



UNIwersytet Jagielloński w Krakowie

**Badania porównawcze
plazmy indukowanej laserem
z zastosowaniem
optycznej spektroskopii emisyjnej
i laserowego rozpraszania Thomsona**

Tomasz Jakub Pięta

Praca doktorska napisana pod opieką
dr. hab. Krzysztofa Dzierżęgi, prof. UJ

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej
Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego

18 VI A.D. 2020

UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI W KRAKOWIE

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej
Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego

Oświadczenie

Ja, niżej podpisany: Tomasz Jakub Pięta (nr indeksu: 1030198), doktorant Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego, oświadczam, że przedłożona przeze mnie rozprawa doktorska pt. „Badanie porównawcze plazmy indukowanej laserem w argonie z zastosowaniem optycznej spektroskopii emisyjnej i laserowego rozpraszania Thomsona” jest oryginalna i przedstawia wyniki badań wykonanych przeze mnie osobiście, pod kierunkiem dra hab. Krzysztofa Dzięgi, prof. UJ. Pracę napisałem samodzielnie.

Oświadczam, że moja rozprawa doktorska została opracowana zgodnie z Ustawą o prawie autorskim i prawach pokrewnych z dnia 4 lutego 1994 r. (Dziennik Ustaw 1994 nr 24 poz. 83 wraz z późniejszymi zmianami).

Jestem świadom, że niezgodność niniejszego oświadczenia z prawdą ujawniona w dowolnym czasie, niezależnie od skutków prawnych wynikających z ww. ustawy, może spowodować unieważnienie stopnia nabytego na podstawie tej rozprawy.

Podpis doktoranta:

Data:

Podziękowania

Deo gratias.

Pragnę wyrazić serdeczne podziękowania mojemu promotorowi, dr. hab. Krzysztofowi Dzierżędze, prof. UJ, za poświęcony czas, opiekę, każdą radę i zaangażowanie w trakcie powstawania niniejszej pracy oraz podczas całego okresu doktoratu.

Dziękuję dr. hab. Bartłomiejowi Pokrzywce, prof. UP, za wyczerpujące wytłumaczenia odnośnie równowag w plazmie oraz obróbki numerycznej danych.

I would like to thank Prof. Stéphane Pellerin for his invitation, his hospitality and the opportunity to visit and work in Bourges, and I would like to thank Dr. Mamadou Sankhe for his care and advice during that trip. *Merci beaucoup!*

Dziękuję koleżankom i kolegom z grupy plazmowej: Agacie, Witkowi, Oli, Frankowi, za spędzony czas podczas badań, znajomym z ZAKŁADU FOTONIKI, ZAKŁADU OPTYKI ATOMOWEJ, I PRACOWNI FIZYCZNEJ oraz SGPZFIFUJ za poszerzenie horyzontów myślowych, nie tylko w sferze fizyki, oraz wspaniałe wspólnie spędzone chwile.

Wreszcie dziękuję wszystkim moim bliskim, którzy wspierali mnie podczas całego okresu studiów.

Streszczenie w języku polskim

Praca zawiera wyniki badań diagnostycznych plazmy indukowanej nanosekundowymi impulsami laserowymi w środowisku argonu pod ciśnieniem atmosferycznym. Diagnostyka plazmy obejmowała wyznaczenie koncentracji swobodnych elektronów oraz temperatur: elektronowej, jonizacyjnej i wzbudzeniowych z osobna dla układu atomów i jonów argonu.

Koncentracja elektronów i ich temperatura były wyznaczone metodą laserowego rozpraszania Thomsona. Z kolei, metody optycznej spektroskopii emisyjnej zostały użyte do wyznaczenia temperatur wzbudzeniowych i jonizacyjnej a także koncentracji elektronów używając do tego celu odpowiednio wykresów Boltzmanna i Sahy-Boltzmanna oraz rozszerzenie Starka linii emisyjnych. W oparciu o warunki kwazistatyczności, kwazi-jednorodności i kryterium McWhirtera zweryfikowano stan równowagi termodynamicznej plazmy na różnych etapach jej ewolucji. Ponadto, zbadano wpływ impulsu próbkującego w metodzie rozpraszania Thomsona na stan samej plazmy.

Streszczenie w języku angielskim

Thesis Abstract

The thesis concerns diagnostic of nanosecond laser-induced plasma in argon at atmospheric pressure. The results include electron concentration and electron temperature, excitation temperatures in argon atomic and ionic systems as well as ionization temperature. The electron temperature and concentration were determined using the laser Thomson scattering method while the optical emission methods were applied for determining excitation and ionization temperatures and electron concentration. In the latter case methods of the Boltzmann and Saha-Boltzmann plots and the Stark broadening of emission spectral lines were utilized. Based on the quasi-static, quasi-homogeneity and the McWhirter criteria, the state of plasma thermodynamic equilibrium was verified at various stages of its evolution. Moreover, the effect of the sampling pulse in the Thomson scattering method on the plasma state was investigated.

Moim chrześniakom: Adamowi, Tadeuszowi i Michałowi.

Ty jednak wszystko dokładnie określiłeś miarą, liczbą i wagą.

Mdr XI 20 [\[1\]](#)

Spis treści

Oświadczenie o autorstwie	iii
Podziękowania	v
Streszczenie w języku polskim	vi
Streszczenie w języku angielskim	vii
Spis treści	xv
Wykaz skrótów	xv
Wykaz symboli	xvii
Wstęp	1
I Plazma indukowana laserem	7
I.1. Plazma i wielkości ją charakteryzujące	7
I.2. Procesy atomowe i radiacyjne w plazmie	10
I.2.1. Procesy <i>free-free</i>	11
I.2.2. Procesy <i>bound-free</i>	12
I.2.3. Procesy <i>bound-bound</i>	16
I.3. Modelowanie plazmy	18
I.3.1. Model magnetohydrodynamiczny	18
I.3.2. Model zderzeniowo-radiacyjny	18
I.3.3. Model termodynamiczny	19
I.4. Lokalna równowaga termodynamiczna	21
I.4.1. Przesłanki występowania LRT w plazmie	21
I.5. Plazma indukowana laserem	23
II Optyczna spektroskopia emisyjna	31
II.1. Równanie transportu promieniowania	31
II.2. Odwrotna transformacja Abela	32
II.3. Widmo ciągłe	34

II.4. Widmo liniowe	35
II.5. Podstawowe metody spektroskopowe diagnostyki plazmy	38
II.5.1. Metoda wykresu Boltzmann – pomiar T_{wzb}	39
II.5.2. Metoda Sahy-Boltzmann – pomiar T_{jon}	39
II.5.3. Pomiar koncentracji elektronów – metoda wyznaczania szeroko- ści Starka linii widmowych	41
II.6. Wyznaczanie składu chemicznego plazmy – metoda CF-LIBS	41
III Oddziaływanie promieniowania laserowego z plazmą	43
III.1. Rozpraszanie promieniowania laserowego w plazmie	43
III.1.1. Promieniowanie emitowane przez cząstkę w ruchu	44
III.1.2. Rozpraszanie na elektronie swobodnym	45
III.1.3. Rozpraszanie na elektronie związanym	47
III.1.4. Rozpraszanie na zbiorze elektronów	48
III.1.5. Rozpraszanie Thomsona	49
III.1.6. Przybliżenie Salpetera	52
III.1.6.1. Rozpraszanie niekolektywne i kolektywne	54
III.1.7. Rozpraszanie Ramana	55
III.2. Wpływ promieniowania laserowego na plazmę	56
IV Eksperyment	65
IV.1. Generacja plazmy impulsami laserowymi	65
IV.2. Rozpraszanie światła laserowego na plazmie	67
IV.3. Układ optyczny do obrazowania plazmy i światła rozproszonego	68
IV.4. Akwizycja danych	69
IV.5. Zestawienie, justowanie i kalibracja układów optycznych i detekcji	69
IV.6. Procedura pomiarowa	73
V Opis przeprowadzonych pomiarów i ich wyniki	75
V.1. Diagnostyka plazmy metodą rozpraszania Thomsona	75
V.2. Diagnostyka plazmy metodami spektroskopii emisyjnej	84
V.3. Lokalna równowaga termodynamiczna	101
V.3.1. Warunek konieczny na minimalną wartość n_e	101
V.3.2. Kwazi-jednorodność i kwazi-stacjonarność PIL	101
V.4. Zaburzenie plazmy impulsem próbkującym	105
VI Podsumowanie i wnioski	111
A Program i procedura odwrotnej transformacji Abela	113
Bibliografia	121

Wykaz skrótów

3CR	Trójąłowa rekombinacja
AJ	Autojonizacja
CCD	Charge-Coupled Device
CF-LIBS	Calibration-Free LIBS
cLRT	częściowa Lokalna równowaga termodynamiczna
CRT	Całkowita równowaga termodynamiczna
DR	Dielektryczna rekombinacja
DSE	Deekscytacja spowodowana zderzeniem z elektronem
EJ	jonizacja na drodze zderzeń z elektronami
ES	Emisja spontaniczna
ETA-AAS	Electro Thermal Atomization-Atomic Absorption Spectroscopy
FJ	Fotojonizacja
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
LIBS	Laser-Induced Breakdown Spectorscopy
LRT	Lokalna równowaga termodynamiczna
MHD	Magnetohydrodynamiczny
OPH	Odwrotne promieniowanie hamowania
OTA	Odwrotna transformacja Abela
PH	Promieniowanie hamowania
PIL	Plazma indukowana laserem
PR	Promienista rekombinacja
RF	Rezonansowa fotoabsorpcja
WB	Wykres Boltzmannna
WB-S	Wykres Sahy-Boltzmannna
WSE	Wzbudzenie spowodowane zderzeniem z elektronem

Wykaz symboli

Symbol	Nazwa	Wartość
ε_0	przenikalność dielektryczna próżni	$8,854\,187\,817\,6 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$
k_B	stała Boltzmannna	$1,380\,648\,52(79) \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ $8,617\,330\,3(50) \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$
c	prędkość światła w próżni	$299\,792\,458 \text{ m/s}$
e	ładunek elementarny	$1,602\,176\,620\,8(98) \cdot 10^{-19} \text{ C}$
m_e	masa elektronu	$9,109\,383\,56(11) \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
a_0	promień Bohra	$0,529\,177\,210\,67(12) \cdot 10^{-10} \text{ m}$
α	stała struktury subtelnej	$7,297\,352\,566\,4(17) \cdot 10^{-3}$ $\approx 1/137$
E_H	energia jonizacji wodoru	1 Ry $= 13,605\,693\,009(84) \text{ eV}$
r_0	klasyczny promień elektronu	$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{m_e c^2}$ $= 2,817\,940\,322\,7(19) \cdot 10^{-15} \text{ m}$
σ_{Th}	klasyczny przekrój czynny na rozpraszanie Thomsona	$\frac{8\pi}{3} r_0^2$ $= 6,653 \cdot 10^{-29} \text{ m}^2$

Wstęp

Spektroskopia plazmy indukowanej laserowo (ang. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, LIBS) jest powszechnie stosowaną metodą analityczną służącą do określania składu chemicznego różnego rodzaju próbek, niezależnie od ich stanu skupienia. Polega ona na zogniskowaniu wiązki lasera impulsowego, najczęściej nanosekundowego, na badanym obiekcie, co w przypadku ciał stałych i cieczy prowadzi do ablacji, a w przypadku gazów do przebicia elektrycznego. W obu przypadkach powstaje świecąca plazma składająca się m. in. z atomów i jonów pierwiastków badanej próbki. Charakterystyczne widmo takiej plazmy wykorzystywane jest właśnie do analizy składu chemicznego próbki.

Mało skomplikowany układ doświadczalny – bez konieczności stosowania kosztownych i mało mobilnych systemów próżniowych, prosty sposób prowadzenia pomiarów, możliwość wykonywania praktycznie nieniszczących badań *in situ*, pełna automatyzacja procesu pomiarowego oraz otrzymywanie wyników w czasie rzeczywistym są tymi cechami, które decydują o popularności LIBS i szerokim wachlarzu jej zastosowań. Przykładowe zastosowania zostały przedstawione w tabeli 1.

Analiza materiałowa techniką LIBS, w zależności od potrzeb, może mieć charakter jakościowy lub ilościowy. W analizie jakościowej występowanie konkretnego pierwiastka w próbce bada się poprzez identyfikację w widmie powstałej plazmy linii widmowych atomów i jonów tego pierwiastka. Z kolei analiza ilościowa, czyli wyznaczenie koncentracji poszczególnych pierwiastków, wymaga dokładnej analizy widma plazmy ze względu na natężenia występujących w nim linii spektralnych. Natężenie takich linii, pochodzących ze stanów wzbudzonych atomów czy jonów, nie zależą bowiem jedynie od koncentracji pierwiastków w plazmie, ale także od właściwości samej plazmy.

TAB. 1. Zastosowania metody analitycznej LIBS w nauce i przemyśle.

Dziedzina	Zastosowanie	Ref.
Paleoklimat	rozróżnianie suchych i wilgotnych okresów w dziejach Ziemi poprzez analizę stosunków Mg/Ca i Sr/Ca, wyznaczanie środowisk depozycyjnych i procesów sedymentacyjnych w łupkach, określanie zmiany proporcji Mg/Ca w skorupach mięczaków zamieszkujących morza, analiza diety organizmów z okresu permu i oligomiocenu na podstawie badań skamielin i koprolitów, diagnostyka dużych nacieków skalnych i koralowców w celu badania ewolucji klimatu	[2–6]
Mineralogia	poszukiwanie metali ziem rzadkich na podstawie analizy składu pierwiastkowego próbek z dokładnością kilkuset ppm	[7–10]
Górnictwo	charakteryzowanie złóż pod względem rentowności kopalni, analiza rdzeni wiertniczych, badania ewolucji i rozchodzenia się żył złóż powstających ze skał macierzystych	[11–19]
Archeologia	Określanie miejsca pochodzenia dzieła sztuki na podstawie analizy składu stosowanych barwników, czyszczenie powierzchni i elewacji obiektów dziedzictwa kulturowego	[20–23]
Inżynieria lądowa	analiza występowania atakujących konstrukcje chlorków w zaprawach i żelbecie, badania granic faz zapraw	[24–26]
Metalurgia	analiza składu i chropowatości gotowych wyrobów, badanie granic w sieciach cementytowych, badanie efektów spawania i napawania, analiza wytwarzanych stopów	[27–36]
Recykling	określanie składu segregowanych próbek	[37]
Produkcja baterii Li-Ion i Ni-Cd	badania na obecność zanieczyszczeń, badania w celu poprawienia architektury baterii, badanie rozmieszczenia domieszek i ich wpływu na sprawność baterii	[38–45]
Nanokropki a środowisko	badanie toksyczności i bioakumulacji Cd w roślinach wodnych powstałego z kropek kwantowych	[46]
Przemysł naftowy	analiza katalizatorów m.in. na obecność S i C, badanie rozkładu Pb w katalizatorach z tlenku glinu, opracowywanie modeli transportu i reaktywności	[47–52]
Energetyka jądrowa	badania rozkładu i głębokości wnikania litu w tokamakach, badanie zanieczyszczeń w ścianach reaktora, badania pierwiastków, w tym ziem rzadkich, uwieczonych w szklano-ceramicznych odpadach nuklearnych, określanie rozkładu uranu w minerałach o niewielkim (< 0,3%) stężeniu	[53–57]
Biomedycyna	obrazowanie wielowarstwowe tkanek <i>in situ</i>	[58–62]
Nauki biologiczne	badanie biodystrybucji cząstek, badanie rozkładu pierwiastków śladowych (nanocząstek) w tkankach zwierząt, badanie wnikania nanocząstek do komórek nowotworowych, badania na obecność metali egzogennych	[63–71]

TAB. 1. Zastosowania metody analitycznej LIBS w nauce i przemyśle.

Dziedzina	Zastosowanie	Ref.
Rolnictwo	badanie absorpcji i transportu metali w roślinach, badania na zawartość pestycydów, badanie drogi dystrybucji i miejsca akumulacji mikro- i makroelementów w roślinach	[72–76]
Kryminalistyka	nieniszczące badania prochu powystrzałowego z dowodów rzeczowych, analiza odcisków palców, ustalanie przyczyn śmierci na podstawie analizy strontu w zębach denatów, sprawdzanie autentyczności, zabezpieczanie i zapobieganie fałszowaniu żywności	[77–83]
Kosmonautyka	analiza składu skał na Marsie (łazik Curiosity)	[84]

Jedną z ilościowych metod LIBS jest metoda próbki wzorcowej [85]. W metodzie tej skład próbki badanej określa się poprzez porównanie otrzymanego widma z widmem z próbki wzorcowej o dobrze określonym składzie pierwiastkowym, np. techniką ICP-MS (ang. *inductively coupled plasma mass spectrometry*). Takie podejście ma oczywiście ograniczone zastosowanie z uwagi na konieczność nieograniczonej liczby próbek wzorcowych. Inną metodą ilościową, wprowadzoną 20 lat temu przez A. Ciucciego *et al.* [86], jest tzw. bezkalibracyjna metoda LIBS (ang. *calibration-free LIBS*, CF-LIBS). W metodzie tej przyjmuje się, że powstała plazma znajduje się w stanie lokalnej równowagi termodynamicznej (LRT). LRT to taki stan plazmy, w którym rozkłady prędkości poszczególnych jej składników oraz rozkłady obsadzeń jej stanów jonizacyjnych i poziomów energetycznych cząstek są opisywane tą samą temperaturą zwaną temperaturą plazmy. Na podstawie znajomości temperatury plazmy, ciśnienia oraz koncentracji występujących w niej swobodnych elektronów, i korzystając z równań stanu plazmy, można wyznaczyć jej skład chemiczny, a w konsekwencji skład chemiczny badanej próbki. Analizę ilościową coraz częściej przeprowadza się również poprzez porównanie widm eksperymentalnych z widmami syntetycznymi otrzymanymi na zasadzie dopasowania temperatury plazmy, koncentracji swobodnych elektronów i właśnie jej składu chemicznego [87–89]. Widma takie uzyskuje się używając równania stanu plazmy i równania transportu promieniowania oraz odpowiedniego zestawu danych spektralnych, w tym prawdopodobieństw przejść elektronowych dla poszczególnych składników – atomów, jonów i molekuł.

Jeszcze w roku 2004 prognozowano [90], że w niedługim czasie LIBS stanie się podstawową techniką analityczną, dystansując takie techniki jak ICP-MS [91, 92] czy ETA-AAS (ang. *electro thermal atomization-atomic absorption spectroscopy*) [93, 94]. Niestety, pomimo znacznego wzrostu czułości metody, czy to poprzez użycie konfiguracji z dwoma impulsami laserowymi (ang. *double-pulse LIBS*) [95] czy też promieniowania laserowego o długości fali rezonansowej z jednym z przejść optycznych badanego pierwiastka (ang. *resonance-enhanced LIBS*) [96], wyniki ilościowe nadal obarczone są

dużymi niepewnościami. Czułość, precyzja i dokładność LIBS zależą mianowicie od wielu czynników takich jak energia impulsu laserowego, prawidłowy dobór procedur pobierania próbek, czas trwania pomiaru czy układ zbierający sygnał optyczny, ale także niezbędna jest znajomość przestrzennego i czasowego zachowania plazmy. Takimi czułymi wskaźnikami stanu plazmy są koncentracja swobodnych elektronów oraz temperatura elektronowa, a ich wartości mają decydujący wpływ na obserwowane widma – w tym na natężenia i kształty profili linii widmowych.

Temperatura elektronowa T_e (równa temperaturze wzbudzeniowej T_{wzb} w warunkach plazmy w stanie LRT) wyznaczana jest metodą wykresu Boltzmanna (WB) na podstawie całkowitych natężeń linii widmowych, a koncentracja swobodnych elektronów n_e pochodzi z pomiarów rozszerzenia Starka profili odpowiednich linii.

Analiza danych eksperymentalnych zazwyczaj dotyczy widm wyciągniętych po objętości plazmy i po odpowiednim oknie czasowym. Zatem uzyskane wartości T_{wzb} i n_e są z zasady niedokładne, gdyż tak prowadzona analiza zakłada plazmę jednorodną, stacjonarną i izotermiczną. Jednak żadna z tych właściwości zasadniczo nie dotyczy plazmy indukowanej laserowo, która przeciwnie, ma charakter przejściowy i jest silnie niejednorodna. Dlatego, aby poprawnie wyznaczyć jej parametry, konieczne są pomiary z czasową i przestrzenną zdolnością rozdzielczą. Te pierwsze realizowane są z użyciem bramkowanych detektorów światła, jak kamery CCD ze wzmacniaczem obrazu, zaś tych drugich dokonuje się poprzez zastosowanie odwrotnej transformaty Abela do zmierzonych widm. Metoda inwersji Abela opiera się głównie na założeniach symetrii osiowej badanej plazmy i jej optycznej cienkości, które to założenia stanowią dodatkowe wymagania odnośnie warunków eksperymentalnych.

Ograniczona wiarygodność wyników ilościowych uzyskiwanych metodą LIBS jest przede wszystkim związana z niepewnościami systematycznymi wynikającymi z założenia plazmy w stanie LRT. Weryfikacja doświadczalna tego założenia wymaga jednak kompleksowych pomiarów wszystkich istotnych parametrów – temperatur wzbudzeniowej, jonizacyjnej i elektronowej oraz koncentracji elektronów. Częściowo problem ten został podjęty w pracach O. Barthélemy'ego [97], G. Cristoforettiego [98] i J. Lamiego [99]. Jednak w przeważającej większości prac weryfikacja stanu LRT plazmy sprowadza się wyłącznie do weryfikacji tzw. kryterium McWhirtera [100]. Kryterium to podaje minimalną koncentrację elektronów potrzebną do tego aby, dla zadanej temperatury elektronowej, równowaga pomiędzy procesami wzbudzenia i relaksacji zachodziła dzięki nieelastycznym zderzeniom z elektronami z pominięciem procesów radiacyjnych. Co charakterystyczne, niemal zawsze *a priori* jako T_e przyjmuje się T_{wzb} .

Inaczej do problemu podeszła A. Mendys [101, 102]. Mianowicie, stosując metodę rozpraszania Thomsona wyznaczyła, w sposób niezależny od widma emisyjnego, T_e i n_e w plazmie indukowanej promieniowaniem laserowym na skutek ablacji próbek aluminium znajdujących się w powietrzu pod ciśnieniem atmosferycznym. Pomiary

te pozwoliły jej ustalić, że kryterium McWhirtera jest spełnione dla składników metalicznych próbki (glin, magnez, żelazo) i to dla czasów krótszych niż $1,5 - 2,0 \mu\text{s}$.

Głównym celem niniejszej pracy są badania porównawcze plazmy indukowanej laserowo w argonie pod ciśnieniem atmosferycznym za pomocą niezależnych od siebie metod spektroskopii emisyjnej i laserowego rozpraszania Thomsona, w kontekście jej właściwości, w szczególności istnienia stanu lokalnej równowagi termodynamicznej.

Badania tu opisane są odpowiedzią na zapotrzebowanie „społeczności LIBS” na weryfikację wyników otrzymywanych metodami emisyjnymi za pomocą innych metod diagnostyki plazmy. Jednocześnie badania te są kontynuacją badań prowadzonych od 10 lat w Zakładzie Fotoniki IFUJ, które do tej pory koncentrowały się na wprowadzeniu techniki rozpraszania Thomsona do kanonu metod diagnostycznych plazmy typu LIBS.

Praca składa się z 6 rozdziałów. W rozdziale I przedstawiono podstawowe wiadomości o plazmie, metodach jej modelowania i generacji przy pomocy impulsów laserowych oraz przedyskutowano przesłanki występowania stanu LRT w plazmie. W rozdziale II omówiono podstawy fizyczne optycznej spektroskopii emisyjnej plazmy i metody wyznaczania jej parametrów – temperatury, koncentracji swobodnych elektronów i jej składników chemicznych. Rozdział III poświęcony jest oddziaływaniu promieniowania laserowego z plazmą, w szczególności rozpraszaniu światła laserowego na plazmie oraz zaburzeniu plazmy związanemu z tym oddziaływaniem. W rozdziale IV przedstawiony jest układ doświadczalny i metodyka pomiarów. Rozdział V zawiera szczegółowy opis poszczególnych doświadczeń wraz z ich wynikami. W końcu rozdział VI zawiera wnioski płynące z przeprowadzonych badań. W dodatku A opisano procedury i program służący do wykonywania odwrotnej transformacji Abela.

Rozdział I

Plazma indukowana laserem

I.1. Plazma i wielkości ją charakteryzujące

Początek badań zjonizowanych, rozrzedzonych gazów sięga końca XIX wieku, kiedy to William Crookes w roku 1879 opisywał „czwarty stan materii” [103]. Nazwę *plazma* wprowadzili do literatury w 1929 roku Lewi Tonks i Irving Langmuir [104], którzy zajmowali się oscylacjami w wyładowaniach elektrycznych.

Obecnie, plazmę definiuje się jako przewodzący gaz będący mieszaniną atomów, jonów (dodatnich oraz ujemnych), elektronów i fotonów, którego dynamika wynika z oddziaływań elektromagnetycznych. Jako całość plazma jest obojętna elektrycznie i charakteryzują ją kolektywne zachowania cząstek, będące wynikiem długozasięgowego charakteru sił kulombowskich.

Ponad 99,999% materii we Wszechświecie, dostępnej obserwacjom, występuje w postaci plazmy [105]. Na Ziemi naturalnie występuje ona stosunkowo rzadko, głównie pod postacią wyładowań atmosferycznych i zórz polarnych. Głównym powodem takiego stanu rzeczy jest zbyt niska temperatura oraz zbyt duża gęstość materii, co nie sprzyja jej naturalnemu powstawaniu. W sposób sztuczny, w warunkach laboratoryjnych, plazmę otrzymuje się m. in. w wyładowaniach łukowych [106] i jarzeniowych [107]. Plazma towarzyszy również reakcjom termojądrowym w urządzeniach typu Tokamak [107] i można ją generować za pomocą silnych wiązek laserowych, jak to ma miejsce np. w National Ignition Facility [108].

Plazma jako całość powinna być neutralna elektrycznie, dlatego też koncentracja elektronów n_e powinna być równa sumie koncentracji wszystkich jonów $n_{i,Z}$, o stopniu jonizacji Z . Tę zależność opisuje *równanie kwazineutralności*

$$n_e = \sum n_{i,Z} \cdot Z, \quad (\text{I.1})$$

gdzie suma zawiera wszystkie składniki plazmy.

Chociaż jako całość plazma jest obojętna elektrycznie to jednak w dostatecznie małej skali istnieją fluktuacje ładunku powodujące powstanie lokalnego potencjału elektrycznego, którego zasięg oddziaływania zależy od koncentracji n_e i temperatury T_e elektronów. Odległość, na której elektrony poddawane są wpływowi tego pola, nazywa się *długością Debye'a* λ_D , i wyraża się wzorem

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}}. \quad (I.2)$$

Elektrony znajdujące się wewnątrz *sfer Debye'a* (czyli w kuli o promieniu równym λ_D) oddziałują z poszczególnymi elektronami. Natomiast na odległościach większych od λ_D dominują zachowania kolektywne. Liczba elektronów N_D znajdujących się w sferze Debye'a wynosi

$$N_D = \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 n_e = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e^{1/3} e^2} \right)^{3/2}. \quad (I.3)$$

Plazmę można opisywać w sposób statystyczny, jeśli $N_D \gg 1$ lub tzw. *parametr plazmy*

$$g = \frac{1}{n_e \lambda_D^3} \ll 1. \quad (I.4)$$

Innymi słowy, średnia odległość między elektronami $d_e = n_e^{-1/3} \ll \lambda_D$.

Na skutek zaburzenia neutralności plazmy pojawia się siła dążąca do przywrócenia tego stanu. Elektrony wykonują drgania wokół cięższych od nich jonów. Takie oscylacje fluktuacji koncentracji elektronów zachodzą z tzw. *częstością plazmową* ω_{pe}

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}}. \quad (I.5)$$

Jony również mogą wykonywać oscylacje, jednak z uwagi na ich dużo większą masę, a co za tym idzie mniejszą ruchliwość, oscylacje te zachodzą na dużo mniejszej częstości.

Na skutek zderzeń z cząstkami neutralnymi, kolektywne oscylacje elektronów są tłumione. Aby tłumienie to było słabe, częstotliwość zderzeń elektronów z cząstkami neutralnymi ν_{ne} powinna być mniejsza niż częstotliwość ich oscylacji

$$\nu_{ne} < \nu_{pe} = \frac{\omega_{pe}}{2\pi}, \quad (I.6)$$

lub innymi słowy, czas pomiędzy zderzeniami z cząstkami neutralnymi $\tau_{ne} = 1/\nu_{ne}$ powinien być dłuższy od czasu zderzeń pomiędzy elektronami i jonami τ_{pe}

$$\tau_{ne} > \tau_{pe} = \frac{2\pi}{\omega_{pe}}. \quad (I.7)$$

Dystans jaki cząstki plazmy przebywają w czasie τ_{pe} to droga dyfuzji

$$\Lambda = \sqrt{D\tau_{pe}}, \quad (I.8)$$

gdzie D to stała dyfuzji. Dla plazmy można przyjąć, że w procesie dyfuzji główną rolę odgrywają rezonansowe zderzenia atomów z jonami, podczas których dochodzi do przeniesienia ładunku. w takim przypadku stała dyfuzji D_a [m²/s] przyjmuje postać [98]

$$D_a = 3 \cdot 10^{21} \frac{k_B T_c}{n^+ M_A}, \quad (I.9)$$

gdzie $k_B T_c$ [eV] to energia kinetyczna cząstek ciężkich o temperaturze T_c , n^+ [m⁻³] i M_A to odpowiednio koncentracja jonów i masa pierwiastka A znormalizowana do masy wodoru. Dla zderzeń pomiędzy jonami w stanach jonizacyjnych i oraz i' stałą dyfuzji $D_{ii'}$ [m²/s] można wyznaczyć przyjmując kulombowski model zderzeń [98]:

$$D_{ii'} = 1,29 \cdot 10^6 \frac{(k_B T_c)^{5/2}}{z^2 z'^2 \sqrt{M_A} n_e \ln \Lambda}, \quad (I.10)$$

gdzie z, z' to ładunki zderzających się jonów, $\ln \Lambda$ to tzw. logarytm kulombowski, którego wartość dla plazmy laserowej wynosi (wszystkie jednostki w układzie SI) [109]

$$\ln \Lambda = \ln \left[12\pi\epsilon_0^{3/2} \frac{(k_B T_e)^{3/2}}{e^3 \sqrt{n_e}} \right]. \quad (I.11)$$

Minimalna odległość, na jaką mogą zbliżyć się dwa elektrony, przy której energia kinetyczna jest równa energii potencjalnej, nazywana jest **długością Landaua**

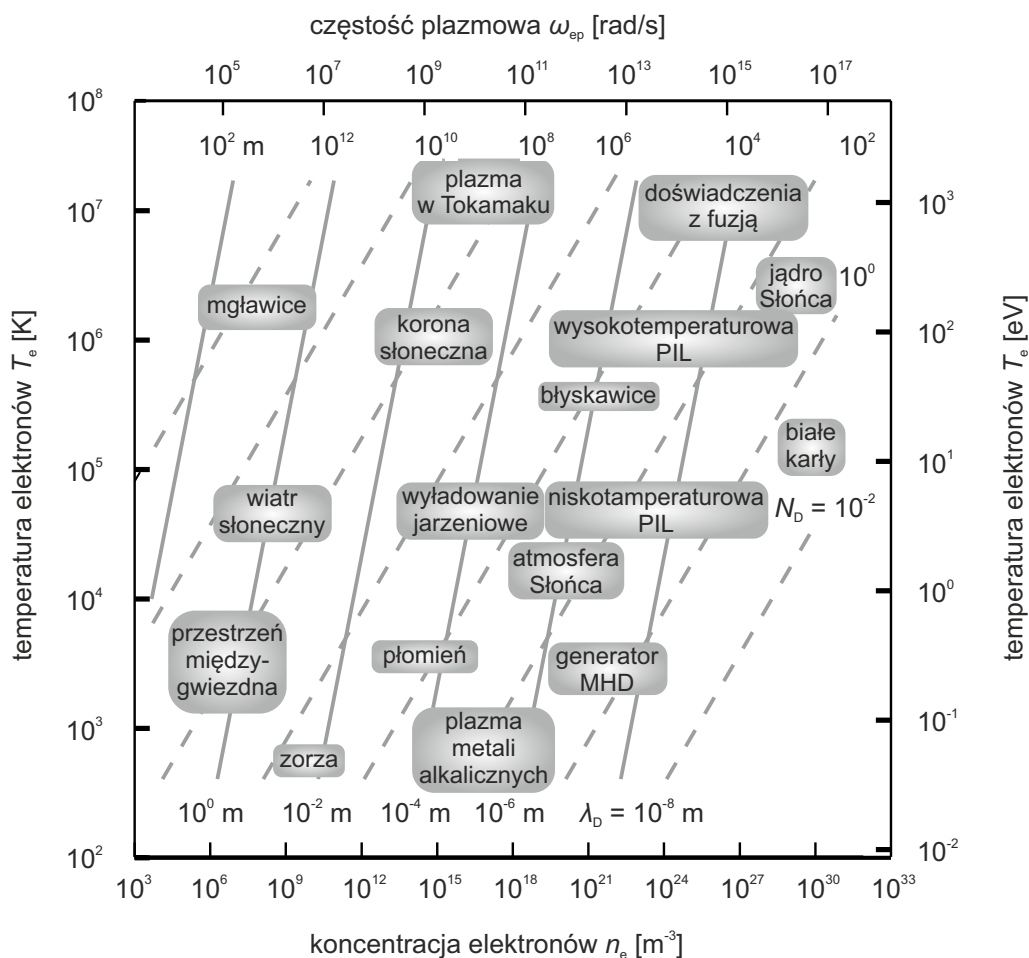
$$\lambda_L = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 k_B T_e}. \quad (I.12)$$

Dla plazmy indukowanej laserem w argonie, w której $n_e = 2,75 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$, $T_e = 25\,000 \text{ K}$, wartości wymienionych wyżej parametrów są przedstawione w tabeli I.1.

TAB. I.1. Charakterystyczne wielkości opisujące plazmę. Ich wartości zostały podane dla przypadku $n_e = 2,75 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ i $T_e = 25\,000 \text{ K}$.

Parametr	wartość	
długość Debye'a	λ_D	$2,08 \cdot 10^{-8} \text{ m}$
liczba elektronów w sferze Debye'a	N_D	10
parametr plazmy	g	0,4
częstość plazmowa	ω_{pe}	$2,96 \cdot 10^{13} \text{ rad/s}$
czas między zderzeniami	τ_{pe}	$2,12 \cdot 10^{-13} \text{ s}$
stała dyfuzji	D_a	$5,93 \text{ m}^2/\text{s}$
droga dyfuzji	Λ	$1,12 \cdot 10^{-6} \text{ m}$

Własności plazmy w dużej mierze określone są przez n_e i T_e , a ich wartości dla różnego typu plazmy, w tym PIL, zostały przedstawione na rysunku I.1.



Rys. I.1. Wartości n_e i T_e dla różnego typu plazmy. Ciągłe linie oznaczają miejsca o danej długości Debye'a λ_D , przerywane o danej liczbie elektronów w sferze Debye'a N_D . Na podstawie Fig. 2, str. 12 [110]

I.2. Procesy atomowe i radiacyjne w plazmie

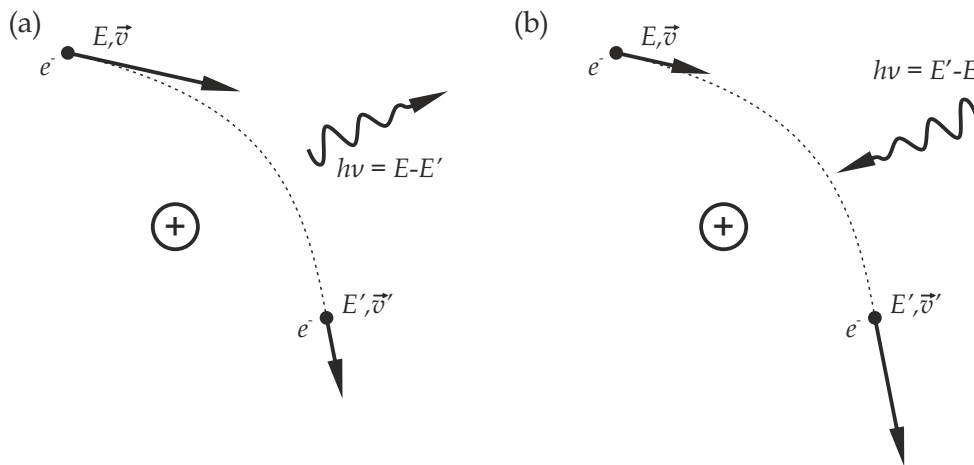
Plazma jest źródłem silnego promieniowania, którego emisja, absorpcja i transport zależą od zachodzących w niej procesów atomowych – promienistych i zderzeniowych. Względne znaczenie każdego z tych procesów w danym momencie zależy od lokalnych właściwości plazmy, takich jak temperatura, stopień jonizacji oraz koncentracja elektronów, jonów i fotonów.

Procesy atomowe zachodzące w plazmie zwykle dzieli się na 3 główne typy wynikające z przejść elektronów:

- (a) pomiędzy stanami swobodnymi (ang. *free-free*),
- (b) pomiędzy stanami związanymi a swobodnymi (ang. *bound-free*) oraz
- (c) pomiędzy stanami związanymi w atomach, jonach i molekułach (ang. *bound-bound*)

I.2.1. Procesy *free-free*

Przejścia typu *free-free* to przede wszystkim promieniowanie hamowania (PH, niem. *bremsstrahlung*) i proces do niego odwrotny (OPH, ang. *inverse bremsstrahlung*), które są przedstawione schematycznie na rys. I.2. PH to proces, w którym elektron porusza się w polu kulombowskim innego ładunku, zwykle jonu, doznaje przyspieszenia na skutek zakrzywienia toru jego ruchu, a nadmiar energii zostaje wyemitowany w postaci promieniowania. Z kolei OPH zachodzi gdy elektron znajduje się w polu jonu i absorbuje foton, co prowadzi do wzrostu jego energii kinetycznej. OPH jest podstawowym procesem prowadzącym do podgrzewania plazmy indukowanej laserowo.



Rys. I.2. Schemat procesów promieniowania hamowania (a) i odwrotnego promieniowania hamowania (b). Elektron e^- znajdujący się w polu potencjału jonu emituje/pochłania foton o energii $h\nu$ równej różnicy jego początkowej E i końcowej E' energii kinetycznej.

Symbolicznie, opisane procesy PH i OPH można przedstawić w postaci

$$A^+ + e^-(E) \rightleftharpoons A^+ + e^-(E') + h\nu, \quad (\text{I.13})$$

gdzie różnica energii kinetycznej elektronu $\Delta E_{\text{kin}} = E - E'$ odpowiada energii $h\nu$ wyemitowanego bądź zaabsorbowanego fotonu.

O ilości pochłanianego promieniowania o częstotliwości ν [Hz] w procesie OPH, zależnym od temperatury T [K], informuje współczynnik absorpcji [111]¹

$$\alpha_{\text{OPH}} \left[\frac{1}{\text{m}} \right] = 3,7 \cdot 10^{-4} \frac{Z^2 n_e n_i}{\sqrt{T} \nu^3} \left[1 - \exp \left(-\frac{h\nu}{k_B T} \right) \right] \bar{g}_{ff}, \quad (\text{I.14})$$

gdzie Z to stan jonizacyjny ($Z = 0$ dla atomu, $Z = 1$ dla pojedynczego jonu, *etc.*), n_e, n_i [m^{-3}] to koncentracje elektronów i jonów, $\bar{g}_{ff}$ to współczynnik Gaunta, stosowany jako kwantowa poprawka podczas klasycznych obliczeń absorpcji i emisji. W omawianym przypadku $\bar{g}_{ff} \approx 1$.

Moc promieniowania emitowanego przez plazmę w wyniku przejść *free-free* z jednostkowej objętości w jednostkowy kąt bryłowy i przypadającą na jednostkowy przedział częstotliwości, podaje współczynnik emisji w postaci [109]:

$$\varepsilon_{\text{ff}}(\nu) \left[\frac{\text{W}}{(\text{m}^3 \text{ sr rad s}^{-1})} \right] = \frac{16}{3} \frac{(\alpha a_0)^3 E_H}{\sqrt{3\pi}} \sqrt{\frac{E_H}{k_B T}} \exp \left(-\frac{h\nu}{k_B T} \right) n_e \sum_{a,Z} Z^2 n_{aZ}, \quad (\text{I.15})$$

gdzie $h\nu$ to energia fotonu, $n_{a,Z}$ to koncentracja ciężkich cząstek typu a w stanie jonizacyjnym Z .

I.2.2. Procesy *bound-free*

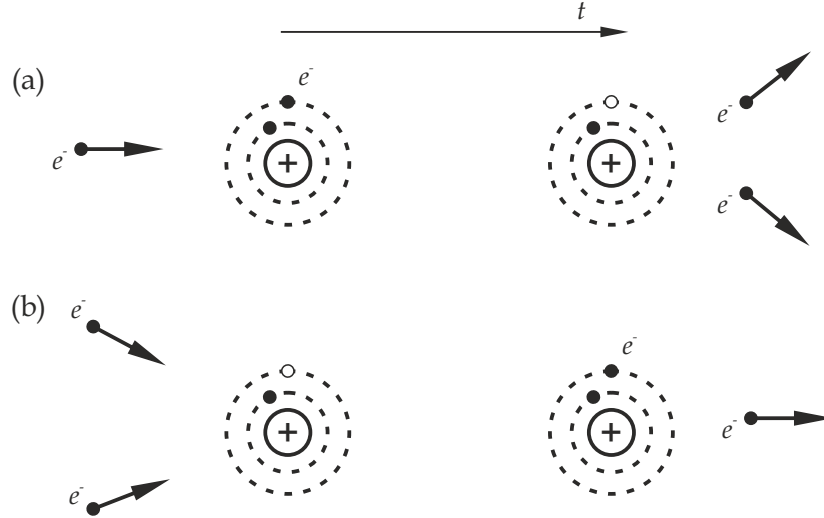
Przejścia pomiędzy **stanami związanymi a swobodnymi** (*bound-free*) prowadzą do jonizacji bądź rekombinacji. Jonizacja może zachodzić na drodze **zderzeń z elektronami** (EJ, ang. *electron impact ionisation*), **fotjonizacji** (FJ, ang. *photoionization*) lub **autojonizacji** (AJ, ang. *autoionisation*).

Procesem odwrotnym do jonizacji zderzeniowej jest **trójciałowa rekombinacja** (3CR, ang. *3-body recombination*), czyli proces w którym biorą udział dwa elektrony i jon, przy czym jeden elektron wiąże się z jonem tworząc neutralny atom. Oba procesy zostały zobrazowane na rysunku I.3 i można je zapisać jako



Dla argonu, przekrój czynny σ_{jon} na tego typu jonizację (ze stanu podstawowego)

¹oryginalnie podany w systemie CGS, różniący się czynnikiem liczbowym równym $3,7 \cdot 10^8$ i przyjmujący koncentrację w [cm^{-3}], podawał wynik w [cm^{-1}]



Rys. I.3. Schemat jonizacji spowodowanej zderzeniem z elektronem (a) i trójciałowej rekombinacji (b).

w zależności od energii kinetycznej elektronu oraz odpowiedni współczynnik szybkości jonizacji

$$k_{\text{EJ}}^Z(T_e) = \langle \sigma_{\text{jon}} v \rangle = \int_0^\infty \sigma_{\text{jon}}(v) v f_e(v) dv, \quad (\text{I.17})$$

gdzie prędkości dane są rozkładem Maxwella-Boltzmann (M-B)

$$\begin{aligned} f_e(v) d^3v &= \left(\frac{m_e}{2\pi k_B T_e} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m_e v^2}{2k_B T_e} \right) d^3v \\ &= 4\pi \left(\frac{m_e}{2\pi k_B T_e} \right)^{3/2} v^2 \exp \left(-\frac{m_e v^2}{2k_B T_e} \right) dv \end{aligned}$$

zostały przedstawione na rysunku I.4. Warto zauważyć, iż pomimo progowej wartości przekroju czynnego na jonizację (15,75 eV), istnieje niezerowa wartość szybkości jonizacji dla temperatur niższych, co spowodowane jest istnieniem grupy elektronów w rozkładzie M-B o energiach przewyższających energię jonizacji.

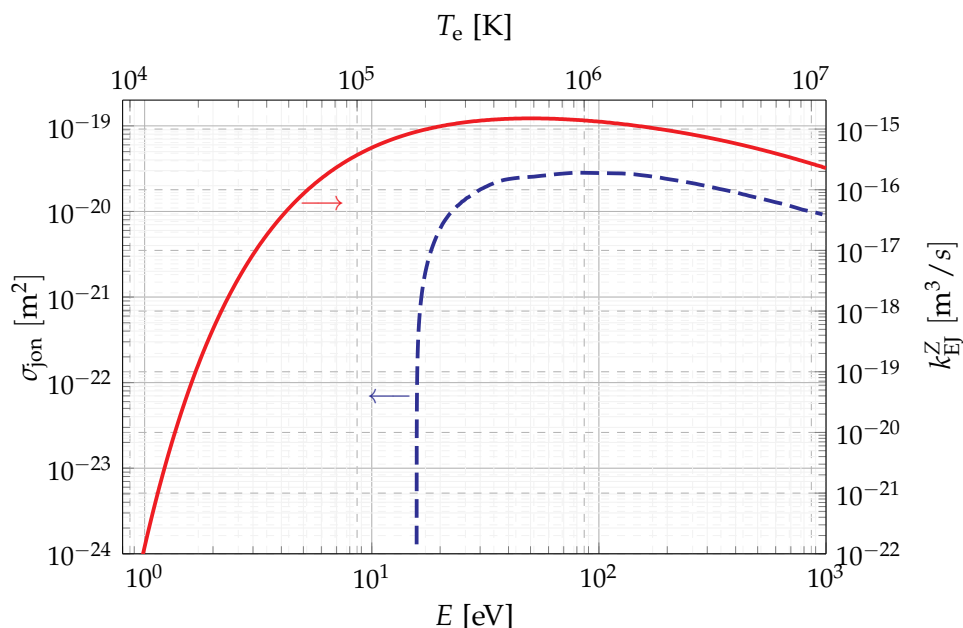
Współczynnik szybkości jonizacji $k_{\text{EJ}}^Z(T_e)$ można przedstawić w przybliżonej formie [113]

$$k_{\text{EJ}}^Z(T_e) \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \right] = \frac{1,64 \cdot 10^{-6}}{(\chi_Z [\text{eV}] \sqrt{T_e [\text{eV}]})} \cdot \exp \left(-\frac{\chi_Z [\text{eV}]}{T_e [\text{eV}]} \right), \quad (\text{I.18})$$

gdzie χ_Z to potencjał jonizacyjny cząstki w stanie jonizacyjnym Z.

