

Uniwersytet Jagielloński
Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki Stosowanej
Instytut Fizyki
Praca wykonana w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Opolskiego

Rozprawa doktorska

Pomiar i interpretacja kształtów linii widmowych formowanych w plazmie łukowej zawierającej atomy lekkich pierwiastków

Agnieszka Bartecka

Promotor: dr hab. Wiesław Olchawa

Kraków 2011

*Pragnę wyrazić serdeczne podziękowania
mojemu promotorowi dr. hab. Wiesławowi Olchawie
za pomoc w wykonaniu pracy, za inspirujące dyskusje i wiele uwag merytorycznych.
Dziękuję prof. dr. hab. Józefowi Musielokowi,
za wielką pomoc, żywe zainteresowanie moją pracą, oraz niezwykłą życzliwość.
Dziękuję również dr. Adamowi Baćławskiemu i dr. hab. Tadeuszowi Wujcowi
za pomoc w przeprowadzeniu eksperymentów i interpretacji wyników.*

Spis treści

Spis treści	i
1. Wstęp	1
2. Profile linii widmowych w plazmie.....	5
2.1 Efekt poszerzenia linii w plazmie	5
2.1.1 Przybliżenie uderzeniowe	6
2.1.2 Przybliżenie quasi statyczne	7
2.1.3 Profil linii.....	7
2.2 Poszerzenie dopplerowskie i aparaturowe	8
3. Eksperyment.....	11
4. Diagnostyka plazmy.....	19
4.1 Wyznaczanie koncentracji elektronów	19
4.2 Wyznaczanie temperatury elektronowej.....	20
4.2.1 Metoda wykresu Boltzmanna	20
4.2.2 Wyznaczanie temperatury elektronowej za pomocą praw równowagowych opisujących stan plazmy	21
4.3 Rozkłady radialne temperatury i koncentracji elektronów	22
4.4 Wyniki diagnostyki plazmy	24
5. Analiza widma i opracowanie danych pomiarowych	25
5.1 Multiplet NI $3p^4D^{\circ} - 3d^4D$	26
5.2 Multiplet NI $3p^4P^{\circ} - 3d^4D$	27
5.3 Multiplet NI $3p^2S^{\circ} - 3d^2P$	28
5.4 Multiplet NI $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2P^{\circ}$	29
5.5 Multiplet NI $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2D^{\circ}$	30
5.6 Multiplet NI $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2F^{\circ}$	32
5.7 Multiplet NI $(^1D)3p^2F^{\circ} - (^1D)3d^2G$	32
5.8 Multiplet OI $3p^5P - 3d^5D^{\circ}$	33

5.9	Singlet OI $3s^1D^0 - 3p^1D$	36
5.10	Multiplet OI $3s^3D^0 - 3p^3D$	37
5.11	Singlet OI $3s^1D^0 - 3p^1F$	38
5.12	Multiplet CI $3s^1P_1^0 - 3p^1S^0$	39
6.	Wyznaczenie doświadczalnych parametrów poszerzenia starkowskiego i porównanie ich z wynikami obliczeń.....	41
6.1	Multiplet NI $3p^4D^0 - 3d^4D$	43
6.2	Multiplet NI $3p^4P^0 - 3d^4D$	47
6.3	Multiplet NI $3p^2S^0 - 3d^2P$	49
6.4	Multiplet NI $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2P^0$	51
6.5	NI $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2D^0$	54
6.6	Multiplet NI $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2F^0$	58
6.7	Multiplet NI $(^1D)3p^2F^0 - (^1D)3d^2G$	61
6.8	Multiplet OI $3p^5P - 3d^5D^0$	63
6.9	Singlet OI $3s^1D^0 - 3p^1D$	67
6.10	Multiplet OI $3s^3D^0 - 3p^3D$	69
6.11	Singlet OI $3s^1D^0 - 3p^1F$	72
6.12	Multiplet CI $3s^1P_1^0 - 3p^1S^0$	74
7.	Obliczenie parametrów poszerzenia starkowskiego	79
7.1	Podstawy teoretyczne obliczania parametrów poszerzenia starkowskiego atomów niewodoropodobnych.....	79
7.1.1	Lokalne pola elektryczne w plazmie	79
7.1.2	Profil linii widmowej.....	81
7.1.3	Profil $j(x)$	84
7.1.4	Elementy macierzowe operatora uderzeniowego	86
7.1.5	Elementy macierzowe elektrycznego momentu dipolowego	87
7.2	Wyniki obliczeń.....	90
8.	Podsumowanie.....	101
A	Kod numeryczny	105
	Bibliografia	107
	Spis rysunków.....	111
	Spis tabel	113

Rozdział 1

Wstęp

Istnieje związek pomiędzy parametrami charakteryzującymi promieniowanie atomów (takimi, jak np. szerokość, przesunięcie i asymetria linii widmowej) a środowiskiem, w którym atomy te się znajdują. Z jednej strony, dane na temat parametrów linii widmowych pochodzą głównie z eksperymentów z plazmą laboratoryjną, stanowiącą dogodne środowisko do takich badań. Z drugiej strony, zmierzone parametry linii widmowych zawierają informacje o własnościach fizycznych ośrodka, który zakłóca proces promieniowania i absorbowania zanurzonej w nim grupy emiterów. Im lepiej znane są parametry struktury atomowej, tym dokładniej można określić parametry ośrodka. I odwrotnie, jeśli uda się w niezależny sposób precyzyjnie wyznaczyć parametry środowiska, to na podstawie widma promieniowania tego środowiska można w wiarygodny sposób wyznaczyć dane struktury atomowej.

Wiele metod diagnostycznych wykorzystywanych w fizyce plazmy i astrofizyce opiera się na tym wzajemnym związku pomiędzy parametrami atomowymi i parametrami ośrodka. W diagnostyce plazmy często wykorzystuje się zmierzone profile linii, które mogą zostać prawidłowo zinterpretowane tylko w oparciu o informacje o parametrach starkowskich tych linii [1–3]. W szczególności, kiedy efekt Starka dominuje nad innymi mechanizmami poszerzeniowymi, koncentracja elektronów w plazmie może być łatwo określona na podstawie szerokości linii widmowych [4, 5]. W tego typu badaniach szczególną rolę odgrywają linie atomowe wodoru (H_α i H_β), które osiągają znaczne, stosunkowo łatwe do zmierzenia, szerokości na skutek liniowego efektu Starka [6–8]. Natomiast w przypadku plazm, w których wodór nie występuje lub jest niepożądany, do wyznaczania koncentracji elektronów można wykorzystać poszerzenie linii niewodoropodobnych, spowodowane kwadratowym efektem Starka [9–13]. Szczególnie przydatne, w tym przypadku, są linie widmowe atomów lekkich pierwiastków: azotu, tlenu i węgla, które można stosunkowo łatwo wprowadzić w obszar wyładowania. Szerokości linii widmowych tych pierwiastków są zazwyczaj kilka razy mniejsze od szerokości linii wodorowych, niemniej jednak istnieją linie widmowe lekkich pierwiastków, które są anomalnie silnie poszerzone i z tego względu szczególnie nadają się do diagnostyki plazmy. Poza tym technika eksperymentalna w ostatnich latach rozwinęła się na tyle, że pomiar parametrów starkowskich wąskich linii również stał się możliwy, a więc można je również wykorzystać w celach diagnostycznych.

Linie przydatne w diagnostyce plazmy powinny spełniać kilka warunków, a mianowicie: powinny być usytuowane w wygodnym do rejestracji przedziale widmowym i powinny być dobrze izolowane; ich poszerzenie, będące wynikiem efektu Starka, powinno przewyższać znacząco poszerzenie spowodowane przez inne mechanizmy, włączając w to efekt Dopplera; linie te powinny charakteryzować się też dużymi radiacyjnymi prawdopodobieństwami przejść, żeby górować wyraźnie nad poziomem kontinuum.

Dane doświadczalne dotyczące parametrów poszerzenia starkowskiego linii widmowych NI, OI i CI są dość skąpe i dotyczą głównie przejść z zakresu widzialnego, ultrafioletu oraz ultrafioletu próżniowego [14–23]. Natomiast brak jest danych eksperymentalnych z interesującego (m.in. z punktu widzenia astrofizyki) przedziału bliskiej podczerwieni. Z tego powodu, w tej pracy podjęto zadanie wyznaczenia parametrów poszerzenia starkowskiego dla kilku multipletów azotowych, tlenowych i węglowego pochodzących z przedziału spektralnego bliskiej podczerwieni.

Plazma była generowana w dwóch, nieco różniących się konstrukcją, palnikach w atmosferze mieszaniny gazu roboczego (helu bądź argonu) oraz badanego pierwiastka pod ciśnieniem atmosferycznym. Warunki fizyczne były tak dobierane, aby dominującym mechanizmem wpływającym na kształt i przesunięcie linii widmowych był efekt Starka, spowodowany oddziaływaniem emiterów z elektronami i jonami plazmy.

W oparciu o zarejestrowane widma przeprowadzono diagnostykę plazmy, tzn. wyznaczono jej najistotniejsze parametry: koncentrację elektronów i temperaturę. Promieniowanie plazmy zostało zarejestrowane za pomocą spektrografu siatkowego PGS2 (montaż Eberta), wyposażonego w wielokanałowy detektor CCD.

Aparatura pomiarowa złożona z układu optycznego i spektrometru siatkowego wyposażonego w kamerę CCD, zapewniła wystarczająco wysoką zdolność rozdzielczą zarówno przestrzenną, jak i spektralną. Dzięki temu można było ocenić, czy promieniowanie pochodzi z jednorodnych warstw plazmy łukowej, a tym samym przeprowadzić precyzyjny pomiar kształtów wybranych linii widmowych. Kalibracja natężeniowa spektrometru została przeprowadzona w oparciu o promieniowanie wstęgowej lampy wzorcowej, a kalibracja długości fali za pomocą niskociśnieniowych lamp wzorcowych.

Wyznaczono starkowskie parametry poszerzenia, przesunięcia i asymetrii wybranych linii widmowych za pomocą dopasowania do zmierzonych widm krzywych teoretycznych opisujących wszystkie istotne, z punktu widzenia tej pracy, czynniki, a więc: wpływ mikropola plazmowego, efekt Dopplera i poszerzenie aparaturowe.

Parametry poszerzenia linii widmowych dla wielu przejść radiacyjnych w atomach węgla, azotu i tlenu, zostały obliczone przez H. R. Griema [4–7] i opublikowane po raz pierwszy w roku 1964. Nowsze obliczenia przeprowadzone na przykład przez Seaton [24], w grupie Sahal-Bréchet [25] oraz Rivière [26] dostarczają nowych danych, często istotnie różniących się od wyników Griema. W nowszych pracach brak jednak danych na temat większości omawianych w tej pracy multipletów, a te, które są dostępne dość dobrze zgadzają się z danymi Griema. W przypadku multipletów, dla których są dostępne dane teoretyczne Griema dokonano porównania tych wyników z uzyskanymi w niniejszej pracy. Dla czterech badanych w tej pracy multipletów azotowych brak było jakichkolwiek danych literaturowych, zarówno doświadczalnych, jak i obliczeniowych. Zaistniała więc konieczność stworzenia kodu numerycznego, za pomocą którego obliczono parametry poszerzenia starkowskiego tych multipletów. Przeprowadzono obliczenia również dla wszystkich pozo-

stałych badanych w tej pracy multipletów i ich wyniki porównano z dostępnymi danymi teoretycznymi. Miało to na celu m.in. przetestowanie stworzonego kodu.

Parametry starkowskie badanych multipletów obliczono korzystając z przybliżenia uderzeniowego dla elektronów i quasi-statycznego dla jonów w wersji sformułowanej przez Griema i Barangera [27]. Taka procedura obliczeniowa wymaga wprowadzenia zbioru danych wejściowych — elementów macierzowych elektrycznego momentu dipolowego wziętych między stanami kwantowymi należącymi do badanej linii oraz stanami kwantowymi „bliskimi im energetycznie”, które należy uwzględnić zgodnie z regułami rachunku zaburzeń. Końcowe wyniki obliczeń, tj. starkowskie parametry linii, zależą zarówno od dokładności danych wejściowych, jak i od liczby kwantowych stanów (poziomów) zaburzających. Ponadto istotne jest to, czy w obliczeniach uwzględnia się udział dolnego poziomu linii, który nie zawsze jest do pominięcia. Większość opublikowanych danych zawierających starkowskie parametry linii zostało obliczonych z wzięciem pod uwagę jedynie poziomu górnego linii, np. dotyczy to danych opublikowanych przez Griema [7].

W niniejszej pracy obliczenia wykonano poddając kontroli wymienione wyżej czynniki, a w szczególności: liczbę poziomów zaburzających, bazując na danych pochodzących z bazy NIST [28] i udział dolnego poziomu linii w procesie jej formowania.

Zbiór danych będący wynikiem tej pracy — starkowskie parametry poszerzenia linii widmowych — ma znaczenie nie tylko poznawcze, ale znajdzie zastosowanie w badaniach plazm astrofizycznych i laboratoryjnych. Na przykład do badania obfitości pierwiastków lekkich w obiektach astrofizycznych, modelowania transferu promieniowania przez atmosfery gwiazdowe, a precyzyjniej nieprzezroczystości tych atmosfer, a także modelowania plazm powstających w atmosferze ziemskiej. Uzyskane wyniki mogą również zostać z powodzeniem wykorzystane w diagnostyce plazm laboratoryjnych.

Niniejsza rozprawa jest zorganizowana następująco:

Rozdział 2 zawiera podstawowe informacje o procesach fizycznych prowadzących do poszerzenia linii widmowych w plazmie, wraz z formułami matematycznymi opisującymi profile linii uformowanych na skutek efektu Starka, jak również przez inne mechanizmy poszerzeniowe, takie jak poszerzenie dopplerowskie i aparaturowe.

Rozdział 3 zawiera omówienie budowy aparatury pomiarowej i sposobu przeprowadzenia eksperymentów. Zamieszczono w nim również pełny zestaw danych spektroskopowych dotyczących badanych multipletów.

W Rozdziale 4 opisano zastosowane metody diagnostyki plazmy oraz przedstawiono ich wyniki. Przeprowadzono również analizę rozkładów radialnych koncentracji elektronów i temperatury w plazmie łukowej, w celu sprawdzenia jednorodności tej plazmy.

W rozdziale 5 przedstawiono na wykresach wszystkie zmierzone przedziały spektralne i przeprowadzono wstępną analizę danych pomiarowych, mającą na celu wybranie fragmentów widm przeznaczonych do dalszego opracowania.

Zasadniczą część pracy stanowi Rozdział 6, w którym zostały zaprezentowane zmierzone kształty linii widmowych wraz z profilami do nich dopasowanymi oraz wynikami tego dopasowania (zderzeniową szerokością elektronową, przesunięciem elektronowym i jonowym współczynnikiem asymetrii). Znajduje się tam również porównanie i interpretacja zmierzonych i obliczonych w tej pracy parametrów starkowskich, a także porównanie ich z wynikami obliczeń Griema [7].

Rozdział 7 zawiera ogólną teorię profili linii widmowych. W tym rozdziale została

opisana droga od ogólnej definicji profilu linii, poprzez ciąg przybliżeń modelowych, do profili wykorzystanych w tej pracy. Opisano też sposoby otrzymywania elementów macierzowych elektrycznego momentu dipolowego oraz przedstawiono tabele z wynikami przeprowadzonych obliczeń.

W Podsumowaniu (Rozdział 8) zebrano skrótowo najważniejsze wyniki tej pracy i sformułowano wnioski.

W Dodatku umieszczono skrócony opis procedur składających się na kod numeryczny.

Rozdział 2

Profile linii widmowych w plazmie

2.1 Efekt poszerzenia linii w plazmie

Linie widmowe powstają w wyniku promienistych przejść między związanymi kwantowymi stanami atomu. Jeśli zespół atomów emitujących promieniowanie jest izolowany od wpływu otoczenia, a przy tym radiacyjnie czynne atomy nie oddziałują między sobą, to fotonom powstającym w takim procesie przypisane są niemal nierozróżnialne kwanty energii. Niewielkie różnice w energii fotonów związane są z nieznacznym rozmyciem energii poziomów biorących udział w danym przejściu. Zgodnie z zasadą nieoznaczoności Heisenberga, rozmycie takie występuje, ponieważ czas życia atomów w stanie wzbudzonym jest skończony. Tak powstała linia widmowa jest wąska, a jej szerokość nazywana jest naturalną szerokością linii. Zgodnie z kwantową teorią promieniowania szerokość naturalna linii jest sumą szerokości radiacyjnych $1/\tau$ poziomów górnego a i dolnego b , pomiędzy którymi następuje przejście promieniste (gdzie τ oznacza średni czas życia w stanie wzbudzonym). W skali częstości kołowej naturalna szerokość połówkowa (mierzona na wysokości, której odpowiada natężenie równe połowie wartości maksymalnej) może zostać wyrażona następującym wzorem (np. [29]):

$$\Delta\omega_{1/2}^N = \frac{1}{\tau_a} + \frac{1}{\tau_b}. \quad (2.1)$$

Z zależności (2.1) wynika, że odwrotność szerokości naturalnej linii można traktować jako skalę czasową dla procesu „tworzenia” linii. Jest to szczególny przypadek ogólnej własności, niezależnej od fizycznej natury mechanizmu poszerzającego linie. Mianowicie, odwrotność szerokości połówkowej linii pozwala oszacować charakterystyczną skalę czasową procesu formowania linii widmowej.

Rozkład natężenia w obrębie linii widmowej wynikający z poszerzenia naturalnego wyznacza się uwzględniając tłumienie drgań elektronu odpowiedzialnego za emisję promieniowania. Prowadzi to do rozkładu natężeń wyrażonego przez profil Lorentza, który po unormowaniu przedstawia się, w skali częstości ω , wzorem:

$$P_L(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta\omega_{1/2}^N}{(\omega - \omega_0)^2 + (\Delta\omega_{1/2}^N/2)^2}, \quad (2.2)$$

w którym ω_0 oznacza częstość odpowiadającą centrum linii. W skali długości fali λ , ze względu na związek: $(\omega - \omega_0)/\omega_0 = -(\lambda - \lambda_0)/\lambda_0$ (spełniony w praktycznie całym obszarze linii wąskich, tj. $\Delta\omega_{1/2}/\omega_0 \ll 1$), wzór ten można zapisać w postaci:

$$P_L(\lambda) = \frac{1}{2\pi} \frac{w_{1/2}^N}{(\lambda - \lambda_0)^2 + (w_{1/2}^N/2)^2}, \quad (2.3)$$

gdzie $w_{1/2}^N$ to naturalna szerokość połówkowa linii, a λ_0 oznacza niezakłóconą długość fali środka linii.

W przypadku, gdy zespół emitujących atomów znajduje się w środowisku gazowym, linie widmowe ulegają poszerzeniu, rosnącemu wraz ze wzrostem gęstości gazu. Poszerzenie to określa się jako ciśnieniowe. W czasie emisji promieniowania, radiacyjnie czynne atomy wielokrotnie zderzają się z innymi cząstkami, zwanymi zaburzaczami (ang. *perturbors*). Zderzenia powodują zakłócenie procesu emisji i w ten sposób poszerzają linię widmową. Zderzające się atomy są elektrycznie obojętne, a więc ich oddziaływanie jest krótkozasięgowe (dominują zderzenia silne).

W przypadku, gdy radiacyjnie czynne atomy znajdują się w środowisku plazmowym, w którym decydujący wpływ na własności środowiska mają swobodne elektrony i jony, poszerzenie linii spektralnych jest spowodowane przede wszystkim wpływem pola elektrycznego na poziomy energetyczne rozważanego atomu.

Johannes Stark jako pierwszy wskazał na możliwość poszerzenia linii spektralnych pod wpływem pola elektrycznego wytwarzanego przez sąsiednie atomy i cząsteczki. W 1913 r. odkrył on zjawisko rozszczepienia linii widmowych na pewną liczbę oddzielnych składowych pod wpływem jednorodnego pola elektrycznego. Konsekwencją liniowego efektu Starka, charakterystycznego dla wodoru jest symetryczne rozszczepienie linii. W pierwiastkach cięższych niż wodór (z wyjątkiem jonów wodoropodobnych), wobec braku degeneracji poziomów względem liczby kwantowej orbitalnego momentu pędu l występuje tylko słaby efekt drugiego rzędu — kwadratowy efekt Starka. W jego wyniku linia w polu elektrycznym ulega niewielkiemu asymetrycznemu rozszczepieniu i przesunięciu. Pole pochodzące od nieuporządkowanego zbioru atomów lub cząsteczek jest niejednorodne w przestrzeni i niestacjonarne, dlatego zamiast rozszczepienia linii spektralnych jest obserwowane ich poszerzenie, często połączone z przesunięciem na skali długości fali (np. [29]).

2.1.1 Przybliżenie uderzeniowe

W klasycznej teorii uderzeniowej Lorentza (1906) [30] poszerzenie linii jest interpretowane jako skutek przerwania emisji przez zderzenie emitera z zaburzaczem. Lorentz założył przy tym, że pojedyncze zderzenie emiter-zaburzacz trwa bardzo krótko w porównaniu z procesem formowania linii, czyli że oddziaływania cząstek otoczenia na atom ograniczają się tylko do momentów bezpośrednich zderzeń oraz, że zderzenia są rozdzielone w czasie (binarne), tj. nie nakładają się na siebie. Zatem wyemitowane promieniowanie składa się z nagle przerywanych sinusoidalnych ciągów falowych o przypadkowych fazach początkowych. Czas trwania tych ciągów jest zmienną losową, a jej rozkład statystyczny odpowiada rozkładowi statystycznemu czasów między dwoma kolejnymi zderzeniami. Transformata Fouriera takiego ciągu falowego uśredniona po czasie, prowadzi do poszerzenia linii (profilu Lorentza) o szerokości połówkowej proporcjonalnej do średniej częstości zderzeń emiter-zaburzacz, a więc do ciśnienia gazu.

2.1.2 Przybliżenie quasi-statyczne

Odmienny model poszerzenia linii został zaproponowany przez Holtsmarka [31, 32]. Według jego teorii statystycznej, struktura poziomów energetycznych emitery jest zmieniona na skutek efektu Starka, wywołanego przez lokalne mikropola elektryczne, wytwarzane przez zespół naładowanych statycznych cząstek tworzących plazmę. Ponieważ pole jest inne w różnych punktach, a ponadto zmienia się w czasie, linie widmowe wykazują nie rozszczepienie na oddzielne składowe, lecz poszerzenie. Dla uproszczenia Holtsmark przyjął założenie, że w każdym punkcie i w każdym momencie rozszczepienie linii można traktować tak, jakby zachodziło w przestrzennie jednorodnym i stałym w czasie polu o natężeniu F . Statystycznemu rozkładowi natężeń elektrycznych mikropól $W(F)$ w środowisku plazmowym odpowiada rozkład statystyczny częstotliwości emitowanych fal. Holtsmark przyjął, że każdy jon jest źródłem pola kulombowskiego.

2.1.3 Profil linii

Elektrony i jony w plazmie znacznie różnią się swoimi właściwościami kinematycznymi. W określonej temperaturze w równowadze termodynamicznej średnia prędkość elektronów jest znacznie większa od średniej prędkości jonów. Zjawisko formowania linii w plazmie ma charakterystyczną skalę czasową, oszacowaną jako odwrotność szerokości połówkowej linii (wyrażonej w skali częstości), tj.: $\tau \sim 1/\Delta\omega_{1/2}$. W czasie kilku czasów τ jony praktycznie pozostają w miejscu, a elektrony przemieszczają się znacząco. Zatem teoria quasi-statyczna jest odpowiednia do opisu zaburzeń ze strony granicznie powolnych cząstek — jonów, które w czasie τ , średnio rzecz biorąc, pozostają w tym samym położeniu (czas pojedynczego zderzenia emitery—zaburzaczy zmierza do nieskończoności). Natomiast teoria uderzeniowa nadaje się do opisu zaburzeń spowodowanych przez zderzenia z granicznie szybkimi cząstkami — elektronami, które pokonują duże odległości w porównaniu ze średnią odległością między jonami (czas pojedynczego zderzenia elektron—emitery dąży do zera). W ten sposób ujęte mechanizmy poszerzenia linii, których teoria była rozwijana na przestrzeni lat przez wielu badaczy, stanowią punkt wyjścia uogólnionej teorii zderzeń, rozwiniętej zasadniczo przez Kolba, Griema i Barangera [33, 34].

Ponieważ pole jonów pozostaje w przybliżeniu stałe w czasie, w którym zachodzi wiele zderzeń z elektronami, można zaniedbać chwilowe zmiany pola jonowego i policzyć zderzeniowe poszerzenie linii, powstające przy przejściu między poziomami a i b . W plazmie poziomy a i b są rozszczepione w polu jonów. W przybliżeniu quasi-statycznym przyjmuje się, że każdy emitery znajduje się pod wpływem stacjonarnego mikropola wytwarzanego przez jony $\vec{F}_i$, które zmieniają częstotliwość emitowanej fali. Wtedy kształt linii formowanej przez frakcję emitery, będących w polu jonów o natężeniu F_i , $F_i + \Delta F_i$ jest lorentzowskim kształtem zderzeniowym, o szerokości zdeterminowanej przez częstotliwość zderzeń z elektronami:

$$P_L(\lambda, F) = -\frac{1}{2\pi} \frac{w_e}{[\lambda - \lambda_0 - d_e - \Delta\lambda_{st}(F)]^2 + (w_e/2)^2}. \quad (2.4)$$

Parametry w_e i d_e — są odpowiednio, pełną szerokością połówkową (FWHM) i przesunięciem „zderzeniowego” profilu, uwarunkowanego tylko przez oddziaływanie ze swobodnymi elektronami. Obie te wielkości w szerokim zakresie warunków fizycznych są zależne liniowo

od koncentracji elektronów i w złożony sposób od temperatury. Parametr $\Delta\lambda_{st}$ oznacza uśrednione starkowskie przesunięcie w polu jonów F wyrażone wzorem:

$$\Delta\lambda_{st}(F) = 2\pi C_4 F^2, \quad (2.5)$$

gdzie C_4 to stała kwadratowego efektu Starka.

Łączny efekt działania jonów i elektronów (w przybliżeniu quasi-statycznym dla jonów i przybliżeniu uderzeniowym dla elektronów) opisany jest profilem, który stanowi średnią ważoną rozkładem natężeń mikropól jonowych:

$$P(\lambda) = \int_0^\infty P_L(\lambda, F) W_R(F) dF. \quad (2.6)$$

Parametr ekranowania $R = R_0/\rho_D$ określa stopień ekranowania ładunków w plazmie, przy czym ρ_D oznacza elektronowy promień Debye'a, a R_0 oznacza średnią odległość między jonami. Funkcja $W_R(F)$ to rozkład natężenia jonowego pola. Funkcję tę można zastąpić rozkładem $W_R(\beta)$ znormalizowanego natężenia pola jonowego $\beta = F/F_0$, gdzie F_0 oznacza natężenie normalne, zdefiniowane przez:

$$F_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{R_0^2}. \quad (2.7)$$

W niniejszej pracy wykorzystano rozkłady natężeń jonowych mikropól obliczone przez Halenkę w pracy [35] oraz opublikowane na stronie internetowej [36], uwzględniające zarówno efekty korelacji jonowo-elektronowych, jak i jonowo-jonowych.

Przy takich założeniach modelowych Griem w pracy [27] wprowadził definicję tzw. profilu j , który posłużył mu do opisu linii neutralnego helu i następnie został zastosowany do obliczenia kształtów linii widmowych kilku innych pierwiastków [37]:

$$j(\lambda, R, d_e, w_e, A) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{W_R(\beta) d\beta}{1 + (2(\lambda - \lambda_0 - d_e)/w_e - A^{4/3}\beta^2)^2}. \quad (2.8)$$

Parametr A jest parametrem asymetrii profilu określającym względny udział jonów w poszerzeniu linii. Za Griemem wygodnie jest wprowadzić skalę zredukowanej długości fali:

$$x = \frac{2(\lambda - \lambda_0 - d_e)}{w_e}, \quad (2.9)$$

która pozwala zmniejszyć liczbę niezależnych parametrów i zapisać profil w postaci:

$$j(x, R, A) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{W_R(\beta) d\beta}{1 + (x - A^{4/3}\beta^2)^2}, \quad (2.10)$$

2.2 Poszerzenie dopplerowskie i aparaturowe

Chociaż w plazmach pod ciśnieniem atmosferycznym dominującym typem poszerzenia jest poszerzenie starkowskie, to istnieją również inne mechanizmy zwiększające szerokość linii. Statystyczny rozkład prędkości ruchu postępowego emitera względem układu

laboratoryjnego prowadzi do dopplerowskiego poszerzenia linii. Przy założeniu maxwellskiego rozkładu prędkości cząstek (rozkład izotropowy) profil dopplerowski może być opisany funkcją Gaussa:

$$P_D(\lambda) = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{w_D} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{w_D} \right)^2 \right], \quad (2.11)$$

z pełną dopplerowską szerokością połówkową:

$$w_D = \frac{2\lambda_0}{c} \sqrt{\frac{2 \ln 2 k_B T}{M}}, \quad (2.12)$$

gdzie: k_B oznacza stałą Boltzmanna, c — prędkość światła, M — masę atomową emitera, a T — temperaturę plazmy.

Ze skończonej zdolności rozdzielczej użytych przyrządów spektralnych, wynika poszerzenie aparaturowe (instrumentalne) badanych linii. Profil aparaturowy może również być opisany funkcją Gaussa:

$$P_A(\lambda) = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{w_A} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{w_A} \right)^2 \right], \quad (2.13)$$

z pełną szerokością połówkową opisaną parametrem w_A .

Jak wiadomo, rozkład natężenia linii spektralnej poszerzonej przez dwa niezależne mechanizmy może być wyrażony przez spłot funkcji opisujących poszczególne profile (np. [5]):

$$f(\lambda) = g * h(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\lambda - \lambda') h(\lambda') d\lambda'. \quad (2.14)$$

Splot dwóch profili gaussowskich: dopplerowskiego i aparaturowego, prowadzi do funkcji również typu gaussowskiego opisanej równaniem:

$$P_{D*A}(\lambda) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{w_G} \exp \left[- \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{w_G} \right)^2 \right]. \quad (2.15)$$

Szerokość połówkowa tego profilu jest zadana wzorem:

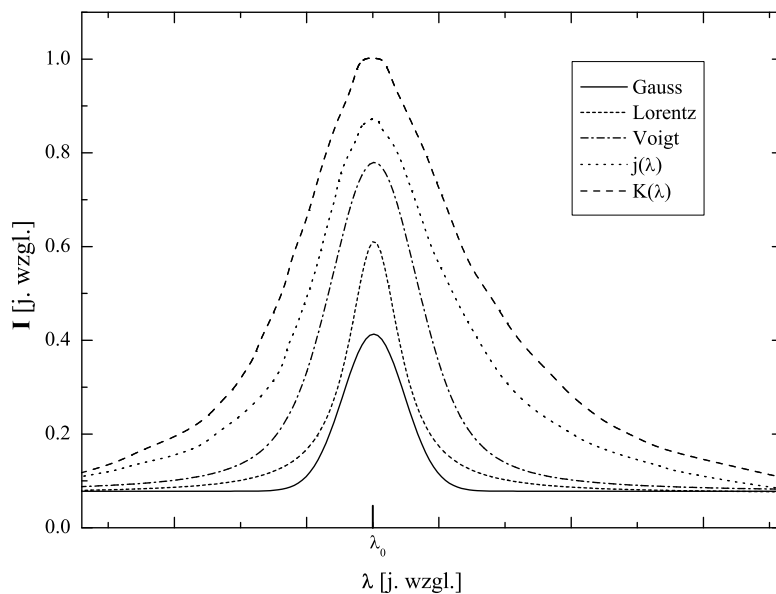
$$w_G = \sqrt{\frac{w_D^2 + w_A^2}{4 \ln 2}}. \quad (2.16)$$

Znana z literatury [38] funkcja $K(\lambda)$ stanowi spłot funkcji Gaussa opisanej równaniem (2.15) i profilu $j(\lambda, R, d_e, w_e, A)$ (wzór 2.8):

$$K(\lambda, R, A, w_e, d_e) \equiv P_{D*A*j}(\lambda) \quad (2.17)$$

Powyższa funkcja opisuje kształt linii widmowej poszerzonej jednocześnie na skutek efektu Starka i Dopplera oraz z powodu skończonej zdolności rozdzielczej aparatury. Po podstawieniu (2.15) i (2.8) do (2.17), oraz po uwzględnieniu przebiegu prostej bazowej $K_0 = a \cdot \lambda + b$ (odpowiadającej kontinuum) i parametru opisującego maksymalne natężenie K_{max} otrzymuje się:

$$K(\lambda, R, A, w_e, d_e, K_0, K_{max}) = K_0 + K_{max} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-t^2) \left[\int_0^{\infty} \frac{W_R(\beta)}{1 + [2(\lambda - \lambda_0 - (w_G \cdot t / 2\sqrt{\ln 2})) / w_e - A^{4/3} \beta^2]^2} d\beta \right] dt, \quad (2.18)$$



Rysunek 2.1: Profile Gaussa, Lorentza, Voigta, j_λ , K_λ . Maksymalne natężenie profilu $K(\lambda)$ zostało unormowane do 1, pozostałe profile nie zostały unormowane, aby ich przebieg był lepiej widoczny. Długość fali jest oznaczona przez α , a natężenie przez I .

gdzie t to zmienna całkowania.

Dla symetrycznej linii spektralnej, kiedy jonowy parametr asymetrii A zeruje się, funkcja ta redukuje się do profilu Voigta, będącego splotem funkcji Gaussa i Lorentza, który może być stosowany w przypadku symetrycznych linii spektralnych:

$$V(\lambda) = V_0 + V_{max} w_L^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-t^2)}{w_L^2 + 4[\lambda - (\lambda_0 + (w_G/2\sqrt{\ln 2})t)]^2} dt \quad (2.19)$$

Omówione profile są przedstawione na rys. 2.1.

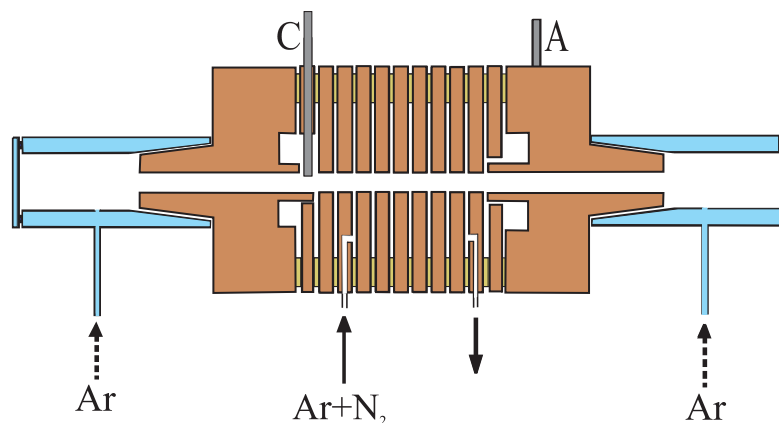
W dalszej części pracy, odwołania do wyżej wymienionych profili będą oznaczane przez użycie ich nazw: $j(\lambda)$, $j(x)$, $K(\lambda)$, $V(\lambda)$.

Rozdział 3

Eksperyment

Spektroskopia emisyjna wymaga wprowadzania atomów w stan wzbudzenia. W niniejszej pracy jako źródło wzbudzania atomów stosowano plazmę wytwarzaną w łuku elektrycznym, stabilizowanym przestrzennie ściankami chłodzonymi wodą. W takiej plazmie panują warunki dogodne do wzbudzenia atomów badanych pierwiastków i uzyskania dużej liczby swobodnych elektronów i jonów, wytwarzających pole elektryczne oddziałujące na emiter (ściślej na poziomy energetyczne, pomiędzy którymi następuje przejście).

Łuk elektryczny stabilizowany ścianą, stanowiący źródło plazmowe, jest ograniczony cylindrycznym kanałem wyladowczym o średnicy równej 4 mm i długości ok. 70 mm (rys. 3.1). Kanał ten jest utworzony z 10 pierścieni miedzianych o grubości 6 mm, poprzedzielanych przekładkami teflonowymi grubości 1 mm. Pierścienie (segmenty) te są intensywnie chłodzone wodą. Uzyskane w niniejszej pracy wyniki stanowią efekt kilku eksperymentów,

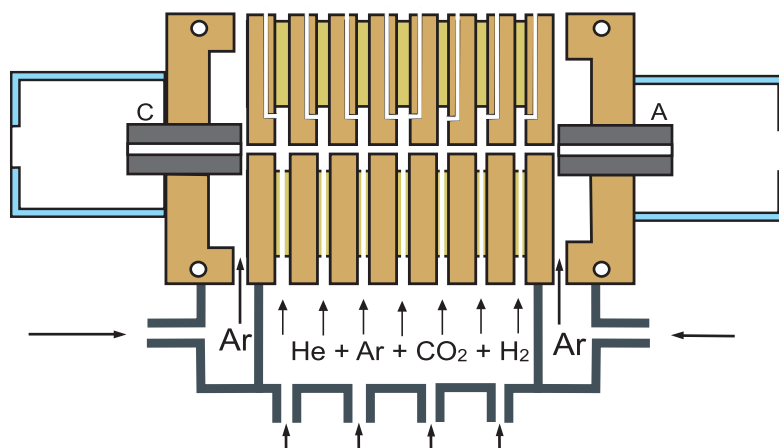


Rysunek 3.1: Palnik kaskadowy stabilizowany ścianą z elektrodami wolframowymi.

w których były stosowane dwa palniki plazmowe o nieco odmiennych konstrukcjach.

W palniku przedstawionym schematycznie na rys. 3.1, stosowanym w kilku pierwszych eksperymentach, katodę (C na rys. 3.1) stanowi pręt wolframowy z domieszką toru, a anodę (A) wymienny cylinder z elektrolitycznej miedzi. Palnik ten jest opisany szczegółowo w pracach [39, 40]. W palniku, którego schemat jest przedstawiony na rys. 3.2, opisanym w pracy [41], elektrody stanowią wydrążone walce węglowe (C i A), których użycie miało

na celu poprawienie stabilności wyładowania. Palniki różnią się też sposobem wprowa-



Rysunek 3.2: Palnik kaskadowy stabilizowany ścianą z pierścieniowymi elektrodami węglowymi.

dzania gazów. W palniku przedstawionym na rys. 3.1 gaz był wprowadzany punktowo przez kanał kończący się na bocznej ścianie wybranego segmentu. Przez podobny kanał gaz był wyprowadzany na zewnątrz. W palniku przedstawionym na Rys. 3.2 gazy najpierw wprowadzano do specjalnej „komory” pod palnikiem, gdzie mieszały się i przez kilka otworów w przekładkach dostawały się do środka kanału wyładowczego. Wypływały natomiast przez kanały w górnej części segmentów, przedłużone długimi węzami, aby uniknąć dyfuzji wstecznej. Te zmiany miały na celu poprawienie jednorodności plazmy wzdłuż osi palnika.

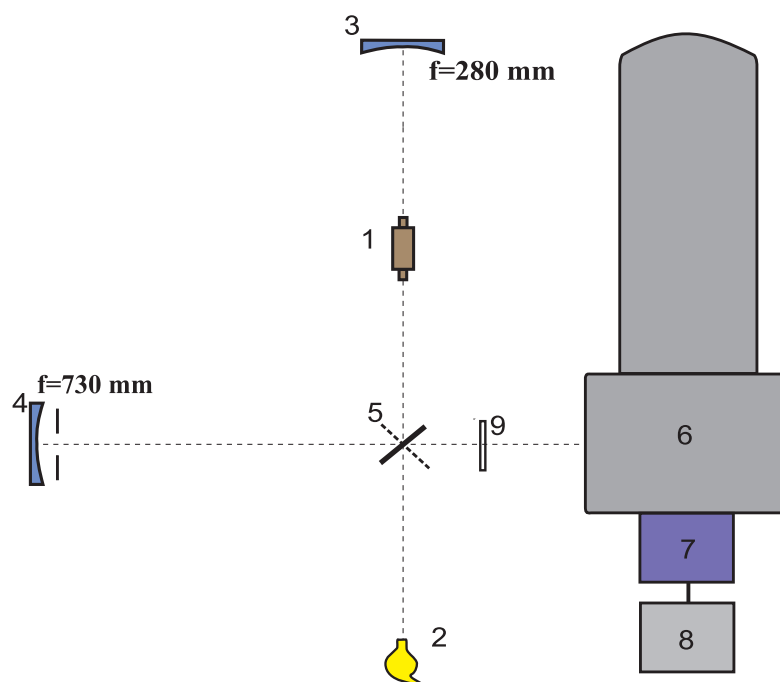
Jako gazu roboczego w takich palnikach używa się zazwyczaj argonu lub helu. W plazmie argonowej uzyskuje się stosunkowo duże koncentracje elektronów, co jest pożyteczne przy badaniu starkowskiego poszerzenia linii widmowych. Jednak bogate w linie widmo argonu może powodować zakłócenia widma domieszki poprzez nakładanie się widm. Dobrym środowiskiem do wzbudzenia atomów różnych pierwiastków jest wtedy plazma helowa ponieważ widmo helu jest stosunkowo ubogie i jest mniej linii zakłócających badane widmo.

W celach diagnostycznych wprowadza się w obszar wyładowania niewielką domieszkę wodoru. Przestrzenie przy elektrodach natomiast przepłukuje się dodatkowo niewielką ilością argonu, co poprawia stabilność wyładowania i zmniejsza korozję elektrod. Poza tym zwiększona ilość argonu w pobliżu elektrod redukuje znacząco promieniowanie badanych pierwiastków i wodoru w tym obszarze i pozwala uniknąć absorpcji w tych chłodniejszych warstwach promieniowania pochodzącego ze środkowej części kanału wyładowczego. Plazmę w takim łuku można uznać za optycznie cienką, jednorodną i stacjonarną. Plazma taka znajduje się ponadto w lokalnej częściowej równowadze termodynamicznej (pLRT) [42], co oznacza, że są w niej lokalnie spełnione prawa Boltzmanna, Maxwella i Sahy-Eggerta, jednak temperatura może się nieco różnić dla różnych składników plazmy.

Omawiane palniki plazmowe pracują przy prądzie stałym. Do wzbudzenia atomów badanych pierwiastków wystarczają, przy 4 mm średnicy kanału wyładowczego, natężenia prądów z przedziału od 25 do 60 A. Podczas eksperymentów łuk pracował przy kilku natężeniach prądu z tego przedziału. Miało to na celu uzyskanie możliwie szerokiego przedziału warunków plazmowych (tj. koncentracji elektronów i temperatury).

Na rys. 3.3 jest przedstawiony schemat układu eksperymentalnego. Obserwacja była prowadzona „end-on”, czyli wzdłuż osi kanału wyładowczego, przez zdejmowalne przeźroczyste okienka kwarcowe. Obserwacja odbywała się przy użyciu spektrometru siatkowego wyposażonego w siatkę o 1300 rysach/milimetr (kąt blasku: $5500 \text{ \AA}$).

Promieniowanie z palnika, oznaczonego na schemacie 3.3 numerem 1 lub z wzorcowej lampy wolframowej (2), było odwzorowywane w skali 1:1 na szczelinie wejściowej spektrometru o wysokości porównywalnej ze średnicą palnika i o szerokości $20 \mu\text{m}$ lub $26 \mu\text{m}$ (w zależności od eksperymentu). Odwzorowanie łuku na szczelinie uzyskano przez odbicie od obrotowego płaskiego zwierciadła (5) i odbicie od zwierciadła wklęsłego (4). Użycie diafragmy o średnicy 12 mm umieszczonej przed zwierciadłem (4) i duża ogniskowa zwierciadła pozwoliły ograniczyć kąt, z którego zbierane było promieniowanie.



Rysunek 3.3: Schemat układu eksperymentalnego.

Samoabsorpcja była kontrolowana przy użyciu zwierciadła wklęsłego (3). Promieniowanie wychodzące ze słupa plazmy w kierunku przeciwnym do spektrometru mogło być odbijane przez zwierciadło wklęsłe, które wytwarzało obraz łuku w nim samym i przez to natężenie obserwowanych linii ulegało niemal podwojeniu. Porównanie widma zarejestrowanego z i bez odbicia wstecznego, potwierdziło, że samoabsorpcja nawet dla najsilniejszych mierzonych linii osiągała tylko kilka procent funkcji Plancka, obliczonej z użyciem temperatury równej temperaturze plazmy. Niemniej jednak przy wyznaczaniu bezwzględnego współczynnika emisji uwzględniono wpływ bardzo niewielkiej samoabsorpcji promieniowania.

Detekcja odbyła się przy użyciu dwuwymiarowych kamer CCD. Do części pomiarów wykorzystano detektor OMA4 z pikselami o rozmiarach $19 \times 19 \mu\text{m}$, pozostałe pomiary odbyły się przy użyciu kamery Symphony z pikselami rozmiarów $26 \times 26 \mu\text{m}$. Obszar detektorów został podzielony na 64 ścieżki (tracks), składające się z 4 pikseli w kierunku odpowiadającym wysokości szczeliny, a więc prostopadłym do osi łuku i 1024 piksele w

kierunku dyspersji spektrometru. Odległość pomiędzy sąsiednimi ścieżkami wynosiła, w zależności od detektora, 0.076 lub 0.1 mm, co pozwalało na obserwację promieniowania pochodzącego z dość dobrze zdefiniowanych, niemal jednorodnych warstw plazmy. W przypadku multipletów, do analizy których była potrzebna większa zdolność rozdzielcza, pomiary odbyły się przy podwójnym przebiegu wiązki światła w spektrometrze.

Przeprowadzono pomiary widm z 11 różnych przedziałów spektralnych, odpowiadających 12 badanym multipletom (7 azotowym, 4 tlenowym i 1 węglowemu). Dane dotyczące tych multipletów, zaczerpnięte z bazy danych spektroskopowych NIST [28], a w przypadku multipletu nr 4 z [43], zostały umieszczone w Tabeli 3.1. Badane multiplety zostały ponumerowane od 1 do 12. W dalszych rozważaniach i tabelach numeracja ta pozostaje niezmienną, oprócz niej będzie podawana również konfiguracja i centralna długość fali danego multipletu.

Tabela 3.1: Zestawienie danych spektroskopowych dotyczących badanych multipletów [28, 43] (g_i i g_k oznaczają wagi statystyczne poziomów i i k , a A_{ki} — prawdopodobieństwo przejścia).

lp.	konfiguracja	termy	długość fali [Å]	$g_i - g_k$	$A_{ki} [10^7 \text{ s}^{-1}]$
N I					
1.	$2s^2 2p^2(^1D)3s - 2s^2 2p^2(^1D)3p$	$^2D - ^2P^o$	7904.47	10-6	3.14
			7898.98	6-4	2.82
			7915.42	4-2	3.13
			7899.28	4-4	0.328
2.		$^2D - ^2F^o$	9047.59	10-14	2.79
			9045.88	6-8	2.80
			9049.89	4-6	2.60
			9049.49	6-6	0.188
3.		$^2D - ^2D^o$	9195.66	10-10	2.61
			9187.45	6-6	2.44
			9208.00	4-4	2.33
			9207.59	6-4	0.270
			9187.86	4-6	0.176
4.	$2s^2 2p^2(^1D)3p - 2s^2 2p^2(^1D)3d$	$^2F^o - ^2G$	10594.76	14-18	3.39
			10591.91	6-8	3.24
			10596.86	8-10	3.42
			10596.96	8-8	0.120
5.	$2s^2 2p^2(^3P)3p - 2s^2 2p^2(^3P)3d$	$^2S^o - ^2P$	9049.93	2-6	2.97
			9060.48	2-4	2.95
			9028.92	2-2	3.02

lp.	konfiguracja	termy	długość fali [Å]	$g_i - g_k$	A_{ki} [10^7 s^{-1}]
6.	$2s^2 2p^2(^3P)3p - 2s^2 2p^2(^3P)3d$	$^4D^o - ^4D$	9830.60	20-20	0.934
			9863.33	8-8	0.962
			9822.75	6-6	0.495
			9798.56	4-4	0.275
			9788.29	2-2	0.299
			9872.15	8-6	0.297
			9834.61	6-4	0.450
			9810.01	4-2	0.530
			9814.02	6-8	0.656
			9786.78	4-6	0.113
			9776.90	2-4	0.118
7.	$^4P^o - ^4D$	10526.30	12-20	2.43	
		10539.60	6-8	2.39	
		10507.00	4-6	1.25	
		10500.30	2-4	0.617	
		10549.60	6-6	1.15	
		10520.60	4-4	1.54	
		10513.40	2-2	1.81	
		10563.30	6-4	0.330	
		10533.80	4-2	0.728	
O I					
8.	$2s^2 2p^3(^4S^o)3p - 2s^2 2p^3(^4S^o)3d$	$^5P - ^5D^o$	9263.87	15-25	4.45
			9260.81	3-1	4.46
			9260.85	3-3	3.34
			9260.94	3-5	1.56
			9262.58	5-3	1.11
			9262.67	5-5	2.60
			9262.78	5-7	2.97
			9265.93	7-7	1.48
			9266.01	7-9	4.45
			9265.83	7-5	0.297
9.	$2s^2 2p^3(^2D^o)3s - 2s^2 2p^3(^2D^o)3p$	$^1D^o - ^1D$	7156.70	5-5	5.05
10.		$^3D^o - ^3D$	8226.78	15-15	3.25
			8221.82	7-7	2.89
			8227.65	5-3	0.813
			8230.03	5-7	0.362
			8233.00	3-3	2.43
			8235.35	3-5	0.486
			8230.00	5-5	2.26
			8221.80	7-5	0.508
11.		$^1D^o - ^1F$	8820.43	5-7	2.34
C I					
12.	$2s^2 2p(^2P^o)3p - 2s^2 2p(^2P^o)4d$	$^1P^o - ^1S$	8335.15	3-1	3.51

Tabela 3.2: Dane techniczne dotyczące przeprowadzonych eksperymentów.

lp.	długość fali [Å]	typ palnika	nateżenia prądu [A]	mieszanka gazowa	szcz. wej. [μm]	detektor	przebieg	D [Å/pix]	wzorcową długość fali (r. Plückera)	w_A [Å]
N I										
1.	7904.47	typ 1	35-50	93% He+5%N ₂ +2% <i>H</i> ₂	20	OMA4	I	0.0600	Kr I 7904.62 Kr I 7913.425	0.12
2.	9047.59	typ 1	29-50	95% He+4.5%N ₂ +0.5% <i>H</i> ₂	20	OMA4	I	0.0598	Ar I 9075.394	0.11
		typ 2	31, 35, 45	86% He+10% Ar+2.4%N ₂ +1.6% <i>H</i> ₂	26	Symphony	II	0.0434	Xe I 9045.447	0.082
3.	9195.66	typ 1	29-50	95% He+4.5%N ₂ +0.5% <i>H</i> ₂	20	OMA4	I	0.0592	Ar I 9187.453	0.11
4.	9049.93	typ 2	25, 35, 45	86% He+10% Ar+2.4%N ₂ +1.6% <i>H</i> ₂	26	Symphony	II	0.0434	Xe I 9045.447	0.082
5.	10594.76						I	0.0697	Ne I 10562.4089	0.126
6.	9830.60	typ 2	31, 35, 45	86% He+10% Ar+2.4%N ₂ +1.6% <i>H</i> ₂	26	Symphony	I	0.0740	Kr I 9856.24	0.11
7.	10526.30						I	0.0700	Ne I 10562.4089	0.126
O I										
8.	9263.87	typ 2	39, 54	90.6% He+6.8% Ar+1.6% <i>CO</i> ₂ +1% <i>H</i> ₂	26	Symphony	II	0.0430	Ne I 9275.5196	0.080
9.	7156.70	typ 2	40, 50, 61	90% He+7% Ar+2% <i>CO</i> ₂ +1% <i>H</i> ₂	26	Symphony	II	0.0461	Ne I 7173.9380	0.07
10.	8226.78						II	0.0447	Xe I 8231.6336	0.088
11.	8820.43						II	0.0439	Ne I 8830.9067	0.068
C I										
12.	8335.15	typ 2	39, 54	90.6% He+6.8% Ar+1.6% <i>CO</i> ₂ +1% <i>H</i> ₂	26	Symphony	II	0.0445	Xe I 8346.8217	0.10

Zmierzono również widmo w przedziale spektralnym, w którym mieści się linia wodorowa H_β i w kilku przedziałach odpowiadających liniom azotowym i tlenowym potrzebnym do wyznaczenia temperatury elektronowej plazmy. Każdy przedział spektralny był rejestrowany przynajmniej trzykrotnie. Widma były następnie uśredniane a ich natężenia przekalibrowane przy użyciu odpowiednich widm wzorcowej lampy wolframowej. Do kalibracji długości fali posłużyły widma z niskociśnieniowych rurek Plückera wypełnionych takimi gazami, jak np. wodór, neon, krypton czy ksenon, które zostały również użyte do określenia szerokości aparaturowych.

