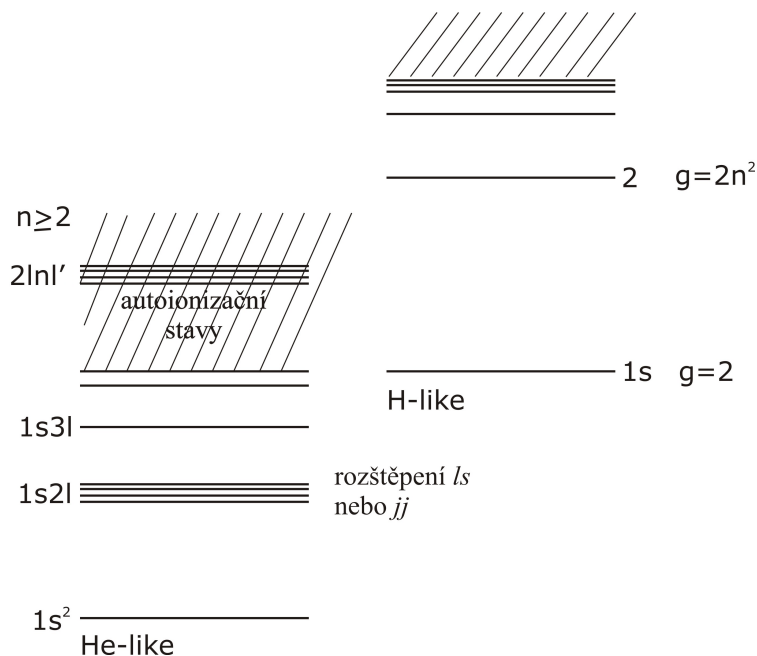


Atomová fyzika plazmatu

V této kapitole se budeme zabývat atomovou fyzikou vysokoteplotního plazmatu. Budeme předpokládat, že teplota je natolik vysoká, že přítomnost molekul a molekulárních iontů lze považovat za zanedbatelnou. S výjimkou vodíku mohou být ionty v plazmatu vícenásobně ionizované a mohou být přítomny různé ionizační i excitační stavy. Atomová fyzika plazmatu ovlivňuje dynamiku plazmatu, je velmi významná pro diagnostiku plazmatu a pro jeho aplikace. Pro popis dynamiky plazmatu je důležité znát alespoň střední stupeň ionizace a ztráty energie v důsledku vyzařování. Záření vycházející z plazmatu v sobě ale obsahuje velmi důležitou diagnostickou informaci. Z emisních spekter lze určit elektronovou teplotu a hustotu plazmatu a zastoupení jednotlivých ionizačních stavů. Plazma je zdrojem záření vhodným pro celou řadu aplikací. Jako příklad zmíníme extrémní ultrafialové záření (EUV) s vlnovou délkou 13.5 nm, jež je vhodné pro EUV litografii, která se začíná využívat při výrobě integrovaných obvodů (mikročipů). Záření s ještě kratší vlnovou délkou v oblasti vodního okna (2.3 - 4.4 nm) je vhodné pro zobrazování biologických objektů.

1 Nábojové a excitační stavy

Tradičně se různé nábojové stavy iontů označují římskými číslicemi. Neutrální atom se označuje I, jednou ionizovaný II, dvakrát ionizovaný III, třikrát ionizovaný IV atd. Například pro uhlík s atomovým číslem $Z_n = 6$ se neutrální atom označuje C I, jednou ionizovaný je C II, dvakrát C III až pětikrát ionizovaný uhlík je C VI. V plazmatu většinou nedochází k excitaci jádra, a proto se stavy holého jádra (C VII) zabývat nebudeme. Spektra iontů se stejným počtem vázaných elektronů jsou si do určité míry podobná, proto se užívá i klasifikace podle počtu vázaných elektronů. Ion C VI má jen 1 vázaný elektron, a proto se také označuje jako vodíkupodobný (H-podobný, H-like) uhlík. Stejně tak je C V héliupodobný uhlík a C IV je lithiupodobný uhlík.



Obrázek 1: Schéma energetických hladin héliupodobného a vodíkupodobného iontu.

Každý nábojový stav má základní základní stav a řadu excitačních stavů. Pokud je excitován jen jeden elektron z vnější slupky, stav nazýváme rezonančním stavem a jeho energie je menší než je ionizační energie základního stavu. Jsou ovšem možné i vázané stavy s energií vyšší než je ionizační energie. Tyto stavy nazýváme autoionizační, protože z těchto stavů může dojít ke spontánní ionizaci, kdy jeden elektron přejde do nižšího stavu a uvolněná energie je předána jinému elektronu, který přejde do kontinua (volného stavu). Typicky vznikají autoionizační stavy excitací jednoho elektronu z vnitřní slupky nebo excitací 2 elektronů z vnější slupky.

Jednoduché schéma energetických hladin je demonstrováno na obrázku 1. Jemné rozštěpení hladin vodíkopodobných iontů lze obvykle zanedbat a stav lze považovat za jeden stav s degenerací $g = 2n^2$. U víceelektronových iontů je třeba vzít v úvahu rozštěpení hladin, pro lehčí prvky je obvykle rozštěpení podle LS vazby, zatímco pro těžší prvky je obvyklé schéma jj vazby. Ve schématu LS vazby jsou hladiny rozštěpeny podle sumárního orbitálního momentu L a sumárního spinového momentu. Základní hladina heliupodobného iontu odpovídá zcela zaplněné K-slupce a má tedy $L = S = 0$ a stav lze označit $1s^2 \ ^1S$, kde S znamená $L = 0$ a horní index 1 znamená singletní stav ($S = 0$). Rezonanční excitované stavy jsou $1snl$ a jsou rozštěpeny dle L a S . První excitovaný stav obsahuje konfigurace $1s2s$ a $1s2p$, navíc celkový spinový moment S může nabývat hodnot 0 a 1. První excitovaný stav heliupodobného iontu je rozštěpen do 4 stavů: $1s2s \ ^1S$ s vahou (degenerací) $g=1$, $1s2s \ ^3S$ s $g=3$, $1s2p \ ^1P$ s $g=3$ a $1s2p \ ^3P$ s $g=9$. Zde P značí $L = 1$, horní index je dán $2k+1$ možnými orientacemi spinového úhlového momentu o velikosti k . Degenerace g je dána součinem možných orientací orbitálního a spinového úhlových momentů. Velikost energie rozštěpení se obvykle zmenšuje u vyšších energetických hladin.

Nejsilnější čáry v emisním spektru obvykle odpovídají rezonančním přechodům, což jsou povolené elektrické dipólové přechody mezi stavy. U LS vazby existují omezení pro rezonanční radiační přechody, celkový spinový moment se nesmí měnit $\Delta S = 0$ a celkový orbitální moment se může měnit jen o $\Delta L = \pm 1$, případně při $L \neq 0$ může také být $\Delta L = 0$. Přechody, které nesplňují výše uvedené podmínky, jsou zakázané, a pravděpodobnost radiačního přechodu je obvykle podstatně menší.

Detailní simulace atomové fyziky plazmatu se sestávají ze 2 částí. V první je modelována struktura atomu a jsou počítány energetické hladiny, vlnové funkce a pravděpodobnosti přechodů mezi stavy. Ve druhé části je počítána obsazenost (populace) jednotlivých ionizačních a excitačních stavů pro známou hustotu, teplotu a velikost plazmatu nebo pro známou historii těchto parametrů. Lze přitom vzít do úvahy i externí zdroje záření. Potom je možno syntetizovat emisní či absorpční spektra. Tato druhá úloha může být řešena i jako post-procesor k fluidní simulaci dynamiky plazmatu.

