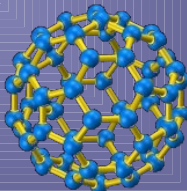


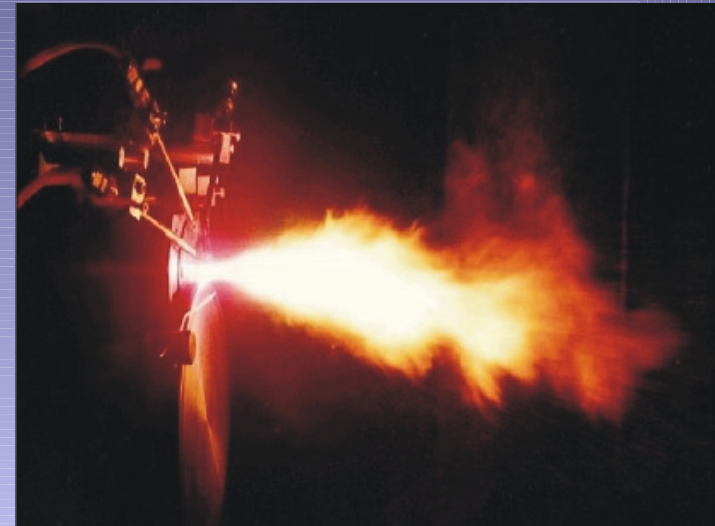
# Diagnostyka plazmy - spektroskopia molekularna

Ewa Pawelec - wykład dla pracowni  
specjalistycznej

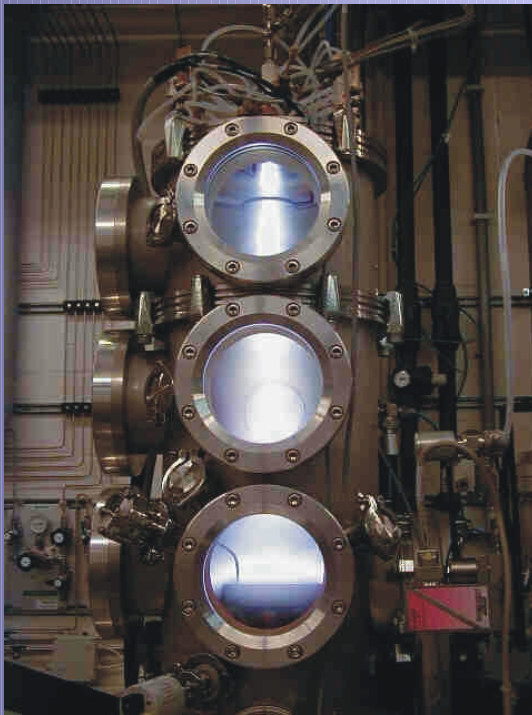


# Plazma

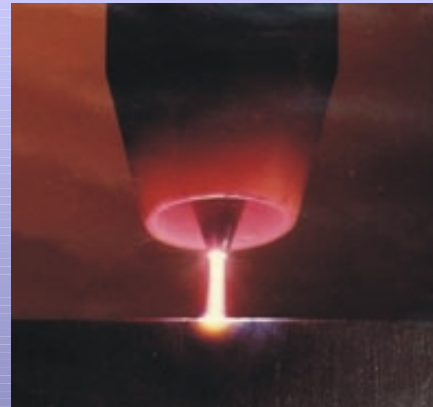
- Różne rodzaje plazmy:



<http://www.ipp.cas.cz/MI/index.html>



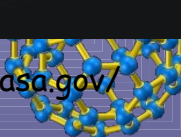
<http://www.etp.phys.tue.nl/Depo2/ETP/ExpandTermalPlasma.htm>



<http://www.pro-fusiononline.com/welding/plasma.htm>

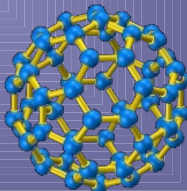


<http://technology.jpl.nasa.gov/>



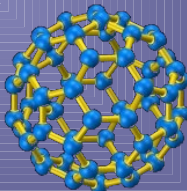
# Diagnostyka plazmy

- Plazma - mieszanina atomów, molekuł, jonów, elektronów i fotonów.
- Diagnostyka - pomiar parametrów plazmy (temperatura, prędkość przepływu, skład plazmy)
- Problemy równowagi czyli ile może być temperatur?
- Metody pomiaru parametrów plazmy - absorpcja, emisja, pomiary parametrów elektrycznych.



# Parametry plazmy

- Prędkość - zazwyczaj ogólna prędkość przepływu plazmy, mierzalna za pomocą przesunięcia Dopplera linii widmowych
- Temperatura - parametr opisujący pewien podukład wewnątrz plazmy - np. układ poziomów elektronowych atomu.
- Gęstość określonych obiektów (atomów, molekuł, elektronów, z podziałem na określone stany energetyczne).