Szczegółowe dane dotyczące poszczególnych eksperymentów i przedziałów spektralnych zostały umieszczone w Tabeli 3.2. Symbolem D została oznaczona dyspersja odwrotna, a w_A oznacza szerokość połówkową profilu aparaturowego. W kolumnie „przebieg” symbolami I i II oznaczono odpowiednio pojedynczy i podwójny przebieg wiązki światła w spektrometrze. Sformułowania „typ 1” i „typ 2” w rubryce „palnik” odnoszą się do palników o konstrukcji przedstawionej odpowiednio na rys. 3.1, i na rys. 3.2.

Rozdział 4

Diagnostyka plazmy

Pomiary zostały przeprowadzone w ten sposób, aby rejestrowane widmo pochodziło z warstw plazmy możliwie jednorodnych i równowagowych. Główne parametry takiej plazmy, mające decydujące znaczenie dla interpretacji danych dotyczących starkowskiego poszerzenia linii widmowych, to koncentracja elektronów N_e i temperatura plazmy T . Parametry te zostały wyznaczone przy wykorzystaniu standardowych metod spektroskopowych.

4.1 Wyznaczenie koncentracji elektronów

Koncentracja elektronów ma szczególne znaczenie dla interpretacji danych dotyczących poszerzenia starkowskiego, ze względu na liniową zależność szerokości i przesunięcia linii widmowych badanych atomów (wielelektronowych) od tego parametru. Linie widmowe wodoru, jak już wspomniano we wstępie, odgrywają wyróżniającą się rolę w diagnostyce plazmy. Szczególnie przydatna jest linia H_β , której szerokość, ze względu na brak składowej centralnej linii, jest słabo zależna od temperatury i masy zredukowanej pary emiter-jon. W związku z tym, koncentracja elektronów została wyznaczona poprzez pomiar starkowskiej szerokości połówkowej linii H_β i zastosowanie wyników obliczeń zaczerpniętych z pracy Gigososa i Cardeñoso [8]. W tabelach umieszczonych we wspomnianej pracy podane są, uzyskane metodą symulacji komputerowych, relacje między starkowskimi szerokościami linii wodoru (przy uwzględnieniu efektu dynamiki jonów) i koncentracjami elektronów dla określonych temperatur i mas zredukowanych pary emiter-jon.

W celu porównania wyników eksperymentalnych z danymi z tabeli Gigososa i Cardeñoso, wyznaczone eksperymentalnie szerokości połówkowe linii H_β zostały skorygowane ze względu na poszerzenie dopplerowskie i aparaturowe, tak aby uzyskać „czyste” szerokości starkowskie. Uzyskane tą metodą wyniki zostały przedstawione w Tabeli 4.1. W zależności od eksperymentu niepewność wyznaczenia koncentracji elektronów mieści się w przedziale od 10% do 20%.

4.2 Wyznaczenie temperatury elektronowej

Temperatura elektronowa została wyznaczona, w zależności od eksperymentu, dwiema różnymi standardowymi metodami spektroskopowymi.

4.2.1 Metoda wykresu Boltzmanna

Pierwsza metoda polegała na wyznaczeniu temperatury ze stosunków współczynników emisji linii spektralnych pochodzących od tego samego pierwiastka [5] s.181.

Stosunek współczynników emisji ε_1 i ε_2 , zdefiniowanych jako ilość energii emitowanej z jednostkowej objętości w jednostkowy kąt bryłowy w jednostce czasu, przy spontanicznym przejściu atomów (jonów) z poziomu wzbudzonego k do poziomu i , dla dwóch takich linii można opisać wzorem:

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{A_1 g_1 \lambda_2 U_2 n_1}{A_2 g_2 \lambda_1 U_1 n_2} \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{k_B T}\right), \quad (4.1)$$

gdzie A_1 i A_2 opisują prawdopodobieństwa przejść obu linii, g_1 i g_2 to ich wagi statystyczne, λ_1 i λ_2 — długości fali, U_1 i U_2 — sumy stanów, n_1 i n_2 — obsadzenia stanów podstawowych, E_1 i E_2 energie wzbudzenia, k_B oznacza stałą Boltzmanna, a T temperaturę plazmy. Bezpośrednie skorzystanie z powyższego wzoru w celu wyznaczenia temperatury wymaga jednak znajomości stanu równowagi jonizacyjnej pomiędzy dwoma kolejnymi stanami jonizacyjnymi. Jeżeli plazma znajduje się w stanie lokalnej równowagi termodynamicznej, wykorzystuje się zwykle do tego celu prawo Sahy-Eggerta (patrz zależność 4.4).

W przypadku, gdy obie linie należą do tego samego stanu jonizacyjnego, sumy stanów U_1 i U_2 są sobie równe, podobnie jak obsadzenia stanów podstawowych $N_1 = N_2$, wtedy powyższy wzór przyjmuje postać:

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{A_1 g_1 \lambda_2}{A_2 g_2 \lambda_1} \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{k_B T}\right). \quad (4.2)$$

Zależność ta pozwala na wyznaczenie temperatury bez znajomości koncentracji badanego składnika plazmy. Niepewność wyznaczenia temperatury tą metodą jest mniejsza, jeśli różnica energii wzbudzenia dla obu linii ($E_1 - E_2$) jest większa i prawdopodobieństwa przejść tych linii są określone z dużą dokładnością. Dokładność uzyskanych tą metodą wyników można znacząco zwiększyć poprzez pomiar współczynników emisji więcej niż dwóch linii. Po zlogarytmowaniu współczynników emisji tych linii (zależność (4.3)) i wykreśleniu $\ln(\varepsilon)$ jako funkcji (E_k) uzyskuje się linię prostą, której współczynnik kierunkowy określa szukaną temperaturę (np. [5] s.181).

W zależności od eksperymentu wykorzystano w tej metodzie natężenia kilku, specjalnie w tym celu zmierzonych, linii azotowych bądź tlenowych, dość znacznie różniących się energią wzbudzenia. Prawdopodobieństwa przejść dla tych linii zostały zaczerpnięte albo z monografii [44], albo z bazy danych NIST [28]. Szczegółowe dane zostały umieszczone w Tabeli 4.1.

Temperatura uzyskana tą metodą to tzw. temperatura wzbudzenia. Dla koncentracji elektronów i temperatur, typowych dla plazm uzyskiwanych w palniku kaskadowym, częstość zderzeń między elektronami i atomami (jonami) jest wystarczająca do uzyskania

częściowej (parcjalnej) lokalnej równowagi termodynamicznej (pLRT) w plazmie, w której ma miejsce botzmannowskie obsadzenie wzbudzonych poziomów atomowych o głównej liczbie kwantowej $n \geq 3$ [45].

W przypadku pLRT można założyć, że wyznaczona temperatura wzbudzenia i temperatura opisująca rozkład energii kinetycznej elektronów (rozkład Maxwella) są sobie równe. W przypadku plazm pod ciśnieniem atmosferycznym, duża częstość zderzeń pomiędzy elektronami i atomami (jonami) prowadzi również do „termalizacji” ciężkich składników plazmy, tzn. do równowagi pomiędzy energią kinetyczną elektronów i ciężkich cząsteczek [46]. Z tego powodu temperatura gazu w plazmach łukowych jest tylko nieznacznie mniejsza od temperatury elektronowej i w niniejszej pracy utożsamia się temperaturę plazmy z temperaturą elektronową.

4.2.2 Wyznaczenie temperatury elektronowej za pomocą praw równowagowych opisujących stan plazmy

W drugiej metodzie, zastosowanej w przypadku plazmy argonowej, założono, że wytworzona plazma jest optycznie cienka, quasi-neutralna, znajduje się w lokalnej równowadze termodynamicznej (LTE). Oznacza to, że można wyróżnić warstwy plazmy, w których są spełnione prawa Boltzmann, Maxwella i Sahy-Eggerta, przy czym zakłada się w nich jednakową temperaturę T dla wszystkich składników plazmy. Dodatkowo przyjęto założenie, że plazma spełnia prawo Daltona.

Przy obliczeniach parametrów plazmy stosowano następujące prawa i związki [42]:
— Wyrażenia opisujące współczynnik emisji linii widmowych H_β i Ar I 4300 Å, przedstawione w ogólnej postaci:

$$\varepsilon = \frac{1}{4\pi} \frac{hc}{\lambda} A_{ki} n_0 \frac{g_k}{U_0(T)} \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right), \quad (4.3)$$

gdzie: n_0 oznacza obsadzenie stanu podstawowego atomu, A_{ki} — prawdopodobieństwo przejścia ze stanu k do stanu i , $U_0(T)$ — sumę stanów dla atomu; g_k — wagę statystyczną stanu k ; E_k — energię wzbudzenia stanu k , λ — długość fali danej linii, a T — temperaturę plazmy, pozostałe oznaczenia są standardowe.

— Prawo Sahy-Eggerta, przy wyprowadzaniu którego, wykorzystuje się fakt, że w układzie zrównoważonym szybkość jonizacji jest równa szybkości rekombinacji jonów, co prowadzi do następującego wyrażenia na stałą równowagi, określającą stopień jonizacji plazmy zrównoważonej w zależności od temperatury:

$$\frac{N_e \cdot N_1}{N_0} = \frac{2U_1(T)}{U_0(T)} \frac{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{\chi - \Delta\chi}{k_B T}\right), \quad (4.4)$$

dla wodoru i argonu, gdzie N_e oznacza koncentrację elektronów, N_1 — koncentrację jonów, N_0 — koncentrację atomów, U_1 — sumę stanów dla jonu, m_e — masę elektronu, natomiast parametr χ jest energią jonizacji. Obniżenie energii jonizacji $\Delta\chi$ dla atomów znajdujących się w plazmie obliczono z wyrażenia podanego przez Unsölda [47]:

$$\Delta\chi = 7 \cdot 10^{-7} N_e^{1/3}; \quad (4.5)$$

— Prawo Daltona, mówiące o tym, że jeśli plazma jest mieszaniną kilku składników, to całkowite ciśnienie plazmy jest sumą ciśnień cząstkowych (parcjalnych):

$$\frac{p}{k_B T} = N_0^{Ar} + N_0^H + N_1^{Ar} + N_1^H + N_e, \quad (4.6)$$

gdzie p oznacza ciśnienie całkowite, N_0^{Ar} i N_0^H oznaczają koncentracje atomów argonu i wodoru, natomiast N_1^{Ar} i N_1^H — koncentracje jonów argonu i wodoru.

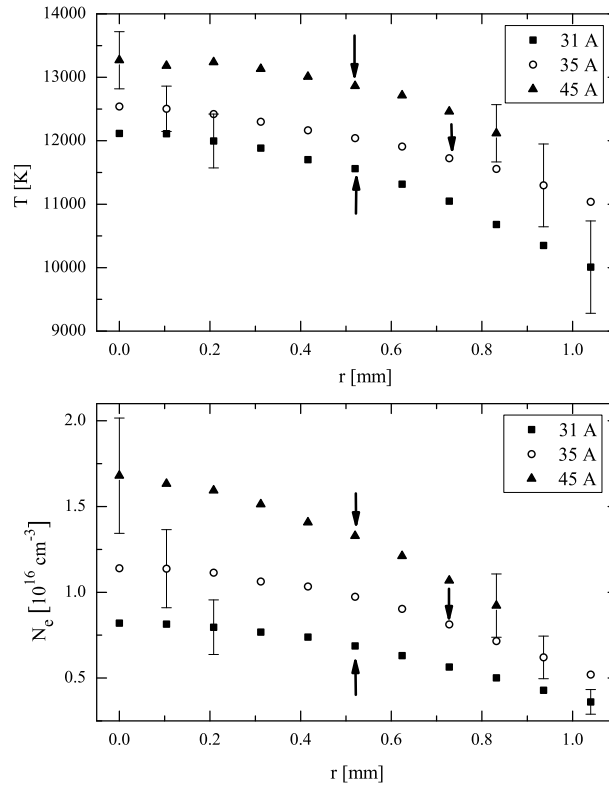
— Warunek quasi-neutralności dla plazmy, zakładający, że koncentracja jonów argonu i wodoru jest równa koncentracji elektronów:

$$N_1^{Ar} + N_1^H = N_e. \quad (4.7)$$

Zestaw wyżej wymienionych praw tworzy układ równań, który w połączeniu z wielkościami zmierzonymi, można rozwiązać otrzymując m.in. temperaturę plazmy.

4.3 Rozkłady radialne temperatury i koncentracji elektronów

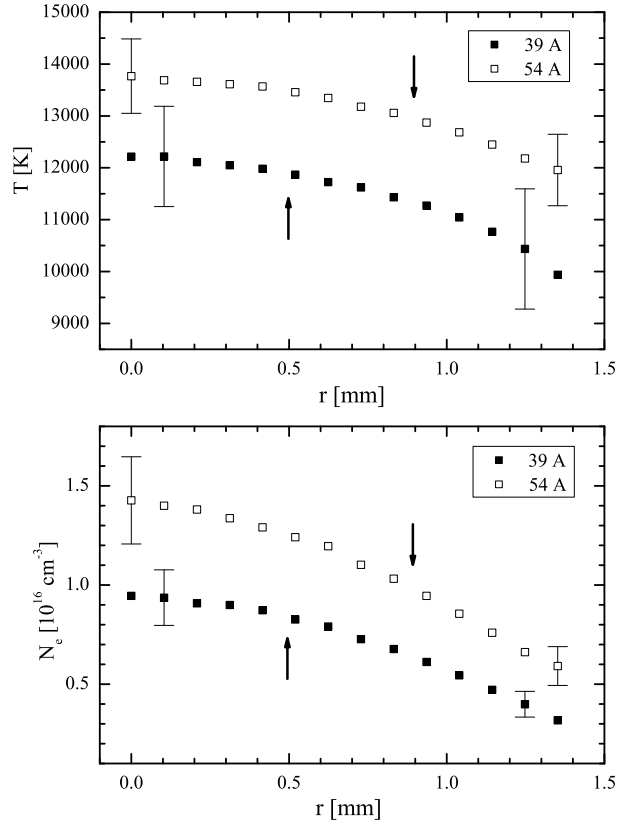
W podrozdziale tym przedstawiono przykładowe rozkłady radialne temperatury i koncentracji elektronów typowe dla omawianych w tej pracy eksperymentów. Przeprowadzono analizę uzyskanych rozkładów pod kątem spełnienia warunku jednorodności plazmy w poszczególnych warstwach plazmy.



Rysunek 4.1: Rozkład radialny temperatury i koncentracji elektronów przy pomiarze multipletów NI $3p^4D^o - 3d^4D$ i NI $3p^4P^o - 3d^4D$.

Na rys. 4.1 są przedstawione rozkłady temperatury i koncentracji elektronów zmierzone przy trzech różnych natężeniach prądu, uzyskane w eksperymencie, podczas którego zarejestrowano multiplety azotowe $(^3P)3p^4D^o - (^3P)3d^4D$ i $(^3P)3p^4P^o - (^3P)3d^4D$ (w Tabeli 3.1 oznaczone numerami 6 i 7). Jak można zaobserwować, w centralnej części łuku radialne gradienty obu omawianych parametrów są małe i rosną w miarę oddalania się

od środka łuku. Jest to szczególnie widoczne dla odległości od środka łuku przekraczających 0.5 mm, 0.7 mm i 0.5 mm (oznaczonych strzałkami na rysunku) odpowiednio dla natężeń prądów 45, 35 i 31 A. Poniżej tych granicznych wartości, gradient temperatury ($\partial T/\partial r$) nie przekracza -1400 Kmm^{-1} . Związany z nimi gradient koncentracji elektronów ($\partial N_e/\partial r$) nie przekracza wartości: $-8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}\text{mm}^{-1}$; $-7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}\text{mm}^{-1}$ i $-5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}\text{mm}^{-1}$, przy prądach o natężeniu odpowiednio 45, 35 i 31 A. Ze względu na te małe gradienty w obrębie warstwy o wymiarach 0.1 mm (odpowiadającej jednej ścieżce (ang. *track*)), temperatura T i koncentracja elektronów N_e zmieniają się w stosunku do średniej wartości T i N_e o nie więcej niż odpowiednio 1% i 5%.



Rysunek 4.2: Rozkład radialny koncentracji elektronów i temperatury przy pomiarze multipletów $\text{OI } 3p^5P - 3d^5D^o$ i $\text{CI } 3s^1P_1^o - 3p^1S_0$.

Podobnie jest w przypadku eksperymentów poświęconych badaniu multipletu tlenowego ($4S^o$) $3p^5P - (4S^o)3d^5D^o$ (numer 8 w Tabeli 3.1) i węglowego ($2P^o$) $3p^1P^o - (2P^o)4d^1S$ (numer 12 w Tabeli 3.1), dla których radialne rozkłady temperatury i koncentracji elektronów przy dwóch różnych natężeniach prądu zostały przedstawione na rys. 4.2 [41, 48].

W odległości od środka łuku nie przekraczającej wartości zaznaczonych strzałkami i wynoszących 0.9 mm dla prądu o natężeniu 54 A i 0.5 mm dla prądu o natężeniu 39 A, gradient temperatury nie przekracza wartości -1200 Kmm^{-1} . Natomiast maksymalne gradienty koncentracji elektronów przy prądach o natężeniu 54 i 39 A wynoszą odpowiednio $-7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}\text{mm}^{-1}$ i $-2.6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}\text{mm}^{-1}$. Gradientom tym odpowiadają zmiany temperatury i koncentracji elektronów w obrębie warstwy o rozmiarach 0.1 mm nie przekraczające odpowiednio 0.5% i 4% wartości średniej T i N_e . Z tego względu widma

pochodzące z tych wydzielonych części obszaru wyładowania można uznać za pochodzące z jednorodnych warstw plazmy.

Podobna analiza została przeprowadzona dla każdego omawianego w tej pracy eksperymentu. Do badania kształtów linii wykorzystano wyłącznie widma pochodzące z takich centralnych części łuku.

W rozdziale 6 niniejszej pracy, na przykładzie multipletu NI $(^3P)3p^4D^o - (^3P)3d^4D$ zostaną omówione konsekwencje zaniechania takiej krytycznej analizy, wiążące się z pogorszeniem wiarygodności zmierzonych parametrów poszerzenia starkowskiego badanych linii.

4.4 Wyniki diagnostyki plazmy

Wyniki diagnostyki plazmy dla wszystkich eksperymentów i zmierzonych przedziałów spektralnych, spełniających warunek jednorodności warstw plazmy, zostały zebrane w Tabeli 4.1.

Tabela 4.1: Zestawienie wyników diagnostyki plazmy. Numer multipletu odpowiada numeracji przedstawionej w Tabeli 3.1, N_e — wyznaczone przedziały koncentracji elektronów, E_k — energie górnych poziomów, A_{ki} — ich prawdopodobieństwa przejść, T — wyznaczone przedziały temperatur.

multiplet		N_e [10^{16} cm^{-3}]	Wyznaczenie temperatury plazmy				
lp.	długość fali [Å]		metoda	linie wykorzystane do wykresu Boltzmanna [Å]	E_k [eV]	A_{ki} [10^7 s^{-1}]	T [K]
N I							
1.	7904.47	1.2-2.1	wykres Boltzmanna	N I 7915.42 N I 8680.28	13.923 11.764	3.13 2.46	9200-13600
2. 3.	9047.59 9195.66	0.3-0.7	wykres Boltzmanna	N I 8567.74 N I 8703.25 N I 8718.84 N I 9028.92 N I 9045.88 N I 9049.89 N I 9060.48	12.126 11.750 11.758 12.975 13.727 13.726 12.971	0.429 2.10 0.675 3.02 2.80 0.188 2.95	8000-10500
2. 4. 5.	9047.59 9049.93 10595.00	0.3-1.7	wykres Boltzmanna	N I 10549.64 N I 10563.33 N I 10643.98 N I 10653.04 N I 10596.0	13.02 13.02 13.00 12.92 14.89	1.23 0.333 0.675 0.903 0.198	10000-13300
6. 7.	9830.60 10526.30	0.6-1.7	wykres Boltzmanna	N I 10549.64 N I 10563.33 N I 10643.98 N I 10653.04 N I 10596.0	13.02 13.02 13.00 12.92 14.89	1.23 0.333 0.675 0.903 0.198	11500-13300
O I							
8.	9263.87	0.7-1.5	wykres Boltzmanna	O I 7773.37 O I 9263.87 O I 8820.43	10.741 12.079 14.134	3.69 4.46 2.93	11500-14000
9. 10. 11.	7156.70 8226.78 8820.43	2.6-8.9	układ równań	—	—	—	10500-12300
C I							
12.	8335.15	0.7-1.5	wykres Boltzmanna	O I 7773.37 O I 9263.87 O I 8820.43	10.741 12.079 14.134	3.69 4.46 2.93	11500-14000

Rozdział 5

Analiza widm i wstępne opracowanie danych pomiarowych

W rozdziale tym zostały przedstawione i przeanalizowane widma ze wszystkich badanych w tej pracy przedziałów spektralnych. Każdy badany multiplet został zaprezentowany w kilku różnych warunkach plazmowych (różnych koncentracjach elektronów i temperaturach) odpowiadających różnym natężeniom prądu i warstwom plazmy. Należy podkreślić, że zwykle przyjmuje się, że wartości parametrów poszerzenia starkowskiego linii (szerokości połówkowej, przesunięcia i asymetrii) są takie same dla wszystkich składowych struktury subtelnej, co znajduje potwierdzenie na przedstawionych wykresach. Na wykresach tych można zaobserwować też ogólną tendencję: szerokości połówkowe rosną wraz ze wzrostem koncentracji elektronów. Można również zaobserwować wzrost przesunięcia badanych linii wraz ze wzrostem natężenia prądu, porównując położenia linii z ich niezaburzonymi położeniami na skali długości fali (najczęściej zaczerpniętymi z bazy danych NIST [28]). Ta obserwacja może być ilościowo obarczona mniejszą lub większą niepewnością, z tego względu, że eksperymenty przy różnych wartościach natężenia prądu przeprowadzono po ponownym ustawieniu kąta padania wiązki światła na siatkę spektrometru.

Kalibracja długości fali badanych widm, została przeprowadzona przy użyciu odpowiednich linii z widma pochodzącego od niskociśnieniowych rurek Plückera, przeprowadzono ją więc niezależnie dla widm zarejestrowanych przy różnych natężeniach prądu. Z tego powodu, przy szerokości aparaturowej około 8-12 pm (ok. 2 piksele) spodziewana jest niepewność kalibracji długości fali o zbliżonej wielkości.

W przypadku, gdy multiplet składa się z nakładających się linii, obserwowanych przy dostępnej zdolności rozdzielczej jako pojedyncze struktury (piki), należy wyznaczyć niezaburzone położenie tych pojedynczych składowych na skali długości fali. Może to powodować dodatkową niepewność uzyskanych wyników dotyczących przesunięcia elektronowego.

W celu wyznaczenia niezaburzonych długości fal λ^{pik} (w powietrzu) odpowiadających złożonym pikom (tj. takim, na które składa się kilka linii widmowych) posłużono się wyrażeniem:

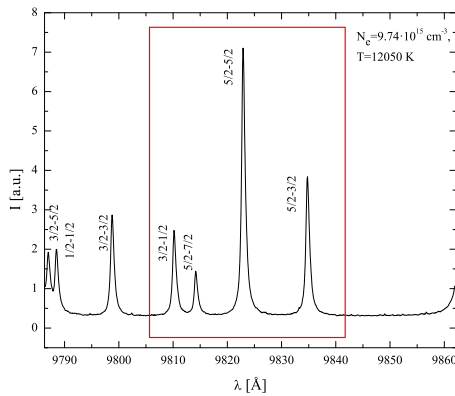
$$\lambda^{pik} = \frac{\sum_k (\lambda_{ki} \cdot S_{ik})}{\sum_k (S_{ik})}, \quad (5.1)$$

gdzie λ_{ki} oznacza długość fali poszczególnych składowych danego piksu, a S_{ik} — ich siły linii. Wykorzystano przy tym długości fal i siły linii zaczerpnięte z bazy NIST [28].

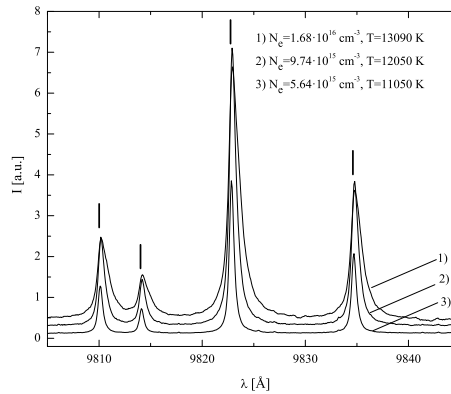
W tej pracy badane są również multiplety azotu ze wzbudzonym rdzeniem atomowym (podwójnie wzbudzone), które dotąd nie znalazły się w polu zainteresowań innych badaczy. W literaturze przedmiotu brak było danych, zarówno eksperymentalnych, jak i teoretycznych na ich temat. Zatem, w celu weryfikacji stosowanych metod, dokonano pomiaru trzech innych multipletów azotowych, dla których są dostępne dane teoretyczne dotyczące poszerzenia starkowskiego [1, 7] i porównano ich parametry z tymi danymi teoretycznymi. Jak to zostało opisane w rozdziale 6, zgodność danych zaczerpniętych z tabel Griema, z wynikami eksperymentu, jest w przypadku tych trzech multipletów azotowych bardzo dobra, co stanowi pozytywną weryfikację.

Dla omówionych w tej pracy multipletów tlenowych i węglowego również są dostępne, obliczone przez Griema [1, 7], parametry poszerzenia starkowskiego, które można porównać z wynikami zmierzonymi w tej pracy. Jednak ich zgodność z wynikami eksperymentu, mimo że może zostać uznana za dobrą (zwłaszcza jeśli chodzi o szerokości elektronowe w_e), nie jest już tak zadowalająca, jak w przypadku linii azotu (patrz Rozdział 6). Szczególnie wyniki dotyczące poszerzenia elektronowego i asymetrii znacznie odbiegają od wartości teoretycznych. Z tego powodu, w tej pracy wykonano również obliczenia parametrów poszerzenia starkowskiego. W tym celu został napisany program komputerowy, oparty na założeniach omówionych w pracach Griema [1, 4, 7, 27]. Główna modyfikacja w stosunku do prac Griema polega na uwzględnieniu zaburzeń dolnego poziomu badanych przejść, a w przypadku multipletów azotowych ze wzbudzonym rdzeniem atomowym (podwójnie wzbudzonych) — na odmiennym sposobie obliczania elementów macierzowych potrzebnych w rachunku zaburzeń.

5.1 Multiplet NI $3p^4D^\circ - 3d^4D$



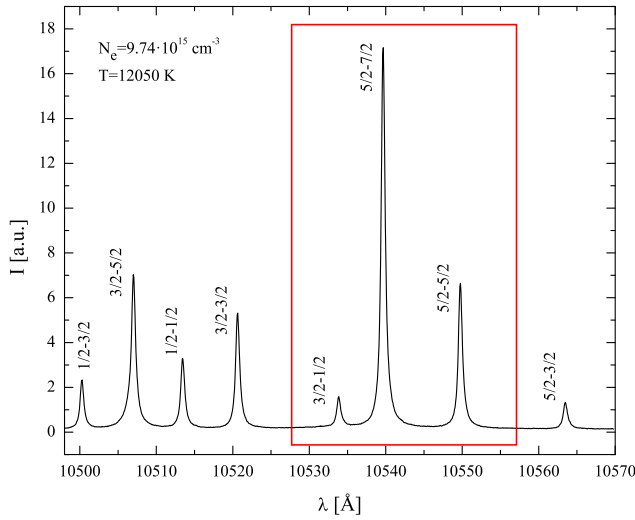
Rysunek 5.1: Przedział spektralny odpowiadający multipletowi NI $3p^4D^\circ - 3d^4D$. W ramce znajdują się linie wybrane do dopasowania. Zaznaczono również $J_i - J_k$ odpowiadające poszczególnym przejściom kwantowym.



Rysunek 5.2: Linie multipletu NI $3p^4D^\circ - 3d^4D$ w trzech różnych warunkach plazmowych. Liniami pionowymi oznaczono niezaburzone długości fali odpowiadające poszczególnym składowym.

Multiplet $3p^4D^o - 3d^4D$ składa się z 10 linii (Tabela 3.1). W wybranym do rejestracji obszarze spektralnym mieści się 7 linii badanego multipletu (rys. 5.1). Z siedmiu zarejestrowanych linii do dalszego opracowywania zostały wybrane 4 linie (na rys. 5.1 objęte ramką). Na rys. 5.2 linie te zostały przedstawione w trzech różnych warunkach plazmowych. Położenia linii widmowych w atomie izolowanym zaznaczone są pionowymi liniami. Ten sposób oznaczania tych wielkości będzie stosowany również w dalszej części pracy. Jak widać linie tego multipletu charakteryzują się dość dużym poszerzeniem i niewielkim przesunięciem, zwiększającymi się ze wzrostem koncentracji elektronów. Można też zaobserwować wyraźną asymetrię podnoszącą czerwone skrzydła linii.

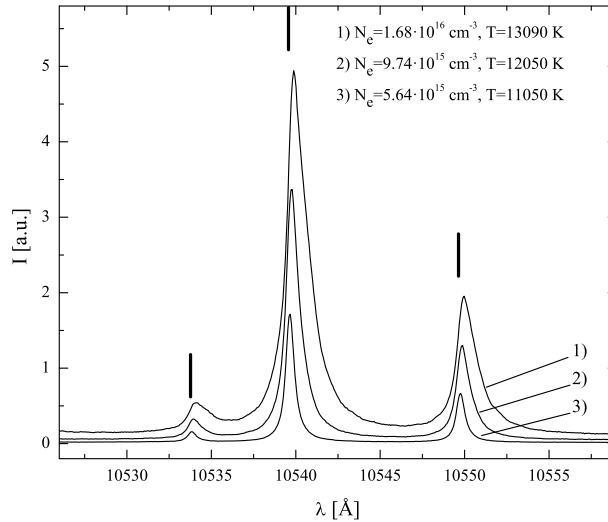
5.2 Multiplet NI $3p^4P^o - 3d^4D$



Rysunek 5.3: Przedział spektralny odpowiadający multipletowi NI $3p^4P^o - 3d^4D$. W ramce znajdują się linie wybrane do dalszego opracowania.

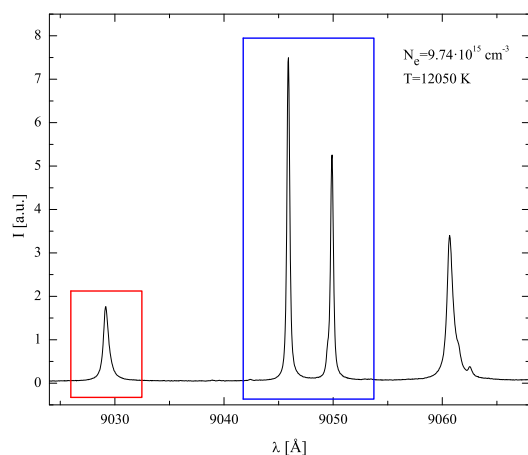
Na multiplet NI $3p^4P^o - 3d^4D$ składa się 8 przejść, którym odpowiadają linie mieszczące się w przedziale od 10500.3 Å do 10563.3 Å. Widmo z tego przedziału spektralnego jest przedstawione na rys. 5.3. Ramka obejmuje trzy linie, które zostały wybrane do dalszego opracowania.

Na kolejnym rys. 5.4 zostały przedstawione te wybrane linie w trzech różnych warunkach plazmowych. Jak widać ich poszerzenie rośnie ze wzrostem koncentracji elektronów. Poza tym jest widoczna znaczna asymetria linii.



Rysunek 5.4: Linie multipletu NI $3p^4P^o - 3d^4D$ w trzech różnych warunkach plazmowych. Liniami pionowymi oznaczono niezaburzone długości fali.

5.3 Multiplet NI $3p^2S^o - 3d^2P$

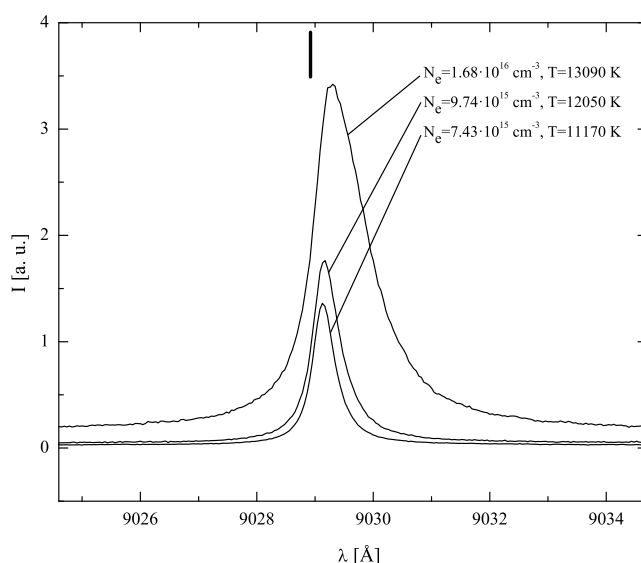


Rysunek 5.5: Przedział spektralny zawierający dwa multiplety: NI $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2F^o$ (ramka niebieska) oraz NI $3p^2S^o - 3d^2P$, którego linia o długości fali 9028.922 Å jest w ramce czerwonej.

Rys. 5.5 zawiera przedział spektralny, który został zarejestrowany w celu zbadania multipletu NI $3p^2S^o - 3d^2P$.

Pomiędzy liniami omawianego w tym podrozdziale multipletu znajdują się linie multipletu $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2F^o$ (niebieska ramka).

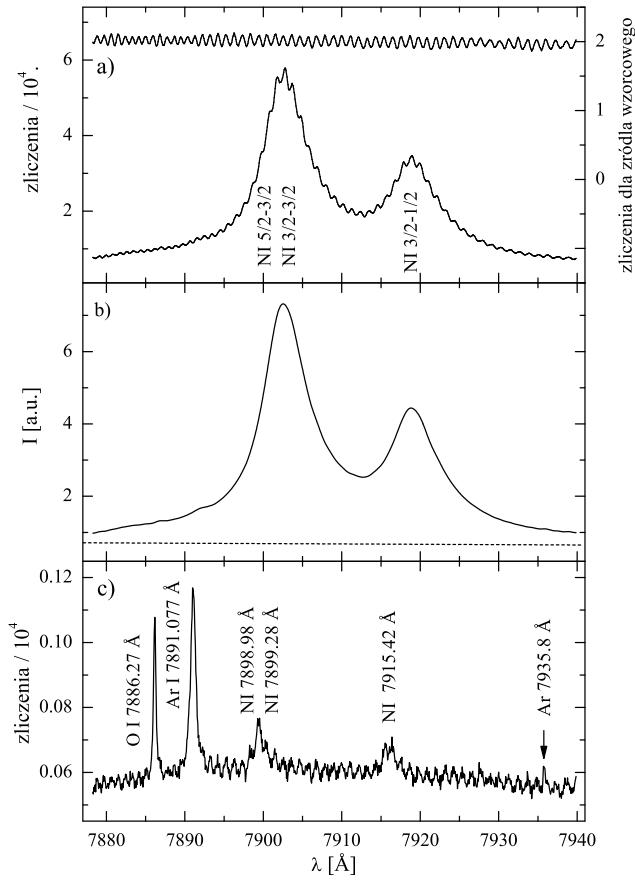
Linie multipletu $3p^2S^o - 3d^2P$, znajdują się w dość dużej odległości na skali długości fali, bo pierwszej odpowiada długość fali 9028.922 Å, a drugiej 9060.475 Å. Z tego względu, że w skrzydle linii o długości fali 9060.475 Å znajdują się dwie linie zakłócające, które utrudniają dopasowanie profilu teoretycznego do danych eksperymentalnych, do dalszego opracowywania wybrano linię o długości fali 9028.922 Å (w ramce czerwonej) zakładając, że można ją traktować jako reprezentanta właściwości całego multipletu.



Rysunek 5.6: Linia 9028.922 Å multipletu NI $3p^2S^o - 3d^2P$ w trzech różnych warunkach plazmowych. Liną pionową oznaczono niezaburzoną długość fali odpowiadającą badanej linii.

Lina o długości fali 9028.922 Å jest pokazana na rys. 5.6 w trzech różnych koncentracjach elektronowych i temperaturach. Jak można zauważyć jej szerokość rośnie ze wzrostem koncentracji elektronów. Widoczne jest też wyraźne przesunięcie linii, również rosnące ze wzrostem koncentracji oraz asymetria profilu „podnosząca” jego czerwone skrzydło.

5.4 Multiplet NI (1D) $3s\ ^2D - (^1D)3p\ ^2P^o$



Rysunek 5.7: Przykład (multiplet NI (1D) $3s\ ^2D - (^1D)3p\ ^2P^o$) ilustrujący metodę opracowania danych eksperymentalnych: a) bezpośrednio zmierzone sygnały z wyładowania łukowego i z wzorcowego źródła natężenia. b) Widmo azotu po przekalibrowaniu przez sygnał lampy wzorcowej i po zastosowaniu procedury wygładzającej (transformata Fouriera). Linia przerywana na dole rysunku przedstawia poziom kontinuum. c) Widmo z takiego samego przedziału długości fali zarejestrowane po zablokowaniu dopływu azotu w obszar wyładowania wyrażone w takich samych jednostkach natężenia jak w części a).

sygnału lampy wzorcowej.

W części c) rys. 5.7 jest pokazane widmo zarejestrowane po zamknięciu dopływu azotu do obszaru wyładowania. Bardzo słaby, ale wciąż widoczny, multiplet azotowy wskazuje na to, że pewne niewielkie ilości azotu pozostały w obszarze wyładowania, mimo upływu dość długiego czasu po zamknięciu jego dopływu. Na rysunku tym widać również, że obok słabych linii azotu pojawiają się dwie wąskie linie argonowe o długościach fal 7891.077 Å i 7935.8 Å, na skutek dyfundowania argonu z obszaru przy-katodowego. W

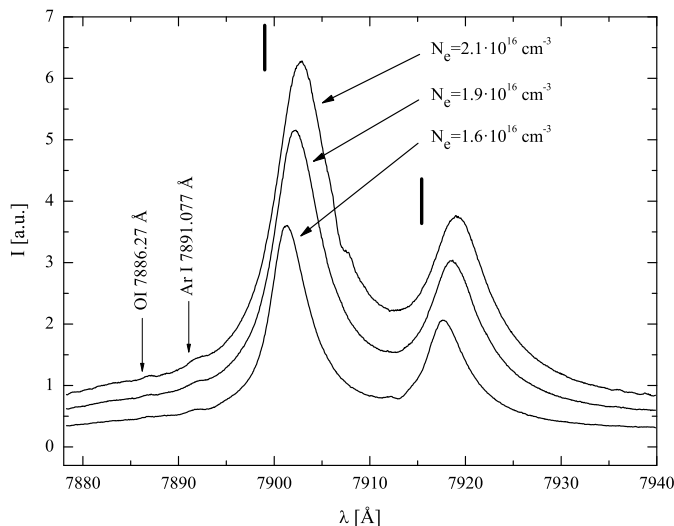
Na rys. 5.7 a) jest pokazany przedział spektralny, w którym obserwuje się emisję podwójnie wzbudzonego multipletu azotowego (1D) $3s\ ^2D - (^1D)3p\ ^2P^o$ [13, 49] łącznie z odpowiednim sygnałem ze źródła standardowego. Od obu zmierzonych widm zostało wcześniej odjęte tło (prąd ciemny). Jak widać na rysunku, dwie z linii badanego multipletu leżą bardzo blisko siebie na skali długości fali (odległość między nimi wynosi tylko 0.3 Å) i dlatego są obserwowane jako pojedyncza linia.

Na badane widmo nakłada się regularne widmo interferencyjne o dość dużej amplitudzie, proporcjonalnej do natężenia światła. Źródłem tego zakłócającego widma, co zostało sprawdzone we wstępnych eksperymentach, okazały się być filtry spektralne, używane do pozbycia się promieniowania wyższych rzędów i w mniejszym stopniu obrotowe zwierciadło oznaczone numerem 5 na rys. 3.3. W celu „oczyszczenia” widma z interferencji, bezpośrednio zarejestrowane widma były przefiltrowane przy użyciu transformaty Fouriera. W wyniku tego filtrowania uzyskano gładkie widmo, pokazane na rys. 5.7 b). Po zastosowaniu procedury wygładzającej widmo zostało przekalibrowane przy użyciu odpowiedniego

pobliżu linii argonowej 7891.077 Å pojawia się dodatkowo linia tlenowa o długości fali 7886.27 Å. Z porównania widma zmierzonego przy dostarczaniu azotu i po zamknięciu jego dopływu wyraźnie widać, że położenia linii NI różnią się znacznie w obu przypadkach. W widmie zarejestrowanym przy obecności azotu widać znaczne przesunięcie ku czerwieni. Wiadomo, że przesunięcie linii widmowych na skutek efektu Starka jest proporcjonalne do koncentracji elektronów, więc ta obserwacja wskazuje, że główny wpływ na koncentrację elektronów w środowisku plazmy helowej ma jonizacja atomów azotu.

W wyższych koncentracjach elektronów linie zakłócające, mimo że są bardzo słabe w porównaniu z badanym multipletem azotowym, powodują podniesienie niebieskiego skrzydła tego multipletu, co w pewnym stopniu utrudnia analizę widma.

Na rys. 5.8 zostały pokazane trzy wybrane widma azotowe zarejestrowane przy różnych koncentracjach elektronów i temperaturach elektronowych. Jak widać linie są znacznie poszerzone i wykazują duże przesunięcie, rosnące ze wzrostem koncentracji elektronów. Można również zaobserwować bardzo silną asymetrię linii, która wydaje się maleć ze wzrostem koncentracji elektronów. Strzałkami są zaznaczone nieprzesunięte pozycje dwóch linii zakłócających.



Rysunek 5.8: Multiplet NI (1D) $3s^2D - (^1D)3p^2P^o$ w trzech różnych warunkach plazmowych. Pionowymi liniami oznaczono położenia linii widmowych w atomie izolowanym.

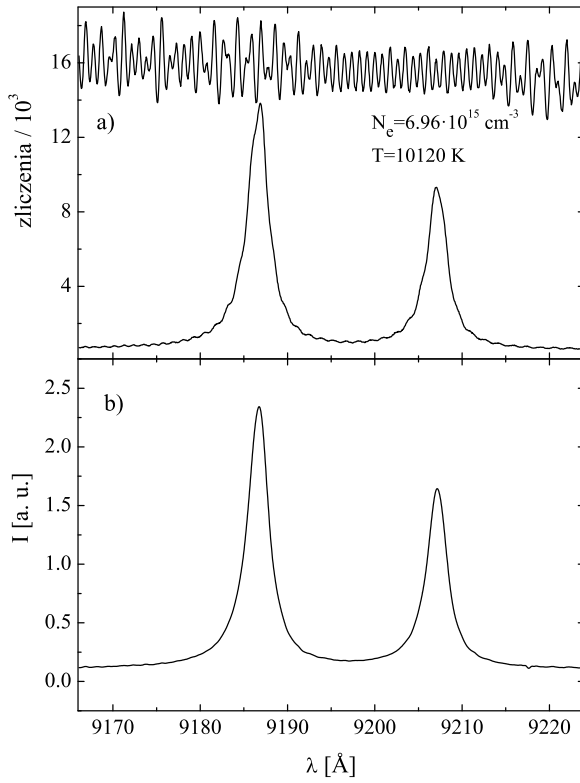
Ten dobrze izolowany multiplet, którego linie charakteryzują się stosunkowo dużymi prawdopodobieństwami przejść (por. Tabela 3.1), pojawia się w widzialnej (łatwej do rejestracji) części widma i charakteryzuje się znacznym poszerzeniem elektronowym, co czyni go użytecznym w diagnostyce plazmy. Szczególnie interesująca pod tym względem wydaje się być linia 7915.42 Å.

5.5 Multiplet NI (1D) $3s^2D - (^1D)3p^2D^o$

Na rys. 5.9 jest przedstawiony multiplet NI (1D) $3s^2D - (^1D)3p^2D^o$ pochodzący z tej samej pary konfiguracji elektronowych, co multiplet omówiony w poprzednim rozdziale, mimo to różniący się od niego zasadniczo wartościami parametrów poszerzenia elektronowego [50].

W części (a) jest przedstawione bezpośrednio zarejestrowane widmo łącznie z sygnałem wolframowej lampy wzorcowej. Od obu zmierzonych widm zostało odjęte tło.

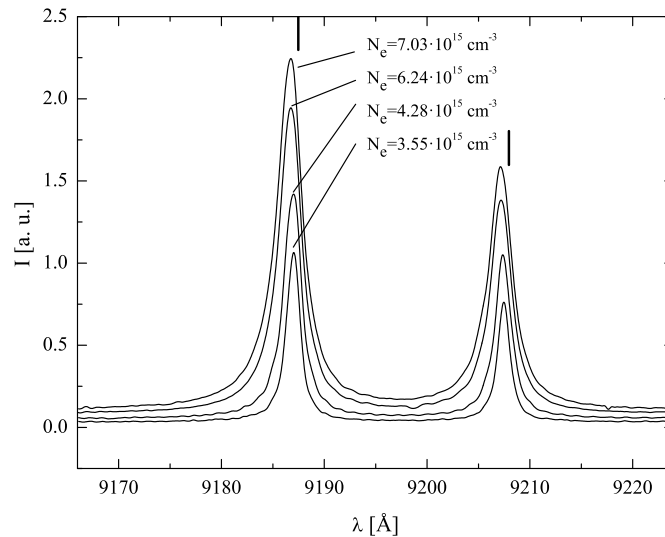
Omawiany multiplet składa się z czterech linii. Pomiędzy liniami, pochodzącymi z tego samego górnego poziomu jest mała różnica długości fali (0.41 Å).



Rysunek 5.9: Multiplet NI $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2D^o$: (a) bezpośrednio zmierzone sygnały z wyładowania łukowego i z wzorcowego źródła natężenia. (b) widmo po przekalibrowaniu przez sygnał wzorcowy i po zastosowaniu transformaty Fouriera.

Z tego powodu obserwowane są jako dwa piki (każdy składa się z dwóch linii) w warunkach plazmowych charakterystycznych dla omawianych eksperymentów i przy dostępnej zdolności rozdzielczej. Jak widać, na widmo nakłada się regularne i dość znaczne widmo interferencyjne, dlatego również w tym przypadku dokonano filtrowania widma przy użyciu transformaty Fouriera. Wynik działania takiej procedury jest przedstawiony w części (b) rys. 5.9.

Natomiast na rys. 5.10 omawiany multiplet jest pokazany w 4 różnych koncentracjach elektronów po przekalibrowaniu przez sygnał lampy wzorcowej i zastosowaniu transformaty Fouriera. Jak można zauważyć, linie tego multipletu są znacznie poszerzone i wykazują przesunięcie w kierunku krótkofalowym (ang. *blue-shift*), przy czym zarówno szerokość połowkowa, jak i przesunięcie zwiększają się ze wzrostem koncentracji elektronów. Jest też wyraźnie widoczna asymetria „podnosząca” niebieskie skrzydło poszczególnych linii.