2 Struktura elektronového obalu atomu

Atomová struktura je plně konzistentně popsána relativistickou Diracovou rovnicí [1]. Zde ale využijeme jednoduššího přístupu pomocí nerelativistické Schrödingerovy rovnice s relativistickými opravami. Budeme postupovat podle knihy [2].

Při popisu elektronového obalu atomu budeme prostorové souřadnice normovat na Bohrovův radius a_0

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 5.29177 \times 10^{-11} \text{ m} \quad (1)$$

a energie budeme normovat na Rydbergovu konstantu R_∞ (Ry)

$$1 \text{ Ry} = R_\infty = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} = \frac{e^4 m_e}{2(4\pi\epsilon_0 \hbar)^2} = 13.6058 \text{ eV} = 109737 \text{ cm}^{-1} . \quad (2)$$

Zde e je elementární náboj, m_e je hmotnost elektronu, Planckova konstanta $\hbar = h/(2\pi)$ a ε_0 je permitivita vakua. Energetická jednotka cm^{-1} se ve spektroskopii užívá, je to převrácená vlnová délka fotonu s danou energií.

2.1 Jednoelektronový atom (iont)

Elektron se pohybuje v centrálním elektrostatickém poli $V(r)$ jádra a jeho energie E je vlastním číslem Hamiltonova operátoru. Vlnovou funkci elektronu získáme řešením bezčasové Schrödingerovy rovnice

$$\mathbf{H}\varphi = E\varphi \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \frac{p^2}{2m_e} + V(r) = \frac{p_r^2}{2m_e} + \frac{\mathbf{L}^2}{2m_e} + V(r) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] + V(r), \end{aligned}$$

kde potenciál jádra o atomovém čísle Z je $V(r) = -Ze^2/(4\pi\varepsilon_0 r)$. Když budeme vzdálenosti měřit v Bohrových radiusech a_0 a energie v Rydberzích (Ry), pak bezčasová Schrödingerovy rovnice přejde do tvaru

$$\left[-\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\mathbf{L}^2}{r^2} - \frac{2Z}{r} \right] \varphi = E\varphi. \quad (4)$$

V každém problému centrálního pole je úhlový moment \mathbf{L} konstantou pohybu. V kvantové mechanice můžeme očekávat, že vlnová funkce φ by měla být vlastní funkcí operátorů \mathbf{L}^2 , \mathbf{L}_z . To skutečně platí, protože \mathbf{L}^2 je jediný člen v Schrödingerově rovnici závislý na θ and ϕ .

Řešení pak může být zapsáno ve tvaru

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_{nlm_l m_s}(\vec{r}) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) \cdot Y_{lm_l}(\theta, \phi) \cdot \sigma_{m_s}(s_z), \quad (5)$$

kde $n = 1, 2, \dots$ je hlavní kvantové číslo, $l = 0, 1, \dots, n-1$ charakterizuje orbitální úhlový moment, $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ je orientace orbitálního úhlového momentu a $m_s = -1/2, 1/2$ je orientace spinového úhlového momentu.

Všechny operátory úhlového momentu mají následující vlastnosti (zde je uvádíme pro libovolný úhlový moment J). Operátor $\mathbf{J}^2 = \vec{\mathbf{J}} \cdot \vec{\mathbf{J}} = \mathbf{J}_x^2 + \mathbf{J}_y^2 + \mathbf{J}_z^2$ má vlastní hodnoty $j(j+1)\hbar^2$, kde $j = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$ a J_z má vlastní hodnoty $m\hbar$ ($m = -j, -j+1, -j+2, \dots, j-1, j$). Orientace úhlových momentů jsou schematicky znázorněny na obr.2

Vlastní funkce operátorů orbitálního úhlového momentu \mathbf{L}^2 , \mathbf{L}_z jsou sférické harmoniky

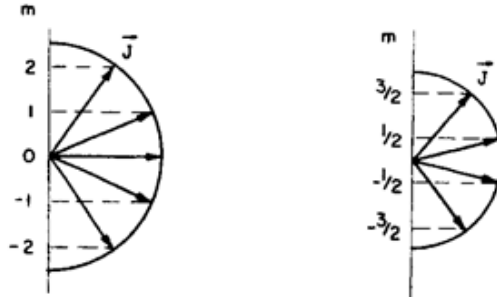
$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi) = (-1)^{(m+|m|)/2} \left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos \theta) \exp(im\phi). \quad (6)$$

Sférické harmoniky jsou ortonormální a jejich součet přes m

$$\sum_{m=-l}^l |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi}$$

je sféricky symetrický. Důsledkem je sférická symetrie elektronové hustoty v libovolné plně obsazené podslupce. Stav s úhlovým momentem $l = 0$ se označují s , p značí $l = 1$, d ($l = 2$), f ($l = 3$), g ($l = 4$), h ($l = 5$), i ($l = 6$), k ($l = 7$), l ($l = 8$), m ($l = 9$).

Elektron má vlastní úhlový moment - spin $j = 1/2$ (z -ová komponenta je $m_s = -1/2, 1/2$), vlastní funkce je $\sigma_{m_s}(s_z) = \delta_{m_s s_z}$. Stav s rozdíly v kvantových číslech jsou ortonormální $\langle Y_{lm_l} \sigma_{m_s} | Y_{l'm'_l} \sigma_{m'_s} \rangle = \delta_{ll'} \delta_{m_l m'_l} \delta_{m_s m'_s}$.



Obrázek 2: Semiklasické schéma pro úhlové momenty $J = 2$ a $3/2$ (převzato z [2]).

2.1.1 Radiální část vlnové funkce

Vlnová funkce je nulová v místě jádra $P_{nl}(0) = 0$. Pro volné stavy ($E_{el} > 0$), otevřená hraniční podmínka v $r \rightarrow \infty$ vede ke spojitému energetickému spektru. Pro vázané stavy ($E_{nl} < 0$) jsou povoleny jen diskrétní energetické hladiny, jelikož vlnová funkce musí jít k 0 pro $r \rightarrow \infty$. Rovnice pro radiální část vlnové funkce je

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2Z}{r} \right] P_{nl}(r) = EP_{nl}(r). \quad (7)$$

Zde je efektivní potenciál $V_{eff}(r) = V(r) + l(l+1)/r^2 = -2Z/r + l(l+1)/r^2$. Po substituci $\rho = 2Zr/n$ a $E = -Z^2/n^2$ je rovnice transformována do tvaru

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{1}{4} + \frac{n}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] P_{nl}(\rho) = 0. \quad (8)$$

Analytické řešení rovnice je následující

$$P_{nl}(\rho) = - \left[\frac{Z(n-l-1)!}{n^2(n+l)!^3} \right] \rho^{l+1} e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho), \quad (9)$$

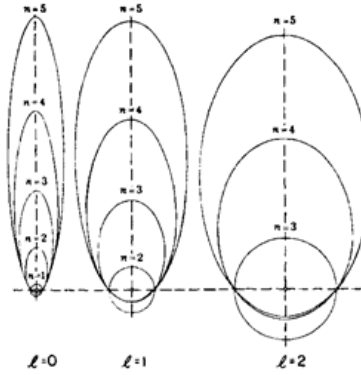
kde associováný Laguerrův polynom je

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = -(n+l)!^2 \sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{(-\rho)^k}{k!(n-l-1-k)!(2l+1+k)!}.$$

Fáze obecného řešení je libovolná, zde užíváme konvenci $P_{nl}(r) > 0$ for $r \rightarrow 0$. Počet uzlů (nul) je $n-l-1$, počet extrémů je $n-l$.

