

Emisní spektrální čáry atomů. Úvod do teorie a dvě praktické aplikace

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

Úvod

Teorie vzniku a kvantifikace emisních spektrálních čar 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.

V tomto článku se zaměřím na dvě nejčastěji využívané aplikace - na určování instrumentálního profilu spektrometrů a na jejich kalibraci.

Rozlišovací schopnost spektrometrů a jejich kalibrace

Spektrometry jsou hodnoceny především podle jejich rozlišovací schopnosti a její správné určení je proto jedním z nejdůležitějších úkolů, který musí jejich obsluha dobře zvládat. Stejně důležitým úkolem je i kalibrace spektrometrů, v tomto případě kalibrace pro vlnové délky v celém přístrojovém rozsahu nebo alespoň v jeho zvolené části.

K oběma těmto výše popsaným úkolům se používají emisní čáry, v tomto případě získávané převážně emisemi fotonů z nízkotlakých lamp naplněných vhodnými plyny. Nejčastěji jsou používány celkem běžně dostupné rtuťové a neonové lampy, méně často jsou používány lampy plněné argonem, vodíkem, héliem a dalšími vhodnými plynnými látkami.

Pro úspěšné určení rozlišovací schopnosti a správné kalibrace je nutné mít základní vědomosti o zákonitostech vzniku emisních čar, jejich intenzity, stability a vhodnosti pro daný účel.

Příklady použití emisních čar u spektrometrů

Jedním z nejpodstatnějších klasifikačních kritérií pro spektrometry je jejich schopnost rozlišit detaily v měřených spektrech a potažmo správná interpretace šířky spektrálních čar, filtrů a pod..

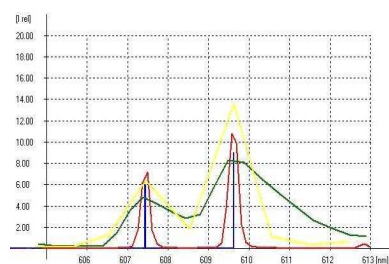
Rozlišitelnost dvou čar nebo píků v obecném spektru je posuzováno podle Rayleighova kritéria, kdy se posuzuje, zda mezi zobrazenými maximy je zřetelné minimum, podrobnosti viz např. v [4].

Dalším používaným a zdánlivě jednodušším kritériem pro určení rozlišovací schopnosti spektrometrů je zobrazení osamělé čistě emisní čáry spektrometrem a následným určením tvaru a pološířky jejího zobrazení. Vzhledem k tomu, že emisní čáry jsou naturálně a fyzikálně velmi úzké (což platí při použití nízkotlakých výbojek a za nízkých provozních teplot) je jejich zobrazení i relativně přesným klasifikačním kritériem rozlišovací schopnosti spektrometrů.

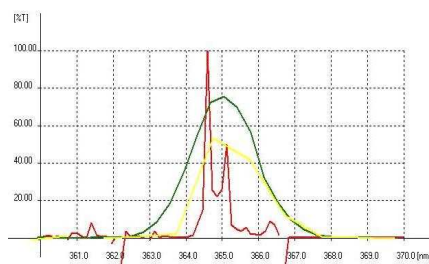
Výsledné zobrazení emisní čáry se nazývá instrumentálním profilem spektrometru pro vlnovou délku λ_0 a jeho příslušná pološířka (FWHM) instrumentální pološířkou. Tato pološířka pak přímo udává rozlišovací schopnost spektrometru.

Podrobněji o tom autor referoval v předcházejícím příspěvku na této konferenci [4].

Na obr. 1 je zobrazení emisních čar neonu třemi různými spektrometry. Pokud se k určení rozlišovací schopnosti a případně ke kalibraci ve vlnových délkách podaří nalézt podobnou konfiguraci čar, pak v určení rozlišovací schopnosti nebo při kalibraci není problém. Šířka zobrazení emisní čáry (za určitých výše uvedených podmínek) přímo odpovídá instrumentálnímu profilu spektrometru pro danou vlnovou délku. To však neplatí vždy, jak je zřejmé z obr.2.