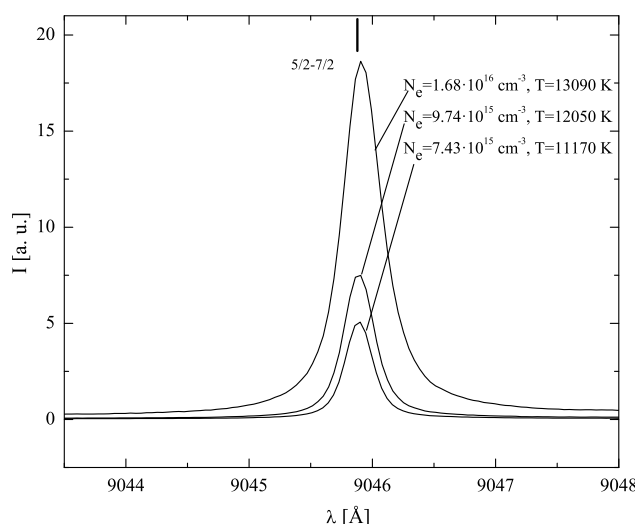


Rysunek 5.10: Multiplet NI $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2D^o$ w trzech różnych warunkach plazmowych. Pionowymi liniami oznaczono położenia linii widmowych w atomie izolowanym.

5.6 Multiplet NI (1D) $3s^2D - (^1D)3p^2F^o$

Przedział spektralny, który został zarejestrowany w celu zbadania multipletu (1D) $3s^2D - (^1D)3p^2F^o$ jest przedstawiony na rys. 5.5. Linie omawianego w tym podrozdziale multipletu (ramka niebieska) znajdują się pomiędzy liniami dubletu $3p^2S^o - 3d^2P$, który również stanowi przedmiot zainteresowania w tej pracy, dlatego oba multiplety zostały zarejestrowane jednocześnie (podczas tego samego eksperymentu i przy identycznych nastawach aparatury). Multiplet (1D) $3s^2D - (^1D)3p^2F^o$ składa się z trzech linii. Dwie z nich znajdują się bardzo blisko na skali długości fali (0.42 Å), dlatego są obserwowane, przy dostępnej zdolności rozdzielczej, jako pojedyncza linia.

Do opracowania została wybrana pojedyncza dobrze izolowana linia 9045.88 Å, która jest pokazana w trzech różnych warunkach plazmowych na rys. 5.11. Jak można łatwo zaobserwować, linia ta jest znacznie mniej poszerzona i przesunięta, niż linie wcześniej omawianych multipletów. Mimo to, można zauważyć, że jej szerokość rośnie ze wzrostem koncentracji elektronów.



Rysunek 5.11: Linia 9045.88 Å multipletu NI (1D) $3s^2D - (^1D)3p^2F^o$ w trzech różnych warunkach plazmowych, zarejestrowana przy podwójnym przebiegu wiązki światła w spektrometrze. Pionową linią oznaczono położenie linii widmowej w atomie izolowanym.

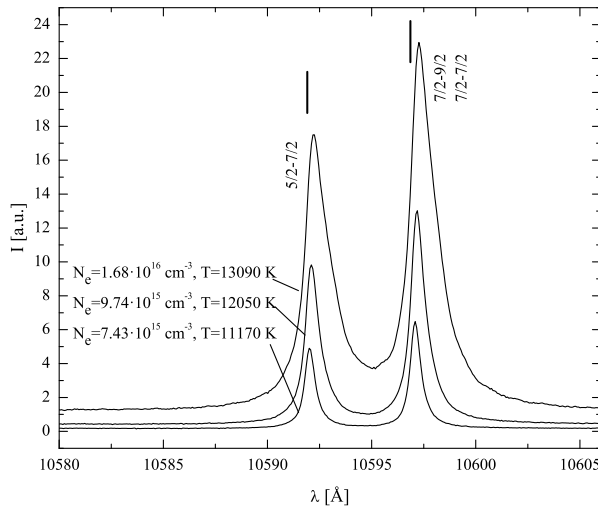
Multiplet ten został zarejestrowany pierwotnie przy pojedynczym przebiegu wiązki światła w spektrometrze. Jednak ze względu na to, że uzyskane wartości szerokości połówkowej linii tego multipletu (omówione w kolejnym rozdziale) nieznacznie tylko przekraczały granicę zdolności rozdzielczej użytej aparatury, postanowiono powtórzyć eksperyment przy podwójnym przebiegu spektrometru, co pozwoliło na poprawienie zdolności rozdzielczej i uzyskanie pewniejszych wyników. W dalszej części pracy zostaną zaprezentowane i porównane wyniki pochodzące z obu eksperymentów (przy pojedynczym i podwójnym przebiegu wiązki światła w spektrometrze).

W przypadku tego multipletu nie została zastosowana transformata Fouriera, która w przypadku tak wąskich linii, których szerokość jest porównywalna z szerokością nakładających się na widmo pików interferencyjnych, może prowadzić do zmiany kształtu badanych linii i powodować sztuczne przesunięcie ich maksimum.

5.7 Multiplet NI (1D) $3p^2F^o - (^1D)3d^2G$

Widmo w przedziale spektralnym, w którym znajduje się kolejny podwójnie wzbudzony multiplet NI (1D) $3p^2F^o - (^1D)3d^2G$ jest przedstawione w trzech różnych warunkach

plazmowych na rys. 5.12. Widać, że wraz ze wzrostem koncentracji elektronów rośnie szerokość linii widmowych, które charakteryzują się również znaczną asymetrią i przesunięciem.

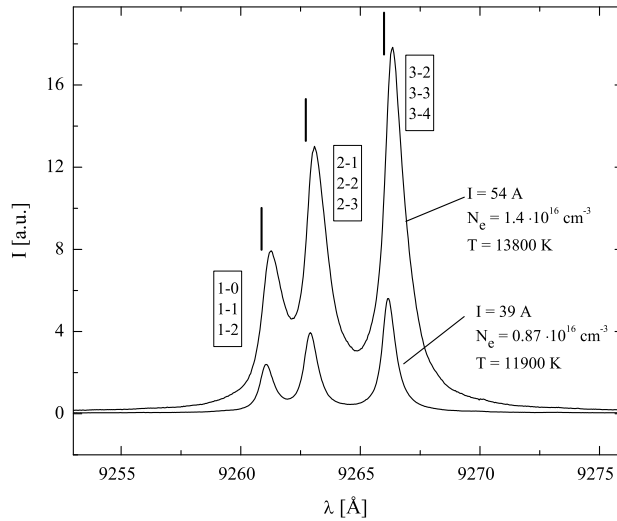


Rysunek 5.12: Multiplet NI $(^1D)3p^2F^o - (^1D)3d^2G$ w trzech różnych warunkach plazmowych. Pionowymi liniami oznaczono położenia linii widmowych w atomie izolowanym.

Ponieważ dwie z tych linii o długościach fal 10596.86 Å i 10596.958 Å leżą bardzo blisko siebie, do dalszego opracowania została wybrana linia o długości fali 10591.91 Å. Natomiast w procedurze dopasowania użyto pików składającego się z dwóch nakładających się linii tylko w celu poprawnego dopasowania poziomu kontinuum.

Linie tego multipletu nie zostały skatalogowane w bazie danych NIST [28], dlatego do określenia nieprzesuniętych pozycji na skali długości fali i prawdopodobieństw przejść poszczególnych składowych multipletu, posłużono się tabelami Kurucza i Bella zaczerpniętymi ze strony internetowej [43].

5.8 Multiplet OI $3p^5P - 3d^5D^o$



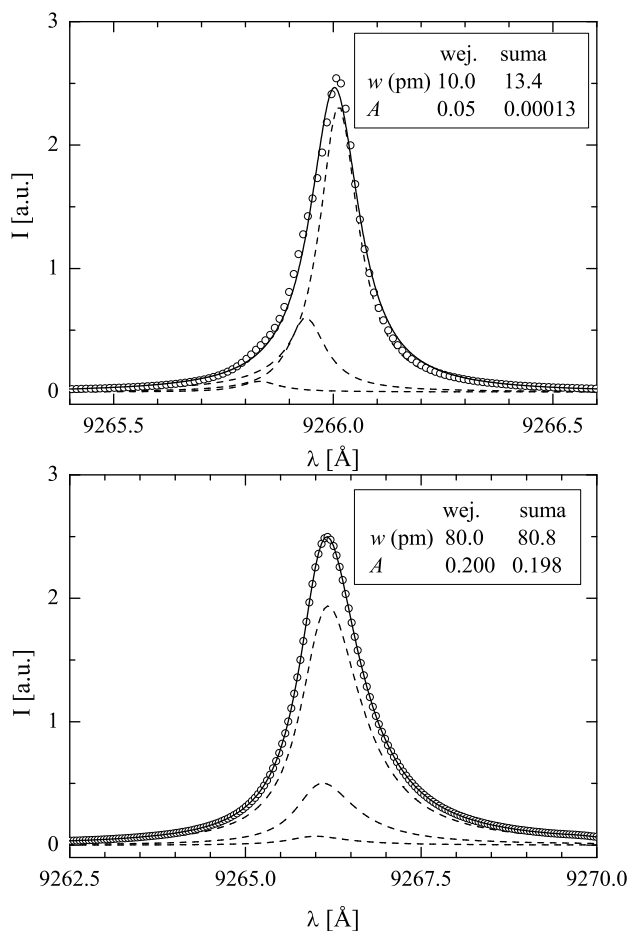
Rysunek 5.13: Przedział spektralny odpowiadający multipletowi OI $3p^5P - 3d^5D^o$ zarejestrowany przy dwóch natężeniach prądu 39 i 54 A. Każdy z 3 obserwowanych pików składa się z 3 linii odpowiadających przejściom promienistym zaznaczonym na rysunku ($J_i - J_k$). Liniami pionowymi oznaczono niezaburzone długości fal odpowiadające złożonym pikom.

Multiplet $3p^5P - 3d^5D^o$ składa się z 9 linii położonych w przedziale widmowym od 9260.806 Å do 9266.006 Å. Przykładowe widmo jest zaprezentowane na rys. 5.13 w dwóch różnych warunkach plazmowych. W Tabeli 3.1 znajdują się podstawowe dane spektroskopowe dotyczące tego multipletu, zaczerpnięte z bazy danych NIST [28].

Przejściom kwantowym o tym samym dolnym poziomie odpowiadają linie znajdujące się bardzo blisko na skali długości fali. Składowe odpowiadające przejściom kwantowym na dolny poziom o $J = 1, 2$ i 3 , są rozdzielone odpowiednio o 13,0, 19,4 i 18,0 pm. W przypadku poszerzenia linii spowodowanego przez oddziaływanie naładowanych cząstek z emitentem, indywidualne składowe o tym samym końcowym dolnym poziomie

zazwyczaj nie mogą być rozdzielone. Z tego powodu, w przypadku widma emitowanego z plazmy są obserwowane trzy składowe spektralne z pikami przy 9260.87 Å, 9262.72 Å i 9265.99 Å.

Zadanie polegające na dokładnym rozdzieleniu na składowe tak złożonego multipletu, za pomocą procedury dopasowania profilu teoretycznego, nastęrcza wiele trudności. Należy, między innymi, zadać dokładne położenia poszczególnych składowych na skali długości fali oraz ich stosunki natężeń, opierając się na danych atomowych, które mogą być mniej lub bardziej niedokładne. Duża liczba parametrów dopasowania powoduje ponadto zmniejszenie wiarygodności uzyskanych wartości poszczególnych parametrów.



Rysunek 5.14: Obliczony przy użyciu funkcji $j(\lambda)$ najsilniejszy pik multipletu OI $3p^5P-3d^5D^\circ$ o długości fali 9265.99 Å, przy zadanych stosunkach natężeń poszczególnych linii i ich względnych odległościach wyznaczonych na podstawie bazy danych NIST [28]: trzy składowe struktury subtelnej (linie przerywane), ich sumy (okręgi) i dopasowane profile typu Griema (linie ciągłe) dla dwóch par parametrów wejściowych: $w = 10.0$ pm, $A = 0.05$ (górny rysunek) i $w = 80.0$ pm, $A = 0.20$ (dolny rysunek).

Wiadomo, że poszczególne linie należące do jednego multipletu są w większości przypadków jednakowo poszerzone na skutek efektu Starka i charakteryzują się jednakową asymetrią. Można zatem uznać, że szerokość i asymetria profilu, stanowiącego sumę poszczególnych składowych, powinna być zbliżona do szerokości i asymetrii pojedynczych składowych. Pozwala to na dopasowanie funkcji teoretycznej do złożonych pików bez konieczności ich rozdzielania na poszczególne składowe. Uzyskane w ten sposób parametry dopasowania charakteryzują więc pojedyncze składowe. Niemniej jednak, należy sprawdzić, czy położenie poszczególnych linii na skali długości fali i charakterystyczne dla nich stosunki natężeń nie wpłyną na zafalszowanie uzyskanych w ten sposób wyników. W tym celu została przeprowadzona wstępna analiza omawianych linii, przy zastosowaniu opisanej poniżej procedury.

W oparciu o profil $j(\lambda)$ [27], zostały obliczone profile starkowskie trzech pojedynczych składowych każdego złożonego pików, przy zadanych wartościach szerokości elektronowych w_e (z przedziału od 5 pm do 80 pm) i zadanych wartościach współczynników asymetrii A (z przedziału od 0.05 do 0.2), które w dalszej części pracy będą opatrzo-

ne indeksem „wej” (wejściowe). Założono, że w danych warunkach plazmowych, każda ze składowych ma taką samą szerokość i asymetrię. Uwzględniono również niezaburzone pozycje na skali długości fali poszczególnych składowych i ich względne natężenia obliczone na podstawie danych atomowych zaczerpniętych z bazy danych NIST [28].

Przykłady „sztucznych” profili obliczonych w ten sposób, zostały przedstawione na rys. 5.14 (linie przerywane). Na rysunku tym pokazano trzy obliczone składowe struktury subtelnej tworzące najsilniejszy pik omawianego multipletu o długości fali 9265.99 Å, przy dwóch różnych zestawach parametrów wejściowych: $w_{wej} = 10$ pm, $A_{wej} = 0.05$ (górny wykres) oraz $w_{wej} = 80$ pm, $A_{wej} = 0.2$ (dolny wykres). Kształt każdego złożonego piku został następnie uzyskany przez sumowanie obliczonych w powyżej omówiony sposób profili. Przykładowy wynik takiego sumowania został przedstawiony na rys. 5.14 za pomocą okręgów, przy dwóch różnych zadanych zestawach parametrów wejściowych. Do każdego sztucznego piku, uzyskanego przez sumowanie pojedynczych składowych, został dopasowany profil $j(\lambda)$, na rys. 5.14 oznaczony liniami ciągłymi. Wynikiem tego dopasowania są parametry poszerzenia w_{suma} i A_{suma} . Najlepsze dopasowania dla dwóch, przedstawionych na rys. 5.14, zestawów danych wejściowych uzyskano dla parametrów: $w_{suma} = 13.4$ pm, $A_{suma} = 0.00013$ (górny wykres) oraz $w_{suma} = 80.8$ pm, $A_{suma} = 0.198$ (dolny wykres).

Po przeanalizowaniu górnego rysunku można zauważyć, że dwie słabe składowe, ze względu na swoje położenie na skali długości fali, podnoszą nieco fioletowe skrzydło piku, powodując sztuczną asymetrię. Z tego powodu dopasowanie profilu typu $j(\lambda)$ nie jest zbyt dobre. Wyznaczony parametr A_{suma} jest zbyt mały, a szerokość elektronowa w_{suma} jest znacznie zawyżona w stosunku do danych wejściowych.

W wyższych koncentracjach elektronów, odpowiadających większym szerokościom zderzeniowym (dolny rysunek), sztuczna asymetria spowodowana przez dwie słabe składowe, znajdujące się w niebieskim skrzydle, nie ma znaczącego wpływu na procedurę dopasowania.

W dolnej części rys. 5.14 widać, że profil $j(\lambda)$ zadowalająco opisuje „prawdziwą” (zadaną) asymetrię, której wynikiem jest podniesienie czerwonego skrzydła piku. Wartości parametrów w_{suma} i A_{suma} nie różnią się znacząco od odpowiednich wartości parametrów „wejściowych”.

Wyniki tej wstępnej analizy dla wszystkich trzech złożonych pików o długościach fal 9260.87 Å, 9262.72 Å i 9262.72 Å są przedstawione na rys. 5.15. W górnej części tego rysunku jest przedstawiony wykres stosunku w_{suma}/w_{wej} jako funkcja parametru w_{wej} . W dolnej części rys. 5.15 jest przedstawiony analogiczny wykres dla parametru asymetrii A .

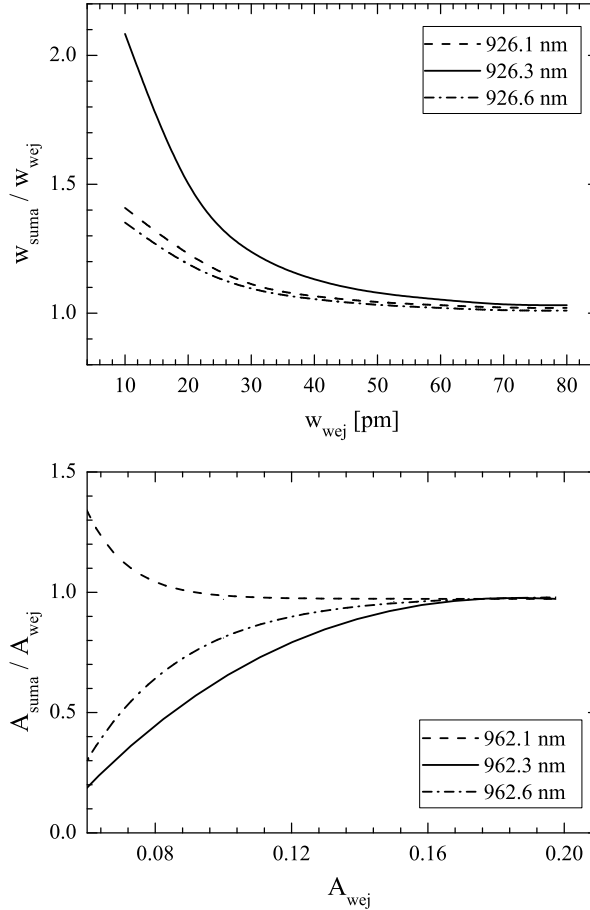
Jak widać na rys. 5.15, w przypadku dwóch pików z najkrótszą i najdłuższą długością fali, dla „wejściowej” wartości $w \geq 50$ pm uzyskane wartości w_{suma} są nieznacznie większe, niż wartości „wejściowe”, przy czym różnica nie przekracza 4%. Natomiast w przypadku piku centralnego przy $\lambda = 9262.72$ Å, rozbieżność jest około dwa razy większa. Przyczyną takiego stanu rzeczy jest to, że różnica w długości fali pomiędzy dwoma najsilniejszymi składowymi osiąga 10 pm, a odległość pomiędzy najbardziej zewnętrznymi składowymi wynosi 19.4 pm. W konsekwencji otrzymuje się znacznie większą szerokość tego piku.

Poprzez traktowanie trzech indywidualnych składowych jako pojedynczego piku, wprowadza się zaburzenie prawdziwej asymetrii złożonego piku, na skutek specyficznego po-

łożenia indywidualnych składowych na skali długości fali. Jak można zaobserwować na dolnym wykresie parametr asymetrii A_{suma} jest mniejszy niż odpowiednia wartość wejściowa, z wyjątkiem bardzo niewielkiej wejściowej wartości A , w przypadku piku o najkrótszej długości fali. Jednak dla wartości wejściowych A przekraczających 0.15 wszystkie trzy piki wykazują asymetrię określoną przez parametr A_{suma} , systematycznie ok. 10% mniejszą niż wartości wejściowe.

Podczas tej analizy nie uwzględniono poszerzenia dopplerowskiego i aparaturowego. Jak wspomniano w rozdziale 4 profil instrumentalny może być dobrze przybliżony profilem Gaussa o szerokości połówkowej (FWHM) równej 8 pm. Szerokość połówkowa profilu będącego skutkiem efektu Dopplera mieści się w przedziale od 17 do 19 pm, w zależności od temperatury plazmy. Oba efekty: instrumentalny i poszerzenie dopplerowskie prowadzą do końcowego profilu Gaussa z szerokością połówkową 20-22 pm. Różnice w długościach fal pomiędzy poszczególnymi składowymi pików są tego samego rzędu co szerokość będąca wynikiem splotu profilu Dopplera i aparaturowego. Po uwzględnieniu tego „dodatkowego” poszerzenia, można się spodziewać że obliczone stosunki w_{suma}/w_{wej} i A_{suma}/A_{wej} pokazane na rys. 5.15 osiągną wartości nieco bliższe oczekiwanej wartości 1.

Wyniki wstępnej analizy zaprezentowane na rys. 5.15 wskazują, że w przypadku złożonych pików, należy ograniczyć się do wartości $w_e \geq 50$ pm i $A > 0.15$, bo tylko wtedy, wartości tych parametrów dla złożonego piku są w dobrym przybliżeniu równe wartościom w_e i A charakteryzującym każdą pojedynczą składową.

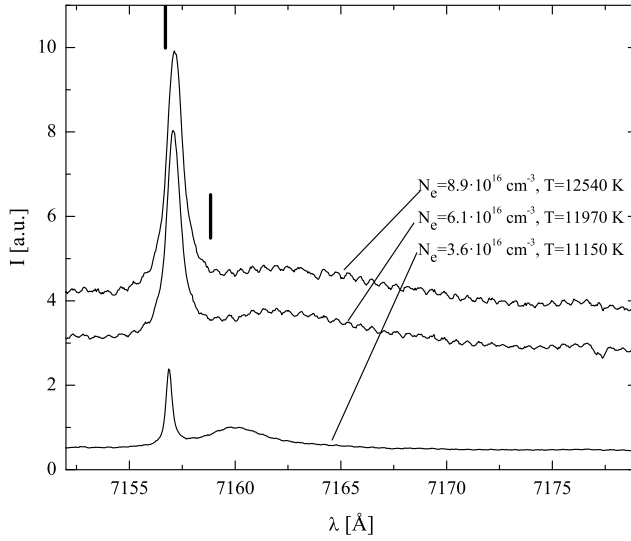


Rysunek 5.15: Porównanie parametrów poszerzenia elektronowego (w) i asymetrii (A) indywidualnych składowych struktury subtelnej („wej”) i obserwowanych pików („suma”).

5.9 Singlet OI $3s\ ^1D^o - 3p\ ^1D$

Rys. 5.16 prezentuje omawiany w tym rozdziale singlet w trzech różnych warunkach plazmowych. W czerwonym skrzydle badanej linii znajduje się linia argonowa Ar I 7158.839 Å, o znacznie większej szerokości połówkowej i mniejszym natężeniu niż linia będąca przedmiotem zainteresowania. Linia ta może znacząco utrudnić wiarygodne dopasowanie pro-

flu, tym bardziej że charakteryzuje się on dość nieznacznym poszerzeniem, znajdującym się na granicy zdolności rozdzielczej użytej aparatury spektralnej.



Rysunek 5.16: Singlet OI $3s^1D^o - 3p^1D$ w trzech warunkach plazmowych. W długofalowym skrzydle linii tlenowej znajduje się linia ArI 7158.839 Å. Pionowymi liniami oznaczono położenia linii w atomach izolowanych.

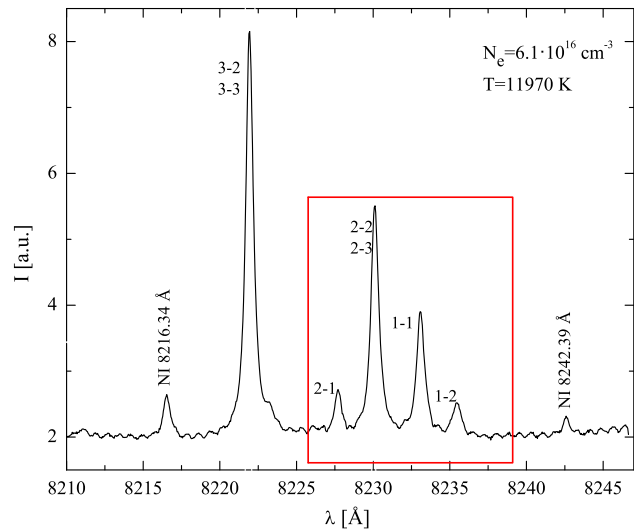
Warto zauważyć, że zarówno linia tlenowa jak i argonowa zwiększają swoją szerokość wraz ze wzrostem koncentracji elektronów. Można też zaobserwować zwiększające się wraz z koncentracją elektronów przesunięcie w kierunku długofalowym obu linii, przy czym niezwykle mocno przesunięta jest linia argonowa.

Na widmo nakłada się wyraźne widmo interferencyjne, widoczne szczególnie przy większych natężeniach prądu. W tym przypadku nie zastosowano transformaty Fouriera, ze względu na niewielką szerokość połówkową badanego profilu i wynikającą z tego obawę o niepożądaną zmianę kształtu badanej linii.

5.10 Multiplet OI $3s^3D^o - 3p^3D$

Na rys. 5.17 przedstawione jest przykładowe widmo multipletu tlenowego, składającego się z 7 linii. Linie o długościach fal 8221.80 i 8221.82 Å znajdują się w odległości od siebie tylko 0.02 Å, podobnie jak linie 8230.00 i 8230.02 Å. Z tego powodu są obserwowane jako pojedyncze piki (złożone z dwóch nakładających się składowych).

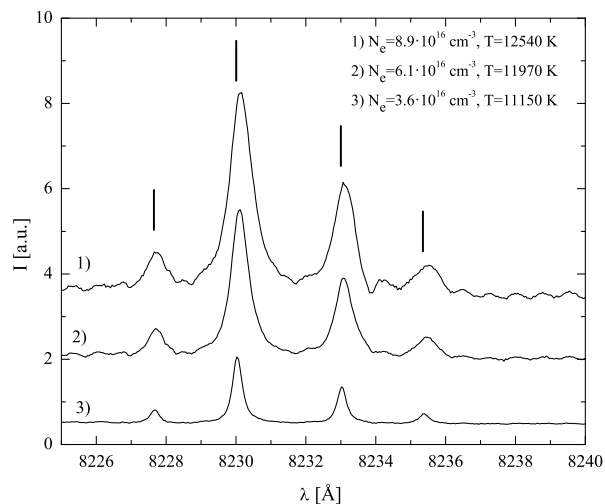
Oprócz linii badanego multipletu zostały również zarejestrowane linie azotowe (zaznaczone na rys. 5.17). Do dalszego opracowania zostało wybranych 5 linii badanego multipletu (na rys. 5.17 zaznaczone ramką). Zrezygnowano z dopasowania piku złożonego z linii o długościach fal 8221.80 i 8221.82 Å, ponieważ mogłoby to zmniejszyć wia-



Rysunek 5.17: Przedział spektralny odpowiadający multipletowi OI $3s^3D^o - 3p^3D$. Ramką zostały zaznaczone linie wybrane jako reprezentatywne dla tego multipletu.

rygodność wyników dopasowania pozostałych linii, w porównaniu z nim znacznie słabszych.

Z powodu nakładania się skrzydeł badanych linii (zwłaszcza przy dużych natężeniach prądu), nie można było wyodrębnić do dopasowania węższego przedziału spektralnego, zawierającego mniejszą liczbę linii, ponieważ uniemożliwiłoby to prawidłowe dopasowanie poziomu kontinuum.



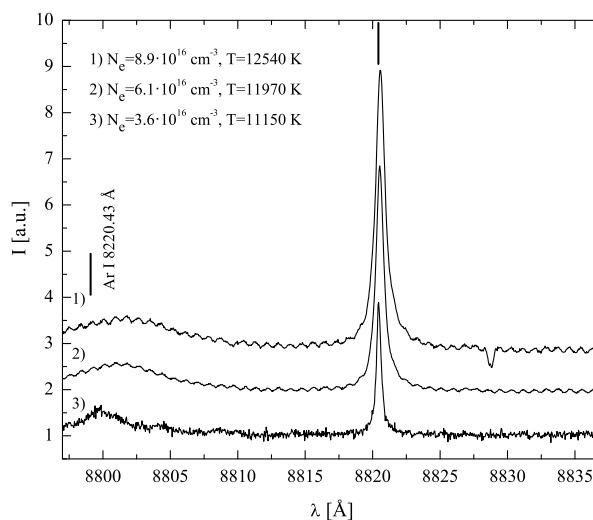
Rysunek 5.18: Multiplet OI $3s^3D^\circ - 3p^3D$ w trzech różnych warunkach plazmowych. Pionowymi liniami oznaczono położenia linii w atomie izolowanym.

Na rys. 5.18 zostały pokazane wybrane do dalszego opracowania linie w trzech różnych warunkach plazmowych. Również w przypadku tego widma (podobnie jak w poprzednim rozdziale) widać wyraźnie nakładające się widmo interferencyjne. Także i w tym przypadku nie została zastosowana transformata Fouriera, gdyż linie badanego multipletu charakteryzują się dość niewielkim poszerzeniem, porównywalnym do szerokości pików interferencyjnych. Mimo to jednak, można zauważyć, że poszerzenie to rośnie ze wzrostem koncentracji elektronów.

5.11 Singlet OI $3s^1D^\circ - 3p^1F$

Na rys. 5.19 jest przedstawiony singlet $3s^1D^\circ - 3p^1F$. Warunki plazmowe są takie same, jak w przypadku dwóch poprzednich multipletów.

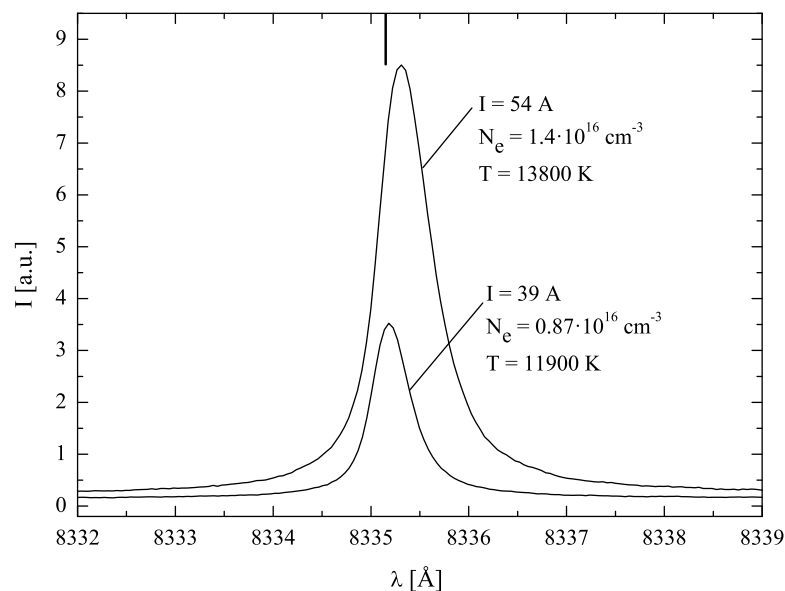
W niebieskim skrzydle badanej linii znajduje się bardzo poszerzona linia argonu Ar I 8220.43 Å. Jest ona jednak położona w odległości na tyle dużej od badanej linii tlenu, że nie musi być brana pod uwagę przy dopasowywaniu funkcji teoretycznej do danych eksperymentalnych. Poszerzenie linii tlenowej nie jest duże, mimo to można zauważyć, że rośnie wraz ze wzrostem koncentracji elektronów.



Rysunek 5.19: Singlet OI $3s^1D^\circ - 3p^1F$ w trzech różnych warunkach plazmowych. Na fioletowym skrzydle badanej linii znajduje się linia argonu o długości fali 8220.43 Å.

5.12 Multiplet CI $3s^1P_1^o - 3p^1S_0$

Ostatni z tej serii rys. 5.20 zawiera singlet CI $3s^1P_1^o - 3p^1S_0$ zarejestrowany przy dwóch różnych natężeniach prądu i pochodzący z różnych warstw plazmy. Można zauważyć wyraźną asymetrię linii — jej czerwone skrzydło jest znacznie podniesione w stosunku do fioletowego. Widać też, że szerokość połówkowa linii zwiększa się ze wzrostem koncentracji elektronów. 1



Rysunek 5.20: Multiplet CI $3s^1P_1^o - 3p^1S_0$ w dwóch różnych warunkach plazmowych. Pionową linią oznaczono położenie linii widmowej w atomie izolowanym.

Rozdział 6

Wyznaczenie doświadczalnych parametrów poszerzenia starkowskiego i porównanie ich z wynikami obliczeń

Zgodnie z teorią poszerzenia starkowskiego, linie spektralne niewodoropodobnych atomów lekkich pierwiastków w środowisku plazmowym są poszerzone głównie na skutek zderzeń emiterów z elektronami, co zostało wyjaśnione wstępnie w rozdziale 2, a dokładnie w rozdziale 7 niniejszej pracy. Wpływ elektronów na poszerzenie linii widmowych może być praktycznie zawsze uwzględniony w przybliżeniu uderzeniowym, które dotyczy krótkotrwałego oddziaływania pomiędzy emiterem i jedną, w danym momencie, zaburzającą cząstką. Takie zderzenia emiterów z elektronami prowadzą do powstania poszerzonych, przesuniętych i symetrycznych profili typu lorentzowskiego.

W przypadku linii atomów niewodoropodobnych, dla których zeruje się liniowy efekt Starka i pierwszą niezerową poprawką staje się kwadratowy efekt Starka, nie można zaniedbać poszerzenia spowodowanego przez oddziaływanie emitery z jonami, które również powodują pewne niewielkie dodatkowe poszerzenie i przesunięcie. Ich wpływ uwidacznia się jednak głównie w asymetrii takich niewodoropodobnych linii. Ponieważ jony są ciężkie w porównaniu z elektronami ich ruch może być niemal zawsze zaniedbany, dlatego można do opisu oddziaływania emiterów z jonami stosować przybliżenie quasi-statyczne.

Zastosowanie tych dwóch przybliżeń dla niewodoropodobnych emiterów prowadzi do profilu $j(\lambda)$, opisanego wzorem (2.8).

Efekt Starka jest dominującym mechanizmem poszerzeniowym dla linii w widmie promieniowania emitowanego z plazmy pod ciśnieniem atmosferycznym, mimo to nie można zaniedbać czynników powodujących dodatkowe poszerzenie linii widmowych, takich jak efekt Dopplera i poszerzenie aparaturowe. Zarówno profil linii poszerzonej na skutek efektu Dopplera, jak i skończonej zdolności rozdzielczej aparatury jest profilem typu gaussowskiego (wzory (2.11) i (2.13)).

Uwzględnienie, obok efektu Starka, wspomnianych wyżej mechanizmów poszerzenia linii oraz przybliżenie poziomu kontinuum linią prostą, prowadzi do profilu $K(\lambda)$ wyrażonego wzorem (2.18).

Gdy udział jonów jest pomijalnie mały, profil ten redukuje się do symetrycznego profilu Voigta (wzór (2.19)).

Do linii każdego z omawianych multipletów były dopasowywane funkcje, wybrane spośród funkcji wymienionych wyżej i opisanych w rozdziale 2. Wolnymi parametrami dopasowywania były m.in. szerokość elektronowa poszczególnych linii, ich położenia na skali długości fali i parametr asymetrii. Wspólnym założeniem dla wszystkich procedur dopasowywania było przyjęcie, że parametry poszerzenia starkowskiego w_e i A mają takie same wartości dla wszystkich składowych poszczególnych multipletów, co oznacza, że przyjęto identyczne kształty poszczególnych składowych.

W celu wyznaczenia przesunięcia elektronowego posłużono się niezaburzonymi pozycjami na skali długości fali poszczególnych składowych multipletów (por. Tabela 3.1). W danych warunkach plazmowych, przesunięcia elektronowe linii obserwowane w ramach jednego multipletu niemal się nie różnią (różnice nie przekraczają wartości odpowiadającej 1/2 piksela), dlatego na wykresach przedstawiających przesunięcie elektronowe w funkcji koncentracji elektronów i w funkcji temperatury, są demonstrowane jedynie uśrednione wartości, które zostały uznane za przesunięcie multipletu jako całości.

Za każdym razem uwzględniano, wyznaczoną na podstawie wzoru 2.16, szerokość profilu gaussowskiego, odpowiadającego poszerzeniu doplerowskiemu i aparaturowemu.

W niektórych przypadkach, zwłaszcza wtedy, gdy linie nakładały się na siebie, ustalono ponadto określone wartości stosunków natężeń poszczególnych linii, posługując się prawdopodobieństwami przejść zaczerpniętymi najczęściej z bazy danych spektroskopowych NIST [28], przy uwzględnieniu dwóch poprawek wynikających z czynnika Boltzman-na i z czwartej potęgi stosunku długości fal $(\lambda_2/\lambda_1)^4$ [44]. W przypadku nakładających się linii założono poza tym wartości odległości pomiędzy liniami, również określone na podstawie bazy NIST [28].

Procedura dopasowania została przeprowadzona metodą najmniejszych kwadratów.

Dla każdego omawianego w tym rozdziale przedziału spektralnego zostały sporządzone wykresy przedstawiające przykładowy profil eksperymentalny w średnich warunkach plazmowych charakterystycznych dla danego eksperymentu (oznaczony okręgami) i dopasowany do niego omówioną wyżej metodą profil teoretyczny (linia ciągła). Na wykresie takim za każdym razem zaznaczono również linią przerywaną poziom kontinuum. W większości przypadków wykonano też wykresy wielkości:

$$D = \frac{(I_{eksper} - I_{dop})}{I_{eksper}} \quad (6.1)$$

podanej w % „bieżącego” natężenia i przedstawionej w funkcji długości fali. Wielkość I_{eksper} oznacza natężenie profilu eksperymentalnego dla danej długości fali, a I_{dop} odpowiada natężeniu profilu dopasowanego, do danych doświadczalnych. Wykres $D = f(\lambda)$ ma za zadanie obrazować jakość uzyskanego dopasowania. Zostały również wykonane wykresy przedstawiające dopasowane profile rozłożone na składowe struktury subtelnej.

Parametry poszerzenia starkowskiego, oznaczane każdorazowo w_e , d_e i A , uzyskane dzięki dopasowaniu omówionych funkcji do zmierzonych danych, przedstawiono dla każde-

go multipletu w funkcji koncentracji elektronów, bądź też w funkcji $N_e^{1/4}$ (w przypadku parametru asymetrii A).

Kolejnymi wykresami, które wykonano, są wykresy przedstawiające unormowane do standardowej wartości koncentracji elektronów $N_e = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (czynn timer skalujący parametr asymetrii A wynosi $N_e^{1/4} = 10^4 \text{ cm}^{-3/4}$) parametry poszerzenia starkowskiego (oznaczone przez: w_e^{unor} , d_e^{unor} i A^{unor}) w funkcji temperatury plazmy. Na wykresach tych dane eksperymentalne zostały w kilku przypadkach zestawione z wynikami uzyskanymi przez Griema, stabelaryzowanymi w [7]. Omawiane wykresy przedstawiają również wyniki obliczeń wykonanych w tej pracy zgodnie z procedurą opisaną przez Griema, w których uwzględniono (w odróżnieniu od Griema) wkład dolnego poziomu linii do elektronowego poszerzenia i jonowego współczynn timer asymetrii.

Szczegółowa analiza niepewności pomiarowych i procedury dopasowania, przeprowadzona na podstawie indywidualnie zarejestrowanych widm w takich samych warunkach plazmowych, wskazuje, że rozrzuty parametrów d_e i A są systematycznie większe niż rozrzut parametru w_e . Odchylenia standardowe, uśrednione po wszystkich zestawach wyników procedury dopasowania $\langle \Delta x_{i,st}/x_i \rangle_n$ wynoszą, w zależności od eksperymentu, odpowiednio 5%–15%, 11%–30% i 15%–30% dla w_e , d_e i A . Z tego powodu wyniki dotyczące przesunięcia elektronowego i asymetrii muszą zostać uznane za mniej wiarygodne niż dane dotyczące parametru poszerzenia. Jedną z możliwych przyczyn dużej niepewności A jest fakt, że wartość parametru asymetrii wpływa na wartość szerokości połówkowej, jak również na wartość przesunięcia. Z tego powodu statystyczna niepewność wyznaczenia tego parametru ma również wpływ na niepewności określenia parametrów w_e i d_e .

6.1 Multiplet NI $3p^4D^o - 3d^4D$

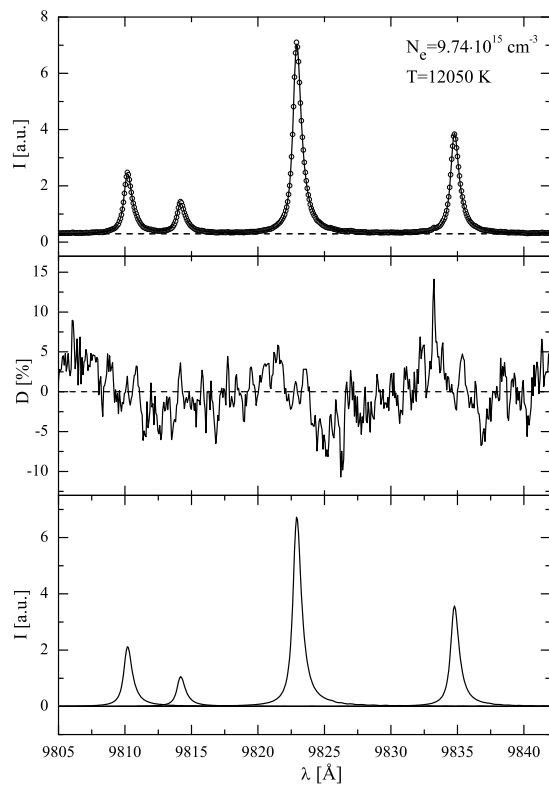
Jak już wspomniano w rozdziale 5, multiplety azotowe, omówione w tym oraz dwóch następnych podrozdziałach, zostały opracowane w celu sprawdzenia stosowanej w tej pracy metody wyznaczenia parametrów poszerzenia starkowskiego. W tym celu porównano uzyskane dane z dostępnymi dla tych multipletów danymi teoretycznymi [4, 7].

Do czterech wybranych linii badanego multipletu $3p^4D^o - 3d^4D$ dopasowywano sumę funkcji $K(\lambda)$ (wzór (2.18)). Wolnymi parametrami dopasowania były zatem:

- 4 parametry położenia na skali długości fali badanych linii (λ_{max}),
- 4 parametry opisujące natężenie linii w ich maksimum (I_{max}),
- 2 parametry linii prostej opisującej poziom kontinuum,
- zderzeniowa szerokość elektronowa w_e , jednakowa dla wszystkich składowych multipletu,
- jonowy parametr asymetrii A , również taki sam dla wszystkich składowych.

Wynik dopasowania danych eksperymentalnych, przy użyciu funkcji o wymienionych wyżej parametrach, jest przedstawiony na rys. 6.1. Dopasowanie jest dobrej jakości, różnica pomiędzy zmierzonym i dopasowanym profilem (opisana przez parametr D), jest przedstawiona w części b) rysunku jako funkcja długości fali. Jak widać jest ona niewielka i oscyluje wokół zera. W części c) rys. 6.1 są przedstawione profile dopasowane do każdej ze składowych struktury subtelnej.

Na rys. 6.2 zostały przedstawione zmierzone parametry poszerzenia starkowskiego w funkcji koncentracji elektronów, z podziałem na grupy wyników otrzymanych przy trzech różnych natężeniach prądu.



Rysunek 6.1: Analiza multipletu $3p^4D^o - 3d^4D$: a) porównanie zmierzonego (okręgi) i dopasowanego (linia ciągła) profilu; b) różnica pomiędzy zmierzonym i dopasowanym widmem wyrażona przez parametr D ; c) profil rozłożony na 4 składowe. Natężenie linii zostało oznaczone na osi symbolem I .

niano natężenie prądu i powtarzano pomiar widma ze wszystkich przedziałów, itd. Dla widm zarejestrowanych przy różnych natężeniach prądu rejestrowano zatem niezależnie widmo niskociśnieniowej rurki Plückera, stanowiącej wzorzec długości fali. Niemożność ustawienia siatki dyfrakcyjnej spektrometru za każdym razem pod idealnie takim samym kątem do padającej na nią wiązki światła pochodzącej z rurki Plückera, spowodowała zwiększenie niepewności kalibracji długości fali. Odległości na skali d_e pomiędzy danymi pochodzącymi z różnych prądów są rzędu szerokości aparaturowej wynoszącej ok. $0.12 \text{ \AA}$, co potwierdza, że niepewność kalibracji długości fali jest tego samego rzędu.

Na rys. 6.3 został przedstawiony ten sam zestaw danych co na rys. 6.2, z tym, że w tym przypadku prezentowane wyniki zostały ograniczone, zgodnie z kryterium przyjętym w rozdziale 5, do podzbioru wyników pochodzących z jednorodnych warstw plazmy. Widać liniową zależność szerokości zderzeniowej od koncentracji elektronów.

Dane eksperymentalne na tym rysunku nie zostały ograniczone do warstw plazmy, które (na podstawie analizy gradientu temperatury i koncentracji) można uznać za jednorodne (por. rozdział 5). Łatwo można odnaleźć punkty pomiarowe odpowiadające widmom pochodzącym z niejednorodnych warstw plazmy, znając warunki fizyczne w jakich wykonano te pomiary i korzystając z rys. 4.1 (radialny rozkład temperatur i koncentracji elektronów w łuku). Na tej podstawie można stwierdzić, że N_e i T odpowiadające takim punktom leżą poza granicą (na rys. 4.1 oznaczoną strzałką) oddzielającą jednorodne warstwy plazmy od warstw niejednorodnych i leżą w części odpowiadającej warstwom niejednorodnym.

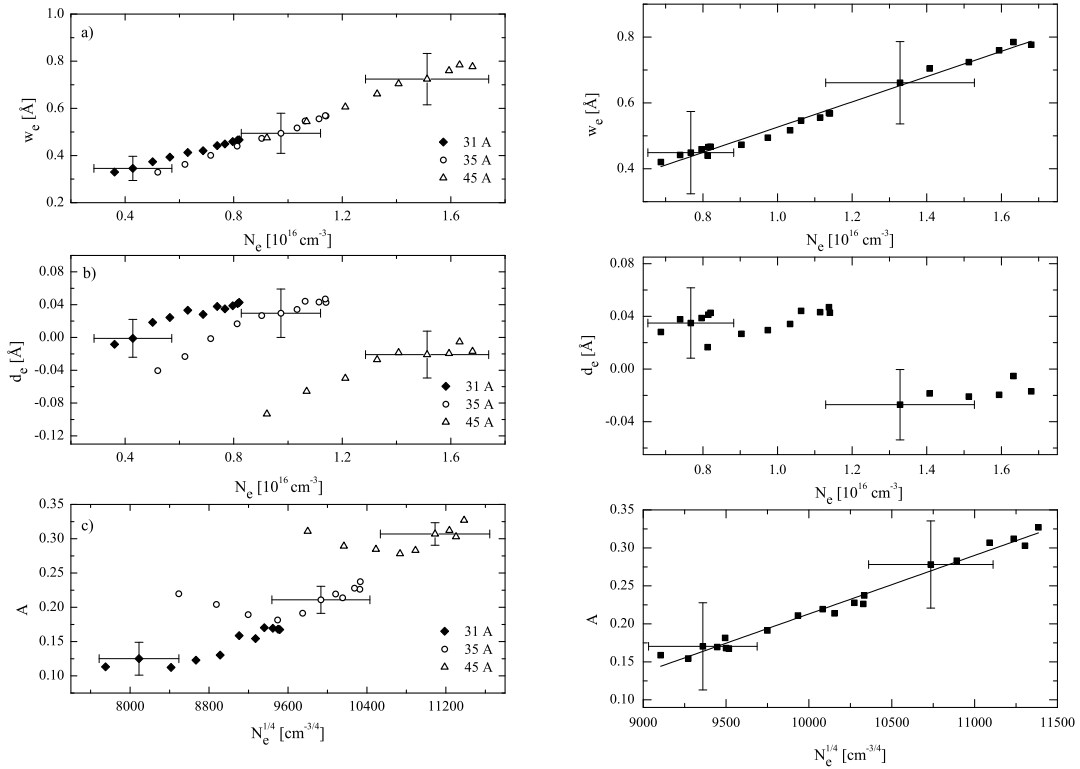
W części b) rys. 6.2, przedstawiającej zależność przesunięcia elektronowego od koncentracji elektronów, widać jeszcze jeden efekt. Można mianowicie zauważyć, że przy różnych natężeniach prądu uzyskuje się różne wartości przesunięć elektronowych, przy tych samych koncentracjach elektronów. Jest to konsekwencją wybranej procedury pomiarowej, zgodnie z którą, przy ustalonym natężeniu prądu, przeprowadzono pomiar wszystkich potrzebnych przedziałów widmowych; następnie zmie-

Stosunek skrajnych wartości w_e wynoszący ok. 2.0, jest mniejszy od odpowiedniego stosunku koncentracji elektronów wynoszącego ok. 2.4, co sugeruje, że obok koncentracji elektronów, na wartość szerokości elektronowej ma wpływ temperatura plazmy, przy czym, zgodnie z przeprowadzoną diagnostyką plazmy, wyższym koncentracjom elektronów odpowiadają wyższe temperatury plazmy.

W części c) rys. 6.3 widać też liniową zależność jonowego współczynnika asymetrii od koncentracji elektronów podniesionej do potęgi $1/4$.

Stosunek skrajnych wartości A wynosi 2.3 i jest prawie dwa razy większy od stosunku skrajnych wartości $N_e^{1/4}$ wynoszącego 1.2, co wskazuje, że temperatura obok koncentracji elektronów ma duży wpływ na ten parametr i powinien on rosnąć z temperaturą.

W części b) rys. 6.3 widać natomiast, że w przypadku tego multipletu, nie można w wiarygodny sposób wyznaczyć przesunięcia elektronowego, przy dostępnej zdolności rozdzielczej i użytej metodzie pomiarowej. Wiadomo tylko na podstawie uzyskanych wyni-



Rysunek 6.2: Parametry poszerzenia star-kowskiego multipletu NI $3p\ ^4D^o - 3d\ ^4D$ w funkcji koncentracji elektronów, przedstawione z wyróżnieniem wyników otrzymanych przy trzech różnych natężeniach prądu łuku. Z serii wyników nie usunięto punktów pomiarowych odpowiadających widmom pochodzącym z niejednorodnych warstw plazmy. Na rysunku nie zaznaczono błędu systematycznego wynikającego ze zmiany ustawienia kąta padania wiązki światła na siatkę dyfrakcyjną (szczegóły w tekście na str. 44).