# Równowagi szczegółowe

- Prawo Plancka:

$$U(\nu, T) = n^3 \cdot \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} [W \cdot m^{-3}]$$

 $T_{hv}$ 

temperatura  
promieniowania

- Prawo Maxwella:

$$\frac{dN(\nu)}{N} = f_M(\nu) d\nu = 4\pi\nu^2 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{m\nu^2}{2kT} \right) \cdot d\nu$$

 $T_d$ 

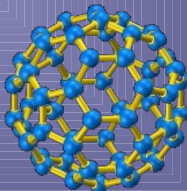
temperatura  
translacyjna  
(Dopplerowska)

- Prawo Daltona:

$$N = \sum_i N_i = \frac{p}{kT}$$

 $T_g$ 

temperatura gazu



- Prawo działania mas (np. prawo Sahy):

$$\frac{N_i \cdot N_j}{N_{ij}} = \frac{Z_i(T) \cdot Z_j(T)}{Z(T)_{ij}} \left( \frac{m_i \cdot m_j}{m_i + m_j} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left( -\frac{m_{ij} - d_{ij}}{kT} \right)$$

$T_{reakc.}$

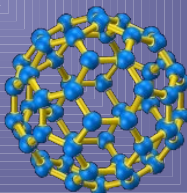
temperatura reakcji  
(np. jonizacyjna)

- Prawo Boltzmannna:

$$\frac{N_{i,a}}{N_i} = \frac{g_{i,a} \cdot \exp\left( -\frac{E_{i,a}}{kT} \right)}{\sum_a g_{i,a} \cdot \exp\left( -\frac{E_{i,a}}{kT} \right)}$$

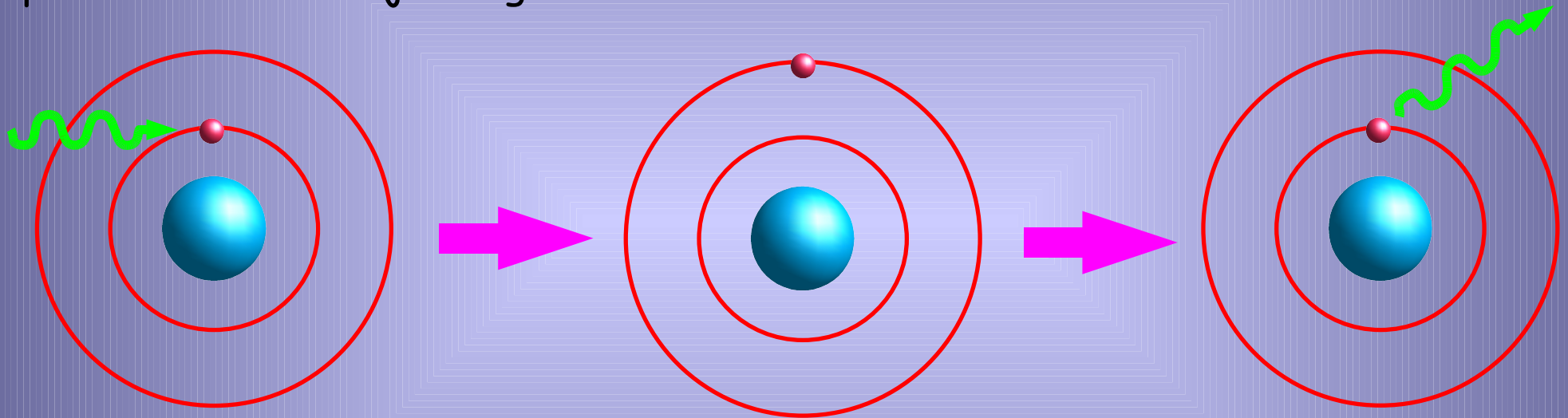
$T_{exc.}$

temperatura  
wzbudzeniowa



# Spektroskopia absorpcyjna

Elektron pierwotnie na poziomie dolnym, wysyłamy foton o odpowiednio dobranej energii

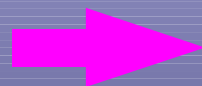


Elektron wzbudzony

Emisja spontaniczna

- Prawo Lamberta-Beera:

$$dI = -\alpha c dx$$

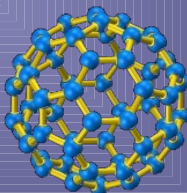


$$I_f = I_0 e^{-\alpha c l}$$

$\alpha$  - wsp. absorpcji

$c$  - koncentracja

$l$  - długość ośrodka



# Spektroskopia emisyjna

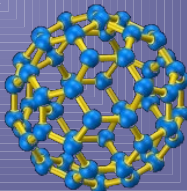
- Wzbudzenie pochodzi nie z zewnętrznej wiązki światła, ale z oddziaływań wewnętrznych w plazmie (zderzenia ze wzbudzonymi elektronami)

- Natężenie linii widmowej:

$$I_c = \frac{N\mu^2\omega_0}{\epsilon_0 \cdot hc}$$

$\omega_0$  - częst. przejścia  
 $\mu$  - moment dipolowy  
 $N$  - liczba promieniujących cząstek (emiterów)

- W sytuacji zmierzenia natężenia absolutnego - liczba emiterów znana od razu, inaczej potrzebne jest kilka pomiarów

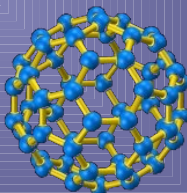




# Transport promieniowania czyli problemy

- Ośrodki gęste optycznie - oprócz emisji jest absorpcja (może zachodzić dla określonych długości fali)
- Ośrodki promieniujące - obserwację absorpcji światła zakłóca emisja ośrodka (plazma)
- Ośrodki o zmiennych parametrach- pomiary dają jedynie wielkości globalne, a zazwyczaj do diagnostyki przydatne są wielkości lokalne - transformacja Abela:

$$\epsilon(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{I'(y) dy}{\sqrt{y^2 - r^2}}$$



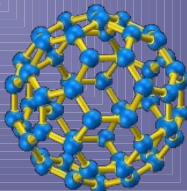
# Diagnostyka - atomy

- Pomiar - temperatura wzbudzeniowa, temperatura dopplerowska, gęstość elektronów

- temperatura wzbudzeniowa - pomiar liczby emiterów znajdujących się w przynajmniej dwóch stanach energetycznych:

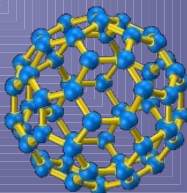
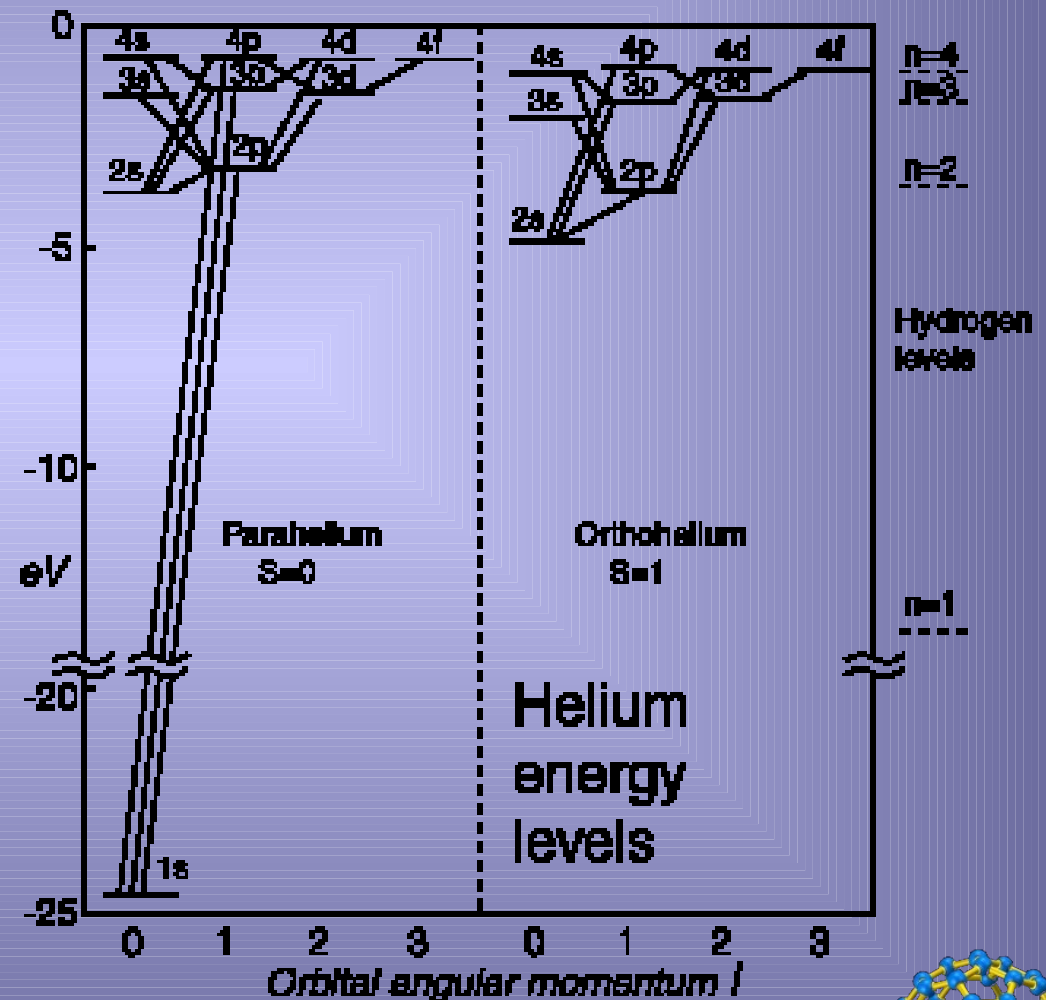
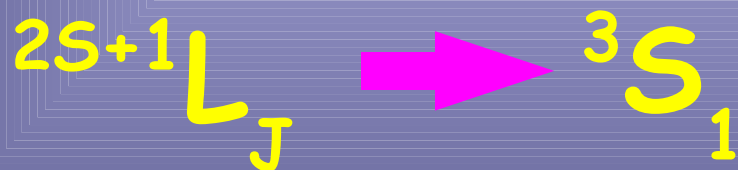
$$\frac{N_g}{N_d} = \frac{g_g}{g_d} e^{-\frac{E_g - E_d}{kT}}$$

- temperatura dopplerowska, gęstość elektronów - profil linii widmowej (poszerzenie dopplerowskie - krzywa Gaussa, poszerzenie zderzeniowe - krzywa Lorentza)
- TemperatURY odzwierciedlają stopnie swobody oraz równowagi szczegółowe (podukłady).



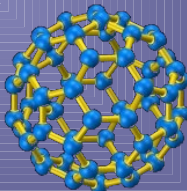
# Opis atomu

- Drabinka poziomów zależna jest od liczb kwantowych -  $n, l, s, j$  (w wypadku zewnętrznego pola także rzuty na oś pola)
- Zewnętrzne stopnie swobody - ruch w trzech rozmaitych kierunkach
- Opis termu atomowego:



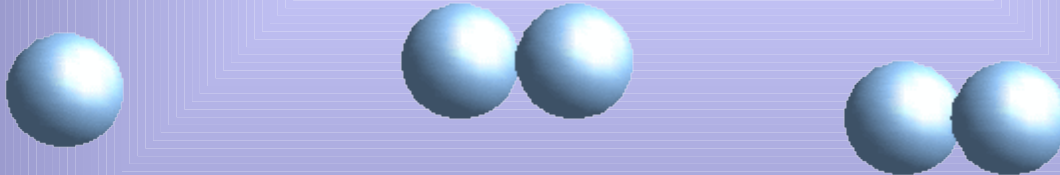
# Molekuly a atomy

- Dla atomu elektrony znajdują się w polu elektrycznym jednego centrum - jądra atomowego
  - Drabinka energii poziomów
  - Elektrony mają określone orbitale, opisane liczbami kwantowymi
  - Układ z naturalnym środkiem symetrii
- W molekule centrów jest więcej - przybliżenie Borna-Oppenheimera czyli  $v_e \gg v_j$ 
  - Poziomy zależne od wzajemnej odległości jąder atomowych
  - Więcej stopni swobody (oscylacje, rotacje)
  - Układ może mieć oś symetrii, środek symetrii...