Obr.1

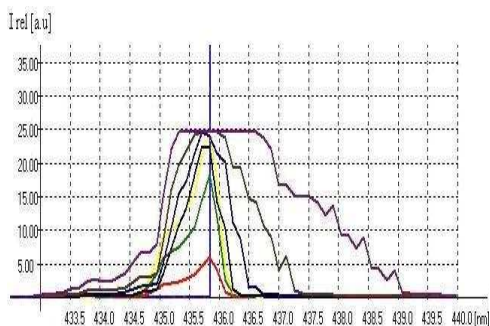


Obr.2

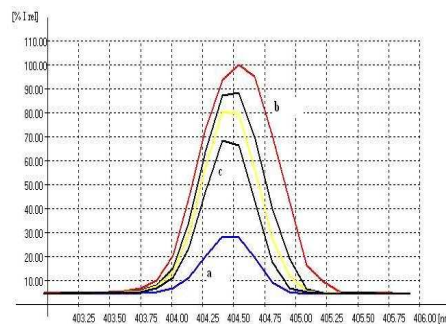
V obou případech kritérií na určení rozlišovací schopnosti je nutno mít na paměti, že emisní čáry, které se jeví při měření na spektrometru jako jednoduché a samostatné, mohou ve skutečnosti být a ve většině případů jsou

to čáry složené z mnoha těsně vedle sebe zářících čar. Je proto vždy nutné čáry jak ke kalibraci, tak k měření rozlišovací schopnosti, pečlivě volit. Příklad problematického výběru čáry na měření instrumentálního profilu nebo kalibraci je právě na obr. 2 .

Dalším problémem, s kterým se při určování rozlišovací schopnosti a při kalibraci spektrometrů setkáme, je stabilita zdrojů emisního záření. Na obr. 3 a 4 jsou tyto problémy naznačeny a zvýrazněny u nízkotlaké rtuťové výbojky.



Obr. 3



Obr. 4

Na obr.3 je zobrazen vliv časové nestability rtuťové lampy a vliv přesvětlení spektrometru na zobrazení emisních čar (cas provozu výbojky 0 až 10minut). Na obr. 4 je znázorněna eliminace přesvětlení spektrometru zvětšením vzdálenosti zdroje emisních čar od vstupní štěrbinou (instrumentální profil čáry a) po zapnutí, b) po 10 minutách, c) po oddálení z lampy z 5 na 25 cm.

U klasických spektrometrů s nastavitelnou štěrbinou byl problém přesvětlení snadno řešitelný správným nastavením (zúžením) štěrbinou. Novější vláknem vázané spektrometry však mají většinou pevnou štěrbinu a není-li možné regulovat intenzitu zdroje, je nutno předem počítat s tím, že intenzitu zdroje bude nutné regulovat jeho oddálením od vstupního optického prvku nebo vhodnou clonou.

Emisní čáry - úvod do teorie

Emisní čáry, tak jak je registrujeme při měření spektrometrem, jsou ve své podstatě 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 spojeno s elektromagnetickým polem, které se nám projevuje vlněním od nejkratších vlnových délek měkkého rentgenového záření až po vlnové délky kilometrových rozhlasových vln.

V Bohrově modelu atomu se elektrony pohybují po oběžných drahách kolem jádra. Přitom se musí řídit několika základními pravidly - postuláty: 1) elektrony se pohybují jen po určitých stabilních drahách, 2) při tomto pohybu v ideálním případě nedochází k emisi fotonů a 3) při přechodu elektronu mezi jednotlivými dráhami dochází k absorpci nebo emisi fotonů.

Díky těmto postulátům, inspirovaným předchozími pracemi Plancka, Einsteina a deBroglieho a následnými pracemi Schrödingera, Diraca a dalších fyziků se podařilo teoreticky vysvětlit emisní spektra téměř všech atomů.

Emisní čáry jsou při svém vzniku - při emisi fotonů z atomů - co do vlnové délky velmi přesně určeny přechodem elektronu z jedné - energeticky bohatší, vyšší dráhy - do dráhy energeticky chudší, jádru bližší. Tyto přechody (transitions) se řídí principem nuceného přechodu do stavu s minimální stabilní potenciální energií.

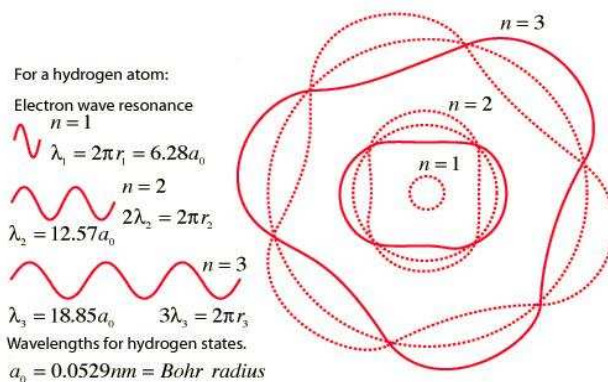
Čím vyšší je rozdíl energetických hladin, tím je kratší vlnová délka vyzářených fotonů a tím je i vyšší intenzita tohoto záření a pravděpodobnost, že k tomuto vyzáření dojde.