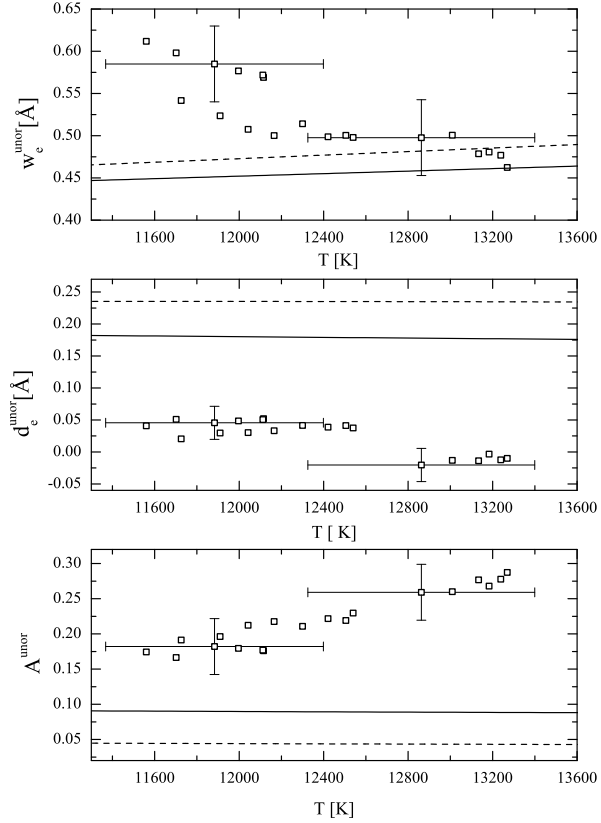
Rysunek 6.3: Parametry poszerzenia star-kowskiego multipletu NI $3p\ ^4D^o - 3d\ ^4D$ w funkcji koncentracji elektronów. Poszczególne punkty pochodzą z jednorodnych warstw plazmy (por. analiza rozkładów radialnych temperatury i koncentracji elektronów przeprowadzona w rozdziale 4.3). Na rysunku nie zaznaczono błędu systematycznego wynikającego ze zmiany ustawienia kąta padania wiązki światła na siatkę dyfrakcyjną.

ków, że multiplet ten charakteryzuje się bardzo małym przesunięciem elektronowym. Na rys. 6.4 zostały przedstawione doświadczalne parametry poszerzenia starkowskiego, znormalizowane do standardowej koncentracji elektronów wynoszącej 10^{16} cm^{-3} , w funkcji temperatury plazmy. Wyniki te zostały zestawione, z reprezentowaną przerywaną linią, danymi pochodzącymi z pracy Griema [7] oraz z wynikami obliczeń przeprowadzonymi w tej pracy (linia ciągła). Te ostatnie bazują na wprowadzonych przez Griema założeniach, jednak uwzględniają zaburzenie dolnego poziomu badanych linii widmowych.

Należy podkreślić, że wyznaczenie parametrów poszerzenia starkowskiego metodą dopasowania profilu teoretycznego do danych eksperymentalnych jest dość problematyczne ze względu na istnienie wzajemnego związku między dopasowaną szerokością (także między przesunięciem elektronowym), a dopasowanym współczynnikiem asymetrii. Zwiększenie współczynnika asymetrii powoduje zmniejszenie obu pozostałych parametrów: szerokości i przesunięcia. I odwrotnie: zmniejszenie tego parametru, powoduje zwiększenie pozostałych, co można zauważyć na rys. 6.4. Uniknięcie takich błędów, podczas dopasowywania profilu, kiedy nieznane są jeszcze wyniki dla pozostałych profili zarejestrowanych w innych warunkach, jest rzeczą niezmiernie trudną. Tak więc, należy pamiętać o możliwości wystąpienia takiego zafałszowania wyników, podczas ich interpretacji.

Wartości szerokości elektronowych, w temperaturach powyżej 12200 K, można uznać za zgodne zarówno z wynikami Griema [7], jak i z wynikami obliczeń wykonanymi w tej pracy, w granicach niepewności pomiarowych wynoszących dla szerokości elektronowej wyznaczonej eksperymentalnie ok. 15%, a dla danych obliczeniowych — szacowanych na ok. 20%.

W przypadku dwóch pozostałych parametrów poszerzenia starkowskiego, d_e i A , można stwierdzić znacznie słabszą zgodność z eksperymentem zarówno obliczeń Griema [7], jak i przeprowadzonych na potrzeby tej pracy. Należy przy tym zwrócić uwagę, że uwzględniając zaburzenie dolnego poziomu badanych linii widmowych, uzyskuje się w przypadku tych dwóch parametrów, wyniki bardziej zbliżone do danych doświadczalnych.

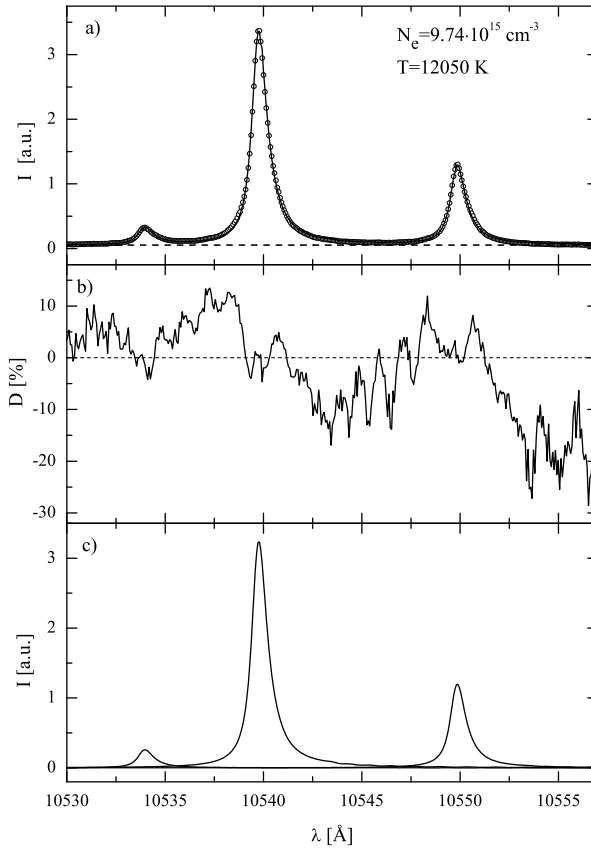


Rysunek 6.4: Unormowane do $N_e = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ parametry poszerzenia starkowskiego multipletu $\text{NI } 3p^4 D^\circ - 3d^4 D$ w funkcji temperatury plazmy porównane z wynikami Griema (linia przerywana) oraz z wynikami obliczeń wykonanych w tej pracy (linia ciągła). Na rysunku nie zaznaczono błędu systematycznego wynikającego ze zmiany ustawienia kąta padania wiązki światła na siatkę dyfrakcyjną (szczegóły w tekście na str. 44).

6.2 Multiplet NI $3p^4P^o - 3d^4D$

Do opracowania wybrano trzy linie multipletu NI $3p^4P^o - 3d^4D$. Do każdej z nich został dopasowany profil $K(\lambda)$. Utworzona w ten sposób funkcja posiada więc 10 wolnych parametrów dopasowania:

- trzy parametry opisujące długości fali, przy których każda ze składowych osiąga maksymalne natężenie (λ_{max});
- trzy parametry określające natężenie poszczególnych linii w maksimum (I_{max});
- parametry a i b linii prostej przedstawiającej poziom kontinuum;
- szerokość elektronowa w_e ;
- jonowy parametr asymetrii A .



Rysunek 6.5: Analiza multipletu NI $3p^4P^o - 3d^4D$: a) porównanie zmierzonego (określi) i dopasowanego (linia ciągła) profilu; b) różnica pomiędzy zmierzonym i dopasowanym widmem wyrażona przez parametr D ; c) profil dopasowany rozłożony na cztery składowe.

Dość dokładnie się pokrywają, co potwierdza parametr D . Został on wykreślony w funkcji długości fali w części b) omawianego rysunku i przekracza 15% tylko w skrzydle ostatniej linii.

W części c) rysunku znajduje się widmo, stanowiące wynik procedury dopasowania, rozłożone na pojedyncze składowe.

Natomiast uzyskane w ten sposób parametry poszerzenia starkowskiego w funkcji koncentracji elektronów prezentuje rys. 6.6.

Zarówno szerokość elektronowa jak i przesunięcie są liniowymi funkcjami koncentracji elektronów. Natomiast parametr asymetrii A zmienia się linowo z koncentracją elektronów podniesioną do potęgi $1/4$.

Podobnie, jak w przypadku omówionym w poprzednim podrozdziale i tu również uwidacznia się wpływ temperatury elektronowej na uzyskane wyniki. Po przeanalizowaniu stosunków skrajnych wartości parametrów poszerzenia starkowskiego do skrajnych wartości N_e , można się spodziewać, że szerokość elektronowa będzie malała z temperaturą, podczas gdy przesunięcie i parametr asymetrii powinny z temperaturą rosnąć.

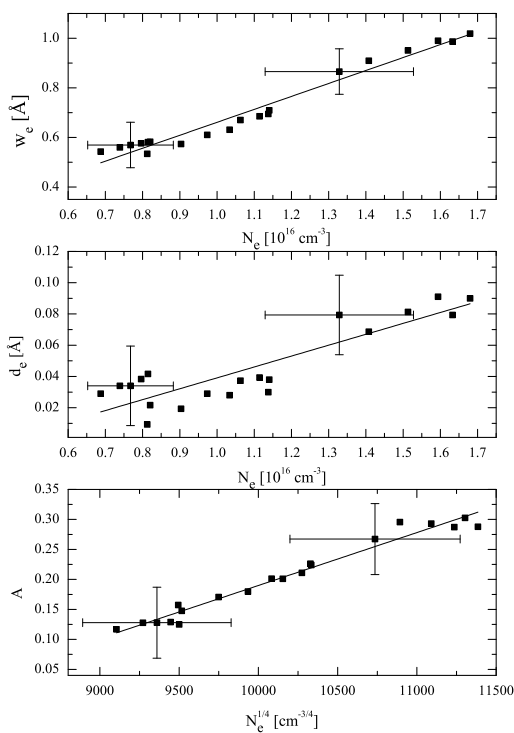
Na wykresie 6.7 przedstawiającym unormowane do koncentracji elektronów 10^{16} cm^{-3} parametry poszerzenia starkowskiego w funkcji temperatury plazmy można odnaleźć po-

twierdzenie przewidywań dotyczących zależności parametrów starkowskich do temperatury. Należy jednak pamiętać, że wartości przesunięcia elektronowego należy traktować z dużym krytycyzmem, ponieważ są na tyle małe, że znajdują się poniżej zdolności rozdzielczej użytej aparatury i przez to są obarczone dużą niepewnością pomiaru.

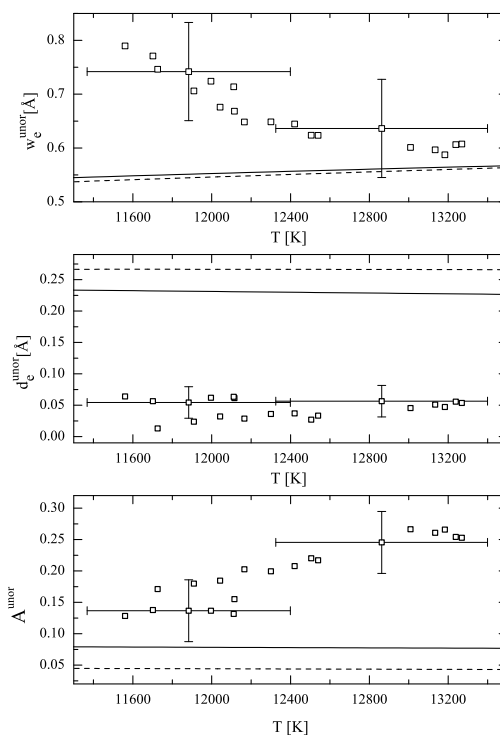
W tym przypadku podobnie, jak we wcześniej analizowanym multipiecie, zmierzone szerokości i przesunięcia elektronowe, w przedziale temperatur do 12400 K, wydają się być zawyżone, a parametr asymetrii zaniżony, w stosunku do wyników pomiarów, w temperaturach powyżej 12400 K.

W temperaturach powyżej 12400 K, uzyskane z dopasowania szerokości zderzeniowej można uznać w granicach niepewności pomiarowych za zgodne z wynikami obliczeń, zarówno z uwzględnieniem, jak i bez uwzględnienia zaburzenia dolnych poziomów badanych przejść elektronowych. Takiej zgodności już nie ma w przypadku przesunięcia elektronowego i jonowego współczynnika asymetrii.

Zmierzone wartości jonowego współczynnika asymetrii osiągają duże wartości równe średnio 0.28, podczas, gdy, zgodnie z obliczeniami Griema [7], ten parametr powinien być równy 0.044 w temp. 12000 K. Obliczenia z uwzględnieniem zaburzenia dolnego poziomu dają wyniki ok. dwukrotnie większe, a więc przesuwają wartości obliczone w kierunku zmierzonych. Odbiegają one jednak nadal od wartości zmierzonych.



Rysunek 6.6: Parametry poszerzenia starkowskiego multipletu NI $3p^4P^o - 3d^4D$ w funkcji koncentracji elektronów. Na rysunku nie zaznaczono błędu systematycznego wynikającego ze zmiany ustawienia kąta padania wiązki światła na siatkę dyfrakcyjną (szczegóły w tekście na str. 44).



Rysunek 6.7: Znormalizowane parametry poszerzenia starkowskiego multipletu NI $3p^4P^o - 3d^4D$ w funkcji temperatury plazmy zestawione z wynikami przeprowadzonych w tej pracy obliczeń (linia ciągła) oraz z wynikami obliczeń Griema (linia przerywana). Na rysunku nie zaznaczono błędu systematycznego wynikającego ze zmiany ustawienia kąta padania wiązki światła na siatkę dyfrakcyjną.

Dużą różnicę pomiędzy wynikami obliczeń i eksperymentem można zauważyć również w przypadku przesunięcia elektronowego. W eksperymencie uzyskano wartości rzędu setnych części Å.

Natomiast zgodnie z obliczeniami Griema [7], średnie przesunięcie elektronowe powinno wynosić 0.26 Å. W tym przypadku również udało się poprawić wyniki obliczeń, poprzez uwzględnienie dolnych poziomów, przesunięcie ma wtedy wartość ok. 0.23 Å. Jednak, jak widać, uzyskane wyniki różnią się znacząco od danych eksperymentalnych.

6.3 Multiplet NI $3p^2S^o - 3d^2P$

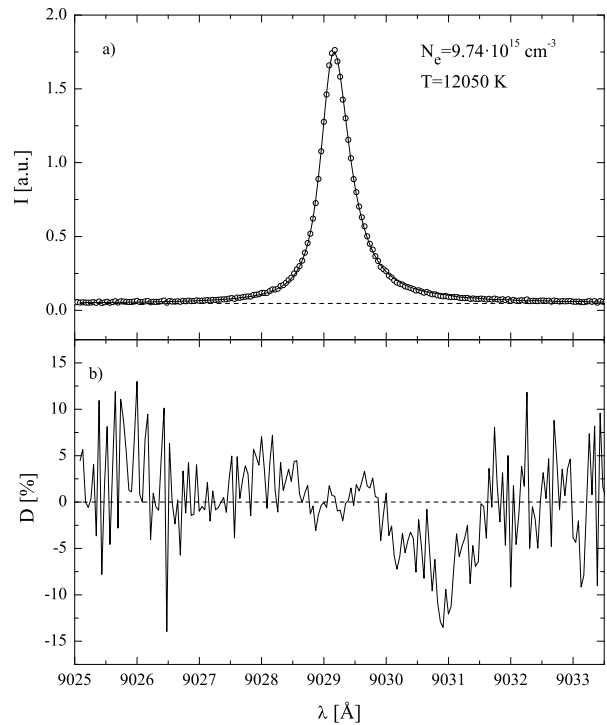
Nietypowy przypadek, w stosunku do innych badanych w tej pracy multipletów, stanowią linie dubletu NI $3p^2S^o - 3d^2P$, które znajdują się w dość dużej odległości od siebie, a poza tym, pomiędzy nimi znajdują się linie multipletu NI $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2F^o$.

Ponadto w skrzydle linii o większej długości fali znajdują się dwie linie zakłócające. Z tego powodu do opracowania wybrano linię o długości fali 9028.92 Å. Parametrami dopasowania funkcji $K(\lambda)$ do danych eksperymentalnych były:

- położenie maksimum linii na skali długości fali (λ_{max}),
- jej natężenie w maksimum (I_{max}),
- szerokość elektronowa (w_e),
- jonowy parametr asymetrii (A),
- parametry linii prostej opisującej poziom kontinuum (a i b).

Przykładowy wynik dopasowania jest przedstawiony na rys. 6.8 w części a). Po przeanalizowaniu parametru D (zaprezentowanego w części b) tego rysunku), którego wartość nie przekracza 10% w całym badanym przedziale widmowym, można stwierdzić, że dopasowana funkcja dobrze opisuje zarejestrowany profil.

Na rys. 6.9 i 6.10 zostały przedstawione parametry poszerzenia elektronowego odpowiednio w funkcji koncentracji elektronów i temperatury plazmy. Widać, że szerokość elektronowa i przesunięcie rosną liniowo wraz ze wzrostem koncentracji elektronów, oraz maleją wraz ze wzrostem temperatury plazmy. Taki przebieg zależności doświadczalnych szerokości i przesunięć zderzeniowych od temperatury może być, przynajmniej częściowo, spowodowany przez omówiony już w poprzednich rozdziałach, wzajemny wpływ parametrów dopasowania na siebie.

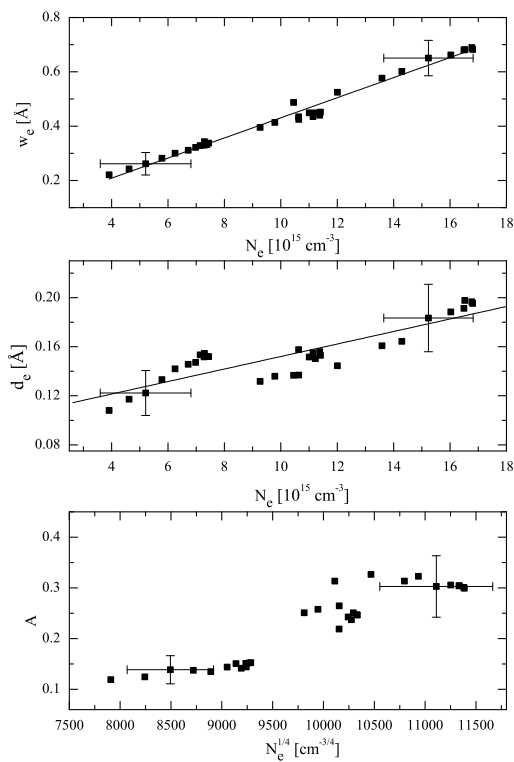


Rysunek 6.8: Analiza multipletu NI $3p^2S^o - 3d^2P$: a) porównanie zmierzonego (okręgi) i dopasowanego (linia ciągła) profilu; b) różnica pomiędzy zmierzonym i dopasowanym widmem wyrażona przez parametr D .

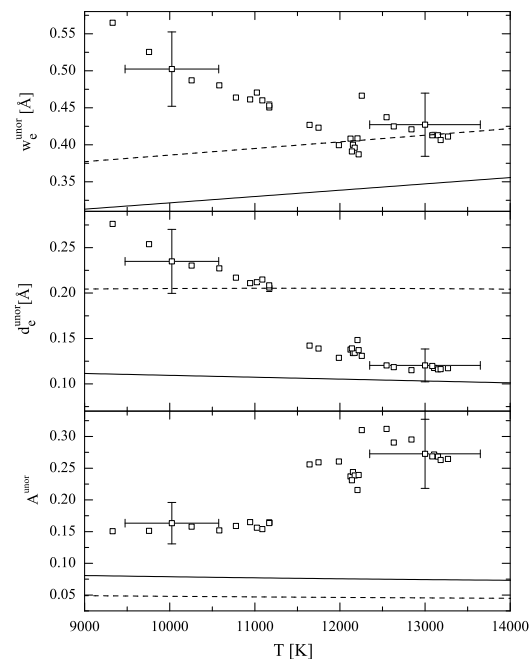
Na rys. 6.10 wyraźnie widać, że zmniejszenie jonowego współczynnika asymetrii powoduje zwiększenie szerokości i przesunięcia elektronowego i odwrotnie zwiększenie tego współczynnika powoduje zmniejszenie wartości szerokości i przesunięcia.

Na tej podstawie można wysunąć wniosek, że gdyby zwiększyć wartości jonowego współczynnika asymetrii w przedziale temperatur do 11500 K, uzyskane w procedurze dopasowania szerokości elektronowe lepiej zgadzałyby się z danymi zaczerpniętymi z tabel umieszczonych w pracy Griema [7] (linia przerywana na rys. 6.10). Można też uznać, że bardziej wiarygodne wyniki uzyskano dla temperatur powyżej 11500 K, ponieważ w tym przedziale zgodność z danymi Griema jest dobra.

Mimo uwzględnienia zaburzenia dolnego poziomu w obliczeniach wykonanych w tej pracy, uzyskano wartości szerokości zderzeniowej systematycznie 1.2 razy mniejsze od podanych przez Griema, chociaż można je uznać za zgodne z nimi w granicach niepewności pomiarowych. Przesunięcie elektronowe w przedziale temperatur powyżej 11500 K ma znacznie mniejsze wartości niż obliczone przez Griema (linia przerywana) i zgadza się lepiej z wynikami obliczeń uwzględniających zaburzenie dolnego poziomu badanych przejść (linia ciągła).



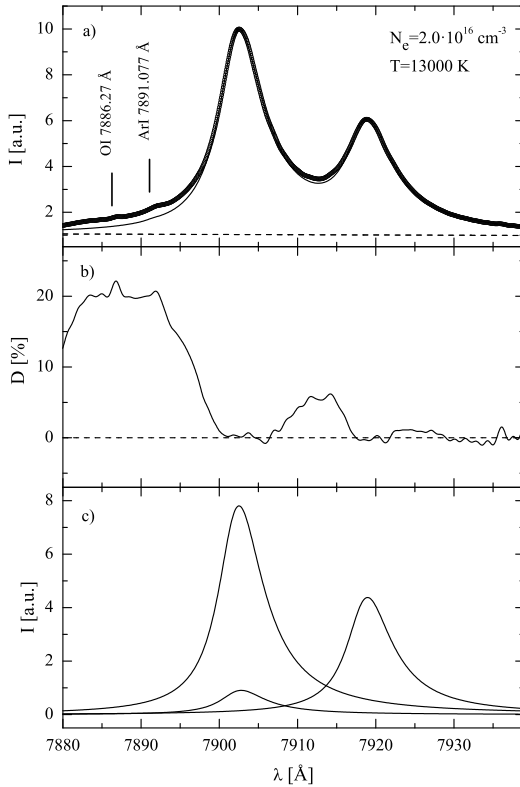
Rysunek 6.9: Parametry poszerzenia starkowskiego multipletu NI $3p^2S^o - 3d^2P$ w funkcji koncentracji elektronów. Na rysunku nie zaznaczono błędu systematycznego wynikającego ze zmiany ustawienia kąta padania wiązki światła na siatkę dyfrakcyjną (Szczegóły w tekście na str. 44).



Rysunek 6.10: Unormowane do $N_e = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ parametry poszerzenia starkowskiego multipletu NI $3p^2S^o - 3d^2P$ w funkcji temperatury plazmy, zestawione z wynikami przeprowadzonych obliczeń (linia ciągła) i wynikami Griema [7] (linia przerywana). Na rysunku nie zaznaczono błędu systematycznego wynikającego ze zmiany ustawienia kąta padania wiązki światła na siatkę dyfrakcyjną.

Dla współczynnika asymetrii, zwłaszcza jeżeli uznać go za zanizony w temperaturach do 11500 K, nie można stwierdzić zgodności uzyskanych danych z danymi z pracy Griema [7]. W eksperymencie uzyskano dość znaczne wartości współczynnika asymetrii (w temp. 12000 K ma on wartość ok. 0.25), co potwierdza wyraźną asymetrię profilu (por. rys. 6.8). Natomiast współczynnik asymetrii Griema jest ponad 5 razy mniejszy. Wyniki obliczeń przeprowadzonych przy uwzględnieniu zaburzenia dolnego poziomu i w tym przypadku dają lepsze rezultaty, choć poprawa nie jest znacząca.

6.4 Multiplet NI (1D) $3s\ ^2D - (^1D)3p\ ^2P^o$



Rysunek 6.11: a) Porównanie zmierzonego (okręgi) i dopasowanego (linia ciągła) profilu NI (1D) $3s\ ^2D - (^1D)3p\ ^2P^o$ w wybranych warunkach plazmowych; linia przerywana oznacza poziom kontinuum; b) parametr D charakteryzujący jakość dopasowania; c) pojedyncze składowe dopasowanie profilu.

Strzałkami zostały oznaczone nieprzesunięte pozycje linii zakłócających, znajdujących się w niebieskim skrzydle badanego multipletu. W monografii Griema [7] można znaleźć parametry poszerzenia starkowskiego (szerokość, przesunięcie i parametr asymetrii) dla zakłócającej linii argonowej o długości fali 7891.077 Å, która znajduje się w skrzydle badanego multipletu. Oszacowane na tej podstawie przesunięcie elektronowe linii argonowej, odpowiadające przedziałowi uzyskanych w eksperymencie koncentracji elektronowych

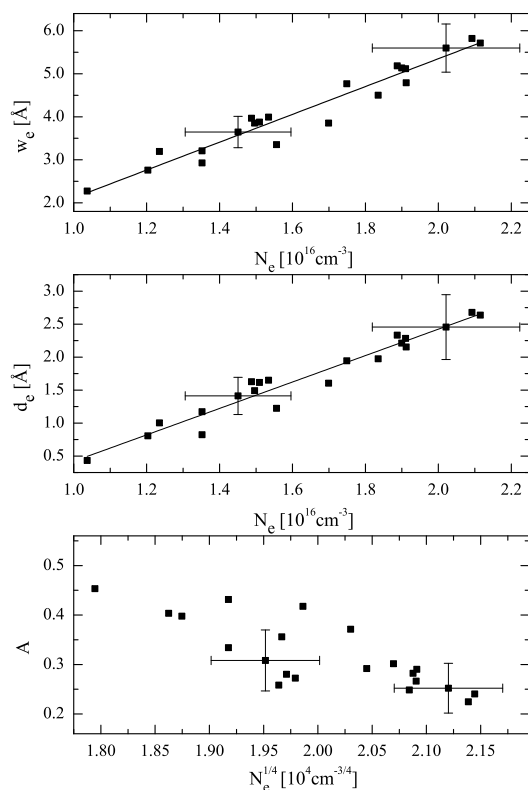
Omawiany w tym rozdziale multiplet, był przedmiotem badań w pracach [13, 49]. Jak zapowiedziano w rozdziale 5, charakteryzuje się on anomalnie dużym poszerzeniem i przesunięciem elektronowym oraz wyraźną asymetrią. W przypadku tego multipletu, w procedurze dopasowania profilu teoretycznego do danych eksperymentalnych wykorzystano prawdopodobieństwa przejść poszczególnych jego składowych, zaczerpnięte z bazy danych NIST [28]. Użyto ich do określenia następujących stosunków natężeń: $I_1 = 0.599I_{max}$, $I_2 = 0.069I_{max}$, $I_3 = 0.332I_{max}$, przy czym I_{max} jest współczynnikiem opisującym natężenie multipletu jako całości. Wolnymi parametrami dopasowania były w tym przypadku:

- parametry opisujące kształt starkowski: w_e , A ;
- położenia na skali długości fali dwóch silnych składowych λ_{max} (ustalono odległość pomiędzy dwiema nakładającymi się liniami);
- dwa parametry opisujące kontinuum: a i b ;
- natężenie multipletu I_{max} .

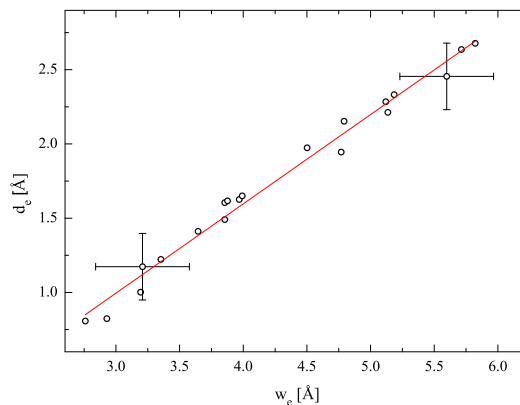
Na rys. 6.11 jest przedstawiony rezultat dopasowania profilu $K(\lambda)$ do danych eksperymentalnych w wybranych warunkach plazmowych: $N_e = 2.0 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $T = 13000 \text{ K}$.

i temperatur plazmy, mieści się między 0.39 i 0.66 Å, podczas gdy szerokość zderzeniowa (FWHM) powinna osiągnąć wartości od 1.3 do 2.5 Å, odpowiednio dla najniższych i najwyższych koncentracji elektronów. W przypadku przedstawionym na rys. 6.11 spodziewane przesunięcie elektronowe linii ArI to ok. 0.7 Å, natomiast szerokość połówkowa linii ArI w tych warunkach powinna osiągnąć ok. 2 Å.

Ponieważ obie zakłócające niebieskie skrzydło linie nie zostały wzięte pod uwagę podczas dopasowywania profilu $K(\lambda)$, niezgodność pomiędzy wynikami eksperymentu i dopasowywanym profilem może być przynajmniej częściowo spowodowana przez te dwie dość znacznie poszerzone linie.



Rysunek 6.13: Parametry w_e , d_e i A mult. NI $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2P^o$ w funkcji koncentracji elektronów. Na rysunku nie zaznaczono błędu systematycznego wynikającego ze zmiany ustawienia kąta padania wiązki światła na siatkę dyfrakcyjną (szczegóły na str. 44).



Rysunek 6.12: Wykres przedstawiający zderzeniowe przesunięcie jako funkcję szerokości zderzeniowej (FWHM) (mult. NI $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2P^o$), wskazujący na podobną zależność obu parametrów od N_e .

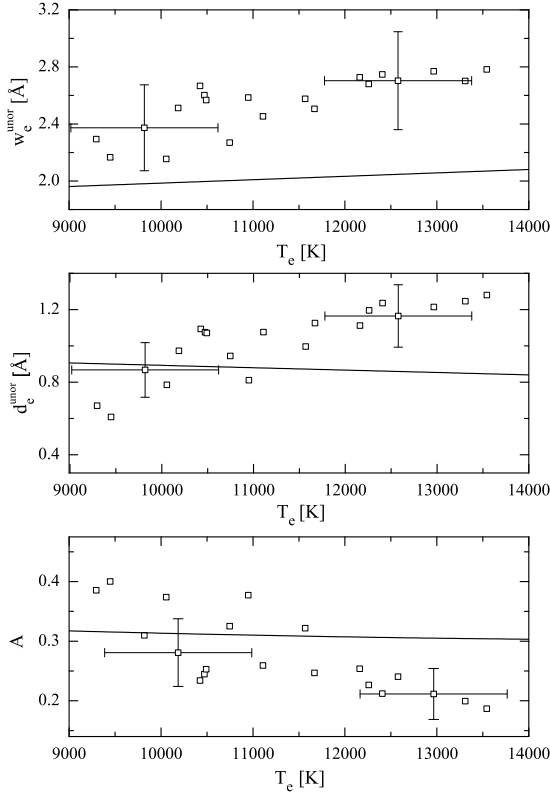
W części c) rys. 6.11 zostały zaprezentowane trzy indywidualne składowe omawianego multipletu, po odjęciu tła. Zgodnie z oczekiwaniami, ich szerokość elektronowa w_e i przesunięcie d_e są liniowymi funkcjami koncentracji elektronów w plazmie.

Na Rysunku 6.12 zostały wykreślone oba parametry. Nieznaczny rozrzut punktów pomiarowych potwierdza prawidłowość użytej metody dopasowania i wskazuje, że obie wielkości są do siebie wprostproporcjonalne.

Parametry poszerzenia starkowskiego w zależności od koncentracji elektronów zostały pokazane na rys. 6.13. Widać liniową zależność szerokości elektronowej i przesunięcia elektronowego od koncentracji elektronów. Natomiast jonowy parametr asymetrii maleje nieznacznie z koncentracją elektronów.

W celu porównania danych eksperymentalnych wyznaczonych przy różnych koncentracjach elektronów, uzyskane wyniki zostały zredukowane do znormalizowanej koncentracji elektronów (10^{16} cm^{-3}). Tak znormalizowana zderzeniowa szerokość elektronowa, przesunięcie i parametr asymetrii zostały pokazane w funkcji temperatury na rys. 6.14. Widać wyraźną tendencję — szerokość elektronowa rośnie wraz ze wzrostem tempera-

tury plazmy. Zderzeniowe elektronowe przesunięcie nieznacznie rośnie, podczas gdy parametr asymetrii maleje ze wzrostem temperatury. Takie zachowanie jest typowe dla izolowanych przejść NI wymienionych w pracy Griema [7]. Jednak w pracy Griema, jak również w innych źródłach literaturowych nie ma danych dotyczących omawianego w tym rozdziale multipletu.



Rysunek 6.14: Znormalizowane parametry poszerzenia elektronowego w_e , d_e i jonowy parametr asymetrii A multipletu NI (1D) $3s\ ^2D - (^1D)3p\ ^2P^o$ przedstawione w funkcji temperatury plazmy. Liniami ciągłymi oznaczono obliczone w tej pracy wartości tych parametrów. Na rysunku nie zaznaczono błędu systematycznego wynikającego ze zmiany ustawienia kąta padania wiązki światła na siatkę dyfrakcyjną (szczegóły w tekście na str. 44).

Griem [27] stosował w swoich obliczeniach przybliżenie centralnego pola, za poziomy zaburzające uznając poziomy dozwolone przez reguły wyboru LS. W przypadku podwójnie wzbudzonych multipletów, przybliżenie LS zawodzi. Obserwuje się wiele przejść między poziomami energetycznymi tych multipletów (m.in. dla multipletu omawianego w tym rozdziale) i innymi poziomami, które naruszają reguły wyboru dla sprzężenia LS. W celu obliczenia parametrów poszerzenia starkowskiego wykorzystano więc dane otrzymane przez Hibberta [51] metodą oddziaływania konfiguracji.

Wyniki obliczeń parametrów poszerzenia starkowskiego, wykonanych w tej pracy z użyciem danych atomowych Hibberta, zostały zaprezentowane na rys. 6.14, w celu porównania z wartościami doświadczalnymi. Szczegóły obliczeń, wraz z zestawieniem uzyskanych wyników znajdują się w rozdziale 7. Jak widać wyniki obliczeń zgadzają się dość dobrze z wynikami doświadczalnymi. Szerokości elektronowe uzyskane drogą eksperymentalną przyjmują nieco większe wartości niż wielkości obliczone. Jednak przyjmując 20% niepewność obliczeń, można uznać, że wyniki zgadzają się ze sobą w granicach niepewności pomiarowych.

Omawiany multiplet charakteryzuje się niezwykle silnym poszerzeniem, przesunięciem i asymetrią w porównaniu z większością przejść azotowych w widzialnym i ultrafioletowym przedziale widma. Z tego powodu, może być bardzo użyteczny w diagnostyce plazmy. Szczególnie dogodna w tym celu wydaje się być dobrze izolowana linia o długości fali 7915.42 Å, charakteryzująca się dużym prawdopodobieństwem przejścia (Tabela 3.1). Powstaje ona przy przejściu z górnego poziomu, który leży tylko 0.6 eV poniżej energii jonizacji neutralnego azotu.

W pracy [13] dotyczącej tego multipletu wskazano na możliwość użycia linii 7915.45 Å w celach diagnostycznych i przedstawiono formułę, pozwalającą na określenie koncentracji

elektronów na podstawie szerokości połówkowej tej linii w trzech różnych temperaturach:

$$N_e/(10^{15} \text{ cm}^{-3}) = -C + B \cdot FWHM_{NI} \quad (6.2)$$

Powyższa doświadczalna relacja może być z sukcesem stosowana do wyznaczania koncentracji elektronów w plazmach zawierających azot (nawet w śladowych ilościach) w przedziale od $3 \cdot 10^{15} \leq N_e \leq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Odpowiednie wartości parametrów B i C zostały umieszczone w Tabeli 6.1.

Tabela 6.1: Parametry B i C formuły opisanej wzorem (6.2) w trzech różnych temperaturach.

T[K]	5000	10000	15000
C	1.25	1.03	1.07
B [$\text{\AA}^{-1}$]	3.19	2.95	2.90

Omówiona procedura daje wartości koncentracji elektronowych z niepewnością nie większą niż 15-20%. Zastosowanie zaproponowanej metody jest oczywiście ograniczone do przedziału temperatur, w którym odpowiedni poziom wzbudzony, odpowiedzialny za emisję linii NI jest wystarczająco obsadzony.

6.5 Multiplet NI (1D) $3s$ 2D – (1D) $3p$ $^2D^\circ$

Multiplet (1D) $3s$ 2D – (1D) $3p$ $^2D^\circ$ był przedmiotem badań w pracy [50]. Charakteryzuje się on znacznym poszerzeniem i dość rzadko spotykanym przesunięciem w kierunku krótkofalowym, które rośnie, co do wartości bezwzględnej, wraz ze wzrostem koncentracji elektronów.

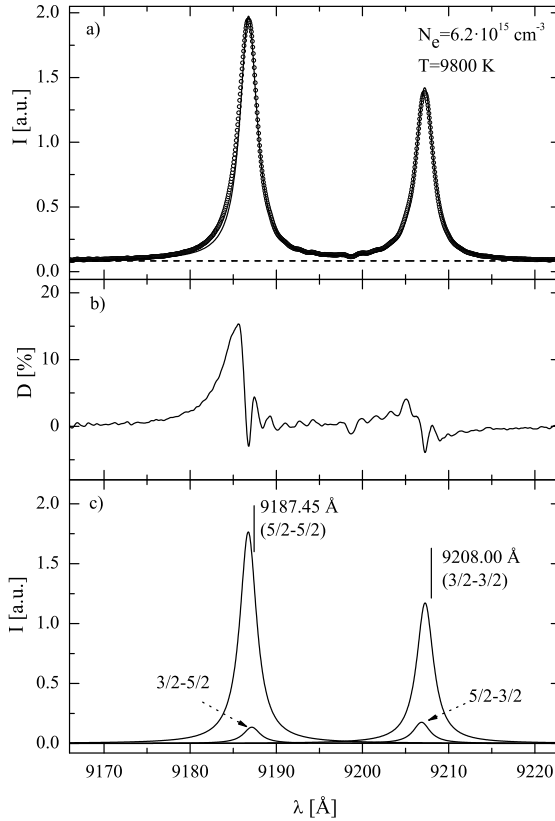
Składa się on z 4 linii o długościach fal: 9187.45, 9187.86, 9207.59, 9208.00 $\text{\AA}$. Prawdopodobieństwa przejść, które im odpowiadają zostały zaczerpnięte z bazy danych NIST [28] (Tabela 3.1) i wykorzystane do wyznaczenia stosunku natężeń tych linii: 0.540, 0.039, 0.060, $0.361 \cdot I_{max}$, gdzie I_{max} jest parametrem określającym natężenie całego multipletu.

Chcąc sprawdzić, czy (i jak duże) rozbieżności wystąpią pomiędzy wynikami dopasowania do danych eksperymentalnych funkcji symetrycznej i niesymetrycznej, procedurę dopasowania powtórzono dwukrotnie: za pierwszym razem zastosowano symetryczną funkcję Voigta (2.19), a za drugim razem użyto funkcję asymetryczną $K(\lambda)$ (2.18). Ponieważ w warunkach plazmowych charakterystycznych dla tego eksperymentu poszerzenie i przesunięcie spowodowane przez zderzenia z elektronami jest dominującym mechanizmem formowania linii, spodziewano się małych różnic pomiędzy wynikami obu dopasowań.

W przypadku wykorzystania symetrycznej funkcji Voigta, odstępstwo od symetrii było wyznaczone na podstawie różnicy pomiędzy dopasowanym i zmierzonym profilem. Wolnymi parametrami dopasowania w tym przypadku były:

- lorentzowska szerokość połówkowa (FWHM) w_L ;
- przesunięcie na skali długości fali wyrażone przez relację $d_e = (\lambda_l - \lambda_l^0)$, dla każdej składowej multipletu;
- współczynnik natężenia multipletu I_{max} ;
- dwa parametry a i b do opisu liniowej funkcji kontinuum.

Krótkofalowe skrzydła linii są nieco podniesione z powodu nieznacznej asymetrii profilu, dlatego nie mogą być dobrze dopasowane symetrycznym profilem. Z tego powodu w procedurze dopasowania, zwrócono szczególną uwagę na dokładne dopasowanie skrzydeł linii po stronie długofalowej. Różnice pomiędzy natężeniami zmierzonymi a dopasowanymi profilem Voigta, zostały zinterpretowane jako wynik poszerzenia jonowego, którego objawem jest asymetria linii i w konsekwencji podniesienie skrzydła linii zgodnego z kierunkiem przesunięcia elektronowego. Stosując omówioną procedurę dopasowania możliwym było wyznaczenie — dla każdego warunku plazmowego — szerokości elektronowej $w_e \equiv w_L$ i przesunięcia d_e pojedynczej składowej multipletu.



Rysunek 6.15: Przykład analizy zmierzonego widma (mult. NI (1D) $3s\ ^2D - (^1D)3p\ ^2D^o$) ilustrujący procedurę dopasowania do danych eksperymentalnych funkcji Voigta: a) porównanie zmierzonego (okręgi) i dopasowanego (linia ciągła) profilu; b) rozbieżność pomiędzy zmierzonym i dopasowanym widmem wyrażona przez parametr D ; c) dopasowany profil rozłożony na składowe struktury subtelną.

Na rys. 6.15 a) jest przedstawiony przykładowy wynik procedury dopasowania do danych doświadczalnych funkcji Voigta, uzyskany przy warunkach plazmy: $N_e = 6.2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i $T = 9800 \text{ K}$. Widać wyraźnie, że multiplet wykazuje asymetrię podnoszącą niebieskie skrzydła jego składowych. Wykreślony w części b) Rys. 6.15 parametr D pozwala wywnioskować, że asymetria jest bardziej widoczna w przypadku najsilniejszej pary linii, w okolicach 9187.5 Å. Zaobserwowana w tym przypadku asymetria profilu z pewnością jest spowodowana przez „prawdziwą” asymetrię (tj. o pochodzeniu jonowym) silnej składowej ($5/2-5/2$). Ponadto, w pewnym stopniu, może wpływać na taki, a nie inny, kształt profilu słaba linia ($3/2-5/2$) położona tylko nieznacznie dalej na skali długości fali. Może mieć ona również wpływ na wartość wyznaczonego przesunięcia elektronowego. W przypadku pary linii w okolicach 9208 Å słabsza składowa pojawia się w niebieskim skrzydle silnej składowej i przez to może prowadzić do zaniżenia obserwowanej asymetrii linii i nieznacznego zwiększenia bezwzględnej wartości przesunięcia elektronowego.

W części c) rys. 6.15 są przedstawione kształty wszystkich składowych struktury subtelną wynikające z procedury dopasowania.

Powtórzono procedurę dopasowania do tych samych punktów eksperymentalnych, używając funkcji $K(\lambda)$. Wcześniej jednak przeprowadzono symulację (podobnie, jak w rozdziale 5.3 dla multipletu OI $3p\ ^5P - 3d\ ^5D^o$) mającą na celu sprawdzenie, jak duży wpływ na uzyskane wyniki, szczególnie na wartość przesunięcia elektronowego, mają dwie słabe

składowe badanego multipletu. W tym celu w oparciu o formułę $j(\lambda)$, zostały wyliczone „sztuczne” profile starkowskie pojedynczych składowych, dla różnych zadanych szerokości elektronowych w_e , które odpowiadają różnym koncentracjom elektronów w plazmie, charakterystycznym dla tego konkretnego eksperymentu. Kształt każdego złożonego pikę został następnie uzyskany przez sumowanie odpowiednich dwóch składowych, przy założeniu, że każda pojedyncza linia spektralna ma taki sam profil oraz przy ustalonych wartościach ich niezaburzonych pozycji na skali długości fali i ich względnych natężeń, zadanych na podstawie danych atomowych (NIST [28]).

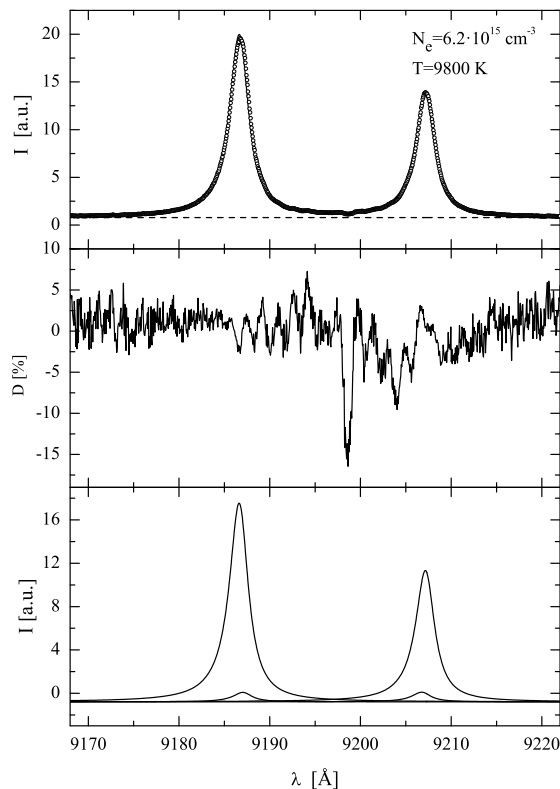
Do uzyskanych w ten sposób kształtów dwóch pików zostały następnie dopasowane profile $j(\lambda)$.

Końcowym rezultatem tych zabiegów są parametry poszerzenia w_e^{suma} , A^{suma} i d_e^{suma} . Po porównaniu ich z parametrami wejściowymi pojedynczych składowych stwierdzono, że rzeczywiście dwie słabe składowe mają nieznaczny wpływ na wartość przesunięcia elektronowego.

W przypadku linii o długości fali 9187.45 Å powodują zaniżenie bezwzględnej wartości d_e a w przypadku linii 9208.00 Å jej zawyżenie, co potwierdza wcześniejsze przewidywania. Jednak są to wielkości tak małe (przesunięcie elektronowe w przypadku linii 9187.45 Å jest zaniżone o średnio ok 0.01 Å, a w przypadku linii 9208.00 Å zawyżone o średnio 0.03 Å), że można uznać, iż wpływ słabych składowych multipletu na wyniki dotyczące przesunięcia elektronowego jest do zaniebdania w warunkach omawianego eksperymentu.

Przy dopasowywaniu do danych eksperymentalnych profilu $K(\lambda)$ zostały ustalone jedynie stosunki natężeń pomiędzy nakładającymi się parami linii oraz odległości pomiędzy nimi. Wolnymi parametrami dopasowania były zatem następujące parametry:

- I_1, I_2 oznaczające natężenia dwóch silniejszych linii z pary linii nakładających się;
- λ_1, λ_2 — położenia na skali długości fali dwóch silnych linii;
- w_e — szerokość zderzeniowa poszczególnych składowych;
- A — jonowy parametr asymetrii;
- a i b — parametry linii prostej opisującej kontinuum.



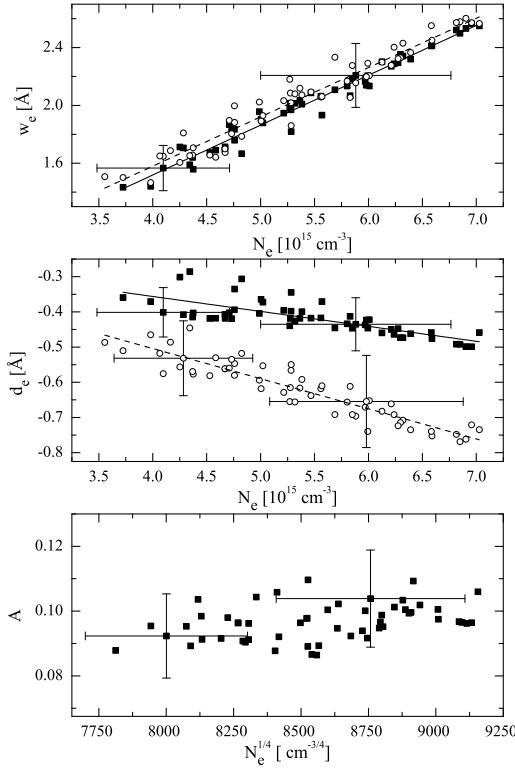
Rysunek 6.16: Przykład analizy widma (multiplet NI (1D) $3s\ ^2D - (^1D)3p\ ^2D^o$). Do profilu doświadczalnego dopasowano funkcję $K(\lambda)$; a) porównanie zmierzonego (okręgi) i dopasowanego (linia ciągła) profilu; b) różnica pomiędzy zmierzonym i dopasowanym widmem (D); c) dopasowany profil rozłożony na składowe struktury subtelnej.

Przykładowy wynik dopasowania funkcji $K(\lambda)$ do tych samych punktów eksperymentalnych co na rys. 6.15 jest przedstawiony na rys. 6.16. Dopasowanie to jest znacznie lepsze niż w przypadku funkcji Voigta, co jest szczególnie widoczne w krótkofalowym skrzydle linii 9187.45 Å.