Współczynnik szybkości dla procesu odwrotnego, czyli 3CR, można wyznaczyć z zasady równowag szczegółowych na podstawie znanej szybkości jonizacji k_{EJ}^Z (i *vice versa*). Gotowa formuła podana jest w pracy Thum-Jaegera *et.al.* [114] i wynosi

$$\alpha_{3\text{CR}}(T_e) \left[\frac{\text{cm}^6}{\text{s}} \right] = \frac{2,97 \cdot 10^{-27} \zeta_Z}{(T_e [\text{eV}])(\chi_Z [\text{eV}])^2 (4,88 + T_e [\text{eV}] / \chi_Z [\text{eV}])}, \quad (\text{I.19})$$



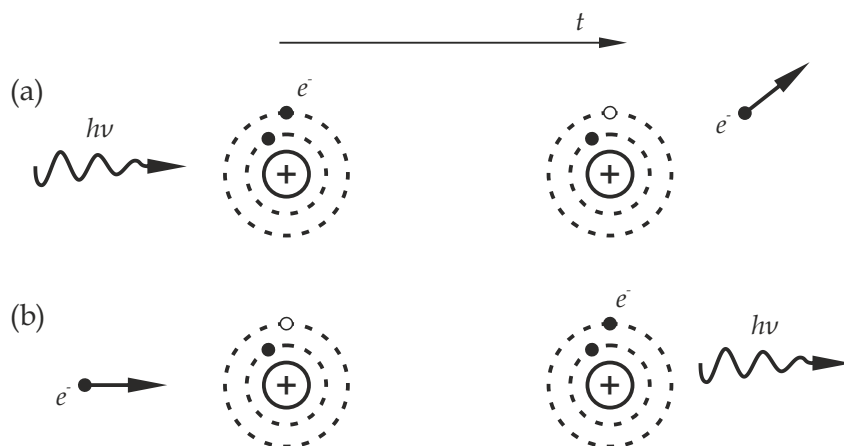
Rys. I.4. Przekrój czynny na jonizację argonu σ_{jon} na drodze zderzenia z elektronem w zależności od energii kinetycznej elektronu (linia przerywana) [112], oraz szybkość jonizacji w zderzeniach z elektronami (linia ciągła) w funkcji temperatury.

gdzie oznaczenia są identyczne jak w (I.18), ζ_Z to liczba elektronów na ostatniej powłoce. Z uwagi na udział 3 cząstek, proces 3CR zachodzi głównie przy dużych koncentracjach elektronów i w stosunkowo niskich temperaturach.

Fotojonizacja oraz proces do niej odwrotny, **promienista rekombinacja** (PR, ang. *radiative recombination*), zostały zilustrowane na rysunku I.5 i przedstawione w postaci



gdzie E oznacza energię kinetyczną uwolnionego elektronu.



Rys. I.5. Schemat fotojonizacji (a) i promienistej rekombinacji (b).

Proste oszacowanie przekroju czynnego na fotojonizację z powłoki K atomu o liczbie atomowej Z i masie m podał Salzmann [115]

$$\sigma_K(\nu) = \begin{cases} \sigma_{\text{Th}} \alpha^4 Z^5 2^{5/2} [mc^2/(h\nu)]^{7/2} & \text{dla } h\nu \geq |E_K| \\ 0 & \text{dla } h\nu < |E_K| \end{cases}, \quad (\text{I.21})$$

gdzie E_K to energia wiązania.

Dla procesu FJ energia padającego fotonu musi być większa niż energia wiązania elektronu (energia jonizacji). W przypadku argonu, energia jonizacji jest równa $E_{\text{ion,Ar}} \approx 15,76 \text{ eV}$ [116]. Natomiast energia fotonu o długości fali $\lambda_{\text{las}} = 532 \text{ nm}$, czyli drugiej harmonicznej lasera Nd:YAG, który był wykorzystywany w badaniach, wynosi zaledwie $2,33 \text{ eV}$. Oznacza to, że niemożliwa jest fotojonizacja ze stanu podstawowego argonu na drodze absorpcji pojedynczego fotonu, a jedynie poprzez absorpcję wielofotonową (przynajmniej 7 fotonów). Za to istnieje niezerowe prawdopodobieństwo fotojonizacji ze stanów wzbudzonych.

Proces PR polega na wychwycie swobodnego elektronu przez jon. W tym przypadku nadmiar energii jaką niósł elektron, zostaje wyemitowany w postaci fotonu. Współczynnik szybkości jonizacji w tym procesie dla jednokrotnie zjonizowanego argonu w zależności od $T_e [\text{eV}]$ podał Li [117]

$$k_{\text{PR}}(T_e) \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \right] = a \left[\sqrt{\frac{T_e}{T_0}} \left(1 + \sqrt{\frac{T_e}{T_0}} \right)^{1-b-b_1 \exp(-T_2/T_e)} \cdot \left(1 + \sqrt{\frac{T_e}{T_1}} \right)^{1+b+b_1 \exp(-T_2/T_e)} \right]^{-1}, \quad (\text{I.22})$$

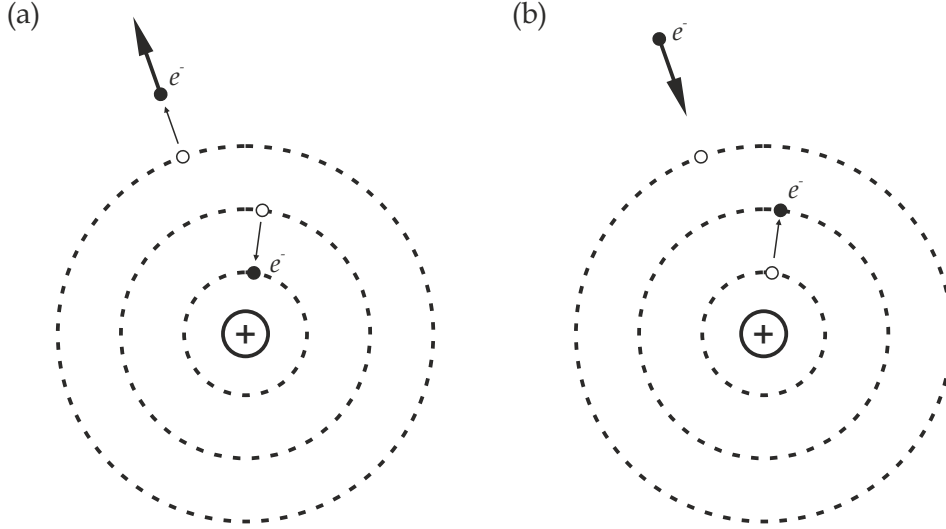
gdzie odpowiednie współczynniki wynoszą: $a = 5,234 \cdot 10^{-13}$; $b = 2,203$; $b_1 = 6,752 \cdot 10^{-3}$; $T_0 = 6,059 \cdot 10^{-5}$; $T_1 = 3,123$; $T_2 = 136,8$.

Autojonizacja to proces, w którym podczas relaksacji elektronu na niższą powłokę różnica energii pomiędzy powłokami nie jest emitowana w formie fotonu, tylko jest przeznaczana na uwolnienie elektronu z powłoki walencyjnej. Procesem odwrotnym jest *dielektryczna rekombinacja* (DR, ang. *dielectronic recombination*), podczas której elektron łączy się z jonem, a nadmiar energii zostaje przeznaczony na wzbudzenie jednego z dolnych stanów nowopowstałego atomu. Oba procesy zostały przedstawione na rysunku I.6.

Współczynnik szybkości procesu DR został podany przez Shulla [118] i wynosi

$$k_{\text{DR}}(T_e) \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \right] = A_{\text{di}} T_e^{-3/2} \exp\left(-\frac{T_0}{T_e}\right) \cdot \left[1 + B_{\text{di}} \exp\left(-\frac{T_1}{T_e}\right) \right], \quad (\text{I.23})$$

gdzie temperatura podana jest w kelwinach, a wartości odpowiednich stałych wynoszą $A_{\text{di}} = 1,00 \cdot 10^{-3}$; $B_{\text{di}} = 5,00 \cdot 10^{-3}$; $T_0 = 3,20 \cdot 10^5$; $T_1 = 3,10 \cdot 10^5$.



Rys. I.6. Schemat procesu autojonizacji (a) i odwrotnej do niego dielektrycznej rekombinacji (b).

Związana z przejściami *free-bound* emisja promieniowania opisywana jest współczynnikiem emisji [109]

$$\varepsilon_{bf}(\nu) = \frac{32}{3} \frac{(\alpha a_0)^3 E_H}{3\sqrt{3}\pi} \left(\frac{E_H}{k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{h\nu}{k_B T} \right) n_e \sum_{Z,a,n} \frac{Z^4}{n^3} \exp \left(\frac{Z^2 E_H}{n^2 k_B T} \right) n_{a,Z}, \quad (I.24)$$

gdzie $n_{a,Z}$ to koncentracja ciężkich cząstek typu a o ładunku Z , a n jest główną liczbą kwantową poziomu na który zachodzi przejście.

Z powyższych rozważań wynika, że widma współczynników emisji w przypadku przejść *free-free* i *free-bound* mają charakter ciągły, w sposób złożony zależą od koncentracji cząstek i temperatury plazmy. Jak się okazuje, w warunkach plazmy badanej w tej pracy emisja promieniowania związana jest głównie z promieniowaniem hamowania PH i trójciałową rekombinacją 3CR. Natężenie widma tego promieniowania silnie rośnie wraz ze wzrostem koncentracji elektronów i maleje wraz ze wzrostem temperatury, co w można podać w postaci

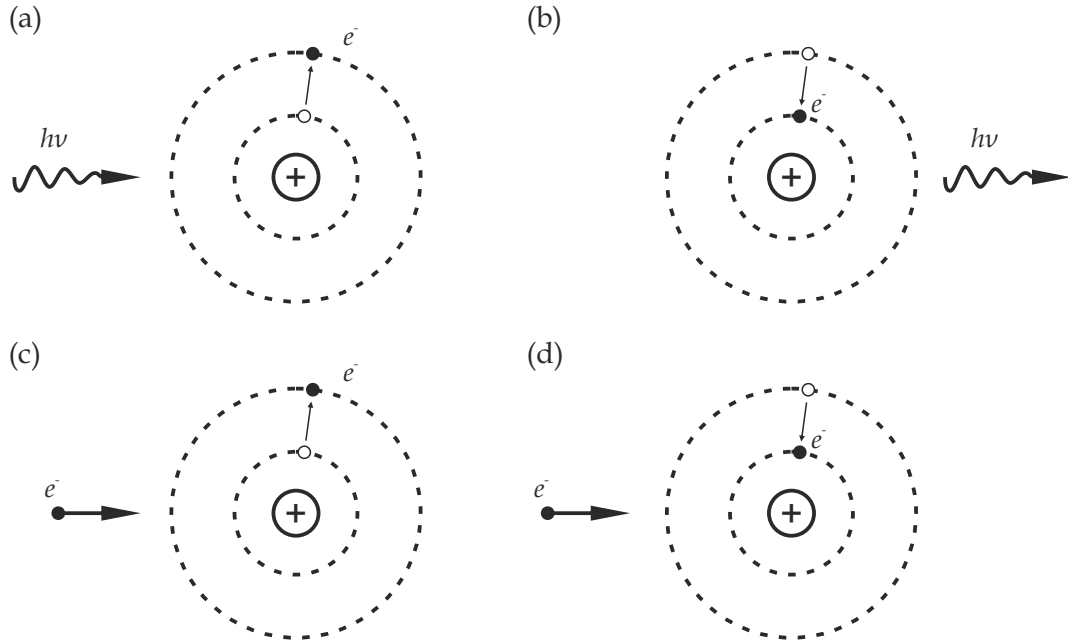
$$\varepsilon_{cont}(\nu) = \varepsilon_{ff}(\nu) + \varepsilon_{fb}(\nu) \propto \frac{n_e^2}{\sqrt{T_e}} \zeta(\nu, T_e, z = 1), \quad (I.25)$$

gdzie ostatnie przybliżenie słuszne jest dla plazmy argonowej w zakresie temperatur $8 \cdot 10^3 \text{ K} \div 20 \cdot 10^3 \text{ K}$, a $\zeta(\nu, T_e, z = 1)$ to tzw. współczynnik Bibermana [119] rzędu jedności.

I.2.3. Procesy *bound-bound*

Przejścia *bound-bound* pomiędzy stanami związanymi elektronów prowadzą do zmiany obsadzenia stanów energetycznych atomów lub jonów. w plazmie zachodzi to

w wyniku *wzbudzenia* (WE) lub *deekscytacji* (DE) spowodowanych *zderzeniem z elektronem*, oraz w wyniku *emisji spontanicznej* (ES) lub *rezonansowej fotoabsorpcji* (RF). Schematycznie procesy te zostały przedstawione na rysunku I.7.



Rys. I.7. Schemat rezonansowej fotoabsorpcji (a), emisji spontanicznej (b), wzbudzenia (c) i deekscytacji spowodowanej zderzeniem atomu/ionu z elektronem (d).

W procesach WE i DE podczas zderzeń atomów i jonów z elektronami, energia elektronów zostaje odpowiednio zmniejszona lub zwiększona. Różnica energii zostaje przeznaczona na wzbudzenie ciężkich cząstek, bądź też ich deekscytację. Podczas tych zderzeń nie dochodzi jednak do emisji promieniowania, a jedynie do zmiany energii elektronów.

Emisja bądź absorpcja promieniowania zachodzą podczas procesów ES oraz RF. Emisja spontaniczna jest naturalnym procesem, podczas którego wzbudzone cząstki powracają, po charakterystycznych dla nich czasach relaksacji, do stanu podstawowego. Towarzyszy temu wygenerowanie kwantu promieniowania o energii równej różnicy energetycznej pomiędzy stanem wzbudzonym a podstawowym. Szybkość tego procesu opisana jest przez współczynnik Einsteina $A_{ji}[\text{s}^{-1}]$. Dla przejścia optycznego $j \rightarrow i$, o sile oscylatora [120]

$$f_{ij} = \frac{2m_e \nu_{ji} 4\pi^2}{3h} |\langle j | \hat{\mathbf{r}} | i \rangle|^2, \quad (\text{I.26})$$

gdzie $\hat{\mathbf{r}}$ jest operatorem położenia elektronu, przybiera on postać [109]

$$A_{ji} = \frac{2\pi e^2}{m_e c \epsilon_0} \frac{g_i}{g_j} \frac{f_{ij}}{\lambda_{ji}^2}, \quad (\text{I.27})$$

gdzie g_i, g_j to wagi statystyczne dolnego i górnego poziomu, λ_{ij} to długość fali promieniowania odpowiadająca przejściu $j \rightarrow i$.

Ilościowo proces RF opisuje współczynnik Einsteina na absorpcję $B_{ij}[\text{m} \cdot \text{kg}^{-1}]$ [109]:

$$B_{ij} = A_{ji} \frac{g_j}{g_i} \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} = \frac{e^2}{4hc m_e \epsilon_0} f_{ij} \lambda_{ji}. \quad (\text{I.28})$$

Współczynnik emisji promieniowania $\epsilon_{ji}(\nu)$ dla przejść typu *bound-bound*, czyli współczynnik emisji linii spektralnej związanej z przejściem pomiędzy konkretnymi stanami, dany jest jako [109]:

$$\epsilon_{ji}(\nu) = \frac{1}{4\pi} \Gamma(\nu) A_{ji} h \nu_{ji} n_a^Z \frac{g_j}{U_a^Z(T)} \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right), \quad (\text{I.29})$$

gdzie $\Gamma(\nu)$ to profil linii w funkcji częstotliwości, n_a^Z to koncentracja cząstek typu a i stopniu jonizacji Z , $U_a^Z(T)$ to funkcja podziału cząstek a o stopniu jonizacji z , E_j to energia górnego poziomu.

I.3. Modelowanie plazmy

I.3.1. Model magnetohydrodynamiczny

Własności plazmy wynikają z własności cząstek, które w niej występują i dominującej roli oddziaływań kulombowskich pomiędzy nimi. Na poziomie mikroskopowym dokładny opis plazmy sprowadza się do śledzenia zmian położenia i prędkości każdego rodzaju cząstek, co można otrzymać z równania Fokkera-Plancka. Okazuje się jednak, że identyczne rezultaty ([121, 122]) dla zjonizowanego gazu można dostać wykorzystując prostsze w obliczeniach kinetyczne równanie Boltzmannna [123]

$$\frac{\partial f_j}{\partial t} + \left(\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_j}{\partial \mathbf{r}} \right) + \left(\frac{\mathbf{F}}{m_j} \cdot \frac{\partial f_j}{\partial \mathbf{v}} \right) = \left(\frac{\partial f_j}{\partial t} \right)_{\text{zd}}, \quad (\text{I.30})$$

gdzie $f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ jest funkcją rozkładu cząstek rodzaju j , zdefiniowaną w ten sposób, że $f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v}$ jest liczbą tych cząstek w chwili t , w elemencie objętości $d^3\mathbf{r}$ wokół punktu $\mathbf{r}$ i o prędkościach w elemencie $d^3\mathbf{v}$ wokół prędkości $\mathbf{v}$.

Drugi i trzeci składnik lewej strony równania (I.30) opisują odpowiednio wpływ niejednorodności i zewnętrznych sił makroskopowych. Prawa strona tego równania to tzw. całka zderzeniowa Boltzmannna. Opisuje ona zmianę funkcji rozkładu na skutek wszelkiego typu zderzeń, elastycznych i nieelastycznych, w których udział biorą cząstki typu j . Gdy plazma znajduje się w stanie całkowitej równowagi termodynamicznej, to zderzenia nie zmieniają funkcji rozkładu, $(\partial f_j / \partial t)_{\text{zd}} = 0$, i przybiera ona postać rozkładu Maxwella. Równanie (I.30) jest trudnym problemem matematycznym i jego ściśle rozwiązanie istnieje tylko dla szczególnych przypadków.

Kinetyczny, mikroskopowy opis plazmy można jednak zdecydowanie uprościć wprowadzając wielkości makroskopowe, będące średnimi odpowiednich wielkości mikroskopowych po rozkładzie prędkości. W ten sposób dochodzi się do zasad zachowania

masy, pędu i energii odpowiednio jako zerowy, pierwszy i drugi moment równania Boltzmanna [123]. Tego rodzaju opis ma charakter hydrodynamiczny, a z uwagi na występujące pola elektromagnetyczne nazywany jest opisem *magnetohydrodynamicznym* (MHD). Równania MHD uzupełnione o równanie ciągłości prądu i równania Maxwella stanowią kompletny zestaw równań opisujących plazmę.

I.3.2. Model zderzeniowo-radiacyjny

Najważniejszym momentem równania Boltzmanna jest moment zerowy, który sprowadza się do równania ciągłości

$$\frac{\partial n_{j,i}}{\partial t} + \nabla \cdot (n_{j,i} \mathbf{v}_{j,i}^d) = R_{j,i}, \quad (\text{I.31})$$

gdzie $\mathbf{v}_{j,i}^d = \int \mathbf{v}_{j,i} f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v}$ to średnia prędkość dryfu, a $R_{j,i}$ oznacza funkcję źródłową będącą różnicą pomiędzy szybkością produkcji i destrukcji cząstek typu j w stanie i .

Zestaw równań (I.31) dla wszystkich rodzajów cząstek i dla wszystkich ich stanów nazywany jest *modelem zderzeniowo-radiacyjnym*. W przypadku plazmy stacjonarnej ($\mathbf{v}_{j,i}^d = 0$) oraz przyjmując, że zmiana obsadzeń stanów dokonuje się głównie w wyniku procesów promienistych i zderzeń z elektronami, równanie (I.31), opisujące zmianę liczby cząstek typu j w określonym stanie i , przyjmuje postać

$$\begin{aligned} \frac{dn_{j,i}}{dt} = & - \sum_{k \neq i} [(n_{j,i} A_{ik} - n_{j,k} A_{ki}) + (n_{j,i} B_{ik} - n_{j,k} B_{ki}) \rho(\nu_{ik}) \\ & + n_e n_{j,i} \langle \sigma_{ik} v \rangle - n_e n_{j,k} \langle \sigma_{ki} v \rangle]. \quad (\text{I.32}) \end{aligned}$$

Dwa pierwsze składniki opisują odpowiednio spadek i wzrost liczby cząstek w danym stanie na skutek emisji spontanicznej z i do tego stanu, z prawdopodobieństwami danymi przez współczynniki Einsteina A_{ik} , A_{ki} . Kolejne dwa składniki opisują zmianę obsadzenia stanu na skutek emisji wymuszonej i absorpcji, których to prawdopodobieństwa podane są współczynnikami Einsteina B_{ik} , B_{ki} a gęstość pola promieniowania na odpowiedniej częstotliwości rezonansowej ν_{ik} wynosi $\rho(\nu_{ik})$. Ostatnie dwa składniki odpowiadają za spadek i wzrost obsadzenia danego stanu na drodze zderzeń z elektronami o koncentracji n_e przy przekrojach czynnych σ_{ik} , σ_{ki} i współczynnikach szybkości przejść $\langle \sigma_{ki} v \rangle$.

Jak widać, takie podejście wymaga znajomości ogromnej liczby stałych atomowych, co w praktyce jest niemożliwe, a ponadto istniejące dane są najczęściej obciążone olbrzymimi niepewnościami sięgającymi nawet 50%.

Z tych to względów do opisu własności plazmy powszechnie stosowane są metody fizyki statystycznej przy założeniu określonego stanu równowagi termodynamicznej rozważanej plazmy.

I.3.3. Model termodynamiczny

Równowaga termodynamiczna to taki stan, w którym entropia układu przyjmuje wartość maksymalną, a jego parametry – temperatura, ciśnienie czy skład chemiczny – są stałe w całej objętości. Dodatkowo, prawdopodobieństwo zajścia jakiegokolwiek procesu jest równe prawdopodobieństwu zajścia procesu odwrotnego, co bezpośrednio wynika z zasady równowag szczegółowych.

W stanie *całkowitej równowagi termodynamicznej* (CRT), z zasady maksimum entropii wynika, że:

- rozkłady prędkości każdego ze składników plazmy są opisane rozkładem Maxwella, a koncentracja cząstek danego rodzaju, mających szybkości w przedziale $(v, v + dv)$ wynosi

$$dn(v) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T_{\text{kin}}} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T_{\text{kin}}} \right) 4\pi v^2 dv, \quad (\text{I.33})$$

gdzie m i n to odpowiednio masa cząstki i ich całkowita koncentracja, T_{kin} oznacza ich *temperaturę kinetyczną*,

- rozkład cząstek danego rodzaju – atomów, jonów bądź molekuł – o koncentracji n_r na poszczególne poziomy energetyczne o energiach E_i jest określony prawem Boltzmanna

$$n_i = n_r \frac{g_i}{U(T_{\text{wzb}})} \exp \left(-\frac{E_i}{k_B T_{\text{wzb}}} \right), \quad (\text{I.34})$$

gdzie g_i to waga statystyczna poziomu, T_{wzb} oznacza *temperaturę wzbudzeniową*, a $U(T_{\text{wzb}})$ to funkcja podziału

$$U(T_{\text{wzb}}) = \sum_i g_i \exp \left(-\frac{E_i}{k_B T_{\text{wzb}}} \right), \quad (\text{I.35})$$

- koncentracje składników plazmy w kolejnych stanach jonizacyjnych określa prawo Sahy-Eggerta

$$\frac{n_{Z+1}}{n_Z} n_e = 2 \frac{U_{Z+1}(T_{\text{jon}})}{U_Z(T_{\text{jon}})} \left(\frac{2\pi m_e k_B T_{\text{jon}}}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{\Delta E_{\infty}^Z - \delta \chi^Z}{k_B T_{\text{jon}}} \right), \quad (\text{I.36})$$

gdzie U_{Z+1}, U_Z to funkcje podziału cząstek dla odpowiednich stanów jonizacyjnych, E_{∞}^Z to energia jonizacji cząstki w stanie jonizacyjnym Z , $\delta \chi^Z$ to tzw. obniżenie energii jonizacji, a T_{jon} jest temperaturą elektronów, jednak w celu odróżnienia jej od temperatury elektronowej występującej w rozpraszaniu Thompsona będzie ona nazywana *temperaturą jonizacyjną*,

- koncentracje poszczególnych składników reakcji chemicznych powiązane są prawem Guldberga-Waagego (tzw. prawo działania mas),

- gęstość spektralna promieniowania przypadająca na jednostkową powierzchnię określona jest prawem Plancka

$$I(\nu, T_\nu) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp[h\nu/(k_B T_\nu)] - 1}, \quad (\text{I.37})$$

przy czym T_ν to tak zwana *temperatura promieniowania*,

- występujące w powyższych prawach temperatury są identyczne, tzn.

$$T_{\text{kin}} = T_{\text{wzb}} = T_{\text{jon}} = T_\nu = T, \quad (\text{I.38})$$

gdzie T jest temperaturą plazmy.

I.4. Lokalna równowaga termodynamiczna

Dla rzeczywistej plazmy stan CRT jest nieosiągalny chociażby ze względu na emisję promieniowania na zewnątrz. Taka emisja implikuje brak równowagi pomiędzy procesami emisji i absorpcji fotonów czyli naruszenie wagi² Plancka, a to może również prowadzić do naruszenia pozostałych wag.

Jeżeli jednak energia tracona na skutek promieniowania jest mała w porównaniu z energią biorącą udział w zderzeniach, to wagi Maxwella oraz Boltzmanna i Sahy pozostają w równowadze, a elektrony, jony i cząstki neutralne osiągają równowagę w tej samej temperaturze, tzn. $T_e = T_c$, gdzie T_e i T_c to odpowiednio temperatura elektronów i cząstek ciężkich. Ten ostatni przypadek nosi nazwę równowagi izotermicznej.

Stan plazmy w którym wszystkie wyżej wymienione wagi, za wyjątkiem wagi Plancka, są w równowadze nazywany jest stanem *lokalnej równowagi termodynamicznej* (LRT).

Natomiast, jeśli tylko niektóre podukłady statystyczne są ze sobą w równowadze, to mówimy o częściowej lokalnej równowadze termodynamicznej (cLRT). Przy czym cLRT może zarówno oznaczać, że rozkład Boltzmanna stosuje się tylko do stanów wzbudzonych, a obsadzenie stanu podstawowego jest inne, niż wynikające ze stanu LRT, jak i to, że pomimo że elektrony i cząstki ciężkie mają makswellowskie rozkłady prędkości to opisywane są one różnymi temperaturami kinetycznymi czyli $T_e \neq T_c$.

Zagadnienie równowag termodynamicznych w plazmie było szczegółowo dyskutowane w pracy van der Mullena [125] i pracy habilitacyjnej Pokrzywki [126]. Dla przypadku plazmy indukowanej laserowo problem ten został omówiony przez Cristoforetti [98].

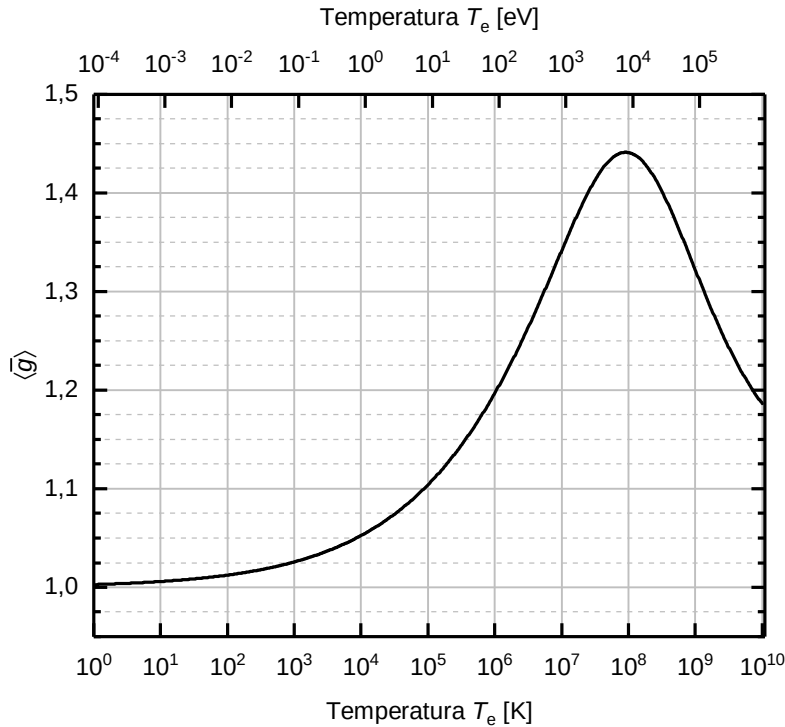
²van der Muller [124] nazwał wagą porównanie tempa (liczby procesów w jednostce czasu) zachodzących procesów i procesów do nich przeciwnych

I.4.1. Przesłanki występowania LRT w plazmie

Stan LRT plazmy oznacza, że dystrybucja energii w plazmie – wzbudzenia i relaksacje pomiędzy poziomami – zachodzi na drodze nieelastycznych zderzeń z elektronami. W swoich pracach, McWhirter [100], Griem [127] i Hey [128], przyjęli, że aby plazma pozostawała w stanie LRT, szybkość procesów zderzeniowych musi dziesięciokrotnie przewyższać szybkość procesów promienistych. Prowadzi to do warunku na minimalną koncentrację elektronów n_e^W przy zadanej temperaturze potocznie nazywanym *kryterium McWhirtera*

$$n_e > n_e^W [\text{m}^{-3}] = \frac{2,55 \cdot 10^{17}}{\langle \bar{g} \rangle} \sqrt{T[\text{K}]} (\Delta E_{nm} [\text{eV}])^3, \quad (\text{I.39})$$

gdzie ΔE_{nm} to największa różnica energii pomiędzy sąsiednimi poziomami w atomie/ionie, $\langle \bar{g} \rangle$ to współczynnik Gaunta uwzględniający poprawki kwantomechaniczne, którego wartości można znaleźć np. w pracy van Hoofa [129] i są przedstawione jako funkcja temperatury na rysunku I.8. W przypadku omawianej plazmy indukowanej laserem, gdzie temperatura sięga $\sim 10^5 \text{K}$, przyjmuje on wartość bliską jedności.



Rys. I.8. Współczynnik Gaunta opisujący poprawki kwantowe do przejść typu *free-free* w zależności od temperatury, na podstawie [129].

Nawet jeśli równanie (I.39) jest spełnione, to w przypadku szybko ewoluującej plazmy, równowaga termodynamiczna między elektronami i atomami nie jest osiągnięta. Powodem tego jest fakt, iż elektrony nie mają czasu na termalizację cząstek ciężkich.

Jednak, jeśli zmiana parametrów plazmy następuje w sposób odpowiednio wolny, to plazma jest uważana za kwazi-stacjonarną i spełnia stosowne kryterium:

$$\left| \frac{T_e(\mathbf{r}, t + \tau_{re}) - T_e(\mathbf{r}, t)}{T_e(\mathbf{r}, t)} \right| \ll 1, \quad \left| \frac{n_e(\mathbf{r}, t + \tau_{re}) - n_e(\mathbf{r}, t)}{n_e(\mathbf{r}, t)} \right| \ll 1, \quad (\text{I.40})$$

gdzie τ_{re} jest czasem relaksacji zadany przez najwolniejszy proces dążący do ponownego ustalenia się LRT w przypadku zaburzenia z kwazi-stacjonarnego LRT. Zazwyczaj, ten proces odnosi się do uzyskania równowagi z poziomem podstawowym

$$\tau_{re}[\text{s}] = \frac{1}{n_e \langle \sigma_{nm} v \rangle} = \frac{6,3 \cdot 10^{10}}{n_e [\text{m}^{-3}] f_{nm} \langle \bar{g} \rangle} \Delta E_{nm} [\text{eV}] \sqrt{(k_B T_e) [\text{eV}]} \exp \left(\frac{\Delta E_{nm} [\text{eV}]}{(k_B T_e) [\text{eV}]} \right), \quad (\text{I.41})$$

gdzie dla plazmy argonowej, o $n_e = 2,75 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ i $T_e = 25\,000 \text{ K}$, czas ten wynosi 11,9 ns (stałe atomowe: patrz tabela V.3). W powyższym równaniu zakłada się całkowicie zjonizowaną plazmę oraz zaniedbywalną samoabsorpcję. W przypadku jonizacji częściowej, równanie (I.41) należy pomnożyć przez czynnik $n_{Z+1} / (n_Z + n_{Z+1})$, tak jak to pokazał Drawin [130].

W przypadku przejściowej i niejednorodnej plazmy, dodatkowo trzecie, ostatnie kryterium musi być spełnione. Ustala ono, iż na drodze dyfuzji Λ (I.8) atomów i jonów w czasie relaksacji zmiana opisującej ją parametrów jest niewielka

$$\left| \frac{T_e(x, t) - T_e(x + \Lambda, t)}{T_e(x, t)} \right| \ll 1, \quad \left| \frac{n_e(x, t) - n_e(x + \Lambda, t)}{n_e(x, t)} \right| \ll 1. \quad (\text{I.42})$$

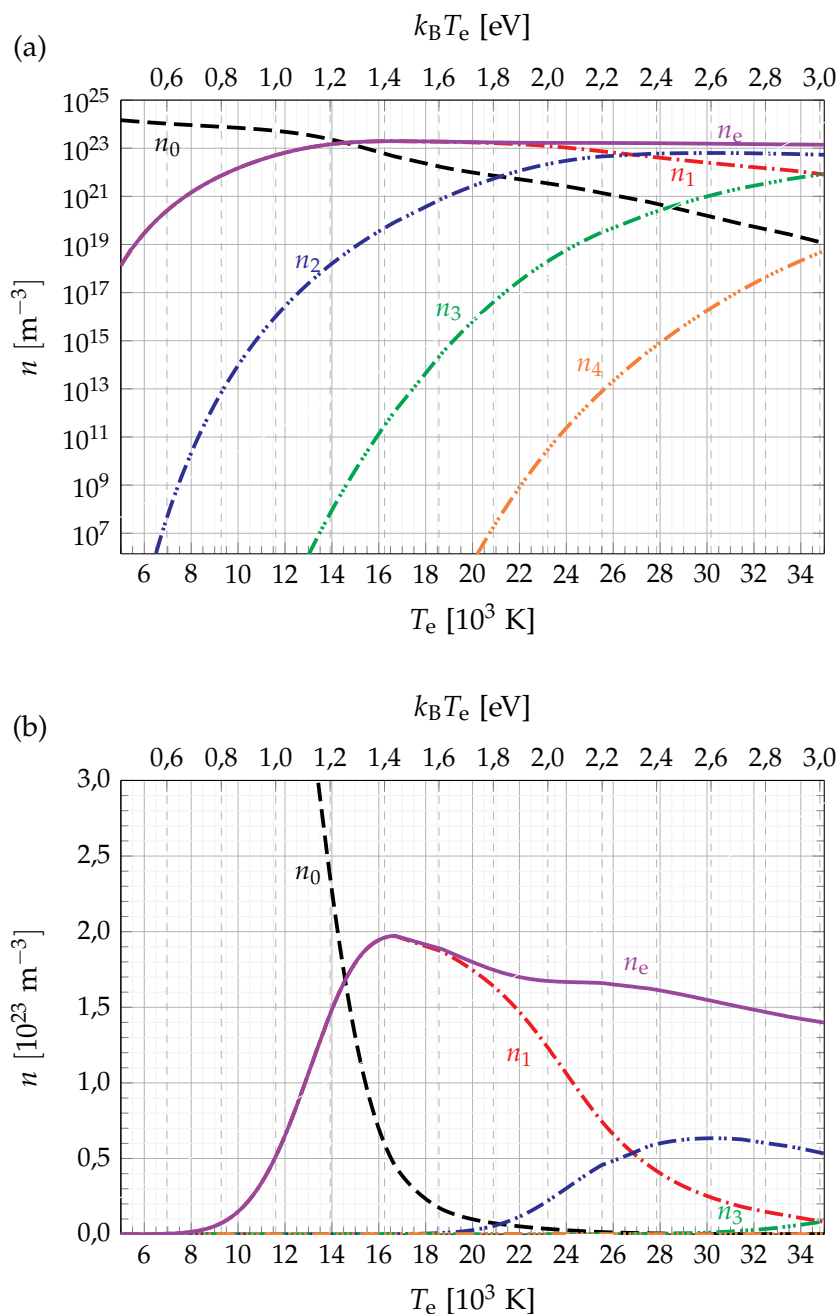
Dla podanego powyżej czasu relaksacji droga dyfuzji wynosi $2,66 \cdot 10^{-4} \text{ m}$, co jest znacznie większą wartością niż oszacowana uprzednio droga dyfuzji liczona w oparciu o czas pomiędzy zderzeniami, która wynosi $1,12 \cdot 10^{-6} \text{ m}$.

Skład plazmy argonowej zależności od temperatury elektronowej w stanie LRT został wyliczony numerycznie przez K. S. Drellishaka ze współpracownikami [131]. Wyniki dla przypadku ciśnienia atmosferycznego zostały przedstawione na rysunku I.9.

I.5. Plazma indukowana laserem

Jak było wspomniane, w skład plazmy wchodzi m.in. atomy, jony i elektrony. Dlatego też, aby w ziemskich warunkach wytworzyć plazmę, należy doprowadzić do jonizacji atomów. Jednym ze sposobów jest wykorzystanie laserów impulsowych, ponieważ zapewniają one odpowiednio duże natężenie potrzebne do zajścia procesu.

W przypadku ośrodka gazowego, duże natężenie światła prowadzi do uwolnienia elektronów przede wszystkim w procesie wielofotonowej jonizacji. Tak powstałe swobodne elektrony pierwotne są następnie przyspieszane przez wiązkę laserową w procesie odwrotnego promieniowania hamowania, dzięki czemu ich energia kinetyczna zwiększa się. Wysokoenergetyczne elektrony zderzają się z atomami, co prowadzi do powstania elektronów wtórnych, a proces nazywany jest jonizacją kaskadową lub



Rys. I.9. Koncentracja składników plazmy argonowej pod ciśnieniem atmosferycznym w stanie LRT w zależności od temperatury elektronów w skali logarytmicznej (a) i liniowej (b); gdzie n_e , n_0 , n_1 , n_2 , n_3 , n_4 to odpowiednio koncentracja elektronów, atomów, jonów pojedynczych, ..., poczwórnych. Na podstawie [131].

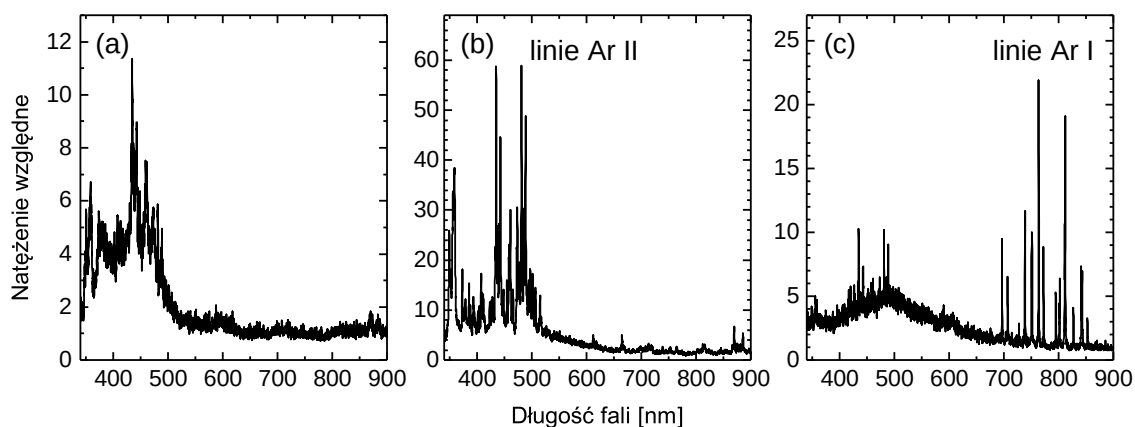
przebiegiem i w efekcie powstaje plazma. W powstałej plazmie, dzięki istnieniu swobodnych ładunków i generowanych przez nie mikropól elektrycznych, energia jonizacji atomu/ionu jest mniejsza niż dla izolowanej cząstki, jest to tzw. obniżenie potencjału jonizacji $\delta\chi$. Fakt ten sprawia, że w istniejącej już plazmie łatwiej dochodzi do kolejnych aktów jonizacji.

Dla podtrzymania plazmy, energia czerpana z promieniowania laserowego musi

przewyższać straty, które są spowodowane przez elastyczne i nieelastyczne zderzenia elektronów z innymi cząstkami, ucieczkę elektronów poza obszar oddziaływania z wiązką oraz ich rekombinację z jonami.

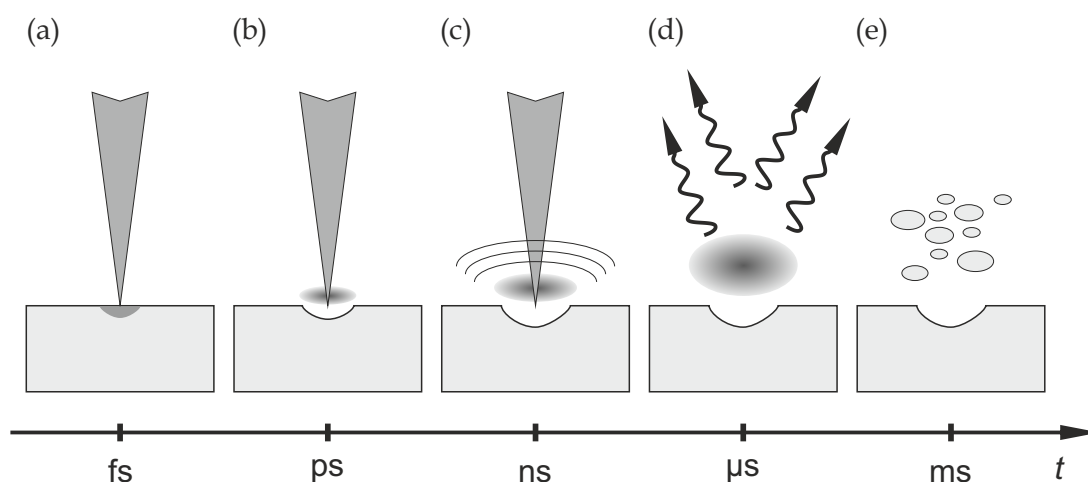
W celu oszacowania gęstości mocy potrzebnej do zainicjowania przebicia w argonie przyjmijmy, że rozmiar atomu Ar to promień orbity jego elektronu walencyjnego $r_{\text{wal}} = 106 \text{ pm}$ [132]. Natężenie lasera impulsowego o długości fali świetlnej 532 nm i czasie trwania impulsu 6 ns , potrzebne do wywołania przebicia, wynosi wówczas $1,23 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$. Rzeczywista wartość jest jednak znacznie większa, gdyż dostarczona energia musi doprowadzić do jonizacji wielofotonowej, kaskadowej i do wyrównania strat, a także jest zależna od ciśnienia gazu. Opis procesu przebicia i progowe wartości natężenia potrzebnego do jego zajścia w różnych gazach zostały przedstawione w pracach [133, 134]. W przypadku argonu pod ciśnieniem atmosferycznym, stosując promieniowanie laserowe o długości fali 530 nm i długości impulsu 28 ns oraz soczewki o ogniskowej $f = 18,4 \text{ mm}$, wartość progowa natężenia przy którym dochodzi do przebicia jest rzędu $8 \cdot 10^{10} \text{ W/cm}^2$ [135].

Powstała plazma emituje silne promieniowanie elektromagnetyczne, którego charakter ulega zmianie w trakcie jej ewolucji. Na samym początku, gdy w plazmie dominują wysokoenergetyczne elektrony swobodne, widmo promieniowania jest w zasadzie widmem ciągłym – wynikającym z promieniowania hamowania i rekombinacji. Następnie, po ustaniu impulsu lasera, elektrony tracą energię i coraz bardziej uwidaczniają się linie widmowe pochodzące od jonów. W dalszej kolejności, wraz ze spadkiem temperatury, następuje rekombinacja elektronów z jonami, natężenie linii jonowych spada, rośnie za to natężenie linii atomowych. Na samym końcu, gdy wszystkie jony z elektronami zrekombinują, a atomy deekscytują, plazma przestaje świecić. Przykładowe widma plazmy na kilku etapach jej ewolucji zostały przedstawione na rysunku I.10



Rys. I.10. Przykładowe widma laserowej plazmy argonowej wytworzonej pod ciśnieniem atmosferycznym po czasie 10 ns (a), 100 ns (b) i 1000 ns (c) przy energii 26 mJ i czasie trwania impulsu 8 ns.

W przypadku ciał stałych oraz cieczy proces powstawania plazmy jest bardziej złożony. Poszczególne etapy jej ewolucji w przypadku ciała stałego dla impulsu nanosekundowego są zilustrowane na rysunku I.11. Elektron-y swobodne (w przypadku izolatorów i półprzewodników są one generowane w początkowych chwilach oddziaływania z wiązką poprzez przeniesienie ich z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa) transportują energię światła w głąb materiału w formie ciepła. W zależności od czasu trwania impulsu, tj. dla laserów nanosekundowych lub piko- i femtosekundowych, oświetlany obszar próbki może ulec stopieniu, zagotowaniu, a następnie odparowaniu, bądź też może dojść od razu do sublimacji materiału. W przypadku gwałtownego wrzenia może dojść do oderwania kawałków badanej próbki od powierzchni macierzystej, czyli do fragmentacji. Po usuniętym materiale, w miejscu oddziaływania z wiązką, pozostaje krater. Proces ten nazywa się *ablacją*. Generacja plazmy z powsta-



Rys. I.11. Etapy ewolucji plazmy powstałej w procesie ablacji wiązką nanosekundową. Powstanie swobodnych elektronów, jonizacja wielofotoniowa (a); podgrzewanie podłoża i elektronów (b); rozwój plazmy, ekranowanie impulsu laserowego, ekspansja fali uderzeniowej (c); ochłodzenie, rekombinacja plazmy (d); tworzenie nanocząstek (e).

łych zablowanych atomów następuje w podobny sposób jak w przypadku przebicia w gazie.

Powstała plazma ekspanduje i ekranuje badaną próbkę od wpływu promieniowania laserowego. Pod koniec, gdy elektrony zrekombinują z jonami z wychłodzonej materii, mogą zacząć tworzyć się klastry, a potem nanocząstki, których skład jest identyczny jak skład materii z której powstała plazma.

Energia potrzebna do zajścia procesu ablacji i wygenerowania plazmy zależy w dużej mierze od rodzaju materiału. Przykładowo, do wytworzenia plazmy przy powierzchni płytki miedzi, za pomocą lasera Nd:YAG o długości fali 532 nm i czasie trwania impulsu 6 ns, potrzebne jest natężenie $1,67 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ [136].

Ewolucja plazmy

Ewolucję plazmy tuż po jej powstaniu można podzielić na dwa główne etapy a) gdy jeszcze oddziałuje z impulsem laserowym, oraz b) po jego ustaniu czyli w warunkach braku dostarczania energii z zewnątrz. Dokładny opis teoretyczny procesów zachodzących w trakcie ewolucji plazmy został zaprezentowany w podręczniku Zel'dovitcha i Raizera [137] oraz w artykule przeglądowym Phuoca [133].

W pierwszym etapie nowopowstała plazma, gdy jeszcze oddziałuje z impulsem lasera, zwiększa swój rozmiar, głównie w kierunku soczewki ogniskującej, przyjmując kształt podłużny o symetrii osiowej. Do wytłumaczenia takiego zachowania plazmy używa się jednego z trzech modeli: i) modelu fali przebiciowej, ii) modelu radiacyjnego lub iii) modelu fali detonacyjnej.

W **modelu fali przebiciowej** przyjmuje się, że przebicie w ognisku soczewki następuje zanim jeszcze natężenie impulsu osiągnie maksimum. Dalszy wzrost natężenia powoduje przebicia w kolejnych rejonach, coraz bliżej soczewki skupiającej, a więc coraz dalej od jej ogniska. W ten sposób o ekspansji plazmy decydują elektrony uwalniane w procesie jonizacji kaskadowej.