Poněkud méně názorný než Bohrovův planetární model ale skutečnosti více odpovídající je trojrozměrný model atomu s kulatým jádrem a elektrony obíhajícími, rozestřenyými či rozvlněnými ve slupkách a podslupkách .

Schrödinger rozšířil Bohrovův dvojrozměrný model na trojrozměrný a kvantováním všech os podle deBroglieho podmínky ve sférické soustavě se tak dostal ke třem kvantovým číslům (radiální $r \sim n$, orbitální $\Theta \sim l$ (el) a azimutální $\Phi \sim m$), čtvrté kvantové číslo (spinové) doplnil na základě práce Sterna a Gerlacha o spinovém momentu Dirac.

Tato dvě poslední kvantová čísla se bezprostředně týkají magnetických jevů v atomu a jeho reakcí na vnější magnetická pole a proto se jím říká magnetická. Označují se shodně m a aby se odlišila, jsou doplněna indexy l (el) a s .

Stav atomů lze tak zjednodušeně zapsat čtyřmi kvantovými čísly: n , l , m_l , a m_s . Kvantové číslo n určuje slupku, ve které se elektrony (u vodíku elektron) nacházejí. Slupky obsahují podslupky s kvantovým číslem l (el) . Stav elektronu v podslupkách se liší jejich rotačním (orbitálním) momentem - tj. rychlostí či frekvencí, kterou se v podslupce vlní, a případně spinem (či smyslem), který může nabývat pouze dvou hodnot, vyjádřených číselně zlomkem $\pm 1/2$.



Obr. 5 - slupky v atomu vodíku - řez obalem [3]

Slupky a podslupky v atomu se zaplňují podle tzv. výstavbového (aufbau) pravidla, jehož základem je princip minimalizace energie v dané slupce, nejdříve se proto vždy obsazují hladiny s nejmenší možnou energetickou úrovní. Proto se vždy přednostně obsazuje slupka s, které odpovídá nejdelší doprovodná vlnová délka s příslušným nejnižším energetickým potenciálem.

V soulase s kvantovými čísly nabývají elektrony v atomu energii odpovídající jejich usazení ve slupkách, podslupkách a elektromagneticky rozlišených hladinách. Celkový počet elektronů (se záporným nábojem) v atomu je za normálního (neionizovaného) stavu stejný jako počet kladně nabitých protonů.

Pokud na atom nepůsobí elektrická nebo magnetická pole, jsou všechny elektrony v podslupce ekvivalentní, tj. mohou zde zaujmout libovolnou neobsazenou pozici, aniž by se to na emisích excitovaných čarách atomů projevovalo. To se však změní při působení těchto polí. Energetické hladiny v podslupce se pak budou štěpit a odlišnosti se kvantifikují kvantovými čísly m s indexem l (el) , tj. m_l a vliv se projeví i na posledním kvantovém čísle pro spin m_s .

Zavedení těchto magnetických kvantových čísel umožnilo teoreticky vysvětlit jemné a hyperjemné štěpení emisních čar v magnetických (Lambův posuv a Zeemanův efekt) a elektrických (Starkův efekt) polích vnějších i interně v každém atomu působících.

Elektrony jsou v atomech ve formě deBroglieho vln neustále v pohybu. Nesou náboj a protože pohybující se náboje vytváří elektrické proudy a tyto proudy opět produkují magnetická pole.

Obdobně spin elektronu, tj. jeho rotace kolem jeho vlastní osy produkuje spinový magnetický moment, souhlasně či nesouhlasně orientovaný s jeho momentem orbitálním.

Elektrony skrze tato pole na sebe působí navzájem a v menší míře i na jádro atomu. Jejich účinky se však mohou navzájem i rušit. Pokud je slupka (a tedy i její podslupky) zcela naplněná, pak se interakce mezi elektrony a mezi elektrony a jádrem mohou zcela eliminovat a atom se pak navenek jeví jako velmi stabilní (to platí pro atomy vzácných plynů).

Pokud má atom nejvyšší kontaktní (valenční) slupku nenaplněnou, pak se chová tak, jako kdyby měl právě pouze tuto kontaktní slupku a toliko těžší jádro. Je to tím, že elektrony vytvářejí ve slupkách vázané struktury, které značně redukuje počet možných energetických stavů, který by jinak u atomů s větším protonovým číslem byl obrovský.

Jsou známe čtyři druhy vazeb, které se v atomech mezi elektrony mohou vytvářet, z nichž nejdůležitější jsou dvě, LS a JJ vazby.

V atomech s atomovým číslem $Z < 20$ se tvoří spin-spin (S) a orbit-orbitální (L) - LS - vazba.