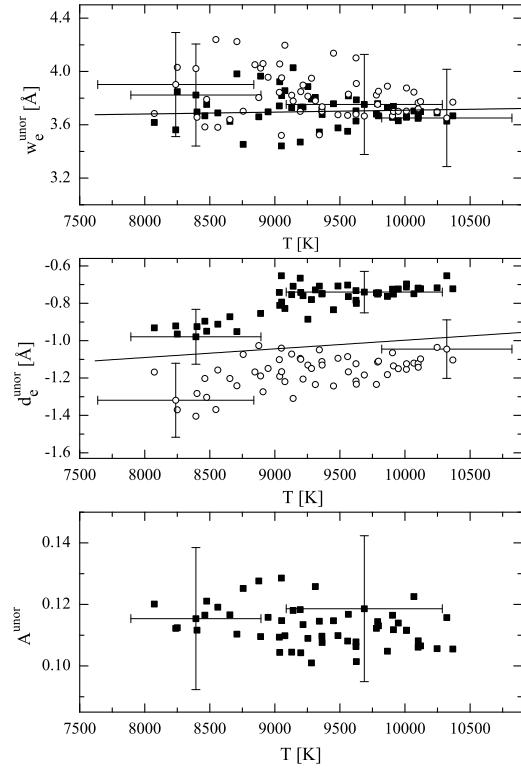
Uzyskane omówionymi dwiema metodami parametry starkowskie są przedstawione na rys. 6.17 w funkcji koncentracji elektronów. Na rys. 6.18 są zaś przedstawione te same parametry, unormowane do $N_e = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, w funkcji temperatury plazmy.

Jak widać wartości szerokości elektronowych uzyskane z dopasowania symetrycznego profilu są zgodne z tymi otrzymanymi przy zastosowaniu asymetrycznej funkcji K_λ . Wskazuje to na możliwość stosowania symetrycznych funkcji do dopasowywania do asymetrycznych profili eksperymentalnych, w celu wyznaczenia szerokości tych profili, jeśli tylko dominującym mechanizmem poszerzeniowym jest efekt Starka.

Uzyskane wartości szerokości elektronowej linii badanego multipletu są dość znaczne, jak na linii niewodoropodobne. Podobnie, jak w przypadku poprzednio omówionego multipletu i tu widać spodziewaną liniową zależność od koncentracji elektronów (rys. 6.17). Natomiast nie widać wyraźnej zależności danych doświadczalnych od temperatury elektronowej (rys. 6.18). Najprawdopodobniej z tego powodu, że przedział temperatur



Rysunek 6.17: Parametry poszerzenia starkowskiego multipletu NI (1D) $3s^2D - (^1D)3p^2D^o$ w funkcji koncentracji elektronów, uzyskane z dopasowania symetrycznej funkcji Voigta (okręgi i linia przerywana obrazująca liniową zależność parametrów w_e i d_e od N_e) i asymetrycznej funkcji $K(\lambda)$ (czarne kwadraty i linia ciągła).



Rysunek 6.18: Unormowane do $N_e = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ parametry poszerzenia starkowskiego multipletu NI (1D) $3s^2D - (^1D)3p^2D^o$ w funkcji temperatury plazmy, uzyskane z dopasowania symetrycznej funkcji Voigta (okręgi) i asymetrycznej funkcji $K(\lambda)$ (czarne kwadraty). Linie ciągłe reprezentują wyniki obliczeń wykonanych w tej pracy.

jest niewielki i nie pozwala to na zaobserwowanie tendencji. Dzieje się tak, ze względu na słabszą zależność szerokości elektronowej od temperatury, niż od koncentracji elektronów.

Dla przesunięcia elektronowego nie uzyskano już takiej zgodności wyników dopasowania symetrycznej i asymetrycznej funkcji, jak w przypadku szerokości elektronowych. Przesunięcie elektronowe będące wynikiem dopasowania funkcji K_λ również zależy linio-wo od koncentracji elektronów, a prosta ma nachylenie nieco mniejsze, niż w przypadku dopasowania funkcji symetrycznej. Jednak wartości uzyskane w przypadku funkcji asymetrycznej są odpowiednio o ok. 0.3 Å mniejsze co do wartości bezwzględnej od wartości uzyskanych z zastosowaniem symetrycznej funkcji.

Przy użyciu symetrycznej funkcji Voigta, asymetria mogła być analizowana tylko na podstawie rysunku przedstawiającego zależność różnicy pomiędzy profilem eksperymentalnym a dopasowanym (rys. 6.15 b). W kolejnym kroku (tj. używając asymetrycznej funkcji) zostały wyznaczone wartości liczbowe parametru asymetrii przedstawione na rys. 6.17 i 6.18 w zależności od koncentracji elektronów i od temperatury.

Na rys. 6.18 unormowane parametry poszerzenia starkowskiego zostały zestawione z wynikami obliczeń przeprowadzonych w tej pracy (linia ciągła), które są szczegółowo omówione w rozdziale 7. Można zauważyć bardzo dobrą zgodność eksperymentalnych szerokości elektronowych z wynikami przeprowadzonych obliczeń. Dla przesunięcia elektronowego, podobnie jak w eksperymencie, uzyskano z obliczeń ujemne wartości, które przy przyjęciu 20% niepewności obliczeń, zgadzają się z wartościami doświadczalnymi zarówno uzyskanymi z dopasowania symetrycznej, jak i asymetrycznej funkcji. W przypadku współczynnika asymetrii nie udało się uzyskać zgodności pomiędzy wynikami eksperymentu a obliczeniami, ponieważ obliczona wartość współczynnika asymetrii jest niemal cztery razy większa od wartości doświadczalnej (por. Tabela 7.4 rozdział 7).

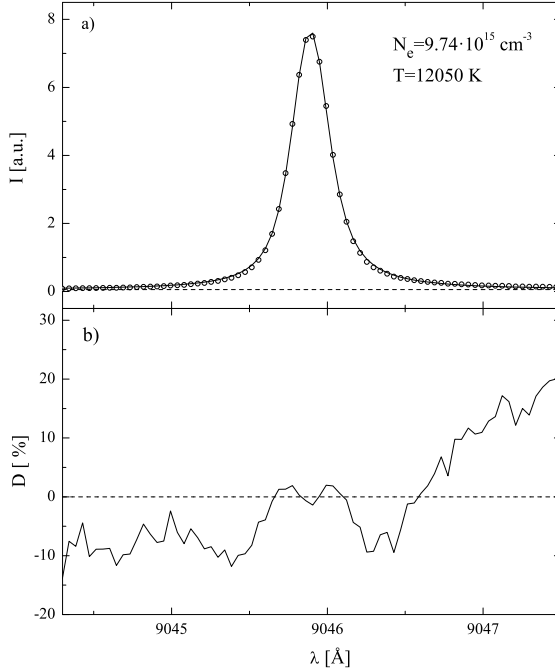
6.6 Multiplet NI (1D)3s 2D – (1D)3p $^2F^\circ$

Kolejny z podwójnie wzbudzonych multipletów azotowych omawianych w tej pracy i opisany w [50] składa się z trzech linii 9045.88, 9049.49, 9049.89 Å (Tabela 3.1). Multiplet ten był zarejestrowany dwukrotnie: przy pojedynczym i przy podwójnym przebiegu wiązki światła w spektrometrze. Widma zarejestrowane przy mniejszej zdolności rozdzielczej użytej aparatury były dopasowywane przy użyciu funkcji Voigta, w której wykorzystano stosunki natężeń poszczególnych linii, wynoszące, w oparciu o bazę danych NIST [28], odpowiednio: 0.501, 0.034, 0.465 z I_{max} . Ustalono też odległość pomiędzy dwiema nakładającymi się liniami.

Do dopasowania widm zarejestrowanych przy podwójnym przebiegu wiązki światła w spektrometrze wykorzystano funkcję $K(\lambda)$. Do dopasowania została wybrana linia 9045.88 Å odpowiadającą przejściu kwantowemu 5/2-7/2 uznana za reprezentatywną dla multipletu. Wobec tego wolnymi parametrami dopasowania były:

- położenie tej linii na skali długości fali (λ_{max}),
- jej natężenie I_{max} ,
- szerokość elektronowa w_e
- jonowy parametr asymetrii A ,
- parametry prostej a i b opisującej poziom kontinuum.

Wynik tego dopasowania jest przedstawiony na rys. 6.19 a). W części b) rys. 6.19 jest przedstawiony parametr D wyrażony w %, który ilustruje jakość dopasowania. Widać, że jego wartość osiąga w ramach niemal całego badanego przedziału spektralnego maksymalnie 10% i tylko na długofalowym skrzydle badanej linii wzrasta. Wynika to z tego, że w niedalekiej odległości znajdują się dwie pozostałe linie opracowywanego multipletu, których nie uwzględniono w procedurze dopasowania.



Rysunek 6.19: Analiza multipletu (1D) $3s\ ^2D - (^1D)3p\ ^2F^o$ (podwójny przebieg wiązki światła w spektrometrze): a) porównanie zmierzonego (okręgi) i dopasowanego profilu $K(\lambda)$ (linia ciągła); b) różnica pomiędzy zmierzonym i dopasowanym widmem wyrażona przez parametr D .

szerokości elektronowych badanego multipletu w funkcji koncentracji elektronów. Eksperyment przeprowadzony przy pojedynczym przebiegu wiązki światła w spektrometrze odbył się przy mniej zróżnicowanych warunkach plazmowych (mniejszy przedział koncentracji elektronów i temperatur elektronowych), ale i tak widać, że w przedziale koncentracji badanym w obu eksperymentach uzyskane wartości szerokości zderzeniowych w_e pokrywają się ze sobą w granicy niepewności pomiaru. Może to stanowić potwierdzenie prawidłowości ich wyznaczenia, jak również potwierdzać, że można stosować funkcje symetryczne do dopasowania profili niesymetrycznych, jeśli celem, ma być wyznaczenie szerokości profilu.

Jak widać z części b) rys. 6.20, można uznać, na podstawie przeprowadzonych pomiarów, że przesunięcie elektronowe dla tego multipletu nie występuje, lub jest bardzo małe i nie może zostać wyznaczone w tego typu eksperymencie. Uzyskane w obu eksperymentach wyniki można uznać za zgodne w granicy niepewności pomiarowej, choć przesunięcie elektronowe uzyskane przy pojedynczym przebiegu z dopasowania symetrycznej funkcji

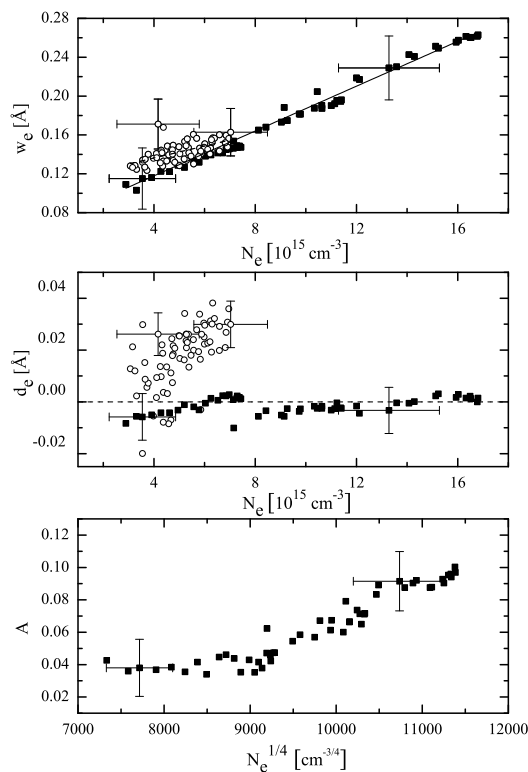
W warunkach plazmowych, w których była prowadzona obserwacja, precyzyjne przestudiowanie poszerzenia starkowskiego i przesunięcia linii spektralnych tego multipletu w funkcji koncentracji elektronów jest bardzo trudne. Przyczyną tych trudności jest to, że poszerzenie dopplerskie jest porównywalne z poszerzeniem wynikającym z efektu Starka (szerokości starkowskie poszczególnych składowych tego multipletu są systematycznie ok. 13 razy mniejsze od szerokości multipletu omawianego w poprzednim podrozdziale).

W przypadku pomiaru przy pojedynczym przebiegu wiązki światła w spektrometrze duży wpływ na dokładność uzyskanych wyników miała też zbyt mała zdolność rozdzielcza użytej aparatury spektralnej, którą udało się poprawić podczas eksperymentu powtórzonego przy podwójnym przebiegu światła w spektrometrze.

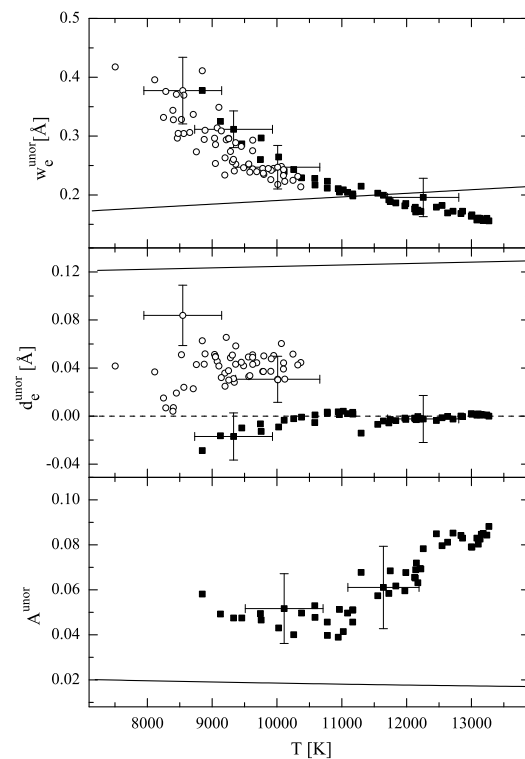
Na rys. 6.20 a) zostały przedstawione, uzyskane w obu eksperymentach, wartości

do danych eksperymentalnych ma nieco większe wartości. Asymetria jonowa badanych linii pokazana w części c) rys. 6.20 osiąga niewielkie wartości i nieznacznie rośnie z koncentracją elektronów.

Na rys. 6.21 zostały przedstawione unormowane parametry poszerzenia starkowskiego multipletu NI $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2F^o$, uzyskane z dopasowania zarówno symetrycznej funkcji Voigta, jak i asymetrycznej funkcji $K(\lambda)$, w funkcji temperatury plazmy. Zostały one zestawione z wynikami wykonanych w niniejszej pracy obliczeń. W przypadku wyników uzyskanych z dopasowania funkcji $K(\lambda)$ ma miejsce znacznie mniejszy rozrzut punktów eksperymentalnych, co potwierdza poprawność procedury dopasowania. Uśrednione doświadczalne wartości szerokości elektronowej, uzyskane z dopasowania asymetrycznej funkcji, oraz obliczona średnia szerokość elektronowa, zgadzają się ze sobą w granicach niepewności pomiarowych. Jednak doświadczalne wartości szerokości w_e wyraźnie maleją z temperaturą, podczas gdy uzyskane z obliczeń nieznacznie rosną w danym przedziale temperatur.



Rysunek 6.20: Parametry starkowskie multipletu NI $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2F^o$ w funkcji koncentracji elektronów, uzyskane z dopasowania symetrycznej funkcji Voigta (okręgi) i asymetrycznej funkcji $K(\lambda)$ (czarne kwadraty). Na rysunku nie zaznaczono błędu systematycznego wynikającego ze zmiany ustawienia kąta padania wiązki światła na siatkę dyfrakcyjną (szczegóły w tekście na str. 44).



Rysunek 6.21: Unormowane do $N_e = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ parametry poszerzenia starkowskiego multipletu NI $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2F^o$ w funkcji temperatury plazmy, uzyskane z dopasowania symetrycznej funkcji Voigta (okręgi) i asymetrycznej funkcji $K(\lambda)$ (czarne kwadraty) zestawione z wynikami obliczeń (linie ciągłe). Na rysunku nie zaznaczono błędu systematycznego wynikającego ze zmiany ustawienia kąta padania wiązki światła na siatkę dyfrakcyjną.

Wyniki doświadczalne, wskazujące na znikome przesunięcie elektronowe omawianego multipletu, nie potwierdzają wyników obliczeń, zgodnie z którymi, średnie przesunięcie elektronowe wynosi ok. $0.12\ \text{\AA}$, a więc znacznie przekracza wartość eksperymentalną.

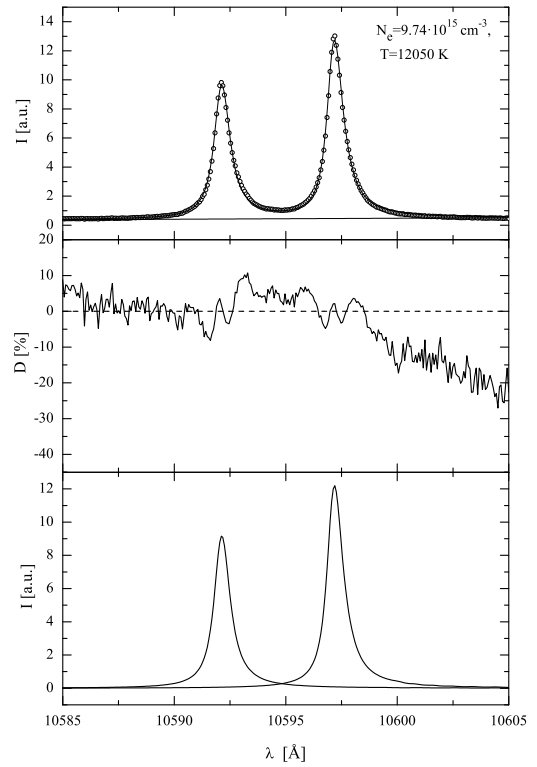
Doświadczalne współczynniki asymetrii osiągają wartości z przedziału od ok. 0.04 do 0.11. Stanowi to wartość typową dla tego typu linii, zgodnie z wynikami zaprezentowanymi w tablicach Griema [4, 7]. Ich wartości odbiegają jednak od wartości teoretycznych obliczonych w tej pracy. Prawdopodobnie jest to wynikiem ułomności teorii, która pomija szereg czynników fizycznych, mogących mieć znaczenie w tym przypadku, np. oddziaływanie kwadrupolowe plazma–emiter.

6.7 Multiplet NI (1D) $3p\ ^2F^o - (^1D)3d\ ^2G$

Wynik dopasowania funkcji $K(\lambda)$ do multipletu (1D) $3p\ ^2F^o - (^1D)3d\ ^2G$ jest przedstawiony na rys. 6.22. Jak już wspomniano w rozdziale 5, multiplet składa się z trzech linii, z których jako reprezentatywna dla całego multipletu została wybrana jedna o długości fali $10591.91\ \text{\AA}$, odpowiadająca przejściu między poziomami $5/2-7/2$.

Ponieważ w dość bliskiej odległości znajdują się dwie pozostałe linie badanego multipletu nie można ich zignorować w procedurze dopasowania. Uniemożliwiłoby to bowiem, dopasowanie prawidłowego poziomu kontinuum. Te dwie linie, które ze względu na niewielką różnicę centralnych długości fal są widoczne jako jeden pik zostały, przy dopasowaniu funkcji teoretycznej, potraktowane jak pojedyncza linia. Ustalono, że wolne parametry dopasowania funkcji $K(\lambda)$ do złożonego piksu nie będą powiązane z wartościami parametrów dopasowania tej funkcji do wybranej pojedynczej linii. Jest to podejście inne niż omawiane w poprzednich podrozdziałach (np. Rozdz. 6.4, 6.5), gdzie złożone z nakładających się linii multiplety rozkładano na odpowiednią liczbę składowych o takich samych szerokościach i współczynnikach asymetrii oraz zadawano dla nich znane z literatury stosunki natężeń i odległości między liniami.

Za pomocą sposobu dopasowania zastosowanego w bieżącym rozdziale można przynajmniej częściowo uniezależnić się od danych literaturowych. Nie ma potrzeby zakładania



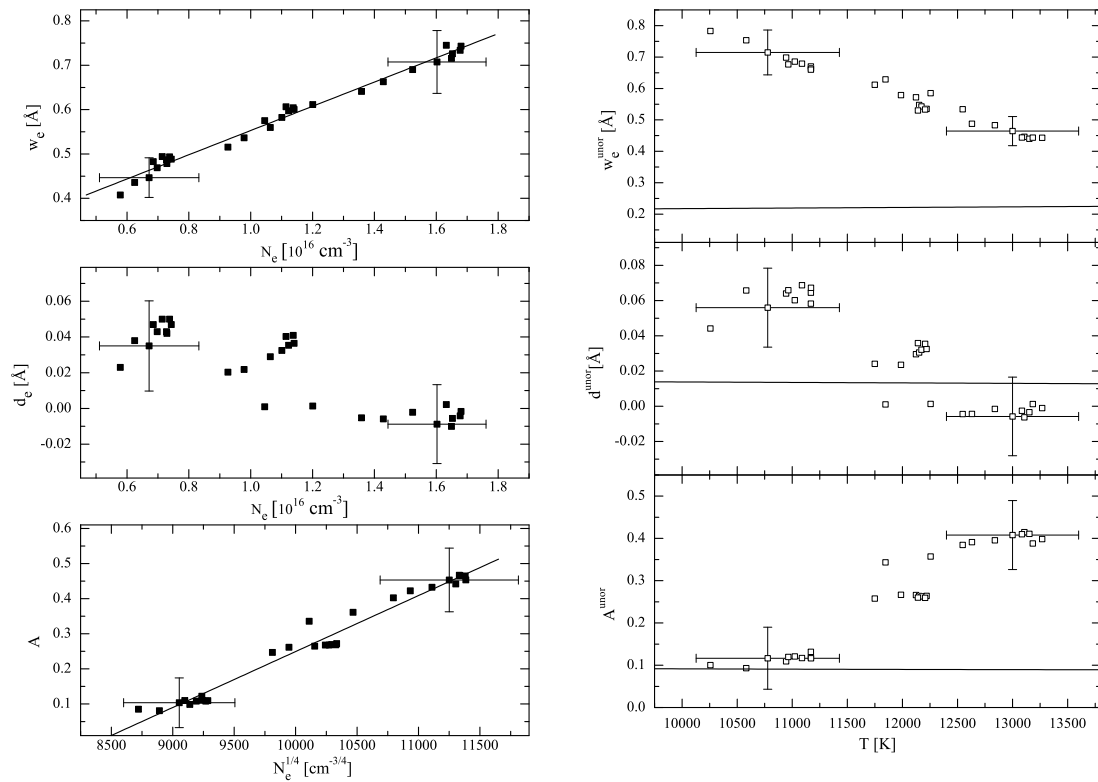
Rysunek 6.22: Analiza multipletu NI (1D) $3p\ ^2F^o - (^1D)3d\ ^2G$: a) porównanie zmierzonego (okręgi) i dopasowanego profilu $K(\lambda)$ (linia ciągła); b) różnica pomiędzy zmierzonym i dopasowanym widmem wyrażona przez wyrażony w % „bieżącego” natężenia parametr $D = (I_{\text{eksper}} - I_{\text{dop}})/I_{\text{eksper}}$; c) dopasowany profil rozłożony na składowe struktury subtelnej.

stosunków natężeń poszczególnych linii, ani odległości między nimi, chociaż nadal są potrzebne niezaburzone długości fal w celu określenia wartości przesunięcia elektronowego. Taki sposób dopasowania może być jednak stosowany tylko wtedy, gdy chociaż jedna z linii badanego multipletu jest dobrze izolowana. Oba sposoby dają zadowalające wyniki i od eksperymentatora zależy, który z nich uzna w danej sytuacji za bardziej godny zaufania.

W procedurze dopasowania, zastosowanej w tym rozdziale, wolnymi parametrami dopasowania były:

- 4 parametry opisujące linię 10591.91 Å (natężenie I_{max} , szerokość elektronowa w_e , położenie na skali długości fali λ_0 i współczynnik asymetrii A);
- cztery tak samo zdefiniowane, lecz inne co do wartości, parametry opisujące pik, będący złożeniem dwóch pozostałych linii multipletu;
- parametry a i b prostej, opisującej kontinuum.

Jak widać na rys. 6.22, w przedziale spektralnym, w którym znajduje się badana linia, profil teoretyczny pokrywa się z punktami pomiarowymi, a rozbieżność pomiędzy profilem dopasowanym i doświadczalnym nie przekracza 10%.



Rysunek 6.23: Parametry poszerzenia starkowskiego multipletu NI (1D) $3p^2F^o - (^1D)3d^2G$ w funkcji koncentracji elektronów. Na rysunku nie zaznaczono błędu systematycznego wynikającego ze zmiany ustawienia kąta padania wiązki światła na siatkę dyfrakcyjną (szczegóły w tekście na str. 44).

Rysunek 6.24: Unormowane do $N_e = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ doświadczalne (okręgi) i obliczone (linia ciągła) parametry poszerzenia starkowskiego multipletu NI (1D) $3p^2F^o - (^1D)3d^2G$ w funkcji temperatury plazmy. Na rysunku nie zaznaczono błędu systematycznego wynikającego ze zmiany ustawienia kąta padania wiązki światła na siatkę dyfrakcyjną.

Dopasowanie jest gorsze w długofalowym skrzydle piku złożonego z dwóch linii, jednak jakość dopasowania w tym przedziale spektralnym nie wpływa znacząco na wartości parametrów poszerzenia starkowskiego uzyskanych dla linii NI 10591.91 Å.

Parametry poszerzenia starkowskiego są przedstawione w funkcji koncentracji elektronów na rys. 6.23. Widać wyraźną liniową zależność szerokości zderzeniowej od koncentracji elektronów. Jednak stosunek skrajnych wartości szerokości, wynoszący 1.88, jest znacznie mniejszy niż odpowiedni stosunek wartości koncentracji elektronowych: 2.92, co wskazuje, że wartość tego parametru maleje ze wzrostem temperatury plazmy.

Taką tendencję potwierdza rys. 6.24, pokazujący unormowane do standardowej koncentracji elektronów 10^{16} cm^{-3} , parametry poszerzenia elektronowego w funkcji temperatury plazmy. Unormowana szerokość zderzeniowa wyraźnie maleje wraz ze wzrostem temperatury plazmy.

Uzyskane wartości przesunięcia elektronowego są bardzo małe — rzędu setnych części Å, co każe odnieść się do nich z dużym krytycyzmem. Biorąc pod uwagę zdolność rozdzielczą użytej aparatury, najbezpieczniej jest stwierdzić brak wyraźnego przesunięcia elektronowego dla tego multipletu. Uzyskane wartości jonowego współczynnika asymetrii są stosunkowo duże, co wskazuje na spory wpływ oddziaływań z jonami na obserwowany profil. Współczynnik asymetrii rośnie przy tym wyraźnie zarówno ze wzrostem koncentracji elektronów (rys. 6.23), jak i temperatury plazmy (rys. 6.24).

Na rys. 6.24 unormowane dane eksperymentalne zostały zestawione z wynikami obliczeń przeprowadzonych w tej pracy (ciągłe linie). Wartości zmierzonych i obliczonych szerokości połówkowych znacznie się różnią.

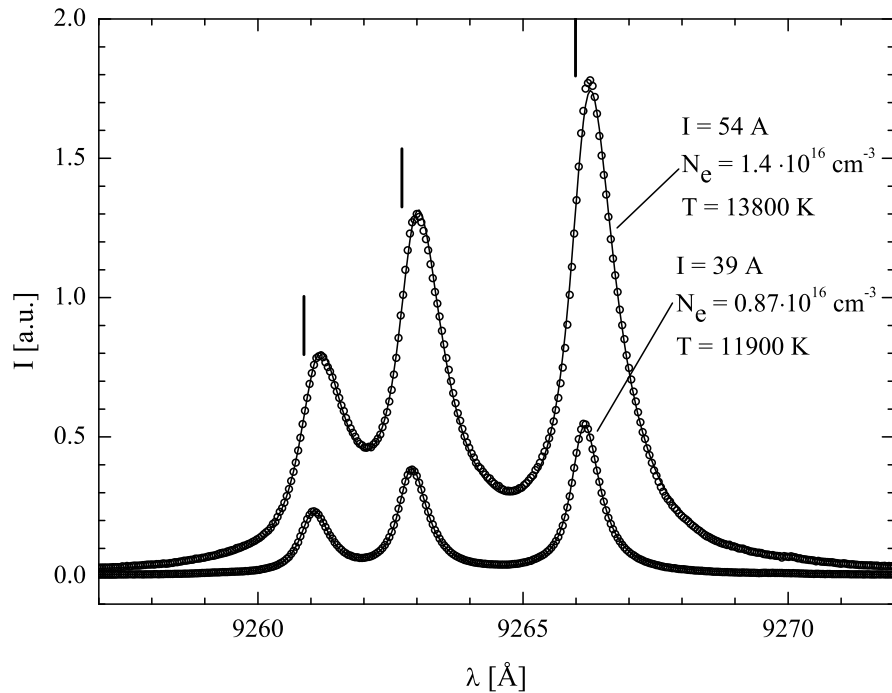
Powodem uzyskania w obliczeniach znacznie mniejszych szerokości połówkowych, może być uwzględnienie zbyt małej liczby poziomów zaburzających. Jest to prawdopodobne, zważywszy na fakt, że omawiany w tym rozdziale multiplet, podobnie jak poziomy energetyczne, uczestniczące w przejściach tworzących linie tego multipletu, nie są skatalogowane w bazach danych spektroskopowych NIST [28], które stanowiły podstawowe źródło, przy wyszukiwaniu poziomów zaburzających.

W przypadku przesunięć zderzeniowych można uznać wyniki eksperymentu i obliczeń za zgodne. Doświadczalne współczynniki asymetrii zgadzają się z obliczonymi tylko dla temperatur z przedziału od ok 10000 do 11500 K, po czym znacznie rosną z temperaturą, podczas gdy obliczone parametry asymetrii nieznacznie maleją.

6.8 Multiplet OI $3p^5P - 3d^5D^o$

Na rys. 6.25 są pokazane przykładowe eksperymentalne widma (określi) multipletu OI $3p^5P - 3d^5D^o$, (opisanego w pracy [41]) zarejestrowane przy dwóch natężeniach prądu 39 i 54 A, wraz z dopasowanymi do nich profilami typu $K(\lambda)$ (linia ciągła).

Zgodnie z wynikami wstępnej analizy, pokazanymi na rys. 5.15, jest możliwe wprowadzenie wiarygodnej poprawki zmierzonej (obserwowanej) szerokości połówkowej i zmierzonego parametru asymetrii złożonego piku, w celu wyznaczenia odpowiednich wartości tych parametrów dla pojedynczych składowych multipletu. By móc taką poprawkę wprowadzić, należy ograniczyć się do opracowania widm emitowanych z obszaru palnika o odległości od osi nieprzekraczającej 0.5 i 0.9 mm odpowiednio dla eksperymentów przy prądach 39 i 54 A (por. rozdział 4, rys. 4.2).



Rysunek 6.25: Porównanie zmierzonego (okręgi) i dopasowanego profilu $K(\lambda)$ (linia ciągła) multipletu OI $3p\ ^5P - 3d\ ^5D^\circ$ w dwóch różnych warunkach plazmowych.

W przypadku jednorodnych warstw plazmy obserwowana szerokość trzech obserwowanych pików (FWHM) przekracza wartość $w = 50$ pm, a asymetria $A = 0.15$ (por. rozdział 5).

Do każdego zmierzonego widma (po kalibracji natężenia i długości fali), dopasowywano funkcję $K(\lambda)$ (2.18). Użyta procedura pozwala wyznaczyć dziesięć parametrów:

- 3 pozycje na skali długości fali (λ_{max}) obserwowanych pików,
- 3 maksymalne natężenia (I_{max}) tych pików,
- parametry a i b opisujące położenia tła (linia prosta),
- parametr poszerzenia elektronowego w_e ,
- parametr asymetrii A .

Parametry w_e i A są takie same dla wszystkich składowych multipletu, co oznacza, że założono identyczny kształt, każdego z trzech pików.

Jak już wspomniano, każdy pik posiada trzy składowe, z których każda ma wpływ na obserwowane natężenie danego pików. Stosunki parametrów I_{max} tych pików uzyskane z dopasowania funkcji $K(\lambda)$, wynoszą: 1.00:1.67:2.33 i doskonale zgadzają się ze stosunkami natężeń wynikającymi z przybliżenia LS, wyszczególnionymi w Tabeli 3.1 — różnice nie przekraczają 0.2 %.

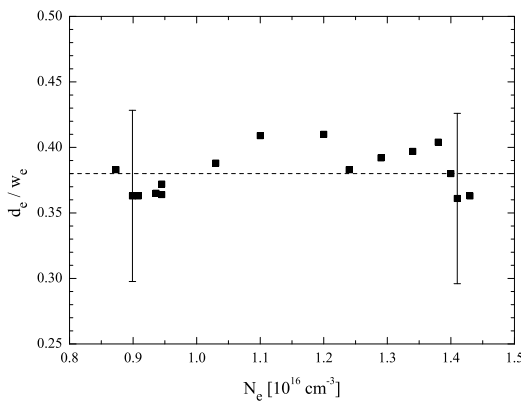
Na rys. 6.26, są przedstawione parametry poszerzenia starkowskiego badanego multipletu w funkcji koncentracji elektronów. Jak można się było spodziewać zderzeniowa szerokość elektronowa (FWHM) rośnie liniowo wraz ze wzrostem koncentracji elektronów, podobnie jak pokazane w części b) zderzeniowe przesunięcie multipletu. Jednak należy zauważyć, że oszacowana niepewność pomiaru przesunięcia w skali absolutnej może sięgać nawet 0.08 Å, co stanowi wartość takiego samego rzędu jak samo przesunięcie.

Na rys. 6.27 jest pokazany stosunek przesunięcia i szerokości elektronowej w funkcji koncentracji elektronów. Stosunek ten można uznać za stały w granicach niepewności pomiarowej w omawianym przedziale koncentracji elektronów. Średni stosunek d_e/w_e osiąga wartość 0.38 i jest ok. 2.5 razy mniejszy niż uzyskany w obliczeniach Griema [7].

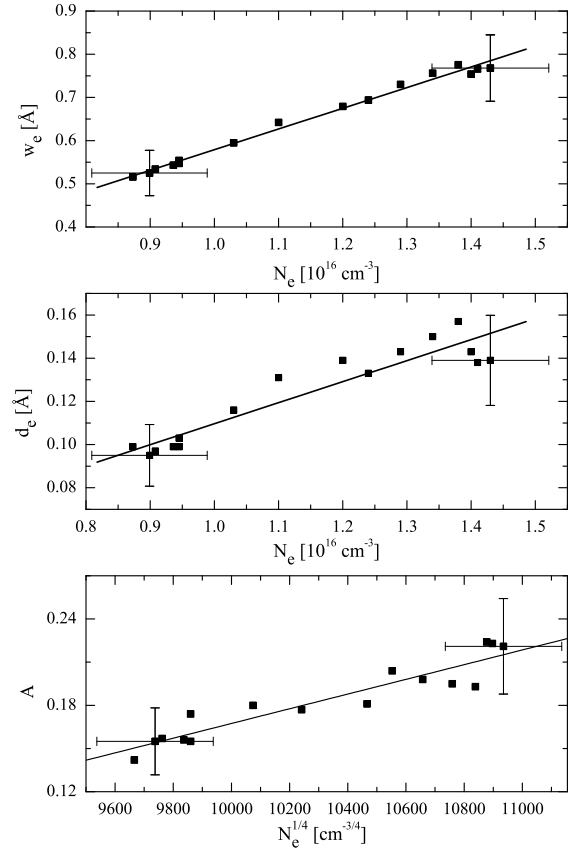
W części c) rys. 6.26 została przedstawiona słaba liniowa zależność bezwymiarowego parametru asymetrii A od koncentracji elektronów podniesionej do potęgi $1/4$.

Na rys. 6.28 można zobaczyć parametry poszerzenia starkowskiego znormalizowane do standardowej wartości koncentracji elektronów $N_e = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (w przypadku A do $n_e^{1/4} = 10^4 \text{ cm}^{-3/4}$) w funkcji temperatury plazmy. Znormalizowane szerokości elektronowe nieznacznie maleją wraz ze wzrostem temperatury.

Analiza opisana w rozdziale 5 prowadzi do konkluzji, że zmierzone szerokości połówkowe pików powinny być nieznacznie większe niż szerokości pojedynczych składowych multipletu, przy czym to powiększenie zależy w pewnym stopniu od samej szerokości — większe poprawki są



Rysunek 6.27: Stosunek przesunięcia do szerokości elektronowej w funkcji koncentracji elektronów (multiplet OI $3p^5P - 3d^5D^o$). Stosunek d_e/w_e nie zależy od N_e .



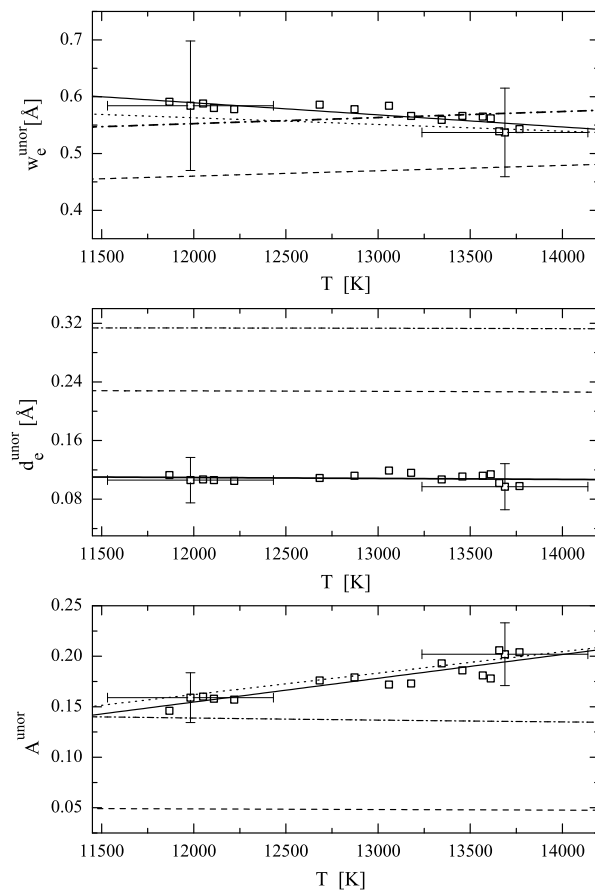
Rysunek 6.26: Parametry poszerzenia starkowskiego multipletu OI $3p^5P - 3d^5D^o$ w funkcji koncentracji elektronów. Na rysunku nie zaznaczono błędu systematycznego wynikającego ze zmiany ustawienia kąta padania wiązki światła na siatkę dyfrakcyjną.

potrzebne dla mniejszych wartości w_e^{unor} .

Stosując wyniki omówionej wcześniej analizy skorygowano zmierzone szerokości połówkowe pików w celu uzyskania szerokości indywidualnych składowych multipletu. Zaznaczona na rysunku linia przerywana reprezentuje zderzeniowe szerokości (FWHM) tych indywidualnych składowych.

Średnio rzecz biorąc znormalizowana szerokość zderzeniowa wynosi $0.56 \pm 0.05 \text{ Å}$ i jest ok. 20% większa, od wyniku obliczeń Griema [7]. Natomiast bardzo dobrze zgadza się z obliczeniami przeprowadzonymi przy uwzględnieniu zaburzenia dolnego poziomu badanych przejść elektronowych (por. rozdział 7).

Uśrednione znormalizowane przesunięcie



Rysunek 6.28: Unormowane parametry poszerzenia starkowskiego multipletu $OI\ 3p^5P-3d^5D^o$ w funkcji temperatury plazmy. Linia ciągła — prosta dopasowana metodą najmniejszych kwadratów do danych eksperymentalnych; linia kropkowana — prosta reprezentująca parametry poszerzenia indywidualnych składowych multipletu; linia przerywana — wyniki obliczeń Griema [7]; linia przerywano-kropkowana — wyniki obliczeń z uwzględnieniem zaburzeń dolnego poziomu badanych przejść. Na rysunku nie zaznaczono błędu systematycznego wynikającego ze zmiany ustawienia kąta padania wiązki światła na siatkę dyfrakcyjną (szczegóły w tekście na str. 44).

tracach elektronów, pików. W wyższych koncentracjach elektronów te piki zaczynają się wyraźnie nakładać. Z tego powodu wyznaczenie parametrów poszerzenia starkowskiego indywidualnych składowych multipletu jest trudnym zadaniem.

Spośród trzech parametrów poszerzenia starkowskiego omawianych w tym rozdziale, najbardziej wiarygodne wyniki uzyskano dla zderzeniowej szerokości elektronowej. Ten parametr zgadza się, przy uwzględnieniu niepewności eksperymentalnej (20%) i niepewności obliczeń (20%), z wynikami opublikowanymi przez Griema [7]. Natomiast uwzględ-

ni multipletu wynosi ok. $0.10\ \text{\AA}$ i jest w przybliżeniu dwa razy mniejsze od przesunięcia obliczonego przez Griema [7]. Dla przesunięcia elektronowego obliczonego z uwzględnieniem zaburzenia dolnego poziomu, uzyskano wyniki jeszcze bardziej odbiegające od wartości doświadczalnych.

Zredukowany parametr A^{unor} , pokazany w części c) rys. 6.28, nieznacznie rośnie wraz ze wzrostem temperatury plazmy.

Parametry asymetrii po wprowadzeniu poprawek, uzyskanych w analizie omówionej w poprzednim rozdziale, są nieco większe dla poszczególnych składowych multipletu, niż zmierzona wartość obserwowanego piku. Jednak, jak to widać na rys. 6.28c) (linia kropkowana), poprawka nie przekracza 10%. W tym przypadku również wystąpiła duża rozbieżność wyników eksperymentalnych i obliczeń Griema [7] (linia przerywana) — uzyskany parametr asymetrii jest ok. 2.5 razy większy. Uwzględnienie zaburzenia dolnych poziomów badanych przejść dało w tym przypadku wyniki zgodne z danymi eksperymentalnymi.

Podsumowując, można stwierdzić, że wyznaczenie parametrów poszerzenia starkowskiego dla omawianego multipletu jest znacząco utrudnione przez jego skomplikowaną strukturę: trzy zestawy indywidualnych składowych, każdy składający się z trzech linii, pochodzących z trzech, raczej dobrze izolowanych w niższych koncen-

nienie zaburzenia dolnych poziomów, prowadzi do lepszej zgodności pomiędzy wynikami obliczeń i wynikami eksperymentu.

Podobnie parametry asymetrii obliczone z uwzględnieniem udziału dolnego poziomu linii lepiej zgadzają się z wynikami eksperymentu, niż te obliczone przy zaniechaniu wpływu dolnego poziomu.

W przypadku przesunięcia d_e zgodność pomiędzy zmierzonymi i obliczonymi danymi nie jest już tak satysfakcjonująca. Niepewność pomiarów przesunięcia elektronowego w skali absolutnej nie pozwala na wyciągnięcie bezsprzecznych wniosków dotyczących zgodności eksperymentu i teorii. Niemniej jednak „względne” pomiary przesunięcia, wskazujące na ilościowy wzrost przesunięcia ze wzrostem koncentracji elektronów są godne zaufania.

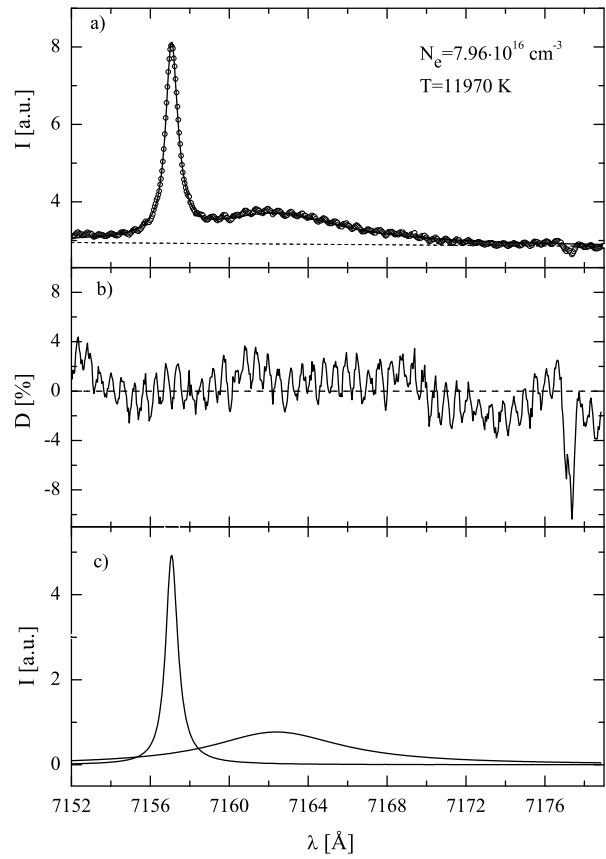
6.9 Singlet OI $3s^1D^o - 3p^1D$

Przy dopasowywaniu krzywej do linii OI $3s^1D^o - 3p^1D$ należało uwzględnić zakłócającą linię argonową znajdującą się w czerwonym skrzydle badanej linii. Z tego powodu, funkcja dopasowująca jest sumą dwóch profili typu $K(\lambda)$ o różnych szerokościach, przesunięciach i parametrach asymetrii oraz funkcji opisującej poziom kontinuum. Jest zatem 10 wolnych parametrów dopasowania:

- dwie pozycje na skali długości fali (λ_1 i λ_2) obserwowanych pików,
- dwa parametry opisujące natężenie (I_1 i I_2) tych pików,
- parametry a i b opisujące położenie tła (linia prosta),
- dwa parametry poszerzenia elektronowego obu linii,
- dwa parametry asymetrii.

Na rys. 6.29 został przedstawiony przykładowy wynik procedury dopasowania w typowych dla omawianego eksperymentu warunkach. W części a) tego rysunku znajduje się widmo eksperymentalne, oznaczone okręgami z dopasowanym do niego profilem typu $K(\lambda)$ (linia ciągła). Linia przerywana na dole rysunku oznacza poziom kontinuum.

W części b) tego rysunku została przedstawiona, w funkcji długości fali, wielkość D charakteryzująca jakość dopasowania. Jak widać, wielkość ta oscyluje z dość dobrym

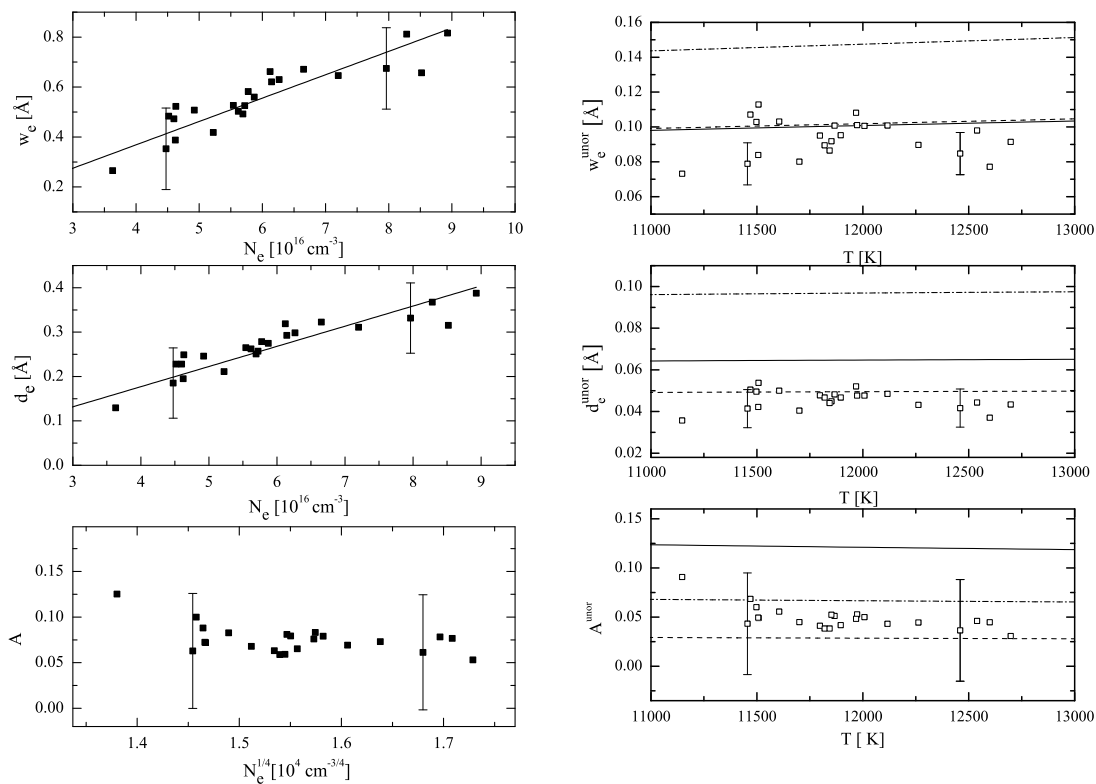


Rysunek 6.29: Analiza multipletu OI $3s^1D^o - 3p^1D$: a) porównanie zmierzonego (okręgi) i dopasowanego (linia ciągła) profilu; b) różnica pomiędzy zmierzonym i dopasowanym widmem wyrażona przez parametr D ; c) profile dopasowane do linii tlenowej i zakłócającej linii argonowej.

przybliżeniem wokół zera, co potwierdza poprawność przeprowadzonego dopasowania. Rozkład tej wielkości w funkcji długości fali może w pewnym stopniu stanowić obraz widma interferencyjnego nałożonego na widmo badane.

W części c) rysunku zostały zaprezentowane profile pojedynczych składowych, otrzymane z dopasowania omówionej funkcji do danych eksperymentalnych (linia ciągła) (oznaczone liniami przerywanymi) i po odjęciu tła.

Parametry poszerzenia starkowskiego w_e (FWHM), d_e i A uzyskane na skutek takiego dopasowania zostały przedstawione w funkcji koncentracji elektronów na rys. 6.30. Zarówno szerokość, jak i przesunięcie zderzeniowe rosną liniowo z koncentracją elektronów, co jest zgodne z teorią poszerzenia starkowskiego. Dla niższych koncentracji elektronów wyznaczona szerokość elektronowa ma wartość tylko nieco większą do poszerzenia dopplerowskiego. Czyni to te pomiary mniej wiarygodnymi niż pomiary przy wyższych koncentracjach. Jednak, również przy niższych koncentracjach elektronowych, zmierzone szerokości elektronowe dobrze spełniają przedstawioną zależność liniową.



Rysunek 6.30: Parametry poszerzenia starkowskiego singletu $\text{OI } 3s^1D^o - 3p^1D$ w funkcji koncentracji elektronów. Niepewność pomiaru N_e wynosi ok. 15%. Na rysunku nie zaznaczono błędu systematycznego wynikającego ze zmiany ustawienia kąta padania wiązki światła na siatkę dyfrakcyjną (szczegóły w tekście na str. 44).