Z kolei, **model radiacyjny** przewiduje, że ekspansja plazmy zdominowana jest procesami radiacyjnymi. Zgodnie z tym modelem, plazma podgrzewana jest do temperatur setek tysięcy kelwinów i emituje silne promieniowanie (również w głębokim ultrafiolecie) dla którego sama jest przezroczysta. Promieniowanie to dochodząc do sąsiadującego z plazmą zimnego gazu powoduje jego podgrzanie, co sprawia, że zaczyna absorbować promieniowanie laserowe i powstaje kolejna warstwa plazmy. W efekcie granica plazmy przesuwa się w stronę soczewki.

Według **modelu fali detonacyjnej**, chłodny gaz otaczający plazmę jest podgrzewany przez powstałą falę uderzeniową. Ponieważ powstała plazma jest podgrzewana do ogromnych temperatur to następuje szybki wzrost ciśnienia powodujący jej ekspansję. W sytuacji gdy proces przebiega wystarczająco szybko, powstaje fala uderzeniowa rozchodząca się we wszystkich kierunkach z prędkością naddźwiękową. Fala ta na swojej drodze doprowadza do podgrzania i jonizacji chłodnego gazu, który zaczyna pochłaniać energię impulsu laserowego co znowu powoduje jej ekspansję w kierunku soczewki ogniskującej wiązkę laserową.

Model przebiciowy dobrze opisuje początkowy etap ewolucji plazmy generowanej za pomocą lasera z wiązką gaussowską o dużej mocy i z użyciem soczewki o długiej ogniskowej. Jednak w przypadku impulsów laserowych o mniejszych mocach, ewolucję plazmy na tym wstępnym etapie, lepiej opisują modele radiacyjny i fali detonacyjnej.

Po ustaniu impulsu lasera plazma nadal ekspanduje, a wraz z nią propaguje powstała fala uderzeniowa, charakteryzująca się podwyższonymi temperaturą i ciśnieniem. Za nią zaś biegnie obszar o obniżonym ciśnieniu. Czoło rozprzestrzeniającej się fali uderzeniowej doprowadza do podgrzania i jonizacji napotkanego, chłodnego gazu.

Jednocześnie jej wewnątrz spowalnia i ochładza się na tyle, że proces jonizacji gwałtownie maleje i w efekcie fala uderzeniowa oddziela się od świecącej plazmy i odtąd obie ewoluują oddzielnie. Zachowanie fali uderzeniowej opisuje się bardzo często modelem Sedova-Taylor'a [138], który zakłada, że w nieskończenie krótkiej chwili czasu z punkтового źródła uwolniona zostaje skończona ilość energii. Pomijane są jednocześnie ciśnienie i temperatura otoczenia. Zgodnie z tym modelem powstaje fala sferyczna propagująca na zewnątrz, której promień wynosi

$$R(t) = \alpha \left(\frac{E_0}{\rho_g} \right)^{1/5} t^{2/5}, \quad (\text{I.43})$$

gdzie E_0 to energia uwolniona podczas eksplozji, ρ_g to gęstość gazu otaczającego punkt wybuchu, α to bezwymiarowa stała.

Do opisu ewolucji centralnej części plazmy można zastosować model ekspansji adiabatycznej całkowicie zjonizowanego gazu, który rozprzestrzenia się w próżni [139]. Na podstawie prawa zachowania masy można stwierdzić, że koncentracja swobodnych elektronów zależy od rozmiaru plazmy, maleje jak $n_e \propto t^{-3}$, a współczynnik szybkości zaniku elektronów, powodowany tą ekspansją

$$R_{\text{eksp}} = \left(\frac{dn_e}{dt} \right)_{\text{eksp}} \propto t^{-4}. \quad (\text{I.44})$$

Z ekspansji adiabatycznej wynika też, że $T_e \propto t^{-3(\kappa-1)}$, gdzie współczynnik adiabaty κ wynosi 5/3 dla gazów jednoatomowych i 7/5 dla dwuatomowych.

Oprócz ekspansji, na zmianę n_e i T_e w czasie, mają również wpływ procesy rekombinacji promienistej i trójciałowej rekombinacji zderzeniowej. Odpowiednie współczynniki szybkości zaniku elektronów dane są w postaci [139]

$$R_r = \left(\frac{dn_e}{dt} \right)_r = -\alpha_r n_e n_i, \quad \alpha_r = 2,7 \cdot 10^{-19} Z^2 T_e^{-3/4}, \quad (\text{I.45})$$

$$R_{3\text{CR}} = \left(\frac{dn_e}{dt} \right)_{3\text{CR}} = -\alpha_{3\text{CR}} n_e^2 n_i, \quad \alpha_{3\text{CR}} = 9,2 \cdot 10^{-39} Z^3 T_e^{-9/2} \ln \sqrt{Z^2 + 1}, \quad (\text{I.46})$$

gdzie T_e wyrażone jest w eV, a n_e i n_i w m^{-3} . Dla przypadku plazmy indukowanej laserowo wiodącą rolę odgrywa trójciałowa rekombinacja zderzeniowa [139].

Przyjmując odpowiednie zależności $T_e(t)$ i $n_e(t)$ dla przypadku ekspansji adiabatycznej okazuje się, że współczynnik szybkości zaniku elektronów $R_{3\text{CR}}$ przyjmuje stałą wartość niezależną od czasu

$$R_{3\text{CR}}(t) = R_{3\text{CR}} = \text{const.}$$

Na tej podstawie można stwierdzić, iż za spadek koncentracji elektronów początkowo odpowiedzialna jest ekspansja plazmy, a dopiero później trójciałowa rekombinacja zderzeniowa, co zachodzi gdy energia kinetyczna swobodnych elektronów spadnie poniżej energii jonizacji.

Jak się okazuje, już niewielka wartość R_{3CR} może znacząco wpłynąć na zmianę temperatury elektronów bez zmiany ich koncentracji, co może objawiać się wolniejszym ochładzaniem się plazmy niż wynikałoby to z modelu adiabatycznego.

Model adiabatycznej ekspansji PIL jest modelem przybliżonym, dającym jakościowe wyobrażenie o jej zachowaniu. Dokładniejszy opis ewolucji parametrów opisujących plazmę i jej kształt możliwy jest przy uwzględnieniu, oprócz procesów atomowych, również równań magnetohydrodynamicznych. Modelowanie zjawisk przebiccia w gazie wykonali Ghosh i Mahesh [140] oraz [141], a ewolucję kształtu powstałej plazmy badano w pracach [142–144].

Wyniki modelowania jak i obserwacji pokazują, że plazma początkowo przybiera podłużny (w kierunku wiązki lasera), łezkowaty kształt i szybko przechodzi w strukturę o dwóch lub trzech maksimach natężenia świecenia. Następnie rozszerza się głównie w kierunku prostopadłym, przybierając kształt bardziej sferyczny. W końcu, po kilkunastu mikrosekundach, tworzy toroidalną, wirującą formę. Plazma ochładza się i rozrzedza aż do osiągnięcia równowagi z otaczającym ją gazem, co ma miejsce po kilkudziesięciu/kilkuset mikrosekundach.

Rozdział II

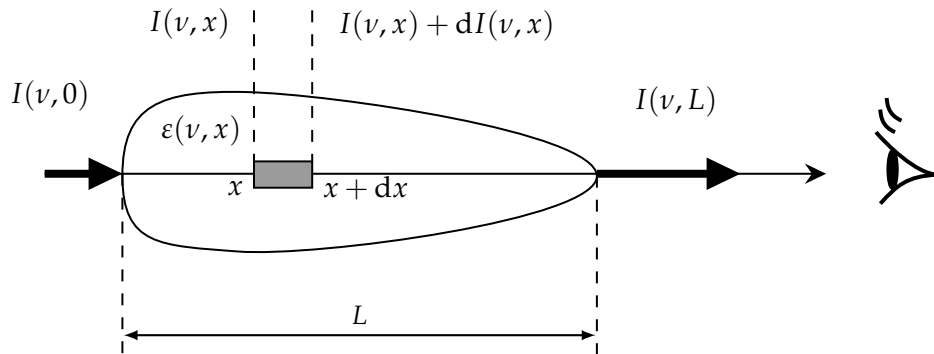
Optyczna spektroskopia emisyjna

Plazma indukowana laserowo jest źródłem światła, którego natężenie i rozkład spektralny ewoluują w czasie, w takt zmian zachodzących w samej plazmie.

Dlatego też oczywistym jest wykorzystanie metod optycznej spektroskopii emisyjnej (OSE) do diagnostyki PIL. Podstawową zaletą OSE jest jej nieinwazyjność, tzn. sam pomiar nie zakłóca stanu badanej plazmy. Innymi ważnymi cechami OSE są stosunkowo prosty i mało kosztowny układ pomiarowy oraz możliwość rejestracji promieniowania w szerokim zakresie spektralnym, od UV do bliskiej podczerwieni.

II.1. Równanie transportu promieniowania

Wielkościami lokalnie związanymi ze stanem ośrodka (plazmy) w punkcie x są współczynnik emisji $\varepsilon(\nu, x)$ i absorpcja $\kappa(\nu, x)$. Niestety, wielkości tych nie da się zmierzyć w sposób bezpośredni, gdyż pomiarowi podlega jedynie natężenie promieniowania dochodzącego do obserwatora, wysumowane po całej drodze obserwacji, co zobrazowane jest na rysunku II.1.



Rys. II.1. Propagacja światła przez ośrodek aktywny optycznie.

Zmianę natężenia $I(\nu, x)$ promieniowania wyemitowanego przez ośrodek (plazmę) na drodze dx można opisać za pomocą równania transportu [109]

$$dI(\nu, x) = \varepsilon(\lambda, s)dx - \kappa(\nu)I(\nu, x)dx. \quad (\text{II.1})$$

Natężenie światła przechodzącego przez plazmę może być zatem wzmacnione, poprzez emisję promieniowania na drodze wiązki, lub też może doznać osłabienia, poprzez absorpcję i rozproszenie.

Zakładając ośrodek jednorodny, natężenie światła po przebyciu drogi L wynosi

$$\begin{aligned} I(\nu, L) &= I_0(\nu)e^{-\kappa(\nu)L} + \frac{\varepsilon(\nu)}{\kappa(\nu)} \left[1 - e^{-\kappa(\nu)L} \right], \\ &= I_0(\nu)e^{-\tau(\nu)} + \frac{\varepsilon(\nu)}{\kappa(\nu)} \left[1 - e^{-\tau(\nu)} \right], \end{aligned} \quad (\text{II.2})$$

gdzie $I_0(\nu) = I_0(\nu, x = 0)$ to początkowa wartość natężenia, a $\tau(\nu) = \kappa(\nu) \cdot L$ nazywane jest grubością optyczną ośrodka.

W przypadku gdy mamy do czynienia z ośrodkiem optycznie cieniym, czyli gdy $\tau(\nu) \ll 1$ i $e^{-\tau(\nu)} \approx 1 - \tau(\nu)$, to natężenie rośnie liniowo z długością ośrodka

$$I(\nu, L) = I_0(\nu)[1 - \tau(\nu)] + \varepsilon(\nu)L. \quad (\text{II.3})$$

Natomiast w przypadku ośrodka optycznie grubego, tzn. gdy $\tau(\nu) \gg 1$, natężenie jest stałe, niezależne od grubości ośrodka jest tzw. funkcją źródłową $S(\nu)$

$$I(\nu, L) = \frac{\varepsilon(\nu)}{\kappa(\nu)} = S(\nu). \quad (\text{II.4})$$

W przypadku równowagi termodynamicznej funkcja źródłowa odpowiada rozkładowi Plancka.

W celu oszacowania grubości optycznej badanej plazmy, można założyć, że główną rolę odgrywają procesy rezonansowej absorpcji światła przez atomy i jony, a odpowiedni współczynnik absorpcji wyrażony jest jako [109]

$$\alpha^\lambda(\lambda) = \frac{e^2}{4m_e c^2 \varepsilon_0} f_{ij} \Gamma(\lambda) \lambda^2 n_a^z \frac{g_i}{U_a^z(T)} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) \right], \quad (\text{II.5})$$

gdzie f_{ij} to siła oscylatora przejścia o długości fali λ , $\Gamma(\lambda)$ to profil linii, n_a^z to koncentracja cząstek typu a o ładunku z , g_i to degeneracja stanu o energii E_i , $U_a^z(T)$ to funkcja podziału.

Dla przypadku badanych w tej pracy linii Ar I i Ar II oraz plazmy o temperaturze $T = 25\,000\text{ K}$ pod ciśnieniem atmosferycznym i o grubości $L = 1\text{ mm}$, odpowiednie maksymalne grubości optyczne wynoszą $\tau_{\text{ArI}} = 0,173 < 1$ i $\tau_{\text{ArII}} = 0,137 < 1$. Zatem badaną plazmę można traktować jako optycznie cieniłą. Wartości stałych atomowych przyjęte do przyjętych do wyliczenia grubości optycznej zostały przedstawione w tabeli II.1.

II.2. Odwrotna transformacja Abela

Plazma indukowana laserowo nie jest jednorodna w całej swojej objętości. Wielkości charakterystyczne, takie jak koncentracja cząstek czy ich temperatury, przyjmują

TAB. II.1. Wartości stałych atomowych przyjętych do wyliczenia grubości optycznej plazmy argonowej dla przejść Ar I: $3s^23p^5(^3P_{1/2}^0)4p \rightarrow 3s^23p^5(^2P_{3/2}^0)4s$ i Ar II: $3s^23p^4(^3P)4p \rightarrow 3s^23p^4(^3P)4s$ dla przypadku plazmy o temperaturze $T = 25\,000\text{ K}$, koncentracji elektronów $n_e = 2,5 \cdot 10^{23}\text{ m}^{-3}$, pod ciśnieniem atmosferycznym i o grubości $L = 1\text{ mm}$.

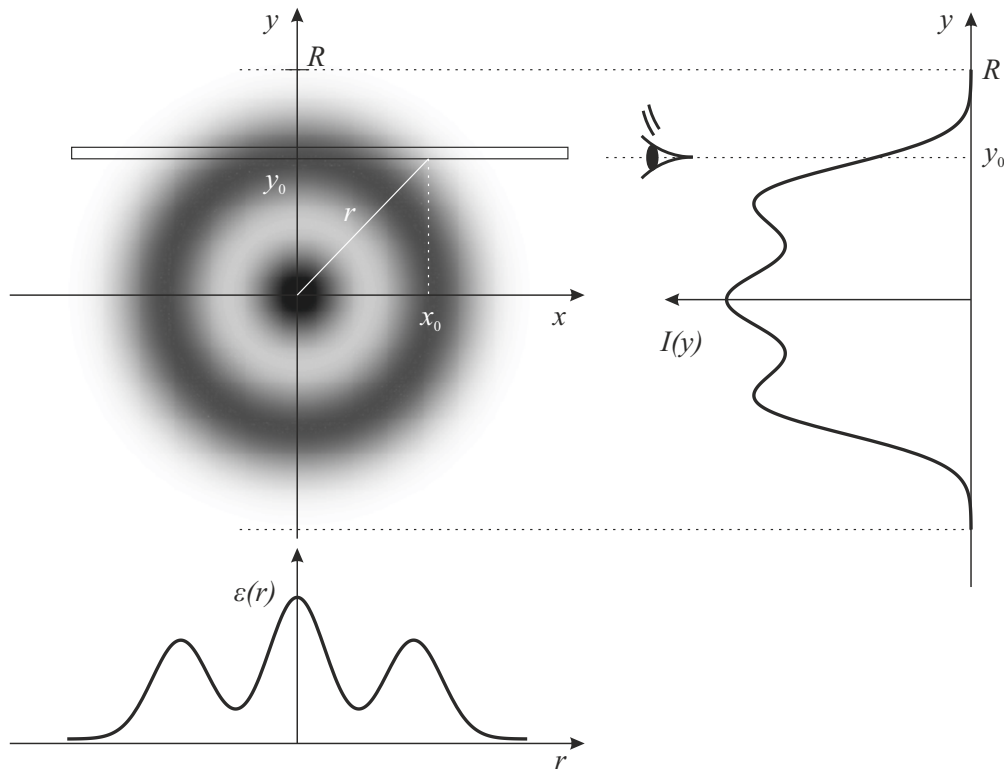
$\lambda_{lk}[\text{nm}]$	Stan jonizacyjny	$n_l[\text{m}^{-3}]$	g_l	$U(T)$	$E_l[\text{eV}]$	$\Delta\lambda_{\text{Stark}}[\text{nm}]$	$\alpha[\text{m}^{-1}]$	τ
696,54	I	$2,28 \cdot 10^{18}$	5	11,52	11,55	0,408	173,313	0,173
476,49	II	$6,97 \cdot 10^{18}$	2	7,282	17,27	0,085	136,855	0,137

pewien rozkład w przestrzeni. Stąd też współczynnik emisji charakteryzuje rozkład przestrzenny. Jak już wspomniano, współczynnika emisji nie da się mierzyć wprost, a mierzone jest jedynie natężenie światła wysumowane po całym kierunku obserwacji. Dla plazmy o symetrii cylindrycznej, jak to ma miejsce w przypadku PIL, rejestrowane natężenie zwane jest natężeniem cięciwowym i w przypadku ośrodka cienkiego optycznie i dla określonej długości fali λ , dane jest wyrażeniem

$$I(\lambda, y) = 2 \int_y^R \frac{\varepsilon(r) r dr}{\sqrt{r^2 - y^2}}, \quad (\text{II.6})$$

gdzie R to rozmiar plazmy.

Transformacja przekształcającą funkcję $\varepsilon(r)$ o radialnym rozkładzie na cięciwowy nazywana jest **transformacją Abela** i została ona zilustrowane na rysunku II.2.



Rys. II.2. Geometryczna interpretacja transformacji Abela. Rozkład radialny pewnej wielkości jest zamieniany na jej rozkład cięciwowy, wzdłuż osi y .

Chcąc odzyskać rozkład radialny należy wykonać *odwrotną transformację Abela* (OTA). Dla przypadku, gdy funkcja rozkładu $\varepsilon(r)$ maleje szybciej niż $1/r$, możliwe jest ściśle przedstawienie transformacji odwrotnej

$$\varepsilon(r) = \frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{dI}{dy} \frac{dy}{\sqrt{y^2 - r^2}}. \quad (\text{II.7})$$

Pojawienie się w powyższym wzorze pochodnej przestrzennej z natężenia powoduje wzrost niepewności końcowego wyniku powodowaną nagłą zmianą (szumem) rejestrowanych natężeń cięciwowych.

Istnieje wiele metod numerycznych pozwalających przeprowadzić odwrotną transformację Abela, od analitycznego odwikływania warstwa-po-warstwie danych (tzw. obieranie cebuli) [145], poprzez przybliżenie profilu funkcjami analitycznymi na których można ściśle przeprowadzać odwrotną transformację (np. [146]), aż po zastosowanie sieci neuronowych wyuczonych w odzyskiwaniu oryginalnych profili [147]. Bez względu na metodę, podstawowymi problemami podczas przeprowadzanej procedury jest wyznaczenie obszaru który ma zostać procedowany (wyznaczenie promienia ośrodka R), znalezienie środka rozkładu, w przypadku metod dopasowujących funkcje ciągłe, zszycie dopasowanych funkcji tak aby ich pochodna zerowała się na osi.

II.3. Widmo ciągłe

Jak już wspomniano (I.25), współczynnik emisji dla promieniowania ciągłego w plazmie jest sumą współczynników emisji promieniowania pojawiającego się w procesie promieniowania hamowania (I.15) oraz trójciałowej (I.24) rekombinacji

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{cont}}(\nu) &= \varepsilon_{\text{ff}}(\nu) + \varepsilon_{\text{fb}}(\nu) \\ &= \frac{16}{3} \frac{(\alpha a_0)^3 E_{\text{H}}}{\sqrt{3\pi}} \sqrt{\frac{E_{\text{H}}}{k_{\text{B}}T}} \exp\left(-\frac{h\nu}{k_{\text{B}}T}\right) n_{\text{e}} \sum_{a,Z} Z^2 n_{aZ} + \\ &\quad + \frac{32}{3} \frac{(\alpha a_0)^3 E_{\text{H}}}{3\sqrt{3\pi}} \left(\frac{E_{\text{H}}}{k_{\text{B}}T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{h\nu}{k_{\text{B}}T}\right) n_{\text{e}} \sum_{Z,a,n} \frac{Z^4}{n^3} \exp\left(\frac{Z^2 E_{\text{H}}}{n^2 k_{\text{B}}T}\right) n_{a,Z} \\ &\propto \frac{n_{\text{e}}^2}{\sqrt{T_{\text{e}}}} \zeta(\nu, T_{\text{e}}, z = 1). \end{aligned} \quad (\text{I.25})$$

Jego wielkość jest zależna w głównej mierze od koncentracji elektronów n_{e} i znacznie słabiej od ich temperatury T_{e} . Teoretycznie nic nie stoi na przeszkodzie, by na podstawie znajomości $\varepsilon_{\text{cont}}$ wyznaczyć T_{e} i n_{e} . Jednak rejestrowane sygnały musiałyby zostać wykalibrowane w sposób absolutny, co nie jest już trywialną procedurą.

II.4. Widmo liniowe

Widmo liniowe jest wynikiem przejść promienistych pomiędzy stanami związanymi (*bound-bound*) atomów i jonów. W przypadku plazmy optycznie cienkiej natężenie linii emisyjnej jest wprost proporcjonalne do jej współczynnika emisji danego równaniem

$$\varepsilon_{ji}(\nu) = \frac{1}{4\pi} \Gamma(\nu) A_{ji} h \nu_{ji} n_a^Z \frac{g_j}{u_a^Z(T)} \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right), \quad (\text{I.29})$$

gdzie $\Gamma(\nu)$ opisuje kształt profilu tejże linii widmowej.

Kształty linii widmowych

Linia widmowa nie jest ściśle monochromatyczna, ale ma pewien rozkład widmowy – profil – który wynika zarówno z oddziaływania emitera z ośrodkiem (plazmą) jak i z efektów aparaturowych.

Rozszerzenie naturalne linii widmowej wiąże się ze skończonym czasem życia atomu w stanach pomiędzy którymi zachodzi przejście promieniste i jest tym większe im te czasy są krótsze. Profil natężenia linii o częstotliwości przejścia ν_0 i wynikający z rozszerzenia naturalnego opisywany jest rozkładem Lorentza

$$\Gamma(\nu) = \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{4\pi^2(\nu_0 - \nu)^2 + (\gamma/2)^2}, \quad (\text{II.8})$$

którego pełna szerokość połówkowa (ang. *Full Width at Half Maximum* – FWHM)

$$\Delta\nu_N = \frac{\gamma}{2\pi} = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k} = \sum_{m < i} A_{im} + \sum_{n < k} A_{kn}, \quad (\text{II.9})$$

gdzie A_{xy} to prawdopodobieństwo przejścia (współczynnik Einsteina) emisji spontanicznej z poziomu x na y .

Rozszerzenie dopplerowskie linii widmowej wynika z efektu Dopplera powodowanego ruchem termicznym emitatorów i polega na zmianie częstotliwości rejestrowanej przez detektor w stosunku do częstotliwości emitatora. Gdy rozkład prędkości, atomów i jonów, w plazmie opisywany jest rozkładem Maxwella, to profil linii opisywany jest profilem gaussowskim z FWHM wynoszącą

$$\Delta\nu_{\text{Dopp}} = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{8 \ln 2 k_B T}{m}}, \quad (\text{II.10})$$

gdzie m to masa emitatora.

Rozszerzenie ciśnieniowe linii widmowych wynika z oddziaływania emitatora z innymi cząstkami i rośnie wraz z koncentracją cząstek zaburzających czyli ciśnieniem. Do tego typu rozszerzeń zaliczamy rozszerzenie rezonansowe, van der Waalsa oraz Starka.

Rozszerzenie rezonansowe wynika z wymiany wzbudzenia podczas zderzenia pomiędzy identycznymi atomami, z których jeden – emiter – jest w stanie wzbudzonym, a drugi w stanie podstawowym. Tego typu rozszerzenia mogą doznawać linie których stany są sprzężone dipolowo ze stanem podstawowym. Kształt profilu linii ulegającej rozszerzeniu rezonansowemu opisany jest rozkładem Lorentza o FWHM [123]

$$\Delta\nu_{\text{rez}} = \frac{e^2 f_{fi} \nu_{fi}}{16\pi^2 \epsilon_0 m_e c} n_f \sqrt{\frac{g_f}{g_i}} \quad (\text{II.11})$$

gdzie f_{fi} to siła oscylatora linii, g_i, g_f to wagi statystyczne, n_f to koncentracja cząstek w stanie podstawowym.

Rozszerzenie van der Waalsa wynika z oddziaływania emitery z innymi atomami w przypadku, gdy nie są spełnione warunki na rozszerzenie rezonansowe. Rozszerzenie tego typu jest opisane przez profil lorentzowski o FWHM [123]

$$\Delta\nu_{\text{vdW}} = \frac{1}{4} \left(\frac{27h^5 \epsilon_0 R_j^2}{8\pi m_e^3 e^4} \right)^{2/5} \left(\frac{8k_B T}{\pi} \right)^{3/10} \frac{p}{k_B T} \sum_p \frac{\chi_p}{\mu_{\text{red}}^{3/10}}, \quad (\text{II.12})$$

gdzie p to ciśnienie, χ_p to procent zawartości cząstek zaburzających w ośrodku, μ_{red} to masa zredukowana układu emiter-cząstka zaburzająca, a R_j^2 jest wyrażone wzorem

$$R_j^2 = \frac{1}{2} \frac{E_H}{E_\infty - E_j} \left[5 \frac{z^2 E_H}{E_\infty - E_j} + 1 - 3l_j(l_j + 1) \right]; \begin{cases} j = s \\ j = i \end{cases}, \quad (\text{II.13})$$

E_∞ jest energią jonizacji emitery, l_j to orbitalna liczba kwantowa, z to ładunek emitery.

Dla przypadku omawianej w tej pracy plazmy argonowej można posłużyć się równaniami, które zastosowali Yubero i in. [148] oraz Muñoz i in. [149] w swoich pracach

$$w_W[\text{cm}] = 8,18 \cdot 10^{-26} \lambda^2 (\alpha \langle \bar{R}^2 \rangle)^{2/5} \left(\frac{T}{\mu} \right)^{3/10} N, \quad (\text{II.14})$$

gdzie $\lambda[\text{nm}]$ to długość fali emitowanej linii, $\alpha[\text{cm}^3]$ to polaryzowalność atomu (równa $16,54 \cdot 10^{-25} \text{cm}^3$ dla argonu [150]), $T[\text{K}]$ to temperatura, $N[\text{cm}^{-3}]$ to koncentracja atomów w stanie podstawowym, $\langle \bar{R}^2 \rangle = \langle \bar{R}_U^2 \rangle - \langle \bar{R}_L^2 \rangle$ to różnica kwadratów promieni emitery w górnym i dolnym stanie (w jednostkach promienia Bohra a_0), gdzie w kulombowskim przybliżeniu można posłużyć się wzorem

$$\langle \bar{R}_i^2 \rangle = \frac{1}{2} n^{*2} [5n^{*2} + 1 - 3l(l + 1)], \quad \text{dla } i = U \text{ i } L, \quad (\text{II.15})$$

gdzie l to elektronowa orbitalna liczba kwantowa, a n^{*2} można wyznaczyć za pomocą przybliżenia wodorowego

$$n^{*2} = \frac{E_H}{E_{\text{IP}} - E_j}, \quad (\text{II.16})$$

gdzie E_H to energia jonizacji wodoru, a E_{IP} i E_j to odpowiednio energia jonizacji argonu i energia jego poziomu wzbudzonego.

Rozszerzenie Starka

Obecność naładowanych cząstek (elektronów i jonów) w plazmie powoduje powstanie mikropola elektrycznego, które, na skutek efektu Starka, zmienia energie poziomów kwantowych emitera. Wynikiem tego jest rozszerzenie i przesunięcie linii widmowej. Rozszerzenie to dominuje nad pozostałymi przyczynkami do szerokości linii gdy stopień jonizacji plazmy jest większy niż 1%, co w przypadku plazmy argonowej pod ciśnieniem atmosferycznym daje koncentracje elektronów większą niż $2 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ [126].

Dla atomów niewodoropodobnych profil starkowski można opisać przy pomocy tzw. profilu $j(x)$ [151]. Poprzez oddziaływanie cząstki z elektronami można go opisywać w przybliżeniu profilem dyspersyjnym, jednak w wyniku oddziaływania z jonami w przybliżeniu kwazi-statycznym posiadają on dodatkowo asymetrię, która którą opisał Jones *et. al.* [152]

$$j(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{W_r(\beta)}{1 + (x - A^{4/3}\beta^2)^2} d\beta, \quad (\text{II.17})$$

$$x = \frac{\lambda - \lambda_0 - d}{w},$$

gdzie d jest przesunięciem linii spektralnej w stosunku do niezaburzonej linii λ_0 , w to tzw. elektronowa szerokość połówkowa linii, $W_r(\beta)$ to rozkład elektrycznego mikropola w plazmie dla odpowiedniego źródła (jonu bądź elektronu) przy danym parametrze ekranowania $r = \sqrt[3]{N_D}$, przy czym N_D to liczba źródeł w kuli o elektronowym promieniu Debye'a, A to parametr asymetryczności linii widmowej.

Przybliżoną wartość FWHM, której profil jest zdominowany rozszerzeniem Starka, można wyznaczyć za pomocą formuły [151]

$$\Delta\lambda_{\text{Stark}} \cong 2w^{nor}(T)[1 + 1,75A(1 - C \cdot r)] \frac{n_e}{n_e^{nor}}, \quad (\text{II.18})$$

gdzie dla linii atomowych stała $C = 0,75$; natomiast dla jonowych $C = 1,2$; n_e^{nor} to znormalizowana koncentracja elektronów dla której podane są wartości A oraz $w^{nor}(T)$, które można znaleźć w pracach Griema [127].

Wartości poszerzeń dla wybranej linii argonowej przedstawione są w tabeli II.2.

Profil aparaturowy oraz profil Voigta

Rozszerzenie linii spektralnych może pochodzić również od układu rejestrującego widma, najczęściej spektrometru. Taki profil, zwany aparaturowym, zwykle opisuje się funkcją Gaussa.

TAB. II.2. Poszerzenia linii widmowych ArI $\lambda = 696,54 \text{ nm}$ i ArII $\lambda = 480,60 \text{ nm}$ dla plazmy o temperaturze $T = 17000 \text{ K}$ i koncentracji elektronów $n_e = 2 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$.

Rozszerzenie	696,54 nm		480,60 nm	
	[nm]	[GHz]	[nm]	[GHz]
naturalne	$9,7 \cdot 10^{-5}$	0,06	$1,05 \cdot 10^{-4}$	0,14
dopplerowskie	$1,03 \cdot 10^{-2}$	6,4	$4,93 \cdot 10^{-3}$	6,4
van der Waalsa	$1,10 \cdot 10^{-4}$	0,068	$5,22 \cdot 10^{-5}$	0,068
starkowskie	0,178	110	0,0576	75

Podczas rzeczywistych pomiarów przeważnie mamy do czynienia z więcej niż jednym rozszerzeniem, i to zarówno o charakterze dyspersyjnym (lorentzowski) jak i normalnym (gaussowskim). Rozszerzenia opisywane funkcją Lorentza dodają się do siebie wprost, natomiast opisywane funkcją Gaussa dodają się w kwadracie. Oba profile w sumie składają się na jeden profil wypadkowy, tzw. profil Voigta $V(x, \sigma, \gamma)$, będący splotem funkcji Gaussa $G(x, \sigma)$ i Lorentza $L(x, \gamma)$

$$V(x, \sigma, \gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x', \sigma) L(x - x', \gamma) dx', \quad (\text{II.19})$$

przy czym funkcje

$$G(x, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)$$

$$L(x, \gamma) = \frac{\gamma}{\pi(x^2 + \gamma^2)},$$

charakteryzowane są przez pełne szerokości połówkowe $\Delta x_G = 2\sigma\sqrt{2\ln 2}$ oraz $\Delta x_L = 2\gamma$.

Bardzo często celem uniknięcia całkowania numerycznego, funkcję Voigta przybliża się funkcją analityczną tzw. pseudo-Voigtem, będącą kombinacją liniową profilu Gaussa i Lorentza

$$V_p(x, \sigma, \gamma) = \mu L(x, \gamma) + (1 - \mu)G(x, \sigma), \quad (\text{II.20})$$

gdzie $0 < \mu < 1$ jest wagą odpowiednich części profilu Lorentza i Gaussa.

II.5. Podstawowe metody spektroskopowe diagnostyki plazmy

Diagnostyka plazmy metodami spektroskopii emisyjnej polega na pomiarze natężenia linii emisyjnych atomów, jonów bądź molekuł i na pomiarach profili widmowych tychże linii. Na tej podstawie otrzymujemy koncentracje cząstek w określonych stanach kwantowych oraz koncentracje elektronów powiązane z kształtem linii widmowych.

Powiązanie rejestrowanego natężenia z temperaturą odpowiednich składników plazmy wymaga niestety przyjęcia trudnego do weryfikacji założenia dotyczącego stanu równowagi plazmy. Ponadto, dokładność metod emisyjnych w istotny sposób zależy od dokładności używanych w obliczeniach stałych atomowych, jak siły oscylatorów linii widmowych.

II.5.1. Metoda wykresu Boltzmann – pomiar T_{wzb}

Metoda ta pozwala na wyznaczenie T_{wzb} danego składnika plazmy na podstawie pomiarów stosunków całkowitych natężeń jego linii widmowych. W przypadku plazmy w stanie LRT temperatura ta jest równa T_e i globalnej temperaturze plazmy.

Zakładając plazmę optycznie cienką, natężenie linii widmowej wynosi

$$I(\lambda_{ki}) = \tilde{C} \frac{hc}{\lambda_{ki}} A_{ki} n_r \frac{g_k}{U(T_{wzb})} \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T_{wzb}}\right), \quad (\text{II.21})$$

gdzie $\tilde{C}$ to stała opisująca globalną czułość układu optycznego i detekcji dla określonej długości fali, n_r to koncentracja danego składnika plazmy.

Dokonując kilku prostych przekształceń można otrzymać formułę w postaci funkcji zależnej liniowo od energii górnego poziomu przejścia E_k

$$\ln \eta = B - \frac{E_k}{k_B T_{wzb}}, \quad (\text{II.22})$$

gdzie $\eta = \frac{I(\lambda_{ki})\lambda_{ki}}{A_{ki}g_k}$, B to stałą addytywną zawierającą informacje o czułości.

Temperaturę wzbudzeniową otrzymujemy ze współczynnika nachylenia prostej opisywanej powyższym równaniem (tzw. wykres Boltzmann), dopasowanej do punktów doświadczalnych. Dokładność wyznaczenia T_{wzb} zależy od zakresu energii E_k badanych linii widmowych i jest tym większa im ten zakres jest większy.

II.5.2. Metoda Sahy-Boltzmann – pomiar T_{jon}

Wraz ze wzrostem temperatury plazmy rośnie liczba występujących w niej jonów, co opisuje równanie Sahy-Eggerta. Równanie to łączy ze sobą iloczyn koncentracji elektronów n_e i jonów n_r^+ danego pierwiastka z koncentracją atomów n_r tegoż pierwiastka [patrz (I.36)]

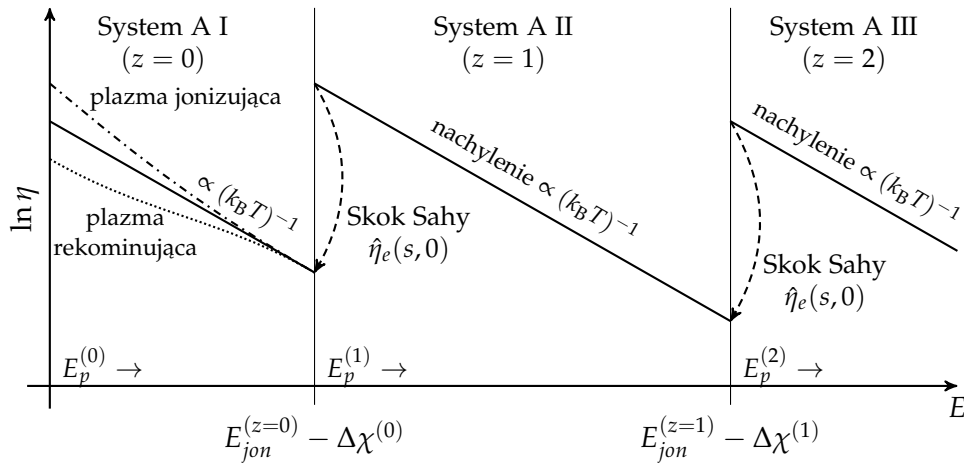
$$\frac{n_e n_r^+}{n_r} = 2 \frac{U^+(T_{jon})}{U(T_{jon})} \left(\frac{2\pi m_e k_B T_{jon}}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_\infty - \delta\chi}{k_B T_{jon}}\right), \quad (\text{II.23})$$

gdzie U^+ i U to funkcje podziału odpowiednio dla jonu i atomu, E_∞ to energia jonizacji atomu, $\delta\chi$ to obniżenie tej energii w plazmie.

Wyznaczenie T_{jon} polega na pomiarze całkowitego natężenia linii atomowej $I(\lambda_{lj})$ i jonowej $I^+(\lambda_{ki}^+)$, a ze stosunku tych natężeń otrzymujemy

$$\frac{I^+(\lambda_{ki}^+)}{I(\lambda_{lj})} = 2 \frac{\lambda_{lj}}{\lambda_{lj}^+} \frac{A_{ki}^+}{A_{lj}} \frac{g_k^+}{g_l} \frac{(2\pi m_e k_B T_{\text{jon}})^{3/2}}{n_e h^3} \exp \left(\frac{E_l - E_k^+ - E_\infty + \delta\chi}{k_B T_{\text{jon}}} \right). \quad (\text{II.24})$$

Do wyliczenia T_{jon} potrzebna jest również znajomość koncentracji elektronów w plazmie.



Rys. II.3. Wykres Sahy-Boltzmann dla plazmy stacjonarnej w stanie LRT (—), oraz dla plazmy jonizującej (---) i rekombinującej (.....). Zaznaczono tzw. skoki Sahy, oznaczające występowanie kolejnych stopni jonizacyjnych.

Obsadzenie poziomów we wszystkich stanach atomowych/jonowych można przedstawić na wspólnym wykresie, nazywanym wykresem Sahy-Boltzmann (WS-B), gdzie na osi rzędnych odłożony jest logarytm ze średniego obsadzenia danego poziomu $\ln \eta = \ln(n_k/g_k) = \ln[I(\lambda_{ki})\lambda_{ki}/(A_{ki}g_k)]$, natomiast na osi odciętych naniesiona jest energia danego poziomu E_g . Charakterystyczną cechą WS-B są tzw. skoki Sahy $\hat{\eta}_e(s, 0)$, odpowiadające kolejnym stopniom jonizacyjnym. Wartość skoku jest jednakowa dla wszystkich pierwiastków i stopni jonizacyjnych i jest zależna tylko od gazu elektro nowego [126]

$$\hat{\eta}_e(s, 0) = \frac{n_e}{2} \left(\frac{h^2}{2\pi m_e k_B T} \right)^{3/2}. \quad (\text{II.25})$$

Wykres WS-B dla plazmy stacjonarnej w stanie LRT został przedstawiony na rysunku II.3. Dodatkowo, przerywanymi liniami zaznaczono jak ten wykres wyglądałby dla plazmy jonizującej i rekombinującej, tzn. takiej, gdzie obsadzenie każdego kolejnego poziomu jest odpowiednio większe i mniejsze niżliby to wynikało dla plazmy w LRT.

II.5.3. Pomiar koncentracji elektronów – metoda wyznaczania szerokości Starka linii widmowych

Jedną z podstawowych metod badania plazmy pozwalającą określić koncentrację elektronów jest pomiar rozszerzenia lub/i przesunięcia linii widmowych powodowanych efektem Starka. Ponieważ amplituda występujących w plazmie mikropól zależy głównie od koncentracji swobodnych elektronów i jonów (w mniejszym stopniu od T_e) zatem rozszerzenie i przesunięcie Starka linii są wprost proporcjonalne do koncentracji elektronów. Zaletą tej metody jest to, że wynik nie zależy od przyjętego stanu równowagi plazmy.

Jak wynika z teorii Griema [151], profil starkowski izolowanej linii widmowej atomu bądź jonu opisany jest tzw. funkcją $j(x)$ (II.17), charakteryzowaną pełną szerokością połówkową $\Delta\lambda_{\text{Stark}}$. Z tej zależności wynika, że w celu wyznaczenia n_e niezbędna jest znajomość temperatury kinetycznej elektronów T_e . Zwykle T_e przyjmuje się jako temperaturę wzbudzeniową wyznaczoną metodą wykresu Boltzmanna, zakładając tym samym plazmę w stanie LRT.

Poza tym nietrywialny problem w pomiarach parametrów starkowskich linii widmowych stanowi prawidłowe uwzględnienie pozostałych efektów wpływających na jej rozszerzenie, zarówno tych fizycznych (rozszerzenie naturalne, dopplerowskie, van der Waalsa) jak i aparaturowych.

II.6. Wyznaczanie składu chemicznego plazmy – metoda CF-LIBS

Jak już wspomniano, jedną z metod analizy ilościowej techniką LIBS jest metoda próbek wzorcowych, która jest mało praktyczna i zasadniczo wymaga próbki referencyjnej dla każdego badanego przypadku.

W 1999 roku ukazała się praca A. Ciucciego i współpracowników [86], którzy zaproponowali nową, bezkalibracyjną metodę analizy chemicznej – *calibration-free* LIBS (CF-LIBS). Zaproponowana metoda oparta jest na następujących założeniach:

1. skład plazmy odpowiada składowi badanej próbki,
2. w obserwowanej objętości i czasie plazma znajduje się w stanie lokalnej równowagi termodynamicznej oraz
3. obserwowana plazma jest optycznie cienka.

Pierwsze założenie w oczywisty sposób odnosi się do samej techniki LIBS, gdyż w przypadku występowania różnic w koncentracji składników pomiędzy plazmą a badaną próbką wszystkie informacje odnosiłyby się wyłącznie do składu plazmy, a nie próbki. Drugie założenie zapewnia boltzmannowski rozkład obsadzeń poziomów

energetycznych w atomach oraz równość występujących w plazmie temperatur. Warunek ten pozwala na jednoznaczne powiązanie natężenia emitowanego światła z całkowitą koncentracją pierwiastków. Wreszcie trzecie założenie odnosi się do zjawiska samoabsorpcji, w którym światło emitowane z jednego obszaru jest absorbowane w innym obszarze. Efekt ten można pominąć w przypadku ośrodka cienkiego optycznie.

Przy powyższych założeniach, całkowite natężenie rejestrowanej linii widmowej wynosi

$$\overline{I}_{\lambda}^{ki} = FC_r A_{ki} \frac{g_k}{U_r(T)} \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right), \quad (\text{II.26})$$

gdzie F jest czynnikiem doświadczalnym uwzględniającym wydajność optyczną układu pomiarowego oraz objętość i całkowitą gęstość plazmy, C_r oznacza procentową koncentrację składnika r , a T to zwyczajowo temperatura plazmy. Wartości F , C_r oraz T można wyznaczyć na podstawie danych doświadczalnych.

Mianowicie, definiując

$$y_k = \ln \frac{I_{\lambda}^{ki}}{A_{ki} g_k}, \quad m = -\frac{1}{k_B T} \quad \text{ i } \quad q_r = \ln \frac{C_r F}{U_r(T)}$$

równanie (II.26) można zapisać jako liniową funkcję energii wzbudzeniowej E_k

$$y_k = m E_k + q_r. \quad (\text{II.27})$$

Zgodnie z powyższym równaniem, każda linia spektralna stanowi punkt na wykresie Boltzmanna o współrzędnych E_k i y_k . Punkty odpowiadające określonym składnikom leżą na linii prostej, której nachylenie m jest powiązane z temperaturą plazmy, a przecięcie z osią rzędnych q_r jest proporcjonalne do logarytmu z koncentracji składnika r .

Wartość czynnika F można wyznaczyć normując do jedności sumę koncentracji wszystkich składników

$$\sum_r C_r = \frac{1}{F} \sum_r U_r(T) \exp(q_r) = 1. \quad (\text{II.28})$$

Ostatecznie, koncentrację składnika r w próbce można otrzymać z równania

$$C_r = \frac{1}{F} U_r(T) \exp(q_r). \quad (\text{II.29})$$

Należy podkreślić, że koncentracja konkretnego pierwiastka jest sumą koncentracji jego atomów i jonów.

Rozdział III

Oddziaływanie promieniowania laserowego z plazmą

III.1. Rozpraszanie promieniowania laserowego w plazmie

Fala elektromagnetyczna jaką jest światło, padając na plazmę ulega rozproszeniu na cząstkach wchodzących w jej skład – elektronach, atomach, jonach i molekułach. Zgodnie z elektrodynamiką klasyczną elektrony swobodne oraz te związane w pozostałych cząstkach, oscylują w polu elektrycznym fali świetlnej i doznają przyspieszenia emitując promieniowanie o charakterze dipolowym. Ponieważ cząstki rozpraszające wykonują ruchy termiczne i kolektywne, dlatego długość fali rozproszonej może być inna niż fali padającej. W przypadku gdy w trakcie aktu rozpraszania energia wewnętrzna cząstki nie zmienia się, to mamy do czynienia z rozpraszaniem Rayleigha i Thomsona, a w przeciwnym przypadku z rozpraszaniem Ramana.

Promieniowanie laserowe przechodząc przez ośrodek o długości L i koncentracji cząstek (centrów rozpraszania) n , doznaje osłabienia na skutek rozpraszania i absorpcji. Moc promieniowania rozproszonego, emitowanego w kąt bryłowy $d\Omega$, jest wprost proporcjonalna do mocy wiązki padającej P_i i dana jest równaniem

$$\frac{dP_s}{d\Omega} = P_i L n \frac{d\sigma}{d\Omega}, \quad (\text{III.1})$$

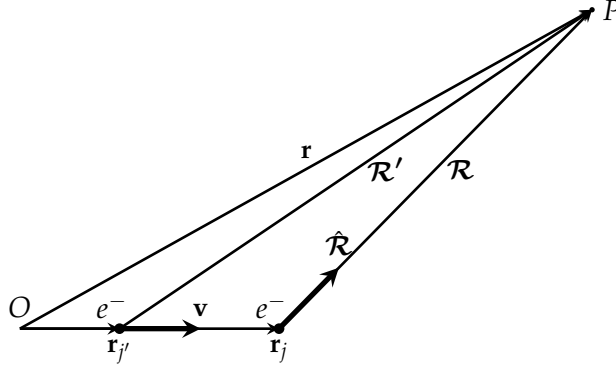
gdzie $d\sigma/d\Omega$ to różniczkowy przekrój czynny na rozpraszanie, który zawiera informację o stosunku mocy rozproszonej do padającej.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{P_s}{P_i} \frac{A}{d\Omega} = \frac{1}{\langle S_i \rangle} \left\langle \frac{dP_s}{d\Omega} \right\rangle, \quad (\text{III.2})$$

gdzie A to pole sfery wokół cząstki rozpraszającej, $\langle S_i \rangle$ to wartość wektora Poyntinga uśredniona po całym zakresie spektralnym, który wiąże się z mocą rozproszoną w jednostkowy kąt bryłowy zależnością

$$\mathbf{S}_s = \frac{1}{\mathcal{R}^2} \frac{dP_s}{d\Omega} \hat{\mathbf{R}} = \frac{dP_s}{dA} \hat{\mathbf{R}}, \quad (\text{III.3})$$

czyli opisuje gęstość mocy rozpraszanej w kierunku $\hat{\mathcal{R}}$, będącym odległością cząstki rozpraszającej od punktu obserwacji (patrz rys. III.1).



