostí v pohybech atomů odpovídá Boltzmann-Maxwellovu rozložení.

Dopplerovo rozšíření je tedy způsobeno termálním pohybem emitujících atomů a iontů, převážně v důsledku teplotních procesů, které na atomy působí. Po shrnutí konstant do jedné lze pološířku (FWHM v Å) odpovídající teplotě  $T$  vypočítat ze vzorce:

$$\Delta\lambda_{1/2}^D = (7.16 \times 10^{-7}) \lambda (T/M)^{1/2} .$$

Vzorec 5.1 - Dopplerovské rozšiřování-vzorec pro výpočty [3]

kde  $T$  je teplota v Kelvinech,  $M$  je atomová hmotnost v atomových hmotových jednotkách (amu).



Obr. 5.1 - doplerovské rozšíření čáry  $H_\alpha$  pro rozsah teplot 10 až 30 kK při konstantní hustotě  $N_e = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (vypočteno podle vzorců 3.1 a 5.1 bez relativistických korekcí)

### 6. Tlakové rozšíření

je způsobeno elektromagnetickými a mechanickými kolizemi emitujících atomů se sousedními částicemi, viz opět [11]. Tvar rozšíření bude v tomto případě dán profilem Lorentzovým, t.j. matematicky funkcí :

$$I(\lambda) \sim \{1 + [(\lambda - \lambda_0)/\Delta\lambda_{1/2}]^2\}^{-1}$$

Vzorec 6.1 - lorentzovské rozšíření - základní funkce [3]

V následujících vzorcích jsou pološířky (FWHM) i vlnové délky v Å, hustota částic je v cm<sup>-3</sup>, teplota  $T$  v Kelvinech a energie  $E$  nebo  $I$  v cm<sup>-1</sup>.

U tlakového rozšíření emisních čar jsou fyzikálně rozlišitelné následující typy :

### 6.1 Resonanční rozšíření (self-broadening)

nastává jen mezi stejnými atomy či ionty a je pozorováno pouze u čar s horní nebo dolní úrovní energie odpovídající rezonančnímu vybuzení elektrického dipólu ze základního stavu. FWHM je zde určeno vzorcem :

$$\Delta\lambda_{1/2}^R \simeq 8.6 \times 10^{-30} (g_i/g_k)^{1/2} \lambda^2 \lambda_r f_r N_i .$$

Vzorec 6.1 - lorenzovské rozšíření samobuzením [3]

kde  $\lambda$  je vlnová délka pozorované čáry,  $g_k$  a  $g_i$  jsou statistické váhy její horní a dolní energetické hladiny,  $\lambda_r$  je vlnová délka rezonanční čáry,  $f_r$  je tuhost oscilátoru a  $N_i$  je hustota atomů v základním stavu.

Jako příklad pro rezonanční rozšíření si můžeme uvést u atomu helia přechod mezi úrovněmi  $1s2p\ ^1P_1$  a  $1s3d\ ^1D_2$ , tj. pro čáru He I ( $\lambda = 6678.15$  Å) Resonanční čára (zapřičiňující rozšíření čáry sledované) má vlnovou délku 584.3339 Å. Další potřebné parametry pro výpočet lze nalézt v katalogu NIST [1]. Výpočtem dostaneme rozšíření  $\Delta\lambda_{1/2}^R = 0.036$  Å. [3]

### 6.2 Van der Waalsovovo rozšíření

vzniká při dipólové interakci mezi excitovaným atomem a atomem s indukovatelným dipólem v základním stavu. (V případě směsi atomů jde u každé složky o její základní stav).

Aproximační vzorec, z kterého lze toto rozšíření přibližně vypočítat pro vodíkový atom a podobné typy, má tvar :

$$\Delta\lambda_{1/2}^W \simeq 30 \times 10^{16} \lambda^2 C_6^{2/5} (T/\mu)^{3/10} N ,$$

Vzorec 6.2.1 - Van der Waalsovo rozšíření [3]

kde  $\mu$  je redukovaná hmotnost atomu-rušitele v jednotkách amu,  $N$  je hustota rušitelů a  $C_6$  je interakční konstanta. Její specifikaci lze nalézt rovněž ve [3].

Van der Waalsovo rozšíření je posunuto k delším vlnovým délkám cca o třetinu celkového FWHM.

Jako příklad poslouží opět přechod v He I mezi úrovněmi  $1s2p\ ^1P_1$  a  $1s3d\ ^1D_2$  a jednoduše v interakci s atomem He jako rušitelem pro vlnovou délku  $\lambda = 6678.15$  Å.