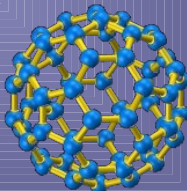


# Stopnie swobody molekuly

- Zewnętrzne stopnie swobody molekuly - rotacje, oscylacje, wyginania się (im więcej atomów składowych, tym więcej stopni swobody).
- Molekuła dwuatomowa - rotacje w dwóch płaszczyznach, oscylacje (tu cząsteczka homojądrowa).

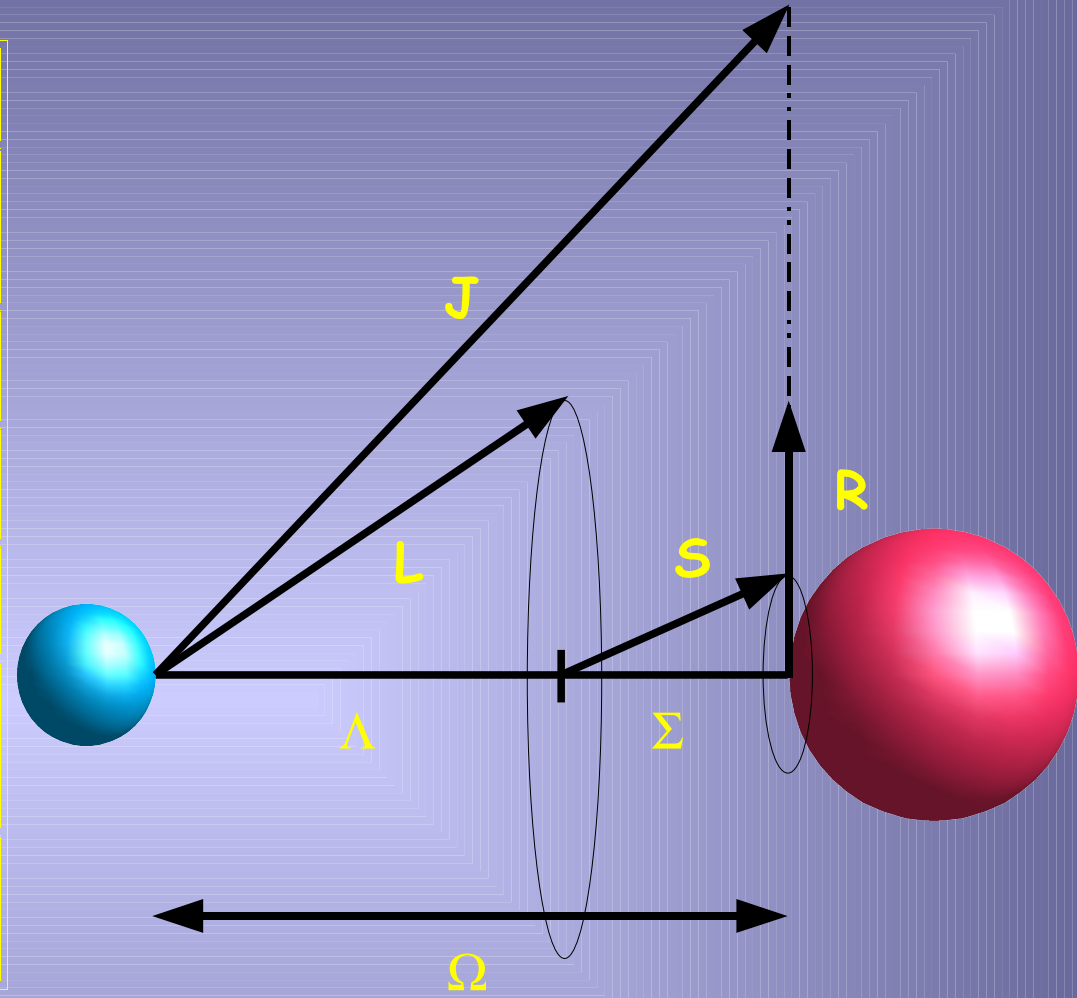


- Molekuła ma poziomy elektronowe tak jak atom, tylko w polu dwóch lub więcej jąder atomowych, które poruszają się względem siebie



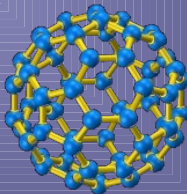
# Opis termu molekularnego:

Rodzaj momentu pędu	Operator	Liczby kwantowe	
		Wielkość całkowita	Rzut
Orbitalny	$L$	$L$	$\Lambda$
Spinowy	$S$	$S$	$\Sigma$
Rotacyjny	$R$	$R$	...
Całkowity	$J = R+L+S$	$J$	$\Omega = \Lambda + \Sigma$
Całkowity spinowy	$N = R+L$	$N$	$\Lambda$