Rys. III.1. Geometria rozpraszania promieniowania przez poruszający się elektron.

Na podstawie definicji wektora Poyntinga

$$\mathbf{S}_s = \mathbf{E} \times \mathbf{H} = \varepsilon_0 c |\mathbf{E}|^2 \hat{\mathcal{R}}, \quad (\text{III.4})$$

gdzie $\mathbf{E}$ i $\mathbf{H}$ to odpowiednio natężenia pól elektrycznego i magnetycznego fali świetlnej, otrzymujemy

$$\frac{dP_s}{d\Omega} = \varepsilon_0 c |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 \mathcal{R}^2. \quad (\text{III.5})$$

III.1.1. Promieniowanie emitowane przez cząstkę w ruchu

Fala elektromagnetyczna propagując w ośrodku charakteryzowanym przez rozkłady gęstości ładunków ρ i prądów $\mathbf{J}$ spełnia niejednorodne równanie falowe

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - c^2 \nabla^2 \right) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \left[\frac{\partial \mathbf{J}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + c^2 \nabla \rho(\mathbf{r}, t) \right]. \quad (\text{III.6})$$

Z poruszającym się nierelatywistycznie ładunkiem, związany jest prąd o gęstości $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = -e\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$, i pole elektryczne o dwóch składowych, z których jedna jest zależna od prędkości, a druga od przyspieszenia ładunku. Składowa zależna od prędkości nie zależy od przyspieszenia, ma stałą wartość i zanika jak $\mathcal{R}^{-2}$. Natomiast składowa zależna od przyspieszenia wynosi

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 c^2 \mathcal{R}} \{ \hat{\mathcal{R}} \times [\hat{\mathcal{R}} \times \mathbf{a}(\mathbf{r}, t')] \} = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 c^2 \mathcal{R}} \mathbf{a}_\perp(\mathbf{r}, t'), \quad (\text{III.7})$$

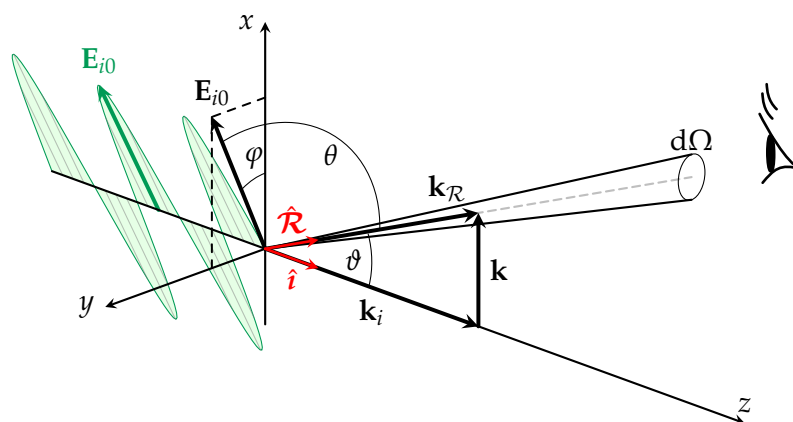
gdzie $|\mathbf{a}_\perp(\mathbf{r}, t')| = |\mathbf{a}(\mathbf{r}, t')| \cdot \sin \theta$ jest składową prostopadłą przyspieszenia do kierunku obserwacji, pozostającym pod kątem θ do tego wektora, t' to tzw. czas opóźniony (retardowany), który uwzględnia czas dotarcia emitowanej fali elektromagnetycznej od poruszającego się źródła (elektronu) do detektora

$$t' = t - \frac{\mathcal{R}'}{c} \cong t - \frac{\mathcal{R} - \hat{\mathcal{R}} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})}{c}. \quad (\text{III.8})$$

Łącząc równania (III.5) i (III.7) dochodzimy do wartości mocy emitowanej w jednostkowy kąt bryłowy przez przyspieszany ładunek, która wynosi

$$\frac{dP_s}{d\Omega} = \varepsilon_0 c |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 \mathcal{R}^2 = \frac{e^2 |\mathbf{a}(\mathbf{r}, t')|^2}{16\pi^2 \varepsilon_0 c^3} \sin^2 \theta \quad (\text{III.9})$$

Siła Lorentza związana ze zmiennym polem elektrycznym fali świetlnej wymusza ruch elektronu w takt jej drgań. W przypadku niewielkich długości fali światła tak przyspieszany elektron zaczyna emitować promieniowanie o częstotliwości identycznej jak częstotliwość światła wprowadzającego go w ruch. Geometria układu rozpraszania przedstawiona jest na rysunku III.2.



Rys. III.2. Rozpraszanie na swobodnym elektronie fali o polaryzacji $\mathbf{E}_{i0}$ nachylonej pod kątem φ do osi ox . Rozproszenie światła następuje w kierunku $\hat{\mathcal{R}}$, w płaszczyźnie xz , wektor rozpraszania $\mathbf{k}$ jest różnicą wektora falowego fali rozproszonej $\mathbf{k}_{\mathcal{R}}$ i fali padającej $\mathbf{k}_i$, $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\mathcal{R}} - \mathbf{k}_i$.

Rozważmy monochromatyczną falę płaską o częstości kołowej ω_i i wektorze falowym $\mathbf{k}_i$ padającą na elektron. Zmiana amplitudy pola elektrycznego w czasie i przestrzeni opisana jest wzorem

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}_j, t) = \mathbf{E}_{i0} \cos [\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_j(t) - \omega_i t]. \quad (\text{III.10})$$

Zakładając, że elektron oddziałuje jedynie z polem elektrycznym fali, siła wypadkowa przyjmuje postać $\mathbf{F}_W = -e\mathbf{E}_i(\mathbf{r}_j, t)$, co prowadzi do przyspieszenia wprost proporcjonalnego do amplitudy tego pola

$$\mathbf{a}(\mathbf{r}, t) = \ddot{\mathbf{r}}(t) = -\frac{e}{m_e} \mathbf{E}_i(\mathbf{r}_j, t). \quad (\text{III.11})$$

Tak przyspieszany ładunek będzie emitował promieniowanie, którego składową elektryczną można wyznaczyć wykorzystując równanie (III.7) wraz z powyższym przyspieszeniem $\mathbf{a}(\mathbf{r}', t')$ w retardowanym czasie t' i położeniem $\mathbf{r}'_i$ cząstki w tej chwili

czasu. Jeśli elektron w trakcie rozpraszania poruszał się ze stałą prędkością, to

$$\mathbf{r}'_j = \mathbf{r}_j(t') = \mathbf{r}_j(0) + \mathbf{v}t'. \quad (\text{III.12})$$

Pole elektryczne fali emitowanej przez elektron znajdujący się w obszarze fali padającej wynosi wówczas

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= \frac{r_e [\hat{\mathbf{R}} \times (\hat{\mathbf{R}} \times \mathbf{E}_{i0})]}{\mathcal{R}} \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'_j - \omega_i t') \\ &= \frac{r_e [\hat{\mathbf{R}} \times (\hat{\mathbf{R}} \times \mathbf{E}_{i0})]}{\mathcal{R}} \cos[k_s \mathcal{R} - \omega_s t - (\mathbf{k}_\mathcal{R} - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{r}_j(0)], \end{aligned} \quad (\text{III.13})$$

gdzie $r_e = e^2 / (4\pi\epsilon_0 m_e c^2)$ to tzw. klasyczny promień elektronu. Amplituda powstałej fali maleje z odległością $\mathcal{R}$, co charakteryzuje falę kulistą, której częstość kołowa i wektor falowy wynoszą

$$\omega_\mathcal{R} = \omega_i \frac{c - \hat{\mathbf{i}} \cdot \mathbf{v}}{c - \hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{v}}, \quad (\text{III.14})$$

$$\mathbf{k}_\mathcal{R} = \omega_\mathcal{R} \hat{\mathbf{R}}. \quad (\text{III.15})$$

Dla poruszającego się elektronu częstość rozpraszanej fali ulega zmianie na skutek efektu Dopplera i wynosi $\omega_e = \omega_i - \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{v}$. W układzie związanym z elektronem emitowana jest fala o takiej właśnie częstości. Jednak do nieruchomego obserwatora dobiega fala również przesunięta na skutek efektu Dopplera, której częstość wynosi $\omega_\mathcal{R} = \omega_e + \mathbf{k}_\mathcal{R} \cdot \mathbf{v}$, co w sumie daje całkowite dopplerowskie przesunięcie częstości rejestrowanej fali

$$\Delta\omega = \omega_\mathcal{R} - \omega_i = \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}. \quad (\text{III.16})$$

Wielkość tego przesunięcia zależy od składowej prędkości elektronu w kierunku wektora rozpraszania $\mathbf{k} = \mathbf{k}_\mathcal{R} - \mathbf{k}_i$, którego wartość można przyjąć jako [153]

$$|\mathbf{k}| \cong 2k_i \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right) = \frac{4\pi}{\lambda_i} \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right). \quad (\text{III.17})$$

Ostatecznie, różniczkowy przekrój czynny na rozpraszanie niskoenergetycznych fotonów na elektronach (rozpraszanie Thomsona) wynosi

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 \sin^2 \theta = r_e^2 (1 - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi). \quad (\text{III.18})$$

Z powyższego równania wynika, iż największa część mocy fali rozproszonej emitowana jest w kierunku prostopadłym do wektora polaryzacji fali padającej, a zanika w kierunku do niego równoległym.

Całkowity przekrój czynny na rozpraszanie Thomsona otrzymuje się poprzez wycałkowanie powyższego równania po pełnym kącie bryłowym, i wynosi

$$\sigma_T = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \frac{8}{3} \pi r_e^2 \approx 6,652\,56 \cdot 10^{-29} \text{ m}^2. \quad (\text{III.19})$$

III.1.3. Rozpraszanie na elektronie związanym

W przypadku rozpraszania światła na elektronie związanym w atomie czy też jonie, należy dodatkowo uwzględnić oddziaływanie odpowiedzialne za wiązanie układu. Jednym ze sposobów opisu jest klasyczne, nierelatywistyczne podejście do problemu jak do oscylatora tłumionego poddanego działaniu siły wymuszającej pochodzącej od pola elektrycznego. Równanie ruchu takiego oscylatora ma postać

$$m\ddot{\mathbf{r}}(t) + m\gamma\dot{\mathbf{r}}(t) + m\omega_0^2\mathbf{r} = -e\mathbf{E}_i, \quad (\text{III.20})$$

gdzie drugi składnik odpowiada za tłumienie i jest proporcjonalny do prędkości, trzeci zaś opisuje oscylacje o częstości własnej ω_0 .

Gdy pole elektryczne pochodzi od monochromatycznej fali płaskiej, to rozwiązaniem równania ruchu związanego elektronu jest część rzeczywista wektora położenia

$$\mathbf{r} = \Re \left(\frac{1}{\omega_i^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega_i} \right) \frac{e\mathbf{E}_i}{m}. \quad (\text{III.21})$$

Ponieważ natężenie emitowanego promieniowania zależy od przyspieszenia ładunku, które w tym wypadku wynosi

$$\mathbf{a} = \ddot{\mathbf{r}}(t) = \Re \left(\frac{-\omega_i^2}{\omega_i^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega_i} \right) \frac{e\mathbf{E}_i}{m}, \quad (\text{III.22})$$

to różniczkowy przekrój czynny na rozpraszanie światła na elektronie związanym wynosi

$$\frac{d\sigma(\omega_i)}{d\Omega} = r_e^2 \frac{\omega_i^4}{(\omega_i^2 - \omega_0^2)^2 + (\gamma\omega_i)^2} \sin^2 \theta. \quad (\text{III.23})$$

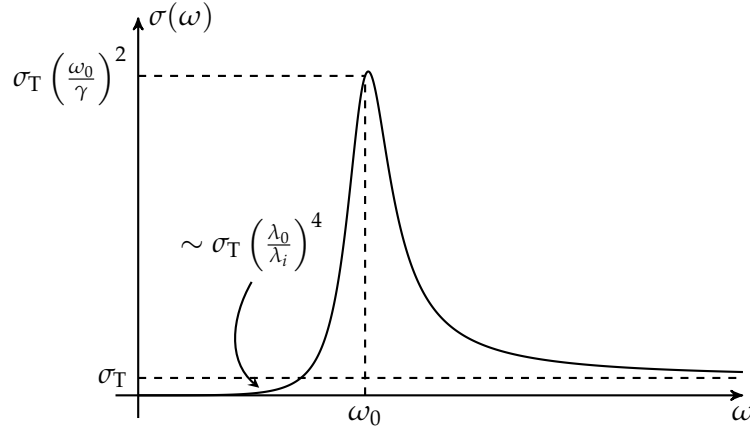
Natomiast całkowity przekrój czynny otrzymujemy po wycałkowaniu powyższej formuły po pełnym kącie bryłowym, czego wynikiem jest

$$\sigma(\omega_i) = \frac{8\pi}{3} r_e^2 \frac{\omega_i^4}{(\omega_i^2 - \omega_0^2)^2 + (\gamma\omega_i)^2}. \quad (\text{III.24})$$

Zależność ta została przedstawiona na rysunku III.3. Na podstawie powyższej formuły można wywnioskować, iż największą wartość przekrój czynny osiąga dla fali o częstości zbliżonej do częstości rezonansowej $\omega_i \approx \omega_0$. Natomiast w granicy częstości dużo większej niż częstość rezonansowa, $\omega_i \gg \omega_0$, praktycznie dla przypadku $\omega_i \rightarrow \infty$, przekrój czynny dąży do stałej wartości, równej σ_T . Z kolei dla częstości $\omega_i \ll \omega_0$ całkowity przekrój czynny maleje szybko z długością fali λ_i

$$\sigma(\omega_i) \approx \sigma_T \left(\frac{\omega_i}{\omega_0} \right)^4 = \sigma_T \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_i} \right)^4, \quad (\text{III.25})$$

co zostało opisane przez lorda Rayleigha i znane jest pod nazwą rozpraszania Rayleigha.



Rys. III.3. Zależność całkowitego przekroju czynnego na rozpraszanie promieniowania przez związany elektron w zależności od częstości, σ_T to przekrój czynny na rozpraszanie Thomsona swobodnego elektronu.

III.1.4. Rozpraszanie na zbiorze elektronów

W rzeczywistych warunkach eksperymentalnych rejestrowane sygnały rozpraszania pochodzą nie od pojedynczej cząstki, ale od ich całego zbioru pozostającego pod wpływem padającej fali świetlnej.

W takim przypadku każdy ze znajdujących się w obszarze oddziaływania fali elektron staje się źródłem fali rozproszonej. Emitowane przez elektrony fale mogą ze sobą interferować, a wynik tej interferencji jest zależny od kolektywnego zachowania elektronów.

Zakładając monochromatyczną falę płaską, padającą na zbiór N elektronów, gdzie dochodzi do rozpraszania, i zakładając wyłącznie rozproszenia jednokrotne, wypadkowe pole elektryczne docierające do detektora jest wektorową sumą pól elektrycznych poszczególnych fal rozproszonych. Moc rozproszoną na tym zbiorze, w jednostkowy kąt bryłowy, można opisać za pomocą wzoru [154]

$$\frac{dP_S}{d\Omega} = \varepsilon_0 c r^2 \left(\sum_{j=1}^N \mathbf{E}_j \sum_{l=1}^N \mathbf{E}_l \right) \propto \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_l(0)]}. \quad (\text{III.26})$$

Równanie to można zapisać rozdzielając składniki z $j = l$ i $j \neq l$ i wówczas otrzymujemy wyrażenie [154]

$$\frac{dP_S}{d\Omega} = \frac{\varepsilon_0 c r^2}{2} N E^2 + \varepsilon_0 c r^2 N(N-1) \langle \mathbf{E}_j \cdot \mathbf{E}_l \rangle_{j \neq l}. \quad (\text{III.27})$$

$\langle \mathbf{E}_j \cdot \mathbf{E}_l \rangle$ oznacza uśrednienie po wszystkich położeniach elektronów. W sytuacji, gdy elektrony rozmieszczone są w sposób przypadkowy, drugi składnik powyższej sumy znika (dla przypadkowego rozmieszczenia średnia $\langle \cdot \rangle$ wynosi zero) i pozostaje jedynie pierwszy składnik, opisujący rozpraszanie na przypadkowo rozłożonych elektronach – rozpraszanie niekoherentne (niekolektywne). Brak składnika interferencyjnego oznacza złożenie wprost natężeń fal rozpraszanych na poszczególnych elektronach,

i wobec tego całkowita moc promieniowania rozpraszanego jest wprost proporcjonalna do liczby rozpraszanych cząstek. Niezerowy składnik interferencyjny wynika ze skorelowanego ruchu elektronów i prowadzi do rozpraszania koherentnego (kolektywnego).

Uwzględniając widmo częstości rozproszonego promieniowania, moc rejestrowanego światła można przedstawić jako

$$\frac{dP_s}{d\omega} = P_i n L S(\mathbf{k}, \omega) \frac{d\sigma}{d\Omega}, \quad (\text{III.28})$$

gdzie $S(\mathbf{k}, \omega)$ to tzw. funkcja gęstości spektralnej, zwana też dynamicznym czynnikiem kształtu. Funkcja ta uwzględnia przesunięcia częstości powstałe na skutek efektu Dopplera i korelacje pomiędzy poszczególnymi cząstkami. Dla rozpraszania niekoherentnego nie ma ona wpływu na całkowitą moc rozproszoną ponieważ

$$\int_{-\infty}^{\infty} S(\mathbf{k}, \omega) d\omega = 1. \quad (\text{III.29})$$

III.1.5. Rozpraszanie Thomsona

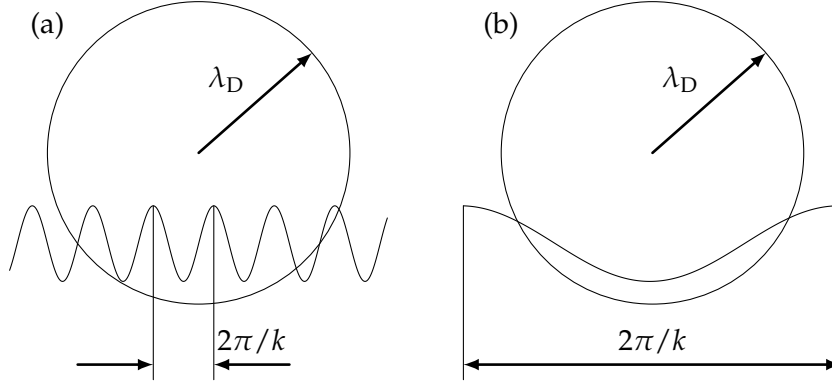
Rozpraszanie Thomsona polega na elastycznym rozpraszaniu fal elektromagnetycznych (fotonów) na elektronach swobodnych, co ma miejsce, gdy energia fotonów jest dużo mniejsza od masy spoczynkowej elektronu, tzn. $\hbar\omega \ll m_e c^2 \approx 0,5 \text{ MeV}$. Warunek ten jest spełniony w całej dziedzinie fal optycznych.

Fale rozproszone na pojedynczych elektronach interferują ze sobą, przy czym ich fazy $\phi_j = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(0)$ (patrz równanie III.26) mierzone są położeniem elektronu wzdłuż wektora rozpraszania. Zatem, konstruktywna interferencja ma miejsce wówczas, gdy fazy te są identyczne, czyli gdy elektrony są oddalone od siebie o $2\pi/k$ lub wielokrotność tej drogi. Długość $2\pi/k$ odgrywa tutaj rolę drogi spójności dla fluktuacji koncentracji elektronów. Gdy fluktuacje te zachodzą na odległościach znacznie krótszych niż $2\pi/k$ to mamy do czynienia z rozpraszaniem koherentnym, a w przypadku przeciwnym dochodzi do rozpraszania niekoherentnego.

Jak już wspomniano w rozdziale I.1., zakres oddziaływań w plazmie opisywany jest długością (promieniem) Debye'a λ_D . Elektrony znajdujące się wewnątrz sfery Debye'a czują nawzajem swoją obecność, a ruchy termiczne powodują ich przypadkowe ułożenie w całej objętości kuli Debye'a. Natomiast, na odległościach dużo większych od λ_D , ruch elektronów odbierany jest jako kolektywny ruch całej ich chmury. Dla badanej w tej pracy plazmy λ_D jest rzędu 21 nm.

Jeśli długość fali na której mierzymy fluktuacje koncentracji elektronów jest zdecydowanie mniejsza od długości Debye'a, tzn. $(2\pi/k)/\lambda_D \equiv 2\pi\alpha \ll 1$, to mamy do czynienia z rozpraszaniem niekoherentnym zwanym także niekolektywnym. Rozpraszanie thomsonowskie tego typu zachodzi wyłącznie na pojedynczych elektronach, nieskorelowanych w ramach sfery Debye'a. W przeciwnym przypadku, $2\pi\alpha \gg 1$,

wszystkie elektrony znajdujące się w sferze Debye'a oscylują w fazie względem wektora rozpraszania i tego typu rozpraszanie thomsonowskie nazywamy koherentnym lub kolektywnym (patrz rys. III.4).



Rys. III.4. Rozpraszanie niekolektywne (a) i kolektywne (b), gdzie promień Debye'a λ_D jest odpowiednio większy i mniejszy od fali rozpraszania $2\pi/k$.

Wprowadzony powyżej parametr

$$\alpha \equiv \frac{1}{k\lambda_D} = \frac{1}{4\pi \sin(\theta/2)} \frac{\lambda}{\lambda_D} = \frac{e}{4\pi\sqrt{\epsilon_0}} \frac{\lambda}{\sin(\theta/2)} \sqrt{\frac{n_e}{k_B T_e}}. \quad (\text{III.30})$$

nazywany jest parametrem rozpraszania i zależy od konfiguracji eksperymentu (λ, θ) oraz parametrów plazmy (n_e, T_e) . Wartość tego parametru w sposób jednoznaczny określa typ rozpraszania Thomsona.

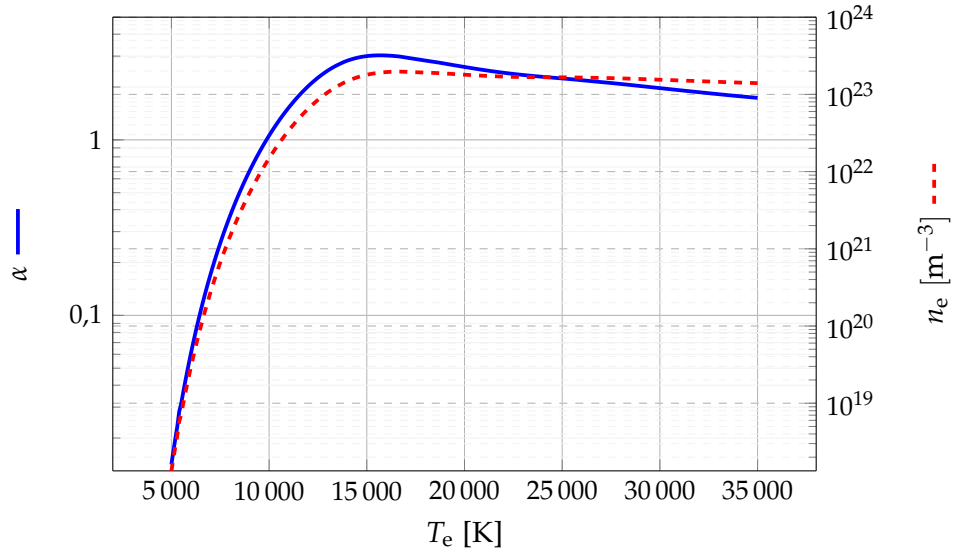
Dla warunków eksperymentalnych tej pracy oraz badanej plazmy argonowej, przy założeniu plazmy w stanie LRT, zmiany parametru α z temperaturą elektronową zostały przedstawione na rysunku III.5. Parametr ten początkowo szybko rośnie, osiąga wartość maksymalną dla $T_e = 15\,000\text{ K}$, $\alpha \approx 3$, a następnie bardzo wolno spada. Jak widać, dla $T_e > 8000\text{ K}$ mamy zasadniczo do czynienia z rozpraszaniem częściowo kolektywnym.

Występująca w równaniu (III.28) funkcja gęstości spektralnej $S(\mathbf{k}, \omega)$ opisuje autokorelację interferujących ze sobą fal, po całym opóźnieniu τ [155]

$$S(\mathbf{k}, \Delta\omega) = \frac{1}{\pi N} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \overline{\sum_{j,l}^N \cos[\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l(t) - \omega_0 t] \cdot \cos[\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(t + \tau) - \omega_0(t + \tau)]} d\tau. \quad (\text{III.31})$$

Funkcja ta opisuje spektralny rozkład światła rozproszonego względem częstotliwości światła padającego. W funkcji tej uwzględnione są ruchy pojedynczych elektronów jak i ruchy kolektywne elektronów i jonów.

Dla plazmy pozostającej w stanie równowagi termodynamicznej, tzn. gdy elektrony i jony mają makswellowskie rozkłady prędkości, z temperaturami odpowiednio T_e i T_i ,



Rys. III.5. Zależność parametru rozpraszania α oraz koncentracji elektronów n_e w zależności od temperatury dla plazmy argonowej pod ciśnieniem atmosferycznym w stanie LRT. Obliczenia wykonane dla długości fali lasera $\lambda_L = 532 \text{ nm}$ i kąta rozpraszania $\theta = \pi/2$.

funkcja gęstości spektralnej przybiera postać [155]

$$S(\mathbf{k}, \Delta\omega) d\omega = \left| \frac{1 + Z\alpha^2(T_e/T_i)W(x_i)}{1 + \alpha^2 W(x_e) + \alpha^2 Z(T_e/T_i)W(x_i)} \right|^2 \frac{\exp(-x_e^2)}{\sqrt{\pi}} dx_e + \left| \frac{-\alpha^2 W(x_e)}{1 + \alpha^2 W(x_e) + \alpha^2 Z(T_e/T_i)W(x_i)} \right|^2 \frac{\exp(-x_i^2)}{\sqrt{\pi}} dx_i. \quad (\text{III.32})$$

Pierwszy składnik opisuje część elektronową rozpraszania, drugi natomiast drgania jonowo-akustyczne elektronów. $W(x)$ to zespolona funkcja dyspersji plazmy

$$W(x) = 1 - 2xe^{-x^2} \int_0^x e^{p^2} dp - i\sqrt{\pi}xe^{-x^2}, \quad (\text{III.33})$$

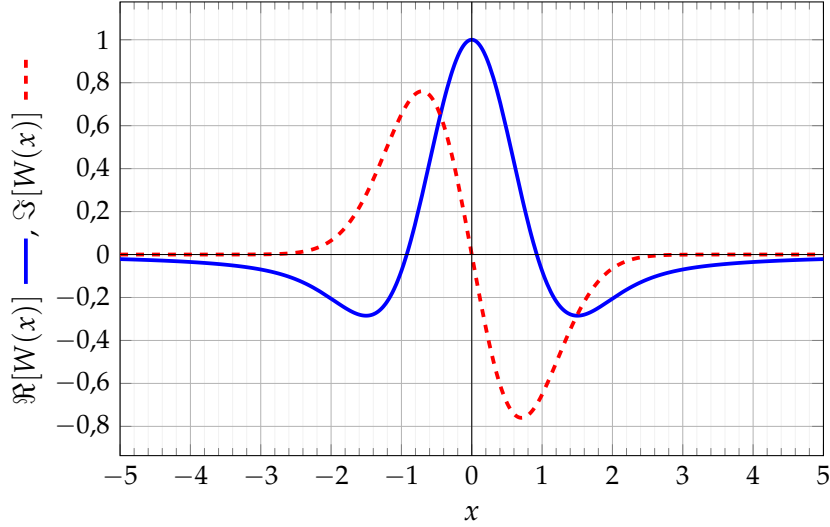
której część rzeczywistą i urojoną przedstawia wykres na rysunku III.6.

Argumentami funkcji dyspersji plazmy są bezwymiarowe zmienne, prędkości elektronów i jonów $x_e = \Delta\omega/(kv_e)$, $x_i = \Delta\omega/(kv_i)$, o różnicy częstotliwości $\Delta\omega = \omega_s - \omega_i$. Szybkości v_e i v_i to najbardziej prawdopodobne wartości prędkości, których rozkłady opisywane są rozkładem Maxwella

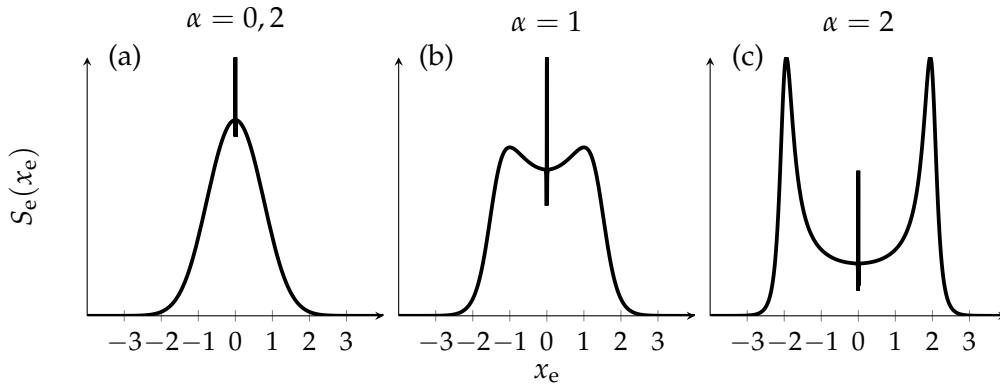
$$v_e = \sqrt{\frac{2k_B T_e}{m_e}}, \quad v_i = \sqrt{\frac{2k_B T_i}{m_i}}. \quad (\text{III.34})$$

W przypadku równowagi termicznej, z powodu dużo mniejszej masy elektronów niż jonów, $v_e \gg v_i$.

Odpowiednie wyprowadzenie funkcji $S(\mathbf{k}, \Delta\omega)$ w powyższej postaci można znaleźć w pracy Evansa i Katzensteina [155], czy podręczniku Froula [154]. Szkic tego wyprowadzenia zawarty jest również w pracy doktorskiej dra. W. Zawadzkiego [156].

Rys. III.6. Rzeczywista i urojona część funkcji dyspersji plazmy $W(x)$.

Zakładając plazmę w stanie równowagi izotermicznej ($T_e = T_i$), widmo części elektronowej funkcji $S(\mathbf{k}, \Delta\omega)$ dla kilku parametrów rozpraszania α , w zależności od zmiennej x_e zostało przedstawione na rysunku III.7.

Rys. III.7. Widmo funkcji gęstości spektralnej rozpraszania Thomsona dla różnych parametrów rozpraszania α .

III.1.6. Przybliżenie Salpetera

Równanie opisujące dynamiczny czynnik kształtu $S(\mathbf{k}, \Delta\omega)$ (III.32), zawiera dwa składniki, z których każdy zależy zarówno od zmiennej x_e jak i zmiennej x_i . Jednak, zgodnie z tzw. przybliżeniem Salpetera [157], równanie to można przedstawić w postaci dwóch składników, z których każdy zależy tylko od jednej z tych zmiennych. Wynika to stąd, że przy ustalonej wartości $\Delta\omega$, i zbliżonych wartościach temperatur T_e i T_i , istnieje duża różnica pomiędzy wartościami x_e i x_i

$$\frac{x_e}{x_i} = \frac{v_i}{v_e} = \sqrt{\frac{m_e}{m_i} \frac{T_i}{T_e}} \ll 1, \quad (\text{III.35})$$

powodowana ogromną różnicą mas elektronów i jonów. Biorąc pod uwagę własności funkcji dyspersji plazmy, w sytuacji gdy $x_e \ll x_i$, funkcja gęstości spektralnej przyjmuje postać

$$S(\mathbf{k}, \Delta\omega)d\omega \approx \left| \frac{1}{1 + \alpha^2 W(x_e)} \right| \frac{e^{-x_e^2}}{\sqrt{\pi}} dx_e + Z \left(\frac{\alpha^2}{1 + \alpha^2} \right)^2 \left| \frac{1}{1 + \beta^2 W(x_i)} \right| \frac{e^{-x_i^2}}{\sqrt{\pi}} dx_i, \quad (\text{III.36})$$

gdzie $\beta^2 = Z \frac{\alpha^2}{1 + \alpha^2} T_e / T_i$.

Dwa składniki tego równania przyjęło się nazywać odpowiednio członami elektronowym i jonowym. Obie te części interpretuje się jako wyniki rozpraszania promieniowania na fluktuacjach koncentracji swobodnych elektronów, przy czym składnik jonowy odnosi się do tej części fluktuacji, które powodowane są ruchem jonów.

Jak łatwo zauważyć postać analityczna obu członów jest identyczna, z tym, że różnią się one amplitudą i parametrami α i β . Natomiast, szerokość spektralna części jonowej jest dwa rzędy wielkości mniejsza niż części elektronowej. W warunkach eksperymentalnych badanej plazmy argonowej pod ciśnieniem atmosferycznym, wynosi ona ułamki nanometrów, co wymaga specjalnej aparatury do jej rozdzielenia. Dodatkowo, ta część widma thomsonowskiego jest bliska długości fali lasera i wobec tego przekrywa się z widmem rozpraszania Rayleigha i tzw. światłem zbłąkanym pochodzącym od rozproszenia na elementach układu doświadczalnego. Tak więc, wydzielenie części jonowej od pozostałych przyczynków do rejestrowanego sygnału rozpraszania jest dużym wyzwaniem eksperymentalnym.

Całkowite natężenie rozproszonego światła można otrzymać całkując równanie (III.36) po wszystkich częstotliwościach

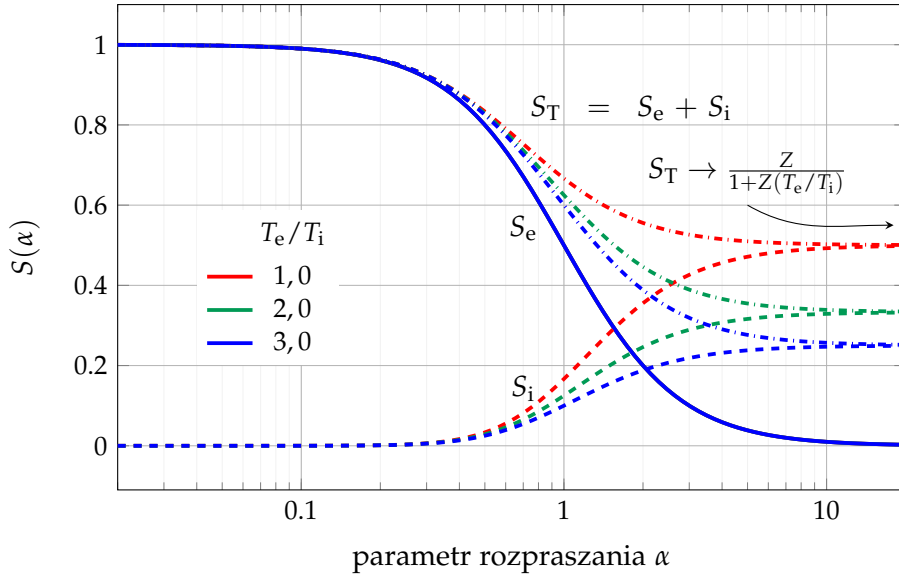
$$S_T(\mathbf{k}) = \frac{1}{2\pi} \int S(\mathbf{k}, \Delta\omega) d\omega = S_e(\mathbf{k}) + S_i(\mathbf{k}), \quad (\text{III.37})$$

gdzie

$$S_e(\mathbf{k}) = \frac{1}{1 + \alpha^2} \quad (\text{III.38})$$

$$S_i(\mathbf{k}) = \frac{Z\alpha^4}{(1 + \alpha^2)[1 + \alpha^2(1 + ZT_e/T_i)]}. \quad (\text{III.39})$$

O ile całkowite natężenie części elektronowej zależy jedynie od parametru rozpraszania α , to o wielkości całkowitego natężenia części jonowej decyduje dodatkowo stosunek temperatur elektronowej do jonowej i stopień jonizacji plazmy. Wykresy części elektronowej, jonowej i całkowitego natężenia czynnika kształtu, w zależności od parametru rozpraszania α , zostały przedstawione na rys. III.8. Warto zauważyć, iż całkowite natężenie sumuje się do jedności jedynie dla małych wartości parametru rozpraszania. Natomiast im α większy, tym S_T jest mniejsza dążąc do wartości granicznej, która wynosi $Z/[1 + Z(T_e/T_i)]$.



Rys. III.8. Zależność całkowitej amplitudy funkcji gęstości spektralnej S_T (---), jego części elektronowej S_e (—) i jonowej S_i (---) w zależności od parametru rozpraszania α dla różnych stosunków temperatur elektronowej do jonowej.

III.1.6.1. Rozpraszanie niekolektywne i kolektywne

Charakter rozpraszania, a tym samy kształt widma światła rozproszonego są ściśle powiązane z wartością parametru rozpraszania α . Dla **rozpraszania niekolektywnego** $\alpha \ll 1$, co jest równoważne stwierdzeniu, iż każdy elektron oscyluje ze swoją indywidualną fazą, niezależnie od pozostałych elektronów. W takich warunkach składnik odpowiadający za jonową część widma RT znika i pozostaje jedynie część elektronowa, por. rysunek III.9 (c) i (f). Samo zaś widmo jest odzwierciedleniem rozkładu prędkości elektronów i w przypadku rozkładu Maxwella rejestrowany profil ma charakter gaussowski. Z szerokości tego rozkładu można wyznaczyć temperaturę kinetyczną elektronów

$$T_e = \frac{m_e c^2}{8k_B \sin^2(\vartheta/2)} \left(\frac{\Delta\omega_{1/e}}{\omega_i} \right), \quad (\text{III.40})$$

gdzie $\Delta\omega_{1/e}$ to połowa szerokości mierzonej na wysokości $1/e$ maksymalnej amplitudy. Zaś w celu wyznaczenia koncentracji elektronów konieczny jest pomiar całkowitej mocy rozproszonego promieniowania (III.28). W tym celu natężenie światła rozproszonego porównuje się z natężeniem światła uzyskanego w wyniku rozpraszania Rayleigha bądź Ramana, uzyskanymi dla gazu referencyjnego o znanej koncentracji [158].

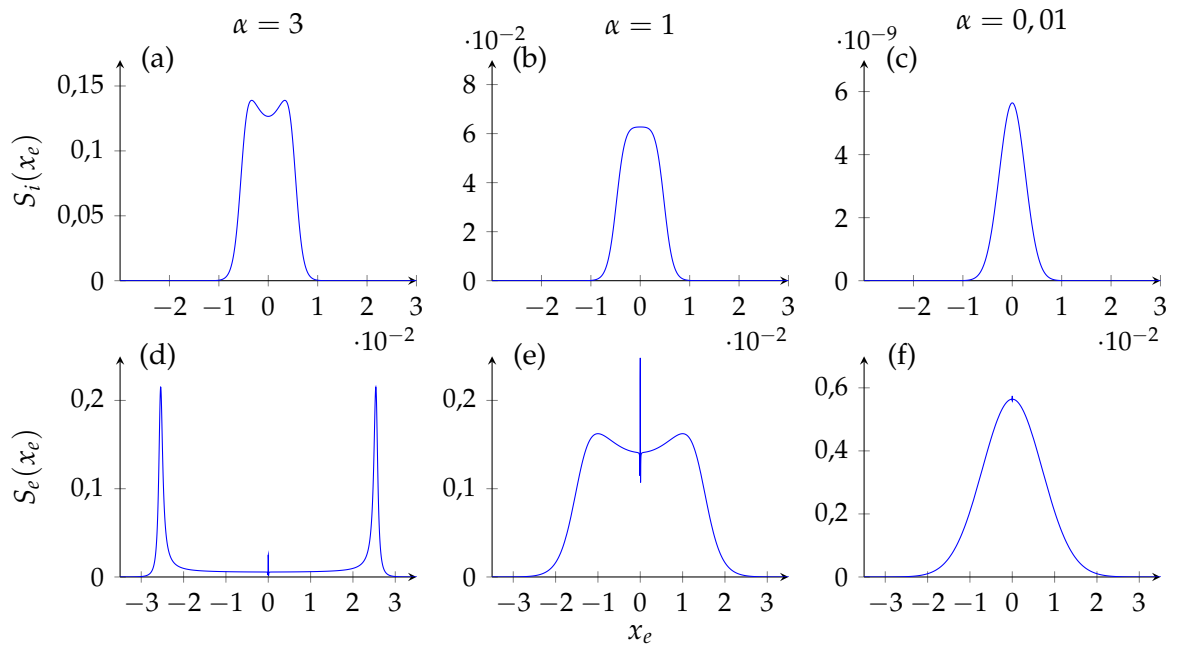
W drugim skrajnym przypadku, gdy $\alpha \gg 1$ czyli gdy mamy do czynienia z **rozpraszaniem kolektywnym**, elektrony znajdujące się w kuli Debye'a oscylują w tej samej fazie dając koherentne przyczynki do fali rozproszonej. Widmo światła rozproszonego zawiera wówczas dwa maksima/piki symetrycznie położone względem częstości fali

padającej i odległe od niej o

$$\Delta\omega = \omega_p \sqrt{1 + \frac{3}{\alpha^2}}, \quad (\text{III.41})$$

gdzie ω_p to częstość plazmowa. Dla silnie kolektywnego rozpraszania ($\alpha \rightarrow \infty$) wartość tego odstrojenia dąży do wartości częstości plazmowej. Ponieważ częstość plazmowa nie zależy od temperatury, a jedynie od koncentracji elektronów, pomiar przesunięcia pików w stosunku do częstości fali padającej pozwala w łatwy sposób, tzn. nie wymagający pomiarów kalibracyjnych, wyznaczyć n_e

W przypadku pośrednim, tzn. gdy $\alpha \approx 1$, zwanym rozpraszaniem *częściowo kolektywnym* i badanym w tej pracy, widmo rozpraszania zawiera piki pochodzące od części elektronowej, dużo szersze jednak niż w przypadku kolektywnym (por. III.9 (c)). Na ich kształt wpływają bowiem zarówno koncentracja jak i temperatura elektronów. Dlatego też, dopasowując do zarejestrowanego widma funkcję gęstości spektralnej otrzymujemy wprost parametry plazmy – n_e i T_e – bez konieczności dokonywania żmudnych pomiarów mocy światła rozproszonego.

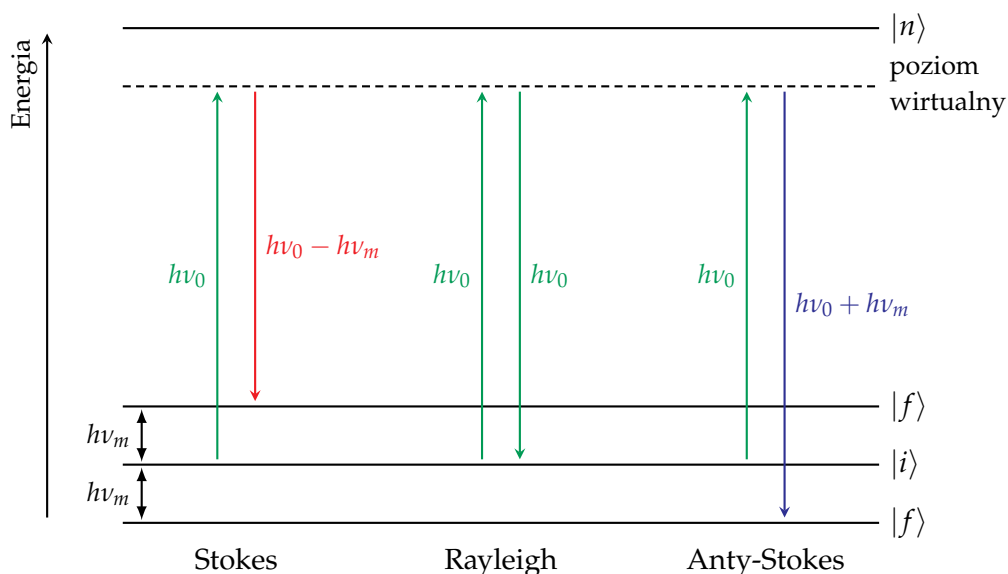


Rys. III.9. Część jonowa $S_i(x_e)$ (a-c) i elektronowa $S_e(x_e)$ (d-e) funkcji kształtu dla przypadków kolektywnego $\alpha = 3$, częściowo kolektywnego $\alpha = 1$ i niekolektywnego $\alpha = 0,01$.

III.1.7. Rozpraszanie Ramana

Nieelastyczne rozpraszanie światła w cieczy po raz pierwszy zaobserwował w 1928 roku Sir Chandrashekhara Venkata Raman [159] i ma ono miejsce również w przypadku ciał stałych i gazów. Przeważnie rozpraszanie Ramana dotyczy rozpraszania na molekułach.

Mechanizm rozpraszania polega na wzbudzeniu cząstki do wirtualnego stanu, z którego dochodzi do natychmiastowej relaksacji. Jeśli poziomem końcowym będzie dokładnie ten sam poziom z którego cząstka została wzbudzona, to mamy do czynienia z rozpraszaniem Rayleigha. W przeciwnym wypadku zachodzi rozpraszanie Ramana. W szczególności, jeśli poziom końcowy będzie leżał powyżej pierwotnego poziomu, tzn. energia wyemitowanego fotonu będzie mniejsza, to zachodzi rozpraszanie typu Stokesa, a jeśli energia końcowego poziomu będzie mniejsza niż początkowego, co jest równoważne z większą energią emitowanego fotonu, to zachodzi rozpraszanie typu anty-Stokesa. Schemat obrazujący poszczególne rodzaje rozproszonego światła przedstawiony jest na rys. III.10. W przypadku molekuł, dodatkowymi poziomami są prze-



Rys. III.10. Diagram poziomów energetycznych dla procesów rozpraszania.

ważnie poziomy wibracyjne i rotacyjne, natomiast dla atomów są to poziomy elektronowe. W przypadku zmniejszenia się częstotliwości rozpraszanego światła, różnica energii przeznaczona jest na zwiększenie drgań bądź obrotów cząstki. Z kolei zwiększenie energii fotonu odbywa się poprzez oddanie nadmiaru energii, przeważnie oscylacyjnej bądź rotacyjnej.

III.2. Wpływ promieniowania laserowego na plazmę

Z uwagi na bardzo mały przekrój czynny na rozpraszanie Thomsona oraz statystyczne fluktuacje promieniowania ciągłego plazmy, z którym konkuruje sygnał RT, w eksperymentach RT zasadniczo używane są lasery o stosunkowo dużej mocy. Ponadto, dla osiągnięcia wysokiej przestrzennej zdolności rozdzielczej, wiązka lasera jest ogniskowana w obszarze plazmy do plamki o rozmiarze kilkudziesięciu mikrometrów, co w sposób istotny zwiększa jej natężenie w plazmie.

Niestety, taki impuls lasera o dużej koncentracji energii może w sposób istotny zaburzyć stan plazmy w wyniku absorpcji promieniowania. Absorpcja ta może zachodzić w wyniku

- absorpcji na liniach widmowych czyli wzbudzenia atomów lub/i jonów, czyli poprzez tzw. pompowanie optyczne (ang. *optical pumping*)
- jonizacji jedno- lub/i wielofotonowej oraz
- zjawiska odwrotnego promieniowania hamowania.

Pierwsze dwa procesy prowadzą bezpośrednio lub pośrednio do wzrostu koncentracji elektronów, a ostatni do wzrostu ich energii.

Wzbudzenie atomów i jonów

Wzbudzenie atomów i jonów przez wiązkę próbkującą w plazmie może dokonać się przynajmniej na dwa sposoby. Pierwszy, to wprost pochłonięcie fotonów z wiązki laserowej, czego skutkiem jest wzbudzenie cząstki. Drugi, polega na zderzeniu danej cząstki z przyspieszonym przez wiązkę elektronem i przejęciu jego energii.