V těchto atomech jsou dominantní elektromagnetické vazby mezi spiny elektronů a mezi jejich rotačními (orbitálními) momenty. Vazby mezi elektrony a jádrem a mezi spiny a orbity elektronů navzájem (spin-orbitální vazby) jsou zde mnohem menší.

Další zjednodušující vazbou u atomů s atomovým číslem $Z > 20$ je vazba J-J . Při této vazbě dochází k propojení mezi spinovými a rotačními momenty elektronů a proto se jí říká spin-orbitální vazba. Tato vazba může být velmi silná. V atomu se většinou vytvoří dvě skupiny momentů s kvantovými čísly J_1 a J_2 a proto se vazba označuje jako j-j. Při této vazbě jsou stavy atomu určeny sumárním kvantovým číslem J, které je dáno orientovaným součtem čísel magnetických.

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

Působením vnějších vlivů na atom dochází k excitaci elektronů na vyšší energetické hladiny. Těmito vlivy jsou nejruznější formy elektromagnetického (fotonového) záření, které je elektrony v atomu absorbováno, a dále mechanické vlivy, k nimž dochází při vzájemných srážkách atomů mezi sebou.

Po excitaci se atom v nejbližším možném termínu (když vnější vliv přestane působit) vrací zpět do stavu s menší nebo základní energií (ground state) a přitom přebytečnou energii opět vyzaří ve formě elektromagnetického (fotonového) záření.

Obečně není podmínkou, že excitační i emisní záření musí mít stejnou vlnovou délku (nebo frekvenci $\nu = c / \lambda$). Pokud tomu tak je, je však pravděpodobnost, že k excitaci bude docházet, vyšší. Atomy tedy nejlépe absorbují fotony s energií $\Delta E = h\nu$ odpovídající rozdílu v jejich energetických hladinách.

Pro absorpci fotonů při excitaci a následné emisi jsou nejpodstatnější hodnoty energetických hladin, které náleží k atomovým stavům popsaným kvantovými čísly.

Rozdíl v energiích mezi úrovněmi, obecně např. k a i, v nejjednodušším případě pro vodíkový atom a atomy téhož typu (s jedním valenčním elektronem v kontaktní slupce) lze vypočítat z následujícího vzorce :

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

Vzorec platí pro $Z < 20$, pro těžší atomy již je nutné brát v úvahu relativistické korekce, které byly při odvozování vzorců pro Bohrov model zanedbány.

Emisní čáry - výpočty, měření a katalogy

Jak vidno z předchozího teoretického úvodu, získávat emisní čáry výpočtem pro složitější atomy než je atom vodíku je matematicky velmi obtížná úloha.

Za dobu fyzikálních pokusů, omylů a objevů se však vědcům podařilo měření sestavit tabulky emisních čar od většiny známých prvků.

Mezi nejznámější databáze spektrálních čar, do nichž je volný přístup, jsou dvě databáze dostupné na Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics (CFA), třetí je dostupná na National Institute of Standard and Technology (NIST), USA, viz použitá literatura.

Z nich se autorovi tohoto článku jako nejvíce propracovaná jevila databáze NIST ASD (Atomic Spectra Database), z které proto čerpal další informace o emisních čarách.

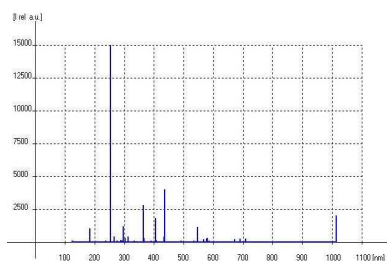
Z databáze NIST ASD lze získat výpis spektrálních čar pro zvolený prvek třemi způsoby, např. pouze výpis vlnových délek fotonů emitovaných po excitaci atomu ze základního stavu nebo výpis vlnových délek fotonů emitovaných excitací atomu ve zvoleném ionizovaném stavu a nebo výpis všech vlnových délek fotonů emitovaných excitací atomu bez ohledu na to, zda je v ionizovaném či v základním stavu. Dále je možné zvolit řadu dalších parametrů, z nichž nejdůležitější je omezení excitační energie zdola i zhora.

Emisní čáry - příklad praktická aplikace

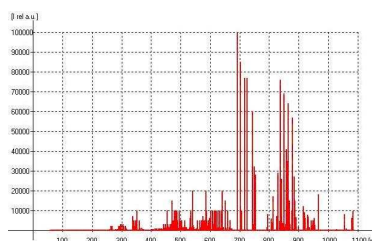
V našem případě se omezíme na vlnové délky běžně používané v optických přístrojích v rozsahu cca od 200 do 1000nm a v němž se nejvíce používají běžně dostupné spektrometry.