Bohr-Sommerfeldovy orbity mají eliptický tvar. Orbit s $l = n-1$ je sférický, se zvyšujícím se n se orbity pro dané l čím dál víc prodlužují ve směru hlavní osy. Maximální vzdálenost od jádra se zvyšuje, ale nejbližší bod se k jádru přibližuje. Větší přiblížení k jádru elektronu ve stavu s s vysokým hlavním kvantovým číslem n zvyšuje jeho vazebnou energii a vede pro neutrální atomy k anomálii, kdy je stav s s vyšším hlavním kvantovým číslem obsazován dříve než d a f stavy s nižším hlavním kvantovým číslem. Tato anomálie existuje i pro některé jednou a dvakrát ionizované ionty těžkých prvků, ale nikdy nenastává pro vyšší stupně ionizace.

Pro atomy a ionty s více vázanými elektrony nemá efektivní potenciál analyticky explicitně vyjádřitelný tvar a analytické řešení pro vlnovou funkci nelze nalézt. Při numerickém řešení je iterována hodnota energie a počet uzlů musí odpovídat příslušnému stavu.



Obrázek 3: Eliptické Bohr-Sommerfeldovy orbity pro vodíkový atom (převzato z [2]).

2.1.2 Relativistické opravy

Aby bylo možno dosáhnout kvalitativní i kvantitativní shody s pozorovaným rozštěpením spektrálních čar a s energiemi přechodů, je třeba přidat relativistické opravy k Hamiltoniánu, který má pak tvar [2]

$$\mathbf{H} = -\nabla^2 + V - \frac{\alpha^2}{4} (E - V)^2 - \frac{\alpha^2}{4} \left(\frac{dV}{dr} \right) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\alpha^2}{2r} \left(\frac{dV}{dr} \right) (\vec{\mathbf{l}} \cdot \vec{\mathbf{s}}) , \quad (10)$$

kde konstanta jemné struktury $\alpha = e^2/(4\pi\epsilon_0\hbar c) = \hbar/(m_e c a_0) = 1/137.036$ a $V = -2Z/r$ pro vodíkupodobné ionty. Třetí člen Hamiltoniánu je hmotově-rychlostní člen daný závislostí hmotnosti elektronu na jeho rychlosti. Čtvrtý člen je tzv. Darwinův člen vyjadřující relativistickou korekci v důsledku neurčitosti polohy elektronu. Poslední člen je spin-orbitální člen způsobený magnetickou interakcí orbitálního a spinového magnetického momentu. Zatímco členy hmotově-rychlostní a Darwinův vedou pouze k posuvu energetických hladin, spin-orbitální vazba vede k rozštěpení energetických hladin s $l \neq 0$.

Operátor $\vec{\mathbf{l}} \cdot \vec{\mathbf{s}} = (\mathbf{j}^2 - \mathbf{l}^2 - \mathbf{s}^2)/2$ má vlastní hodnoty $X = [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$, což lze zjednodušit na $X = l$ pro $j = l + 1/2$ a $X = -l - 1$ pro $j = l - 1/2$. Radiální část vlnové funkce závisí na kvantových číslech n, l a nově ještě na j a může být vypočtena přímo z radiální části Schrödingerovy rovnice. Opravy energií lze vypočítat z klasických $P_{nl}(r)$ s použitím členů relativistických oprav Hamiltoniánu. Posun energií v důsledku spin-orbitální vazby je pak dán vztahem

$$\delta E_{so} = \alpha^2 Z X \langle r^{-3} \rangle = (1 - \delta_{l0}) \frac{\alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+1)(2l+1)} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] . \quad (11)$$

Všechny relativistické opravy energií jsou úměrné Z^4 a rostou tedy se Z rychleji než základní členy úměrné Z^2 .

3 Víceelektronový atom (iont)

Nebudeme zatím uvažovat členy hmotově-rychlostní a Darwinův, protože jejich vliv lze na energie stavů lze počítat dodatečně poruchovou metodou. Nicméně spin-orbitální vazbu musíme zahrnout, protože má významný vliv na strukturu energetických hladin. Budeme tedy řešit

Schrödingerovu rovnici s Hamiltoniánem ve tvaru

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{kin} + \mathbf{H}_{e-nuc} + \mathbf{H}_{e-e} + \mathbf{H}_{so} = - \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{2Z}{r_i} + \sum_i \sum_{j < i} \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i \xi_l(r_i) (\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i) . \quad (12)$$

Multiplikační faktor ξ_l lze spořítat ze znalosti použitého přibližného či selfkonzistentního potenciálu polí $V(r)$ pomocí vztahu $\xi_l = \alpha^2/2r \times (dV/dr)$.

Vlnové funkce $\Psi^k(\vec{r})$ komplexních atomů jsou řešení Schrödingerovy rovnice a jsou vyjádřeny jako lineární kombinace bázových funkcí ψ_b

$$\mathbf{H}\Psi^k(\vec{r}) = E^k\Psi^k(\vec{r}) \quad \Psi^k(\vec{r}) = \sum_b y_b^k \psi_b . \quad (13)$$

Bázové funkce jsou ortonormální a tvoří úplný systém funkcí. Obecně je tento systém nekonečný.

Bázové funkce jsou konstruovány z jednoelektronových vlnových funkcí $\varphi_i(\vec{r}_i)$. Pauliho vylučovací princip vyžaduje bázové funkce antisymetrické vzhledem k výměně libovolných 2 elektronů. Takové funkce mohou být zkonstruovány ve formě determinantů

$$\psi_b = (N!)^{-1/2} \sum_P (-1)^p \varphi_1(\vec{r}_{j_1}) \varphi_2(\vec{r}_{j_2}) \dots \varphi_N(\vec{r}_{j_N}) , \quad (14)$$

kde $p = 0$ pro sudou permutaci a $p = 1$ pro lichou permutaci a \vec{r} zahrnuje také spin \vec{s} . Antisymetrizovaná funkce eliminuje možnost, aby libovolné dva orbitály byly identické, neboť by to vedlo k $\psi_b = 0$. Navíc elektrony se stejným spinem nemohou být ve stejném místě a tak ψ_b musí být velmi malé, když jsou elektrony se stejným spinem blízko sebe. Antisymetrizované bázové vlnové funkce tedy zahrnují korelace elektronů se stejným spinem prostřednictvím Pauliho vylučovacího principu. Naopak elektrony s opačnými spiny nejsou korelovány, jelikož bázové funkce neobsahují žádnou korelaci v důsledku coulombovského odpuzování.

Elektrony se stejným n a l tvoří podslupku a jsou nazývány ekvivalentními elektrony. Seznam N párů $n_i l_i$ definuje konfiguraci. Jestliže počet elektronů v podslupce k označíme w_k , pak je konfigurace specifikována následujícím zápisem

$$(n_1 l_1)^{w_1} (n_2 l_2)^{w_2} \dots (n_h l_h)^{w_h} , \quad \text{where } \sum_{k=1}^h w_k = N .$$

Plně obsazená podslupka k (s^2 , p^6 , d^{10} , f^{14} , ...) je nazývána uzavřená a její úhlové momenty $L_k = S_k = J_k = 0$. Uzavřené podslupky se obvykle vynechávají ve stručné notaci a tak konfigurace Ne I $1s^2 2s^2 2p^5 3s$ je zapisována Ne I $2p^5 3s$.