Przekrój czynny na rezonansową absorpcję światła o częstotliwości $\nu_{ji} = c/\lambda_{ji}$, gdzie λ_{ji} to długość fali lasera, dany jest przez [160]

$$\sigma(\nu_{ji}) = \frac{h\nu_{ji}}{c} B_{ij} S(\nu_{ji}) = \frac{1}{4} \lambda_{ji}^2 S(\nu_{ji}) \frac{g_j}{g_i} A_{ji}, \quad (\text{III.42})$$

gdzie $S(\nu_{ji})$ to znormalizowany profil linii, B_{ij} i A_{ji} to współczynniki Einsteina na absorpcję i emisję spontaniczną z górnego poziomu j na dolny i .

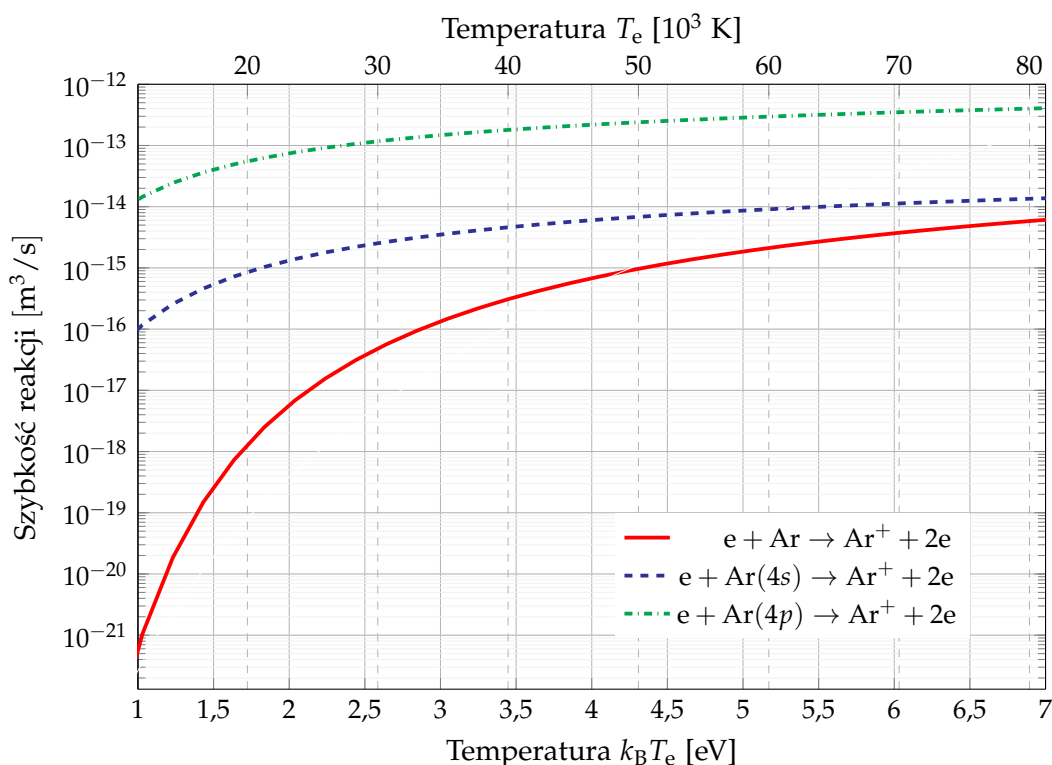
Dla argonu różnica energii pomiędzy stanem podstawowym $3s^23p^6$, a pierwszym stanem wzbudzonym $3s^23p^5(^2P_{3/2}^o)4s$ wynosi 11,62 eV. Nie jest zatem możliwe wzbudzenie ze stanu podstawowego na drodze jednofotonowej absorpcji światła pochodzącego z drugiej harmoniczej lasera Nd:YAG o długości fali $\lambda = 532$ nm (energii $E_{532\text{ nm}} = 2,33$ eV). Aby doszło do wzbudzenia argonu ze stanu podstawowego musiałyby zajść absorpcja przynajmniej pięciu takich fotonów. Z kolei, dla atomu znajdującego się już w stanie wzbudzonym, przerwy pomiędzy kolejnymi poziomami energetycznymi są znacznie mniejsze, wobec tego transfer wzbudzenia pomiędzy tymi poziomami jest dużo bardziej prawdopodobny.

Dla używanego lasera Nd:YAG, o wspomnianej długości fali $\lambda = 532$ nm, nie ma idealnie dopasowanych przejść w atomie czy jonie argonu. Prawdopodobieństwo wzbudzenia wprost rośnie jednak ze względu na rozszerzenie dopplerowskie i starckowskie linii widmowych w plazmie. Dla badanego w tej pracy argonu w zakresie ± 1 nm od długości fali stosowanego światła znajduje się jedna linia Ar I oraz kilka linii Ar II. W tym drugim przypadku, dolne poziomy energetycznych tychże linii obejmują stany wysoko wzbudzone, i stąd o bardzo małym obsadzeniu w naszych warunkach eksperymentalnych.

Inną drogą prowadzącą do bezpośredniego wzbudzenia atomów/ionów jest zderzenie z wysokoenergetycznymi elektronami. W przeciwieństwie do rezonansowego pochłonięcia fotonu, zderzający się elektron nie musi mieć idealnie dopasowanej energii do konkretnego przejścia atomowego, a ponadto łatwiej jest o wysokoenergetyczne elektrony, które mogą uzyskać energię na drodze wielokrotnego pochłaniania fotonów w procesie odwrotnego promieniowania hamowania.

Jonizacja

Podobnie jak w przypadku wzbudzenia, do jonizacji cząstek w plazmie przeważnie dochodzi na drodze albo pochłonięcia fotonów, albo poprzez zderzenie z innymi cząstkami plazmy. Ponieważ energia jonizacji argonu wynosi $E_\infty = 15,76 \text{ eV}$, to aby doszło do jego jonizacji wprost ze stanu podstawowego, musi zostać pochłoniętych co najmniej 7 fotonów z wiązki lasera. Dlatego też bardziej prawdopodobna jest jonizacja bądź to ze stanów wzbudzonych (energia pierwszego stanu wzbudzonego to $\Delta E_{01} = 11,6 \text{ eV}$), bądź też na drodze zderzeń z elektronami przyspieszonymi wiązką laserową.



Rys. III.11. Szybkość jonizacji argonu w zależności od temperatury elektronowej: ze stanu podstawowego (—), pierwszego wzbudzonego 4s (---) i drugiego stanu wzbudzonego 4p (-.-.-). Na podstawie [161].

Przykładowe wartości szybkości jonizacji argonu z kilku stanów poprzez zderzenie z elektronem, w zależności od temperatury T_e , są przedstawione na wykresie na rysunku III.11. Jednak aby oszacować liczbę powstałych jonów należy znać dodatkowo

obsadzenie poszczególnych stanów atomowych, z których ta jonizacja następuje.

Podgrzewanie elektronów

Podstawowym procesem odpowiedzialnym za przekaz energii z lasera próbującego do elektronów, czyli ich podgrzanie, jest proces odwrotnego promieniowania hamowania – OPH (patrz rozdział I.2.).

Zakładając brak mechanizmów chłodzących, maksymalny wzrost temperatury elektronów powodowanych ich oddziaływaniem z impulsem laserowym o energii E_L wynosi [155, 162–164]:

$$k_B \cdot \Delta T_e = \frac{2}{3} \frac{\kappa_{\text{OPH}}}{n_e} \frac{E_L}{\pi r_L^2}, \quad (\text{III.43})$$

gdzie r_L to promień wiązki laserowej w obszarze plazmy, a κ_{OPH} to współczynnik absorpcji fotonów w procesie OPH

$$\kappa_{\text{OPH}} = \sqrt{\frac{32\pi}{27}} \frac{1}{m_e^2 c^4} \sum_Z Z^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^3 \frac{\lambda_L^3}{h} \sqrt{\frac{m_e}{k_B T_e}} n_Z^+ n_e \times \\ \times \left[1 - \exp \left(-\frac{hc}{k_B T_e \lambda_L} \right) \right] \bar{g}_{ff}(\lambda), \quad (\text{III.44})$$

przy czym Z jest ładunkiem jonu, n_Z^+ koncentracją jonu o danym ładunku Z , λ_L to długość fali lasera. Po podstawieniu współczynnika absorpcji do równania (III.43), względny przyrost temperatury elektronów wynosi

$$\frac{\Delta T_e}{T_e} = 6,6 \cdot 10^{-5} T_e^{-3/2} \sum_Z Z^2 n_Z^+ F_L \bar{g}_{ff}(\lambda) \lambda^3 \left[1 - \exp \left(-\frac{hc}{k_B T_e \lambda} \right) \right]. \quad (\text{III.45})$$

Jak wynika z powyższego równania, względny wzrost T_e jest tym większy, im niższa jej chwilowa wartość oraz im większa koncentracja jonów i fluencja impulsu laserowego $F_L = E_L / (\pi r_L^2)$.

Przy założeniu jednorodnego przestrzennie impulsu laserowego, chwilowa wartość temperatury elektronowej wynosi

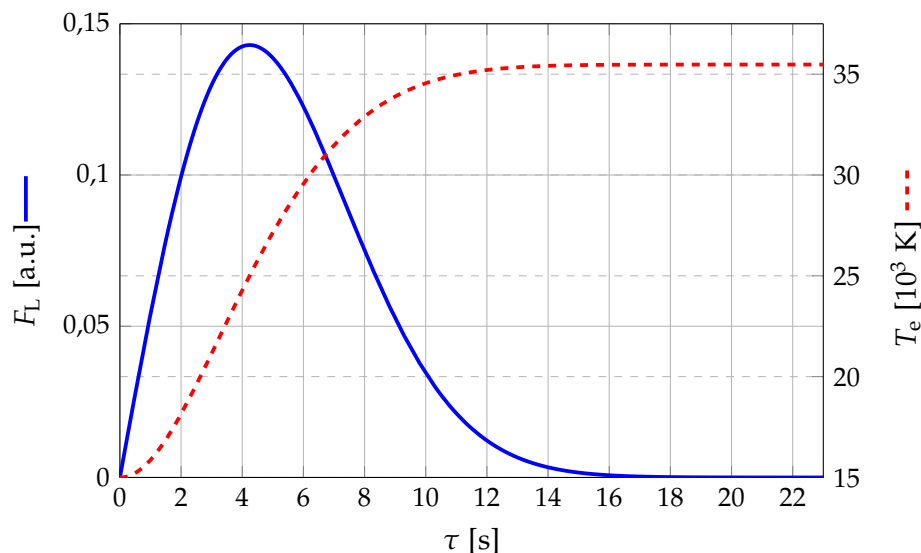
$$T_e(\tau) = T_e^0 + 6,6 \cdot 10^{-5} \sum_Z Z^2 n_Z^+ \bar{g}_{ff}(\lambda_L) \lambda_L^3 \times \\ \times \int_0^\tau \frac{F_L(t)}{\sqrt{T_e(t)}} \left[1 - \exp \left(-\frac{hc}{\lambda_L} \cdot \frac{1}{k_B T_e} \right) \right] dt, \quad (\text{III.46})$$

gdzie T_e^0 jest temperaturą niezaburzoną, przed pojawieniem się impulsu lasera. $F_L(t)$ jest chwilową wartością fluencji impulsu laserowego, tzn. $\int_{-\infty}^{+\infty} F_L(t) dt = F_L$.

Kształt impulsu światła generowanego przez laser Nd:YAG, z tzw. przełącznikiem dobroci wnęki rezonansowej, można opisać

$$F_L(t) = 2F_L \frac{t}{\Delta t^2} e^{-(t/\Delta t)^2}, \quad t \geq 0, \quad (\text{III.47})$$

gdzie Δt jest długością impulsu. Rozkład fluencji takiego impulsu został przedsta-



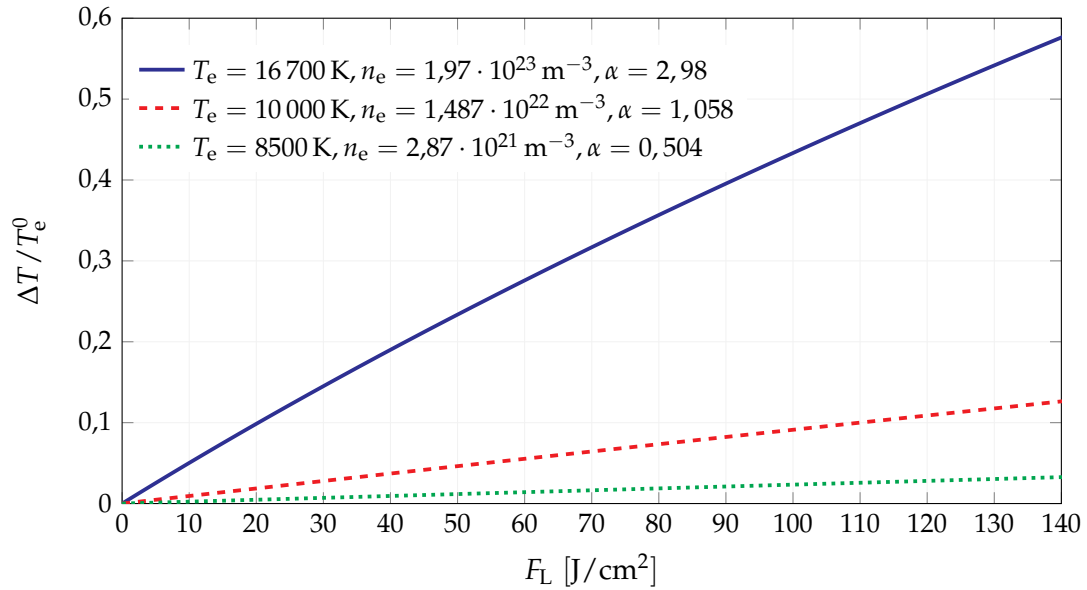
Rys. III.12. Ewolucja natężenie impulsu laserowego i temperatury elektronowej plazmy argonowej pod ciśnieniem atmosferycznym o $T_e^0 = 15 \cdot 10^3$ K, $n_e = 1,794 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ w sytuacji oddziaływania z impulsem o fluencji 150 J/cm^2 i $\Delta t = 6 \text{ ns}$.

wiony na rysunku III.12. Na tym samym rysunku przedstawiono także zmianę chwilowej temperatury elektronowej (wyznaczona na podstawie równanie (III.46)) wynikające z oddziaływania plazmy o $n_e = 2 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ i $T_e^0 = 20 \cdot 10^3$ K z impulsem laserowym o fluencji 170 J/cm^2 , czasie trwania $\Delta t = 6 \text{ ns}$ i $\lambda_L = 532 \text{ nm}$.

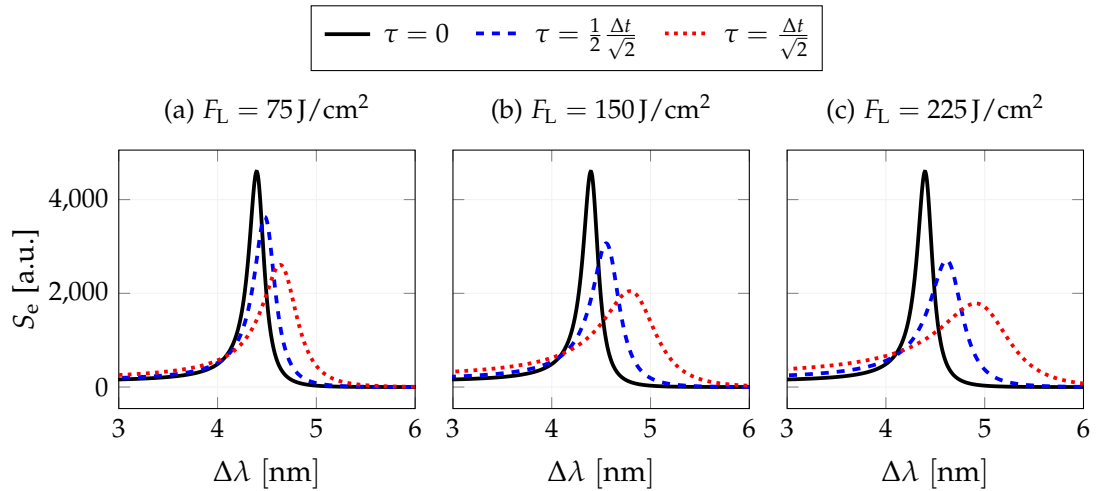
Rysunku III.13 przedstawia z kolei zależność względnego wzrostu T_e od fluencji impulsu laserowego, wyznaczonego dla kilku wybranych warunków plazmy argonowej pod ciśnieniem atmosferycznym. Wzrost ten jest mierzony dla chwili $t_{\max} = \Delta t / \sqrt{2}$, w której fluencja osiąga wartość maksymalną. Chwila $t_{\max}$ została wybrana z tego względu, że mierzone w eksperymentach RT widma są zdominowane fotonami pochodzącymi z centralnej części impulsu laserowego.

Jak można zauważyć z powyższych wykresów, względną zmianę temperatury dla niewielkich parametrów rozpraszania α można traktować jako liniową zmianę, natomiast wraz ze wzrostem parametru rozpraszania zmiany zaczynają mieć charakter nieliniowy. Może to prowadzić do wniosku, iż chcąc wyznaczyć początkową, niezaburzoną temperaturę elektronów T_e^0 dla plazmy indukowanej laserem, dla której $\alpha > 1$ (por. rys. III.5), prosta ekstrapolacja danych do fluencji $F_L = 0,0 \text{ J/cm}^2$ niekoniecznie będzie dawała dobre rezultaty.

Zmiana temperatury elektronowej w trakcie oddziaływania z impulsem lasera prowadzi do zmiany wartości parametru rozpraszania w eksperymentach RT, a to z kolei decyduje o chwilowym kształcie widma rozpraszania Thomsona. Widma tego typu dla przypadku początkowej wartości $\alpha \approx 1,0$, w różnych chwilach impulsu laserowego i dla różnych fluencji lasera zostały przedstawione na rysunku III.14.

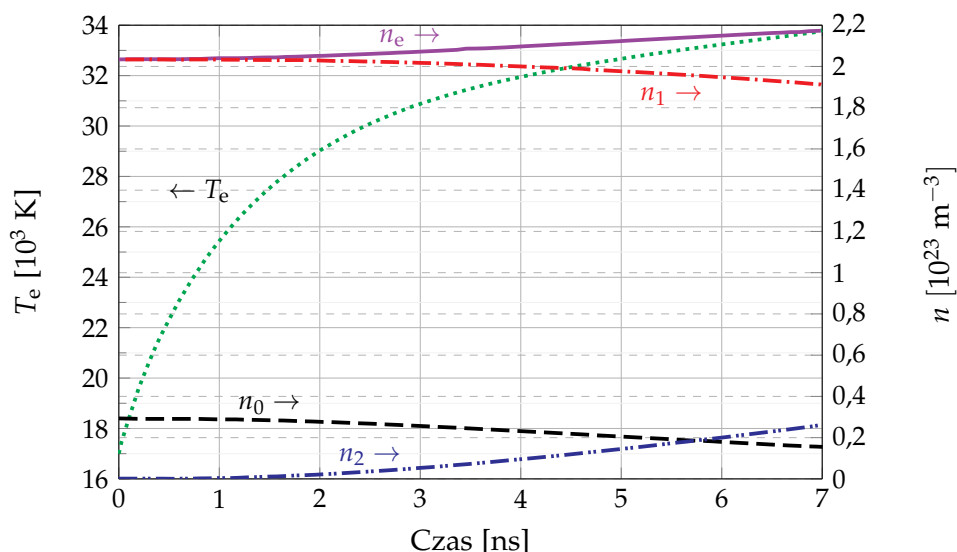


Rys. III.13. Względna zmiana temperatury w zależności od fluencji lasera próbkującego przy danych koncentracjach i temperaturach początkowych.



Rys. III.14. Widmo rozpraszania Thomsona względem długości fali lasera próbkującego w różnych chwilach oddziaływania ($\tau = 0$; $\Delta t/(2\sqrt{2})$; $\Delta t/\sqrt{2}$ – odpowiednio przed, w połowie największej energii impulsu i w czasie największej energii impulsu) z impulsem próbkującym dla słabego ($1/2 F_{L,\max}$) (a), średniego ($F_{L,\max}$) (b) i silnego ($3/2 F_{L,\max}$) (c) zaburzenia plazmy argonowej pod ciśnieniem atmosferycznym przy $\alpha = 3$, $n_e = 1,794 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$, $T_e = 15\,000 \text{ K}$.

Na podstawie przedstawionych symulacji można dojść do wniosku, że nawet impuls o stosunkowej niewielkiej fluencji znacząco wpływa na widmo RT. Przede wszystkim piki pochodzące od elektronów rozsuwają się względem siebie, ich amplituda maleje i rozszerzają się spektralnie. Dodatkowo, podczas rzeczywistych pomiarów dochodzi do akumulacji zmieniających się widm z całego czasu oddziaływania wiązki próbkującej z plazmą (każde widmo jest wazowane chwilowym natężeniem impulsu próbkującego), czego wynikiem jest rejestracja całej ewolucji widma na jednej matrycy, co utrudnia późniejszą analizę.



Rys. III.15. Ewolucja parametrów plazmy argonowej podczas oddziaływania z impulsem laserowym o $\Delta t = 7 \text{ ns}$, $E_L = 100 \text{ mJ}$, promieniu wiązki $100 \mu\text{m}$, $T_{e,0} = 17 \cdot 10^3 \text{ K}$; n_0, n_1, n_2 to odpowiednio koncentracje atomu, pojedynczego i podwójnego jonu. Na podstawie [165, 166].

Opisywany powyżej model podgrzewania elektronów w plazmie uwzględnia wyłącznie absorpcję promieniowania laserowego, a zatem daje wynik zawyżony. W rzeczywistości, oprócz podgrzewania wiązką laserową, w plazmie dochodzi także do chłodzenia na skutek takich procesów jak

- przewodnictwo cieplne elektronów,
- przekaz energii na skutek zderzeń sprężystych z cząstkami ciężkimi,
- jonizacja zderzeniowa, czy
- emisja promieniowania.

Każdy z tych procesów silnie zależy od energii kinetycznej elektronów, a więc od temperatury elektronowej T_e .

Ewolucję parametrów plazmy w trakcie jej oddziaływania z impulsem laserowym można otrzymać poprzez numeryczne rozwiązanie *równania bilansu energii dla plazmy*, tak jak to zrobił Murphy [165, 166]

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{5}{2} k_B n_e T_e \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r k_e \frac{\partial T_e}{\partial r} \right) + \frac{\alpha E_p}{A \tau_p} - W_{eh} - \sum_{i=1}^2 R_i E_i - U, \quad (\text{III.48})$$

gdzie α to współczynnik absorpcji promieniowania przez plazmę termiczną, E_p , τ_p i A to odpowiednio energia, czas trwania i przekrój poprzeczny impulsu laserowego, k_e i U to odpowiednio przewodnictwo cieplne elektronów i współczynnik na promieniowanie termiczne, E_i to energia jonizacji atomu w i -tym stanie (I – atom, II – pierwszy jon, *etc.*), R_i to szybkość jonizacji na drodze zderzeń atomów w i -tym stanie, W_{eh} to szybkość przekazu energii pomiędzy elektronami a ciężkimi cząstkami na drodze

spężystych zderzeń, której wartość można wyznaczyć z relacji [166]

$$W_{eh} = 2 \frac{m_e}{m_h} \frac{3}{2} k_B (T_e - T_i) n_e v_{eh}, \quad (\text{III.49})$$

z częstotliwością zderzeń pomiędzy elektronami z cząstkami ciężkimi v_{eh} .

W swoich obliczeniach Murphy założył gaussowski przestrzenny profil wiązki laserowej i prostokątny czasowy kształt impulsu lasera, oraz początkowo identyczną temperaturę elektronów i cząstek ciężkich. Wykres na rysunku III.15 przedstawia wyniki otrzymane przez Murphy'ego, tzn. ewolucję temperatury elektronowej i koncentracji poszczególnych rodzajów cząstek. Z wykresu wynika, że podczas gdy T_e rośnie prawie dwukrotnie, to koncentracja elektronów zwiększa się zaledwie o 5%. Tak ogromne różnice w zachowaniu tych parametrów wynika z różnicy skal czasowych procesów podgrzewania i chłodzenia. Pierwszy zachodzi w czasie rzędu nanosekund, a chłodzenie w czasie mikrosekund.

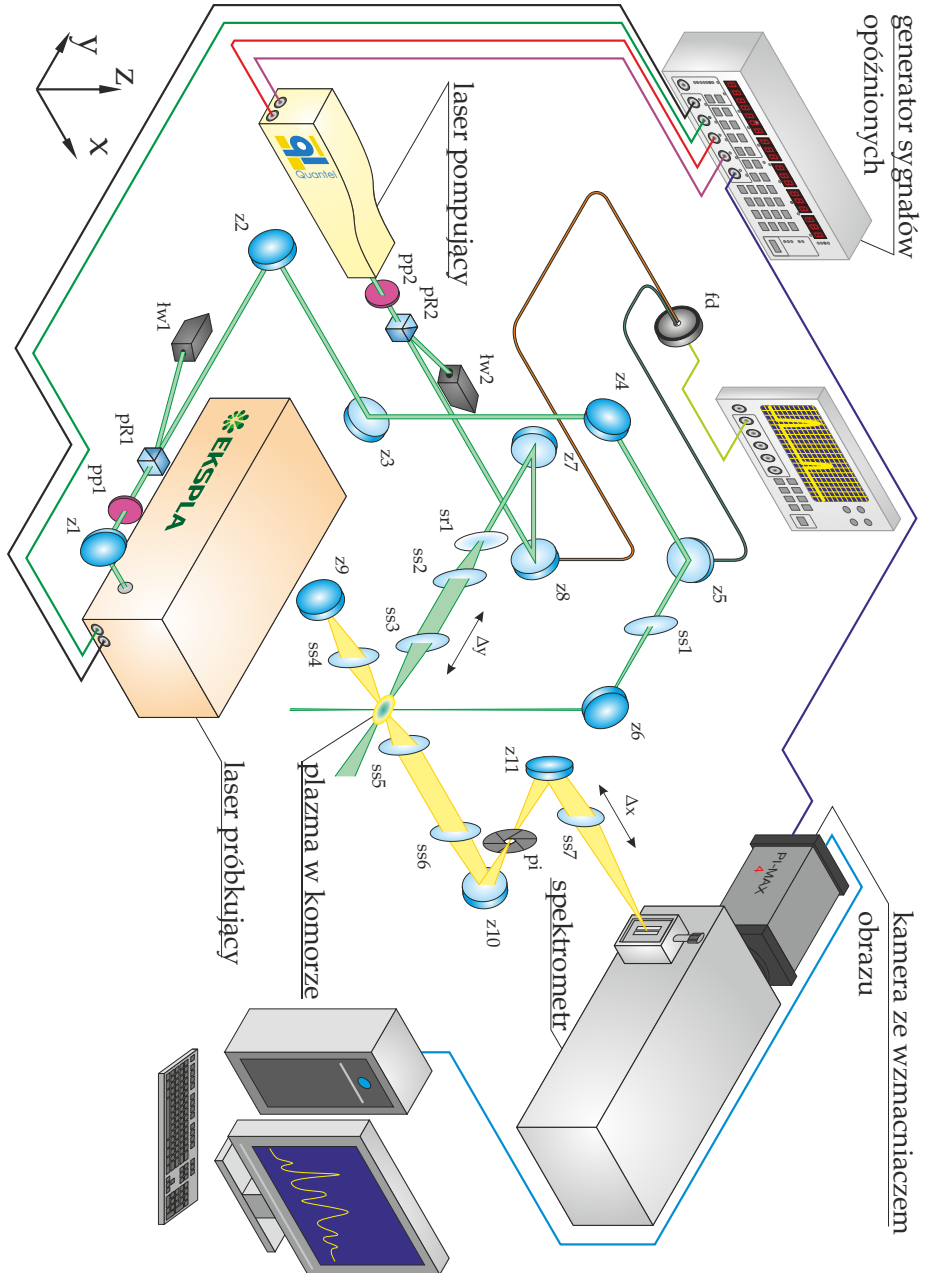
Rozdział IV

Eksperyment

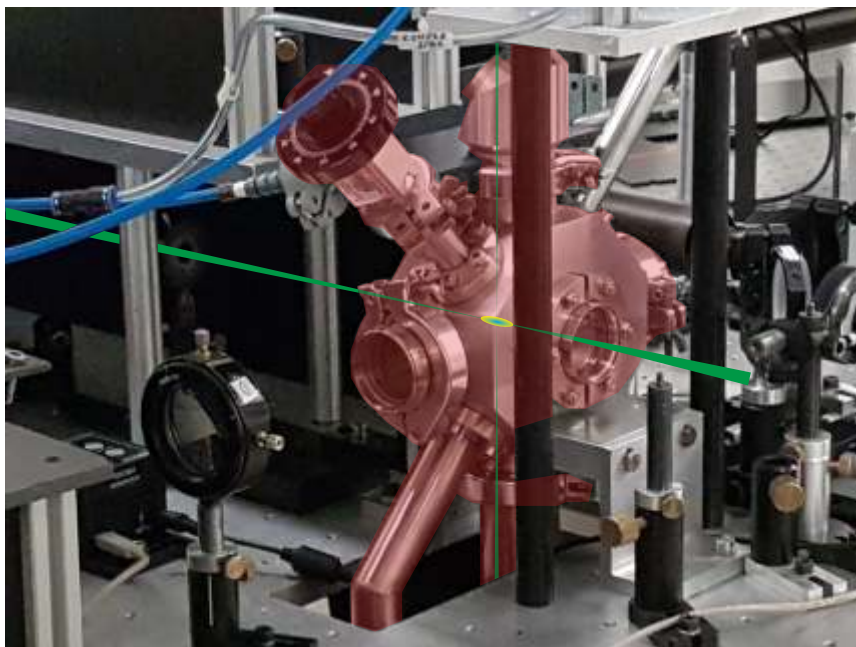
Ten rozdział zawiera szczegółowy opis układu doświadczalnego, w tym układów prowadzenia wiązek laserowych, generacji plazmy, obrazowania plazmy i światła rozproszonego. Ponadto, opisano tutaj procedury wyznaczania czułości spektralnej układu optycznego oraz procedurę justowania całego układu optycznego i procedurę synchronizacji działania laserów i detektorów promieniowania. Schemat całego układu doświadczalnego został przedstawiony na rysunku IV.1.

IV.1. Generacja plazmy impulsami laserowymi

Generacja plazmy następowała w wyniku przebicia laserowego w komorze próżniowej wypełnionej argonem, pod ciśnieniem $p = 1,00(1)$ bar. Źródłem promieniowania był laser impulsowy Nd:YAG ($\lambda = 1064$ nm) firmy QUANTEL wyposażony w generator drugiej harmonicznej i wobec tego emitujący promieniowanie o długości fali światła $\lambda_{\text{pomp}} = 532$ nm. Laser ten emitował impulsy światła o czasie trwania (FWHM) $\Delta\tau_{\text{pomp}} = 9$ ns, z częstotliwością repetycji 10 Hz, o maksymalnej energii w komorze równej $E_{\text{pomp}} = 24$ mJ na długości fali λ_{pomp} . Energię w impulsie można było regulować za pomocą osłabiacza złożonego z płytki półfalowej (pp2) i pryzmatu Rochona (pR2), który rozdzielał przestrzennie padające nań światło na dwie wiązki o prostopadłych polaryzacjach. Do komory kierowana była wiązka nieodchylona o polaryzacji horyzontalnej (równoległej do płaszczyzny stołu optycznego). Przed wejściem do komory próżniowej wiązka ta najpierw została poszerzona z użyciem układu teleskopowego złożonego z soczewek rozpraszającej (sr1) i skupiającej (ss2) o ogniskowych odpowiednio $-7,5$ cm i 15 cm, a następnie zogniskowana w środku komory za pomocą soczewki asferycznej (ss3) o ogniskowej 7,5 cm. Położenie ogniska, a tym samym położenie generowanej plazmy, można zmieniać dzięki zamontowaniu soczewki ss3 na stoliku przesuwным, o dokładności przesuwu 0,5 μm . Średnica wiązki laserowej (mierzona w połowie maksimum natężenia) w płaszczyźnie ogniskowej jest szacowana na około 46 μm , co przekładało się na maksymalną fluencję rzędu 990 J/cm².



Rys. IV.1. Schemat układu doświadczalnego; fd – fotodioda; lw(1-2) – łapacze wiązek; pi – przesłona irysowa; pp(1-2) – płytki półfalowe; pR(1-2) – pryzmaty Rochona; sr1 – soczewka rozpraszająca płasko-wklęsła N-BK7 z pokryciem 350-700 nm i ogniskowej $f = -7,5$ cm; ss(1-2) – soczewki skupiające płasko-wypukła N-BK7 z pokryciem 350-700 nm, $\phi = 1''$ i ogniskowej odpowiednio $f_1 = 50$ cm, $f_2 = 15$ cm; ss(3) – soczewki skupiające płasko-wypukła asferyczna z pokryciem 350-700 nm, $\phi = 1''$ i ogniskowej $f = 7,5$ cm; ss4 – soczewka skupiająca płasko-wypukła achromatyczna z pokryciem 350-700 nm, $\phi = 2''$ i ogniskowej odpowiednio $f = 7,5$ cm; ss(5-7) – soczewki skupiające płasko-wypukła N-BK7 z pokryciem 350-700 nm, $\phi = 2''$ i ogniskowej odpowiednio $f_5 = 30$ cm, $f_6 = 40$ cm, $f_7 = 15$ cm; z(1-8) – zwierciadła dielektryczne z pokryciem na 532 nm $\phi = 1''$; z(9-11) – zwierciadła z pokryciem aluminiowym $\phi = 2''$.



Rys. IV.2. Zdjęcia komory (czerwona poświata) w której wytwarzana była plazma. Na zielono zaznaczono tory wiązek pompującej (równoległa do stołu optycznego) i próbującej (prostopadła do stołu optycznego).

Komora próżniowa (rys. IV.2) była wykonana z aluminium przez warsztat mechaniczny w Instytucie Fizyki UJ. Komora ta posiadała 6 portów optycznych zaopatrzonych w kwarcowe okienka i 4 porty do podłączenia pompy próżniowej i zaworów dozowania gazu. Okienka znajdujące się na drodze wiązki próbującej zostały zamontowane pod kątem Brewstera, aby zminimalizować ilość światła od nich odbitego. Cała komora została zaprojektowana i wykonana dla standardu połączeń próżniowych typu KF (*Klein Flange*).

Kontrola ciśnienia i szybkości przepływu argonu w komorze były zapewnione przez zawór próżniowy zamontowany na drodze pomiędzy komorą i pompą próżniową, oraz przez precyzyjny (dokładność 1 l/h) przepływomierz z elektroniczną kontrolą szybkości przepływu, zainstalowany pomiędzy butlą z gazem a komorą.

Za każdym razem, przed rozpoczęciem eksperymentu, komora była odpompowywana do ciśnienia poniżej 1 mbar za pomocą pompy rotacyjnej (firmy EDWARDS, model RV3), a następnie napełniana argonem do ciśnienia 1 bara.

IV.2. Rozpraszanie światła laserowego na plazmie

Źródłem promieniowania używanego w eksperymentach laserowego rozpraszania Thomsona był laser Nd:YAG firmy EKSPŁA również wyposażony w generator drugiej harmonicznej, a zatem emitujący promieniowanie o długości fali światła $\lambda_{pr} = 532,0627$ nm. Impulsy tego lasera, dalej zwanego próbującym, miały czas trwania

$\Delta\tau_{pr} \approx 6\text{ ns}$ i maksymalną energię w komorze $E_{pr} = 30\text{ mJ}$. Wiązka była doprowadzana do komory za pomocą zwierciadeł z1-z6. Energia impulsu próbkującego, podobnie jak w przypadku impulsów pompujących, była regulowana za pomocą układu płytki półfalowej (pp1) i pryzmatu Rochona (pR1). Pryzmat ten był tak wstawiony, aby polaryzacja wiązki próbkującej, w obszarze komory, była w płaszczyźnie padania wyznaczonej przez obie wiązki laserowe. Taka polaryzacja zapewniała maksymalne natężenie światła rozproszonego w kierunku obserwacji. Wiązka próbkująca była luźno zogniskowana w komorze za pomocą soczewki o ogniskowej $f = 50\text{ cm}$ i oświetlała wybrany obszar plazmy prostopadle do wiązki pompującej i osi plazmy.

Średnica wiązki (FWHM), wyznaczona na podstawie sygnału rozpraszania Rayleigha w czystym gazie roboczym, wynosiła $100\text{ }\mu\text{m}$, co przekładało się na maksymalną fluencję rzędu 265 J/cm^2 . Szerokość tejże wiązki decydowała w głównej mierze o przestrzennej zdolności rozdzielczej uzyskanej w eksperymentach rozpraszania Thomsona.

W odróżnieniu od wiązki pompującej, szerokość spektralna wiązki próbkującej była jedynie ograniczona fourierowsko i wynosiła mniej niż $0,0003\text{ nm}$. W ten sposób spektralna zdolność rozdzielcza eksperymentów była całkowicie określona przez zdolność rozdzielczą spektrometru.

IV.3. Układ optyczny do obrazowania plazmy i światła rozproszonego

Światło pochodzące z plazmy lub z rozpraszania wiązki próbkującej na plazmie było rejestrowane prostopadle do płaszczyzny wyznaczonej przez obie wiązki laserowe. Światło to było najpierw skolimowane za pomocą soczewki achromatycznej ss5 o ogniskowej $f = 30\text{ cm}$, a następnie stosując soczewkę achromatyczną ss6 o ogniskowej $f = 40\text{ cm}$ wytworzono obraz plazmy w płaszczyźnie PO. Umieszczona w tej płaszczyźnie przesłona irysowa pozwalała na przysłonięcie niebadanych obszarów plazmy. Umieszczona przed samym spektrometrem soczewka ss7 o ogniskowej $f = 15\text{ cm}$, powodowała powstanie obrazu w płaszczyźnie jego szczeliny wejściowej o globalnym powiększeniu 1,2.

Szerokość szczeliny zwykle wynosiła $50\text{ }\mu\text{m}$ w eksperymentach rozpraszania laserowego i $30\text{ }\mu\text{m}$ w tych eksperymentach, w których rejestrowano wyłącznie promieniowanie pochodzące od plazmy.

W badaniach używano spektrometru siatkowego firmy ACTON pracującego w konfiguracji Czerny-Turnera. Jego ogniskowa wynosiła $f = 750\text{ mm}$ i był on wyposażony w 3 siatki dyfrakcyjne o gęstości rys 150, 1200 i 2400 rys./mm. Podczas obserwacji plazmy, i w celu selekcji obszaru do badań, siatka była ustawiona pod kątem 0° , dzięki czemu działała jak zwierciadło.

W celu sprawdzenia grubości optycznej plazmy, a co się z tym wiąże, efektów samoabsorpcji, z drugiej strony komory (patrz rys. IV.1), zamontowano układ składający się z soczewki achromatycznej ss4 o ogniskowej $f = 7,5\text{ cm}$ oraz zwierciadła płaskiego umieszczonego w odległości 30 cm od środka komory. Układ taki pozwalał na wytwarzanie obrazu plazmy w miejscu jej powstania. Porównując natężenia widm zarejestrowanych z i bez zwierciadła zwrotnego, można dokonać weryfikacji założenia o plazmie optycznie cienkiej. Procedura ta została dokładnie opisana w pracach N. Konjevića i M. Cvejića [167, 168].

IV.4. Akwizycja danych

Światło pochodzące z plazmy, bądź też rozpraszane na plazmie, po przejściu przez układ optyczny i spektrometr było rejestrowane przez kamerę CCD Pi-MAX 4: 1024F umieszczoną w płaszczyźnie obrazowej spektrometru. Kamera ta była wyposażona we wzmacniacz obrazu i pozwalała na rejestrację sygnałów z czasową zdolnością rozdzielczą rzędu 500 ps. Specyfikacja parametrów kamery została podana w tabeli IV.1.

W czasie pomiarów rozpraszania światła laserowego długość bramki fotokatody wynosiła zawsze 6 ns. Natomiast, podczas rejestracji światła emitowanego przez plazmę, długość tej bramki stanowiła 3% wartości opóźnienia, liczonego od momentu powstania plazmy. Przelicznik ten został ustalony na podstawie dotychczasowych badań [101] i w przypadku plazmy indukowanej laserowo zapewnia on, iż zmiana jej parametrów (n_e , T_e) jest porównywalna ze statystycznymi niepewnościami ich wyznaczenia.

Obsługę kamery i spektrometru zapewniał program WINSPEC dostarczony przez producenta kamery. Program ten umożliwiał również prostą obróbkę rejestrowanych obrazów (dodawanie, mnożenie, grupowanie).

IV.5. Zestawienie, justowanie i kalibracja układów optycznych i detekcji

Przygotowanie układu eksperymentalnego można w ogólności podzielić na trzy etapy. Pierwszy to przygotowanie komory próżniowej, drugi polegał na doprowadzeniu do niej wiązek pompującej i próbującej o konkretnych parametrach, a trzeci dotyczył ustawienia układu obrazującego plazmę oraz weryfikacji poprawnego i synchronicznego działania laserów i detektorów.

Każdorazowo przed każdą serią pomiarową komora próżniowa była myta od wewnątrz stężonym alkoholem izopropanowym. Następnie, po zamontowaniu wszystkich elementów (okienka, zawory, przepływomierz), komora była odpompowywana

TAB. IV.1. Specyfikacja kamery CCD PI-MAX 4: 1024F używanej podczas pomiarów.

Parametr	Wartość	
CCD		
Detektor	e2v CCD 47-10 scientific grade full-frame CCD	
Pełna studnia potencjału piksela	100 ke ⁻	
Prąd ciemny @ -25 °C (max)	2 e ⁻ /p/sec	
Rozmiar piksela	13 × 13 μm ²	
Dynamika sygnału	16 bitów	
Temperatura CCD @ 25 °C	-20 °C (chłodzenie powietrzem), -30 °C (chłodzenie cieczą)	
Poziom szumów (e ⁻ rms)	Typowo	Maksymalnie
@ 1 MHz digitalizacji	7	10
@ 2 MHz digitalizacji	9	17
@ 10 MHz digitalizacji	20	30
Vertical shift rate	6 μs/row	
Wzmacniacz obrazu		
Typ	Gen II SR	
Min. szerokość bramki (optyczne FWHM)		
Bramka pikosekundowa	< 500 ps	
Bramka szybka	~ 2 ns (przeważnie), 3 ns (gwarantowane)	
Szybkość repetycji: nieprzerwanie	1 MHz; 100 kHz z Pikosekundowym bramkowaniem; 8 kHz z brakowanym MCP; 6,25 kHz with MCP bracket pulsing	
Limit rozdzielczości	40 do 64 lp/mm	
Równoważnik oświetlenia tła (EBI)		
[Photo e-/piksel/sec]		
@ temperaturze pokojowej	0,05 – 0.2	
@ chłodzeniu fotokatody	0,005 – 0.02	

przy użyciu pomp rotacyjnej oraz turbomolekularnej. W czasie pompowania cała komora była równomiernie ogrzewana pasami grzewczymi do temperatury rzędu 80 °C co pozwoliło na jej oczyszczenie z resztek uprzednio badanych substancji. Czas takiego przygotowania komory do pracy wynosił kilkanaście godzin.

Justowanie wiązki pompującej polegało, w pierwszej kolejności, na przepuszczeniu jej przez układ osłabiacza (płytką półfalowa pp2 i pryzmat Rochona pR2), wybraniu właściwej polaryzacji światła (horyzontalnej, równoległej do powierzchni stołu optycznego) i skierowanie jej do komory z użyciem zwierciadeł z7 i z8. W celu precyzyjnego ustawienia tam biegu wiązek laserowych, na czas justowania, do komory wstawiono specjalnie wykonany celownik. Celownik ten stanowiła mała (5 × 5 × 5 mm³) kostka aluminiowa z trzema prostopadłymi otworami przecinającymi się w jednym punkcie, który wyznaczał badany obszar plazmy. Po ustawieniu kierunku wiązki, dalszymi krokami w justowaniu było ustawienie soczewki skupiającej ss3, a także soczewek wchodzących w skład teleskopu rozszerzającego wiązkę sr1 i ss2. Soczewka ss3 była ustawiona na stoliku przesuwym (THORLABS MT1-Z8), umożliwiającym jej przesuw w kierunku propagacji wiązki pompującej, a tym samym ustawianie badanego obszaru plazmy w płaszczyźnie zawierającej wiązkę próbkującą i kierunek detekcji.

Justowanie wiązki próbkującej również rozpoczęto od przepuszczenia jej przez układ osłabiacza (płytką półfalowa pp1 i pryzmat Rochona pR1) i wybrania odpowiedniej polaryzacji (wertykalnej do stołu optycznego), zapewniającej maksymalne natężenie światła rozpraszanego w kierunku obserwacji. Następnie, za pomocą zwierciadeł dielektrycznych z2-z4 podniesiono wiązkę do poziomu górnego okienka diagnostycznego komory. Za pomocą zwierciadeł z5 i z6 doprowadzono wiązkę do komory używając do tego celownika. Po ustawieniu osi wiązki wewnątrz komory zamontowano soczewkę ss1 skupiającą światło laserowe w środku celownika.

Pierwszym krokiem w justowaniu układu zbierającego światło z plazmy było wyznaczenie osi optycznej. W tym celu ze spektrometru wymontowano kamerę CCD. W jej miejsce zamontowano laser He-Ne, którego wiązka wychodząca przez szczelinę wejściową spektrometru stanowiła oś optyczną układu obrazowania plazmy. Wiązka ta przechodziła przez celownik (prostopadle do wiązek laserowych), a wszystkie elementy optyczne na jej torze zostały tak ustawione, aby ta ogniskowała się wewnątrz celownika. Następnie prześwietlono komorę rozproszonym światłem białym. Na drodze światła przechodzącego przez celownik ustawiono soczewki kolimujące ss5 i ss6. Pomiedzy zwierciadłami z10 i z11 wytworzono obraz celownika i zamontowano przesłone irysową. Na koniec, na stoliku przesuwным ustawionym w kierunku x , ustawiono soczewkę ss7, która wytwarzała obraz celownika na szczelinie wejściowej spektrometru.

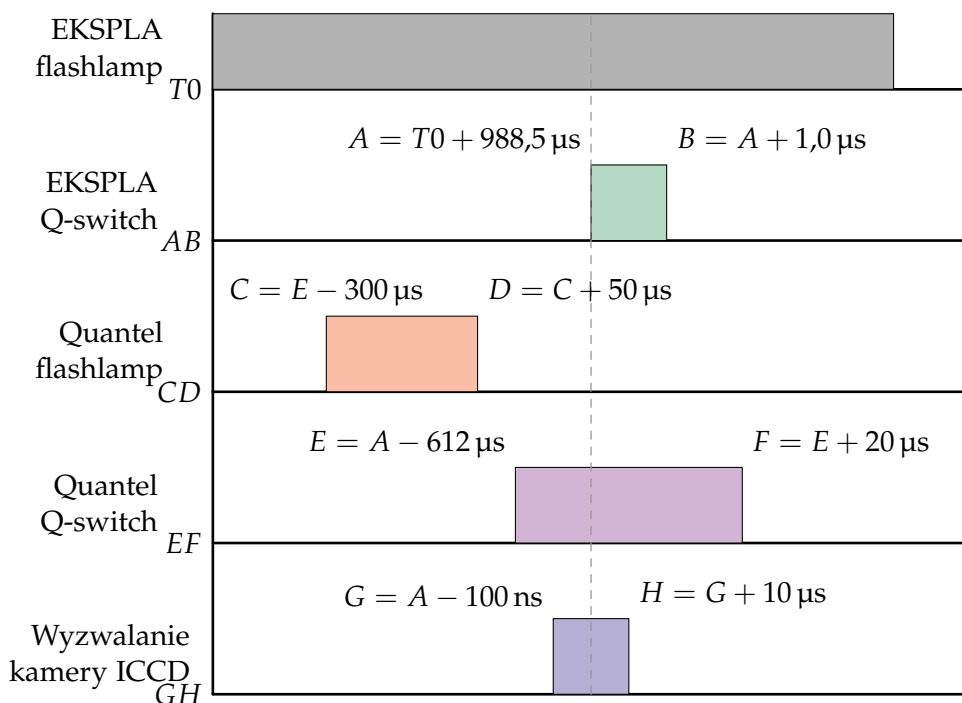
Ostrość obrazu plazmy ustawiono wykorzystując wiązkę próbkującą, która przechodząc przez napełnioną gazem komorę, ulegała rozproszeniu typu Rayleigha.

