

Disociační stupeň

$$D = \frac{[\text{H}]}{[\text{H}] + 2[\text{H}_2]}$$

se musí projevit v poměru intenzit spektrálních čar, pokud budeme srovnávat intenzitu atomárních a molekulových čar. Pojd'me se nejprve podívat na intenzitu atomárních čar H_α a H_β . Vývoj koncentrace excitovaného stavu (např. stavu $n = 3$) popíšeme

$$\frac{dn_3}{dt} = R_{1 \rightarrow 3} n_e [\text{H}] + R_{\text{H}_2 \rightarrow 3} n_e [\text{H}_2] - n_3 (A + Q),$$

kde $R_{1 \rightarrow 3}$ a $R_{\text{H}_2 \rightarrow 3}$ jsou rychlostní konstanty přímé a disociativní excitace stavu $n = 3$ při srážce atomu / molekuly s elektronem, n_e je koncentrace elektronů, A a Q jsou rychlostní konstanty zářivé a srážkové deexcitace stavu $n = 3$ (A je Einsteinův koeficient spontánní emise), $\tau = 1/(A + Q)$ je doba života excitovaného stavu. Za rovnováhy ($dn_3/dt = 0$) pro počty fotonů vyzářených z jednotkového objemu plazmatu za jednotku času na čarách H_α a H_β dostáváme

$$\begin{aligned} I_\alpha &= A_{3 \rightarrow 2} \tau_3 R_{1 \rightarrow 3} n_e [\text{H}] + A_{3 \rightarrow 2} \tau_3 R_{\text{H}_2 \rightarrow 3} n_e [\text{H}_2] = \\ &= \mathcal{K}_{\text{H}}^\alpha (T_e) n_e [\text{H}] + \mathcal{K}_{\text{H}_2}^\alpha (T_e) n_e [\text{H}_2] \\ I_\beta &= A_{4 \rightarrow 2} \tau_4 R_{1 \rightarrow 4} n_e [\text{H}] + A_{4 \rightarrow 2} \tau_4 R_{\text{H}_2 \rightarrow 4} n_e [\text{H}_2] = \\ &= \mathcal{K}_{\text{H}}^\beta (T_e) n_e [\text{H}] + \mathcal{K}_{\text{H}_2}^\beta (T_e) n_e [\text{H}_2]. \end{aligned}$$

První členy na pravé straně rovnic popisují přímou excitaci, druhé členy disociativní excitaci. Postupnou excitaci přes nižší excitované stavy stejně jako vliv kaskádové deexcitace vyšších stavů lze většinou zanedbat. Pro dostatečně nízký tlak, kdy je střední doba mezi srážkami podstatně větší než radiační doba sledovaných atomárních i molekulových excitovaných stavů ($p \ll 40$ Pa) můžeme doby života excitovaných stavů nahradit radiačními dobami života těchto stavů a veličiny $\mathcal{K} = A\tau R$ proto budou záviset pouze na teplotě elektronů (přesněji na tvaru EEDF), ne na tlaku ani složení plynu. Poměr intenzit těchto dvou čar

$$\frac{I_\alpha}{I_\beta} = \frac{\mathcal{K}_{\text{H}}^\alpha \frac{[\text{H}]}{[\text{H}_2]} + \mathcal{K}_{\text{H}_2}^\alpha}{\mathcal{K}_{\text{H}}^\beta \frac{[\text{H}]}{[\text{H}_2]} + \mathcal{K}_{\text{H}_2}^\beta} \quad (1)$$

tedy bude funkcí teploty elektronů i stupně disociace.

Tabulka konstant \mathcal{K} pro přímou i disociativní excitaci převzatá z [1] je uvedena zde:

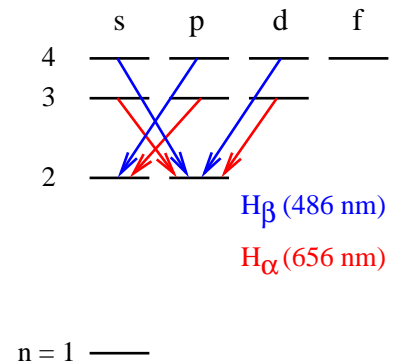


Table 1. Rate coefficients ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) of the direct and dissociative excitation of the H_α and H_β lines by electron impact, calculated using a Maxwell EEDF at various electron temperatures T_e . The calculated data are given for the case when redistribution of populations can be neglected (case 1) and in the case of a Boltzmann distribution over the fine structure sublevels (case 2).