Při  $T = 15\ 000$  K a  $N = 1 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> vychází  $\Delta\lambda_{1/2}^W = 0.044$  Å.

### 6.3 Starkovo rozšíření

nabitými rušiteli (ionty a elektrony) a vnějšími elektrickými poli obvykle překračuje hodnoty rušení rezonančního a Van der Waalsova a to ve výbojích nebo v plazmatu.

Pro atom vodíku je rozšíření dáno vzorcem :

$$\Delta\lambda_{1/2}^{S,H} = (2.50 \times 10^{-9}) \alpha_{1/2} N_e^{2/3} ,$$

Vzorec 6.3.1 - Starkovo rozšíření [3]

kde  $N_e$  je hustota elektronů a  $\alpha_{1/2}$  je parametr určující pološířku pro sledovanou čáru. Hodnotu parametru  $\alpha_{1/2}$  lze nalézt v literatuře [11]. Starkova rozšíření vykazuje lineární závislost na hustotě elektronů  $N_e$ .

### 7. Celkové rozšíření emisních čar

Souhrnný vzorec lze získat sečtením doplerovského, tlakového a Starkova rozšíření :

$$\Delta\lambda = \Delta\lambda_{\text{Doppler}} + \Delta\lambda_{\text{Rezonance}} + \Delta\lambda_{\text{Waals}} + \Delta\lambda_{\text{Stark}} \quad (7)$$

Podle teorie a přesných fyzikálních měření jsou pro běžné teploty, jaké se ve výbojkách v ionizovaných plynech vyskytují, fyzikální pološířky emisních čar řádově v pikometrech, takže při měření v praxi běžně používanými spektrometry se jedná o téměř ideální čárové zdroje.

### 8. Praktické použití rozšiřování emisních čar

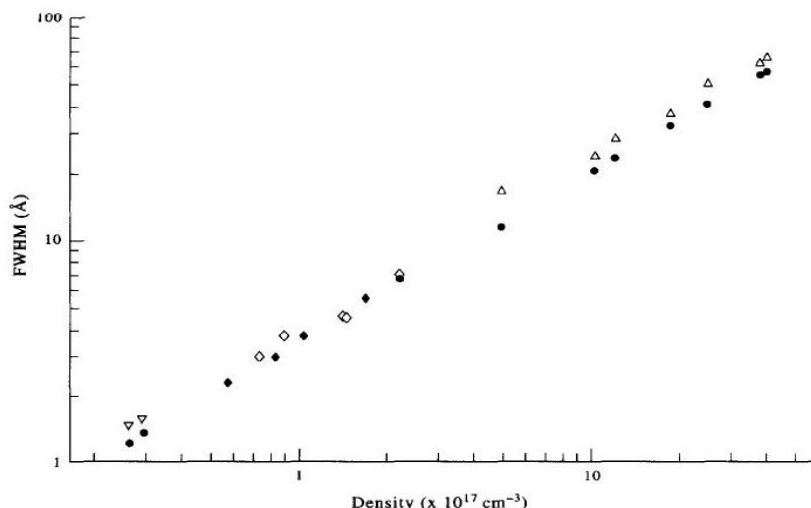
Po předcházejícím teoretickém výkladu se můžeme vrátit zpět k praktickým aplikacím založeným na znalosti vzniku emisních čar a vlivů na jejich profil.

Již v úvodu byla zmíněno použití emisních čar na určování rozlišovací schopnosti spektrometrů a na jejich kalibraci. Mnohem významnější jsou aplikace využívající závislost šířky spektrálních čar na teplotě a tlaku v plynných prostředích a v plazmě.

K tomuto účelu se používají vlnové délky od měkkého rentgenového záření od vlnové délky cca 50nm až po milimetrové vlny s frekvencí v řádu GHz .

Jako příklady aplikací lze uvést měření teploty a tlaku ve výbojích v plynových výbojkách, plasmatických hořácích a v zařízeních na výzkum chování plazmatu s cílem dospět k termojaderné fúzi (tokamaky, stelátory atd.).

Jedním z příkladů je syntéza spektra Paschenovy serie ( $n = 8$  do  $n = 13$ ) pro plazma s hustotou  $N_e = 3 \times 10^{21} \text{ mm}^{-3}$  a teplotami iontů a elektronů  $T_i = T_e = 4\text{eV}$  popsaná v [10] a její porovnání s experimentálně zjištěnými hodnotami .