Rysunek 6.31: Unormowane parametry poszerzenia starkowskiego singletu $\text{OI } 3s^1D^o - 3p^1D$ w funkcji temperatury plazmy zestawione z wynikami obliczeń Griema [7] (linia przerywana) i obliczeniami uwzględniającymi zaburzenie dolnego poziomu badanej linii (linia przerywano-kropkowana) oraz przy jego zaniebdaniu (linia ciągła). Niepewność pomiaru T wynosi ok. 600 K. Na rysunku nie zaznaczono błędu systematycznego wynikającego ze zmiany ustawienia kąta padania wiązki światła na siatkę dyfrakcyjną.

W przypadku jonowego parametru asymetrii przedstawionego w funkcji $N_e^{1/4}$, trudno określić zależność tego parametru od koncentracji elektronów. Do uzyskanych wartości tego parametru należy podejść w tym przypadku z dużą ostrożnością, gdyż obecność linii argonowej w czerwonym skrzydle badanej linii najprawdopodobniej wpływa na uzyskane wartości tego parametru. Niemniej jednak średnia wartość tego parametru wynosi ok. 0.08 co jest wartością dość typową dla przejść niewodoropodobnych.

Na rys. 6.31 zostały przedstawione parametry poszerzenia elektronowego unormowane do standardowej koncentracji elektronów 10^{16} cm^{-3} . Nie można na tym wykresie zaobserwować wyraźnej zależności od temperatury, z powodu ograniczonego przedziału uzyskanych temperatur. Jednak doświadczalne parametry poszerzenia elektronowego (w_e i d_e) zgadzają się w tym przypadku bardzo dobrze z przewidywaniami Griema [7] (linia przerywana) i obliczeniami wykonanymi w tej pracy, na wzór obliczeń Griema, bez uwzględnienia zaburzenia dolnego poziomu (linia ciągła). Natomiast uwzględnienie zaburzenia dolnego poziomu (linia przerywano-kropkowana) prowadzi do przeszacowania wartości szerokości i przesunięcia elektronowego.

Doświadczalny jonowy parametr asymetrii jest ok. 1.5 razy większy od wyniku Griema [7] i mniej więcej o taką samą wartość mniejszy od parametru obliczonego z uwzględnieniem zaburzenia dolnego poziomu badanej linii. W przypadku tego parametru, obliczenia z uwzględnieniem jedynie zaburzeń górnego poziomu dają wartości bardziej odbiegające od doświadczalnych.

6.10 Multiplet OI $3s^3D^o - 3p^3D$

Do punktów pomiarowych multipletu OI $3s^3D^o - 3p^3D$ dopasowano sumę odpowiednich profili $K(\lambda)$, a dokładniej dopasowano tę funkcję do fragmentu widma składającego się z pięciu linii. Dwie z tych linii znajdują się bardzo blisko na skali długości fali (odległość między ich maksimami wynosi $0.032 \text{ \AA}$) i z tego powodu, przy dostępnej zdolności rozdzielczej i warunkach plazmowych, są obserwowane jako pojedynczy pik. Poza tym, jedna z nakładających się linii jest znacznie silniejsza od drugiej. W procedurze dopasowania ustalono z tego powodu zarówno odległość jak i stosunek natężeń tych dwóch linii wynoszący 0.224, uzyskany na podstawie danych z bazy NIST [28] (por. Tabela 3.1). Wolnymi parametrami dopasowania były:

- położenia na skali długości fali 4 linii (λ_{max}),
- ich maksymalne natężenia (I_{max}),
- parametr poszerzenia elektronowego w_e (FWHM) jednakowy dla wszystkich linii,
- parametr asymetrii A , również taki sam dla każdej linii,
- parametry linii prostej opisującej poziom kontinuum a i b .

Wynik dopasowania, uzyskany za pomocą procedury z dwunastoma wymienionymi parametrami, jest przedstawiony na rys. 6.32 i odpowiada typowym warunkom plazmowym, takim samym, jak w przypadku singletu OI $3s^1D^o - 3p^1D$, omówionego we wcześniejszym rozdziale. Niewielkie wartości D oscylujące wokół zera wskazują, że uzyskano dobre dopasowanie do danych eksperymentalnych, w całym badanym przedziale spektralnym. W części c) można zobaczyć jaki wkład do całego widma wnoszą pojedyncze składowe.

Uzyskane w ten sposób parametry poszerzenia starkowskiego są przedstawione na rys. 6.33. Wartość przesunięcia elektronowego została wyznaczona przez uśrednienie różnic

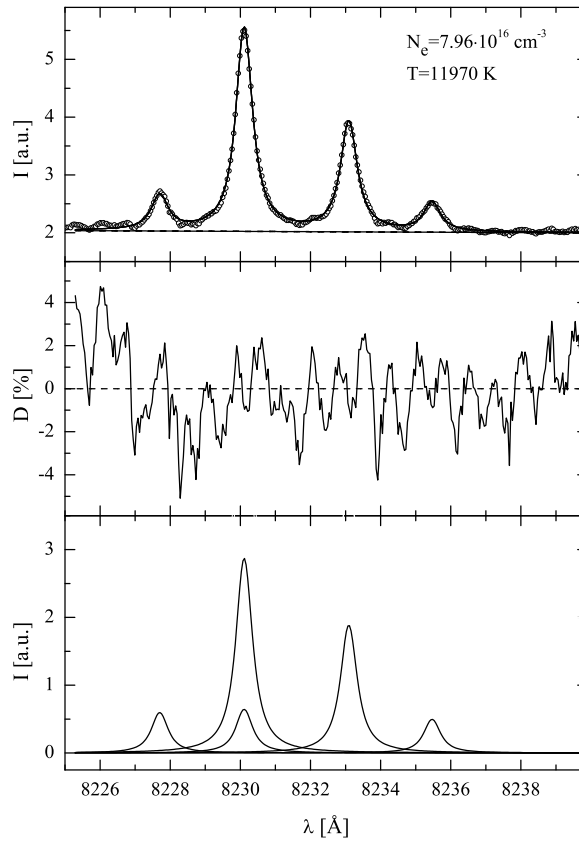
między uzyskanymi w procedurze dopasowania położeniami poszczególnych linii, a ich pozycjami niezaburzonymi zaczerpniętymi z bazy NIST [28]. Rozrzut punktów zarówno dla szerokości, jak i przesunięcia zderzeniowego jest większy niż w przypadku wcześniej omówionego singletu, co może być skutkiem bardziej złożonej struktury widma i przez to utrudnionego dopasowania. Jednak mimo to, można zaobserwować liniowy wzrost obu parametrów wraz ze wzrostem koncentracji elektronów.

Stosunek skrajnych wartości w_e wynosi ok. 2.3, co dość dobrze odpowiada stosunkowi skrajnych wartości N_e , wynoszącemu ok. 2.5 i wskazuje na proporcjonalny wzrost wartości szerokości elektronowych wraz ze wzrostem koncentracji.

Dla d_e stosunek skrajnych wartości wynosi 3.6, co może wskazywać, że wartość przesunięcia elektronowego w większym stopniu zależy od temperatury, niż ma to miejsce w przypadku szerokości. Jednak fakt, że uzyskane wartości przesunięcia elektronowego, są znacznie mniejsze od szerokości doplerowskiej omawianych linii, a nawet od szerokości aparaturowej wynoszącej ok. $0.07 \text{ \AA}$, każe podejść do wyników bardzo krytycznie i potraktować je jako wartości szacunkowe. Parametr asymetrii nie zmienia się praktycznie z koncentracją elektronów i wynosi ok. 0.02.

Na rys. 6.34 zostały przedstawione parametry poszerzenia starkowskiego unormowane do koncentracji elektronów $N_e = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Znow, nie można zaobserwować wyraźniej zależności wyznaczonych parametrów od temperatury. Jednak doświadczalna szerokość elektronowa dobrze zgadza się z obliczoną przez Griema [7] (linia przerywana). W przypadku przesunięcia zderzeniowego uzyskano wyniki różniące się od obliczonych przez Griema [7], który podaje dla tego multipletu ujemne wartości przesunięcia elektronowego, osiągające $-0.004 \text{ \AA}$ w temperaturze 12000 K. Przy tak małych wartościach można jednak jedynie stwierdzić, że eksperyment potwierdza, iż przesunięcie linii badanego multipletu na skutek efektu Starka jest znikomo małe, a omawianie konkretnych wartości liczbowych wydaje się być w tym przypadku ryzykowne.

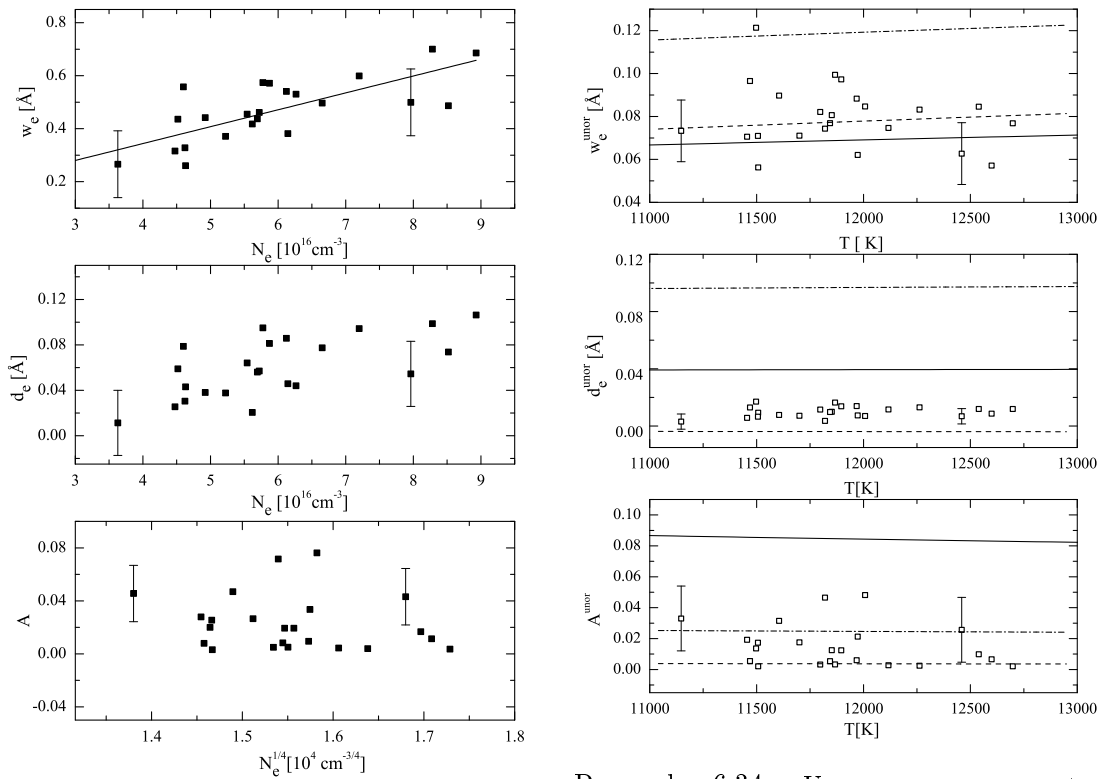
Podobnie, jak w przypadku singletu tlenowego opisanego w poprzednim rozdziale, w przypadku omawianego tu multipletu, obliczenia z uwzględnieniem zaburzenia dolnego poziomu dają wartości w_e i d_e znacznie odbiegające od doświadczalnych.



Rysunek 6.32: Analiza multipletu OI $3s \ ^3D^\circ - 3p \ ^3D$: a) porównanie zmierzonego (okręgi) i dopasowanego (linia ciągła) profilu; b) różnica pomiędzy zmierzonym i dopasowanym widmem (D); c) profil dopasowany rozłożony na 5 składowych.

Natomiast średnia wartość jonowego parametru asymetrii uzyskana z dopasowania wynosi ok. 0.015, co jest wartością ok. 3.8 razy większą od podanej przez Griema [7] (przerwana linia) i 1.6 razy mniejszą od uzyskanej w obliczeniach z uwzględnieniem zaburzenia dolnego poziomu (linia przerywano-kropkowana). Obliczone szerokości w_e i przesunięcia d_e lepiej zgadzają się z eksperymentem bez uwzględnienia zaburzeń dolnego poziomu (linia ciągła). Odbiegają one jednak znacznie od wartości doświadczalnych w przypadku jonowego współczynnika asymetrii.

W ten sposób obliczone wartości odbiegają też od danych Griema, mimo użytej takiej samej procedury obliczeniowej. Przeszacowanie zaburzenia dolnego poziomu może być spowodowane przez wykorzystanie niedokładnych danych atomowych lub niewłaściwy dobór poziomów zakłócających. Należy też się liczyć z możliwością, że dla tego poziomu, zawodzi stworzony model teoretyczny.



Rysunek 6.33: Parametry poszerzenia Starkowskiego multipletu OI $3s\ ^3D^o - 3p\ ^3D$ w funkcji koncentracji elektronów. Niepewność pomiaru N_e wynosi ok. 15%.

Rysunek 6.34: Unormowane parametry poszerzenia Starkowskiego multipletu OI $3s\ ^3D^o - 3p\ ^3D$ w funkcji temperatury plazmy porównane z wynikami obliczeń Griema [7] (linia przerywana) oraz z wynikami obliczeń uwzględniających zaburzenie dolnego poziomu badanych linii (linia przerywano-kropkowana) i nie uwzględniających tego zaburzenia (ciągła linia). Niepewność pomiaru temperatury wynosi ok. 600 K.

6.11 Singlet OI $3s\ ^1D^o - 3p\ ^1F$

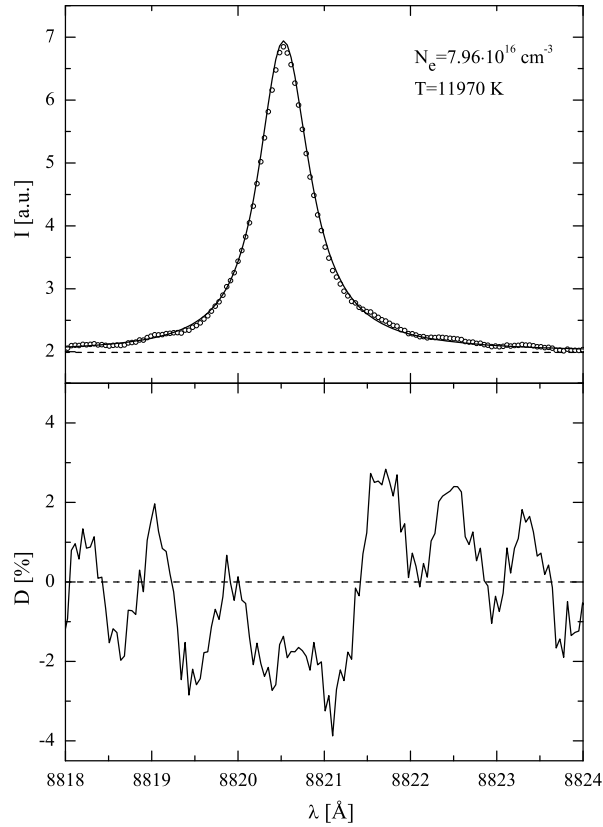
Do dopasowania profilu OI $3s\ ^1D^o - 3p\ ^1F$ wykorzystano procedurę, w której wolnymi parametrami dopasowania były:

- położenie linii na skali długości fali,
- natężenie w maksimum linii I_{max} ,
- szerokość elektronowa w_e (FWHM),
- współczynnik asymetrii A ,
- współczynniki a i b linii prostej opisującej poziom kontinuum.

Przykładowy wynik zastosowania tej procedury, w warunkach typowych dla eksperymentu i identycznych jak w przypadku dwóch omówionych w przedostatnich rozdziałach multiplektów tlenowych, jest przedstawiony na rys. 6.35. Ponieważ badana linia jest pojedyncza i dobrze izolowana, dopasowanie profilu teoretycznego typu $K(\lambda)$ jest w tym przypadku stosunkowo proste. Parametr D odzwierciedlający jakość dopasowania przedstawiony w części b) rysunku. Osiąga on wartości nieznacznie oscylujące wokół zera, co potwierdza, że dopasowanie jest dobrej jakości. Można jednak zauważyć, że czerwone skrzydło dopasowanego profilu w przedziale długości fali od 8820.7 do 8821.5 Å znajduje się nieznacznie nad punktami pomiarowymi, co może wskazywać, że w tym konkretnym przypadku wartość jonowego współczynnika asymetrii może być nieco zaniżona.

Na rys. 6.36 zostały przedstawione parametry poszerzenia starkowskiego w zależności od koncentracji elektronów. Pomimo dość znacznego rozrzutu punktów, na wykresie a) można zauważyć liniową zależność szerokości elektronowej od koncentracji elektronów, przy czym stosunek skrajnych wartości w_e wynoszący 2.5 odpowiada dokładnie stosunkowi skrajnych wartości N_e . Rozrzut punktów na każdym z wykresów jest większy dla mniejszych koncentracji elektronów (poniżej $6.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Ponadto, dla większych w stosunku do pozostałych, wartości A , uzyskuje się mniejsze wartości w_e i d_e . Takie zachowanie wyznaczonych parametrów jest zgodne z teorią poszerzenia starkowskiego.

Uzyskane wartości d_e są bardzo niewielkie i przy średniej wartości 0.05 Å znajdują się poniżej wartości szerokości aparaturowej wynoszącej 0.07 Å. Trudno zauważyć jakąkolwiek tendencję, podobnie jak w przypadku jonowego współczynnika asymetrii.



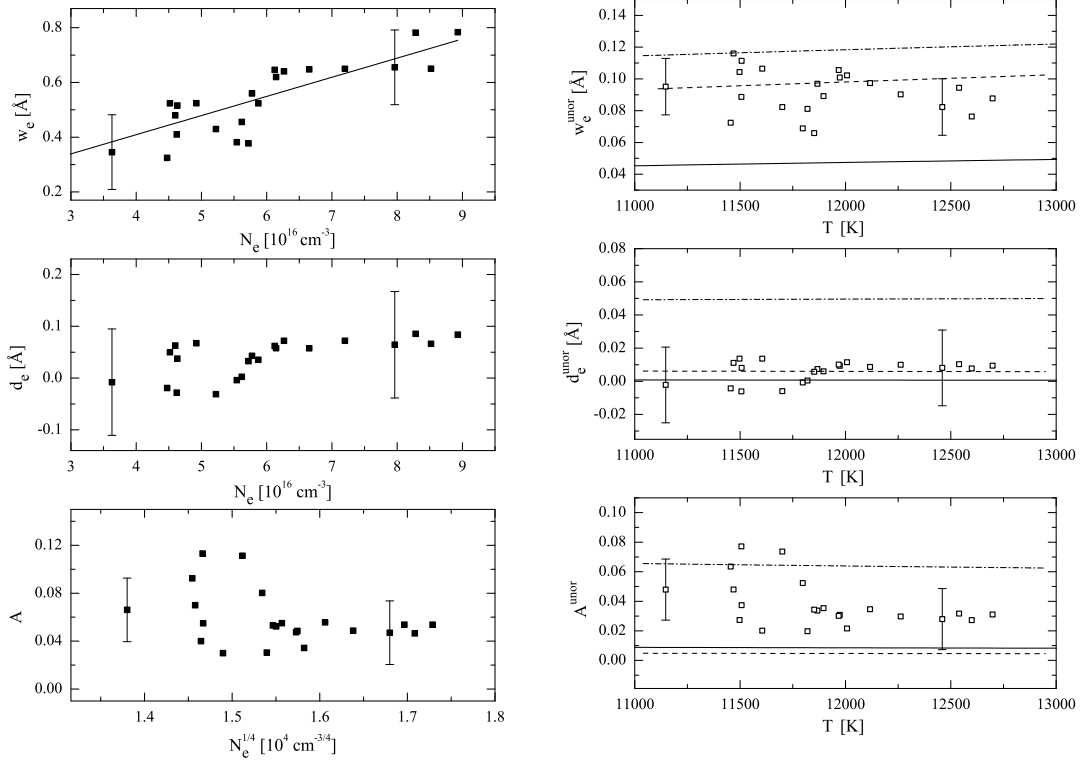
Rysunek 6.35: Analiza singletu OI $3s\ ^1D^o - 3p\ ^1F$: a) porównanie zmierzonego (okręgi) i dopasowanego profilu $K(\lambda)$ (linia ciągła); b) różnica pomiędzy zmierzonym i dopasowanym widmem wyrażona przez parametr D .

Na rys. 6.37 zostały przedstawione parametry poszerzenia starkowskiego unormowane do standardowej wartości koncentracji elektronów wynoszącej 10^{16} cm^{-3} . Nie można założyć spodziewanej zależności tych trzech parametrów od temperatury. Jednak średnia wartość szerokości zderzeniowej wynosi 0.095 Å i odpowiada niemal idealnie obliczonej przez Griema [7] wartości 0.096 Å (w temperaturze 12000 K).

Średnie przesunięcie zderzeniowe równe 0.009 Å (przy wyznaczaniu średniej zostały uwzględnione tylko punkty z wyższych koncentracji elektronowych) jest 1.5 razy większe od obliczonego przez Griema [7], który otrzymał 0.006 Å . W granicach niepewności pomiarowych oba wyniki mogą zostać uznane za zgodne. Również w tym przypadku uwzględnienie zaburzenia dolnego poziomu przejścia prowadzi do przeszacowania wyników, co jest szczególnie widoczne w przypadku w_e i d_e .

Obliczenia przesunięcia elektronowego i jonowego parametru asymetrii przy uwzględnieniu jedynie zaburzeń górnego poziomu dają wyniki bardzo zbliżone do danych Griema [7]. Sugeruje to, że wejściowe dane atomowe dotyczące dolnego poziomu linii mogą odbiegać od rzeczywistych.

Obliczone przy uwzględnieniu jedynie górnego poziomu wartości jonowego parametru asymetrii są jednak ok. 6 razy mniejsze od średniej doświadczalnej wartości tego parametru wynoszącej 0.03 .



Rysunek 6.36: Parametry poszerzenia starkowskiego singletu $OI\ 3s\ ^1D^o - 3p\ ^1F$ w funkcji koncentracji elektronów. Niepewność pomiaru N_e wynosi ok. 15%.

Rysunek 6.37: Unormowane parametry poszerzenia starkowskiego singletu $OI\ 3s\ ^1D^o - 3p\ ^1F$ w funkcji temperatury plazmy zestawione z wynikami obliczeń Griema [7] (linia przerywana) oraz z wynikami obliczeń uwzględniających zaburzenie dolnego poziomu badanej linii (linia przerywano-kropkowana) i z uwzględnieniem jedynie górnego poziomu (linia ciągła). Niepewność pomiaru T wynosi ok. 600 K.

Oczywistym jest, że wyniki poniżej zdolności rozdzielczej stosowanej aparatury nie mogą zostać uznane za wiarygodne. Jednak bardzo dobra zgodność wyników z obliczeniami Griema (zarówno w przypadku tego multipletu, jak i multipletów omówionych w dwóch poprzednich podrozdziałach), potwierdza poprawność użytej metody i pozwala uważać wyniki z granicy zdolności rozdzielczej aparatury za zaskakująco poprawne.

6.12 Singlet CI $3s\ ^1P_1^o - 3p\ ^1S_0$

Parametry poszerzenia starkowskiego charakterystyczne dla wybranych widm neutralnego węgla $3s\ ^1P_1^o - 3p\ ^1S_0$ [48], wyznaczono przy użyciu funkcji $K(\lambda)$. Wolnymi parametrami dopasowania były:

- maksymalne natężenie I_{max} ,
- szerokość elektronowa w_e ,
- pozycja na skali długości fali λ_0 ,
- parametr asymetrii A ,
- współczynniki prostej opisującej kontinuum a i b .

Na rys. 6.38 są przedstawione wyniki dopasowania dla widm pochodzących z warstwy plazmy, w której $N_e = 9.4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i $T = 12200 \text{ K}$. W dolnej części tego rysunku znajduje się, przedstawiona w funkcji długości fali, wielkość D charakteryzująca jakość dopasowania.

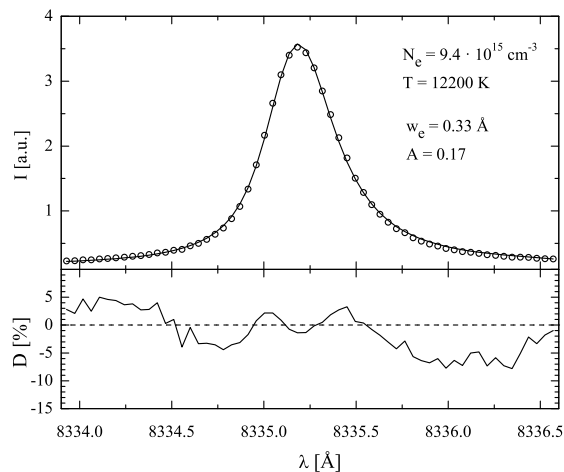
Dopasowanie w centralnej części profilu (w przedziale odpowiadającym, mniej więcej, pełnej szerokości połówkowej) jest niemal idealne. Wartość niepewności względnej D nie przekracza 3%. Niemniej jednak, czerwone skrzydło dopasowanego profilu jest nieco podniesione w stosunku do widma eksperymentalnego, co wskazuje, że współczynnik asymetrii jest w pewnym stopniu przeceniony.

Na rys. 6.39 jest pokazana zderzeniowa szerokość elektronowa i jonowy parametr asymetrii w funkcji koncentracji elektronów.

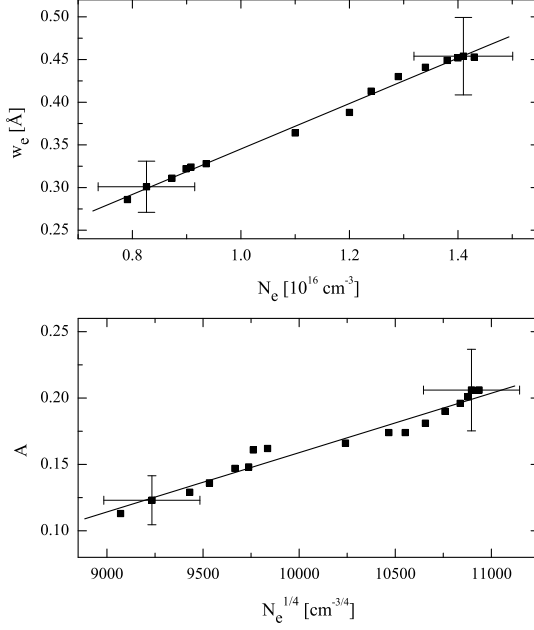
Dla omawianej linii nie zaprezentowano wyników dotyczących zderzeniowego przesunięcia, gdyż uznano, że są obarczone zbyt dużą niepewnością pomiaru.

Można zaobserwować liniowy wzrost wartości szerokości zderzeniowej i jonowego współczynnika asymetrii wraz z koncentracją elektronów (w przypadku A z wielkością $N_e^{1/4}$). Takie zachowanie jest zgodne z przewidywaniami teoretycznymi.

Na rys. 6.40 a) można zobaczyć szerokość elektronową, znormalizowaną do standardowej wartości koncentracji elektronów 10^{16} cm^{-3} , w funkcji temperatury plazmy.



Rysunek 6.38: Analiza singletu CI $3s\ ^1P_1^o - 3p\ ^1S_0$: a) porównanie zmierzonego (określi) i dopasowanego (linia ciągła) profilu; b) różnica między zmierzonym i dopasowanym widmem wyrażona przez parametr D .

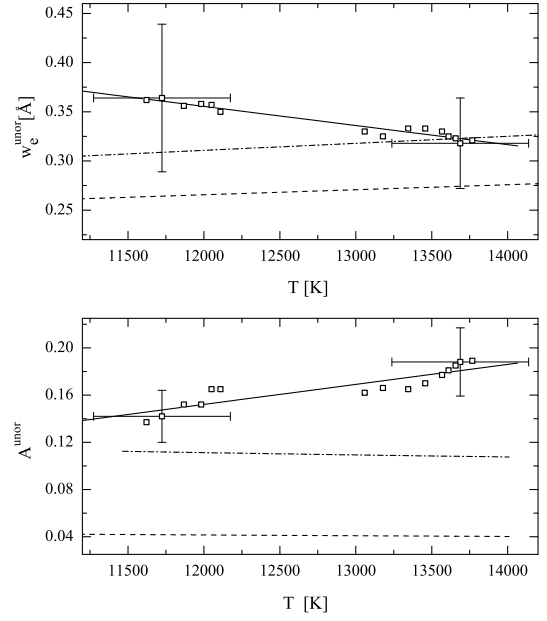


Rysunek 6.39: Szerokość zderzeniowa i jonowy parametr asymetrii singletu $CI\ 3s\ ^1P_1^o - 3p\ ^1S_0$ w funkcji koncentracji elektronów.

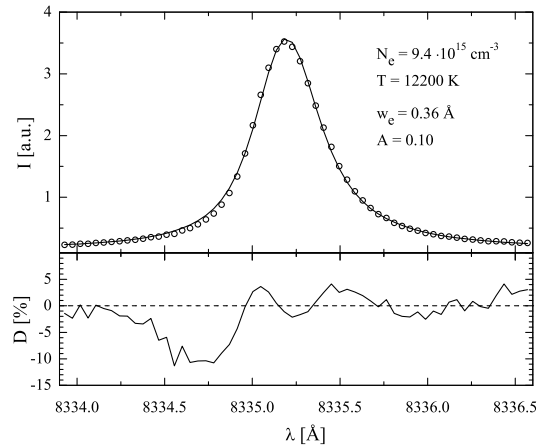
Unormowana szerokość połówkowa nieznacznie maleje wraz ze wzrostem temperatury plazmy i jest większa o czynnik ok. 1.3 od obliczonej przez Griema [7].

Uwzględnienie zaburzenia dolnego poziomu linii (linia przerywano-kropkowana na rys. 6.40) przyczyniło się do znacznego zwiększenia zgodności eksperymentu i obliczeń.

Jednak kierunek zmian uzyskany eksperymentalnie nie zgadza się zarówno z zaproponowanym przez Griema [7], jak i uzyskanym w obliczeniach przeprowadzonych w tej pracy. Zgodnie z obliczeniami, zderzeniowa szerokość elektronowa powinna rosnąć nieznacznie wraz ze wzrostem temperatury. Może to wskazywać na zawyżenie wartości szerokości elektronowej w przedziale temperatur do ok. 12500 K, wynikające z niedokładności w dopasowaniu profilu spowodowanych wzajemnym wpływem dopasowywanych parametrów: szerokości zderzeniowej i jonowego parametru asymetrii. Podobna sytuacja miała już miejsce w przy-



Rysunek 6.40: Unormowana szerokość zderzeniowa i jonowy parametr asymetrii singletu $CI\ 3s\ ^1P_1^o - 3p\ ^1S_0$ w funkcji temperatury plazmy. Linia ciągła oznaczono prostą dopasowaną do danych doświadczalnych; linia przerywana reprezentuje wyniki obliczeń Griema [7]; linia kropkowano-przerywana — wyniki obliczeń wykonanych w tej pracy z uwzględnieniem zaburzenia dolnego poziomu.



Rysunek 6.41: Zmierzony profil $CI\ 3s\ ^1P_1^o - 3p\ ^1S_0$ (okręgi) i wynik zmodyfikowanej procedury dopasowania (ustalone A) — linia ciągła; b) Parametr D odzwierciedlający jakość dopasowania.

padku omawianych wcześniej kilku multipletów azotowych. W części b) rys. 6.40 jest przedstawiony znormalizowany do standardowej wielkości $10^4 \text{ cm}^{-3/4}$ parametr asymetrii A^{unor} w funkcji temperatury plazmy.

Doświadczalny parametr asymetrii różni się zasadniczo od wartości wyliczonej przez Griema [7] (linia przerywana), przewyższa bowiem tę wielkość około czterokrotnie.

Uwzględnienie zaburzeń dolnego poziomu, również w przypadku tego parametru, pozwoliło na uzyskanie wyników bliższych do wartości eksperymentalnych (linia przerywano-kropkowana).

W celu sprawdzenia w jakim stopniu niepewność dopasowania wpływa na wyznaczenie parametru asymetrii, zmodyfikowano procedurę dopasowania ustalając stałą wartość A .

Przy założeniu, że jonowy parametr asymetrii $A = 0.10$, co stanowi wartość 2.3 razy większą od wartości obliczonej przez Griema oraz 1.7 razy mniejszą od wartości wyznaczonej eksperymentalnie, uzyskano profil, dopasowany do danych eksperymentalnych, przedstawiony na rys. 6.41. Na wykresie tym przedstawiono te same dane eksperymentalne, co na rys. 6.38. Jak widać, jakość dopasowania jest wyraźnie gorsza. Szczególnie różnice w niebieskim skrzydle są wyraźnie większe w porównaniu do wyników dopasowania zaprezentowanych na rys. 6.38.

Mimo, że wyznaczona zderzeniowa szerokość elektronowa jest tylko o 10% większa od uzyskanej w procedurze dopasowania z wolnym parametrem A , uzyskany wynik może zostać uznany za granicę możliwej niepewności systematycznej wyznaczonego parametru asymetrii.

Zaznaczone na rys. 6.39 i 6.40 słupki niepewności pomiarowych można uznać za niepewności statystyczne. Oprócz nich, należy uwzględnić dodatkową systematyczną niepewność, która wynosi jednak najwyżej 0.07 (w kierunku mniejszych wartości A).

Możliwe systematyczne niepewności wyznaczenia w_e i A (mniejsze wartości A powodują zwiększenie nieco wartości w_e , co widać na rys. 6.39 i 6.40), nie wpływają znacząco na obliczoną całkowitą szerokość linii.

Całkowita szerokość połówkowa linii (FWHM) $\Delta\lambda_{1/2}$ będąca wynikiem efektu Starka w plazmie (włączając wkład zarówno elektronowego, jak i jonowego poszerzenia) [52] jest dana wyrażeniem:

$$\Delta\lambda_{1/2}^{Stark} = w_e^{unor} \cdot 10^{-17} \cdot N_e (1 + 1.75 \cdot 10^{-4} \cdot A^{unor} \cdot e^{1/4} \cdot q), \quad (N_e \text{ w } \text{cm}^{-3}, \Delta\lambda_{1/2}^{Stark} \text{ w nm}), \quad (6.3)$$

gdzie

$$q = 1 - 0.068 \cdot n_e^{1/6} \cdot T^{-1/2} \quad (N_e \text{ w } \text{cm}^{-3}, T \text{ w K}), \quad (6.4)$$

Na podstawie parametrów poszerzenia starkowskiego w_e^{unor} i A^{unor} wyznaczonych w pracy [48] dla przejścia $\text{CI } 3s \ ^1P_1^o - 3p \ ^1S_0$, została wyprowadzona następująca prosta formuła, która może być zastosowana do wyznaczenia koncentracji elektronów w niskotemperaturowych plazmach:

$$N_e [\text{cm}^{-3}] = 24.4 \cdot 10^{16} \cdot \Delta\lambda_{1/2}^{Stark} [\text{nm}]. \quad (6.5)$$

Należy podkreślić, że szerokość linii zmierzona bezpośrednio musi być uwolniona od innych mechanizmów poszerzeniowych takich jak poszerzenie na skutek efektu Dopplera czy poszerzenie instrumentalne. Kiedy $\Delta\lambda_{1/2}^{Stark}$ jest dana w nm, koncentrację elektronów

N_e uzyskuje się w cm^{-3} . Wzór ten daje wiarygodne wyniki dla zmierzonych szerokości $\Delta\lambda_{1/2}^{Stark}$ przekraczających 0.03 nm, tzn. dla koncentracji elektronów większych niż $8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i może być stosowany w plazmach o temperaturach typowych dla występowania widma CI, tzn. w przedziale od 9000 do 15000 K.

Rozdział 7

Obliczenie parametrów poszerzenia starkowskiego

Dla czterech omawianych w tej pracy multipletów azotowych brak jest danych literaturowych, zarówno doświadczalnych, jak i obliczeniowych, napisano więc kod numeryczny, oparty na założeniach opisanych przez Griema i in. w pracach [4, 7, 27], za pomocą którego obliczono parametry poszerzenia starkowskiego tych multipletów. Obliczone wartości parametrów starkowskich zostały następnie porównane z wynikami doświadczalnymi.

Parametry poszerzenia linii widmowych pozostałych ośmiu multipletów omówionych w niniejszej pracy, zostały obliczone przez H. R. Griema [4, 7]. Obserwuje się często znaczne różnice pomiędzy zmierzonymi wartościami parametrów poszerzenia starkowskiego w_e , d_e i A oraz wartościami tych parametrów wyliczonymi przez Griema [7], szczególnie w przypadku przesunięcia elektronowego i parametru asymetrii A . Z tego powodu, parametry te zostały wyliczone ponownie zgodnie z procedurą opisaną przez Griema [4, 7].

Kolejnym powodem wykonania obliczeń było uwzględnienie udziału pochodzącego od poziomów zakłócających dolny poziom, na który następują omawiane przejścia, pominiętego w cytowanych obliczeniach.

Uzyskane wyniki zostały zebrane w tabelach umieszczonych na końcu bieżącego rozdziału, oraz przedstawione na wykresach w rozdziale 6.

7.1 Podstawy teoretyczne obliczania parametrów poszerzenia starkowskiego atomów niewodoropodobnych

7.1.1 Lokalne pola elektryczne w plazmie

Dominującym mechanizmem poszerzeniowym linii widmowych emitowanych z plazm jest poszerzenie ciśnieniowe, spowodowane przez elektrony i jony. Wielkość tego poszerzenia zależy od struktury atomowej emitera i od gęstości cząstek zaburzających w plazmie oraz od temperatury plazmy.

Zagadnienie poszerzenia linii spektralnych sprowadza się więc, do rozpatrzenia wpływu kulombowskiego pola elektrycznego na poziomy energetyczny rozważanego atomu.

Mikropola elektryczne jonów i elektronów zaburzające poziomy energetyczne emitery są zmienne w czasie, więc funkcje falowe emitery również są zależne od czasu. Zaburzone, zależne od czasu funkcje falowe emitery, można wyznaczyć rozwiązując zależne od czasu równanie Schrödingera z hamiltonianem oddziaływania emitery i perturbatorów.

Istnieje wiele możliwych konfiguracji perturbatory–emiter, należy więc przeprowadzić uśrednianie po wszystkich możliwych konfiguracjach perturbatorów względem emitery, przy czym zakłada się, że poszczególne perturbatory są statystycznie niezależne, czyli nie oddziałują ze sobą. Oznaczając zmienne pole elektryczne plazmy w miejscu emitery jako $\mathbf{F}(t)$ i wprowadzając operator momentu dipolowego $\mathbf{d} = -e\mathbf{r}$, można przedstawić hamiltonian zawierający składnik opisujący oddziaływanie emitery z zaburzaczami (np. [3]):

$$H = H_0 - \mathbf{d} \cdot \mathbf{F}(t), \quad (7.1)$$

przy czym natężenie pola elektrycznego jest opisane równaniem:

$$\mathbf{F}(t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_i e \frac{\mathbf{r}_i(t)}{r_i(t)^3} - \sum_j Z_j e \frac{\mathbf{r}_j(t)}{r_j(t)^3} \right). \quad (7.2)$$

Wektory $\mathbf{r}_j(t)$ i $\mathbf{r}_i(t)$ oznaczają odpowiednio pozycje jonów i elektronów w plazmie w danym momencie, Z_j oznacza krotność jonizacji atomów, a pozostałe oznaczenia są standardowe. Natomiast H_0 jest hamiltonianem atomu izolowanego.

W przypadku atomów niewodoropodobnych, z powodu braku degeneracji poziomów ze względu na liczbę kwantową orbitalnego momentu pędu l , liniowy efekt Starka (I-rzędu) znika i pierwszym niezerowym staje się kwadratowy efekt Starka.

Ścisłe rozwiązanie równania Schrödingera z tak zdefiniowanym hamiltonianem (7.1) nie jest możliwe. Zadanie można uprościć przyjmując właściwe skale czasowe dla oddziaływania emitery z jonami i elektronami, co pozwala na zastosowanie dwóch przybliżeń: przybliżenia uderzeniowego dla szybkich elektronów i przybliżenia quasi-statycznego dla powolnych jonów.

Zgodnie z przybliżeniem quasi-statycznym, mikropola jonowe nie zmieniają się w czasie, zatem w opisie teoretycznym udziału jonów, niezbędna jest funkcja rozkładu prawdopodobieństwa mikropól jonowych $W(F)$ w punkcie, w którym znajduje się emiter.

Funkcja $W(F)$ po raz pierwszy została wprowadzona przez Holtsmarka [31, 32], przy zaniechaniu efektu ekranowania jonów przez swobodne elektrony i przy przyjęciu, że każdy jon jest źródłem pola kulombowskiego (patrz wzór 7.2).

W celu uwzględnienia efektów ekranowania, przy ocenie wkładów indywidualnych jonów do pola wypadkowego, zamiast potencjałów kulombowskich:

$$V_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{r}, \quad (7.3)$$

powinny być użyte potencjały Debye’a [53]:

$$V_D = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{r} \exp\left(-\frac{r}{\rho_D}\right). \quad (7.4)$$

Zmienna r w powyższych wzorach oznacza odległość emitery od jonu, a ρ_D to tzw. elektronowy promień Debye’a:

$$\rho_D = \left(\frac{\epsilon_0 k_B T}{N_e e^2} \right)^{1/2}, \quad (7.5)$$

gdzie k_B oznacza stałą Boltzmanna, T — temperaturę plazmy, a N_e — koncentrację elektronów w plazmie. Promień Debye'a stanowi miarę odległości, przy której potencjał pola jonu zanurzonego w plazmie maleje e -krotnie. Innymi słowy w odległości kilku promieni Debye'a od jonu, jego pole jest zaniedbywalne.

Pierwsze ścisłe obliczenia funkcji $W_R(F)$ przy użyciu ekranowanych pól Debye'a zostały wykonane przez M. Barangera i B. Mozera [54, 55]. Policzili oni funkcje rozkładu natężenia pola w miejscu neutralnego atomu oraz w miejscu jednokrotnie zjonizowanego atomu dla różnych wartości parametru ekranowania R , zdefiniowanego jako iloraz średniej odległości pomiędzy jonami R_0 i promienia Debye'a ρ_D :

$$R \equiv \frac{R_0}{\rho_D} = 6^{1/3} \pi^{1/6} \left(\frac{e^2}{k_B T} \right)^{1/2} N_e^{1/6}. \quad (7.6)$$

W plazmie idealnej parametr R mieści się w przedziale od 0 do 0.9.

Holtmark zaniedbał nie tylko efekty ekranowania, ale również wzajemne oddziaływania między jonami, uznając położenia jonów za statystycznie niezależne (nieskorelowane). Halenka (1990) [35, 36] obliczył funkcje $W_R(F)$ z uwzględnieniem zarówno ekranowania, jak i korelacji jonowo-jonowych.

7.1.2 Profil linii widmowej

Moc wyemitowana na jednostkę częstości w przejściach między stanami a i b jest dana przez relację (np. [7]):

$$P(\omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_{a,b} \delta(\omega - \omega_{ab}) |\langle a | \mathbf{d} | b \rangle|^2 \rho_{aa}, \quad (7.7)$$

gdzie $\delta(\omega - \omega_{ab})$ to delta Diraca, a ρ_{aa} to diagonalny element macierzy gęstości, odpowiadający za obsadzenie stanu a . W obliczeniach związanych z kształtem linii widmowej zamiast wielkości $P(\omega)$ często używa się jej transformaty fourierowskiej:

$$C(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(\omega) e^{-i\omega t} d\omega = \sum_{ab} e^{i\omega_{ab} t} |\langle a | \mathbf{d} | b \rangle|^2 \rho_{aa}. \quad (7.8)$$

Funkcja $C(t)$ to autokorelacja funkcja elektrycznego momentu dipolowego. Kształt linii widmowej, powstającej w wyniku spontanicznego elektrycznego dipolowego przejścia promienistego może być przedstawiony jako transformata odwrotna funkcji $C(t)$ [56, 57]:

$$P(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \int_{-\infty}^{\infty} C(t) e^{i\omega t} dt. \quad (7.9)$$

Ponieważ funkcja $C(t)$ spełnia relację:

$$C(-t) = C^*(t), \quad (7.10)$$

wystarczy obliczać $C(t)$ tylko dla dodatnich wartości t .

Autokorelacyjną funkcję dipol-dipol $C(t)$ można przedstawić w postaci:

$$C(t) = \text{Tr}\{\rho \mathbf{d}(0) \cdot \mathbf{d}(t)\}, \quad (7.11)$$

w której symbol $\text{Tr}\{\dots\}$ oznacza ślad operatora w przestrzeni stanów układu emitery i cząstek zaburzających. Macierz gęstości całego układu ρ można, przy założeniu, że emiter jest statystycznie niezależny od środowiska (wpływ stanu emitery na środowisko jest zaniedbywalny), zapisać w postaci iloczynu [58]:

$$\rho = \rho_a \rho_p, \quad (7.12)$$

gdzie ρ_a oznacza macierz gęstości emitery, a ρ_p — macierz gęstości środowiska, czyli cząstek zaburzających. Uśrednianie można wtedy wykonać niezależnie dla emitery i środowiska (zapis równań i wyprowadzenie wzorowane na [59]):

$$\text{Tr}\{\rho \dots\} = \text{Tr}_a\{\rho_a \text{Tr}_p\{\rho_p \dots\}\}, \quad (7.13)$$

gdzie $\text{Tr}_a\{\dots\}$ oznacza ślad z operatora w przestrzeni stanów emitery, a $\text{Tr}_p\{\dots\}$ — ślad z operatora w przestrzeni stanów perturbatorów.

W przybliżeniu torów klasycznych (założenie, że ruch postępowy wszystkich cząstek układu, w tym emitery, można opisać klasycznie) można zastąpić macierze gęstości klasycznymi rozkładami Maxwella-Boltzmanna:

$$\rho_a \rightarrow \mathbb{1}W(\mathbf{P}) = \mathbb{1} \frac{1}{(\sqrt{\pi}P_0)^3} e^{-(P/P_0)^2}, \quad (7.14)$$

$$\rho_p \rightarrow \mathbb{1}W(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \mathbb{1} \frac{1}{\mathcal{Z}_p} e^{-H(\mathbf{r}, \mathbf{p})/k_B T}, \quad (7.15)$$

gdzie macierz jednostkowa $\mathbb{1}$ występuje ze względu na pominięcie oddziaływania emiter-środowisko. Funkcja $W(\mathbf{P})$ jest rozkładem Maxwella pędu środka masy emitery $\mathbf{P}$, ($P_0 = \sqrt{2Mk_B T}$, a M oznacza masę emitery). Natomiast funkcja $W(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ oznacza klasyczny rozkład Maxwella-Boltzmanna położeń $\mathbf{r} \equiv \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$ i pędów $\mathbf{p} \equiv \{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N\}$ N zaburzaczy, gdzie $\mathcal{Z}_p$ jest sumą statystyczną, a $H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ jest klasycznym hamiltonianem układu złożonego z zaburzaczy.

Po przyjęciu powyższych założeń, funkcję autokorelacyjną wyrażoną wzorem (7.11) można przepisać w postaci:

$$C(t) = A \text{Tr}'\{\mathbf{d}(0) \cdot \{\mathbf{d}(t)\}_{\text{av}}\}, \quad (7.16)$$

gdzie A jest stałą normującą, a uśrednianie $\{\dots\}_{\text{av}}$ jest zdefiniowane przez wyrażenie:

$$\{\mathbf{d}(t)\}_{\text{av}} = \int W(\mathbf{P})W(\mathbf{r}, \mathbf{p})\mathbf{d}(t)d\mathbf{P}d\mathbf{r}d\mathbf{p}, \quad (7.17)$$

natomiast $\text{Tr}'\{\dots\}$ oznacza uśrednianie po stanach emitery.

W przybliżeniu quasi-statycznym przyjmuje się, że każdy z emiteryów pozostaje pod wpływem stacjonarnego mikropola wytwarzanego przez jony $\mathbf{F}_i$, które zmienia częstotliwość emitowanej fali. Wtedy stan kwantowy frakcji emiteryów, będących w polu jonów o natężeniu F_i , $F_i + \Delta F_i$, jest opisany odpowiednim równaniem Schrödingera [27] (zapis zgodny z [59]):

$$i\hbar \frac{d}{dt}\Psi(t) = [H_0 + V_{ae}(t)]\Psi(t), \quad (7.18)$$

gdzie hamiltonian H_0 składa się z: hamiltonianu atomu izolowanego oraz energii oddziaływania atomu ze stacjonarnym mikropolem jonów, natomiast V_{ae} opisuje energię

oddziaływania atomu z mikropolem elektronowym. Rozwiązania powyższego równania ma formę:

$$\Psi(t) = \exp\left(\frac{-iH_0t}{\hbar}\right) U(t, 0)\Psi(0). \quad (7.19)$$

gdzie $U(t, 0)$ to operator ewolucji czasowej w obrazie oddziaływania. Po podstawieniu (7.19) do (7.18) otrzymuje się równanie:

$$i\hbar \frac{d}{dt} U(t, 0) = \tilde{V}_{ae}(t) U(t, 0), \quad (7.20)$$

gdzie

$$\tilde{V}_{ae}(t) = \exp\left(\frac{iH_0t}{\hbar}\right) V_{ae}(t) \exp\left(\frac{-iH_0t}{\hbar}\right). \quad (7.21)$$

Formalne rozwiązanie równania (7.20) ma kształt:

$$U(t, 0) = T \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \tilde{V}_{ae}(\tau) d\tau \right], \quad (7.22)$$

gdzie T symbolizuje operator chronologiczny.

W warunkach plazmy poziomy, pomiędzy którymi zachodzi przejście promieniste (a i b) są rozszczepione w polu jonów. Niech więc do każdego z tych poziomów przynależy grupa stanów kwantowych oznaczonych odpowiednio $\alpha, \alpha', \dots$ oraz $\beta, \beta', \dots$. Operatory ewolucji czasowej opisujące zmiany stanu kwantowego, który w chwili początkowej pokrywał się z jednym ze stanów a i b , zostały oznaczone U_a i U_b . Wtedy kształt linii widmowej zgodnie ze wzorami (7.9) i (7.16) można zapisać:

$$P(\omega, F_i) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \sum_{\alpha, \alpha', \beta, \beta'} \int_0^\infty dt e^{i(\omega - \omega_{\alpha, \beta})t} \langle \beta | \mathbf{d} | \alpha \rangle \cdot \langle \alpha' | \mathbf{d} | \beta' \rangle \times \{ \langle \alpha | U_a(t, 0) | \alpha' \rangle \langle \beta | U_b^*(t, 0) | \beta' \rangle \}_{Ave}, \quad (7.23)$$

gdzie $\{\dots\}_{Ave}$ oznacza uśrednienie po prędkościach i położeniach zakłócających elektronów.