T_e (eV)	Direct excitation				Dissociative excitation			
	H_α		H_β		H_α		H_β	
	Case 1	Case 2	Case 1	Case 2	Case 1	Case 2	Case 1	Case 2
0.5	6.20E-20	4.97E-20	5.60E-21	3.93E-21	5.70E-25	2.63E-25	2.00E-26	2.90E-27
1	1.44E-14	1.15E-14	2.39E-15	1.70E-15	1.00E-17	5.94E-18	1.00E-18	1.10E-19
1.5	8.60E-13	7.03E-13	1.40E-13	1.26E-13	3.00E-15	1.77E-15	4.00E-16	3.65E-17
2	3.00E-12	5.43E-12	1.40E-12	1.07E-12	6.60E-14	3.06E-14	7.00E-15	6.55E-16
2.5	2.00E-11	1.84E-11	5.10E-12	3.82E-12	3.00E-13	1.69E-13	4.00E-14	3.68E-15
3	4.00E-11	4.14E-11	1.10E-11	8.86E-12	1.10E-12	5.28E-13	1.00E-13	1.17E-14
3.5	8.00E-11	7.38E-11	2.14E-11	1.61E-11	2.00E-12	1.19E-12	3.00E-13	2.68E-14
4	1.26E-10	1.14E-10	3.00E-11	2.53E-11	4.00E-12	2.20E-12	5.00E-13	5.03E-14
4.5	1.70E-10	1.60E-10	4.60E-11	3.58E-11	7.00E-12	3.55E-12	9.00E-13	8.26E-14
5	2.00E-10	2.09E-10	6.10E-11	4.73E-11	1.00E-11	5.21E-12	1.00E-12	1.24E-13
5.5	2.70E-10	2.61E-10	7.50E-11	5.94E-11	1.00E-11	7.15E-12	2.00E-12	1.73E-13
6	3.20E-10	3.14E-10	9.10E-11	7.19E-11	2.03E-11	9.32E-12	2.00E-12	2.31E-13
6.5	3.00E-10	3.68E-10	1.00E-10	8.45E-11	2.50E-11	1.17E-11	3.00E-12	2.95E-13
7	4.00E-10	4.21E-10	1.20E-10	9.71E-11	3.00E-11	1.42E-11	4.00E-12	3.65E-13
7.5	4.00E-10	4.74E-10	1.30E-10	1.10E-10	3.67E-11	1.69E-11	5.00E-12	4.42E-13
8	5.00E-10	5.26E-10	1.40E-10	1.22E-10	4.20E-11	1.96E-11	6.00E-12	5.23E-13
8.5	5.50E-10	5.77E-10	1.60E-10	1.34E-10	4.00E-11	2.24E-11	7.00E-12	6.08E-13
9	5.90E-10	6.27E-10	1.80E-10	1.46E-10	5.00E-11	2.53E-11	8.00E-12	6.96E-13
9.5	6.00E-10	6.75E-10	1.80E-10	1.57E-10	6.10E-11	2.82E-11	9.00E-12	7.88E-13
10	7.00E-10	7.22E-10	1.98E-10	1.68E-10	6.70E-11	3.11E-11	1.00E-11	8.81E-13
11	7.8E-10	8.12E-10	2.20E-10	1.89E-10	8.00E-11	3.71E-11	1.00E-11	1.08E-12
12	7.8E-10	8.96E-10	2.40E-10	2.09E-10	9.00E-11	4.30E-11	1.00E-11	1.28E-12
13	8.3E-10	9.76E-10	2.50E-10	2.28E-10	1.00E-10	4.88E-11	1.00E-11	1.48E-12
14	9.00E-10	1.05E-09	2.70E-10	2.45E-10	1.10E-10	5.46E-11	1.00E-11	1.69E-12
16	9.80E-10	1.18E-09	3.00E-10	2.77E-10	1.43E-10	6.57E-11	2.00E-11	2.09E-12
18	1.00E-09	1.30E-09	3.20E-10	3.05E-10	1.60E-10	7.64E-11	2.00E-11	2.48E-12
20	1.00E-09	1.41E-09	3.40E-10	3.29E-10	1.88E-10	8.64E-11	3.00E-11	2.85E-12
25	1.00E-09	1.63E-09	3.80E-10	3.79E-10	2.37E-10	1.09E-10	4.00E-11	3.69E-12
30	1.30E-09	1.79E-09	4.05E-10	4.18E-10	2.78E-10	1.28E-10	5.00E-11	4.39E-12
40	1.30E-09	2.03E-09	4.30E-10	4.71E-10	3.40E-10	1.58E-10	6.00E-11	5.46E-12
50	1.40E-09	2.18E-09	4.46E-10	5.05E-10	3.89E-10	1.79E-10	7.00E-11	6.19E-12
75	1.40E-09	2.39E-09	4.50E-10	5.48E-10	4.50E-10	2.08E-10	8.00E-11	7.14E-12
100	1.40E-09	2.48E-09	4.50E-10	5.64E-10	4.00E-10	2.22E-10	8.00E-11	7.48E-12