3.1 Energie středovaná přes konfiguraci a radiální vlnové funkce

Energie E_{av} středovaná přes konfiguraci je střední hodnota energie množiny všech bázových funkcí patřících k dané konfiguraci, tj. všech dovolených kombinací orbitálních a spinových úhlových momentů všech elektronů. Je vyjádřena jako

$$E_{av} = \langle b | \mathbf{H} | b \rangle_{av} = \sum_b \langle b | \mathbf{H} | b \rangle / M = \sum_b E^b / M ,$$

kde M je počet bázových funkcí. E_{av} je také energie sféricky středovaného atomu. Spin-orbitální příspěvky k E_{av} se navzájem vyruší díky přítomnosti funkcí se spiny $\pm 1/2$.

Príspevek interakcií medzi elektrony se skládá z prímeého a výmeého členu, energie středovaná přes konfiguraci je tak vyjádřena

$$E_{av} = \sum_i \langle i | -\nabla^2 | i \rangle_{av} - \sum_i \left\langle i \left| \frac{2Z}{r_1} \right| i \right\rangle_{av} + \sum_i \sum_{j < i} \left[\left\langle ij \left| \frac{2Z}{r_{12}} \right| ij \right\rangle_{av} - \left\langle ij \left| \frac{2Z}{r_{12}} \right| ji \right\rangle_{av} \right], \quad (15)$$

kde první člen je suma kinetických energií elektronů středovaných přes konfiguraci, druhý člen je suma středovaných potenciálních energií v poli jádra a třetí člen je dán vzájemnými potenciálními energiemi E_{ij} . Přes konfigurace středovaná vazebná energie i -tého elektronu ve stavu $n_i l_i$ je

$$E^i = E_k^i + E_n^i + \sum_{j \neq i} E^{ij},$$

kde E_k^i je kinetická energie, E_n^i je potenciální energie v poli jádra a E^{ij} je vzájemná potenciální energie mezi i -tým a j -tým elektronem. Celková vazebná energie se tedy od sumy vazebných energií všech elektronů liší o jednu polovinu sumy vzájemných potenciálních energií E^{ij} .

Radiální vlnové funkce $P_{n_j l_j}$ jsou identické pro všechny elektrony v podslupce. Tyto funkce minimalizují energii atomu středovanou přes konfiguraci při splnění vazebné podmínky ortonormalnosti funkcí s různým n a shodným l .

Radiální vlnové funkce jsou řešením selfkonzistentní Hartree-Fockovy (HF) rovnice

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} - \frac{2Z}{r} + \sum_{j=1}^q (w_j - \delta_{ij}) \int_0^\infty \frac{2}{r_{>}} P_j^2(r_2) dr_2 - (w_i - 1) A_i(r) \right] P_i(r) = \\ = \varepsilon_i P_i(r) + \sum_{j=1(j \neq i)}^q w_j [\delta_{l_i l_j} \varepsilon_{ij} + B_{ij}(r)] P_j(r). \quad (16)$$

Zde $r_{>} = \max(r, r_2)$, A_i , B_{ij} , vyjádřené pomocí integrálů P_i , P_j jsou výmeé potenciální energie v jedné podslupce a v různých podslupkách. Čtvrtý člen na levé straně je potenciální energie $V_H^i(r)$ i -tého elektronu v sféricky středovaném poli ostatních $(N - 1)$ elektronů. Lagrangeovy multiplikátory ε_{ij} jsou měněny tak, aby byla dosažena ortogonalita funkcí P . Multiplikátory ε_i vyjadřují vazebnou energii elektronu v podslupce

$$\varepsilon_i = E_k^i + E_n^i + \sum_{j(\neq i)=1}^N E^{ij} = E^i. \quad (17)$$

HF rovnice je pak řešena iterací selfkonzistentního pole (SCF iterace). Tato iterace jen obtížně konverguje pro vysoké orbity neutrálních a nízce ionizovaných atomů. Pro integrály s P_i ve jmenovateli jsou kvůli nulám P_i preferovány jiné metody výpočtu radiálních vlnových funkcí.

Je několik přibližných metod k výpočtu radiálních vlnových funkcí a vazebných energií. Všechny užívají lokální potenciál, jsou ušetřeny složitostí doprovázející SCF iteraci a jsou vhodné pro výpočet integrálů. Metody Thomas-Fermiho (TF) a Thomas-Fermi-Diracova (TFD), což je TF s přidáním výmeého potenciálu, užívají atom s polovolnými elektrony. Jsou jednoduché, ale užívaný potenciál je špatný. Hartreeho metoda užívá $V(r) = -2Z/r + V_H(r)$, nedostatkem je absence výmeých členů. V Hartree-Fock-Slaterově (HFS) metodě jsou výmeé jevy započteny stejně jako u TFD metody. Nejpresnější známá je často užívaná metoda HX (Hartree-plus-Statistical-Exchange). Potenciál má tvar $V_i(r) = -2Z/r + V_H(r) + V_x(r)$, kde $V_x(r)$ je aproximace pro výmeé členy založená na statistickém přístupu.

3.2 Detailní struktura energetických hladin

Rozštěpení hladin energie uvnitř jedné konfigurace je způsobeno vazbou úhlových momentů. Složená funkce dvou úhlových momentů je vyjádřena pomocí Clebsch-Gordonových koeficientů C následovně

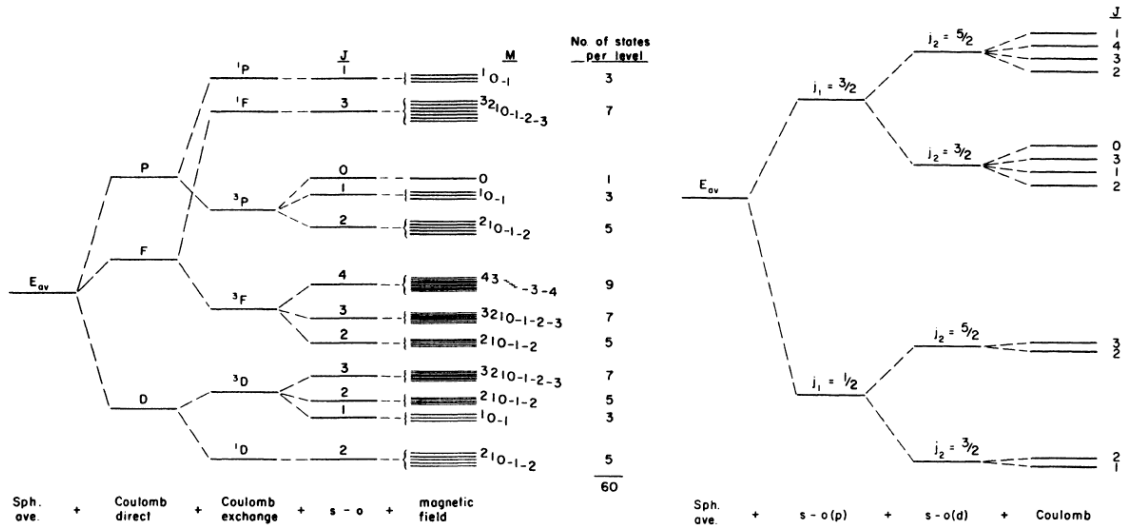
$$|j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} C(j_1 j_2 m_1, m - m_1; j m) |j_1 j_2 m_1, m - m_1\rangle = (-1)^{j_1+j_2-j} |j_2 j_1 j m\rangle . \quad (18)$$

Je vlastní funkcí 4 operátorů $\mathbf{J}_1^2, \mathbf{J}_2^2, \mathbf{J}^2 = (\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2)^2$ a $\mathbf{J}_z = \mathbf{J}_{1z} + \mathbf{J}_{2z}$. Skládání dvou úhlových momentů není komutativní. Skládání 3 úhlových momentů je ještě složitější a není asociativní.