$2S+1 \Lambda^+$  ← parzysty  
 $gJ$  ← gerade  
 ← nieparzysty  
 ← ungerade

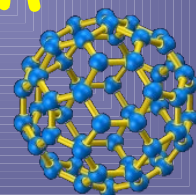
$3 \Pi_{g0}$



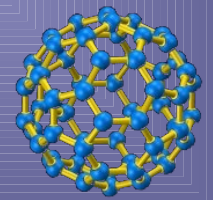
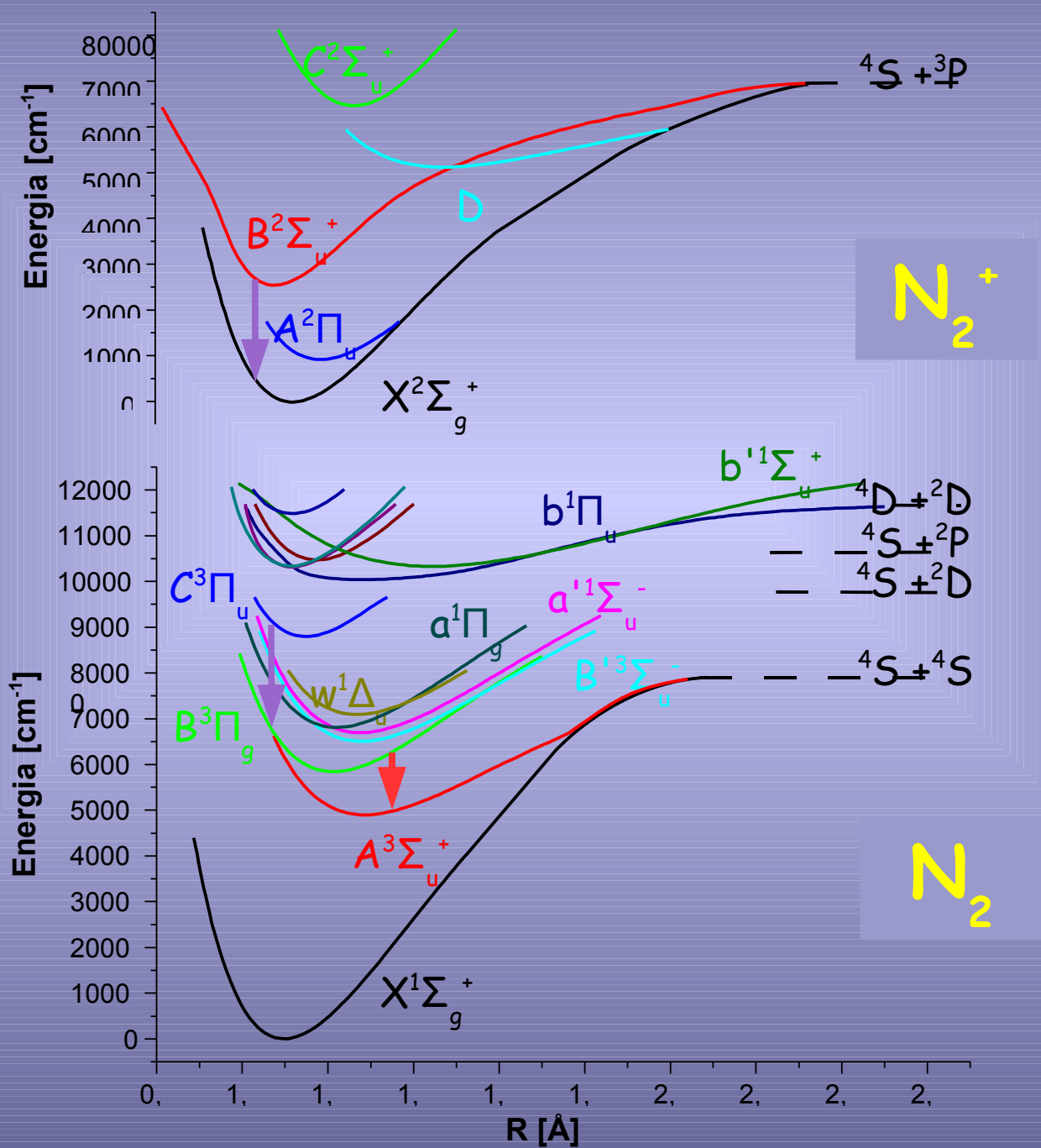
# Reguly wyboru dla stanów elektronowych

- $\Delta\Lambda=0, \pm 1$  czyli  $\Sigma \rightarrow \Pi, \Sigma \rightarrow \Sigma$  itp. -  $\Sigma \rightarrow \Delta$  zakazane
- $\Delta S=0$  dla molekuł złożonych z lekkich atomów.
- $\Delta\Omega=0, \pm 1$
- Dla przejść  $\Sigma \rightarrow \Sigma$  tylko przejścia z taką samą parzystością są dozwolone -  $\Sigma^+ \not\rightarrow \Sigma^-!$
- gerade  $\rightarrow$  ungerade i odwrotnie (dla molekuł posiadających środek symetrii)

Uwaga - energie poziomów elektronowych zależą od położenia jąder atomowych



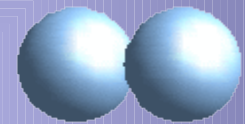
# Krzywe energii potencjalnej ( $N_2$ , $N_2^+$ )





# Dodatkowe struktury poziomów w molekułach – kwantowanie ruchu

- Molekuła to oscylator z grubsza harmoniczny. Pierwsze przybliżenie:

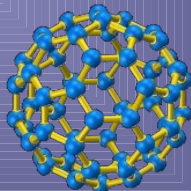
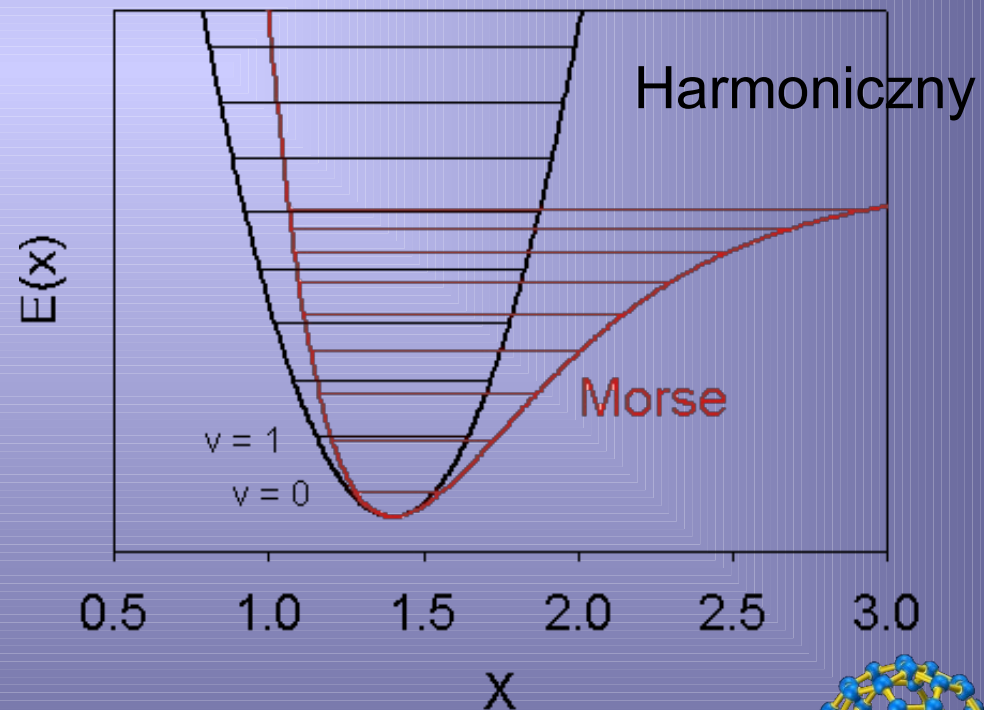


$$E_v = h \nu_e \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

- Oscylator anharmoniczny – potencjał Morse'a:

$$V(r) = D_e \left( 1 - e^{-\beta(r-r_e)} \right)^2$$

$$E_v = h \nu_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + h \nu_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2$$

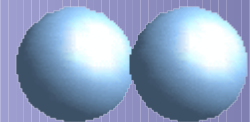


# Inny ruch - rotacja

- Jeżeli przyjmiemy, że molekuła jest sztywna (wiązanie nie rozciąga się):

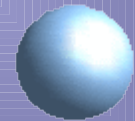
$$l = \hbar \sqrt{J(J+1)}$$

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} [J(J+1)] = BJ(J+1)$$

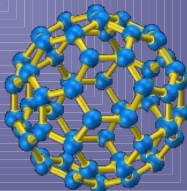


- Jeżeli przyjmiemy pod uwagę deformacje (rozciąganie się wiązania pod wpływem siły odśrodkowej), to podobnie jak dla oscylacji anharmonicznych:

$$E_r = BJ(J+1) + D[J(J+1)]^2$$

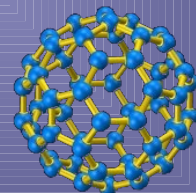


- Trzeba pamiętać, że B i D są funkcją  $v$ !



# Widma rotacyjne i oscylacyjno-rotacyjne

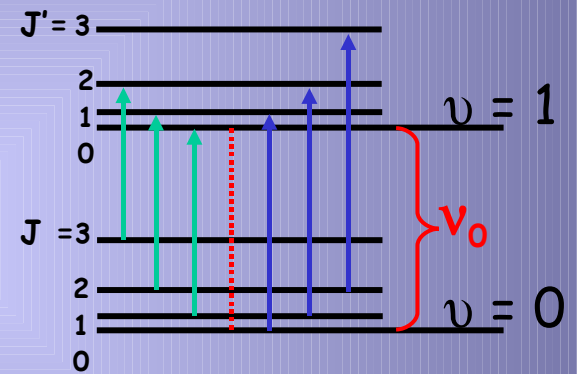
- Zakres widmowy:
  - Mikrofale dla przejść rotacyjnych
  - Podczerwień i daleka podczerwień dla przejść oscylacyjno-rotacyjnych
- Reguły wyboru dla przejść oscylacyjno-rotacyjnych -  $\Delta J = 0, \pm 1$  (tzw. gałęzie Q, P, R)
- Przejście  $J=0$  na  $J=0$  zakazane!
- Jeżeli  $\Lambda=0$  - tylko gałęzie P i R



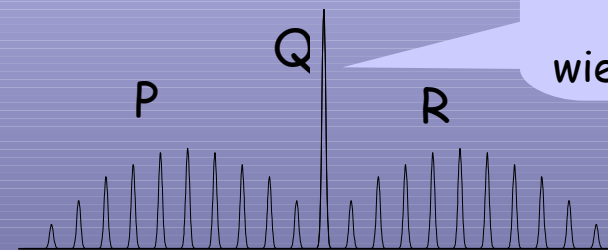
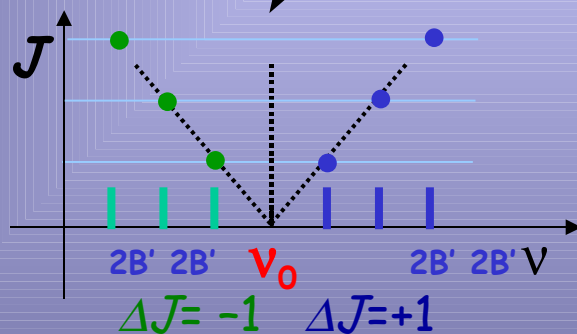
# Struktura widm podczerwonych