Nyní se pojd'me podívat na intenzitu molekulových čar. Budeme sledovat tzv. Fulcherovy pásy, vlnové délky některých Fulcherových čar pro vibrační přechody 0–0, 1–1 a 2–2 jsou uvedeny zde:

TABLE II. Spectral positions of the rotational spectral lines (in nanometers), which belong to the Q -branch of the (0–0), (1–1), and (2–2) bands of the Fulcher- α system of H_2 .

Transition	$Q1$	$Q2$	$Q3$	$Q4$	$Q5$	$Q6$
(0–0)	601.83	602.38	603.19	604.27	605.61	607.20
(1–1)	612.18	612.72	613.54	614.62	615.96	
(2–2)	622.48	623.03	623.84	624.92	626.25	

Jedná se o přechody mezi stavy $d^3\Pi_u$ a $a^3\Sigma_g^+$ molekuly H_2 :

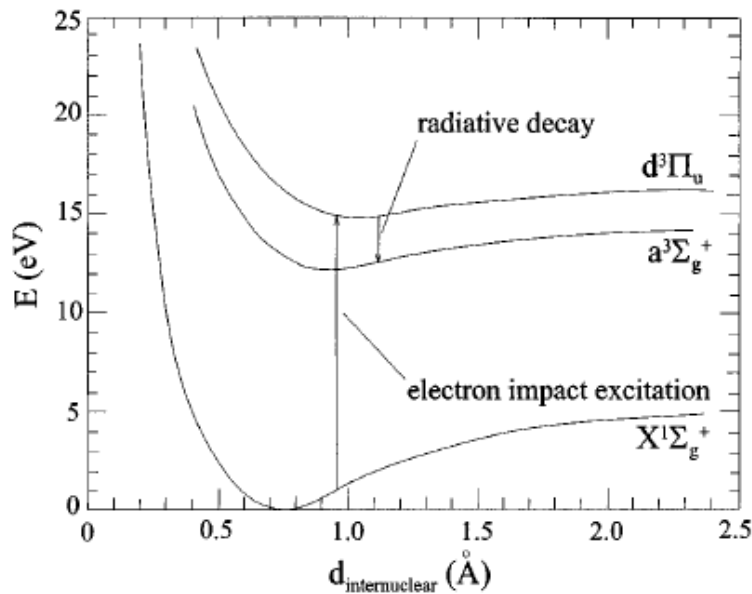


FIG. 6. Potential energy curves for hydrogen molecule.