Základní rozštěpení energetických hladin je ovlivněno relativní důležitostí různých členů Hamiltoniánu. Popíšeme zde 2 základní schémata - **LS** vazbu a **jj** vazbu. Některé konfigurace se chovají podle jiných schémat (**LK** vazba, **JK** vazba) a jiné konfigurace mají přechodnou vazbu, což znamená, že nemohou být přiřazeny k žádnému obecnému schématu vazby.

LS vazba je charakteristická pro atomy s nízkým Z , kdy coulombovské odpuzování dominuje nad spin-orbitální interakcí. Základní rozštěpení je podle celkového orbitálního úhlového momentu $\mathbf{L} = \sum_i \vec{l}_i$ a podle celkového spinu $\mathbf{S} = \sum_i \vec{s}_i$. Potom jsou \mathbf{L} and \mathbf{S} složeny dohromady, aby byly vytvořeny vlastní funkce $\mathbf{J}^2, \mathbf{J}_z$. Obvyklé značení stavů je $^{2S+1}L_J$, kde $2S + 1$ je multiplicita v důsledku možných orientací celkového spinu, celkový orbitální úhlový moment L je reprezentován písmeny S, P, D, ... pro $L = 0, 1, 2, \dots$ a lichá parita je označena horním indexem o , například $^3S_1, ^2P_{1/2}^o$.

Naopak prvky s vysokým Z , kde spin-orbitální interakce dominuje nad elektrostatickým odpuzováním se chovají podle **jj** vazby. Zde se nejprve skládají orbitální a spinový úhlový moment pro každý elektron $\vec{l}_i + \vec{s}_i = \vec{j}_i$, a potom se skládají dohromady celkové úhlové momenty. Označení hladin pro 2 elektrony je $[(l_1, s_1) j_1, (l_2, s_2) j_2] \mathbf{JM}$.



Obrázek 4: Rozštěpení pd konfigurace při **LS** vazbě (levý panel) a při **jj** vazbě (pravý panel) (přetištěno z [2]).

Schéma rozštěpení hladin energie pd konfigurace při **LS** a **jj** vazbách je demonstrováno na Obr. 4. Obě vazby začínají z energie E_{av} středované přes konfiguraci. **LS** vazba postupně přidává

velkou coulombovskou interakci (přímou a výměnnou), spin-orbitální interakci a nakonec vliv vnějšího magnetického pole. Při **jj** vazbě vedou 2 silné spin-orbitální interakce ke 4 energiím; malá coulombovská interakce potom vede k malému rozštěpení podle celkového úhlového momentu **J**.

4 Atomové procesy

Účinné průřezy a rychlostní koeficienty jednotlivých atomových procesů lze přesně spočítat ze znalosti vlnových funkcí koncového a počátečního stavu. My se zde ale zaměříme na jednoduché přibližné vztahy, které demonstrují kvalitativní charakteristiky jednotlivých procesů.

Atomové procesy se obvykle dělí na srážkové procesy (procesy bez účasti fotonu) a radiační procesy.

4.1 Srážkové procesy

Pro proces α , kdy na částice 2 nalétává tok $\Gamma_1 = n_1 g$ částic 1 (g je vzájemná rychlost), je účinný průřez $Q^{(\alpha)}$ dán počtem událostí za jednotku času na jednu částici druhu 2 lomený tokem Γ_1 nalétávajících částic 1. Počet událostí α za jednotku času v jednotce objemu je

$$R_{12}^{(\alpha)} = n_1 n_2 g Q_{12}^{(\alpha)}(g) \quad \left(R_{11}^{(\alpha)} = \frac{1}{2} n_1^2 g Q_{11}^{(\alpha)}(g) \right) \quad (19)$$

Zmenšení počtu částic n_2 v jednotce objemu procesem α je dáno vztahem

$$\left(\frac{dn_2}{dt} \right)^{(\alpha)} = -R_{12}^{(\alpha)}$$

Pokud není hustota volných elektronů malá ve srovnání s hustotou ostatních částic, dominují srážky iontů s elektrony.

4.1.1 Srážková excitace (deexcitace)

Budeme popisovat excitaci z nižší hladiny k na vyšší hladinu l

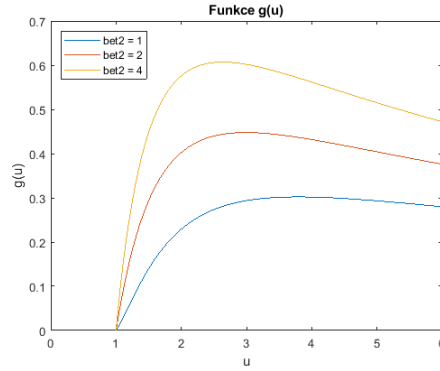
$$i^{(k)} + e \rightleftharpoons i^{(l)} + e \quad \varepsilon_{kl} = \varepsilon_l - \varepsilon_k$$

Prahová energie elektronu pro excitaci je ε_{kl} . Pro srážkové procesy neplatí výběrová pravidla a srážková excitace pro zakázaný přechod může mít podobně velkou pravděpodobnost jako pro povolený přechod. Obvykle účinný průřez rychle narůstá nad prahovou energií ε_{kl} , dosahuje maxima při několikanásobku prahové energie a pak klesá. Pro povolené dipólové přechody lze napsat přibližný vzorec pro účinný průřez srážkové excitace [3] v závislosti na poměru $u = \varepsilon/\varepsilon_{kl}$ energie ε dopadajícího elektronu k prahové energii ε_{kl}

$$Q^{(k \rightarrow l)}(\varepsilon) = 4\pi a_0^2 \left(\frac{\varepsilon^H}{\varepsilon_{kl}} \right)^2 f_{kl} \beta_1 g(u) , \quad (20)$$

kde $a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/(m_e e^2) = 5.3 \times 10^{-11}$ m je Bohrovův radius, $\varepsilon^H = 13.6$ eV je ionizační potenciál vodíkového atomu, f_{kl} je síla osclátoru pro absorpci a funkce

$$g(u) = \frac{u-1}{u^2} \ln(1.25\beta_2 u)$$



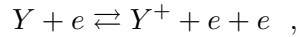
Obrázek 5: Funkce g pro různá β_2 v závislosti na poměru u energie ε elektronu k prahové energii ε_{kl} .

a β_1, β_2 jsou konstanty řádu 1. Funkce $g(u)$ zobrazená na Obr. 5 nabývá maxima pro $u \simeq 2 - 4$.