- Przejścia oscylacyjno-rotacyjne, czyli wewnątrz jednego stanu elektronowego

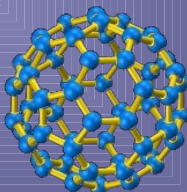
$$\Delta E = E_{J+1}^{u+1} - E_J^u = h\nu_0 + 2B'(J+1)$$



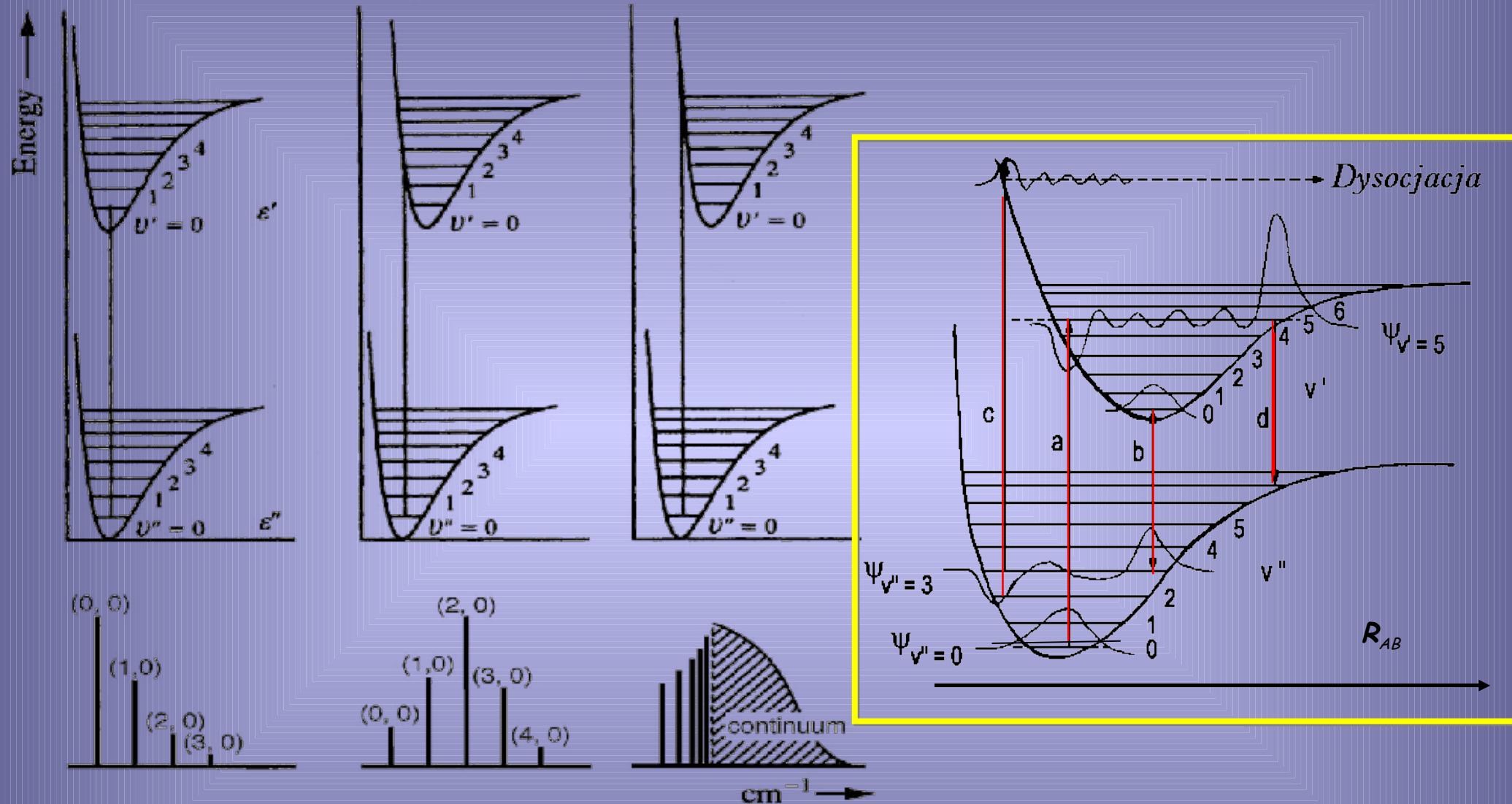
Tu może być Q ( $\Delta J=0$ )



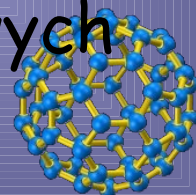
Tylko dla molekuł wieloatomowych



# Przejścia elektronowo - oscylacyjne



• Natężenia pasm zależą od wzajemnego ustawienia krzywych energii potencjalnej - współczynniki Franka-Conдона