I zde můžeme intenzitu čáry spočítat pomocí rovnováhy excitace a deexcitace, obecně ale může docházet k excitaci z různých rotačních stavů:

$$I_{F,K' \rightarrow K''} = A_{F,K' \rightarrow K''} \tau_{K'} n_e \sum_K R_{X \rightarrow d, v \rightarrow v', K \rightarrow K'} [H_2, X, v=0, K],$$

kde $[H_2, X, 0, K]$ je koncentrace molekul H_2 v základním elektronovém stavu ($X^1\Sigma_g^+$), základním vibračním stavu ($v = 0$) a rotačním stavu popsaným kvantovým číslem K . (K určuje společný orbitální moment hybnosti elektronů a rotace molekuly. Neobsahuje spin.) Při excitaci elektronem se jen málokdy mění kvantové číslo K . Nemůže se změnit o liché číslo, protože v případě molekuly H_2 by to vyžadovalo změnu orientace jaderného spinu, vizte níže. Změny K o 2 a více jsou nepravděpodobné, protože elektron málokdy má dostatečný moment hybnosti. To lze dokumentovat na tabulce relativních velikostí veličiny $R_{X \rightarrow d, 0 \rightarrow 2, K \rightarrow K'}$ založené na [2]

K	K'			
	1	2	3	4
0	0	0.3	0	0.03
1	1	0	0.19	0
2	0	0.98	0	0.16
3	0.08	0	0.98	0

Vyjádřeme si počet fotonů emitovaných na jedné z nejsilnějších Fulcherových čar, a to na čáře Q1 ($K' = 1 \rightarrow K'' = 1$) vibračního pásu 2–2 sledovaného přechodu $d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$. Pokud

bychom zanedbali nediagonální členy, dostali bychom

$$I_{F,2-2,Q1} = \mathcal{K}_{0-2,1-1}^F n_e [\text{H}_2, X, 0, 1] = \mathcal{K}_{0-2,1-1}^F n_e \eta_1 [\text{H}_2],$$

kde $\eta_1 = [\text{H}_2, X, v=0, K=1]/[\text{H}_2]$. Tato veličina závisí na rotační teplotě (T_r) molekul H_2 a bude diskutována později. Tabulka závislosti $\mathcal{K}_{0-2,1-1}^F$ na teplotě elektronů (převzaná z [1]) následuje:

Table 2. Rate coefficients $K_{\text{mol}}^{\text{ex}}$ ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) for the excitation of the $d^3\Pi_u^-, v=2, N=1$ level of molecular hydrogen by electron impact from the ground electronic–vibronic state, calculated using a Maxwellian EEDF at various electron temperatures T_e multiplied with the radiative lifetime of this state τ_{d-21} and the radiative transition probabilities A_{a21}^{d-21} of the transition $d^3\Pi_u^-, v=2, N=1 \rightarrow a^3\Sigma_g^+, v=2, N=1$.

T_e (eV)	$A_{a21}^{d-21} \tau_{d-21} K_{\text{mol}}^{\text{ex}}$	T_e (eV)	$A_{a21}^{d-21} \tau_{d-21} K_{\text{mol}}^{\text{ex}}$	T_e (eV)	$A_{a21}^{d-21} \tau_{d-21} K_{\text{mol}}^{\text{ex}}$
0.5	1.06E-22	6	1.94E-11	14	4.19E-11
1	2.10E-16	6.5	2.22E-11	16	4.26E-11
1.5	2.45E-14	7	2.48E-11	18	4.24E-11
2	2.54E-13	7.5	2.73E-11	20	4.18E-11
2.5	1.00E-12	8	2.94E-11	25	3.91E-11
3	2.46E-12	8.5	3.14E-11	30	3.58E-11
3.5	4.58E-12	9	3.32E-11	40	2.99E-11
4	7.21E-12	9.5	3.47E-11	50	2.51E-11
4.5	1.02E-11	10	3.61E-11	75	1.72E-11
5	1.33E-11	11	3.83E-11	100	1.27E-11
5.5	1.64E-11	12	4.00E-11		

Nyní si můžeme vyjádřit vztah pro poměr intenzity atomární čáry H_α a molekulové čáry Fulcherova přechodu $d^3\Pi_u, v'=2, K'=1 \rightarrow a^3\Sigma_g^+, v''=2, K''=1$:

$$\frac{I_\alpha}{I_{F,2-2,Q1}} = \frac{1}{\eta_1 (T_r)} \frac{\mathcal{K}_{\text{H}}^\alpha \frac{[\text{H}]}{[\text{H}_2]} + \mathcal{K}_{\text{H}_2}^\alpha}{\mathcal{K}_{0-2,1-1}^F}. \quad (2)$$