Účinný průřez $Q \sim \varepsilon_{kl}^{-2}$, a proto jsou srážkové procesy rychlé mezi blízkými hladinami. Srážkové procesy mohou například zajistit rovnováhu uvnitř jedné rozštěpené hladiny s danou konfigurací. Rovnováha bude lépe zajištěna u vyšších hladin, kde je energie rozštěpení menší.

4.1.2 Srážková ionizace (tříčásticová rekombinace)

Popisujeme ionizaci atomu (iontu) Y z hladiny k



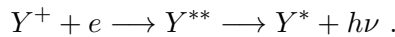
kde ionizační energie z hladiny k je $\varepsilon_{k\lambda}$. Nechť energie nalétávajícího elektronu je ε . Označíme $u = \varepsilon/\varepsilon_{k\lambda}$. Účinný průřez srážkové ionizace je pak

$$Q^{(k \rightarrow \lambda)}(\varepsilon) = 2.66\pi a_0^2 \left(\frac{\varepsilon^H}{\varepsilon_{k\lambda}} \right)^2 \xi_k \beta_1 g(u) , \quad (21)$$

kde ξ_k je počet elektronů ve vnější slupce na hladině k . Opět je závislost účinného průřezu pro ionizaci na poměru u energie elektronu ε k prahové energii $\varepsilon_{k\lambda}$ dána výše uvedenou funkcí $g(u)$. Účinný průřez je nepřímo úměrný druhé mocnině prahové energie a je tedy větší pro výše excitované stavy s malým ionizačním potenciálem. Rychlost tříčásticové rekombinace je úměrná $n_i n_e^2$ a je tedy nezanedbatelná pouze v hustém plazmatu.

4.1.3 Dielektronová rekombinace

Dielektronová rekombinace je dvoustupňový srážkově-radiační proces. Zachytí-li iont Y^+ volný elektron, vznikne autoionizační stav Y^{**} atomu (iontu) Y s energií vyšší než je jeho ionizační potenciál I_p . Vyzářením fotonu přejde atom (iont) do excitovaného stavu Y^* . Schéma procesu je



Rychlost dielektronové rekombinace je úměrná $n_+ n_e$, a v méně hustých plazmatech může převažovat nad tříčásticovou rekombinací.

4.2 Radiační procesy

Radiační procesy lze rozdělit do tří skupin dle charakteru počátečního a koncového stavu.

1. Přechody vázaný – vázaný (fotodeexcitace a fotoexcitace) odpovídají čárovému spektru záření.
2. Přechody volný – vázaný (fotorekombinace a fotoionizace) odpovídají spojitému záření s minimální energií fotonu (rekombinační hranou).
3. Přechody volný – volný (brzdné záření a srážková absorpce) odpovídají neohrazenému spojitému spektru.

Budeme zde předpokládat, že frekvence fotonu je mnohem větší než elektronová plazmová frekvence ω_{pe} , a proto můžeme s dobrou přesností položit relativní permitivitu $\varepsilon_r = 1$.

4.2.1 Přechody vázaný – vázaný

Jde o procesy fotodeexcitace, kdy iont (atom) přejde z vyššího stavu l na nižší stav k a rozdíl energií je vyzářen ve formě fotonu, a inverzní proces fotoexcitace. Schematicky je lze zapsat

$$i^{(l)} \rightleftharpoons i^{(k)} + h\nu \quad h\nu = \varepsilon_l - \varepsilon_k \quad \vec{p}_\nu = \frac{h\nu}{c} \vec{\Omega} \quad ,$$

kde $\vec{\Omega}$ je jednotkový vektor ve směru šíření fotonu.

Intenzita záření v infinetizimální spektrální a úhlové oblasti je $I_\nu(\vec{\Omega})d\nu d\vec{\Omega}$, kde veličinu $I_\nu(\vec{\Omega})$ nazýváme spektrální intenzitou záření. Pro izotropní elektromagnetické pole je

$$I_\nu(\vec{\Omega}) = n_\nu \frac{c}{4\pi} h\nu \quad ,$$

kde n_ν je objemová hustota fotonů v dané spektrální oblasti.

Počet fotonů absorbovaných nepohyblivými částicemi o koncentraci n_k v jednotce objemu za jednotku času je

$$R = \int R_\nu d\nu = n_k \int \frac{I_\nu(\vec{\Omega})}{h\nu} d\nu Q_\nu d\vec{\Omega} \quad ,$$

kde Q_ν je účinný průřez pro absorpci. V případě pohyblivých částic se ν mění v důsledku Dopplerova jevu a v laboratorní soustavě účinný průřez závisí na vektoru rychlosti částice a na směru šíření záření. Účinný průřez pro fotoexcitaci pro povolený dipólový přechod je

$$Q_\nu^{(k \rightarrow l)} = \frac{e^2}{4\varepsilon_0 m_e c} f_{kl} \Phi(\nu) \quad , \quad (22)$$

kde f_{kl} je síla oscilátoru pro absorpci (obvykle $0 < f_{kl} < 1$) a $\Phi(\nu)$ je tvar absorpční čáry ($\int \Phi(\nu) d\nu = 1$). Tvar emisní čáry je většinou stejný jako u absorpční čáry, ale v některých situacích se může lišit. Zavádí se i síla oscilátoru f_{lk} pro emisi, která je záporná a platí $f_{lk} = -g_k f_{kl} / g_l$ a kde g značí degeneraci příslušného stavu.

Pro výpočet počtu absorbovaných fotonů v jednotce objemu za jednotku času je třeba zintegrovat intenzitu záření přes frekvenci a přes prostorový úhel

$$I^{kl}(\vec{\Omega}) = \int I_\nu(\vec{\Omega}) \Phi(\nu) d\nu \quad \bar{I}^{kl} = \int I^{kl}(\vec{\Omega}) d\vec{\Omega} \quad .$$

Pokud se intenzita záření mění pomalu, lze položit $I^{kl}(\vec{\Omega}) \simeq I_{\nu_{kl}}$. Pokud porovnáme počet fotoexcitací ze stavu k do stavu l v jednotce objemu za jednotku času vyjádřený pomocí účinného průřezu s vyjádřením pomocí Einsteinova koeficientu B_{kl} pro absorpci, dostaneme hodnotu Einsteinova koeficientu

$$R^{kl} = n_k \frac{\bar{I}^{kl}}{h\nu} \frac{e^2}{4\varepsilon_0 m_e c} f_{kl} = n_k B_{kl} \bar{I}^{kl} \quad \Longrightarrow \quad B_{kl} = \frac{e^2}{4\varepsilon_0 m_e c h \nu_{kl}} f_{kl} \quad (23)$$

Počet fotonů emitovaných stimulovanou emisí v jednotce objemu za jednotku času je vyjádřen pomocí Einsteinova koeficientu B_{lk} pro stimulovanou emisí

$$R_{stim}^{lk} = n_l B_{lk} \bar{I}^{kl} \quad (24)$$

Rychlost spontánní emise R_{stim}^{lk} a radiační doba života τ_{lk}

$$R_{spont}^{lk} = n_l A_{lk} \quad \tau_{lk} = A_{lk}^{-1}, \quad (25)$$

kde A_{lk} je Einsteinův koeficient pro spontánní emisí.