Można przyjąć, że pole jonów pozostaje stałe w czasie, w którym zachodzi wiele binarnych zderzeń z elektronami, jeżeli spełniona jest następująca nierówność:

$$\rho/v \ll \Delta t \ll \gamma^{-1}, \quad (7.24)$$

gdzie Δt oznacza przedział czasu długi w porównaniu z czasem zderzenia z elektronem ρ/v (ρ — parametr zderzenia, v — prędkość elektronu) i krótki w stosunku do czasu między dwoma kolejnymi zderzeniami γ^{-1} ($\gamma \sim N_e v \pi \rho^2$ to zderzeniowa szerokość linii). Zmianę iloczynu operatorów $U_a U_b^*$ w przedziale czasu Δt można zapisać:

$$\begin{aligned} \Delta U_a(t, 0) U_b^*(t, 0) &= U_a(t + \Delta t, 0) U_b^*(t + \Delta t, 0) - U_a(t, 0) U_b^*(t, 0) = \\ &= [U_a(t + \Delta t, t) U_b^*(t + \Delta t, t) - 1] U_a(t, 0) U_b^*(t, 0). \end{aligned} \quad (7.25)$$

Po uśrednieniu wyrażenia (7.25) po parametrze zderzenia, średnia $\{U_a U_b^*\}_{Ave}$ wyraża się wzorem:

$$\begin{aligned} \frac{\{ \Delta U_a(t, 0) U_b^*(t, 0) \}_{Ave}}{\Delta t} &= \exp\left(\frac{i(H_{0a} - H_{0b})t}{\hbar}\right) \Phi_{ab} \exp\left(\frac{-i(H_{0a} - H_{0b})t}{\hbar}\right) \times \\ &\times \{ U_a(t, 0) U_b^*(t, 0) \}_{Ave}, \end{aligned} \quad (7.26)$$

gdzie niezależny od czasu operator Φ_{ab} to operator uderzeniowego rozszerzenia elektronowego:

$$\Phi_{ab} = \frac{1}{\Delta t} \{U_a(t + \Delta t, t)U_b^*(t + \Delta t, t) - 1\}_{Ave}. \quad (7.27)$$

Formalne rozwiązanie równania różniczkowego (7.26) można zapisać następująco:

$$\{U_a U_b^*\}_{Ave} = \exp\left(\frac{i(H_{0a} - H_{0b})t}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{-i(H_{0a} - H_{0b})t}{\hbar} + \Phi_{abt}\right). \quad (7.28)$$

Po wstawieniu tego rozwiązania do wzoru (7.23) otrzymuje się następujące wyrażenie:

$$P(\omega, F_i) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \sum_{\alpha, \alpha', \beta, \beta'} \langle \beta | \mathbf{d} | \alpha \rangle \cdot \langle \alpha' | \mathbf{d} | \beta' \rangle \times \langle \alpha | \langle \beta | \left[i\omega - \frac{i}{\hbar}(H_{0a} - H_{0b}) + \Phi_{ab} \right]^{-1} | \alpha' \rangle | \beta' \rangle. \quad (7.29)$$

Obliczenie operatora ewolucji $U(t, 0)$ i kształtu linii $P(\omega, F_i)$ sprowadza się do obliczenia operatora uderzeniowego rozszerzenia elektronowego Φ_{ab} .

W przybliżeniu uderzeniowym operator ewolucji w przedziale bardzo krótkiego założenia czasu $(t, t + \Delta t)$ można zastąpić macierzą rozpraszania S ($U(t + \Delta t, t) \rightarrow U(-\infty, \infty) = S$).

Operator Φ_{ab} można zapisać wtedy następująco [34, 57]:

$$\Phi_{ab} = N_e \int_0^\infty dv v f(v) \int_0^\infty 2\pi \rho d\rho \{S_a S_b^* - \mathbb{1}\}_{Ang.Ave}. \quad (7.30)$$

Symbol $\{\dots\}_{Ang.Ave}$ oznacza uśrednienie po kątach wektorów ρ i $\mathbf{v}$, a $f(v)$ to rozkład Maxwella prędkości elektronów.

Obliczenie operatora Φ_{ab} wiąże się ze znalezieniem macierzy rozpraszania w całym przedziale zmienności prędkości i parametru zderzenia elektronu z emiterym.

Łączny efekt działania jonów i elektronów, jak to już zostało powiedziane w rozdziale 3, opisany jest profilem, który stanowi średnią ważoną rozkładem natężeń mikropól jonowych $W_R(F)$ i w skali częstotliwości ω jest opisany przez:

$$P(\omega) = \int_0^\infty P_L(\omega, F) W_R(F) dF, \quad (7.31)$$

gdzie $P_L(\omega, F)$ to przesunięty profil lorentzowski opisujący wkład elektronów w poszerzenie linii, a $W_R(F)$ jest rozkładem prawdopodobieństwa natężenia mikropola jonowego.

7.1.3 Profil $j(x)$

Przy zaniedbaniu pozadiagonalnych elementów operatora Φ , co jest równoważne przybliżeniu adiabatycznemu, dobrze uzasadnionemu w przypadku niewodoropodobnych emiterym, profil $P_L(\lambda)$ (tj. (7.29)) opisujący wkład elektronów można zapisać w następującej postaci:

$$P_L(\lambda) = -\frac{1}{\pi} \text{Re} [i\lambda - i\lambda_0 + \langle \alpha | \Phi_a | \alpha \rangle]^{-1} = \frac{w_e}{2\pi} \left[(\lambda - \lambda_0 - d_e)^2 + \left(\frac{w_e}{2}\right)^2 \right]^{-1}, \quad (7.32)$$

z pełną szerokością połówkową w_e i przesunięciem d_e , które są równe, odpowiednio, części rzeczywistej i urojonej operatora Φ_a [27]:

$$\begin{aligned} w_e &= -2\text{Re}\langle\alpha|\Phi_a|\alpha\rangle, \\ d_e &= -\text{Im}\langle\alpha|\Phi_a|\alpha\rangle. \end{aligned} \quad (7.33)$$

Przy pominięciu dolnego poziomu można podstawić operator jednostkowy za S_b^* we wzorze (7.30), otrzymując:

$$\langle\alpha|\Phi_a|\alpha\rangle = N_e \int_0^\infty dv v f(v) \int_0^\infty 2\pi\rho d\rho \{\langle\alpha|S_a(0) - \mathbf{1}|\alpha\rangle\}. \quad (7.34)$$

Udział jonów w formowaniu linii można uwzględnić w przybliżeniu quasi-statycznym. Zatem łączny profil (wzór (7.31)) w skali długości fali) jest średnią, ważoną wagą, która jest funkcją rozkładu prawdopodobieństwa natężeń mikropól jonowych w plazmie.

Dla atomów niewodoropodobnych, po podstawieniu wzorów (7.32) i (7.34) do wzoru (7.31) i przy przyjęciu skali zredukowanej długości fali:

$$x = \frac{2(\lambda - \lambda_0 - d_e)}{w_e}, \quad (7.35)$$

otrzymuje się wzór definiujący tzw. profil $j(x)$ (inaczej profil linii izolowanej) [4, 7, 27]:

$$j(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{W_R(\beta)d\beta}{1 + (x - A^{4/3}\beta^2)^2}, \quad (7.36)$$

gdzie $W_R(\beta)$ jest funkcją rozkładu znormalizowanego natężenia pola $\beta = F/F_0$, przy czym F_0 oznacza natężenie normalne, zdefiniowane wzorem 2.7.

W warunkach eksperymentów omawianych w tej pracy, koncentracja jonów o ładunku $Q \geq +2e$ jest zanedbywalnie mała w porównaniu z koncentracją jednokrotnie zjonizowanych atomów, dlatego w obliczeniach została użyta funkcja $W_R(\beta)$ w punkcie neutralnym (w plazmie) utworzonym przez pojedynczo zjonizowane zaburzacze i dla β z przedziału $0 \leq \beta \leq 51$ [36].

Parametr A jest parametrem asymetrii profilu i wyraża się wzorem:

$$A = \left(\frac{C_4 F_0^2}{w_e} \right)^{3/4}, \quad (7.37)$$

gdzie stała C_4 określa wrażliwość linii widmowej na kwadratowy efekt Starka. W przypadku niewodoropodobnych emiterów jest ona opisana wzorem (np. [60, 61]):

$$C_4 = C_{4,\alpha} - C_{4,\alpha'}. \quad (7.38)$$

Natomiast $C_{4,\alpha}$ jest dany przez:

$$C_{4,\alpha} = \frac{e^2}{3\hbar^2 g_\alpha} \sum_{\alpha''} \frac{S_{\alpha\alpha''}}{\omega_{\alpha\alpha''}} = \frac{e^2}{3\hbar^2 g_\alpha} \sum_{\alpha''} \frac{S_{\alpha\alpha''}}{E_\alpha - E_{\alpha''}}, \quad (7.39)$$

przy czym sumowanie odbywa się po wszystkich poziomach α'' ($E_{\alpha''}$) w sąsiedztwie poziomu α (E_α), dla których występuje elektryczne dipolowe przejście. Stałą $C_{4,\alpha'}$ można obliczyć ze wzoru analogicznego do wzoru (7.39).

7.1.4 Elementy macierzowe operatora uderzeniowego

Dla przejść z granicznym parametrem zderzeń ($\rho \rightarrow 0$ i $\rho \rightarrow \infty$) operator Φ_a jest logarytmicznie rozbieżny. Zbieżność operatora Φ_a można zapewnić przez podział zderzeń na trzy klasy: zderzenia silne wewnątrz sfery o promieniu Weisskopfa ρ_W ; zderzenia słabe między ρ_W i ρ_D ; zderzenia „ekranowane” na zewnątrz sfery o promieniu Debye’a ρ_D , które można zaniedbać.

Obliczenia szczegółowo opisane w [27] prowadzą do dwóch wyrażeń opisujących odpowiednio wkład zderzeń słabych i silnych do elementu macierzowego Φ :

$$\langle \alpha | \Phi_a | \alpha \rangle_w = - \left(\frac{4\pi}{3} \right) \left(\frac{e^2}{\hbar} \right)^2 N_e \times \int \frac{dv}{v} f(v) \sum_{\sigma\alpha'} |\langle \alpha | r_\sigma | \alpha' \rangle|^2 \times [a(z_{\alpha\alpha'}^{min}) + ib(z_{\alpha\alpha'}^{min})] \quad (7.40)$$

$$\langle \alpha | \Phi_a | \alpha \rangle_s \approx -N_e \int dv f(v) v \pi \rho_{min}^2(v). \quad (7.41)$$

Jak można zauważyć, wynik silnych zderzeń jest wyznaczony w przybliżeniu zderzeniowym Lorentza, w którym zakłada się całkowite przerwanie promieniowania podczas zderzenia. Parametr $z_{\alpha\alpha'}^{min} \equiv \omega_{\alpha\alpha'} \rho_{min}/v$, odpowiada minimalnemu parametrowi zderzenia, dla którego przestaje funkcjonować teoria zderzeniowa.

Graniczny parametr zderzenia ρ_{min} , jest zdefiniowany wyrażeniem:

$$\begin{aligned} \frac{2}{3} \left(\frac{\hbar}{mv\rho_{min}} \right)^2 \left\{ [\sum_{v\alpha'} |\langle \alpha | r_v/a_0 | \alpha' \rangle|^2 A(z_{\alpha\alpha'}^{min})]^2 + [\sum_{v\alpha'} |\langle \alpha | r_v/a_0 | \alpha' \rangle|^2 B(z_{\alpha\alpha'}^{min})]^2 \right\}^{1/2} = \\ = \left[\frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) \right]^{-3/2}. \end{aligned} \quad (7.42)$$

Za N_e w powyższych równaniach przyjęto koncentrację elektronów, v oznacza prędkość zaburzacza, $f(v)$ to rozkład prędkości, $\langle \alpha | r_v/a_0 | \alpha' \rangle$ — składnik elementu macierzowego (w jednostkach atomowych) wektora opisującego położenie elektronu w atomie, w stanie górnym α i w pewnym stanie zaburzającym α' , różniących się energią o $\hbar\omega_{\alpha\alpha'}$. Symbole A , B , a i b to funkcje otrzymane podczas rozwiązywania równania Schrödingera zależnego od czasu. Funkcje te są zdefiniowane za pomocą funkcji Bessel’a (np. [4]):

$$A(z) = z^2 [K_0^2(|z|) + K_1^2(|z|)]. \quad (7.43)$$

Funkcje Bessel’a K_0 i K_1 zanikają eksponencjalnie dla dużych argumentów z . Natomiast pozostałe funkcje wyrażone są następującymi wzorami:

$$B(z) = \frac{2z}{\pi} P \int_0^\infty \frac{A(z')}{z^2 - z'^2} dz', \quad (7.44)$$

$$a(z) = \int_z^\infty \frac{A(z')}{z'} dz' \quad (7.45)$$

oraz

$$b(z) = \int_z^\infty \frac{B(z')}{z'} dz'. \quad (7.46)$$

7.1.5 Elementy macierzowe elektrycznego momentu dipolowego

We wzorach opisujących starkowskie parametry poszerzenia linii występują elementy macierzowe operatora elektrycznego momentu dipolowego (lub zamiennie operatora położenia). Oczywiście jest, że wiarygodność końcowych obliczeń zależy od stopnia dokładności wartości omawianych elementów.

W przypadku atomów wieloelektronowych uzyskanie funkcji własnych, niezbędnych w celu obliczenia elementów macierzowych, jest bardzo skomplikowane rachunkowo i wiąże się z szeregiem przybliżeń. Jest to zadanie samo w sobie.

Okazuje się, że stosunkowo proste metody pół-empiryczne często dostarczają dość dokładne wartości elementów macierzowych operatora elektrycznego momentu dipolowego [62]. Ponadto wartości potrzebnych elementów można „wyłuskać” z danych pomiarowych. Mianowicie, jeżeli zmierzono wartości siły linii, lub mocy oscylatora, za pomocą prostych związków tych wielkości z elementami macierzowymi elektrycznego momentu dipolowego można otrzymać te ostatnie.

W niniejszej pracy w celu uzyskania pożądanych elementów macierzowych wykorzystano:

- gdy było to możliwe, przybliżenie LS, oraz kulombowskie przybliżenie w wersji Batesa i Damgaard [62];
- siły linii z bazy danych spektroskopowych NIST [28], która zawiera zarówno dane eksperymentalne, jak i wyniki obliczeń otrzymane m.in. w ramach przybliżenia oddziaływań konfiguracji (kod CIV3 [51]).

Poniżej, w skróty sposób, opisano wykorzystane przybliżenia oraz wzory opisujące związki między elementami macierzowymi elektrycznego momentu dipolowego a siłą linii.

Funkcje własne atomu wieloelektronowego w prostym przybliżeniu można otrzymać zakładając, że promieniujący elektron znajduje się w efektywnym polu sił centralnych pochodzącym od jądra i pozostałych elektronów, co umożliwia przedstawienie funkcji falowej elektronu ψ w postaci iloczynu trzech funkcji:

$$\psi = \frac{1}{r} \mathcal{R}_{nl}(r) \mathcal{Y}_{lm}(\vartheta, \varphi) \chi(\sigma), \quad (7.47)$$

gdzie $\mathcal{R}_{nl}(r)$ jest funkcją radialną, $\mathcal{Y}_{lm}$ oznacza harmonikę sferyczną, a χ opisuje spin, natomiast r, ϑ, φ oznaczają współrzędne sferyczne, σ jest współrzędną spinową, n oznacza główną liczbę kwantową, natomiast l — liczbę kwantową orbitalnego momentu pędu.

W przybliżeniu centralnego pola, dla danej konfiguracji każdy elektron ma ustalone n i l . Każdej konfiguracji elektronowej $n_1 l_1, n_2 l_2, n_3 l_3, \dots$, która będzie odtąd zapisywana jako: $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ odpowiada $2(2l_1 + 1)2(2l_2 + 1)2(2l_3 + 1) \dots$ stanów, różniących się wartościami magnetycznej spinowej liczby kwantowej m_s i liczby kwantowej całkowitego momentu pędu J .

Prawdopodobieństwo na jednostkę czasu, że zajdzie spontaniczna emisja elektrycznego promieniowania dipolowego podczas przejścia pomiędzy zwyrodniałymi stanami γ i γ' , jest określone przez współczynnik Einsteina $A(\gamma J; \gamma' J')$. Jest on powiązany z szukanymi elementami macierzowymi zależnością (np. [63]):

$$A(\gamma J; \gamma' J') = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\omega^3 e^2}{3\hbar c^3} \sum_{M'} |\langle \gamma J M | \mathbf{r} | \gamma' J' M' \rangle|^2. \quad (7.48)$$

Wygodnie jest $A(\gamma J; \gamma' J')$ wyrazić przez siłę linii S , która jest wielkością symetryczną względem stanu początkowego i końcowego i nie zależy od częstości przejść:

$$A(\gamma J; \gamma' J') = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4}{3} \frac{\omega^3}{\hbar c^3} \frac{1}{2J+1} S(\gamma J; \gamma' J') \quad (7.49)$$

Prawdopodobieństwo przejścia jest różne od zera dla przejść pomiędzy poziomami spełniającymi reguły wyboru, wynikające z zasady zachowania momentu pędu. W przybliżeniu LS przejścia elektronowe pomiędzy dwoma stanami:

$$[S_p L_p] l_0 S L_0 J_0 \rightarrow [S_p L_p] l_1 S L_1 J_1, \quad (7.50)$$

gdzie indeks p pochodzi od słowa „parent”, a liczby kwantowe opisujące te stany: L_0 , J_0 , S , J_1 , L_1 są wyrażone przez czynnik Q_κ przedstawiony za pomocą symboli $6j$ (np. [63]):

$$Q_\kappa(SL_0 J_0; SL_1 J_1) = (2L_0 + 1)(2J_1 + 1) \left\{ \begin{matrix} L_0 & J_0 & S \\ J_1 & L_1 & \kappa \end{matrix} \right\}^2 Q_\kappa(SL_0; SL_1). \quad (7.51)$$

Czynnik $Q_\kappa(SL_0; SL_1)$ we wzorze (7.51) opisuje dozwolone przejścia pomiędzy termami SL_0 i SL_1 i w przypadku, gdy w przejściu nie uczestniczą elektrony równoważne, jest wyrażony następującym wzorem:

$$Q_\kappa(SL_0; SL_1) = (2l_0 + 1)(2L_1 + 1) \left\{ \begin{matrix} l_0 & L_0 & L_p \\ L_1 & l_1 & \kappa \end{matrix} \right\}^2. \quad (7.52)$$

Parametr κ (polowość promieniowania 2^κ), występujący w obu wzorach, dla elektrycznych przejść dipolowych przyjmuje wartość 1.

W celu uwzględnienia reguł wyboru, właściwych przybliżeniu sprzężenia LS, siłę linii, a co za tym idzie i prawdopodobieństwo przejścia, można przedstawić jako iloczyn kwadratu radialnego elementu macierzowego σ i czynnika Q_κ zależnego od liczb kwantowych momentu pędu dla danego przejścia [63]. Wtedy wyrażenie opisujące siłę linii ma postać:

$$\frac{S(\gamma J; \gamma' J)}{a_0^2 e^2} = (2J + 1)(2l - 1) l_{max} Q_1(\gamma; \gamma') \sigma^2, \quad (7.53)$$

gdzie $l_{max} = \max\{l_0, l_1\}$, a radialny element macierzowy σ jest zdefiniowany równaniem:

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{4l^2 - 1}} \int \mathcal{R}(n_{l-1}^*, l - 1, z) \mathcal{R}(n_l^*, l, z) r dr. \quad (7.54)$$

Szukane elementy macierzowe $\langle \alpha | e \mathbf{r} | \alpha' \rangle$ można więc wyznaczyć korzystając ze wzoru:

$$\sum_{M'} |\langle \gamma J M | \mathbf{r} | \gamma' J' M' \rangle|^2 = \frac{l_{max}}{2l + 1} Q_1(SL_0 J_0; SL_1 J_1) \int \mathcal{R}(n_{l-1}^*, l - 1, z) \mathcal{R}(n_l^*, l, z) r dr. \quad (7.55)$$

Występująca w tym wyrażeniu funkcja radialna $\mathcal{R}_{nl}$ musi spełniać równanie Schrödingera (wyrażone w jednostkach atomowych):

$$\frac{d^2 \mathcal{R}_{nl}}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + 2(\epsilon_{nl} - V_{ef}(r)) \mathcal{R}_{nl} = 0, \quad (7.56)$$

gdzie V_{ef} oznacza efektywny potencjał opisujący oddziaływanie pojedynczego elektronu z jądrem atomu i pozostałymi atomami, a ε_{nl} jest energią jonizacji atomu ze stanu w jakim się on znajduje.

Funkcję radialną $\mathcal{R}_{nl}$ można znaleźć wykorzystując pół-empiryczną metodę D. R. Batesa i A. Damgaard [62], w której do opisu centralnego pola stosuje się potencjał kulombowski $-z/r$, a $\varepsilon_{nl} = -z^2/(2n_l^{*2})$ bierze się z eksperymentu. Równanie Schrödingera przyjmuje wtedy postać:

$$\frac{d^2 \mathcal{R}_{nl}}{dr^2} + \left[\frac{2z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{z^2}{n_l^{*2}} \right] \mathcal{R}_{nl} = 0, \quad (7.57)$$

przy czym n_l^* to efektywna główna liczba kwantowa, a $z = 1$ dla atomu obojętnego. Rozwiązanie tego równania ma postać szeregu:

$$\mathcal{R}_{nl} = \exp\left(\frac{z}{n_l^*} r\right) \left(\frac{2rz}{n_l^*}\right)^{n_l^*} \left(1 + \sum_{t=1}^{\infty} \frac{a_t}{r^t}\right), \quad (7.58)$$

gdzie a_t wyraża się poprzez wzór rekurencyjny [64]:

$$a_1 = \frac{n_l^*}{2z} [l(l+1) - n_l^*(n_l^* - 1)],$$

$$a_t = a_{t-1} \left\{ \frac{n_l^*}{2tz} [l(l+1) - (n_l^* - t)(n_l^* - t - 1)] \right\}. \quad (7.59)$$

Efektywne liczby kwantowe n_l^* można wyznaczyć, znając z eksperymentu energie wzbudzenia E_{nl} , zgodnie z formułą:

$$n_l^* = \left[\frac{E_H}{(E_{\infty} - E_{nl})} \right]^{1/2}, \quad (7.60)$$

gdzie: E_H oznacza energię jonizacji wodoru, a E_{∞} — energię jonizacji odpowiadającą badanemu orbitalowi atomowemu danego pierwiastka.

Opisana metoda szukania elementów macierzowych $\langle \alpha | \mathbf{r} | \alpha' \rangle$ nie sprawdza się w przypadku badanych w tej pracy linii multipletów ze wzbudzonym rdzeniem atomowym. Dzieje się tak dlatego, że jest naruszona zasada LS i zachodzą przejścia pomiędzy poziomami badanych linii i poziomami zaburzającymi, którym odpowiadają inne termy ojcowskie. Ze względu na to, że przejścia pomiędzy takimi poziomami są zabronione w przybliżeniu LS, to stosując przybliżenie LS, nie można uwzględnić znacznej części poziomów faktycznie powodujących zaburzenie jednego z poziomów badanego przejścia. W przypadku takich multipletów wyznaczono elementy macierzowe potrzebne w rachunku zaburzeń, korzystając ze związku:

$$\sum_{M'} |\langle \gamma JM | e\mathbf{r} | \gamma' J' M' \rangle|^2 = \frac{S(\gamma J; \gamma' J')}{2J+1}. \quad (7.61)$$

Siły linii wyznaczono korzystając z mocy oscylatora wyliczonych przez Hibberta [51] w oparciu o wielokonfiguracyjny kod CIV3.

7.2 Wyniki obliczeń

W celu obliczenia elementów macierzowych $|\langle \alpha | \mathbf{r} | \alpha' \rangle|^2$, sporządzono dla każdego badanego w tej pracy multipletu listę poziomów zaburzających zarówno poziomy górny jak i dolny wszystkich linii tych multipletów.

Jako zaburzające zostały wybrane poziomy, dla których jest obserwowane elektryczne dipolowe przejście z lub na jeden z poziomów badanej linii widmowej (NIST [28]). Jeśli takie przejścia są dozwolone przez reguły wyboru dla sprzężenia LS, to można zastosować przybliżenie pola centralnego i metodę Batesa-Damgaard [62].

Tabela 7.1 zawiera parametry poszerzenia starkowskiego trzech wybranych multipletów azotowych, obliczone zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 7.1, przy zadanych czterech różnych temperaturach plazmy i koncentracji elektronów wynoszącej 10^{16} cm^{-3} . Należy podkreślić, że w obliczeniach uwzględniono również zaburzenie dolnego poziomu linii omawianych multipletów. Dane w Tabeli 7.1 zostały uśrednione po wszystkich składowych poszczególnych multipletów.

Na podstawie umieszczonych w tej tabeli danych można przeanalizować wpływ zaburzeń górnego i dolnego poziomu na parametry poszerzenia starkowskiego i jonowy parametr asymetrii. Jak widać, uwzględnienie zaburzenia dolnego poziomu powoduje zwiększenie obliczonej szerokości elektronowej o od 28 do 35 % i zmniejszenie jonowego współczynnika asymetrii o podobną wartość, w zależności od multipletu. W przypadku przesunięcia elektronowego wpływ zaburzenia dolnego poziomu jest bardziej znaczący, bo powoduje zwiększenie przesunięcia o od 43 do aż 59 % dla różnych multipletów.

Na podstawie Tabeli 7.1 można także przeanalizować wpływ zderzeń silnych i słabych na szerokość całkowitą badanych linii widmowych. Jak można zauważyć udział zderzeń słabych w całkowitym poszerzeniu linii widmowej wynosi około 50% w porównaniu do zderzeń silnych, dla trzech multipletów zaprezentowanych w Tabeli 7.1.

W celach porównawczych Tabela 7.1 zawiera również wyniki obliczeń Griema [7]. Takie zestawienie ma na celu również test kodu numerycznego.

Z informacji zaczerpniętych z prac Griema [1, 7, 27] wynika, że pominął on zaburzenie dolnego poziomu w swoich obliczeniach. Analizując dane zawarte w Tabeli 7.1, można jednak zauważyć, że obliczone szerokości elektronowe zgadzają się dość dobrze z danymi z tabel Griema dopiero po uwzględnieniu zaburzenia dolnego poziomu. Szerokości elektronowe wyliczone tylko przy uwzględnieniu zaburzenia górnego poziomu są od wyników Griema w każdym przypadku wyraźnie mniejsze.

Przesunięcie elektronowe, nawet po uwzględnieniu dolnego poziomu, jest znacząco mniejsze od podanego przez Griema, dla każdego przedstawionego w tej tabeli multipletu. Obliczone współczynniki asymetrii są od 1.7 do 2 razy większe od podanych przez Griema [7]. Należy podkreślić, że obliczone w tej pracy przesunięcia elektronowe i współczynniki asymetrii, przedstawione w Tabeli 7.1, są bliższe wynikom eksperymentalnym niż dane Griema. Różnice te mogą występować z tego względu, że Griem mógł wziąć pod uwagę inną liczbę poziomów zaburzających oraz inne wartości elementów macierzowych elektrycznego momentu dipolowego. Jest to trudne do ustalenia, ponieważ Griem, w swoich publikacjach, podaje jedynie końcowe wyniki, a pomija zestawy danych wejściowych.

Linie podwójnie wzbudzonych multipletów azotowych, charakteryzują się tym, że powiązane z nimi przejścia promieniste w szczególności dużej liczbie naruszają reguły wyboru

LS. Jednak, ponieważ w rzeczywistości przejścia takie występują, to poziomy z nimi powiązane powinny być wzięte pod uwagę w rachunku zaburzeń. W takim przypadku wykorzystano dane atomowe uzyskane przez Hibberta przy użyciu kodu CIV3, wykorzystującego tzw. metodę oddziaływania konfiguracji [51].

Dla przykładu, w Tabelach 7.2, 7.4 i 7.3 zostały przedstawione poziomy zaburzające górne poziomy wybranych linii trzech badanych w tej pracy podwójnie wzbudzonych multipletów azotowych $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2P^o$, $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2D^o$ i $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2F^o$. Multiplety te znacznie różnią się doświadczalnymi wartościami parametrów poszerzenia elektronowego (porównaj Rozdział 6).

Wszystkie trzy przedstawione w tych tabelach multiplety mają wspólny poziom dolny. Zaburzenie dolnego poziomu tych multipletów nie powoduje więc z pewnością obserwowanych dużych różnic pomiędzy parametrami poszerzenia starkowskiego dla tych multipletów. Z tego powodu w Tabelach 7.2, 7.4 i 7.3 nie przedstawiono poziomów zaburzających dolny poziom badanych linii. Niemniej jednak zaburzenie dolnego poziomu zostało uwzględnione przy obliczaniu parametrów starkowskich.

Jak już wspomniano, za zaburzające uznano poziomy, dla których jest obserwowane elektryczne dipolowe przejście pomiędzy nimi a poziomem badanej linii ([28]). Obok przejść dozwolonych przez reguły wyboru LS, w tabelach znalazły się również przejścia naruszające te reguły. Siły linii odpowiadające przejściom pomiędzy poziomem należącym do badanej linii a poziomami zaburzającymi zostały wyznaczone w oparciu o moce oscylatora podane przez Hibberta [51]. Dane te zostały uzupełnione o siły linii nie uwzględnione w pracy Hibberta, a zaczerpnięte z bazy danych NIST [28]. W tabelach znajdują się ponadto kwadraty elementów macierzowych (7.61) i różnice energii ΔE wyliczone przy wykorzystaniu długości fali linii powstających w omawianych przejściach.

Górny poziom $2s^22p^2(^1D)3p^2F_{7/2}^o$ przejścia tworzącego linię o długości fali 9045.88 Å, (Tabela 7.4) jest zaburzany przez znacznie mniej poziomów, niż górne poziomy wybranych linii pozostałych dwóch multipletów (Tabele 7.2 i 7.3), co już samo w sobie może wskazywać, że szerokość tej linii będzie znacznie mniejsza od dwóch pozostałych. Ma to odzwierciedlenie w uzyskanych wynikach doświadczalnych, ponieważ dla tego multipletu uzyskano wartości szerokości połówkowych ponad 13 razy mniejsze niż dla obu pozostałych znacznie poszerzonych multipletów (por. rozdział 6).

Sprawdzono doświadczalnie, że multiplety $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2P^o$ i $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2D^o$ obok znacznego poszerzenia wykazują przesunięcie elektronowe w przeciwnych kierunkach, pierwszy z nich w kierunku długofalowym, a drugi — krótkofalowym (Rozdział 6). Po przeanalizowaniu elementów macierzowych umieszczonych w Tabelach 7.2 i 7.3 można zauważyć, że w przypadku górnego poziomu linii (7915.42 Å) powstającej w przejściu $(^1D)3s^2D_{3/2} - (^1D)3p^2P_{1/2}^o$, uzyskuje się znacznie większą sumę elementów macierzowych dla przejść z poziomów znajdujących się „nad” górnym poziomem tej linii ($\Delta E > 0$), niż dla przejść z tego poziomu na poziomy o energiach niższych ($\Delta E < 0$). Może to sugerować, że zaburzenie górnego poziomu badanego przejścia spowoduje zwiększenie jego energii, a co za tym idzie spowoduje przesunięcie linii powstałej po przejściu z tego poziomu w kierunku długofalowym.

Tabela 7.1.: Zestawienie uśrednionych wyników obliczeń parametrów poszerzenia starkowskiego dla trzech multipletów azotowych oraz porównanie uzyskanych wyników z danymi z pracy Griema [7].

T /K		$3p^2S^o - 3d^2P$			$3p^4D^o - 3d^4D$			$3p^4P^o - 3d^4D$			Griem		
		górny	dolny	łącznie	Griem	górny	dolny	łącznie	Griem	górny	dolny	łącznie	Griem
8000	$w(\text{silne zd.}) [\text{\AA}]$	0.133	0.057	0.190		0.190	0.078	0.268		0.219	0.118	0.337	Griem
	$w(\text{stabe zd.}) [\text{\AA}]$	0.096	0.014	0.110		0.131	0.011	0.142		0.151	0.014	0.165	
	$w(\text{silne+stabe}) [\text{\AA}]$	0.229	0.071	0.300	0.365	0.321	0.089	0.410	0.424	0.370	0.131	0.502	0.491
	$d [\text{\AA}]$	0.079	0.035	0.114	0.204	0.133	0.060	0.193	0.233	0.153	0.091	0.244	0.264
	d/w	0.347	0.486	0.380		0.413	0.675	0.469		0.413	0.690	0.485	
	$C_4 [\frac{\text{cm}^{-1}}{100\text{kV/cm}}]$	-0.042	-0.007	-0.035		-0.061	-0.012	-0.049		-0.061	-0.017	-0.044	
	A	0.116	0.072	0.083	0.050	0.135	0.101	0.096	0.048	0.135	0.114	0.084	0.048
10000	$w(\text{silne zd.}) [\text{\AA}]$	0.132	0.062	0.194		0.186	0.082	0.268		0.215	0.123	0.338	
	$w(\text{stabe zd.}) [\text{\AA}]$	0.109	0.018	0.127		0.153	0.016	0.169		0.172	0.020	0.192	
	$w(\text{silne+stabe}) [\text{\AA}]$	0.241	0.080	0.322	0.386	0.339	0.098	0.437	0.450	0.388	0.142	0.530	0.520
	$d [\text{\AA}]$	0.074	0.036	0.109	0.205	0.124	0.061	0.185	0.235	0.145	0.093	0.237	0.266
	d/w	0.306	0.443	0.340		0.366	0.630	0.424		0.373	0.653	0.448	
	$C_4 [\frac{\text{cm}^{-1}}{100\text{kV/cm}}]$	-0.042	-0.007	-0.035		-0.061	-0.012	-0.049		-0.061	-0.017	-0.044	
	A	0.112	0.066	0.079	0.048	0.130	0.094	0.092	0.046	0.131	0.107	0.081	0.046
12000	$w(\text{silne zd.}) [\text{\AA}]$	0.132	0.066	0.198		0.183	0.084	0.267		0.211	0.126	0.337	
	$w(\text{stabe zd.}) [\text{\AA}]$	0.119	0.022	0.142		0.164	0.019	0.183		0.189	0.025	0.215	
	$w(\text{silne+stabe}) [\text{\AA}]$	0.251	0.088	0.339	0.405	0.348	0.102	0.450	0.473	0.400	0.152	0.552	0.546
	$d [\text{\AA}]$	0.069	0.036	0.105	0.205	0.119	0.062	0.181	0.235	0.137	0.094	0.231	0.266
	d/w	0.274	0.412	0.310		0.342	0.606	0.401		0.342	0.621	0.418	
	$C_4 [\frac{\text{cm}^{-1}}{100\text{kV/cm}}]$	-0.042	-0.007	-0.035		-0.061	-0.012	-0.049		-0.061	-0.017	-0.044	
	A	0.108	0.061	0.076	0.046	0.128	0.091	0.090	0.044	0.128	0.102	0.078	0.044
15000	$w(\text{silne zd.}) [\text{\AA}]$	0.131	0.070	0.201		0.179	0.086	0.265		0.206	0.130	0.336	
	$w(\text{stabe col.}) [\text{\AA}]$	0.131	0.028	0.159		0.181	0.025	0.206		0.209	0.034	0.243	
	$w(\text{silne+stabe}) [\text{\AA}]$	0.262	0.098	0.360	0.427	0.360	0.111	0.471	0.502	0.415	0.164	0.579	0.579
	$d [\text{\AA}]$	0.063	0.037	0.100	0.203	0.110	0.063	0.172	0.233	0.127	0.095	0.222	0.264
	d/w	0.239	0.377	0.276		0.305	0.567	0.365		0.305	0.579	0.383	
	$C_4 [\frac{\text{cm}^{-1}}{100\text{kV/cm}}]$	-0.042	-0.007	-0.035		-0.061	-0.012	-0.049		-0.061	-0.017	-0.044	
	A	0.105	0.057	0.072	0.044	0.124	0.085	0.087	0.042	0.124	0.096	0.076	0.042

Tabela 7.2: Zestawienie poziomów zaburzających poziom $2s^2 2p^2(^1D)3p^2 P_{1/2}^o$.

konfiguracja	term	λ [Å]	$S_{\alpha\alpha'}$ [j. at.]	$ r^2 $ [j. at.]	ΔE [j. at.]
$2s^2 2p^2(^1D)3p$	$^2P_{1/2}^o$				
$2s^2 2p^2(^3P)3s$	$^2P_{3/2}$	3834.224	1.05E-01	5.25E-02	-0.119
$2s^2 2p^2(^3P)3s$	$^2P_{1/2}$	3822.034	2.04E-01	1.02E-01	-0.119
$2s^2 2p^2(^1D)3s$	$^2D_{3/2}$	7915.419	1.53E+01	7.66E+00	-0.058
$2s^2 2p^2(^3P)4s$	$^2P_{3/2}$	12384.536	2.38E-01	1.19E-01	-0.037
$2s^2 2p^2(^3P)4s$	$^2P_{1/2}$	12267.806	3.99E-01	1.10E-01	-0.037
$2s^2 2p^2(^3P)3d$	$^2P_{3/2}$	13019.753	7.70E-02	3.85E-02	-0.035
$2s^2 2p^2(^3P)3d$	$^2P_{1/2}$	13085.466	1.04E-01	5.21E-02	-0.035
$2s^2 2p^2(^3P)5s$	$^2P_{1/2}$	44281.35	2.10E+01	1.05E+01	-0.010
$2s^2 2p^2(^3P)5s$	$^2P_{3/2}$	45658.49	1.05E+01	5.26E+00	-0.010
$2s^2 2p^2(^3P)4d$	$^2P_{1/2}$	48808.49	2.75E-01	1.38E-01	-0.009
$2s^2 2p^2(^3P)4d$	$^2P_{3/2}$	48218.33	1.37E-01	6.86E-02	-0.009
$2s^2 2p^2(^3P)4d$	$^2D_{3/2}$	54142.58	1.86E+01	9.30E+00	-0.008
$2s^2 2p^2(^3P)5d$	$^2P_{1/2}$	194719	6.55E+00	3.28E+00	0.002
$2s^2 2p^2(^3P)5d$	$^2P_{3/2}$	197229	3.27E+00	1.64E+00	0.002
$2s^2 2p^2(^3P)5d$	$^2D_{3/2}$	157965.9	4.71E+02	2.36E+02	0.003
$2s^2 2p^2(^1S)3s$	$^2S_{1/2}$	25096.93	4.66E-01	2.33E-01	0.018
$2s^2 2p^2(^1D)4s$	$^2D_{3/2}$	14455.3	3.12E+01	1.56E+01	0.032
$2s^2 2p^2(^1D)3d$	$^2D_{3/2}$	12716.3	5.68E-01	2.84E-01	0.036
$2s^2 2p^2(^1D)3d$	$^2P_{1/2}$	12469.8	2.05E+01	1.03E+01	0.037
$2s^2 2p^2(^1D)3d$	$^2P_{3/2}$	12472.3	1.03E+01	5.13E+00	0.037
$2s^2 2p^2(^1D)3d$	$^2S_{1/2}$	12085.7	9.07E+00	4.54E+00	0.038

Odwrotna sytuacja ma miejsce w przypadku górnego poziomu ($J = 5/2$) linii o długości fali 9187.86 Å multipletu $(^1D)3s^2 D - (^1D)3p^2 D^o$ (Tabela 7.3), dla którego można spodziewać się obniżenia energii, ponieważ suma elementów macierzowych dla przejść na poziomy leżące „poniżej” jest ponad dwukrotnie większa niż dla przejść na poziomy znajdujące się „nad” nim. Przeprowadzona analiza jest zgodna z wynikami doświadczenia zaprezentowanymi w rozdziale 6.

W Tabeli 7.5 zestawiono wyniki obliczeń parametrów poszerzenia starkowskiego podwójnie wzbudzonego multipletu azotowego $(^1D)3s^2 D - (^1D)3p^2 P^o$ z wyszczególnieniem poszczególnych jego składowych. Jak widać parametry poszerzenia każdej z linii badanego multipletu różnią się bardzo nieznacznie, co pozwala na uśrednienie wyników po wszystkich składowych tego multipletu. Dla pozostałych badanych w tej pracy multipletów również uzyskano bardzo zbliżone parametry poszerzenia dla każdej składowej danego multipletu.

Tak uśrednione wyniki obliczeń dla podwójnie wzbudzonych multipletów azotowych zostały przedstawione w Tabeli 7.6.

Poszerzenie spowodowane zaburzeniem dolnego poziomu wspólnego dla trzech multipletów $(^1D)3s^2 D - (^1D)3p^2 P^o$, $(^1D)3s^2 D - (^1D)3p^2 D^o$ i $(^1D)3s^2 D - (^1D)3p^2 F^o$ jest niewielkie i nie wpływa znacząco na parametry poszerzenia dwóch znacznie poszerzonych multipletów. Jednak w przypadku trzeciego — wąskiego multipletu w zestawieniu z niewielkim poszerzeniem spowodowanym zaburzeniem górnego poziomu odgrywa większą rolę.

Zwraca uwagę bardzo zróżnicowany udział zderzeń słabych w poszerzeniu wszystkich zestawionych w Tabeli 7.6 multipletów. W przypadku multipletu $(^1D)3s^2 D - (^1D)3p^2 D^o$

Tabela 7.3: Zestawienie poziomów zaburzających poziom $2s^22p^2(^1D)3p\ ^2D_{5/2}^o$.

konfiguracja	term	λ [Å]	$S_{\alpha\alpha'}$ [j. at.]	$ r^2 $ [j. at.]	ΔE [j. at.]
$2s^22p^2(^1D)3p$	$^2D_{5/2}^o$				
$2s^22p^2(^3P)3s$	$^2P_{3/2}$	4109.949	8.01E-01	1.33E-01	-1.11E-01
$2s^22p^2(^1D)3s$	$^2D_{3/2}$	9187.863	4.04E+00	6.73E-01	-4.96E-02
$2s^22p^2(^1D)3s$	$^2D_{5/2}$	9187.453	5.61E+01	9.35E+00	-4.96E-02
$2s^22p^2(^3P)4s$	$^2P_{3/2}$	15810.408	1.07E+00	1.79E-01	-2.88E-02
$2s^22p^2(^3P)3d$	$^2P_{3/2}$	16860.564	5.91E-01	9.84E-02	-2.70E-02
$2s^22p^2(^3P)3d$	$^2D_{5/2}$	18509.56	1.30E+00	2.17E-01	-2.46E-02
$2s^22p^2(^3P)3d$	$^2D_{3/2}$	18428.25	1.15E-01	1.92E-02	-2.47E-02
$2s^22p^2(^3P)5s$	$^2P_{3/2}$	226749	4.27E+02	7.12E+01	-2.01E-03
$2s^22p^2(^3P)4d$	$^2P_{3/2}$	307936	1.44E+02	2.39E+01	-1.48E-03
$2s^22p^2(^3P)4d$	$^2F_{7/2}$	548282	6.19E+02	1.03E+02	-8.31E-04
$2s^22p^2(^3P)4d$	$^2F_{5/2}$	386780	3.09E+01	5.14E+00	-1.18E-03
$2s^22p^2(^3P)5d$	$^2P_{3/2}$	44322.69	3.94E+01	6.57E+00	1.03E-02
$2s^22p^2(^3P)5d$	$^2F_{7/2}$	42618.7	4.01E+02	6.68E+01	1.07E-02
$2s^22p^2(^3P)5d$	$^2F_{5/2}$	44098.17	2.00E+01	3.34E+00	1.03E-02
$2s^22p^2(^3P)5d$	$^2D_{5/2}$	41650.02	5.97E+01	9.95E+00	1.09E-02
$2s^22p^2(^3P)5d$	$^2D_{3/2}$	41977.92	4.26E+00	7.10E-01	1.09E-02
$2s^22p^2(^1D)4s$	$^2D_{5/2}$	11537.3	5.29E-01	8.81E-02	3.95E-02
$2s^22p^2(^1D)4s$	$^2D_{3/2}$	11537.3	4.15E-02	6.91E-03	3.95E-02
$2s^22p^2(^1D)3d$	$^2F_{7/2}$	10786.8	1.07E+02	1.79E+01	4.22E-02
$2s^22p^2(^1D)3d$	$^2D_{5/2}$	10408.1	6.89E+01	1.15E+01	4.38E-02
$2s^22p^2(^1D)3d$	$^2D_{3/2}$	10401.9	4.93E+00	8.22E-01	4.38E-02
$2s^22p^2(^1D)3d$	$^2P_{3/2}$	10238.1	1.70E+01	2.83E+00	4.45E-02
$2s^2p^4$	$^2D_{5/2}$	9382.12	3.34E+01	5.56E+00	4.86E-02

Tabela 7.4: Zestawienie poziomów zaburzających poziom $2s^22p^2(^1D)3p\ ^2F_{7/2}^o$.

konfiguracja	term	λ [Å]	$S_{\alpha\alpha'}$ [j. at.]	$ r^2 $ [j. at.]	ΔE [j. at.]
$2s^22p^2(^1D)3p$	$^2F_{7/2}^o$				
$2s^22p^2(^1D)3s$	$^2D_{5/2}$	9045.878	8.18E+01	1.02E+01	-5.04E-02
$2s^22p^2(^1D)4s$	$^2D_{5/2}$	11768.6	5.30E+01	6.62E+00	3.87E-02
$2s^22p^2(^1D)3d$	$^2F_{7/2}$	10988.7	5.35E+01	6.69E+00	4.15E-02
$2s^22p^2(^1D)3d$	$^2D_{5/2}$	10596	6.98E+00	8.72E-01	4.30E-02
$2s^22p^4$	$^2D_{5/2}$	9534.5	7.43E-01	9.29E-02	4.78E-02
$2s^22p^2(^1D)3d$	$^2G_{9/2}$	10596.86	1.52E+02	1.90E+01	4.30E-02
$2s^22p^2(^1D)3d$	$^2G_{7/2}$	10596.96	1.52E+02	1.90E+01	4.30E-02

przewyższa on nawet udział zderzeń silnych. Należy też zwrócić uwagę, że stała kwadratowego efektu Starka C_4 ma w każdym przypadku znak przeciwny do przesunięcia elektronowego linii badanych multipletów.

Dane dotyczące multipletu $(^1D)3p\ ^2F^o - (^1D)3d\ ^2G$ są obarczone największą niepewnością, z tego powodu, że poziomy tworzące linie tego multipletu nie zostały skatalogowane w bazie danych NIST [28], używanej w tej pracy, jako podstawowe źródło danych spektroskopowych. Jest więc bardzo możliwe, że nie znaleziono wszystkich poziomów zaburzających górne i dolne poziomy tego multipletu.

Tabela 7.5: Zestawienie wyników obliczeń parametrów poszerzenia Starkowskiego dla multipletu $\text{NI } ({}^1D)3s^2D - ({}^1D)3p^2P^o$ z wyszczególnieniem poszczególnych składowych multipletu.

T /K		7898.98 Å			7915.42 Å			7899.28 Å			Średnia		
		łącznie	górny	dolny	łącznie	górny	dolny	łącznie	górny	dolny	łącznie	górny	dolny
8000	w(silne zd.) [Å]	1.158	1.101	0.057	1.157	1.100	0.057	1.158	1.101	0.057	1.158	1.101	0.057
	w(stabe zd.) [Å]	0.761	0.755	0.006	0.752	0.746	0.006	0.761	0.755	0.006	0.758	0.752	0.006
	w(silne+stabe) [Å]	1.920	1.857	0.063	1.909	1.846	0.063	1.920	1.857	0.063	1.916	1.853	0.063
	d [Å]	0.921	0.876	0.045	0.919	0.873	0.045	0.921	0.876	0.045	0.920	0.875	0.045
	d/w	0.480	0.472	0.713	0.481	0.473	0.713	0.480	0.472	0.713	0.480	0.472	0.713
	C4 [$\frac{\text{cm}^{-1}}{100\text{kV/cm}}$]	-1.787	-1.801	-0.014	-1.758	-1.772	-0.014	-1.787	-1.801	-0.014	-1.777	-1.791	-0.014
	A	0.322	0.332	0.109	0.321	0.331	0.108	0.322	0.332	0.108	0.322	0.332	0.108
10000	w(silne zd.) [Å]	1.121	1.061	0.060	1.120	1.060	0.060	1.121	1.061	0.060	1.120	1.061	0.060
	w(stabe zd.) [Å]	0.869	0.861	0.008	0.860	0.852	0.008	0.869	0.861	0.008	0.866	0.858	0.008
	w(silne+stabe) [Å]	1.990	1.922	0.067	1.980	1.912	0.068	1.990	1.923	0.067	1.987	1.919	0.068
	d [Å]	0.893	0.847	0.046	0.891	0.845	0.047	0.893	0.847	0.046	0.893	0.846	0.047
	d/w	0.449	0.440	0.689	0.450	0.442	0.688	0.449	0.440	0.688	0.449	0.441	0.689
	C4 [$\frac{\text{cm}^{-1}}{100\text{kV/cm}}$]	-1.787	-1.801	-0.014	-1.758	-1.772	-0.014	-1.787	-1.801	-0.014	-1.777	-1.791	-0.014
	A	0.314	0.324	0.103	0.312	0.322	0.103	0.314	0.324	0.103	0.313	0.323	0.103
12000	w(silne zd.) [Å]	1.084	1.023	0.061	1.085	1.023	0.061	1.084	1.023	0.061	1.084	1.023	0.061
	w(stabe zd.) [Å]	0.954	0.944	0.010	0.945	0.935	0.010	0.954	0.944	0.010	0.951	0.941	0.010
	w(silne+stabe) [Å]	2.039	1.967	0.071	2.029	1.958	0.072	2.039	1.968	0.071	2.036	1.964	0.071
	d [Å]	0.866	0.818	0.048	0.865	0.817	0.048	0.866	0.819	0.048	0.866	0.818	0.048
	d/w	0.425	0.416	0.668	0.426	0.417	0.667	0.425	0.416	0.667	0.425	0.416	0.667
	C4 [$\frac{\text{cm}^{-1}}{100\text{kV/cm}}$]	-1.787	-1.801	-0.014	-1.758	-1.772	-0.014	-1.787	-1.801	-0.014	-1.777	-1.791	-0.014
	A	0.308	0.318	0.099	0.306	0.316	0.099	0.308	0.318	0.099	0.307	0.318	0.099
15000	w(silne zd.) [Å]	1.035	0.972	0.063	1.036	0.972	0.063	1.035	0.972	0.063	1.035	0.972	0.063
	w(stabe zd.) [Å]	1.052	1.039	0.013	1.043	1.030	0.013	1.052	1.039	0.013	1.049	1.036	0.013
	w(silne+stabe) [Å]	2.087	2.011	0.076	2.079	2.002	0.076	2.087	2.011	0.076	2.084	2.008	0.076
	d [Å]	0.829	0.780	0.049	0.827	0.779	0.049	0.829	0.780	0.049	0.828	0.779	0.049
	d/w	0.397	0.388	0.640	0.398	0.389	0.640	0.397	0.388	0.640	0.397	0.388	0.640
	C4 [$\frac{\text{cm}^{-1}}{100\text{kV/cm}}$]	-1.787	-1.801	-0.014	-1.758	-1.772	-0.014	-1.787	-1.801	-0.014	-1.777	-1.791	-0.014
	A	0.303	0.313	0.094	0.301	0.311	0.094	0.303	0.313	0.094	0.302	0.312	0.094

Tabela 7.6: Zestawienie uśrednionych wyników obliczeń parametrów poszerzenia starkowskiego dla podwójnie wzbudzonych multipletów azotowych.