Pokud změříme intenzity potřebných emisních čar a určíme rotační teplotu H_2 , budou rovnice (1) a (2) soustavou dvou rovnic o dvou neznámých ($T_e, [\text{H}]/[\text{H}_2]$), ze kterých proto za vhodných podmínek můžeme určit jak teplotu elektronů, tak i stupeň disociace vodíku. To ovšem platí pouze tehdy, když hodnoty těchto hledaných veličin leží v oblasti, ve které jsou experimentálně získané poměry intenzit spektrálních čar dostatečně citlivé na hledné veličiny. Příklady závislostí rovnic (1) a (2) na T_e a $[\text{H}]/[\text{H}_2]$ převzaté z [1] následují:

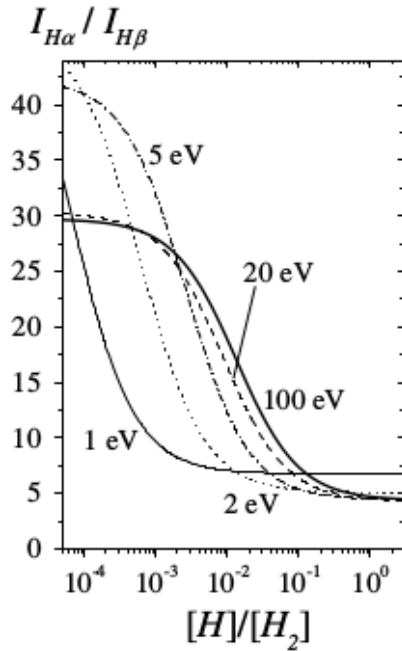


Figure 4. The ratio of intensities of H_{α} and H_{β} lines $I_{H_{\alpha}}/I_{H_{\beta}}$ as function of the density ratio of atomic and molecular hydrogen, calculated for case 2 at various T_e^{eff} .

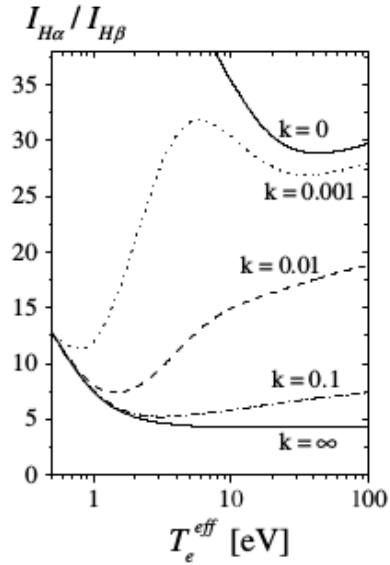


Figure 5. The ratio of intensities of H_{α} and H_{β} lines $I_{H_{\alpha}}/I_{H_{\beta}}$ as function of T_e^{eff} calculated for various ratios of densities of atomic and molecular hydrogen ($k = [H]/[H_2]$) for case 2.

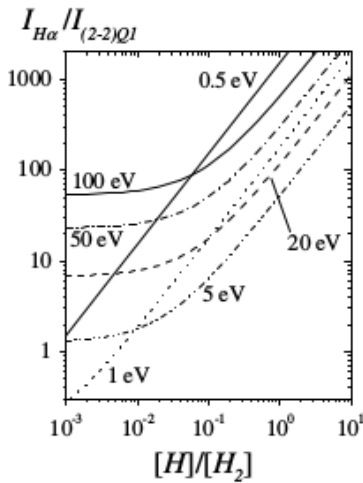


Figure 7. The ratio of intensities of H_{α} and (2-2)Q1 lines $I_{H_{\alpha}}/I_{(2-2)Q1}$ as a function of the density ratio of atomic and molecular hydrogen $[H]/[H_2]$, calculated for case 2 at various T_e^{eff} and $T_g = 1000$ K.