Obr. 8.1 - porovnání vypočtených a naměřených rozšíření emisní čáry  $P_{\alpha}$  v tokamacích a stellátorech v rozsahu teplot 34000 až 87000 K [10]

Na obr 8.1 je porovnání vypočtených a změřených dat v tokamacích a stellátorech publikované rovněž v práci [10], černá kolečka jsou vypočtené hodnoty, trojúhelníky a kosočtverce představují experimentálně zjištěné hodnoty.

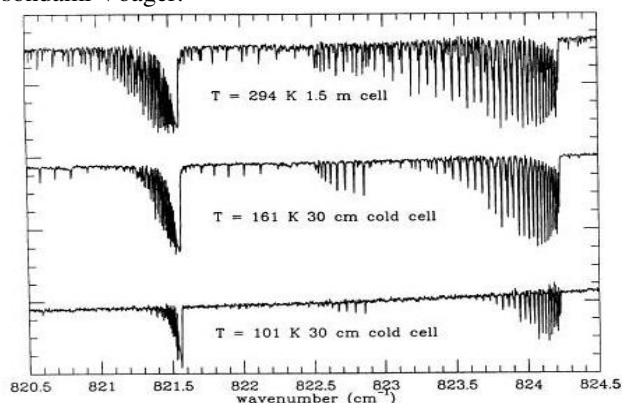
Dalším oborem, který využívá uvedenou závislost šířky emisních čar na teplotě a tlaku je astrofyzika. Zde lze zjišťovat např. hustotu a teplotu atmosféry planet a jejich měsíců a prstenců, dále se určují teploty a tlaky v plynových mlhovinách a v plynných obalech hvězd včetně našeho Slunce. Některé příklady:

Byla např. změřena propustnost a absorpce atmosféry Venuše satelitem Venus Express, kdy se jako zdroj světla procházejícího atmosférou používalo v opozici se nacházející Slunce [12].

Dalším příkladem jsou výsledky přímého měření radiace z atmosféry Venuše v submilimetrovém pásmu, konkrétně absorpční čáry  $H_2O$  s frekvencí 556.9 GHz rozšířené v důsledku interakce s  $CO_2$  (majoritní složka atmosféry). Výpočtem bylo nejprve získáno syntetické spektrum, přičemž koeficienty tlakového a tepelného rozšíření se dohledávají tak, aby shoda s naměřeným spektrem byla co nejlepší. Pak je již možné určit podmínky, za kterých bylo spektrum nasnímáno – tlak a teplotu v atmosféře. Toto měření bylo provedeno satelitem SWAS (Submillimeter Wave Astronomy Satellite) osazeným spektrometrem s rozsahem  $18-102\text{ cm}^{-1}$  (550–3050 GHz) [9].

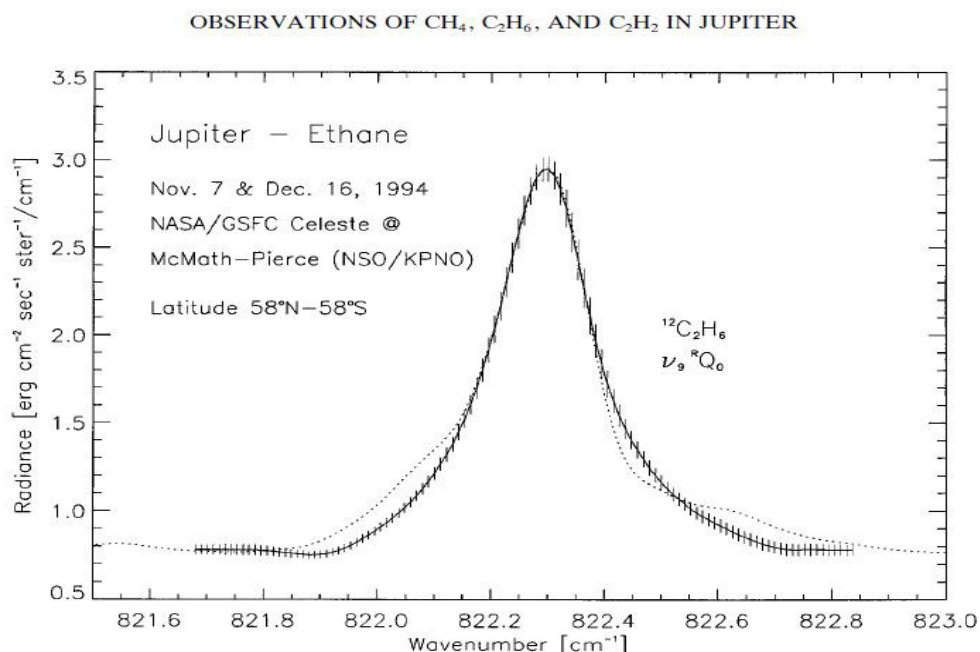
Posledním zde uvedeným příkladem je měření radiace ze stratosféry Jupitera pozemní observatoří NSO / KPNO / FSP na 4m dalekohledu Kit Peak v USA v součinnosti s měřeními, provedenými sondami Voyager, kde byla jednak potvrzena existence plynů metanu, etanu a acetylenu a na základě měření absorpční čáry etanu  $12.165\text{ }\mu\text{m}$  v laboratorních podmínkách a s odpovídajícími výpočty spekter byla potvrzena teplota v Jupiterově stratosféře [15].