Obserwując szerokość obrazu światła rozproszonego ze zmianą położenia soczewki obrazującej ss7, ustalono takie jej położenie, że otrzymano ostry obraz wiązki próbkującej, a jednocześnie samej plazmy.

Praca z plazmą wytwarzaną za pomocą lasera impulsowego, próbkowanie plazmy również laserem impulsowym oraz rejestracja widma zarówno światła rozproszonego jak i emitowanego przez plazmę wymagają doskonałej czasowej synchronizacji działania laserów i detektorów światła.

W celu synchronizacji laserów i kamery CCD, każde z tych urządzeń jest wyzwalane przez generator sygnałów opóźnionych SG3800 firmy STANFORD RESEARCH SYSTEMS. Generator ten pozwala ustawić opóźnienie pomiędzy sygnałami z dokładnością do 1 ps. Chwilą, od której liczone są wszystkie opóźnienia, jest czas T_0 wysłania sygnału do lamp błyskowych lasera próbkującego. Wyzwolenie impulsu tego lasera odbywa się poprzez podanie sygnału w chwili $A = T_0 + 988,5 \mu\text{s}$ na jego Q-switch (od różnicy czasów $A - T_0$ zależy energia impulsu). Sygnał wyzwalający Q-switch lasera generującego plazmę jest wcześniejszy niż wyzwalający Q-switch lasera próbkującego i wynosi $E = A - 612 \mu\text{s}$. Wyzwalanie lamp błyskowych lasera pompującego

oczywiście następuje wcześniej w chwili $C = E - 300 \mu\text{s}$. Kamera wyzwana jest po czasie $G = A - 100 \text{ ns}$, co zapewnia rejestrację światła rozproszonego. Diagram synchronizacji laserów i kamery ICCD przedstawia rysunek IV.3. Opóźnienia pomiędzy lampami błyskowymi a Q-switchami laserów zostały dobrane tak, aby energie w impulsach były maksymalne. Zmianę opóźnienia pomiędzy laserami uzyskuje się poprzez zmianę opóźnienia impulsu E .



Rys. IV.3. Diagram przedstawiający synchronizację laserów i kamery (nie w skali).

W celu weryfikacji odpowiednich opóźnień pomiędzy impulsami laserowymi dochodzącymi do komory, wykorzystano dwa światłowody o jednakowej długości, które zamontowano na tylnych ściankach zwierciadeł z8 (laser pompujący) i z5 (laser próbujący). Resztkowe światło przechodzi przez te zwierciadła i trafia do światłowodów oświetlających szybką fotodiode fd podłączoną do oscyloskopu. Obserwowane na oscyloskopie opóźnienie impulsów odpowiada opóźnieniu impulsów laserowych wewnątrz komory.

Do wyznaczenia względnej wydajności spektralnej układów optycznych i detekcji wykorzystano kalibrowaną lampę deuterowo-halogenową DH-2000 firmy OCEAN OPTICS z wyjściem światłowodowym. Końcówka światłowodu lampy była umieszczona w komorze, w miejscu celownika, czyli w miejscu plazmy. Zatem światło z takiej lampy było rejestrowane w identycznych warunkach jak światło plazmy.

IV.6. Procedura pomiarowa

Dla każdego z rejestrowanych opóźnień procedura pomiarowa – rejestracja rozpraszania Thomsona i światła emitowanego przez plazmę – przebiegała w następujący sposób:

1. obrazowanie wiązki próbki na kamerze w celu jej ustawienia na środku matrycy CCD,
2. obserwacja obrazu plazmy na kamerze CCD i wybór odpowiedniej warstwy do dalszych badań dla ustalonego opóźnienia,
3. rejestracja widm RT dla różnych energii impulsu lasera próbującego celem wyznaczenia parametrów plazmy i ich ewentualnej zależności od fluencji lasera próbującego,
4. rejestracja widma promieniowania plazmy bez lasera próbującego,
5. uzyskanie widma RT będącego różnicą powyższych widm,
6. rejestracja widm promieniowania plazmy w uprzednio wybranych zakresach spektralnych,
7. rejestracja prądu ciemnego (przy wyłączonym laserze generującym),
8. uzyskanie widm emisyjnych będących różnicą powyższych widm,
9. rejestracja widm lampy halogenowej dla wykorzystanych zakresów spektralnych, celem wyznaczenia czułości układów optycznego i detekcji,
10. rejestracja widm lampy spektralnej Hg-Ar celem wyznaczenia profilu aparaturowego spektrometru w badanych zakresach długości fal.

Rozdział V

Opis przeprowadzonych pomiarów i ich wyniki

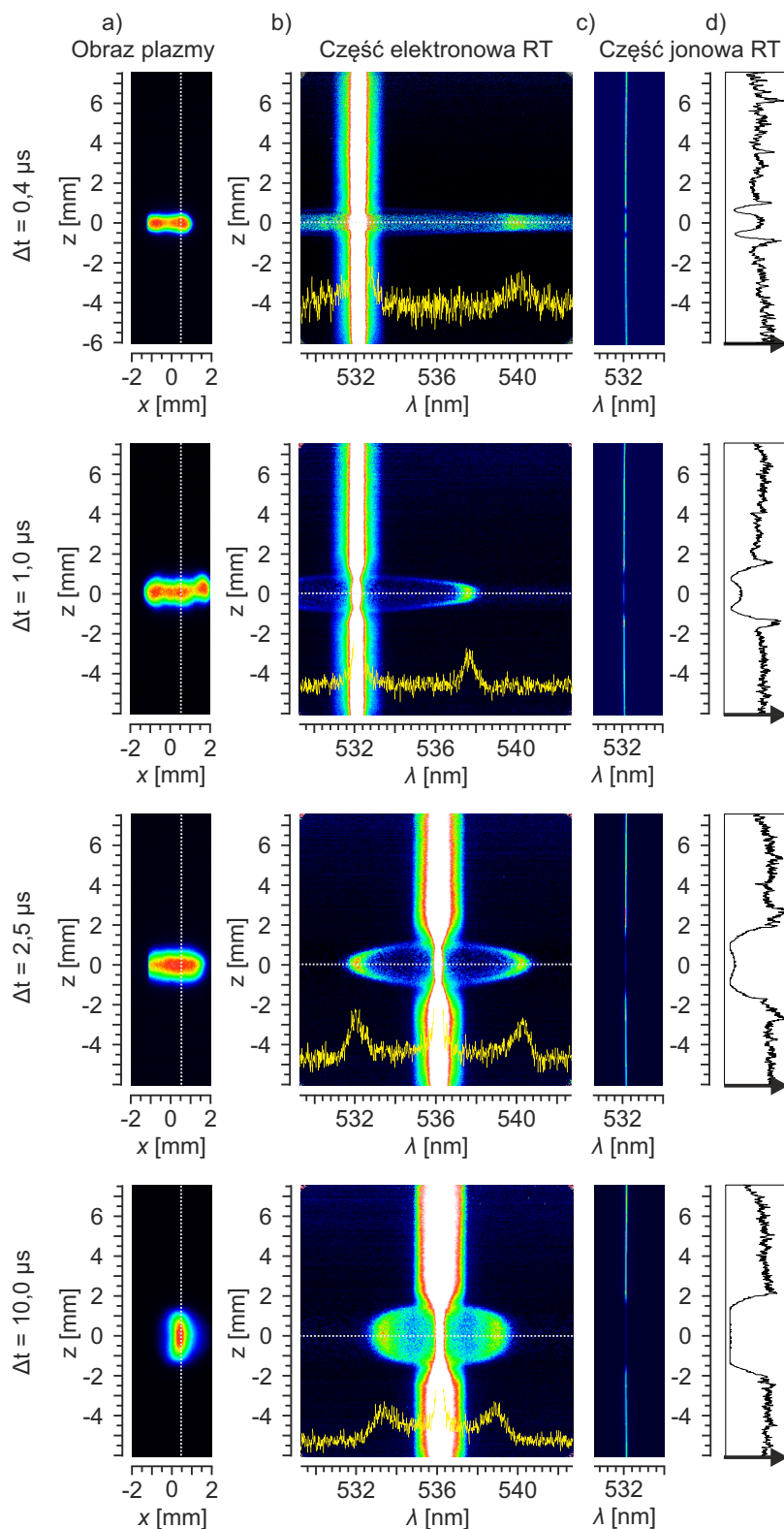
Do naszych badań porównawczych wybraliśmy 4 opóźnienia i obszary plazmy o stosunkowo niewielkim gradiencie całkowitej emisji światła w okolicy jej osi (por. zdjęcia plazmy na rys. V.1). Obszary te były oświetlane wiązką lasera próbkującego i z tych to obszarów rejestrowano światło w celu przeprowadzenia diagnostyki plazmy, odpowiednio metodą rozpraszania Thomsona i metodami optycznej spektroskopii emisyjnej.

V.1. Diagnostyka plazmy metodą rozpraszania Thomsona

Rysunek V.1 przedstawia typowe obrazy plazmy i odpowiadające im widma rozpraszania zarejestrowane dla 4 opóźnień mierzonych w stosunku do impulsu lasera generującego (pompującego) plazmę.

Kolumna (a) zawiera zdjęcia świecącego obłoku plazmowego, któremu odpowiadają widma rozpraszania (kolumny (b), (c), (d)). Przerywaną linią pionową zaznaczono obszary oświetlane impulsem próbkującym o fluencji do 171 J/cm^2 . Kolumna (b) przedstawia uzyskane widma światła rozproszonego, gdzie oś pionowa oznacza kierunek w poprzek (radialny) plazmy, czyli wzdłuż wiązki próbkującej. Kolumna (c) to środkowy obszar widma rozpraszania wokół długości fali lasera próbkującego. W kolumnie (d) przedstawiono zaś rozkład natężenia tego sygnału.

Widmo światła rozproszonego, w swojej części centralnej (na długości fali lasera próbkującego), zawiera zarówno przyczynki od rozpraszania Thomsona (części jonową i elektronową), jak i od rozpraszania Rayleigha na atomach argonu. Widmo rozpraszania (kolumna (b)), poza częścią centralną, charakteryzują szerokie pasma boczne z maksimami natężenia występującymi na osi plazmy i w odległości kilku nanometrów od długości fali lasera próbkującego. Pasma te związane są z elektronową częścią rozpraszania Thomsona. W przypadku dwóch najkrótszych opóźnień,



Rys. V.1. Obrazy plazmy jako całkowitej emisji światła (kolumna (a)), widma części elektronowej rozpraszania Thomsona (kolumna (b)), widma rozpraszania w części centralnej (kolumna (c)) oraz rozkład natężenia części centralnej widma rozpraszania (kolumna (d)). W dolnej części obrazów kolumny (b) umieszczono widma RT na osi plazmy.

z uwagi na szeroki zakres spektralny widma rozpraszania, zarejestrowano wyłącznie jego część przesuniętą ku czerwieni.

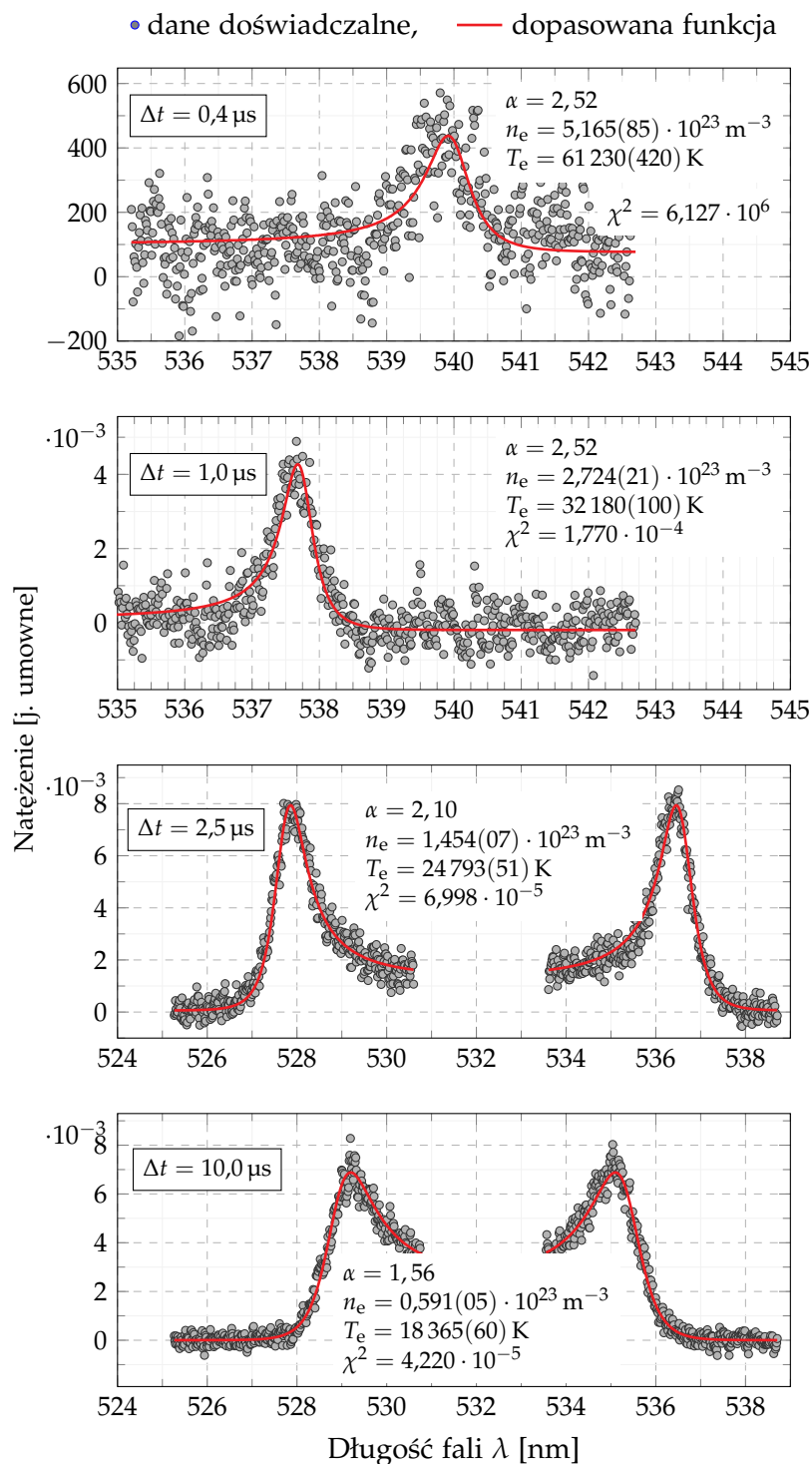
Jak łatwo zauważyć sygnał RT występuje wyłącznie w obszarze plazmy i zmienia swój kształt z opóźnieniem, co świadczy o zmianie parametrów plazmy. Im większe opóźnienie tym mniejsze przesunięcie maksimów sygnału rozpraszania w skali długości fali, co związane jest z mniejszą częstotliwością plazmową, a więc z mniejszą koncentracją elektronów. Jednocześnie zwiększa się zakres przestrzenny tego sygnału w odpowiedzi na ekspansję obłoku plazmowego (por. z kolumną (a) z rys. V.1). Ewolucji plazmy towarzyszy ewolucja widma RT (patrz wstawki widma na rys. V.1 w kolumnie b), które zmienia swój charakter od typowo kolektywnego, po częściowo kolektywny dla opóźnienia 10 μ s. Taka zmiana i spadek parametru rozpraszania α (od 2,52 do 1,56) świadczą o szybszych zmianach n_e w stosunku do zmian T_e (patrz relacja (III.30)).

Rozkład przestrzenny natężenia światła rozproszonego, zawartego w centralnej części widma (kolumny (c) i (d)), charakteryzuje jedno maksimum na osi plazmy i dwa maksima pozaosiowe, poza obszarem plazmy. Te dwa ostatnie odpowiadają wyłącznie rozpraszaniu Rayleigha na atomach gazu otaczającego plazmę. Silny wzrost natężenia tego sygnału wynika ze wzrostu koncentracji atomów, którego źródłem jest fala uderzeniowa. Fala ta powstaje w trakcie przebiegu laserowego i propaguje na zewnątrz plazmy, o czym świadczą położenia tych maksimów dla kolejnych opóźnień.

Tuż za falą uderzeniową, od strony plazmy, występuje obszar obniżonej gęstości, który możemy traktować jako granicę plazmy. Z drugiej strony fali uderzeniowej sygnał jest praktycznie stały, gdyż pochodzi od rozpraszania na niezaburzonej gazie jednorodnie wypełniającym komorę. Tak więc obraz przekroju plazmy zaznaczonego na obrazkach (kolumna (a)) przedstawia się następująco. Zewnętrzne warstwy to gaz roboczy, następnie mamy front fali uderzeniowej za którym gęstość gazu silnie spada. W środku zaś znajduje się obłok plazmy ekspandujący do obszaru o obniżonej gęstości. Należy zaznaczyć, że ekspansja fali uderzeniowej i wewnętrznego obłoku zachodzą w różnym tempie. Powyższy obraz powstaje wskutek oderwania się fali uderzeniowej od obłoku plazmowego na bardzo wczesnym etapie ewolucji plazmy.

W celu wyznaczenia rozkładu koncentracji elektronów i temperatury elektronowej w badanym obszarze plazmy i dla każdego z opóźnień, do części elektronowej widma rozpraszania dopasowano funkcję gęstości spektralnej rozpraszania Thomsona (równanie III.32). Część jonowa (centralna) widma RT była pomijana w dopasowaniu, gdyż jest ona zaburzona przez sygnał rozpraszania Rayleigha niemożliwy do odseparowania w warunkach tego eksperymentu. Przykładowe widma sygnału RT w interesującym nas zakresie spektralnym, otrzymane na osi plazmy przy różnych opóźnieniach, są przedstawione na rysunku V.2 wraz z dopasowanymi funkcjami gęstości spektralnej.

Pomimo większych koncentracji elektronów przy małych opóźnieniach, stosunek



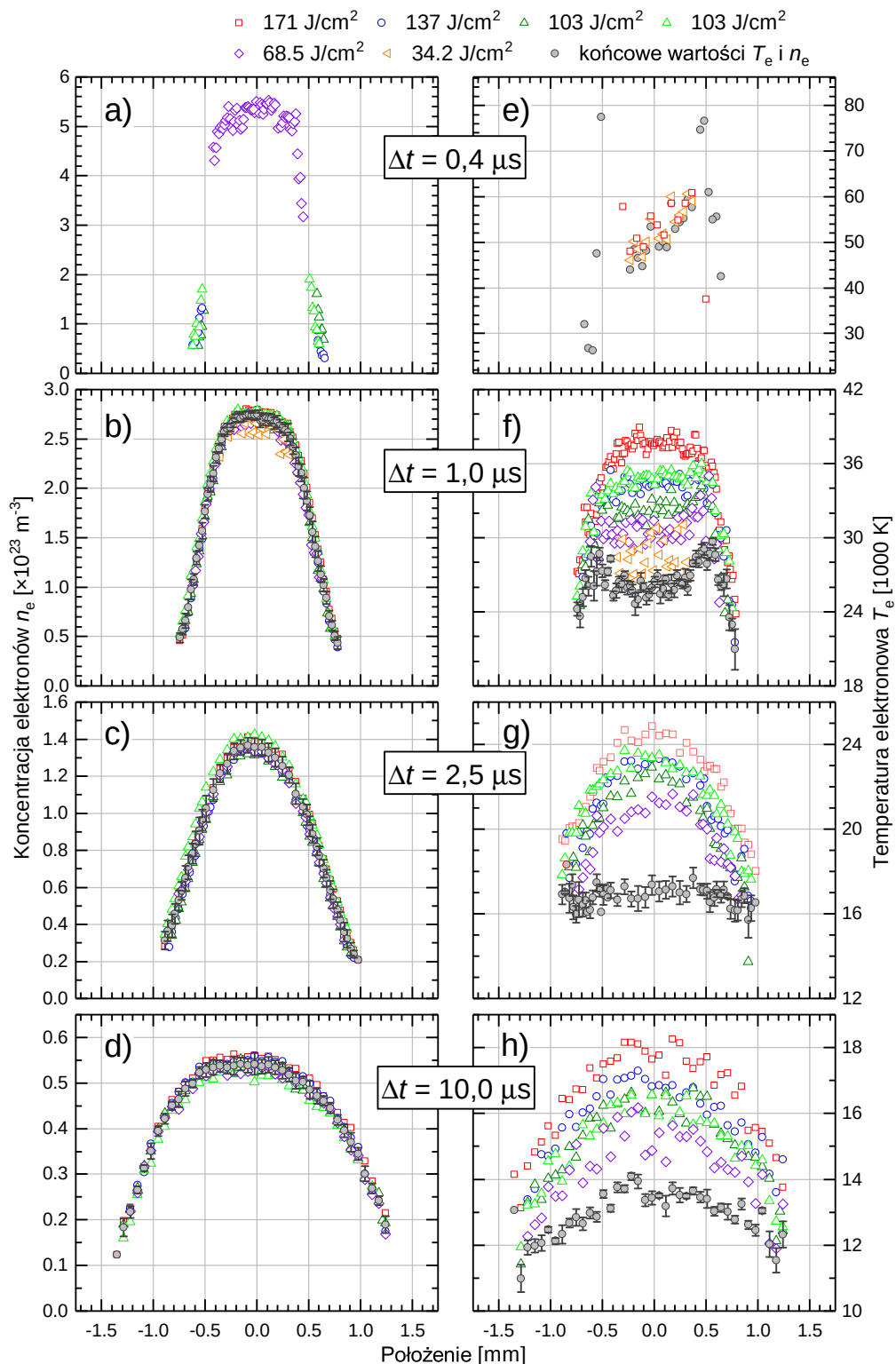
Rys. V.2. Widma części elektronowej RT wraz z dopasowaną funkcją gęstości spektralnej. Widma zarejestrowano stosując impulsy próbkujące o fluencji $68,5 \text{ J/cm}^2$. Na wykresach podano wartości dopasowanych parametrów: parametr rozpraszania α , koncentrację n_e i temperaturę T_e elektronów.

sygnału do szumu dla RT jest mniejszy. Wiąże się to z obecnością silnego promieniowania ciągłego w początkowych fazach istnienia plazmy, narastającego jak n_e^2 , gdy sygnał RT jest jedynie wprost proporcjonalny do n_e . Teoretycznie, natężenie sygnału rozpraszania można byłoby zwiększyć poprzez zwiększenie fluencji impulsu próbkującego jednak jest to niewskazane z uwagi na potencjalne efekty podgrzewania elektronów. Z tego też powodu, dla opóźnienia 0,4 μ s, pomiary widma RT dla obszarów przyosiowych plazmy wykonywano jedynie dla minimalnych fluencji impulsu próbkującego. W ten sposób dopasowane widma obarczone były głównie niepewnościami statystycznymi, a nie systematycznymi (dokładniej ta kwestia będzie dyskutowana w rozdziale V.4.).

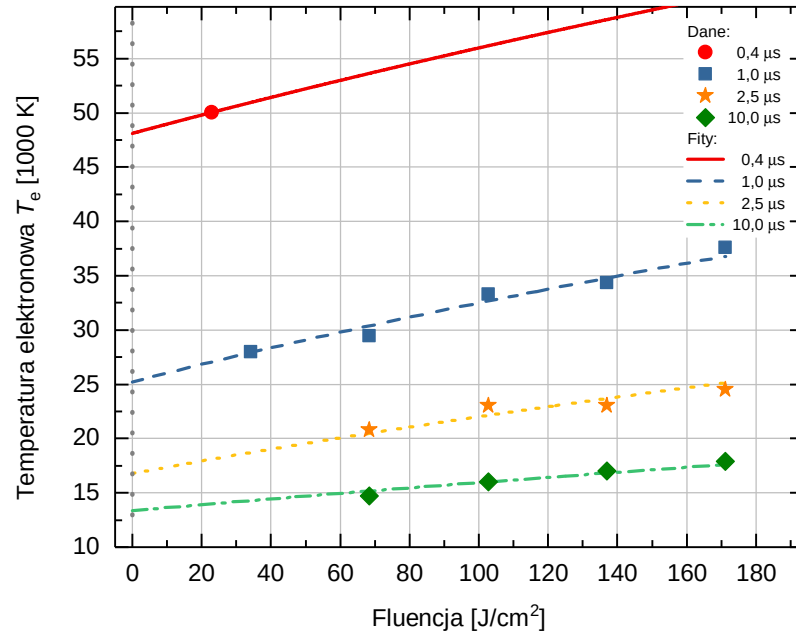
Wyniki diagnostyki plazmy uzyskane z użyciem metody rozpraszania Thomsona i dla różnych fluencji lasera próbkującego są przedstawione na rysunku V.3. Jak wiadać, w przypadku każdego opóźnienia otrzymane rozkłady koncentracji elektronów są niezależne, w granicy niepewności, od fluencji impulsu próbkującego. Można zatem przyjąć, że podczas interakcji plazmy z impulsem laserowym nie dochodzi do znaczącej jonizacji i związanej z tym kreacji dodatkowych elektronów swobodnych.

Na potrzeby dalszej analizy, jako wartość n_e przyjęto średnią wartość ważoną z koncentracji otrzymanych dla różnych fluencji lasera, z wagami wynikającymi z ich niepewności statystycznych. Tak otrzymane wartości końcowe n_e są również przedstawione na rysunku V.3. Analizując szerokość (FWHM) otrzymanych rozkładów koncentracji elektronów, można zauważyć, że rośnie ona wraz z opóźnieniem, od około 1,0 mm do 2,0 mm, i bardzo dobrze koreluje z szerokością obrazu plazmy obserwowanego w kierunku radialnym.

W przeciwieństwie do n_e , dla każdego z badanych opóźnień widoczna jest zależność wyznaczonej temperatury elektronowej od fluencji impulsu laserowego. Wraz ze wzrostem fluencji rośnie temperatura elektronów, co powodowane jest ich podgrzewaniem w procesie OPH. W związku z obserwowanym wzrostem T_e plazmy powodowanym zaburzeniem wiązką próbkującą, w celu wyznaczenia rzeczywistej jej temperatury, wykorzystano relację (III.46). Relacja ta opisuje wzrost temperatury elektronowej pod wpływem oddziaływania plazmy z impulsem laserowym o zadanej fluencji przy stałej koncentracji i określonej początkowej temperaturze elektronów. Obliczenia początkowej (niezaburzonej) temperatury elektronów przeprowadzono z osobna dla każdego punktu rozkładu przestrzennego, a wyniki końcowe także przedstawiono na rysunku V.3. Przykładowe dopasowania wykorzystane w celu wyznaczenia temperatury początkowej są przedstawione na rysunku V.4. Rysunek ten przedstawia wartości wyznaczonej temperatury elektronowej w zależności od fluencji wiązki próbkującej oraz dopasowaną funkcję wzrostu temperatury, ekstrapolowaną do zerowej wartości fluencji. Niewielkie zmiany n_e , zarejestrowane ze wzrostem fluencji lasera próbkującego, wobec dużych zmian T_e wynikają z tego, że stan równowagi jonizacyjnej w odpowiedzi na skokową zmian T_e jest przywracany po czasie znacznie dłuższym (rzędu

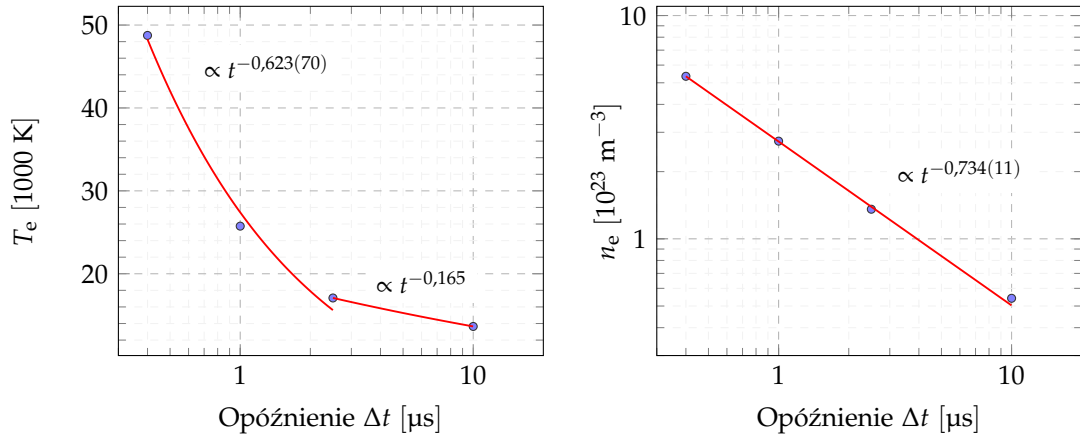


Rys. V.3. Rozkłady koncentracji elektronów n_e (a)-(d) i temperatury elektronowej T_e (e)-(h) dla badanych opóźnień, otrzymane z użyciem wiązki lasera o różnej fluencji impulsu. Pełne symbole oznaczają końcowe wartości n_e i T_e uzyskane odpowiednio jako wartość średnia z kilku pomiarów i ekstrapolowana z modelu podgrzewania (III.46).



Rys. V.4. Korekta temperatury elektronowej na skutek podgrzewania wiązką próbkującą. Punkty oznaczają wartości wyznaczonych temperatur elektronowych przy określonej fluencji lasera dla danego opóźnienia. Liniami oznaczono dopasowany, na podstawie równania (III.46), wzrost temperatury elektronowej z temperaturą początkową jako parametrem dopasowania.

μ s dla Ar) niż czas trwania impulsu próbkującego.



Rys. V.5. Ewolucja temperatury elektronowej T_e i koncentracji elektronów n_e w argonowej PIL na podstawie wyników RT.

Na podstawie wyznaczonych rozkładów n_e i T_e sporządzono wykresy (rysunek V.5) przedstawiające ewolucję tych parametrów na osi plazmy. Dopasowano do nich funkcje potęgowe, opisujące zmiany n_e oraz T_e i otrzymano odpowiednio $n_e \propto t^{-0,734(11)}$ w całym badanym przedziale czasu oraz $T_e \propto t^{-0,623(70)}$ w przedziale 0,4 - 2,5 μ s i $T_e \propto t^{-0,165}$ w przedziale 2,5 - 10,0 μ s. Zanik elektronów związany jest głównie z ekspansją plazmy (por. rozdział I.5.). Jednak model adiabatyczny przewiduje zanik w zdecydowanie szybszym tempie jak t^{-3} . Źródeł rozbieżności należy upatrywać

w tym, że w naszych warunkach, ekspansja nie następuje w próżni ale w gazie i nie na każdym etapie ma ona charakter sferyczny. Dodatkowo, na zmianę koncentracji wpływają procesy rekombinacji promienistej i trójcząsteczkowej rekombinacji zderzeniowej, które właśnie przewidują zanik elektronów w znacznie wolniejszym tempie odpowiednio $n_{e,r} \propto t^{-1}$ i $n_{e,3CR} \propto t^{-0,5}$.

W przypadku temperatury elektronowej widać, że również maleje ona wolniej niż to wynika z modelu adiabatycznej ekspansji monoatomowego gazu w próżni ($T_e \propto t^{-2}$). Podobnie jak dla n_e , rozbieżności można upatrywać w procesach rekombinacyjnych, w których to dostarczana jest elektronom dodatkowa energia, co przekłada się na wolniejszy zanik ich temperatury.

Merk¹ [169] i Mendys² [102] również zauważyli znacznie wolniejsze chłodzenie i zanik elektronów niż to wynika ze swobodnego rozprężania adiabatycznego. W pracy Merka zanik koncentracji i ochładzanie w zakresie 0,5 - 1,0 μ s następowały odpowiednio jak $n_e \propto t^{-0,77}$ i $T_e \propto t^{-0,21}$, natomiast w zakresie 1,0 - 2,25 μ s jak $n_e \propto t^{-0,24}$ i $T_e \propto t^{-0,16}$. W przypadku Mendys, w zakresie 0,4 - 7,0 μ s zanik elektronów zachodził jak $n_e \propto t^{-0,75(1)}$, natomiast ochładzanie do ok. 1,0 μ s następowało w tempie $T_e \propto t^{-0,71(4)}$, a w zakresie 1,0 - 10,0 μ s w tempie $T_e \propto t^{-0,36(3)}$. Porównując te wyniki z otrzymanymi w tej pracy, można zauważyć zgodność w granicy niepewności zachowania się koncentracji elektronów. Natomiast w kwestii ochładzania się plazmy Mendys uzyskała mniejszy wykładnik niż wyznaczony tutaj. Z kolei Harilal³ [144], podczas badań plazmy argonowej dla małych opóźnień (0 - 0,4 μ s) w różnych obszarach oddalonych od osi plazmy zauważył, że dla centralnych obszarów (1 mm od osi) spadek koncentracji jest wolniejszy i postępuje jak $n_e \propto t^{-0,46}$, natomiast dla obszaru bardziej odległego (2 mm od osi) $n_e \propto t^{-0,644}$. Dla obu obszarów tempo ochładzania jest podobne i zachodzi jak $T_e \propto t^{-0,262}$.

Również w przypadku innych gazów zauważono wolniejsze ochładzanie plazmy. W przypadku plazmy generowanej w helu pod ciśnieniem atmosferycznym, Nedanovska⁴ ze współpracownikami [170, 171] zaobserwowała (stosując metodę RT), że dla opóźnień do 10 μ s, zanik koncentracji elektronów i ich ochładzanie postępują jak $n_e \propto t^{-0,685}$ i $T_e \propto t^{-0,224}$. W przypadku plazmy generowanej w powietrzu, Zhang⁵ ze współpracownikami [172], zaobserwowali odpowiednio zanik elektronów i ich ochładzanie w tempie $n_e \propto t^{-0,906}$, $T_e \propto t^{-0,873}$ dla opóźnień w zakresie 1 - 3 μ s, oraz

¹Generacja plazmy impulsem z lasera Nd:YAG o długości fali 1064 nm, o czasie trwania 6 ns, energii 243 mJ, skupionego za pomocą soczewki o ogniskowej 50 mm.

²Generacja plazmy impulsem z lasera Nd:YAG o długości fali 532 nm, o czasie trwania 4,5 ns, fluencji 2,1 kJ/cm², skupionego za pomocą soczewki o ogniskowej 80 mm.

³Generacja plazmy impulsem z lasera Nd:YAG o długości fali 532 nm, czasie trwania 8 ns, energii 100 mJ, skupionego za pomocą soczewki o ogniskowej 75 mm.

⁴Generacja plazmy impulsem z lasera Nd:YAG o długości fali 1064 nm, o czasie trwania 9 ns, energiach 400 mJ i 140 mJ, skupionego za pomocą soczewki o ogniskowej 100 mm.

⁵Generacja plazmy impulsem z lasera Nd:YAG o długości fali 1064 nm, o czasie trwania 7 ns i energii 200 mJ.

$T_e \propto t^{-0,345}$ dla opóźnień 3 - 18 μ s. Dla podobnej plazmy Harilal⁶ ze współpracownikami [173] zaobserwowali, że $n_e \propto t^{-0,877}$, $T_e \propto t^{-0,561}$ dla opóźnień w zakresie 0 - 0,4 μ s, a $n_e \propto t^{-0,801}$ i $T_e \propto t^{-0,269}$ dla opóźnień w zakresie 0,4 - 20 μ s.

W odróżnieniu od poprzednich prac, znacznie szybsze tempo zmian w plazmie laserowej indukowanej w powietrzu zaobserwowali Thiyagarajan wraz z Scharerem⁷ [142]. Mianowicie, używając techniki interferometrycznej i mierząc temperatury wi-bracyjną i oscylacyjną N_2 w zakresie opóźnień 0,01 - 10 μ s otrzymali odpowiednio, że $n_e \propto t^{-3,11}$, a $T_e \propto t^{-1,27}$. W tej pracy, w odróżnieniu od wcześniej cytowanych, używano lasera generującego promieniowanie w nadfiolecie (193 nm) o co najmniej dwa razy dłuższym czasie trwania impulsu (20 ns). Większa energia pojedynczego fotonu sprawia, że do procesu przebicia w gazie potrzebna jest ich mniejsza liczba, a co za tym idzie, łatwiej uzyskać przebicie. Dodatkowo, poprzez dłuższy czas oddziaływania z plazmą, więcej energii mogło zostać do niej przekazane. Wyznaczona przez badaczy temperatura na samym początku istnienia plazmy (10 ns) wyniosła 300 000 K, co rzeczywiście sugeruje większą energię zdeponowaną w plazmie. Wobec tak dużej różnicy temperatur pomiędzy plazmą a otoczeniem powinno rzeczywiście dochodzić do szybszego niż w powyżej omawianych przypadkach ochładzania.

Bezpośrednie i ilościowe porównanie wyników tej pracy z wynikami przytoczonych prac jest oczywiście niemożliwe ze względu na różne warunki eksperymentalne, w tym przede wszystkim parametry stosowanych impulsów laserowych. Niemniej jednak, w tej jak i w innych pracach pokazano, że tempo zmian n_e jest zdecydowanie większe niż tempo zmian T_e , a oba są znacząco wolniejsze niż wynikałoby to z modelu ekspansji adiabatycznej.

⁶Generacja plazmy impulsem z lasera Nd:YAG o długości fali 1064 nm, o czasie trwania 6 ns i energii 55 mJ.

⁷Generacja plazmy impulsem z lasera ArF o długości fali 193 nm, o czasie trwania 20 ns, energii 200 mJ i fluencji 3,5 kJ/cm².

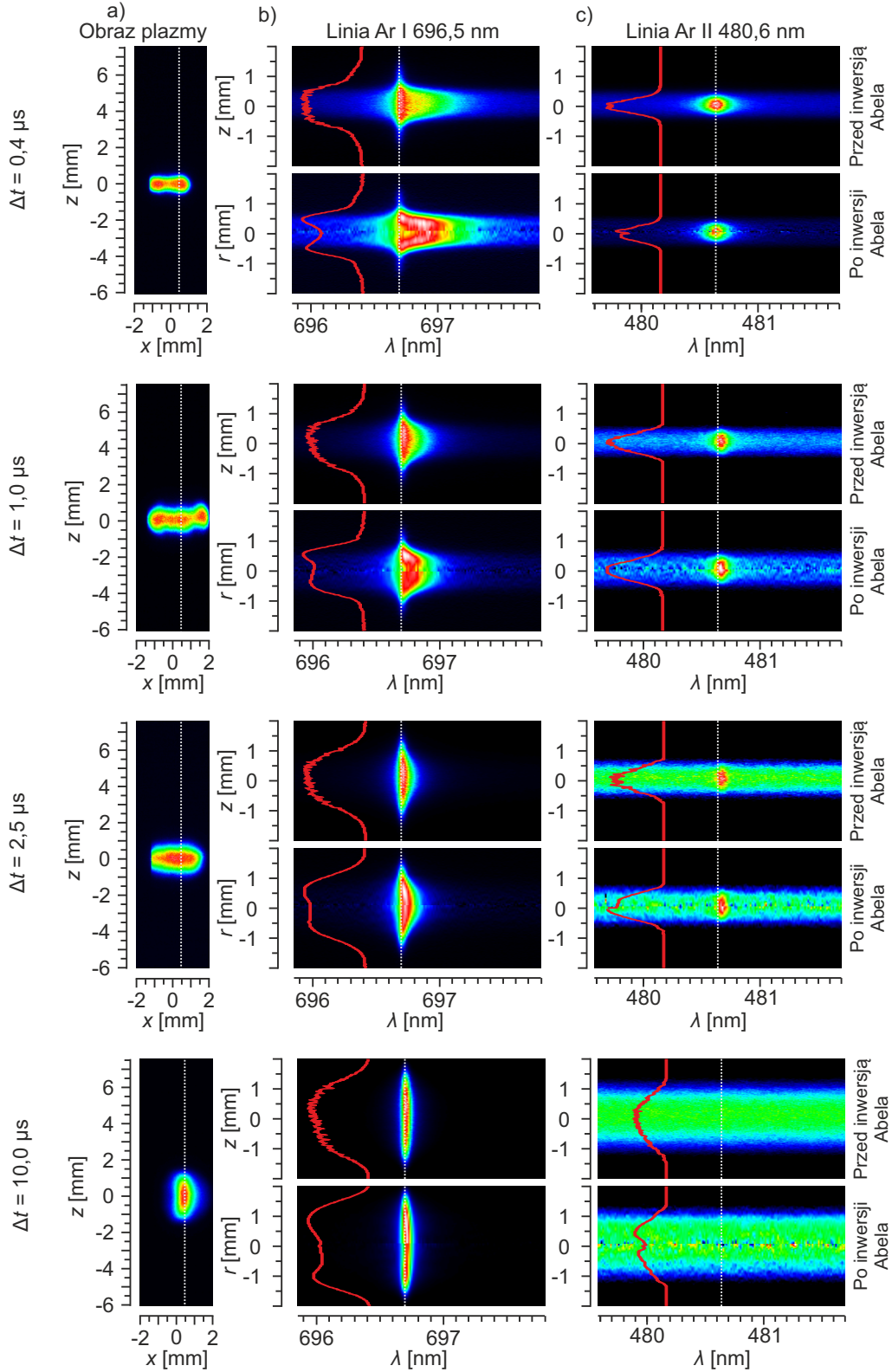
V.2. Diagnostyka plazmy metodami spektroskopii emisyjnej

Rysunek V.6 przedstawia ponownie obrazy plazmy na różnych etapach jej ewolucji (kolumna (a)) oraz rozkłady przestrzenne profili linii atomowej 696,5 nm i jonowej 480,6 nm, odpowiednio kolumny (b) i (c). Dla każdego opóźnienia przedstawiono rozkład cięciwowy danego profilu oraz rozkład radialny otrzymany po zastosowaniu odwrotnej transformacji (inwersji) Abela.

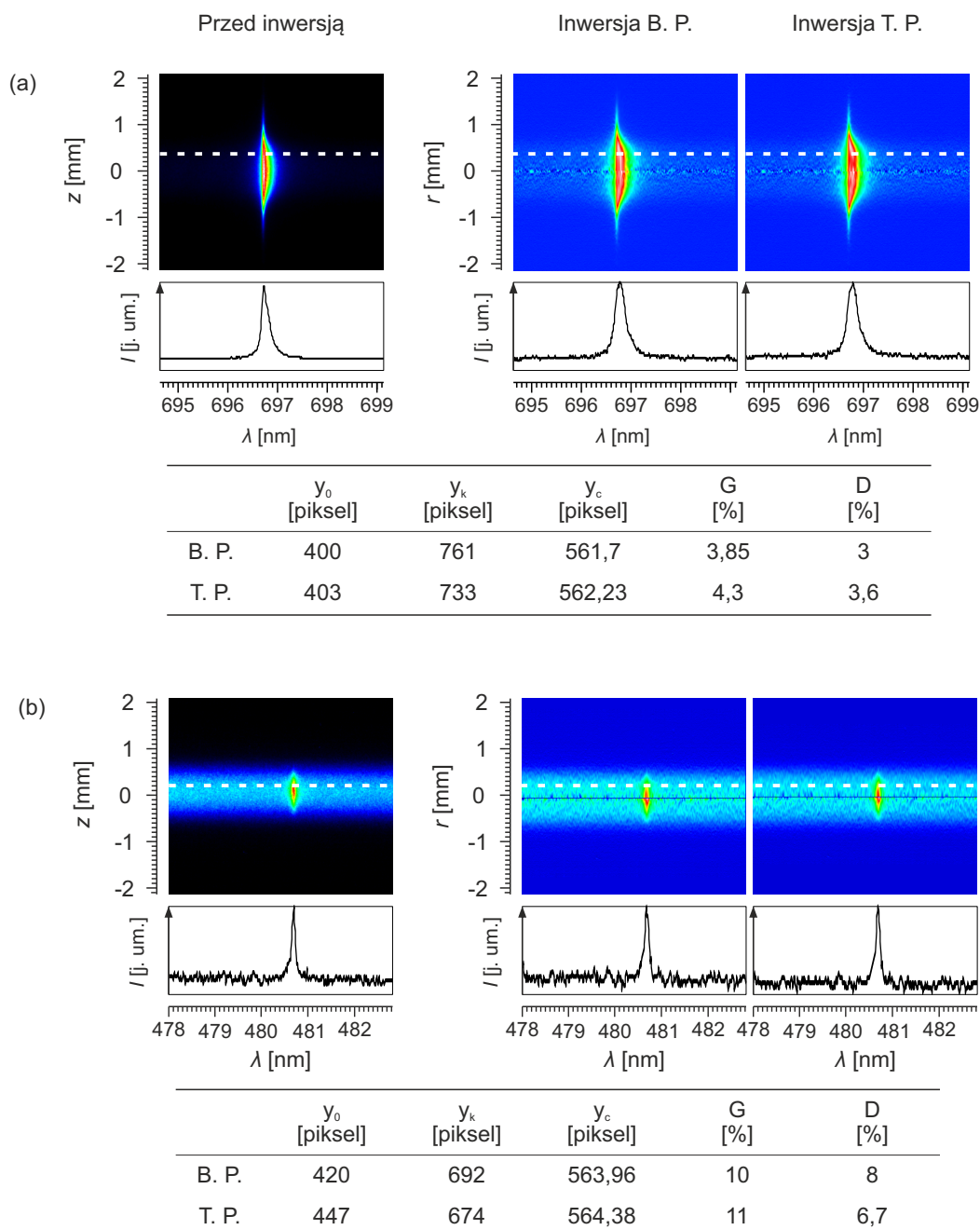
Procedura odwrotnej transformacji Abela (por. rozdział II.2.) została wykonana przy zastosowaniu programu napisanego przez B. Pokrzywkę [174]. Zasada działania programu opiera się na przybliżaniu zarejestrowanych rozkładów natężeń funkcjami analitycznymi, które następnie są analitycznie całkowane, stosując równanie (II.7). Użytkownik musi dokonać wyboru: a) granic obszaru na podstawie którego dokonana jest inwersja (parametry y_0, y_k), b) położenia osi plazmy y_c , a także c) procentowej wartości współczynnika gładzenia zarejestrowanych danych D i G , odpowiednio dla dolnej i górnej części obszaru plazmy. Wybór opisanych parametrów odbywa się w sposób arbitralny. Pomimo tego, otrzymywane rozkłady radialne natężeń przy założeniu różnych wartości tych parametrów dają zbliżone rezultaty, identyczne w ramach niepewności statystycznych, czego dowodem są profile linii Ar I 696,5 nm i Ar II 480,6 nm dla opóźnienia $\Delta t = 1,0 \mu s$. Profile te zostały otrzymane niezależnie przez B. Pokrzywkę oraz autora tej pracy, i są pokazane wraz z przyjętymi parametrami na rysunku V.7. Więcej informacji odnośnie samej procedury znajduje się w dodatku A.