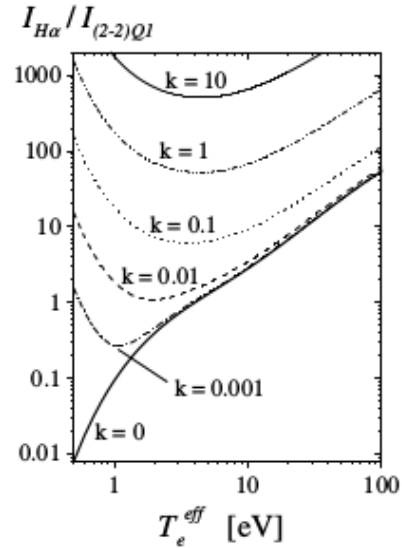


Figure 8. The ratio of intensities of H_{α} and (2-2)Q1 lines $I_{H_{\alpha}}/I_{(2-2)Q1}$ as a function of T_e^{eff} calculated for various ratios of densities of atomic and molecular hydrogen ($k = [H]/[H_2]$) at a $T_g = 1000$ K.

Na závěr zbývá diskutovat rozdělení rotačních stavů molekuly H_2 , abychom z rotačních spekter mohli určit rotační teplotu a veličinu η . Situace v molekule H_2 je mírně komplikovaná existencí jaderného spinu každého z protonů ($1/2$) – molekula se může nacházet ve stavu s celkovým jaderným spinem 0 (tzv. paravodík) nebo 1 (tzv. orthovodík). Za pokojových a vyšších teplot je koncentrace orthovodíku přibližně 3-krát vyšší než koncentrace paravodíku, protože degenerace (zde počet možných průmětů spinu) stavu s celkovým spinem 1 je třikrát vyšší než

degenerace stavu s nulovým spinem. Protože během excitace molekuly a následné emise fotonu se jaderný spin zpravidla nemění, projevuje se rozdílná koncentrace para- a orthovodíku i na intenzitě rotačních čar.

Jádra vodíku – protony – jsou fermiony, jejich vlnová funkce tedy musí být antisymetrická. Vlnová funkce se skládá z rotační části a části popisující spin jader $\psi = \psi_{\text{rot}} \psi_{\text{spin}}$. Spinová část vlnové funkce paravodíku $\psi_{\text{spin,para}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$ je antisymetrická, proto musí být rotační část vlnové funkce ψ_{rot} symetrická, tzn. že paravodík v základním stavu $X^1\Sigma_g^+$ se může nacházet pouze ve stavech se sudým kvantovým číslem K . Naopak orthovodík má symetrickou ψ_{spin} , jeho ψ_{rot} tedy musí být antisymetrická a orthovodík se může nacházet pouze ve stavech s lichým K .

3	ortho		5
1	para		4
3	ortho		3
1	para		2
3	ortho		1
$g_s = 1$	para		K=0

Populaci molekul vodíku na jednotlivých rotačních stavech základního vibronického stavu (a tím i veličinu η) tedy můžeme vyjádřit

$$[H_{2,X,0,K}] = \frac{g_s (2K + 1) e^{-\frac{E_K}{kT}}}{\sum_K g_s (2K + 1) e^{-\frac{E_K}{kT}}} [H_2] \quad (3)$$

$$E_K = hcBK(K + 1) - hcDK^2(K + 1)^2 \quad (4)$$

$$B = 6085 \text{ m}^{-1}$$

$$D = 4,7 \text{ m}^{-1},$$

kde g_s vyjadřuje degeneraci ψ_{spin} , takže $g_s = 1$ pro sudá K a $g_s = 3$ pro lichá K . Pro měření rotační teploty za vyšších tlaků je důležité vědět, že hodnota konstanty B pro stav $d^3\Pi_u$ je zhruba poloviční než hodnota pro základní stav $X^1\Sigma_g^+$.

Protože součin $A_{F,K'} \tau_{K'}$ je za nízkého tlaku pro všechny čáry Q větve Fulcherových přechodů přibližně stejný (jednotkový), je snadné pomocí rovnice (3) a tabulky relativních hodnot $R_{X \rightarrow d, K \rightarrow K'}$ svázat hodnotu rotační teploty s relativními intenzitami rotačních čar vybraného vibračního pásu Fulcherových přechodů. Z rotačního spektra je tak možné určit rotační teplotu molekul vodíku.

Odkazy

- [1] B.P. Lavrov, A.V. Pipa, J. Röpcke, *Plasma Sources Sci. Technol.* **15** (2006), 135.
- [2] B. Xiao, S. Kado, S. Kajita, D. Yamasaki, *Plasma Phys. Control. Fusion* **46** (2004), 653.