Pro stanovení rozlišovací schopnosti spektrometrů a pro jejich přesnou kalibraci se používají emisní čáry z běžně dostupných zdrojů emisních čar, kterými jsou nízkotlaké výbojky plněné plyny, např. vodíkem, neonem, argonem, kryptonem resp. parami kovů, např. rtuti, sodíku, cadmia atd.. Při použití těchto výbojek většinou nejsou známy parametry, jako je teplota a tlak excitovaného resp. ionizovaného plynu, které jsou určující pro výskyt a profilový charakter emisních čar. Pokud tyto výbojky používáme, potřebujeme vědět, jak by spektrum mohlo a mělo vypadat a které čáry jsou k výše uvedeným účelům vhodné a nebo nevhodné. A tyto informace nejjednodušším způsobem získáme např. z výše uvedených databází.

Tento článek je zaměřen na emisní čáry rtuti a neonu, pro které jsou nejdostupnější a nejrozšířenější zdroje - nízkotlaké rtuťové výbojky a neonové doutnavky.



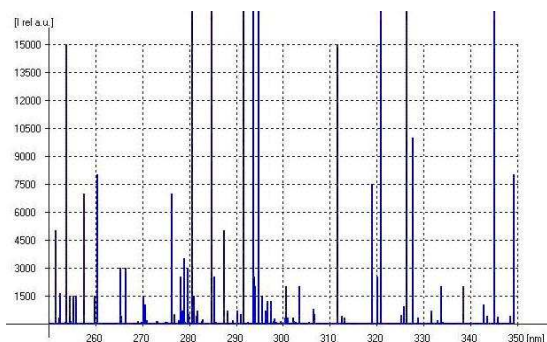
Obr. 6



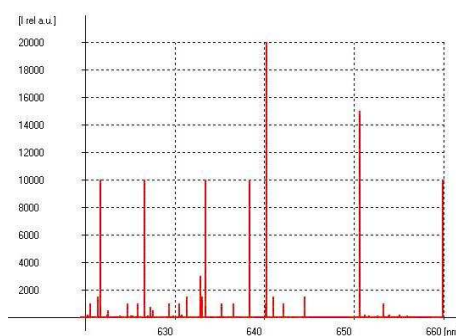
Obr. 7

Na obr. 6 jsou emisní čáry získané z NIST ASD pro atom rtuť Hg I v základním stavu s horním limitem excitační energie 11eV. Na obr. 7 jsou emisní čáry atomu neonu Ne I v základním stavu s horním limitem excitační energie 22eV. Dalším zvyšováním této excitační energie se v základních stavech další emisní čáry již neobjevují a atom přechází do ionizovaného stavu. Jiná situace ovšem nastává, jestliže v plynu jsou jak

excitované, tak ionizované atomy, což je bohužel častější případ. V případě atomů rtuti je to velmi podstatné, protože intenzita emisních čar z ionizovaných atomů mnohonásobně překračuje intenzitu emisních čar z atomů pouze excitovaných ze základního stavu. Naopak je tomu u neonu a proto je jako zdroj čar mnohem stabilnější.



Obr.8



Obr.9

Na obr. 8 a 9 jsou příklady detailních spekter ionizovaných atomů Hg a Ne.

Závěr

Z volně dostupných databází z Internetu lze získat informace o emisních čarách atomů a tyto informace lze využít k praktickým aplikacím. Tato práce byla zaměřena na kalibraci spektrometrů a na určování jejich rozlišovací schopnosti. Z detailních spekter získaných z databází je možné usuzovat na vhodnost či nevhodnost použití určitých emisních čar pro zvolený účel, jak pro kalibraci, tak pro stanovení rozlišovací schopnosti spektrometrů ať již podle Rayleighova kritéria a nebo stanovením jejich instrumentálního profilu. Tento článek vznikl v rámci řešení úkolu programu "Podpora projektů cíleného výzkumu", projekt 1SQ100820502 a též za podpory výzkumného záměru Ústavu fyziky plazmatu AV0Z20430508.

Použitá literatura:

- [1] National Institut for Standards and Technology (NIST ASD) - Sansonetti, Martin
<http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>
- [2] NIST Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data - W. C. Martin and W. L. Wiese
<http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/index.html>
- [3] Hyperphysics - Physics and Astronomy, Georgia State University
<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/>
- [4] Pavel Oupický: Analýza dat a spektrálního rozlišení spektrometrů s řádkovými senzory, sborník z konference "Člověk ve svém kosmickém a pozemském prostředí", Hvězdárna v Úpici, 2009