Z otrzymanych rozkładów radialnych wynika, że maksimum natężenia linii jonowej, w każdym z badanych przypadków, przypada na obszar przyosiowy. Natomiast natężenie linii atomowej wykazuje maksimum pozaosiowe, w szczególności dla najkrótszego opóźnienia. Pierwsze świadczy o dużej koncentracji jonów /elektronów, a drugie o wysokiej temperaturze przekraczającej wartość tzw. temperatury normalnej dla atomów argonu. Za dużą koncentracją elektronów przemawiają także duże rozszerzenia profili linii atomowej. Jednocześnie łatwo zauważyć nieciągłości radialnych rozkładów natężeń na osi plazmy, co wynika z asymetrii zarejestrowanych rozkładów cięciwowych. Taka sytuacja w badaniach PIL jest raczej regułą a nie wyjątkiem i jak widać może prowadzić do dużych systematycznych niepewności wyników diagnostyki otrzymywanych metodami OSE dla obszarów na osi i blisko niej.

Diagnostyka plazmy za pomocą OSE wykorzystuje parametry linii widmowych, takie jak rozszerzenie, przesunięcie i całkowite natężenie. Aby uzyskać te parametry, do wyznaczonych profili linii dopasowano funkcje pseudo-Voigta (p-V). Jak wiadomo, rzeczywiste profile starkowskie są opisywane tzw. profilem $j(x)$ uwzględniającym zarówno wpływ elektronów jak i wpływ jonów prowadzący do asymetrii tych profili. W naszym przypadku, w celu jak najdokładniejszego wyznaczenia całkowitego natężenia linii, obserwowaną asymetrię symulowano poprzez dopasowanie dwóch nieco przesuniętych profili p-V. Natomiast, w celu wyznaczenia rozszerzenia dla wszystkich



Rys. V.6. Obrazy plazmy w całkowitej emisji (a), mapy widm i przekroje radialne linii Ar I 696,5 nm (b) i Ar II 480,6 nm (c) przed i po inwersji Abela dla badanych opóźnień. Dodatkowo ujemne wartości promienia r odnoszą się do wyników odwrotnej transformacji Abela zastosowanej odpowiednio do górnej ($z \geq 0$) i dolnej ($z \leq 0$) części rozkładów cięciwowych.



Rys. V.7. Rozkład przestrzenny natężeń linii Ar I 696,5 nm (a) i Ar II 480,6 nm (b) przed i po inwersji Abela, otrzymane przez B. Pokrzywkę (B. P.) i autora (T. P.). W tabeli przedstawione są parametry przyjęte podczas inwersji. y_0, y_k, y_c – odpowiednio początek, koniec i środek obszaru plazmy oraz procentowa wartość parametrów gładzenia wykorzystana podczas proporcjonalnego gładzenia górnej G ($z \geq 0$) i dolnej D ($z \leq 0$) części widm.

przypadków posłużono się pojedynczym profilem, ponieważ dobrze odzwierciedlał on szukaną szerokość połówkową. W tym celu napisano skrypt w języku PYTHON

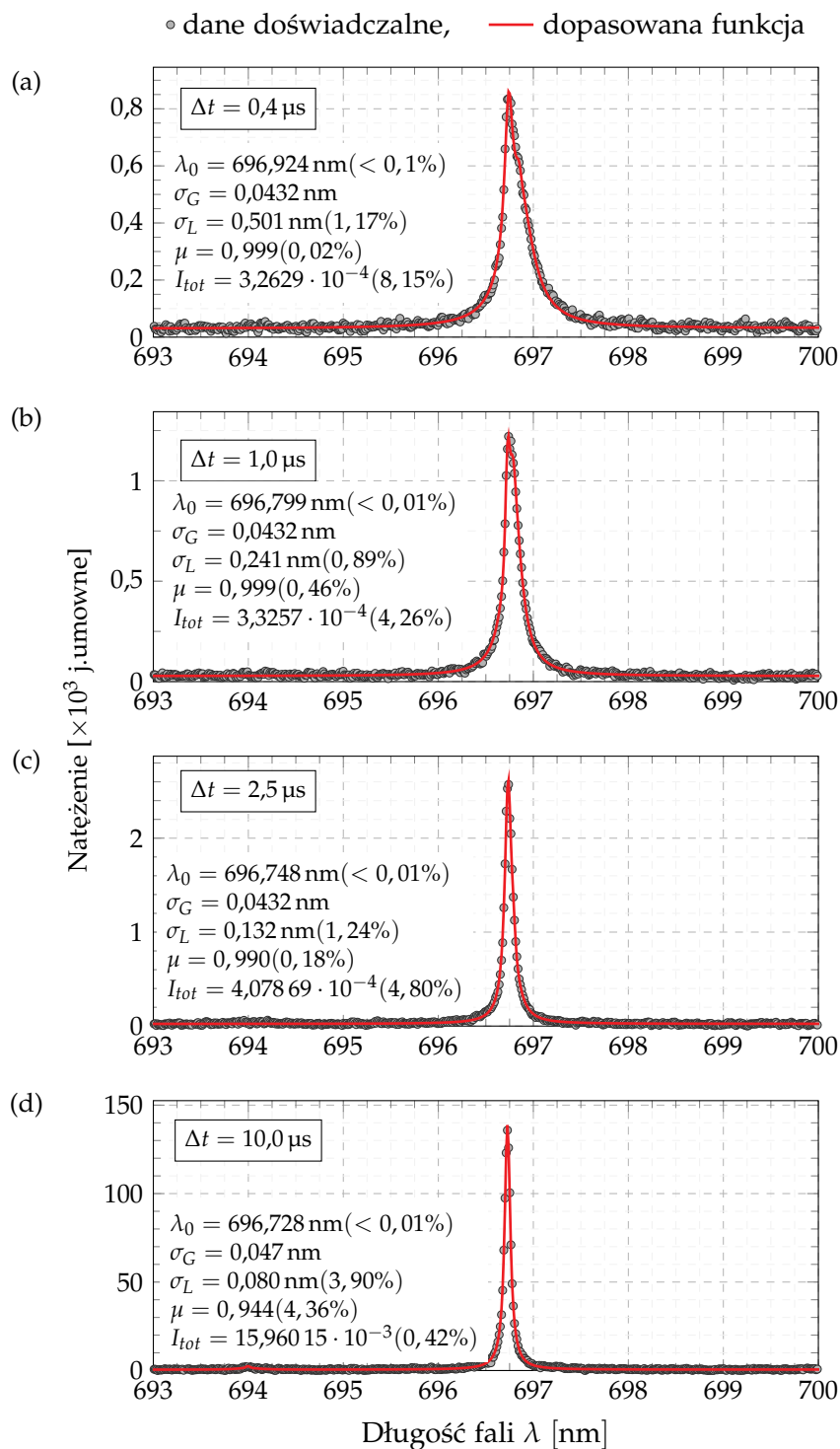
[175], korzystając z bibliotek Non-Linear Least-Squares Minimization and Curve-Fitting for Python [176], NumPy [177]. Wynikiem dopasowania są całkowite natężenie linii, położenie jej środka, szerokość lorentzowska i gaussowska, a także udział profili Lorentza i Gaussa w profilu wypadkowym. Przy czym już na wstępie założono, że na część gaussowską składają się określone rozszerzenia aparaturowe i dopplerowskie, zaś część lorentzowska zdominowana jest rozszerzeniem Starka.

Kilka przykładowych profili linii 696,5 nm Ar I i 480,6 nm Ar II wraz z dopasowanymi funkcjami p-V przedstawiono odpowiednio na rysunkach V.8 i V.9.

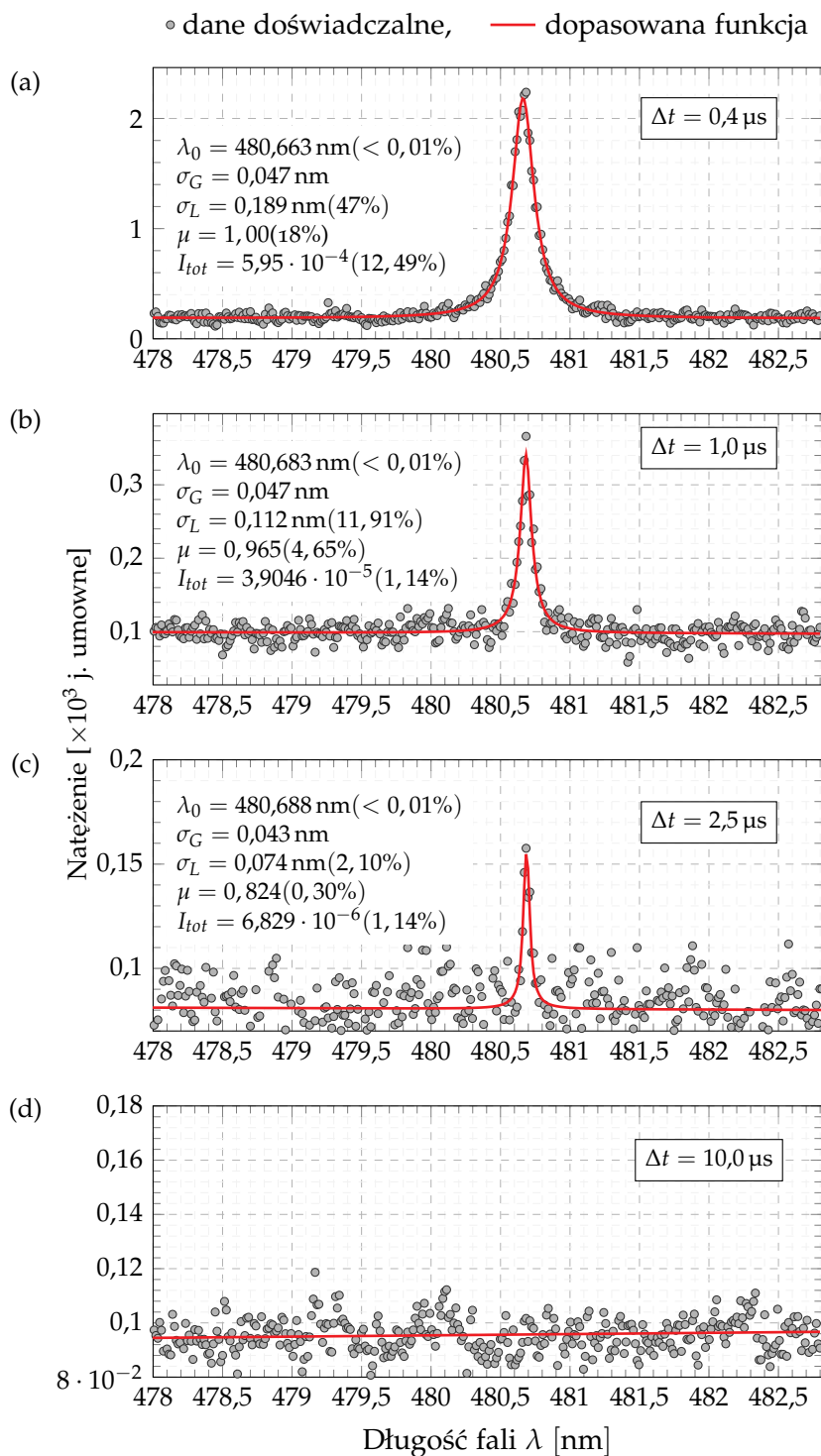
Dla linii jonowych zauważalny jest szybki spadek ich natężenia i zmniejszanie się szerokości spektralnej. W szczególności dla opóźnienia $\Delta t = 2,5 \mu\text{s}$ dopasowano jedynie profil linii 480,6 nm, natomiast dla najdłuższego rejestrowanego opóźnienia $\Delta t = 10,0 \mu\text{s}$ niemożliwe było wręcz znalezienie jakiegokolwiek linii jonowej. Z kolei dla linii atomowych daje się zauważyć wzrost natężenia i zawężenie ich szerokości spektralnej. Oba efekty związane są ze spadkiem temperatury i zmniejszającą się koncentracją jonów. Wraz z ich zanikiem wzrasta liczba atomów, a zmniejszająca się koncentracja elektronów coraz słabiej przyczynia się do rozszerzenia profili linii spektralnych na drodze efektu Starka. Dla najkrótszego opóźnienia wyraźnie uwidacznia się asymetria linii atomowych w stronę czerwonych długości fal, np. dla linii 696,5 nm (patrz rys. V.8). Wraz ze wzrostem opóźnienia promieniowanie pochodzące od swobodnych elektronów słabnie, co w efekcie poprawia stosunek sygnału do szumu dla badanych linii.

Na podstawie całkowitych natężeń linii widmowych Ar I i Ar II wyznaczono odpowiednie temperatury wzbudzeniowe stosując wspomnianą w rozdziale II.5.1. metodę wykresu Boltzmanna. Parametry dopasowania otrzymano stosując ważoną regresję liniową, przy czym wagami były odwrotności kwadratów niepewności $\ln \eta$ (równanie II.22). Selekcji odpowiednich linii dokonano na podstawie ich widoczności, znajomości przejść elektronowych A_{ki} (patrz tablice NIST [116]) oraz ich odseparowania od innych linii. W przypadku Ar I linie widmowe były obserwowane dla wszystkich opóźnień. Natomiast linie widmowe Ar II, poza linią 480,6 nm, którą obserwowano również dla opóźnienia $\Delta t = 2,5 \mu\text{s}$, obserwowano wyłącznie dla 2 najkrótszych opóźnień, tj. $\Delta t = 0,4 \mu\text{s}$ i $1,0 \mu\text{s}$. Parametry wykorzystywanych w naszych obliczeniach linii widmowych są zebrane w tabeli V.1.

Na rysunku V.10 przedstawiono przykładowe wykresy Boltzmanna, wykonane w oparciu o linie atomowe i jonowe dla określonego obszaru przyosiowego ($r = 0,25 \text{ mm}$) i dla różnych opóźnień. Niepewności wyznaczonych temperatur wzbudzeniowych pochodzą od niepewności stałych atomowych (rzędu 10%) i natężeń linii (wynoszące kilkadziesiąt procent dla najkrótszego opóźnienia i kilka procent dla pozostałych) i są odwrotnie proporcjonalne do zakresu energii górnych stanów atomowych/jonowych badanych linii. Olbrzymia niepewność $T_{\text{wzb}}(\text{Ar I})$ dla najkrótszego opóźnienia wynika



Rys. V.8. Dopasowane profile pseudo-Voigta dla linii Ar I 696,5 nm dla czterech opóźnień. Parametry rozszerzenia Gaussa i Lorentza pochodzą z dopasowania pojedynczego profilu p-V, natomiast całkowite natężenie dla trzech najkrótszych opóźnień z dopasowania dwóch profili, w nawiasach podano niepewności względne dopasowanych parametrów.



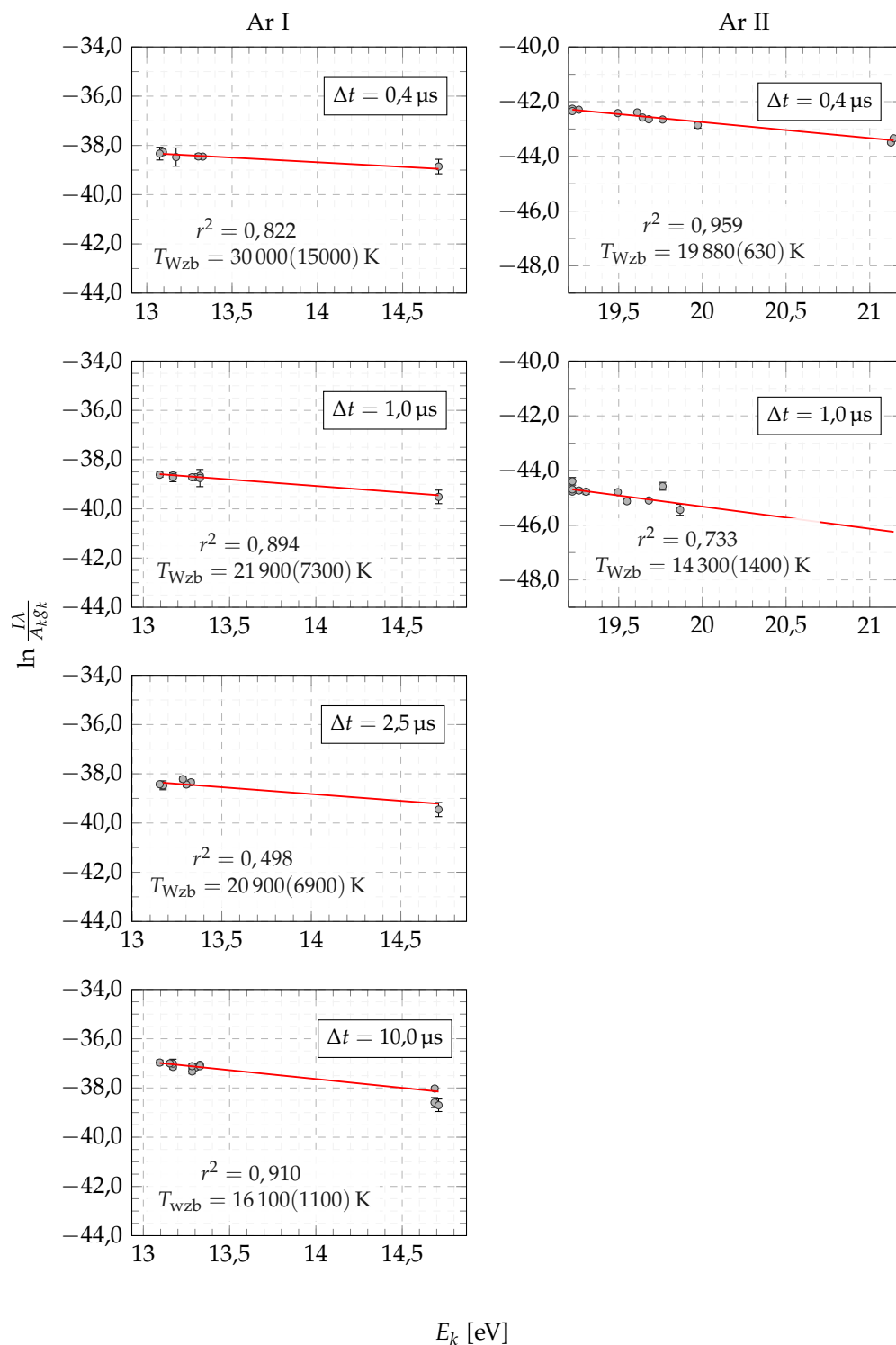
Rys. V.9. Dopasowane profile pseudo-Voigta dla linii Ar II 480,6 nm dla badanych opóźnień, w nawiasach podano niepewności względne dopasowanych parametrów.

TAB. V.1. Wartości stałych atomowych rejestrowanych linii atomowych i jonowych [116], gdzie opóźnienia oznaczono odpowiednio: $a - 0,4 \mu\text{s}$ Ar I; $a^+ - 0,4 \mu\text{s}$ Ar II; $b - 1,0 \mu\text{s}$ Ar I; $b^+ - 1,0 \mu\text{s}$ Ar II; $c - 2,5 \mu\text{s}$ Ar I; $d - 10,0 \mu\text{s}$ Ar I.

$\lambda_{ik}[\text{nm}]$	Stan jonizacyjny	$A_{ki}[\text{s}^{-1}]$	niepewność względna A_{ki}	$E_k[\text{eV}]$	g_i	g_k	wykorzystanie
433,3561	I	$5,7 \cdot 10^5$	7%	14,688 290 18	3	5	d
433,5338	I	$3,9 \cdot 10^5$	18%	14,687 118 12	3	3	d
687,1289	I	$2,78 \cdot 10^6$	25%	14,710 897 98	3	3	a, b, c, d
696,5431	I	$6,39 \cdot 10^6$	7%	13,327 856 93	5	3	b, c, d
706,7218	I	$3,80 \cdot 10^6$	10%	13,302 227 36	5	5	a, b, c, d
714,7042	I	$6,25 \cdot 10^5$	10%	13,282 638 91	5	3	d
727,2936	I	$1,83 \cdot 10^6$	7%	13,327 856 93	3	3	b, d
763,5106	I	$2,45 \cdot 10^7$	10%	13,171 777 59	5	5	a, b, c, d
794,8176	I	$1,86 \cdot 10^7$	10%	13,282 638 91	1	3	a, b, c, d
800,6157	I	$4,90 \cdot 10^6$	18%	13,171 777 59	3	5	b, c, d
801,4786	I	$9,28 \cdot 10^6$	10%	13,094 872 45	5	5	a, b, d
810,3693	I	$2,50 \cdot 10^7$	7%	13,153 143 76	3	3	a, c, d
433,119 92	II	$5,74 \cdot 10^7$	3%	19,610 307 72	4	4	a^+
434,806 35	II	$1,171 \cdot 10^8$	3%	19,494 533 72	6	8	a^+, b^+
437,132 85	II	$2,21 \cdot 10^7$	10%	19,261 084	6	4	a^+
437,966 65	II	$1,004 \cdot 10^8$	3%	19,642 581 9	2	2	a^+
440,0986	II	$3,04 \cdot 10^7$	10%	19,222 901 99	8	6	b^+
442,600 08	II	$8,17 \cdot 10^7$	3%	19,549 011 61	4	6	b^+
457,934 93	II	$8,0 \cdot 10^7$	10%	19,972 538 06	2	2	a^+
458,989 76	II	$6,64 \cdot 10^7$	3%	21,127 033 33	4	6	a^+
459,876 25	II	$6,7 \cdot 10^6$	10%	21,351 799 67	4	4	a^+
460,956 69	II	$7,89 \cdot 10^7$	3%	21,143 075 27	6	8	a^+
472,686 81	II	$5,88 \cdot 10^7$	3%	19,762 260 91	4	4	a^+, b^+
473,590 55	II	$5,80 \cdot 10^7$	3%	19,261 084	6	4	a^+, b^+
476,486 44	II	$6,40 \cdot 10^7$	10%	19,867 156 87	2	4	b^+
480,602 02	II	$7,80 \cdot 10^7$	3%	19,222 901 99	6	6	a^+, b^+
484,780 95	II	$8,49 \cdot 10^7$	10%	19,305 344 74	4	2	a^+, b^+
487,986 34	II	$8,23 \cdot 10^7$	3%	19,680 048 79	4	6	a^+, b^+

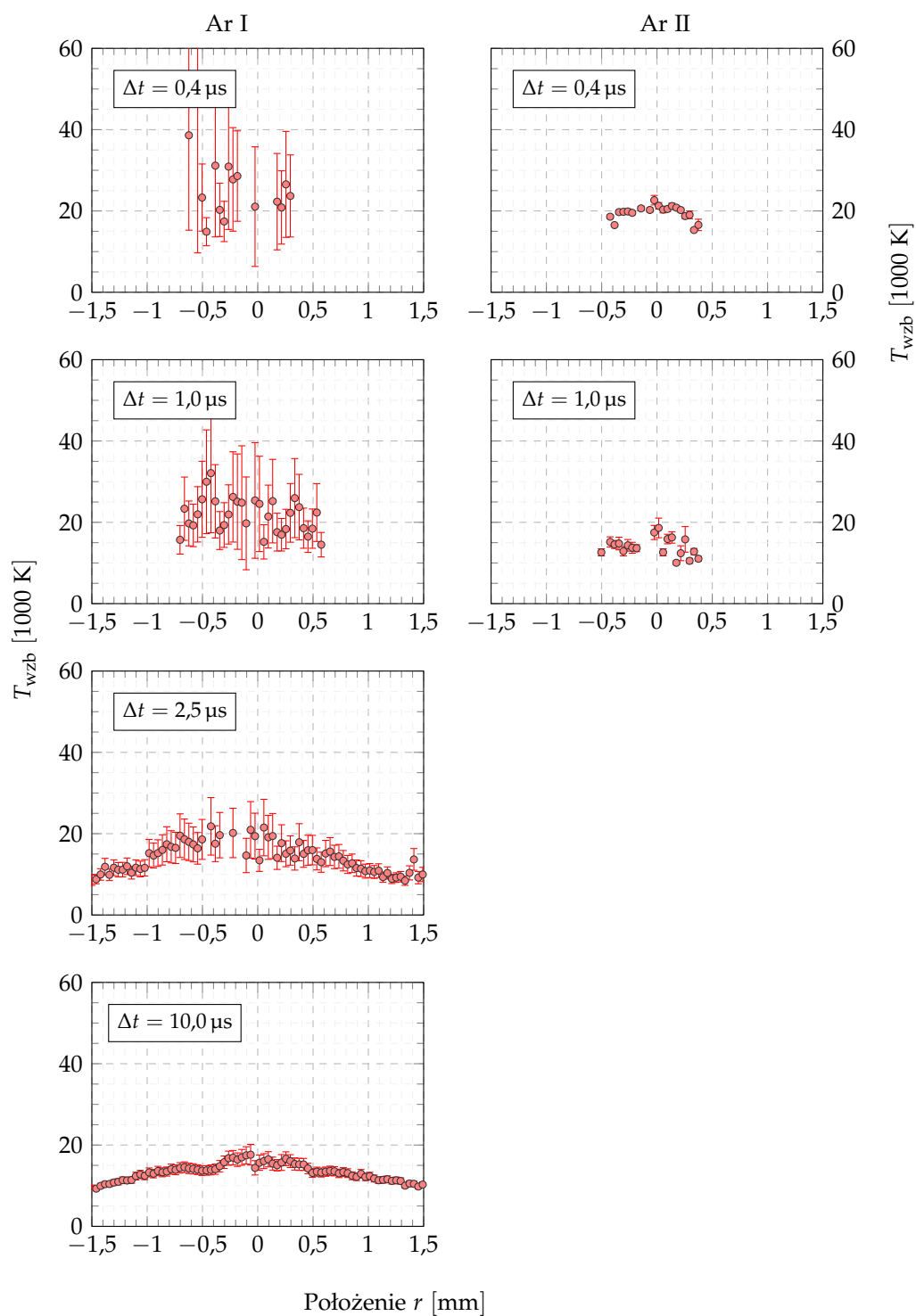
z niekorzystnego stosunku sygnału od linii do sygnału od tła plazmy i z akumulacji niepewności w procesie odwrotnej transformacji Abela wraz ze zbliżaniem się do osi plazmy.

Otrzymane rozkłady temperatur wzbudzeniowych dla badanych opóźnień są przedstawione na rysunku V.11. Dla najkrótszego opóźnienia, tj. $0,4 \mu\text{s}$, średnia temperatura wzbudzeniowa wyznaczona za pomocą linii atomowych w obszarze przyosiowym plazmy wynosi około 25 000 K. Przy uwzględnieniu niepewności, wartość ta może oscylować w granicach od 15 000 K do 40 000 K. W przypadku linii jonowych rozrzut temperatury wzbudzeniowej jak i jej niepewność są o wiele mniejsze, a jej średnia wartość wynosi około 20 000 K. Na podstawie rozkładu $T_{\text{wzb}}(\text{Ar I})$ trudno jednoznacznie stwierdzić jak zachowuje się ona w różnych obszarach plazmy. Natomiast rozkład $T_{\text{wzb}}(\text{Ar II})$ sugeruje, że temperatura ta maleje w obszarach bardziej odległych od osi plazmy.



Rys. V.10. Przykładowe wykresy Boltzmanna dla linii atomowych (Ar I) i jonowych (Ar II) argonu dla obszaru przyosiowego plazmy ($r = 0,25 \text{ mm}$). Na wykresach podano wyznaczone temperatury wzbudzeniowe i współczynniki korelacji Pearsona r .

Dla opóźnienia równego 1,0 μs , rozrzut $T_{wzb}(\text{Ar I})$ jest niewiele mniejszy niż poprzednio i sięga 50%, a średnia wartość w obszarze przyosiowym wynosi około 20 000 K.



Rys. V.11. Temperatury wzbudzeniowe otrzymane na podstawie wykresu Boltzmanna dla linii Ar I i Ar II dla badanych opóźnień. Dodatnie i ujemne wartości r odnoszą się do wyników otrzymanych na podstawie górnej ($r \geq 0$) i dolnej ($r \leq 0$) części rozkładów cięciwowych.

Podobnie, $T_{wzb}(\text{Ar II})$, ma o wiele mniejsze niepewności, a jej wartość uśredniona wynosi około 15 000 K i jest mniejsza niż $T_{wzb}(\text{Ar I})$.

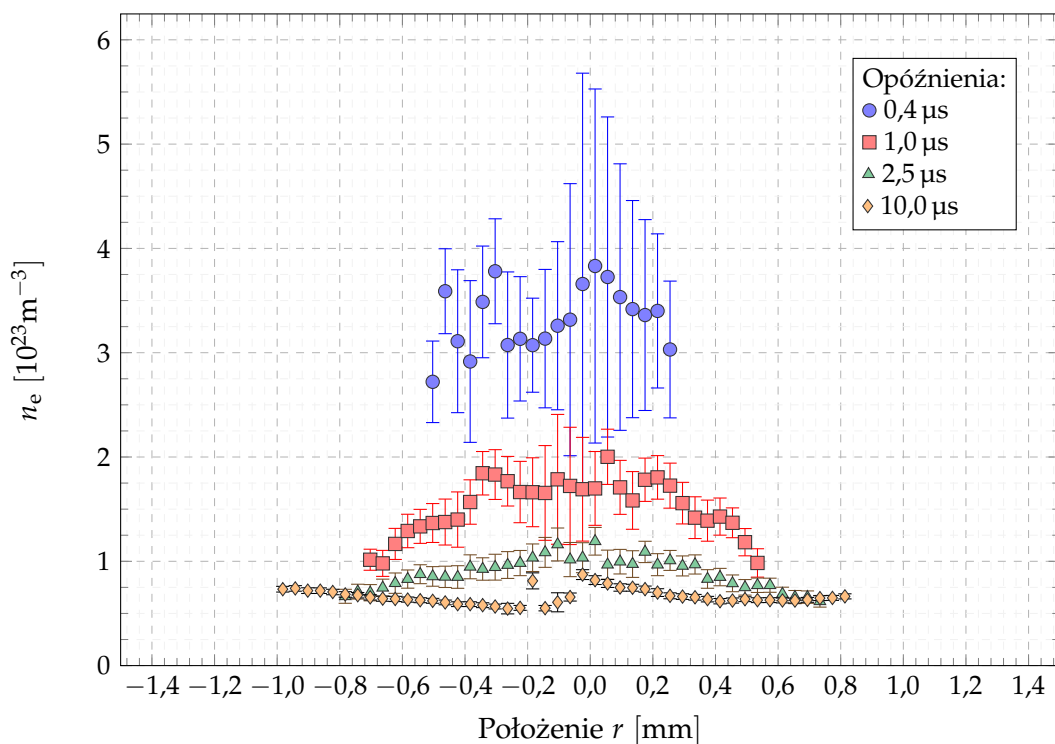
Wraz ze wzrostem opóźnienia, rozkład $T_{wzb}(\text{Ar I})$ staje się coraz bardziej jednorodny, a ich niepewności coraz mniejsze. Dla opóźnienia 2,5 μs maksymalne niepewności dla centrum plazmy osiągają wartość 30%, i maleją wraz z oddalaniem się od osi plazmy. Średnia temperatura w tym obszarze wynosi około 18 000 K i jest praktycznie stała dla obszaru o promieniu 0,5 mm wokół centrum. Z kolei dla największego opóźnienia, 10,0 μs , niepewność na osi osiąga największą wartość z całego zakresu i wynosi około 15%, natomiast jej średnią wartość można oszacować na około 15 000 K w obszarze do 1,0 mm od osi plazmy.

Dla małych opóźnień trudno jednoznacznie stwierdzić istnienie obszaru plazmy o stałej temperaturze, ponieważ rozrzut i niepewność otrzymanych wyników nie dają ku temu wystarczających przesłanek. Natomiast, dla większych opóźnień wydaje się, że wokół centralnej części plazmy istnieje stabilny rejon o stałej temperaturze, który powiększa się wraz z upływającym czasem. Ta obserwacja pokrywa się z wnioskami uzyskanymi z diagnostyki metodą RT, gdzie również dla dużych opóźnień obszar jednorodnej temperatury rozciągał się na odległość do 1,0 mm od osi. Poza tym stwierdzono spadek temperatury T_{wzb} wraz ze zwiększającym się opóźnieniem, choć otrzymane średnie temperatur $T_{wzb}(\text{Ar I})$, $T_{wzb}(\text{Ar II})$ i T_e dla podobnych obszarów różnią się od siebie. Zastanawiać może również fakt, iż w każdym z badanych przypadków średnia $T_{wzb}(\text{Ar II})$ jest niższa niż $T_{wzb}(\text{Ar I})$, co sugeruje brak istnienia równowagi termicznej.

Jeszcze raz należy podkreślić, że olbrzymi rozrzut wartości T_{wzb} wynika z asymetrii badanego obłoku plazmowego oraz fluktuacji rejestrowanych sygnałów optycznych. Oba te efekty prowadzą do silnej propagacji niepewności, od peryferii do centrum plazmy, podczas dokonywania odwrotnej transformacji Abela przy przechodzeniu z rozkładów cięciwowych na radialne dla badanych profili linii. Niestety, efekty te są nierozłącznie związane z plazmą indukowaną laserem, a w szczególności z przebiegiem laserowym, który jest procesem stochastycznym w odróżnieniu od ablacji laserowej. Dlatego wypadkowy sygnał jest średnią po różnych, często również przesuniętych, obłokach plazmowych.

Radialne rozkłady koncentracji elektronów w badanej plazmie wyznaczono na podstawie części lorentzowskiej szerokości połówkowej profili linii 696,5 nm Ar I dopasowanych funkcjami pseudo-Voigta, uprzednio odejmując wartość rozszerzenia naturalnego. Do wyliczenia n_e zastosowano relację (II.18), a niezbędne parametry zaczerpnięto z pracy Pellerina i współpracowników [178]. Jako temperaturę elektronową przyjęto tutaj $T_{wzb}(\text{Ar I})$, tak jak to jest powszechnie praktykowane.

Otrzymane rozkłady koncentracji elektronów przedstawione są na rysunku V.12. W celu wyznaczenia niepewności n_e wzięto pod uwagę niepewności wyznaczonej szerokości połówkowej oraz niepewność temperatury wzbudzeniowej. Z uwagi na dużą



Rys. V.12. Wyznaczone koncentracje elektronów na podstawie analizy szerokości linii Ar I 696,5 nm.

niepewność T_{wzb} (Ar I), niepewności koncentracji również są stosunkowo duże, rzędu 30% dla najkrótszego opóźnienia. Dodatkowo, duży rozrzut temperatury wzbudzeniowej dla najkrótszego opóźnienia wpływa także na rozkład uzyskanej koncentracji elektronów. Średnia wartość n_e dla obszaru przyosiowego to około $3,4 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$.

W przypadku kolejnych opóźnień rozrzut wartości n_e jest zdecydowanie mniejszy, kształt ich rozkładu pokrywa się z rozkładem uzyskanym metodą RT, a ich średnie wartości w obszarze przyosiowym wynoszą $1,71 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$; $1,04 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ i $0,703 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$, odpowiednio dla opóźnień 1,0 μs ; 2,5 μs i 10,0 μs . Poza przypadkiem największego opóźnienia wartości te są mniejsze niż wyznaczone metodą RT.

W celu wyznaczenia temperatury jonizacyjnej wykorzystano metodę Sahy-Boltzmann (por. II.5.2.), która polega na porównaniu natężeń dwóch linii – jednej atomowej i jednej jonowej (w ogólności dwóch linii z kolejnych stopni jonizacji). Do naszych badań wybrano linię jonową 480,6 nm oraz linię atomową 696,5 nm, ponieważ były one obserwowane dla większości badanych opóźnień oraz są dostatecznie dobrze odseparowane od innych linii. Jak już wspomniano, dla największego opóźnienia, tj. $\Delta t = 10,0 \mu\text{s}$, nie zaobserwowano linii jonowych, dlatego też nie można było wyznaczyć rozkładu temperatury jonizacyjnej dla tego opóźnienia.

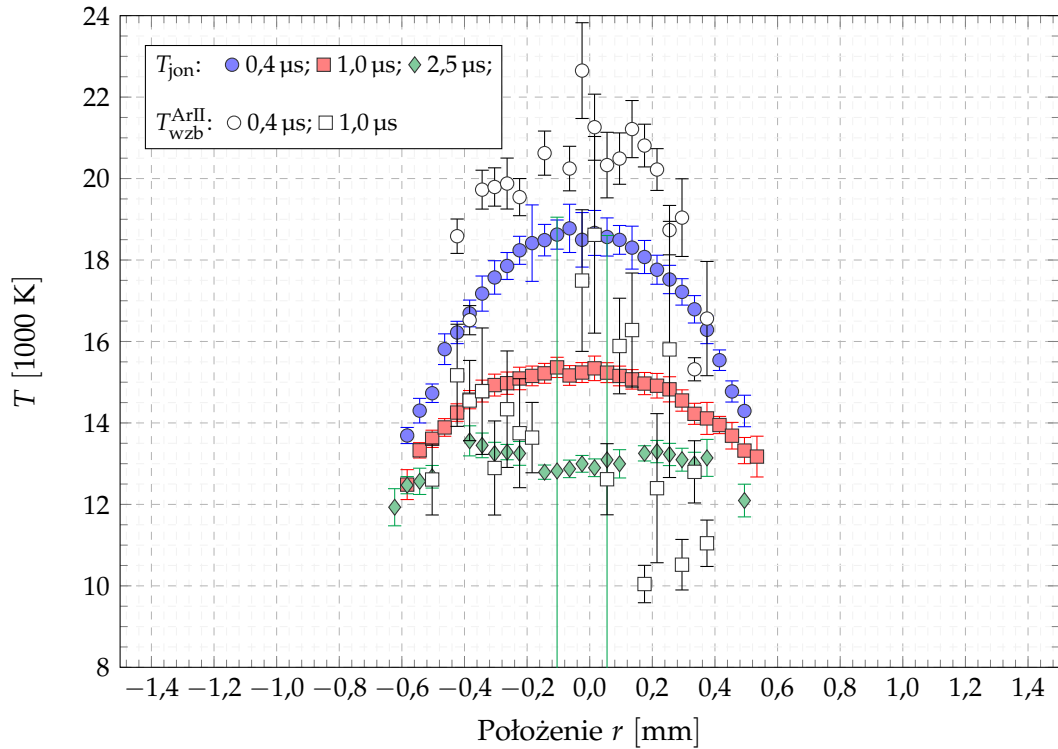
Wykorzystując równanie (II.24), numerycznie wyznaczono temperaturę jonizacyjną, poprzez minimalizację w/w funkcji ze względu na T_{jon} . Niezbędne obniżenie energii

jonizacji przyjęto za Griemem [179]

$$\delta\chi^z = \frac{(z+1)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_D} = \frac{(z+1)e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{\epsilon_0}{e^2} \frac{k_B T_{\text{jon}}}{n_e + \sum_z (z+1)^2 n_z} \right]^{-1/2}, \quad (\text{V.1})$$

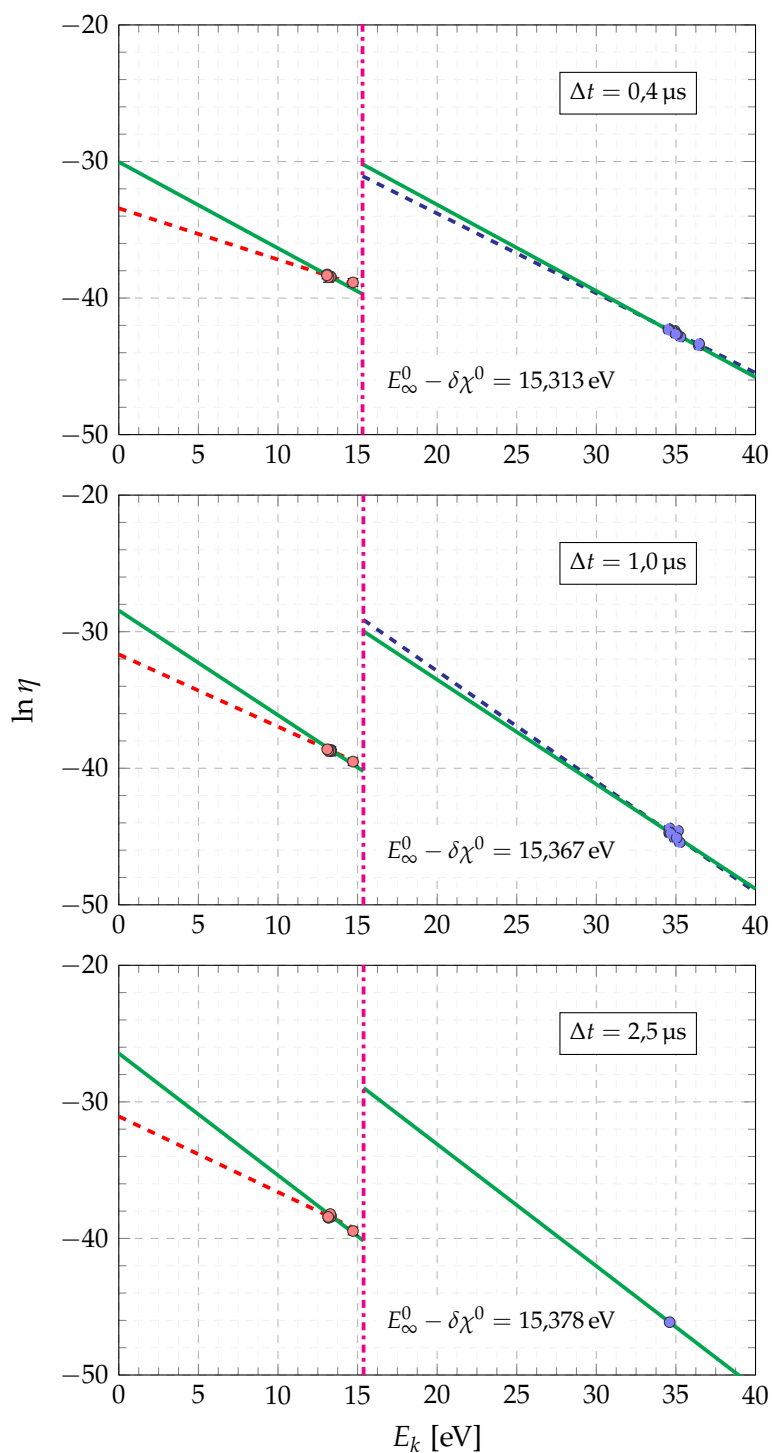
przy czym r_D to promień plazmowy Debye'a, a sumowanie przebiega po stanach jonizacyjnych ($z = 0$ to atom, $z = 1$ to pierwszy jon, itd.). W obliczeniach przyjęto występowanie jedynie pojedynczych jonów, ponieważ nie zauważono linii od podwójnych jonów w badanych widmach emisyjnych.

Jak wynika z równań (II.24) i (V.1), do wyznaczenia temperatury jonizacyjnej potrzebna jest również informacja o koncentracji elektronów w danym miejscu plazmy. Tutaj jako n_e przyjęto wartości uzyskane metodą RT. W przeciwieństwie do metod emisyjnych, tak wyznaczone n_e są wolne od założeń odnośnie równowagi plazmy (brak założenia, że $T_e = T_{\text{wzb}}$), a ich rozkład radialny otrzymano wprost bez zastosowania procedur numerycznych jak OTA. Otrzymane wyniki przedstawia rysunek V.13.



Rys. V.13. Rozkłady przestrzenne temperatur T_{jon} , uzyskanej na podstawie natężeń linii Ar I 696,5 nm i Ar II 480,6 nm, oraz $T_{\text{ArII}}^{\text{wzb}}$ wyznaczonej na podstawie natężeń linii jonowych.

Tak wyznaczone temperatury jonizacyjne charakteryzują się w miarę gładkimi rozkładami i stosunkowo małymi niepewnościami, rzędu kilku procent. Ich średnie wartości, dla obszaru przyosiowego ($|r| \leq 0,1$ mm) maleją wraz z opóźnieniem i wynoszą około 18 500 K, 15 200 K i 12 900 K, odpowiednio dla opóźnień 0,4 μs, 1,0 μs i 2,5 μs. Wartości te są porównywalne z wartościami $T_{\text{wzb}}(\text{Ar II})$ dla odpowiednich opóźnień.



Rys. V.14. Logarytm średniego obsadzenia poziomu η w funkcji jego energii dla badanych opóźnień. Pionową, przerywaną linią zaznaczono energię jonizacji argonu pomniejszoną o obniżenie energii jonizacji $\delta\chi^0$, linią ciągłą (—) oznaczono rozkład obsadzeń wynikający z rozkładu Sahy-Boltzmanna z temperaturą T_{jon} , liniami przerywanymi rozkłady obsadzeń wynikające z rozkładu Boltzmanna dla Ar I (- - -) i Ar II (- · - ·) z temperaturami odpowiednio $T_{\text{wzb}}(\text{Ar I})$ i $T_{\text{wzb}}(\text{Ar II})$.

Rysunek V.14 to tzw. wykres Sahy-Boltzmann przedstawiający średnie obsadzenia $\eta(p) = n(p)/g(p)$ poziomów p Ar I i Ar II, na osi plazmy, otrzymane na podstawie wyznaczonej temperatury jonizacyjnej czyli temperatury elektronowej wynikającej z prawa Sahy-Eggerta dla plazmy w stanie LRT. Dodatkowo, linią przerywaną zaznaczono obsadzenia uzyskane na podstawie metody Boltzmann z osobna dla układów Ar I i Ar II. Poziomy atomowe i jonowe narysowane są na wspólnej skali energii względem energii stanu podstawowego atomu argonu.

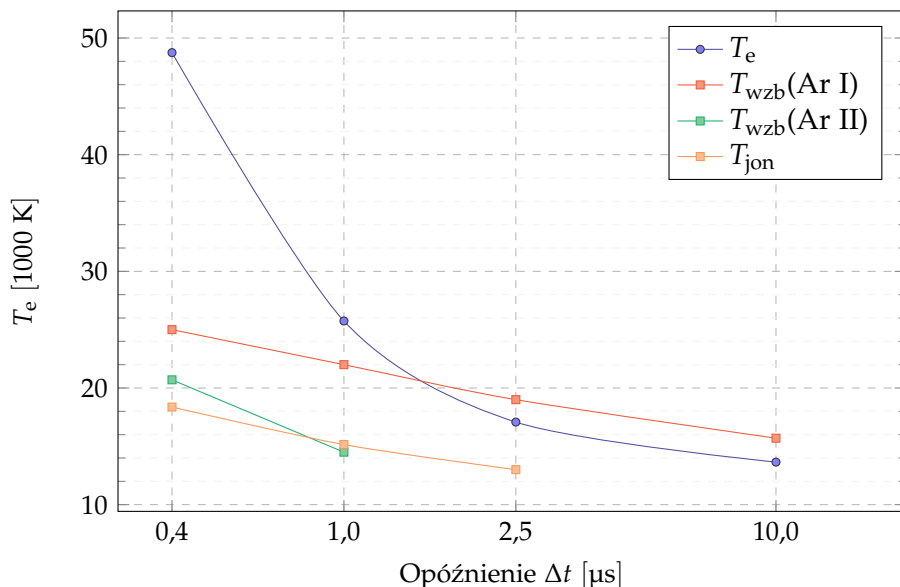
Ekstrapolacja tych rozkładów obsadzeń do stanu podstawowego Ar I pokazuje ich dużą rozbieżność co sugeruje nierównowagowy charakter plazmy. Z kolei, zaniżone obsadzenie wynikające z rozkładu Boltzmann, w porównaniu z tym z rozkładu Sahy-Boltzmann, wskazuje na plazmę rekombinującą.