Vztahy mezi Einsteinovými koeficienty lze odvodit z podmínek pro termodynamickou rovnováhu, kdy počet emitovaných fotonů na přechodu $l \rightarrow k$ se musí rovnat počtu absorbovaných fotonů na přechodu $k \rightarrow l$ a populace stavů jsou dány vztahem

$$n_k = \frac{g_k}{g_l} n_l e^{h\nu/k_B T}.$$

Odtud vyjádříme spektrální intenzitu záření a porovnáme ji s Planckovým spektrem absolutně černého tělesa

$$I_{\nu}^{kl} = \frac{A_{lk}}{\frac{g_k}{g_l} B_{kl} e^{h\nu_{kl}/k_B T} - B_{lk}} = B_{\nu} = \frac{2h\nu^3/c^2}{e^{h\nu/k_B T} - 1}.$$

Odtud získáme následující vztahy pro Einsteinovy koeficienty

$$g_k B_{kl} = g_l B_{lk} \quad \frac{A_{lk}}{B_{lk}} = \frac{8\pi h \nu_{kl}^3}{c^2} \quad \Longrightarrow \quad A_{lk} = \frac{g_k}{g_l} \frac{2\pi e^2 \nu_{kl}^2}{\varepsilon_0 m_e c^3} f_{kl}. \quad (26)$$

Koeficient spontánní emise je úměrný kvadrátu frekvence fotonu a povolené dipólové přechody jsou tedy rychlé pro velký energetický rozdíl mezi stavy, což je opak proti srážkovým procesům, které jsou rychlé mezi energeticky blízkými stavy. Typická doba života pro silný dipólový přechod v optické oblasti s energií fotonu ~ 1 eV je 10 - 100 ns, ale v oblasti XUV (měkkého rentgenového) záření s energií fotonu ~ 1 keV je $10^6 \times$ kratší (10 - 100 fs). Emisní i absorpční čára mají velice často shodný tvar $\Phi(\nu)$. Tato funkce není nikdy δ funkce, ale spektrální čára je rozšířena různými procesy.

1. Přirozené rozšíření - v důsledku spontánní emise je doba života energetického stavu konečná a v důsledku Heisenbergovy relace neurčitosti $\delta(E) \times \delta(t) \geq \hbar/2$ má energie stavu končnou šířku. Šířka přechodu ze stavu l do stavu k je

$$\Delta\varepsilon_{jk} = h\gamma_{lk} \quad \gamma_{lk} = \gamma_l + \gamma_k \quad \gamma_l = \sum_{j < l} A_{lj}.$$

Spektrum odpovídá tlumenému oscilátoru s vlastní frekvencí ν_{kl} a koeficientem útlumu γ_{lk} . Toto spektrum je dáno Lorenzovým tvarem čáry

$$\Phi(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_{lk}/4\pi}{(\nu - \nu_{kl})^2 + (\gamma_{lk}/4\pi)^2} \quad (27)$$

Přirozené rozšíření je většinou menší než ostatní typy rozšíření (s výjimkou velmi řídkých systémů s malou iontovou teplotou).

2. Tlakové rozšíření - je důsledkem interakce emitéru s okolními částicemi. V plazmatu s převahou nabitých částic je tlakové rozšíření dáno působením elektrických polí na emitér, proto mluvíme o Starkovu rozšíření. Jeho zdrojem jsou jednak srážky s volnými elektrony (impaktní rozšíření) a jednak kvazistacionární iontová mikropole. U neutrálních částic se vyskytuje např. Van der Waalsovo rozšíření.
3. Dopplerovo rozšíření - v důsledku tepelného pohybu iontů ve směru vyzařování jsou frekvence vyzařování jednotlivých iontů posunuty Dopplerovým jevem. Profil čáry závisí na rozdělovací funkci vyzařujících iontů. Pro Maxwellovo rozdělení má profil čáry tvar

$$\Phi(\nu) \sim \exp \left[-\frac{(\nu - \nu_{kl})^2}{\Delta\nu_D^2/4 \ln 2} \right] \quad (28)$$

Pokud se projeví jak Lorentzovo, tak i Dopplerovo rozšíření, profil čáry je dán jejich konvolucí a je nazýván Voigtovým profilem.

4.2.2 Přechody volný – vázaný

Jedná se o procesy fotorekombinace a fotoionizace. Pro fotoionizaci ze stavu k musí být energie fotonu $h\nu \geq \varepsilon_{k\lambda}$ a účinný průřez $Q^{(k \rightarrow \lambda)} \sim \nu^{-3}$. Zdroj fotorekombinačního záření je pro Maxwellovo rozdělení elektronů dán vztahem

$$j_\nu \sim \exp \left(-\frac{h\nu - \varepsilon_{k\lambda}}{k_B T_e} \right) \quad \text{pro } h\nu \geq \varepsilon_{k\lambda} \quad \text{a } j_\nu = 0 \quad \text{pro } h\nu < \varepsilon_{k\lambda}$$

s klasickým koeficientem modifikovaným Gauntovým faktorem g_{bf} závislým na emitujícím iontu a stavu, do kterého iont rekombinuje. Ve spektru se objevuje skok zvaný rekombinační hrana. Tento skok je rozmazán všemi mechanismy popsány u rozšíření čáry.

4.2.3 Přechody volný – volný

Jedná se o brzdné záření a srážkovou absorpci. Spektrum brzdného záření je blízké $\sim \exp(-h\nu/k_B T_e)$. Celkový výkon je

$$P_{ff} \sim Z^2 n_e n_i T_e^{1/2} \bar{g}_{ff} ,$$

kde Z je náboj iontu a \bar{g}_{ff} je Gauntův faktor pro brzdné záření. Vidíme, že výkon brzdného záření je úměrný odmocnině elektronové teploty. Roste tedy s teplotou daleko pomaleji než výkon vyzařovaný absolutně černým tělesem. Poměr mezi výkonem vyzařovaným rekombinací do stavu k a brzdným zářením je [3]

$$\frac{P_k^{fb}}{P_{ff}} \simeq \frac{2\varepsilon_{k\lambda}/k}{k_B T_e} ,$$

kde k pro vodíkpodobný iont je hlavní kvantové číslo. Účinný průřez pro srážkovou absorpci fotonu je

$$Q_\nu^{ff} \sim \frac{n_e n_i Z^2 \bar{g}_{ff}}{\nu^3 v_{Te}}$$

4.2.4 Transport záření

Budeme popisovat transport záření s frekvencí mnohem vyšší než je plazmová frekvence. V tomto případě je relativní permitivita plazmatu přibližně rovna 1 a grupová rychlost šíření záření je přibližně rovna rychlosti světla ve vakuu. Pak je transport záření podle paprsku po dráze l popsán následující rovnicí pro spektrální intenzitu I_ν

$$\frac{1}{c} \frac{\partial I_\nu}{\partial t} + \frac{\partial I_\nu}{\partial l} = j_\nu - k_\nu I_\nu, \quad (29)$$

kde j_ν je spektrální hustota výkonu vyzařovaného spontánní emisí z jednotky objemu a k_ν je efektivní koeficient absorpce, což je koeficient absorpce mínus koeficient stimulované emise (k_ν je záporný, pokud na dané frekvenci dochází k laserování). Veličiny j_ν , k_ν mohou být závislé na směru $\vec{\Omega}$ šíření záření například v důsledku nenulové rychlosti proudění iontů. V rovnici (29) je pro jednoduchost zanedbán rozptyl záření.