T/K		$(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2P^o$			$(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2D^o$			$(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2F^o$			$(^1D)3p^2F^o - (^1D)3d^2G$		
		górny	dolny	łącznie	górny	dolny	łącznie	górny	dolny	łącznie	górny	dolny	łącznie
8000	$w(\text{silne zd.}) [\text{\AA}]$	1.101	0.057	1.158	1.552	0.078	1.630	0.083	0.075	0.158	0.067	0.053	0.120
	$w(\text{słabe zd.}) [\text{\AA}]$	0.752	0.006	0.758	2.041	0.008	2.048	0.011	0.008	0.019	0.055	0.037	0.091
	$w(\text{silne+słabe}) [\text{\AA}]$	1.853	0.063	1.916	3.593	0.085	3.678	0.094	0.083	0.177	0.121	0.090	0.211
	$d [\text{\AA}]$	0.875	0.045	0.920	-1.153	0.061	-1.092	0.063	0.059	0.122	0.056	-0.041	0.014
	d/w	0.472	0.713	0.480	-0.321	0.713	-0.297	0.657	0.713	0.685	0.461	-0.460	0.068
	$C_4 [\frac{\text{cm}^{-1}}{100\text{KV/cm}}]$	-1.791	-0.014	-1.777	3.412	-0.014	3.426	-0.016	-0.014	-0.002	-0.013	0.008	-0.021
	A	0.332	0.108	0.322	0.410	0.108	0.404	0.108	0.108	0.020	0.100	0.084	0.093
10000	$w(\text{silne zd.}) [\text{\AA}]$	1.061	0.060	1.120	1.471	0.081	1.552	0.087	0.078	0.165	0.063	0.051	0.115
	$w(\text{słabe zd.}) [\text{\AA}]$	0.858	0.008	0.866	2.149	0.011	2.159	0.016	0.010	0.026	0.061	0.042	0.103
	$w(\text{silne+słabe}) [\text{\AA}]$	1.919	0.068	1.987	3.620	0.091	3.711	0.103	0.088	0.191	0.124	0.093	0.218
	$d [\text{\AA}]$	0.846	0.047	0.893	-1.060	0.063	-0.997	0.064	0.061	0.125	0.054	-0.040	0.014
	d/w	0.441	0.689	0.449	-0.293	0.689	-0.269	0.615	0.689	0.651	0.433	-0.427	0.063
	$C_4 [\frac{\text{cm}^{-1}}{100\text{KV/cm}}]$	-1.791	-0.014	-1.777	3.412	-0.014	3.426	-0.016	-0.014	-0.002	-0.013	0.008	-0.021
	A	0.323	0.103	0.313	0.408	0.103	0.402	0.101	0.103	0.019	0.098	0.082	0.091
12000	$w(\text{silne zd.}) [\text{\AA}]$	1.023	0.061	1.084	1.405	0.083	1.488	0.090	0.080	0.171	0.061	0.050	0.110
	$w(\text{słabe zd.}) [\text{\AA}]$	0.941	0.010	0.951	2.222	0.014	2.236	0.020	0.013	0.033	0.065	0.046	0.111
	$w(\text{silne+słabe}) [\text{\AA}]$	1.964	0.071	2.036	3.627	0.097	3.724	0.110	0.094	0.204	0.126	0.096	0.222
	$d [\text{\AA}]$	0.818	0.048	0.866	-0.982	0.064	-0.918	0.065	0.062	0.127	0.052	-0.039	0.013
	d/w	0.416	0.667	0.425	-0.271	0.667	-0.247	0.580	0.668	0.622	0.411	-0.402	0.060
	$C_4 [\frac{\text{cm}^{-1}}{100\text{KV/cm}}]$	-1.791	-0.014	-1.777	3.412	-0.014	3.426	-0.016	-0.014	-0.002	-0.013	0.008	-0.021
	A	0.318	0.099	0.307	0.408	0.099	0.401	0.096	0.099	0.018	0.097	0.081	0.090
15000	$w(\text{silne zd.}) [\text{\AA}]$	0.972	0.063	1.035	1.324	0.085	1.410	0.094	0.083	0.176	0.057	0.047	0.104
	$w(\text{słabe zd.}) [\text{\AA}]$	1.036	0.013	1.049	2.294	0.018	2.311	0.027	0.017	0.044	0.070	0.051	0.121
	$w(\text{silne+słabe}) [\text{\AA}]$	2.008	0.076	2.084	3.618	0.103	3.721	0.120	0.100	0.220	0.127	0.098	0.225
	$d [\text{\AA}]$	0.779	0.049	0.828	-0.889	0.066	-0.823	0.065	0.064	0.129	0.049	-0.037	0.013
	d/w	0.388	0.640	0.397	-0.246	0.640	-0.221	0.536	0.640	0.585	0.386	-0.373	0.056
	$C_4 [\frac{\text{cm}^{-1}}{100\text{KV/cm}}]$	-1.791	-0.014	-1.777	3.412	-0.014	3.426	-0.016	-0.014	-0.002	-0.013	0.008	-0.021
	A	0.312	0.094	0.302	0.408	0.094	0.401	0.090	0.094	0.017	0.096	0.079	0.089

Tabela 7.8: Zestawienie uśrednionych wyników obliczeń parametrów poszerzenia starkowskiego dla singletu węglowego oraz porównanie uzyskanych wyników z danymi z pracy Griema [7].

T / K		$(^2P^o)3p\ ^1P^o - (^2P^o)4d\ ^1S$			
		górny	dolny	łącznie	Griem
8000	$w(\text{silne zd.}) [\text{\AA}]$	0.189	0.051	0.240	
	$w(\text{słabe zd.}) [\text{\AA}]$	0.030	0.005	0.036	
	$\mathbf{w}(\text{silne+słabe}) [\text{\AA}]$	0.219	0.056	0.275	0.241
	$\mathbf{d} [\text{\AA}]$	0.148	0.041	0.189	0.139
	d/w	0.676	0.722	0.685	0.578
	$C_4 [\frac{\text{cm}^{-1}}{100\text{kV/cm}}]$	-0.073	-0.010	-0.063	
	A	0.162	0.103	0.122	0.0448
10000	$w(\text{silne zd.}) [\text{\AA}]$	0.193	0.053	0.246	
	$w(\text{słabe zd.}) [\text{\AA}]$	0.041	0.008	0.049	
	$\mathbf{w}(\text{silne+słabe}) [\text{\AA}]$	0.234	0.060	0.294	0.254
	$\mathbf{d} [\text{\AA}]$	0.151	0.042	0.192	0.144
	d/w	0.643	0.694	0.654	0.567
	$C_4 [\frac{\text{cm}^{-1}}{100\text{kV/cm}}]$	-0.073	-0.010	-0.063	
	A	0.154	0.098	0.116	0.043
12000	$w(\text{silne zd.}) [\text{\AA}]$	0.195	0.054	0.249	
	$w(\text{słabe zd.}) [\text{\AA}]$	0.052	0.010	0.062	
	$\mathbf{w}(\text{silne+słabe}) [\text{\AA}]$	0.247	0.063	0.311	0.266
	$\mathbf{d} [\text{\AA}]$	0.152	0.042	0.195	0.147
	d/w	0.615	0.671	0.626	0.555
	$C_4 [\frac{\text{cm}^{-1}}{100\text{kV/cm}}]$	-0.073	-0.010	-0.063	
	A	0.148	0.094	0.111	0.041
15000	$w(\text{silne zd.}) [\text{\AA}]$	0.197	0.054	0.251	
	$w(\text{słabe zd.}) [\text{\AA}]$	0.067	0.013	0.080	
	$\mathbf{w}(\text{silne+słabe}) [\text{\AA}]$	0.263	0.067	0.331	0.280
	$\mathbf{d} [\text{\AA}]$	0.153	0.043	0.196	0.150
	d/w	0.580	0.640	0.592	0.536
	$C_4 [\frac{\text{cm}^{-1}}{100\text{kV/cm}}]$	-0.073	-0.010	-0.063	
	A	0.141	0.090	0.106	0.040

W Tabeli 7.7 zestawiono dane uzyskane z obliczeń dla wszystkich omawianych w tej pracy multipletów tlenowych oraz porównano je z wynikami obliczeń Griema [1]. W przypadku trzech pierwszych multipletów widać dużą zgodność szerokości elektronowych obliczonych jedynie przy uwzględnieniu zaburzenia górnego poziomu z danymi Griema [1]. Przesunięcia elektronowe i jonowe współczynniki asymetrii (obliczone bez uwzględnienia zaburzenia dolnego poziomu) mają natomiast większe wartości niż w odpowiednie parametry obliczone przez Griema i lepiej zgadzają się z danymi eksperymentalnymi. Uwzględnienie udziału dolnego poziomu, prowadzi w każdym przypadku do zwiększenia szerokości i przesunięcia zderzeniowego i do zmniejszenia jonowego współczynnika asymetrii.

W przypadku multipletu OI $(^4S^o)3p\ ^5P - (^4S^o)3d\ ^5D^o$ uwzględnienie zaburzenia dolnego poziomu prowadzi, jak to zostało pokazane w rozdziale 6, do poprawienia zgodności obliczeń z eksperymentem. Jednak w przypadku pozostałych multipletów tlenowych, ten sam zabieg powoduje przeszacowanie wyników. Może to być spowodowane stosunkowo dużą wrażliwością tych poziomów na zaburzenie. Może być również spowodowane takim, a nie innym doбором poziomów zaburzających bądź nieprecyzyjnymi danymi atomowymi

dla tych poziomów.

Uśrednione dane dotyczące singletu węglowego $(^2P^o)3p\ ^1P^o - (^2P^o)4d\ ^1S$ zostały zestawione z wynikami obliczeń Griema [7] w Tabeli 7.8. Jak wynika z analizy zawartej w rozdziale 6, wyniki obliczeń przeprowadzonych dla tej linii, lepiej zgadzają się z danymi doświadczalnymi niż dane Griema. Na uwagę zasługuje szczególnie duża różnica pomiędzy obliczonym w tej pracy, a obliczonym przez Griema jonowym współczynnikiem asymetrii, dla którego, przy uwzględnieniu zaburzenia dolnego poziomu uzyskano wartość 1.2 razy większą od podanej przez Griema, a przy uwzględnieniu zaburzenia jedynie górnego poziomu — trzykrotnie większą od obliczonej przez Griema.

Na zakończenie tego rozdziału, warto jeszcze powtórzyć, że różnice między wynikami obliczeń Griema a obliczeniami wykonanymi w tej pracy są prawdopodobnie spowodowane tym, że Griem uwzględnił inną liczbę poziomów zaburzających oraz wstawił inne wartości elementów macierzowych elektrycznego momentu dipolowego. Innymi słowy jego zestawy danych wejściowych różnią się od użytych w tej pracy. Trudno jest stwierdzić to jednoznacznie, ponieważ Griem w swoich publikacjach podaje jedynie końcowe wyniki bez szczegółów dotyczących danych wejściowych.

Rozdział 8

Podsumowanie

W niniejszej pracy zmierzono przedziały spektralne odpowiadające siedmiu multipletom azotowym, czterem multipletom tlenowym i jednemu singletowi węglowemu, pochodzące z przedziału spektralnego bliskiej podczerwieni.

Jako źródło wzbudzania atomów zastosowano plazmę wytwarzaną w stabilizowanym ścianą łuku elektrycznym pod ciśnieniem atmosferycznym. Efekt Starka jest dominującym mechanizmem poszerzenia w takiego rodzaju plazmach i zdecydowanie przewyższa poszerzenie dopplerowskie i aparaturowe.

Dołożono wszelkich starań, aby w użytych palnikach plazmowych, uzyskać plazmę, którą z dobrym przybliżeniem można uznać za optycznie cienką, równowagową i jednorodną. W tym celu wprowadzano szereg modyfikacji palnika, jak np. zmieniano sposób wprowadzania i wyprowadzania gazów, czy zmieniano kształt elektrod i materiał, z którego były wykonane.

Do pomiaru i rejestracji widm zastosowano optyczny układ pomiarowy ze spektrometrem siatkowym i kamerą CCD, który umożliwił przeprowadzenie pomiarów z odpowiednio wysoką spektralną i przestrzenną zdolnością rozdzielczą. Pozwoliło to na wyodrębnienie promieniowania pochodzącego z jednorodnych warstw plazmy, co stanowi warunek przeprowadzenia precyzyjnego pomiaru kształtów linii widmowych.

Diagnostykę plazmy przeprowadzono standardowymi metodami spektroskopowymi, wyznaczając koncentracje elektronów w plazmie i temperatury plazmy z niepewnością nieprzekraczającą 20%. Promieniowanie wstęgowej wolframowej lampy wzorcowej posłużyło do przeprowadzenia kalibracji natężenia zmierzonych widm. Natomiast do kalibracji długości fali wykorzystano linie widmowe emitowane z kilku niskociśnieniowych lamp Plückera.

Zmierzono doświadczalne starkowskie parametry poszerzenia, przesunięcia i asymetrii wybranych linii widmowych za pomocą dopasowania do zmierzonych widm różnorodnych krzywych teoretycznych, pozwalających wziąć pod uwagę (łącznie, lub w dowolnej kombinacji) wiele efektów fizycznych: poszerzenie elektronowe i jonowe, przesunięcie elektronowe i jonowe, asymetrię jonową, poszerzenie dopplerowskie i aparaturowe, nachylenie kontinuum.

Doświadczalne wyznaczenie parametrów poszerzenia starkowskiego w przypadku zło-

zonych multipletów o liniach nakładających się na siebie jest sprawą dość trudną. Funkcje opisujące dopasowywane do złożonych profili doświadczalnych profile, zawierają wiele parametrów dopasowania, a im jest ich więcej, tym niepewność wyznaczenia każdego z nich jest większa.

Ze względu na jakość dopasowania, szczególną rolę pełni jonowy parametr asymetrii, który odpowiada nie tylko za asymetrię linii, ale również decyduje o udziale jonów w procesie poszerzania i przesuwania linii. I tak na przykład, zwiększenie jonowego parametru asymetrii powoduje zmniejszenie zderzeniowej szerokości oraz przesunięcia linii i odwrotnie. Używając procedury dopasowywania najtrudniej jest uzyskać wiarygodną wartość parametru asymetrii. Niepewność pomiaru tego parametru ma więc wpływ na zwiększenie niepewności pomiaru szerokości i przesunięcia elektronowego.

W przypadku kilku przebadanych w tej pracy multipletów, dopasowując wybraną funkcję do danych doświadczalnych rozłożono profil na odpowiednią liczbę składowych, ustalając stosunki natężeń pomiędzy poszczególnymi nakładającymi się liniami oraz odległości między nimi. W tym celu posłużono się dostępnymi danymi literaturowymi. Taki zabieg pozwolił na otrzymanie wiarygodnego dopasowania złożonego profilu do danych eksperymentalnych.

W przypadku szczególnie silnie poszerzonych linii pojawił się też problem dobrania prawidłowego poziomu kontinuum.

Mimo licznych trudności, w pracy tej udało się uzyskać wiarygodne doświadczalne parametry poszerzenia starkowskiego. Świadczy o tym ich powtarzalność. Na potwierdzenie tej tezy można przywołać przykład multipletu azotowego $(^1D)3s\ ^2D - (^1D)3p\ ^2F^\circ$, który zmierzono w dwóch różnych eksperymentach, przy pojedynczym oraz podwójnym przebiegu wiązki światła w spektrometrze. Wyznaczone w obu eksperymentach szerokości i przesunięcia elektronowe bardzo dobrze się ze sobą zgadzają. Oszacowano, że zmierzone w tej pracy wartości parametrów starkowskich są obarczone następującymi niepewnościami pomiarowymi: szerokość elektronowa od 5% do 15% w zależności od eksperymentu, przesunięcie elektronowe 11%-30% oraz parametr asymetrii 15%-30%.

Z kolei analiza multipletu NI $(^1D)3s\ ^2D - (^1D)3p\ ^2D^\circ$ ilustruje twierdzenie, że nawet w przypadku wyraźnie asymetrycznych linii, wiarygodną wartość poszerzenia elektronowego można uzyskać przez dopasowanie symetrycznej funkcji Voigta.

W niniejszej pracy wykonano również obliczenia starkowskich parametrów linii widmowych w ramach przybliżenia uderzeniowego dla elektronów i quasi-statycznego dla jonów, zgodnie z pracą Griema i Barangera [27]. Niezbędne w takich obliczeniach dane struktury atomowej pochodziły z trzech źródeł: obliczenia wykonane w tej pracy, korzystające z pół-empirycznego przybliżenia kulombowskiego i przybliżenia LS (jeśli kryteria stosowalności wymienionych przybliżeń były spełnione), bardziej wyrafinowane obliczenia innych autorów [51] i [43] oraz baza danych NIST [28]. Obliczenia wykonano za pomocą napisanych w ramach tej pracy dwóch programów komputerowych. Pierwszy z nich napisany w Visual Basic, dostarczał wartości elementów macierzowych elektrycznego momentu dipolowego przejścia, natomiast drugi, napisany w C++ wykonywał zasadnicze obliczenia starkowskich parametrów linii widmowych. W zasadzie, programy te mogą być wykorzystane do obliczania starkowskich parametrów dowolnych linii dowolnych pierwiastków, jeśli tylko dopuszczalne są wyżej wymienione przybliżenia.

Zmierzone i obliczone w tej pracy wyniki porównano ze sobą oraz z wynikami obliczeń

Griema, jeśli te ostatnie były dostępne w literaturze przedmiotu. Końcowe wyniki obliczeń, tj. starkowskie parametry linii, zależą od liczby poziomów zaburzających wziętych pod uwagę oraz od dokładności danych wejściowych (takich jak np. energie wzbudzenia tych poziomów czy siły linii powstających w przejściach między tymi poziomami).

Należy podkreślić, że w odróżnieniu od większości opublikowanych danych dotyczących parametrów poszerzenia starkowskiego, w których uwzględnia się jedynie zaburzenie górnego poziomu badanych linii, w obliczeniach przeprowadzonych w tej pracy uwzględniono również wpływ dolnego poziomu. Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdzono, że uwzględnienie dolnego poziomu prowadzi do zwiększenia obliczonej szerokości elektronowej o od 28 do 35 % i zmniejszenie jonowego współczynnika asymetrii o podobną wartość, w zależności od multipletu. W przypadku przesunięcia elektronowego wpływ zaburzenia dolnego poziomu jest bardziej znaczący, bo powoduje zwiększenie przesunięcia o od 43 do aż 59 % dla różnych multipletów.

H. R. Griem [4, 7] obliczył parametry poszerzenia linii widmowych dla wielu przejść radiacyjnych w atomach węgla, azotu i tlenu, w tym dla trzech spośród siedmiu omawianych w tej pracy multipletów azotowych, oraz wszystkich omawianych linii tlenu i węgla. Różnice występujące między wynikami obliczeń Griema, a tymi wykonanymi w tej pracy, są prawdopodobnie spowodowane nie tylko tym, że Griem zaniedbał udział dolnego poziomu, ale również tym, że uwzględnił on inną liczbę poziomów zaburzających oraz wykorzystał inne wartości elementów macierzowych elektrycznego momentu dipolowego. Krótko mówiąc, jego zestawy danych wejściowych różnią się od użytych w tej pracy. Nie jest możliwe stwierdzenie tego jednoznacznie, ponieważ Griem podaje jedynie końcowe wyniki swoich obliczeń.

Obliczone przez Griema szerokości elektronowe dobrze zgadzają się z danymi eksperymentalnymi. Natomiast obserwuje się dość duże różnice pomiędzy wynikami Griema i doświadczalnymi wartościami przesunięcia elektronowego i jonowego parametru asymetrii.

Na podstawie porównania wyników zmierzonych i obliczonych w tej pracy, można stwierdzić, że uwzględnienie w obliczeniach zaburzenia dolnego poziomu prowadzi do uzyskania lepszej zgodności z eksperymentem parametrów poszerzenia starkowskiego dla większości zbadanych multipletów azotowych, złożonego multipletu tlenowego i singletu węglowego. Jednak, w przypadku trzech zbadanych multipletów tlenowych, przy uwzględnieniu wpływu dolnego poziomu, uzyskano przeszacowane wartości parametrów starkowskich. Uznano, że przyczyną takiego stanu rzeczy, może być niedokładność wykorzystanych stałych atomowych, zaczerpniętych z bazy NIST [28], jak również szczególna wrażliwość dolnych poziomów tych linii na zaburzenie ze strony niektórych poziomów zaburzających. Wynik ten może wskazywać na konieczność poprawienia modelu teoretycznego, np. przez włączenie oddziaływań kwadrupolowych plazma–emiter.

Dla czterech przebadanych w tej pracy multipletów azotowych ze wzbudzonym rdzeniem atomowym, brak było dotychczas jakichkolwiek danych literaturowych, zarówno doświadczalnych, jak i obliczeniowych. Zmierzone i obliczone w tej pracy wartości parametrów poszerzenia starkowskiego tych multipletów są zgodne ze sobą w granicach niepewności pomiarowych. Tak więc, można uznać je za wiarygodne. Jedynie w przypadku multipletu azotowego $(^1D)3p^2F^\circ - (^1D)3d^2G$, dla którego różnica wyników doświadczalnych i obliczonych była szczególnie widoczna, w porównaniu z pozostałymi multipletami,

można mieć wątpliwości, co do obliczonych parametrów poszerzenia starkowskiego. Wiąże się to z tym, że linie tego multipletu i odpowiadające im poziomy energetyczne nie zostały skatalogowane w bazie danych NIST [28] i z konieczności wykorzystano dane atomowe zaczerpnięte z tabel Kurucza i Bella [43], które muszą być uznane za znacznie mniej wiarygodne. Przykład ten pokazuje, jak ważne przy obliczaniu parametrów starkowskich, obok prawidłowego doboru poziomów zaburzających, jest wykorzystanie możliwie dokładnych danych struktury atomowej.

Zbiór starkowskich parametrów poszerzenia linii widmowych, otrzymany w tej pracy, ma spore znaczenie poznawcze, ponieważ dotychczas brak było w literaturze danych eksperymentalnych dotyczących linii widmowych neutralnego azotu, tlenu i węgla z przedziału bliskiej podczerwieni. Ogólnie rzecz biorąc, dane dotyczące parametrów starkowskich tych pierwiastków są bardzo skąpe i dotyczą głównie przejść z zakresu ultrafioletu (w tym próżniowego) i widzialnego.

Oprócz znaczenia czysto poznawczego, wyniki uzyskane w tej pracy mogą znaleźć również zastosowanie w badaniu plazm laboratoryjnych. Zmierzone w niniejszej pracy linie widmowe są usytuowane w wygodnym do rejestracji przedziale widmowym bliskiej podczerwieni. Ponadto poszerzenie znacznej części tych linii, będące wynikiem efektu Starka, przewyższa znacząco poszerzenie spowodowane przez efekt Dopplera i efekt aparaturowy. Z tych względów linie takie mogą być wykorzystane w diagnostyce plazmy laboratoryjnej.

W niniejszej pracy wprowadzono empiryczne formuły, które można wykorzystać do wyznaczenia koncentracji elektronów w plazmie, na podstawie zmierzonych szerokości połówkowych linii azotowej i węglowej.

Uzyskane wyniki mogą być również wykorzystane do badań plazm astrofizycznych, w których często potrzebne są dane dotyczące linii pochodzących z przedziału bliskiej podczerwieni. Na przykład w badaniach obfitości pierwiastków lekkich w obiektach astrofizycznych, czy w modelowaniu nieprzezroczystości atmosfer gwiazdowych.

Dodatek A

Kod numeryczny

W tym dodatku zostało skrótowo opisane działanie programu napisanego w celu obliczenia starkowskich parametrów niewodorowych linii widmowych formowanych w plazmie.

Obliczenia są zorganizowane w dwóch fazach. Pierwsza z nich polega na obliczaniu elementów macierzowych elektrycznego momentu dipolowego. W przybliżeniu pola centralnego taki element jest równy iloczynowi czynnika radialnego i kąтового. Czynniki radialny został obliczony w przybliżeniu kulombowskim [62]. Natomiast czynnik kątowy został uwzględniony przy założeniu sprzężenia LS (np. [63]). Odpowiednie wzory można znaleźć w rozdziale 7 niniejszej pracy.

Część kodu realizująca te obliczenia została napisana w Visual Basic, aby można używać tych formuł w arkuszu kalkulacyjnym. Dzięki temu, można wykorzystać elastyczność arkusza kalkulacyjnego do organizowania danych. Poniżej zamieszczono sygnatury najważniejszych procedur obliczeniowych, opatrzone krótkim opisem.

Public Function S6j(a As Double, b As Double, c As Double, d As Double, e As Double, f As Double) As Double

Procedura ta oblicza symbol 6j zgodnie z algorytmem opublikowanym w pracy [65].

Public Function SigmaBD(n0 As Double, L0 As Double, n1 As Double, L1 As Double, c As Double) As Double

Funkcja zwraca wartość całki radialnej w przybliżeniu Batesa i Damgaarda.

Public Function S_LinSth (Lparent As Double, Spin As Double, n0 As Double, l0config As Double, L0Term As Double, J0Level As Double, n1 As Double, l1config As Double, L1Term As Double, J1Level As Double) As Double

Funkcja oblicza siłę linii.

Druga faza obliczeń miała na celu otrzymywanie starkowskich parametrów profili niewodoropodobnych linii widmowych w przybliżeniu quasi-statycznym dla jonów oraz przybliżeniu uderzeniowym dla elektronów w wersji zgodnej z pracą Griema i Barangera [27]. Ich teoria została również opisana w rozdziale 7 niniejszej pracy. Danymi wejściowymi w

tej drugiej fazie były wyniki pierwszej fazy obliczeń, lub dane z bazy NIST [28].

Kod związany z drugą fazą obliczeń został napisany w języku C++. Przy pisaniu programu wykorzystano bibliotekę numeryczną Numerical Recipes [66]. Poniżej zamieszczono sygnatury najważniejszych procedur obliczeniowych, opatrzone krótkim opisem.

void funAB(double z, double& A, double& B)

Procedura oblicza wartości funkcji A i B zgodnie z wzorami (7.43) i (7.44).

double fun_apv_i(double v)

Funkcja zwraca wartość a zgodnie z formułą (7.45)

double fun_bpv_i(double v)

Funkcja zwraca wartość b zgodnie z formułą (7.46)

double CompuFWHM_weak()

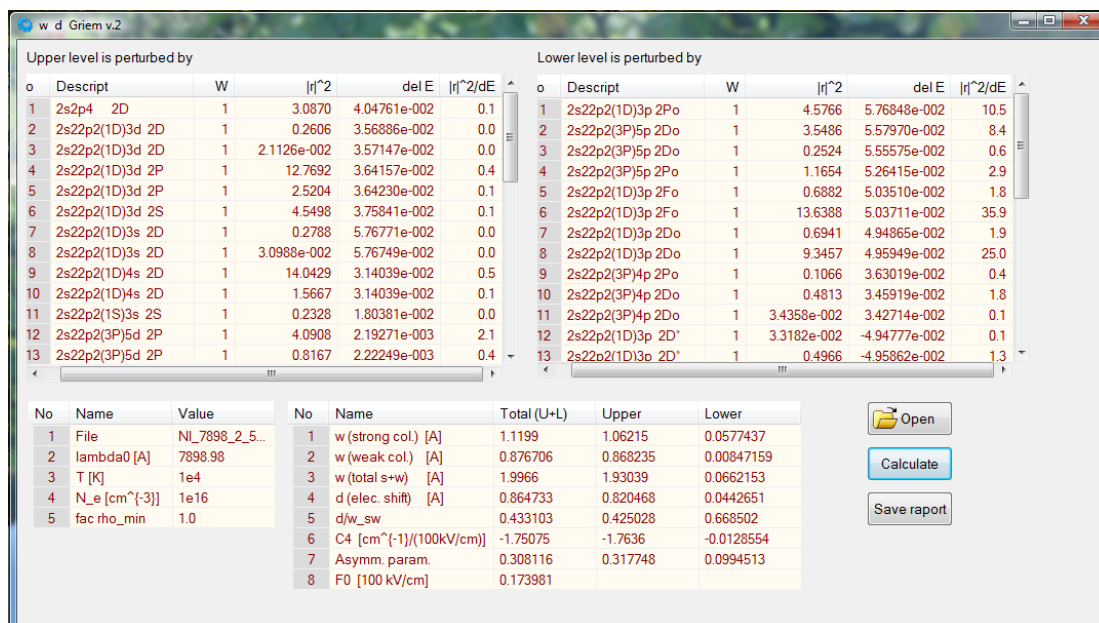
Funkcja oblicza elektronową szerokość połówkową pochodzącą od zderzeń słabych.

double fun_strong(double v) Funkcja oblicza elektronową szerokość połówkową pochodzącą od zderzeń silnych w zależności od prędkości elektronu.

double CompuShift()

Funkcja zwraca wartość przesunięcia elektronowego.

Druga część kodu, oprócz procedur merytorycznych, została opatrzona w wygodny, okienkowy interfejs użytkownika, przedstawiony na rys. A.1.



Rysunek A.1: Interfejs użytkownika programu obliczającego parametry starkowskiego poszerzenia linii niewodoropodobnych z przykładowymi danymi wejściowymi i wynikami obliczeń.

Bibliografia

- [1] H. R. Griem. *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [2] U. Fantz. *Plasma Sources Sci. T.*, **15**:137, 2006.
- [3] H. J. Kunze. *Introduction to Plasma Spectroscopy*. Springer-Verlag, Heidelberg Berlin, 2009.
- [4] H. R. Griem. *Plasma Spectroscopy*. McGraw-Hill, New York, 1964.
- [5] W. Lochte-Holtgreven w: W. Lochte-Holtgreven (Ed.). *Plasma Diagnostics*. North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1968.
- [6] C. R. Vidal, J. Cooper, and E. W. Smith. *Astrphys. J. Supp. S.*, **25**:37, 1973.
- [7] H. R. Griem. *Spectral Line Broadening by Plasmas*. Academic Press, New York, 1974.
- [8] M. A. Gigosos and V. Cardeñoso. *J. Phys. B At. Mol. Opt.*, **29**:4795, 1996.
- [9] T. Oda and S. Kirijama. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **42**:139, 1980.
- [10] A. Czernichowski and J. Chapelle. *Acta Phys. Pol. A*, **63**:67, 1983.
- [11] S. Pérez, J. A. Aparicio, I. de la Rosa, S. Mar, and A. Gigosos. *Phys. Rev. E*, **51**:3764, 1995.
- [12] S. Pellerin, K. Musioł, B. Pokrzywka, and J. Chapelle. *J. Phys. B-At. Mol. Opt.*, **29**:3911, 1996.
- [13] T. Wujec, J. Halenka, A. Jazgara, and J. Musielok. *J. Quant. Spectrosc. Ra.*, **74**:663, 2002.
- [14] W. L. Wiese and P. W. Murphy. *Phys. Rev.*, **131**:2108, 1963.
- [15] J. C. Morris and R. L. Garrison. *Phys. Rev.*, **188**:112, 1969.
- [16] M. H. Miller and R. D. Bengtson. *Phys. Rev. A*, **1**:983, 1970.
- [17] V. Helbig, D. Kelleher, and W. L. Wiese. *Phys. Rev. A*, **14**:1082, 1976.
- [18] E. Cullmann and F. Labuhn. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **20**:205, 1978.
- [19] H. Nubbemeyer. *Phys. Rev. A*, **22**:1034, 1980.
- [20] A. Goly, D. Rakotarijimy, and S. Weniger. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **30**:417, 1983.
- [21] A. Goly and S. Weniger. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **36**:417, 1986.
- [22] A. Goly and S. Weniger. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **38**:225, 1987.

- [23] Z. Mijatović, N. Konjević, R. Kobilarov, and S. Djurović. *Phys. Rev. E*, **51**:613, 1995.
- [24] M. J. Seaton. *J. Phys. B*, **22**:3603, 1989.
- [25] N. Ben Nessib, Z. Ben Lakhdar, and S. Sahal-Bréchet. *Phys. Scr.*, **54**:608, 1996.
- [26] Ph. Rivère. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **73**:91, 2002.
- [27] H. R. Griem, M. Baranger, A. C. Kolb, and G. Oertel. *Phys. Rev.*, **125**(1):177, 1962.
- [28] NIST. Atomic spectra database. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>.
- [29] Z. Leś. *Wstęp do spektroskopii atomowej*. PWN, Warszawa, Kraków, 1972.
- [30] H. A. Lorentz. *Proc. Acad. Sci., Amsterdam*, **8**:591, 1906.
- [31] H. Holtsmark. *Ann. Physik*, **58**:577, 1919.
- [32] H. Holtsmark. *Z. Phys.*, **20**:162, 1919.
- [33] A. C. Kolb and H. R. Griem. *Phys. Rev.*, **111**:514, 1958.
- [34] M. Baranger. *Phys. Rev.*, **111**:494, 1958.
- [35] J. Halenka. *Z. Phys. D*, **16**:1, 1990.
- [36] J. Halenka. *The microfield probability distribution function $Wr(\beta)$* . strona internetowa: draco.uni.opole.pl/halenka/microfield-hal.htm.
- [37] H. R. Griem. *Phys. Rev.*, **128**:515, 1962.
- [38] V. Milosavljević and G. Poparić. *Phys. Rev. E*, **63**:036404, 2001.
- [39] T. Wujec, A. Baćłowski, A. Golly, and I. Książek. *Acta Phys. Pol. A*, **96**:333, 1999.
- [40] T. Wujec, W. Olchawa, J. Halenka, and J. Musielok. *Phys. Rev. E*, **66**:066403, 2002.
- [41] A. Bartecka, A. Baćłowski, and J. Musielok. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **43**:115004, 2010.
- [42] T. Wujec. *Spektroskopowa diagnostyka plazmy łukowej i wyładowania barierowego oraz pomiar statycznych atomowych*. Uniwersytet Opolski, Studia i Monografie nr 353, Opole, 2005.
- [43] R. Kurucz and B. Bell. *Atomic spectral line database from CD-ROM 23 of R. L. Kurucz*. Smithsonian Astrophysical Observatory, Cambridge, 1995. <http://www.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html>.
- [44] W. L. Wiese, J. R. Fuhr, and T. M. Deters. *Atomic Transition Probabilities of Carbon, Nitrogen and Oxygen: a Critical Data Compilation*. J. Phys. Chem, Ref. Data, Monograph **7**, 1996.
- [45] H. R. Griem. *Phys. Rev.*, **131**:1170, 1963.
- [46] W. L. Wiese w: B. Bedersen and Fite (EDS.). *Methods of Experimental Physics Vol. 7B*. Academic Press, New York, 1968.
- [47] H. W. Drawin and P. Felenbok. *Data for Plasmas in Local Thermodynamic Equilibrium*. Gautier-Villars, Paris, 1965.
- [48] A. Bartecka, A. Baćłowski, and J. Musielok. *Cent. Eur. J. Phys.*, **9**(1):131–137, 2011.
- [49] A. Bartecka, T. Wujec, and J. Musielok. *Eur. Phys. J. D*, **29**:265–271, 2004.

- [50] A. Bartecka, A. Baćłowski, T. Wujec, and J. Musielok. *Eur. Phys. J. D*, **37**:163–169, 2006.
- [51] A. Hibbert, E. Biémont, M. Godefroid, and N. Vaeck. *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.*, **88**:505–524, 1991.
- [52] W. L. Wiese w: P. Huddleston and C. Leonard (Eds.). *Plasma Diagnostic Techniques*. Academic Press, New York, 1965.
- [53] G. Ecker. *Z. Physik*, **148**:593, 1957.
- [54] M. Baranger and B. Mozer. *Phys. Rev.*, **115**:521, 1959.
- [55] B. Mozer and M. Baranger. *Phys. Rev.*, **118**:626, 1960.
- [56] P. W. Anderson. *Phys. Rev.*, **76**:647, 1949.
- [57] M. Baranger. *Phys. Rev.*, **111**:481, 1958.
- [58] U. Fano. *Rev. Mod. Phys.*, **29**:74, 1957.
- [59] W. Olchawa. *Metoda symulacji komputerowych w badaniach kształtów linii wodoru formowanych w plazmie*. Uniwersytet Opolski, Studia i Monografie nr 422, Opole, 2009.
- [60] R. Rompe and M. Steenbeck. *Progress in Plasmas and Gas Electronics*. Akademie-Verlag, Berlin, 1975.
- [61] G. Traving. *Line broadening and line shift w: Plasma Diagnostics*. North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1968.
- [62] D. R. Bates and A. Damgaard. *Phil. Trans. Roy. Soc. Can.*, **A242**:101, 1949.
- [63] I. I. Sobelman, L. A. Vainshtein, and E. A. Yukov. *Excitation of Atoms and Broadening of Spectral Lines*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, New York, 1981.
- [64] D. Kunisz. *Fizyczne podstawy emisyjnej analizy widmowej*. PWN, Warszawa, 1973.
- [65] R.E. Tuzun, P. Burkhardt, and D. Secret. *Computer Physics Communications*, **112**:112–148, 1998.
- [66] W. H. Press, A. Saul, A. Teukolsky, W.T. Vetterling, and B.P. Flannery. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, Cambridge, 2007.

Spis rysunków

2.1	Profile Gaussa, Lorentza, Voigta, j_λ , K_λ	10
3.1	Palnik kaskadowy stabilizowany ścianą z elektrodami wolframowymi	11
3.2	Palnik kaskadowy stabilizowany ścianą z pierścieniowymi elektrodami węglowymi	12
3.3	Schemat układu eksperymentalnego	13
4.1	Rozkład radialny N_e i T przy pomiarze multipletów NI 3p $^4D^o$ – 3d 4D i NI 3p $^4P^o$ – 3d 4D	22
4.2	Rozkład radialny N_e i T przy pomiarze multipletów OI 3p 5P – 3d $^5D^o$ i CI 3s $^1P_1^o$ – 3p 1S_0	23
5.1	Przedział spektralny odpowiadający multipletowi NI 3p $^4D^o$ – 3d 4D	26
5.2	Linie multipletu NI 3p $^4D^o$ – 3d 4D w trzech różnych warunkach plazmowych	26
5.3	Przedział spektralny odpowiadający multipletowi NI 3p $^4P^o$ – 3d 4D	27
5.4	Linie multipletu NI 3p $^4P^o$ – 3d 4D w trzech różnych warunkach plazmowych	27
5.5	Przedział spektralny z multipletami NI (1D)3s 2D – (1D)3p $^2F^o$ i NI 3p $^2S^o$ – 3d 2P	28
5.6	Linia 9028.22 Å multipletu NI 3p $^2S^o$ – 3d 2P w trzech warunkach plazmowych	28
5.7	Opracowanie danych eksperymentalnych dla multipletu NI (1D)3s 2D – (1D)3p $^2P^o$	29
5.8	Multiplet NI (1D)3s 2D – (1D)3p $^2P^o$ w trzech różnych warunkach plazmowych	30
5.9	Multiplet NI (1D)3s 2D – (1D)3p $^2D^o$: przykład opracowania danych pomiarowych	31
5.10	Multiplet NI (1D)3s 2D – (1D)3p $^2D^o$ w trzech różnych warunkach plazmowych	32
5.11	Linia 9045.88 Å multipletu NI (1D)3s 2D – (1D)3p $^2F^o$ w trzech różnych warunkach plazmowych, zarejestrowana przy podwójnym przebiegu wiązki światła w spektrometrze	32
5.12	Multiplet NI (1D)3p $^2F^o$ – (1D)3d 2G w trzech różnych warunkach plazmowych	33
5.13	Przedział spektralny odpowiadający multipletowi OI 3p 5P – 3d $^5D^o$	33
5.14	Obliczony (funkcja $j(\lambda)$) najsilniejszy pik multipletu OI 3p 5P – 3d $^5D^o$ o długości fali 9263.99 Å	34
5.15	Porównanie parametrów w_{wej} i A_{wej} pojedynczych składowych z parametrami w_{suma} i A_{suma} obserwowanych pików dla multipletu OI 3p 5P – 3d $^5D^o$	36
5.16	Singlet OI 3s $^1D^o$ – 3p 1D w trzech warunkach plazmowych	37
5.17	Przedział spektralny odpowiadający multipletowi OI 3s $^3D^o$ – 3p 3D	37
5.18	Multiplet OI 3s $^3D^o$ – 3p 3D w trzech różnych warunkach plazmowych	38
5.19	Singlet OI 3s $^1D^o$ – 3p 1F w trzech różnych warunkach plazmowych	38
5.20	Multiplet CI 3s P_1^o – 3p 1S_0 w dwóch różnych warunkach plazmowych	39
6.1	Porównanie zmierzonego i dopasowanego funkcją $K(\lambda)$ profilu NI 3p $^4D^o$ – 3d 4D	44
6.2	Parametry w_e , d_e i A multipletu NI 3p $^4D^o$ – 3d 4D w funkcji N_e wyróżnione ze względu na natężenie prądu łuku	45
6.3	Parametry poszerzenia starkowskiego multipletu NI 3p $^4D^o$ – 3d 4D w funkcji N_e	45
6.4	Zmierzone i obliczone parametry w_e^{unor} , d_e^{unor} , A^{unor} multipletu NI 3p $^4D^o$ – 3d 4D w funkcji T	46

6.5	Porównanie zmierzonego i dopasowanego funkcją $K(\lambda)$ profilu NI $3p^4P^o - 3d^4D$	47
6.6	Parametry poszerzenia starkowskiego multipletu NI $3p^4P^o - 3d^4D$ w funkcji N_e	48
6.7	Zmierzone i obliczone parametry $w_e^{unor}, d_e^{unor}, A^{unor}$ multipletu NI $3p^4P^o - 3d^4D$ w funkcji T	48
6.8	Porównanie zmierzonego i dopasowanego funkcją $K(\lambda)$ profilu NI $3p^2S^o - 3d^2P$	49
6.9	Parametry poszerzenia starkowskiego multipletu NI $3p^4P^o - 3d^4D$ w funkcji N_e	50
6.10	Zmierzone i obliczone parametry $w_e^{unor}, d_e^{unor}, A^{unor}$ multipletu NI $3p^4P^o - 3d^4D$ w funkcji T	50
6.11	Porównanie zmierzonego i dopasowanego funkcją $K(\lambda)$ profilu NI $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2P^o$	51
6.12	Wykres przedstawiający d_e jako funkcję w_e (multiplet NI $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2P^o$)	52
6.13	Parametry w_e, d_e i A multipletu NI $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2P^o$ w funkcji N_e	52
6.14	Zmierzone i obliczone parametry $w_e^{unor}, d_e^{unor}, A^{unor}$ multipletu NI $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2P^o$ w funkcji T	53
6.15	Porównanie zmierzonego i dopasowanego funkcją Voigta profilu NI $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2D^o$	55
6.16	Porównanie zmierzonego i dopasowanego funkcją $K(\lambda)$ profilu NI $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2D^o$	56
6.17	Parametry poszerzenia starkowskiego multipletu NI $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2D^o$ w funkcji N_e	57
6.18	Zmierzone i obliczone parametry $w_e^{unor}, d_e^{unor}, A^{unor}$ multipletu NI $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2D^o$ w funkcji T	57
6.19	Porównanie zmierzonego i dopasowanego (funkcja $K(\lambda)$) profilu NI $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2F^o$	59
6.20	Parametry starkowskie multipletu NI $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2F^o$ w funkcji N_e	60
6.21	Zmierzone i obliczone parametry $w_e^{unor}, d_e^{unor}, A^{unor}$ multipletu NI $(^1D)3s^2D - (^1D)3p^2F^o$ w funkcji T	60
6.22	Porównanie zmierzonego i dopasowanego (funkcja $K(\lambda)$) profilu NI $(^1D)3p^2F^o - (^1D)3d^2G$	61
6.23	Parametry poszerzenia starkowskiego multipletu NI $(^1D)3p^2F^o - (^1D)3d^2G$ w funkcji N_e	62
6.24	Zmierzone i obliczone parametry $w_e^{unor}, d_e^{unor}, A^{unor}$ multipletu NI $(^1D)3p^2F^o - (^1D)3d^2G$ w funkcji T	62
6.25	Porównanie zmierzonego i dopasowanego (funkcja $K(\lambda)$) profilu OI $3p^5P - 3d^5D^o$	64
6.26	Parametry poszerzenia starkowskiego multipletu OI $3p^5P - 3d^5D^o$ w funkcji N_e	65
6.27	Stosunek d_e/w_e w funkcji T dla multipletu OI $3p^5P - 3d^5D^o$	65
6.28	Zmierzone i obliczone parametry $w_e^{unor}, d_e^{unor}, A^{unor}$ multipletu OI $3p^5P - 3d^5D^o$ w funkcji T	66
6.29	Porównanie zmierzonego i dopasowanego (funkcja $K(\lambda)$) profilu OI $3s^1D^o - 3p^1D$	67
6.30	Parametry starkowskie singletu OI $3s^1D^o - 3p^1D$ w funkcji N_e	68
6.31	Zmierzone i obliczone parametry $w_e^{unor}, d_e^{unor}, A^{unor}$ singletu OI $3s^1D^o - 3p^1D$ w funkcji T	68
6.32	Porównanie zmierzonego i dopasowanego (funkcja $K(\lambda)$) profilu OI $3s^3D^o - 3p^3D$	70
6.33	Parametry poszerzenia starkowskiego multipletu OI $3s^3D^o - 3p^3D$ w funkcji N_e	71
6.34	Zmierzone i obliczone parametry $w_e^{unor}, d_e^{unor}, A^{unor}$ multipletu OI $3s^3D^o - 3p^3D$ w funkcji T	71
6.35	Porównanie zmierzonego i dopasowanego (funkcja $K(\lambda)$) profilu OI $3s^1D^o - 3p^1F$	72
6.36	Parametry poszerzenia starkowskiego singletu OI $3s^1D^o - 3p^1F$ w funkcji N_e	73
6.37	Zmierzone i obliczone parametry $w_e^{unor}, d_e^{unor}, A^{unor}$ singletu OI $3s^1D^o - 3p^1F$ w funkcji T	73
6.38	Porównanie zmierzonego i dopasowanego (funkcja $K(\lambda)$) profilu CI $3s^1P_1^o - 3p^1S_0$	74
6.39	Parametry w_e i A singletu CI $3s^1P_1^o - 3p^1S_0$ w funkcji N_e	75
6.40	Zmierzone i obliczone parametry $w_e^{unor}, d_e^{unor}, A^{unor}$ singletu CI $3s^1P_1^o - 3p^1S_0$ w funkcji T	75
6.41	Wynik zmodyfikowanej procedury dopasowania funkcji $K(\lambda)$ do profilu CI $3s^1P_1^o - 3p^1S_0$	75
A.1	Interfejs użytkownika programu	106

Spis tabel

3.1	Zestawienie danych spektroskopowych dotyczących badanych multipletów	14
3.2	Dane techniczne dotyczące przeprowadzonych eksperymentów	16
4.1	Zestawienie wyników diagnostyki plazmy	24
6.1	Parametry B i C formuły opisanej wzorem (6.2) w trzech różnych temperaturach	54
7.1	Obliczone parametry starkowskie trzech multipletów azotowych porównane z danymi Griema	92
7.2	Zestawienie poziomów zaburzających poziom $2s^2 2p^2(^1D)3p \quad ^2P_{1/2}^o$	93
7.3	Zestawienie poziomów zaburzających poziom $2s^2 2p^2(^1D)3p \quad ^2D_{5/2}^o$	94
7.4	Zestawienie poziomów zaburzających poziom $2s^2 2p^2(^1D)3p \quad ^2F_{7/2}^o$	94
7.5	Zestawienie wyników obliczeń parametrów poszerzenia starkowskiego dla multipletu NI $(^1D)3s \quad ^2D - (^1D)3p \quad ^2P^o$ z wyszczególnieniem poszczególnych składowych multipletu.	95
7.6	Zestawienie uśrednionych wyników obliczeń parametrów poszerzenia starkowskiego dla podwójnie wzbudzonych multipletów azotowych.	96
7.7	Zestawienie uśrednionych wyników obliczeń parametrów poszerzenia starkowskiego dla czterech multipletów tlenowych oraz porównanie uzyskanych wyników z danymi z pracy Griema	97
7.8	Zestawienie uśrednionych wyników obliczeń parametrów poszerzenia starkowskiego dla singletu węglowego oraz porównanie uzyskanych wyników z danymi z pracy Griema	98