Jak zde bylo postupováno je zřejmé z obr. 8.2. Nejprve byla v laboratoři změřena absorpční spektrální charakteristika příměsi etanu v metanu (majoritní plyn ve stratosféře Jupitera) - horní křivka za pokojové teploty. Dále byla hledána shoda naměřeného spektra (střední křivka) se spektrem referenčním (dole). To se podařilo nalézt při ochlazení referenční směsi na 160 K v soulase s hodnotou naměřenou ve stratosféře Jupitera sondami Voyager.



Obr. 8.2 - absorpční čára etanu ze stratosféry Jupiteru [15]

Obdobné výsledky byly získány i při dalších měření z pozemní observatoře NSO / KPNO / na 4m dalekohledu Kit Peak v USA pomocí spektrometru CELESTE [16].



Obr. 8.3 - teoreticky spočtené spektrum etanu a jeho porovnání s naměřenými hodnotami ve stratosféře Jupitera [16]

Tento článek vznikl jako součást řešení projektu základního výzkumu a vývoje Ústavu fyziky plazmatu AV ČR s číselným označením AV0Z20430508 a vznikl za jeho podpory .

#### Použitá literatura:

- [1] National Institut for Standards and Technology, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>
- [2] NIST Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/index.html>
- [3] W. C. Martin and W. L. Wiese NIST Atomic Spectroscopy, a Compendium of Ideas, Notation, Data and Formulas, National Institute of Standards and Technology
- [4] Hyperphysics - Physics and Astronomy, Georgia State University, <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/>
- [5] Wikipedie, [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)
- [6] The Spectroscopy Net [www.thespectroscopynet.com](http://www.thespectroscopynet.com)
- [7] J.M. Lerner and A. Thevenon: The Optics of Spectroscopy
- [8] Pavel Oupický: Spektrometry - základy konstrukčního řešení
- [9] Hideo Sagawa at al.: Pressure broadening coefficients of H<sub>2</sub>O induced by CO<sub>2</sub> for Venus atmosphere, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 110 (2009) 2027– 2036
- [10] B. Talin et al: Ground Work Supporting the Codes based upon the Frequence Fluctuation Model, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer Vol. 58, Nos 4-6, pp. 953-964, 1997
- [11] *Atomic, Molecular, & Optical Physics Handbook*, Chaps. 19 and 57, ed. by G.W.F. Drake (AIP, Woodbury, NY, 1996).
- [12] Jean-Loup Bertaux: New isotope molecule may add to Venus' greenhouse effect Service d'Aéronomie du CNRS, France, Esa News 2007, [http://www.esa.int/SPECIALS/Venus\\_Express/SEMF8BV7D7F\\_0.html](http://www.esa.int/SPECIALS/Venus_Express/SEMF8BV7D7F_0.html)
- [13] Franz Schreier: Optimized implementations of rational approximations for the Voigt and complex error function, Journal of Quantitative Spectroscopy&Radiative Transfer 112 (2011) 1010– 1025
- [14] E. Stambulchik: Correlation effects and their influence on line broadening in plasmas: Application to H $\alpha$ , High Energy Density Physics 3 (2007) 272e277
- [15] Günther Wiedeman: Detection of <sup>13</sup>C-ethane in Jupiter's atmosphere, The Astrophysical journal, 383, L29-L32,1991
- [16] Sada at al.: Observations of CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in the Stratosphere of Jupiter ICARUS **136**, 192–201 (1998)

- [17] Pavel Oupický: Analýza dat a spektrálního rozlišení spektrometrů s řádkovými senzory - referát na konferenci "Člověk ve svém kosmickém a pozemském prostředí", Hvězdárna v Úpici 2009
- [18] Pavel Oupický: Emisní čáry – nástin teorie a praktické aplikace - referát na konferenci "Člověk ve svém kosmickém a pozemském prostředí", Hvězdárna v Úpici 2010