Nechť L je charakteristický rozměr plazmatu. Pokud $k_\nu L \ll 1$, říkáme, že plazma je pro danou frekvenci **opticky tenké**. Téměř každý foton, vyzářený v opticky tenkém plazmatu, z něho vyletí ven. Laboratorní plazmata jsou často opticky tenká s výjimkou frekvencí nejsilnějších čar. Pokud naopak $k_\nu L \gg 1$, říkáme, že plazma je pro danou frekvenci **opticky tlusté**. Fotony, vyzářené v hloubce opticky tlustého plazmatu, jsou v plazmatu reabsorbovány a mají jen velmi malou šanci dostat se na jeho povrch. Absolutně černé těleso je opticky tlusté pro všechny frekvence.

5 Populace (obsazenost) jednotlivých stavů

Populace jednotlivých stavů (počet iontů v daném stavu v jednotce objemu) lze vypočítat buď pomocí různých analytických přiblížení nebo řešením rychlostních rovnic.

5.1 Termodynamická rovnováha (TE)

Termodynamickou rovnováhu lze charakterizovat následujícími čtyřmi podmínkami.

1. Spektrum záření odpovídá Planckovu spektru absolutně černého tělesa

$$B_\nu = \frac{2h\nu^3/c^2}{e^{h\nu/k_B T} - 1}. \quad (30)$$

2. Rozdělení rychlostí iontů a volných elektronů je maxwellovské s teplotou T (teploty elektronů, iontů a záření jsou si rovny $T_e = T_i = T_r = T$).
3. Rovnováha mezi excitačními stavy iontů stejného stupně ionizace je dána Boltzmannovým vztahem

$$\frac{n_l}{n_k} = \frac{g_l}{g_k} e^{-\varepsilon_{kl}/k_B T}, \quad (31)$$

kde g jsou degenerace daných stavů a $\varepsilon_{kl} = \varepsilon_l - \varepsilon_k$ je rozdíl energií daných stavů.

Poměr sumy populací n k populaci n_1 základního stavu je dán vztahem

$$\frac{n}{n_1} = \sum_{k=1}^{k_{max}} \frac{n_k}{n_1} = \frac{1}{g_1} \sum_{k=1}^{k_{max}} g_k e^{-\varepsilon_k/k_B T} = \frac{Z(T)}{g_1}.$$

Všimněte si, že partiční funkce $Z(T)$ diverguje pro $k_{max} = \infty$. Je ale třeba si uvědomit, že pro vysoké stavy bude poloměr orbity vnějšího elektronu izolovaného iontu větší než průměrná vzdálenost nejbližšího iontu. Takové stavy nejsou stavy izolovaného iontu, jsou ovlivněny okolím a nemusí být vázané. Vliv okolí se projeví snížením ionizačního potenciálu ΔI , což se projeví i v emisním spektru posunem rekombinační hrany a absencí čar odpovídající vysoce energetickým stavům. V nejjednodušším přiblížení lze předpokládat, že stavy s energií vyšší než $I_p - \Delta I$ nejsou vázané. Pokud je energie ε_2 prvního excitovaného stavu mnohem větší než tepelná energie $k_B T$, pak je $Z(T) \simeq g_1$ a populace excitovaných stavů jsou velmi malé ve srovnání s populací základního stavu.

4. Ionizační rovnováha je vlastně chemická rovnováha a je dána Sahovou rovnicí. Popíšeme obecně rovnováhu mezi ionizačními stupni p a $p + 1$ (pro neutrální atom $p = 0$). Partiční funkce pro volný elektron je

$$Z_e = 2 \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2} \right)^{3/2} .$$

Pro populaci $n_{k,p}$ k -tého excitovaného stavu ionizačního stupně p a populaci $n_{1,p+1}$ základního stavu ionizačního stupně $p + 1$ platí

$$\frac{n_e n_{1,p+1}}{n_{k,p}} = 2 \frac{g_{1,p+1}}{g_{k,p}} \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{\varepsilon_{k\lambda}}{k_B T_e} \right) .$$

Pro celkové populace ionizačních stavů pak platí

$$\frac{n_e n_{p+1}}{n_p} = 2 \frac{Z_{p+1}}{Z_p} \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{I_p}{k_B T_e} \right) , \quad (32)$$

kde partiční funkce Z_{p+1} , Z_p jsou dány partičními funkcemi excitačních stavů, protože partiční funkce translačního pohybu se liší zanedbatelně.

5.2 Lokální termodynamická rovnováha (LTE)

Ve spektru záření v laboratorním plazmatu obvykle převažují úzké spektrální útvary (spektrální čáry a rekombinační hrany), a spektrum se tak významně liší od záření absolutně černého tělesa.

V LTE je hmota v rovnováze, ale záření není rovnovážné. Platí Maxwellovo rozdělení pro elektrony, Boltzmanův vztah mezi populacemi excitačních hladin a Sahova rovnice. Taková situace je možná v hustém plazmatu, kdy srážkové procesy převažují všude nad radiačními procesy ovlivněnými spektrem záření (fotoexcitace, fotoionizace a stimulované emise).

Pokud lze vliv spektra záření na populace stavů zanedbat, pak jsou populace určeny lokálními podmínkami v daném místě, proto mluvíme o LTE.

5.3 Koronální rovnováha (CE)

Jedná se o stacionární stav ve velmi zředěném plazmatu, kde zanedbání pomalých procesů značně zjednoduší výpočet populací. Ve velmi zředěném plazmatu lze zanedbat srážkovou deexcitaci proti fotodeexcitaci a proti fotorekombinaci lze zanedbat tříčásticovou i dielektronovou rekombinaci.

5.4 Kolizně-radiační model

Řešíme rychlostní rovnice pro populace excitačních stavů různých ionizačních stupňů. V každém místě dostaneme systém obyčejných diferenciálních rovnic. Hledáme-li stacionární stav, položíme pravé strany rovné 0.

Vazba mezi různými místy je dána jen transportem záření. V přiblížení opticky tenkého plazmatu lze zanedbat vliv spektra záření na populace a populace lze pak řešit lokálně (pro každou lagrangeovskou buňku zvlášť).

5.5 Princip detailní rovnováhy (detailed balancing)

V rovnováze musí být diferenciální reakční rychlost přímého a inverzního procesu stejné (invariantnost vůči obrácení času). Z diferenciálního účinného průřezu přímého procesu lze tedy spočítat diferenciální účinný průřez inverzního procesu a ten mohu využít i mimo rovnováhu.

Pokud navíc budu uvažovat i mimo rovnováhu Maxwellovo rozdělení elektronů, pak lze stejný postup aplikovat i na rychlostní koeficienty. V rovnováze se rychlost srážkové excitace rovná rychlosti srážkové deexcitace a rychlost srážkové ionizace je rovna rychlosti tříčásticové rekombinace. Z rychlostního koeficientu přímého procesu je možno spočítat rychlostní koeficient inverzního procesu a ten je možno použít i mimo rovnováhu. Jednou z aplikací principu detailní rovnováhy jsou vztahy mezi Einsteinovými koeficienty. Výpočet koeficientů z detailní rovnováhy je výhodný i pro numerické modelování, protože je automaticky zaručeno zachování rovnovážného řešení.

Reference

- [1] T. Ohlsson. *Relativistic Quantum Physics: From Advanced Quantum Mechanics to Introductory Quantum Field Theory*. Cambridge University Press, Cambridge 2011.
- [2] R.D. Cowan. *Theory of atomic structure and spectra*. University of California Press, Berkeley 1981.
- [3] M. Mitchner and C.H. Kruger, Jr. *Partially Ionized Gases*. J. Wiley & Sons, 1973.