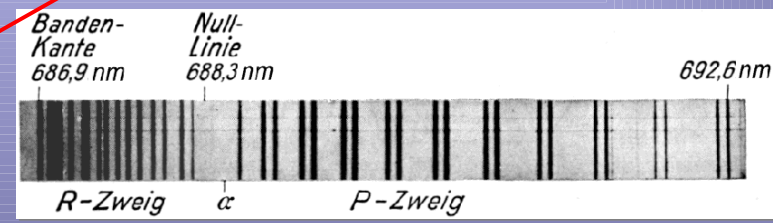
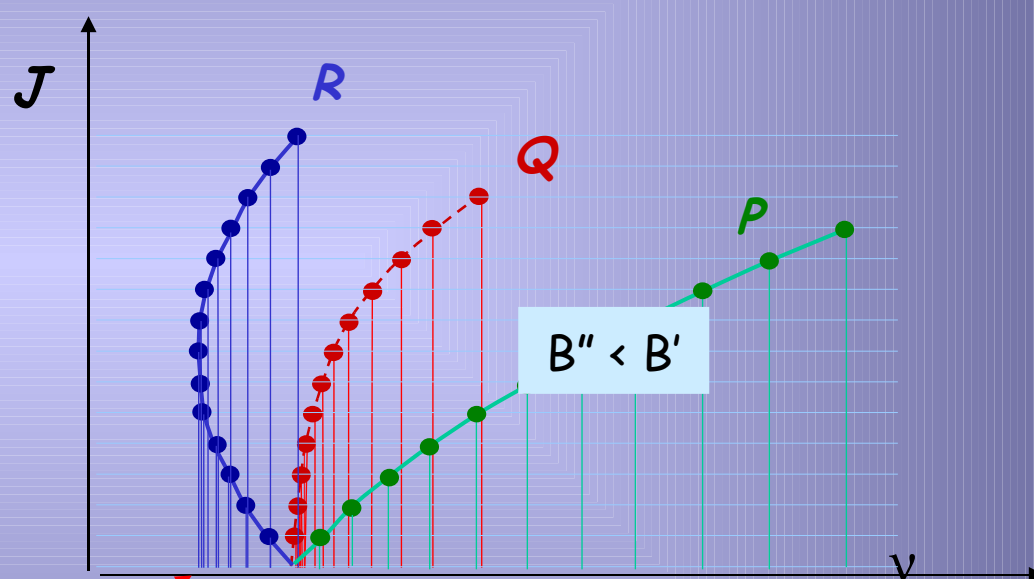
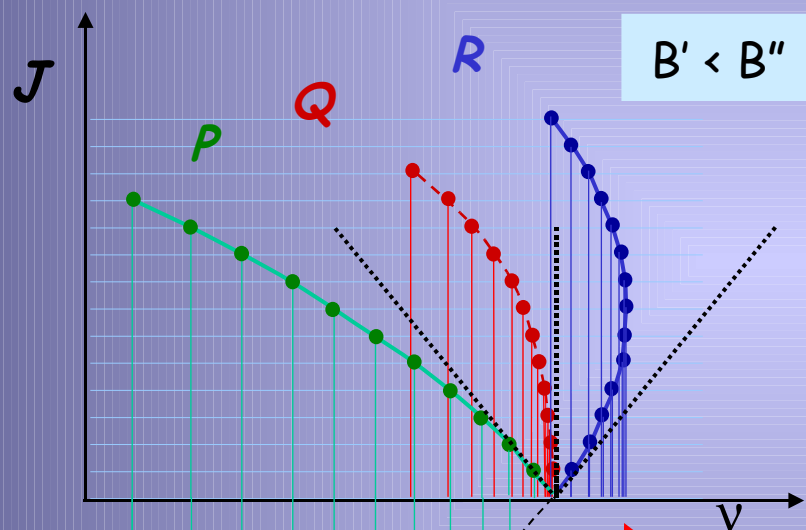


# Struktura rotacyjna widm UV-vis.

$$\Delta E = E_{J+1}^{u+1} - E_J^u = h\nu \begin{cases} +2B' + (3B' - B'')J + (B' - B'')J^2 \\ -(B' + B'')J + (B' - B'')J^2 \end{cases}$$

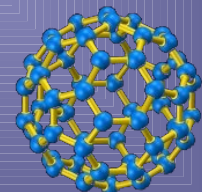
gałąź R ( $\Delta J = +1$ )

gałąź P ( $\Delta J = -1$ )



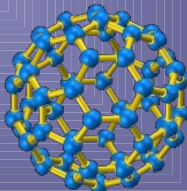
głowica pasma oscylacyjno-rot.

wykresy Fortrata



# Przygotowanie danych eksperymentalnych

- Pomiar - łuk elektryczny end-on, side-on, wyładowanie barierowe
- Uwzględnienie odpowiedzi układu detekcyjnego (dyspersja spektrometru, zależność sygnału od długości fali)
- W przypadku źródła jednorodnego a długiego - sprawdzenie występowania reabsorpcji światła
- W przypadku źródła niejednorodnego wzdłuż osi optycznej - transformacja Abela



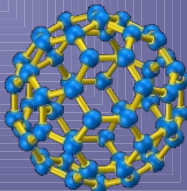
# Analiza widm rozdzielonych

- Jeżeli w widmie molekularnym da się rozseparować linie elektronowo-oscyłacyjno-rotacyjne, to można wyznaczyć temperaturę rotacyjną korzystając z prawa Boltzmana i współczynników Hönl-Londona, zależnych od  $\Lambda$ ,  $S$  oraz  $\Delta J$ :

$$\frac{I_g}{I_d} = \frac{N_g}{N_d} = \frac{S_g}{S_d} e^{-\frac{E_g - E_d}{kT}} = \frac{S_g}{S_d} e^{-\frac{B \cdot \Delta J}{kT}}$$

- Dla niebieskich zakresów widma  $N_2^+$

$$S_J^R = \frac{(J''+1)^2 - 1/4}{J''+1} \quad S_J^Q = \frac{2J''+1}{4J''(J''+1)} \quad S_J^P = \frac{J''^2 - 1/4}{J''}$$





# Modelowanie widm molekularnych

- Struktura elektronowa, oscylacyjna, rotacyjna - wszystkie opisane prawem Boltzmannna, lecz niekoniecznie dla takich samych temperatur!
- Kolejne kroki symulacji:
  - Wyliczenie/założenie obsadzenia danego poziomu
  - Wyznaczenie profilu linii widmowej (głównie z rozdzielczości spektrografu - krzywa Gaussa, Lorentza, Voigta)
  - Uwzględnienie mocy oscylatora dla linii
- Widmo doświadczalne porównuje się z widmem symulowanym