Podsumowaniem rezultatów diagnostyki plazmy indukowanej laserowo w atmosferze argonu pod ciśnieniem atmosferycznym metodami emisyjnymi i rozpraszania Thomsona jest tabela V.2. W tabeli tej przedstawiono średnie wartości n_e i różnych temperatur dla obszaru przysiosowego wraz z ich niepewnościami.

TAB. V.2. Zestawienie wyników diagnostyki PIL w argonie pod ciśnieniem atmosferycznym dla jej części centralnej ($|r| \leq 0,25$ mm). Wartości otrzymano przy pomocy odpowiednio RT – rozpraszania Thomsona i OSE – optycznej spektroskopii emisyjnej z wykorzystaniem linii emisyjnych Ar I i Ar II.

Δt [μs]	n_e^{RT} [10^{23} m^{-3}]	$n_e^{OSE, ArI}$	T_e^{RT}	T_{wzb}^{ArI}	T_{wzb}^{ArII}	T_{jon}^{RT+OSE}
0,4	5,28(16)	3,4(11)	49 900(1200)	25 000(14000)	20 700(920)	18 370(570)
1,0	2,703(56)	1,71(38)	25 900(600)	22 000(10000)	14 500(2200)	15 150(300)
2,5	1,331(60)	1,04(15)	17 000(570)	19 000(7000)		13 000(1300)
10,0	0,537(19)	0,703(75)	13 590(300)	15 700(1300)		

Dla trzech najmniejszych opóźnień, koncentracja elektronów otrzymana metodą RT była znacznie wyższa (ok. 30% – 50%) niż uzyskana metodą emisyjną. Natomiast dla największego opóźnienia, tj. $\Delta t = 10,0 \mu s$, większą wartość n_e otrzymano przy zastosowaniu metody OSE. Fakt ten może się wiązać z niedoszacowaniem wpływu rozszerzenia ciśnieniowego na badany profil. W żadnym przypadku wyniki nie są ze sobą zgodne w granicy niepewności. O ile wyniki otrzymane z RT nie wymagały założeń wstępnych odnośnie stanu plazmy, o tyle podczas opracowania danych emisyjnych należało przynajmniej założyć częściową LRT w celu zastosowania metody wykresu Boltzmann i wyznaczenia temperatury elektronowej, niezbędnej z kolei do wyznaczenia n_e .

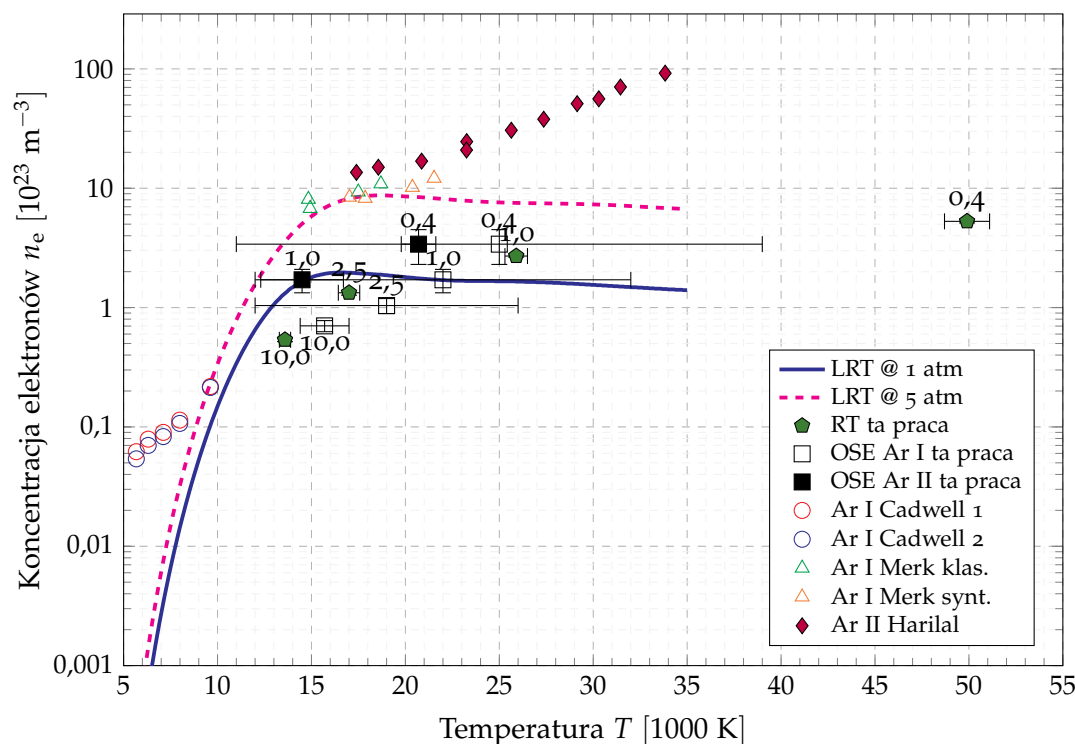


Rys. V.15. Ewolucja wyznaczonych temperatur dla obszaru przyosiowego.

Temperatura elektronowa otrzymana za pomocą metody RT, dla dwóch najmniejszych opóźnień, jest zdecydowanie większa niż temperatury wzbudzeniowa i jonizacyjna. Z kolei dla największych opóźnień, T_e jest mniejsza od $T_{wzb}(Ar I)$. Zmniejszanie się temperatury wzbudzeniowej przebiega jak $T_{wzb}(Ar I) \propto t^{-0,1509(61)}$ w przedziale czasu od 0,4 do 2,5 μs i $T_{wzb}(Ar I) \propto t^{-0,140}$ w przedziale czasu od 2,5 do 10,0 μs . Natomiast $T_{wzb}(Ar II) \propto t^{-0,395}$ w przedziale czasu od 0,4 do 1,0 μs . Z kolei temperatura jonizacyjna zmienia się jak $T_{jon} \propto t^{-0,195(13)}$ w przedziale czasu od 0,4 do 2,5 μs . Porównując te wyniki z szybkością ochładzania elektronów, $T_e \propto t^{-0,623(70)}$ w przedziale czasu od 0,4 do 2,5 μs oraz $T_e \propto t^{-0,165}$ w przedziale czasu od 2,5 do 10,0 μs , widać, że *zmiany poszczególnych temperatur zachodzą w różnym tempie, a z nich T_e maleje najszybciej*. Ewolucja temperatur dla przyosiowej części plazmy została pokazana na rysunku V.15. Dla każdego z badanych opóźnień temperatura jonizacyjna jest dużo niższa zarówno od temperatury elektronowej jak i wzbudzeniowej uzyskanej na podstawie linii atomowych.

Niemale trudności sprawia porównywanie otrzymanych wyników z wynikami innych prac. Głównymi czynnikami, które utrudniają bezpośrednie odniesienie się do innych rezultatów są różne warunki pomiarów. W szczególności, różne są wartości energii/fluencji użytych impulsów laserowych, od której w dużym stopniu zależy przebieg ewolucji temperatur i koncentracji elektronów. Możliwe do porównania wydają się jednak szybkości zachodzących zmian i koncentracje elektronów występujące przy określonych temperaturach.

Zestawienie wyników diagnostyki PIL w argonie, otrzymanych za pomocą metod optycznej spektroskopii emisyjnej, przedstawia rysunek V.16. Należy zwrócić uwagę, że chociaż wszystkie prace dotyczą przebiecia laserowego w argonie pod ciśnieniem atmosferycznym, to w pracy autora i Harilala [144] używano wiązki o długości fali $\lambda =$



Rys. V.16. Wyniki diagnostyki obszaru przyosiowego plazmy indukowanej laserowo w argonie pod ciśnieniem atmosferycznym otrzymane metodami optycznej spektroskopii emisyjnej (ta praca, Cadwella [180], Merka [169], Harilala [144]). Dodatkowo linią ciągłą zaznaczono wyniki otrzymane na podstawie modelu plazmy w stanie LRT pod ciśnieniem 1 atm, a przerywaną linią pod ciśnieniem 5 atm. Liczby obok punktów odnoszą się do badanego opóźnienia i podane są w μs .

532 nm, a w pozostałych dwóch wiązki podstawowej lasera Nd:YAG o $\lambda = 1064 \text{ nm}$. Ponadto, w każdej pracy badano plazmę w innym przedziale czasowym, od 50 ns (Harilal), aż do 140 μs (Cadwell) po przebicciu.

W cytowanych pracach temperatury wzbudzeniowe otrzymano bądź to metodą wykresu Boltzmanna z użyciem linii atomowych (Cadwell [180]) lub jonowych (Harilal, Merk [169]), bądź to metodą symulacji widma syntetycznego (Merk). Natomiast koncentracje elektronów wyznaczono w oparciu o szerokości starkowskie linii Ar II 480,6 nm (Harilal, Merk) i Ar I 703,025 nm (Cadwell), a także metodą widma syntetycznego (Merk).

Na rysunku V.16, poza wynikami prac doświadczalnych, umieszczono także wyniki prostego modelu zakładającego plazmę pod ciśnieniem 1 atm oraz 5 atm w stanie LRT.

Z rysunku V.16 wynika, że w szczególności dla wysokich temperatur (czytaj początkowych etapów PIL) wyznaczone doświadczalnie koncentracje elektronów prawie dwa rzędy wielkości przewyższają wartości wynikające z modelu plazmy LRT. Fakt ten zapewne świadczy o olbrzymim wzroście ciśnienia w małej objętości na skutek zdeponowania w niej dużej energii impulsu lasera. Wraz ze spadkiem temperatury doświadczalne wartości n_e są bardziej zbliżone do modelowych. Zastanawiająca jest

natomiast duża koncentracja n_e rejestrowana przy niskich temperaturach (duże opóźnienie względem momentu przebicia). Można podejrzewać, że wynika to z błędnie wyznaczonych szerokości starkowskich linii atomowych w pracy Cadwella i Hüwella, a konkretnie z niedoszacowania np. szerokości van der Waalsa na badane profile. Szerokość ta istotnie rośnie wraz ze wzrostem koncentracji atomów, co ma miejsce dla wychładzającej się PIL w argonie.

Banalny wniosek jaki płynie z tego porównania wyników doświadczalnych z modelowymi to taki, że znajomość ciśnienia panującego w plazmie jest nieodzowna dla jej wiarygodnej diagnostyki i jest istotnym wyzwaniem eksperymentalnym.

V.3. Lokalna równowaga termodynamiczna

Zagadnienie istnienia lokalnej równowagi termodynamicznej w PIL jest kluczowe dla wielu jej zastosowań i jednocześnie nadal bardzo słabo zbadane. Kryteria istnienia LRT, podane w rozdziale I.4., pokazują zasadniczy wpływ koncentracji i temperatury elektronów, jak również ich ewolucji czasowej i przestrzennej na ustalenie się tego rodzaju równowagi.

V.3.1. Warunek konieczny na minimalną wartość n_e

Powszechnie przyjmuje się, że minimalną koncentrację elektronów n_e^W konieczną do zaistnienia LRT w plazmie podaje tzw. kryterium McWhirtera (zob. rozdział I.4.1.). Dla określonej temperatury plazmy koncentracja ta bardzo silnie zależy od różnicy energii ΔE pomiędzy dwoma najniższymi poziomami energetycznymi atomu/ionu i jest ona szczególnie duża w przypadku gazów szlachetnych, dla których ΔE jest rzędu kilkunastu eV. Zdecydowanie niższe koncentracje minimalne są potrzebne dla ustalenia się stanu częściowej LRT (czLRT) czyli z wyłączeniem poziomu podstawowego. Jak wiadomo, stan czLRT jest wymagany dla określenia temperatury elektronowej na podstawie temperatury wzbudzeniowej.

Do obliczeń n_e^W użyto danych spektroskopowych zamieszczonych w tabeli V.3 oraz temperatury elektronowej T_e wyznaczonej metodą RT (patrz rys. V.3).

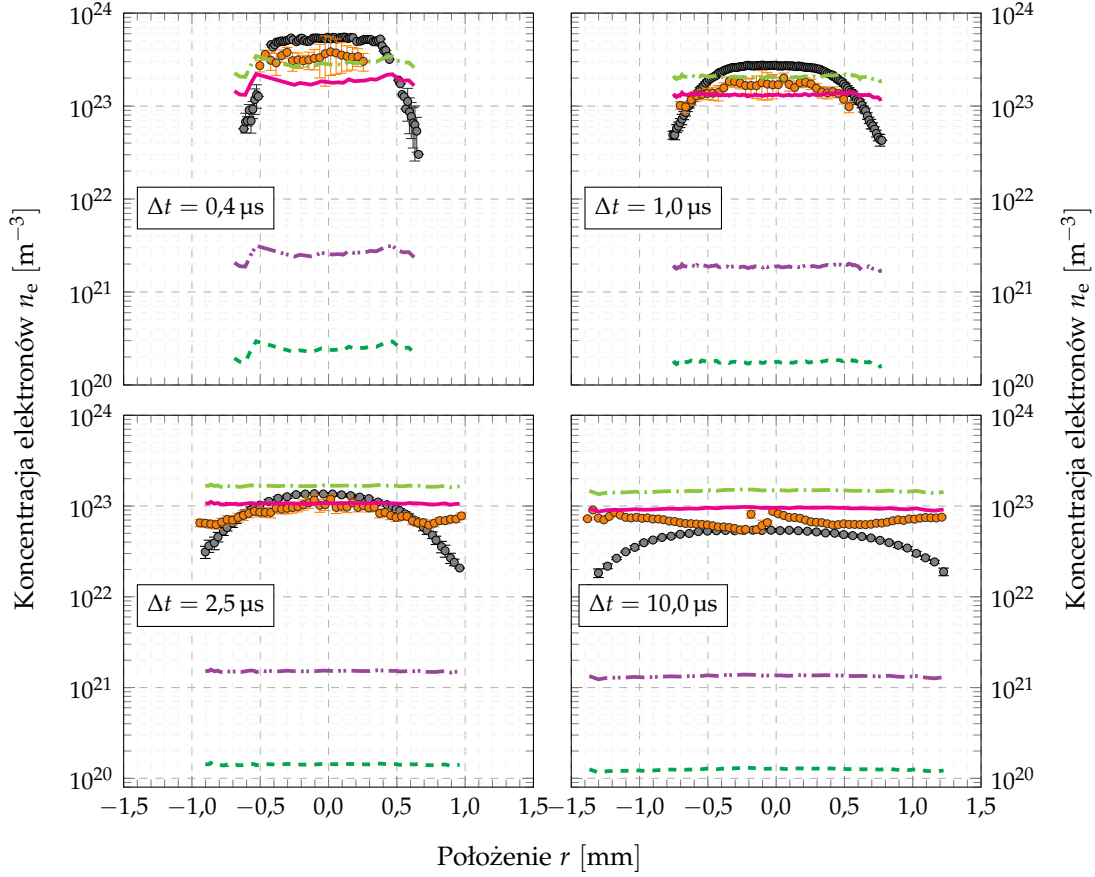
TAB. V.3. Stałe atomowe wykorzystane podczas obliczania n_e^W dla przypadku LRT i cLRT [116].

Składnik	ΔE_{nm} [eV]	f_{nm} $\cdot 10^{-2}$	Niższy poziom energetyczny			Wyższy poziom energetyczny		
			Konfiguracja	Term	J	Konfiguracja	Term	J
Ar I (LRT)	11,62	6,75	$3s^23p^6$	^1S	0	$3s^23p^5(^2P_{3/2}^o)4s$	$^2[3/2]^o$	1
Ar I (czLRT)	1,28	7,6	$3s^23p^5(^2P_{3/2}^o)4s$	$^2[3/2]^o$	1	$3s^23p^5(^2P_{3/2}^o)4p$	$^2[1/2]$	1
Ar II (LRT)	13,48	0,89	$3s3p^6$	^2S	1/2	$3s^23p^5$	$^2P^o$	3/2
Ar II (czLRT)	2,82	6,62	$3s^23p^4(^3P)3d$	^4D	7/2	$3s^23p^4(^3P)4p$	$^4P^o$	5/2

Jak wynika z rys. V.17, we wszystkich badanych przypadkach, poza opóźnieniem 10,0 μs , koncentracja elektronów, wyznaczona dla obszarów przyosiowych ($|r| \leq 0,5$ mm) spełnia warunek McWhirtera dla stanu LRT w przypadku Ar I, natomiast dla jonów Ar II tylko dla opóźnień 0,4 μs i 1,0 μs . Jednocześnie warunek McWhirtera dla czLRT jest spełniony dla wszystkich badanych opóźnień i w całym zakresie plazmy, również dla obszarów z dala od jej osi, zarówno dla atomów jak i jonów Ar II.

V.3.2. Kwazi-jednorodność i kwazi-stacjonarność PIL

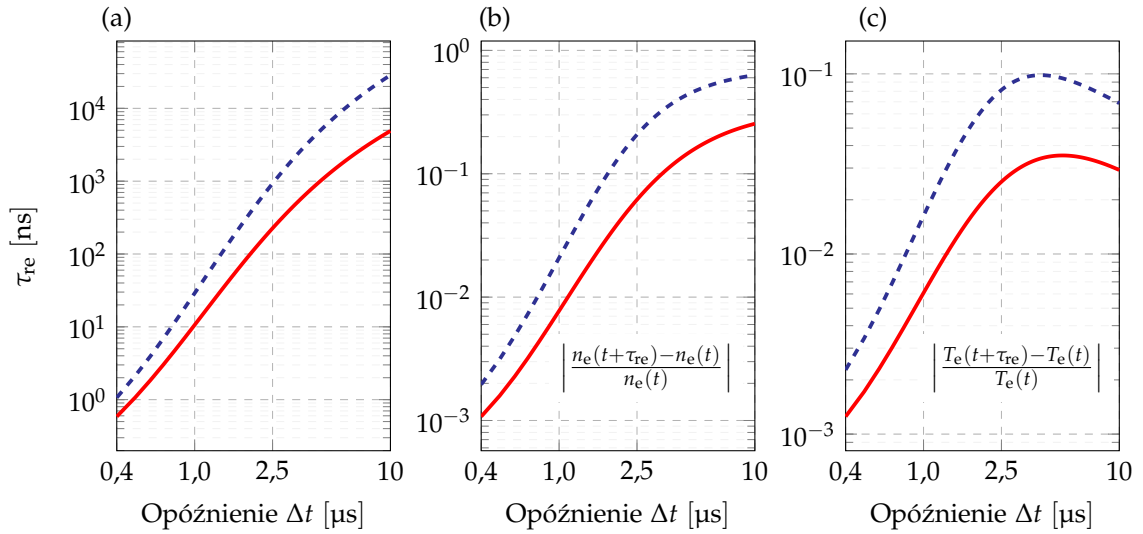
Jak wynika z analizy przeprowadzonej w poprzednim rozdziale, i opartej o kryterium McWhirtera, procesy zderzeniowe dominują nad procesami promienistymi w przyosiowych obszarach plazmy, dla opóźnień mniejszych niż ok. 2,5 μs . Jednak



Rys. V.17. Rozkłady minimalnej koncentracji elektronów n_e^W koniecznej do ustalenia się stanów LRT dla Ar I (—) i Ar II (—) oraz czLRT dla Ar I (---) i Ar II (---), a także koncentracji elektronów n_e uzyskane doświadczalnie metodami RT (•) i OSE (•) dla badanych opóźnień.

przejściowy charakter PIL sprawia, że dla zaistnienia stanu LRT musi być spełniony dodatkowy warunek – kwazi-stacjonarności – wyrażony za pomocą równania (I.40). Czas relaksacji, potrzebny do osiągnięcia równowagi wzbudzeniowej i jonizacyjnej, wyliczony w oparciu o równanie (I.41) został przedstawiony na rysunku V.18 (a). W obliczeniach posłużono się wartościami koncentracji elektronów i temperatury elektronowej na osi plazmy wyznaczonymi metodą RT jako wolnej od założeń określonego stanu równowagi PIL. Wartości pośrednie otrzymano przez interpolację krzywą sklejaną (ang. *spline*).

Z rysunku V.18 przede wszystkim wynika, że przede wszystkim czas relaksacji potrzebny do osiągnięcia równowag Boltzmanna i Sahy szybko rośnie wraz z opóźnieniem w odpowiedzi na malejące wartości n_e i T_e . W badanym przez autora zakresie opóźnień, τ_{re} rośnie od ok. 1 ns do kilku/kilkunastu μs i jest dłuższy dla jonów niż dla atomów Ar. Wyliczone na tej podstawie względne zmiany n_e i T_e są przedstawione na rysunkach V.18 (b, c). Widać, że te względne zmiany n_e w badanym zakresie opóźnień rosną z opóźnieniem i osiągają wartości powyżej 10% dla $\Delta t \geq 2,0 \mu s$. W praktyce



Rys. V.18. Czas relaksacji plazmy wyznaczony na podstawie wyników RT (a) oraz warunek kwazistacjonarności dla koncentracji n_e elektronów (b) i dla temperatury elektronów T_e (c) dla atomów (—) i jonów (---) argonu.

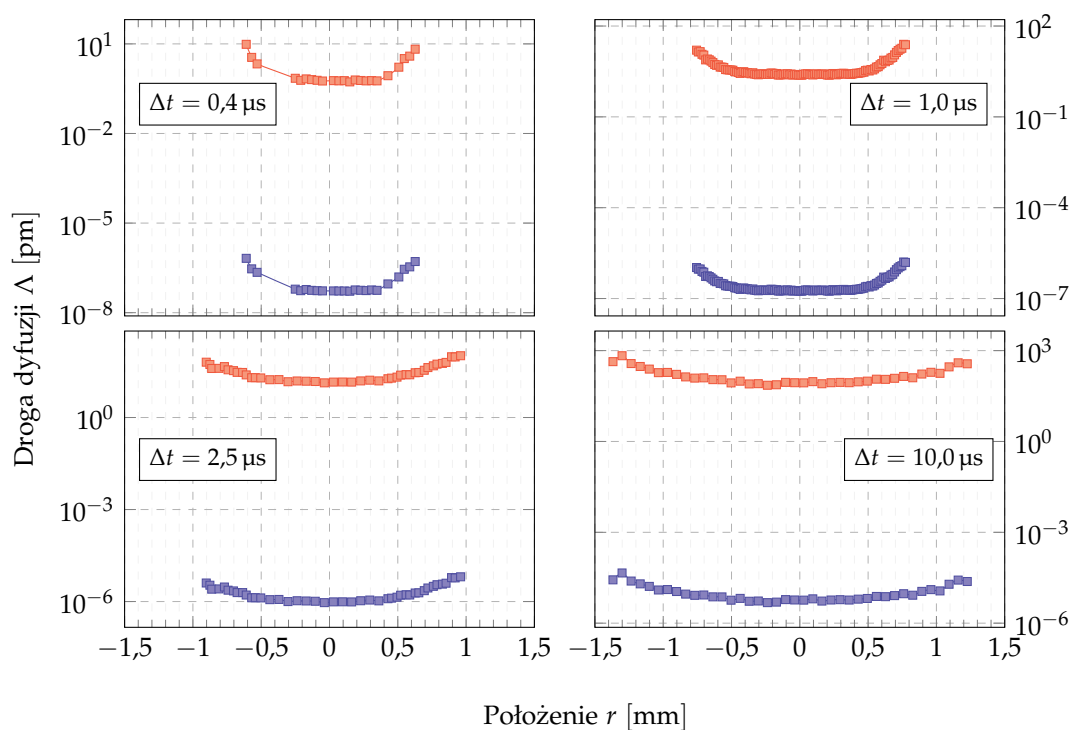
oznacza to brak warunków dla występowania plazmy w stanie LRT pomimo, że jednocześnie względne zmiany T_e są odpowiednio małe, poniżej 10%.

Plazma indukowana laserowo poza tym, że ma charakter przejściowy, jest również z natury silnie niejednorodna. Ta właściwość PIL jak wiadomo (rozdział I.4.1.) prowadzi do kolejnego koniecznego warunku na zaistnienie stanu LRT – warunku kwazi-jednorodności.

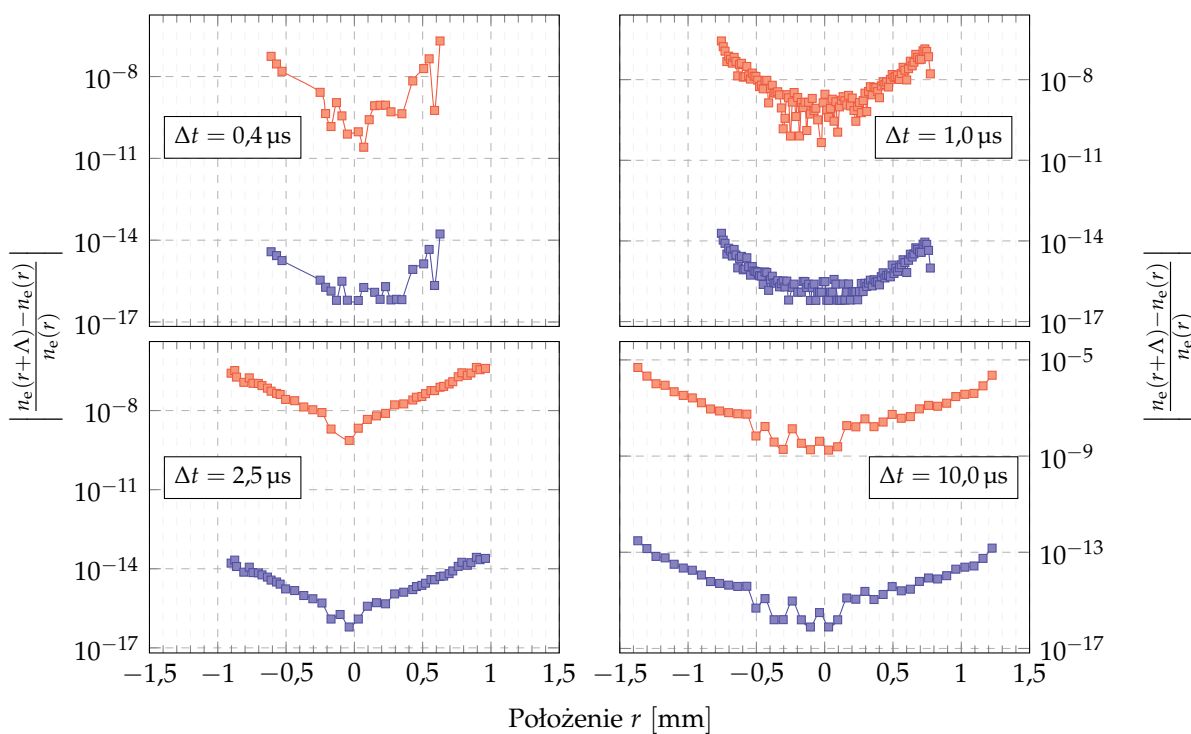
Rysunek V.19 przedstawia drogę dyfuzji atomów i jonów w PIL w zależności od odległości od osi plazmy dla badanych opóźnień. Do jej wyliczenia posłużono się równaniami na czas relaksacji (I.41) i stałe dyfuzji (I.9), (I.10). Ponadto, przyjęto radialne rozkłady n_e i T_e jak te otrzymane z pomiarów RT przedstawione na rysunku V.3.

Jak widać na rysunku V.19, dla wszystkich badanych opóźnień droga dyfuzji Λ dla jonów jest kilka rzędów wielkości krótsza niż dla atomów, co jest wynikiem ich częstych zderzeń kulombowskich. Dodatkowo, drogi te zwiększają się wraz z opóźnieniem ale pozostają mniejsze od nanometra. Wykresy V.20 i V.21 przedstawiają względne zmiany odpowiednio n_e i T_e na odległościach równych drodze dyfuzji. Na ich podstawie można jednoznacznie stwierdzić, że w każdym przypadku założenie o kwazi-jednorodności plazmy jest słuszne, zarówno dla jonów jak i atomów Ar. Innymi słowy, składniki plazmy osiągają równowagę termiczną zanim przejdą do obszarów plazmy o innych wartościach n_e i T_e .

Warto w tym miejscu zauważyć, że przestrzenna zdolność rozdzielcza układu eksperymentalnego (uwzględniając rozmiar piksela kamery ICCD, powiększenie układu obrazującego plazmę oraz rozmiar wiązki próbującej) wynosiła ok. 100 μm . Dlatego,

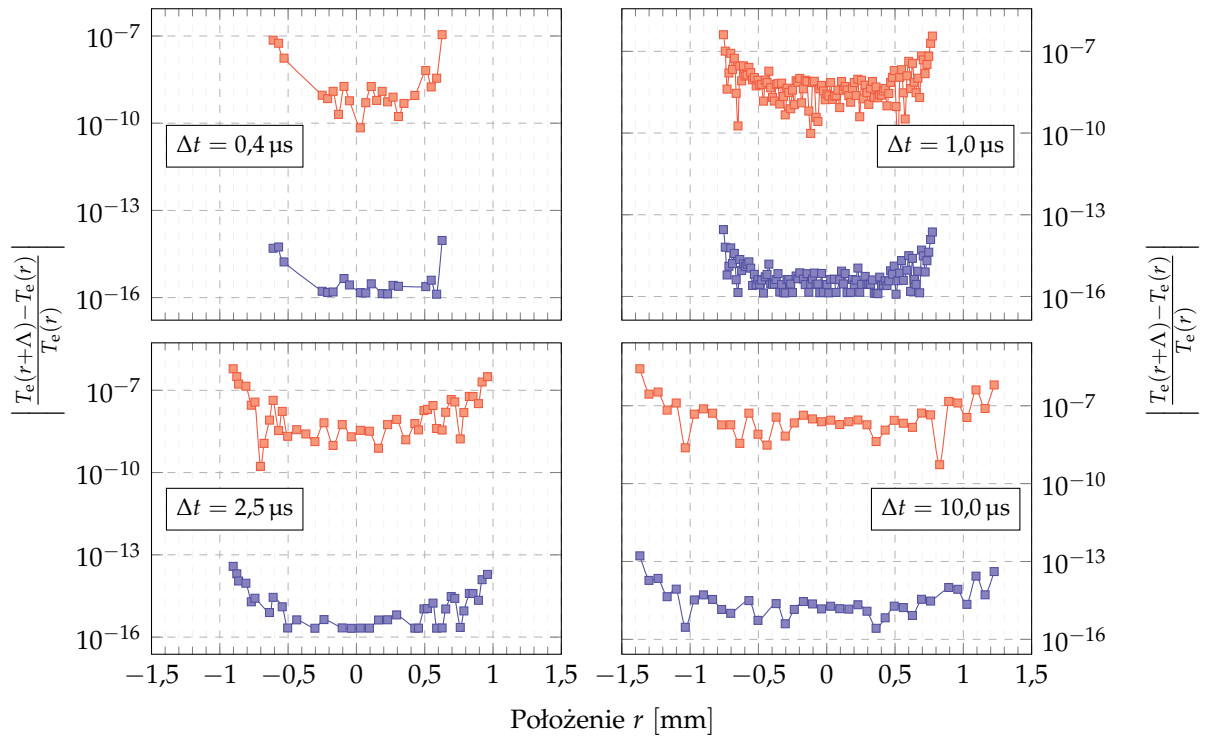


Rys. V.19. Droga dyfuzji Δ w plazmie argonowej pod ciśnieniem atmosferycznym dla atomów (—■—) i jonów (—■—) argonu.



Rys. V.20. Warunek kwazi-jednorodności dla koncentracji elektronów n_e dla badanych opóźnień dla atomów (—■—) i jonów (—■—) argonu.

jeśli warunek kwazi-jednorodności jest spełniony na tak dużych dystansach to tym bardziej zachodzi na dystansach rzędu wyliczonej drogi dyfuzji.

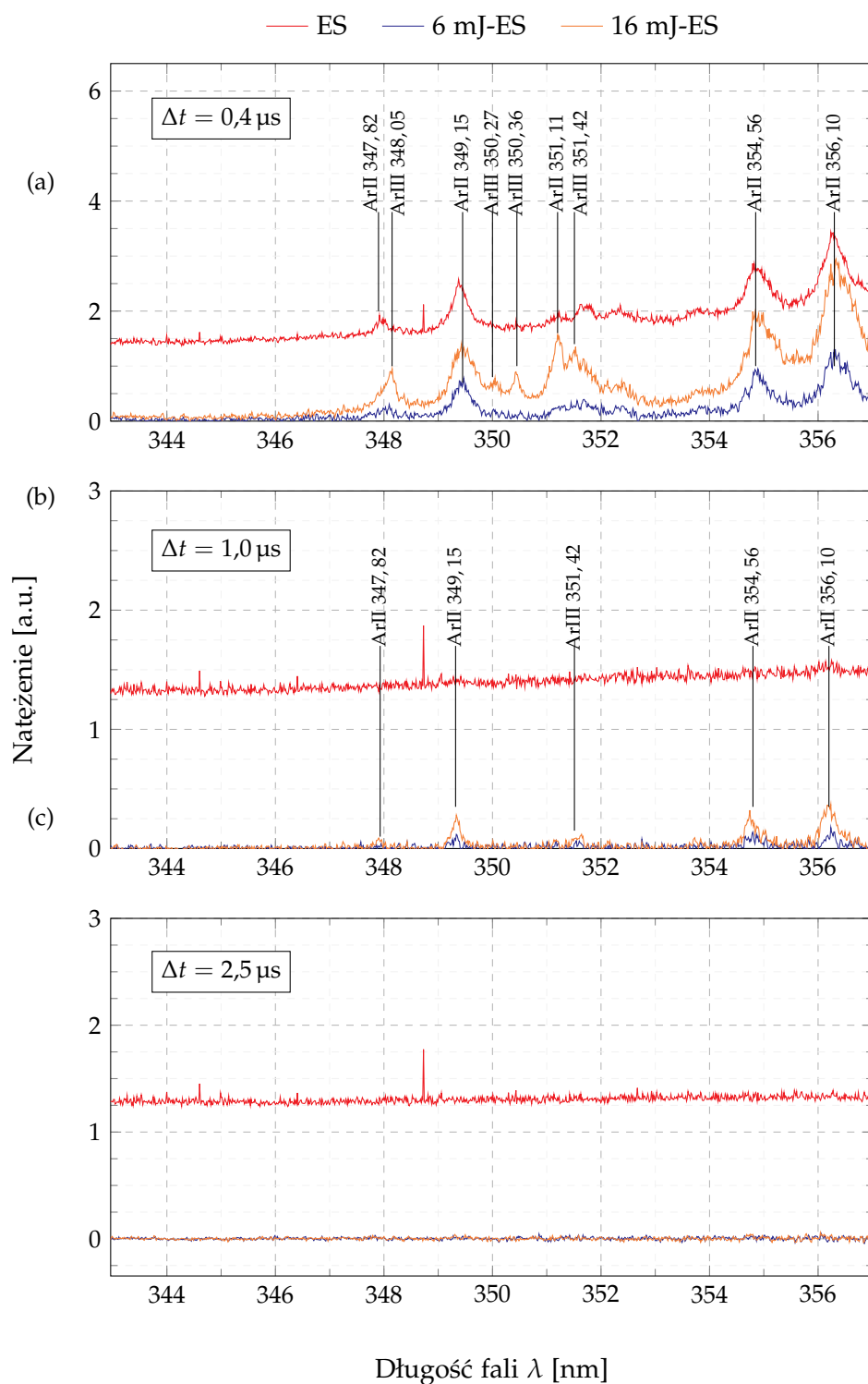


Rys. V.21. Warunek kwazi-jednorodności dla temperatury T_e elektronowej dla badanych opóźnień dla atomów (—■—) i jonów (—■—) argonu.

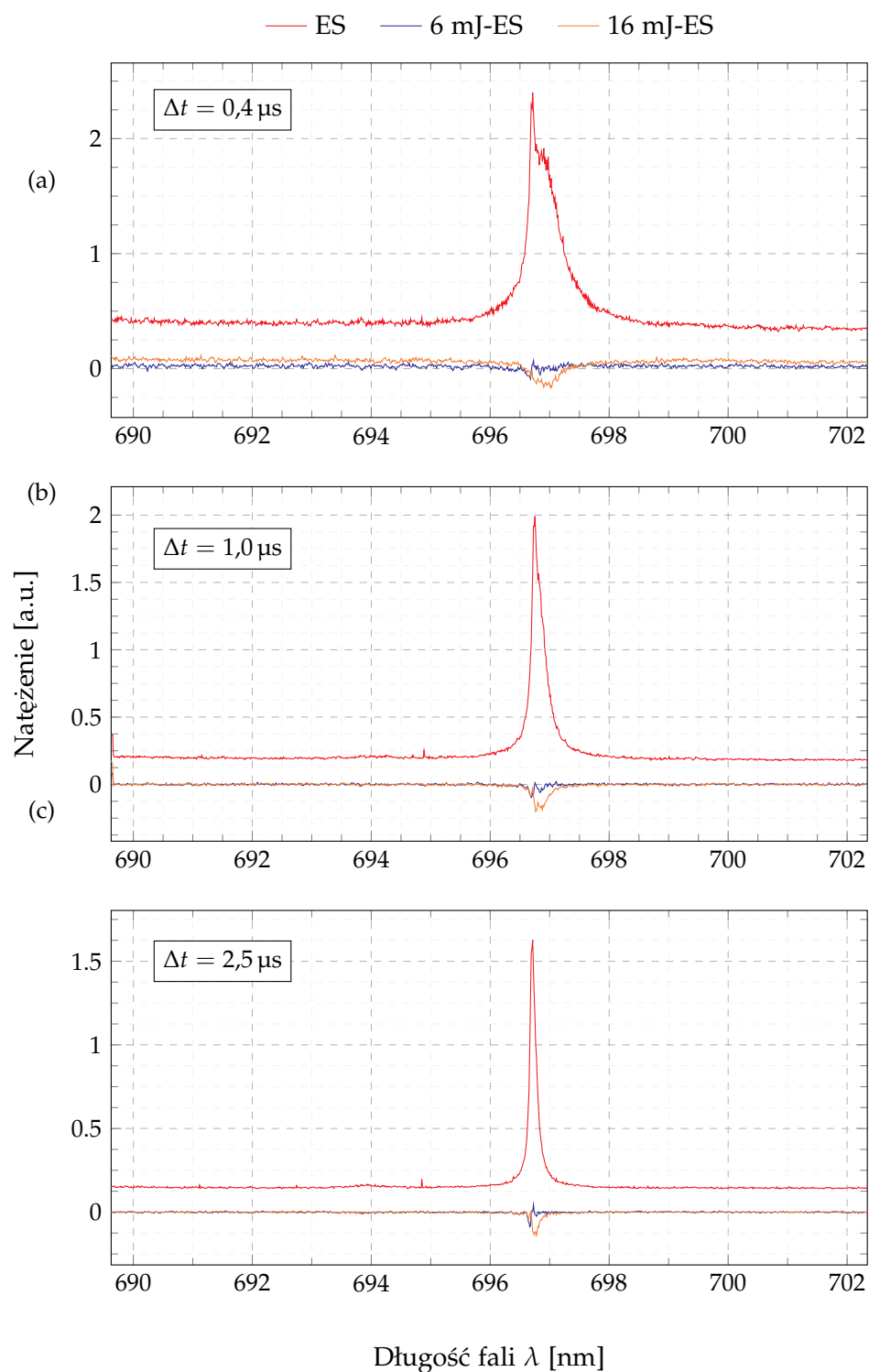
V.4. Zaburzenie plazmy impulsem próbkującym

Jak już wspomniano w rozdziale III.2. impuls lasera może prowadzić do istotnego zaburzenia stanu plazmy na skutek wzbudzenia atomów i jonów, jonizacji tych cząstek czy podgrzewania elektronów znajdujących się w obszarze wiązki próbkującej.

Jedną z czułych sond takiego zaburzenia są emitowane przez plazmę linie spektralne, których natężenia bezpośrednio zależą od obsadzenia odpowiednich poziomów energetycznych, a pośrednio również od koncentracji cząstek danego typu i temperatury ośrodka – plazmy. Na rysunkach V.22 i V.23 przedstawiono widma plazmy zarejestrowane bez i w trakcie włączonego impulsu próbkującego w zakresach spektralnych zawierających odpowiednio linie jonowe i atomowego argonu 696,5 nm. Widma te pokazują wzrost natężenia linii jonowych i spadek natężenia linii atomowej wraz z fluencją impulsu próbkującego i ze skracaniem opóźnienia. Zatem impuls próbkujący prowadzi do wzrostu obsadzenia poziomów jonów i zmniejszenia obsadzenia poziomów atomów. Dlatego też można przypuszczać, że w trakcie działania impulsu lasera próbkującego mamy do czynienia ze zwiększoną jonizacją w plazmie. Przy czym, trudno jednoznacznie stwierdzić jaki jest mechanizm tego procesu. Jednym z możliwych jest zwiększenie średniej energii elektronów w procesie OPH, co następnie prowadzi do wzrostu tempa jonizacji ze stanu podstawowego, a to powoduje obniżenie obsadzenia na poziomach wzbudzonych Ar I i jego zwiększenie na



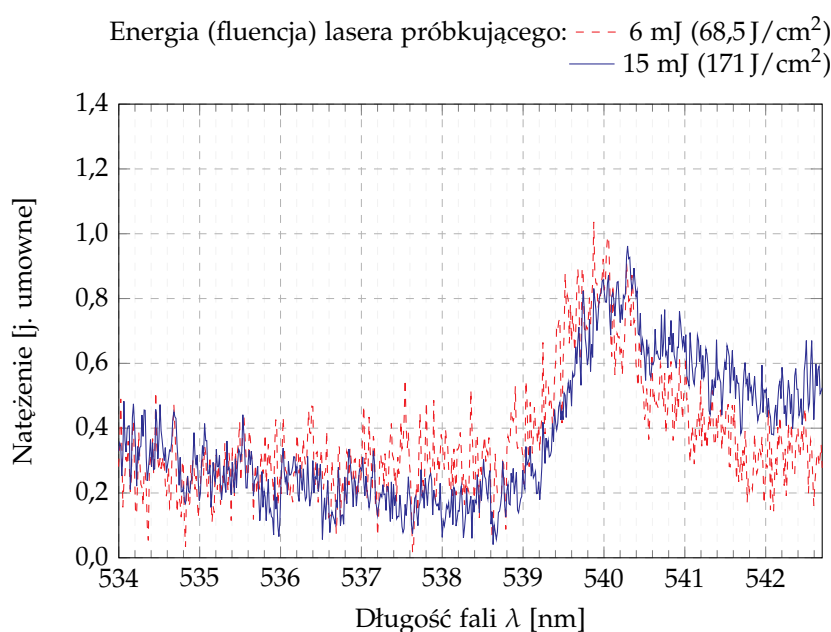
Rys. V.22. Widmo linii jonowych argonu (linia czerwona ES), oraz widmo w czasie oświetlania laserem próbki o energii 6 mJ (niebieska linia 6 mJ-ES) i 16 mJ (pomarańczowa linia 16 mJ-ES) po uprzednim usunięciu widma samej plazmy dla opóźnień odpowiednio (a) $\Delta t = 0,4 \mu\text{s}$, (b) $\Delta t = 1,0 \mu\text{s}$ i (c) $\Delta t = 2,5 \mu\text{s}$.



Rys. V.23. Widmo linii atomowej 696 nm argonu (linia czerwona ES), oraz widmo w czasie oświetlania laserem próbującym o energii 6 mJ (niebieska linia 6 mJ-ES) i 16 mJ (czerwona linia 16 mJ-ES) po uprzednim usunięciu widma samej plazmy dla opóźnień odpowiednio (a) $\Delta t = 0,4 \mu\text{s}$, (b) $\Delta t = 1,0 \mu\text{s}$ i (c) $\Delta t = 2,5 \mu\text{s}$.

poziomach Ar II. Wzrost jonizacji obserwowany jest nie tylko poprzez wzrost natężenia linii Ar II ale również poprzez pojawienie się linii Ar III. Te ostatnie jednak bardzo szybko zanikają wraz z obniżaniem fluencji impulsu laserowego.

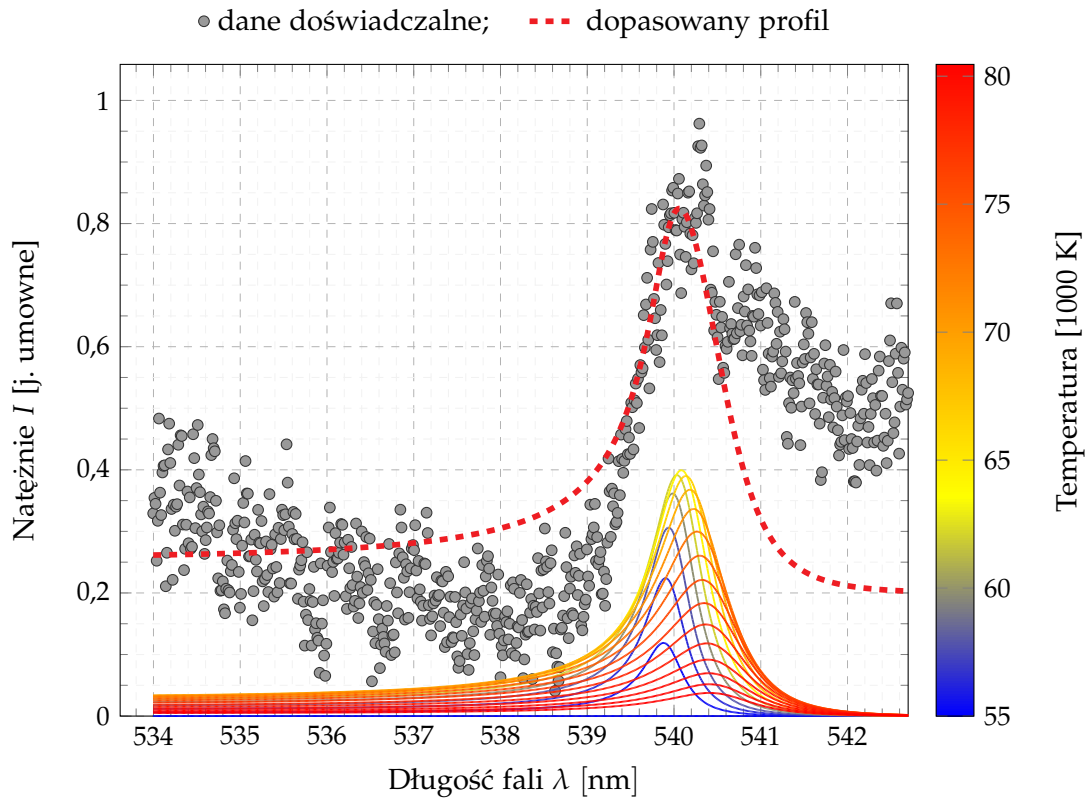
O zaburzeniu stanu plazmy impulsem próbkującym świadczą oczywiście, zmieniające się wraz z jego fluencją, widma rozpraszania Thomsona, co było przedmiotem badań opisanych w rozdziale V.1. Jak pokazano, wzrost fluencji, przy odpowiednio wysokiej koncentracji elektronów, może skutkować znaczącym wzrostem temperatury elektronowej. W takim przypadku rejestrowane widma RT charakteryzują się głównie zwiększoną szerokością maksimów części elektronowej. Jednocześnie zachowany jest charakter widma RT (w przypadku rozpraszania kolektywnego bądź częściowo kolektywnego), tzn. w obszarze maksimum elektronowego sygnał szybciej zanika od strony większych odstrojeń $\Delta\lambda$ od długości fali lasera próbkującego, co np. ukazują widma symulowane na rysunku V.25.



Rys. V.24. Elektronowa część widma rozpraszania Thomsona plazmy dla opóźnienia $\Delta t = 0,4 \mu\text{s}$, przy wykorzystaniu lasera próbkującego o energii 6 mJ (czerwony, przerywany wykres) i 15 mJ (niebieski wykres).

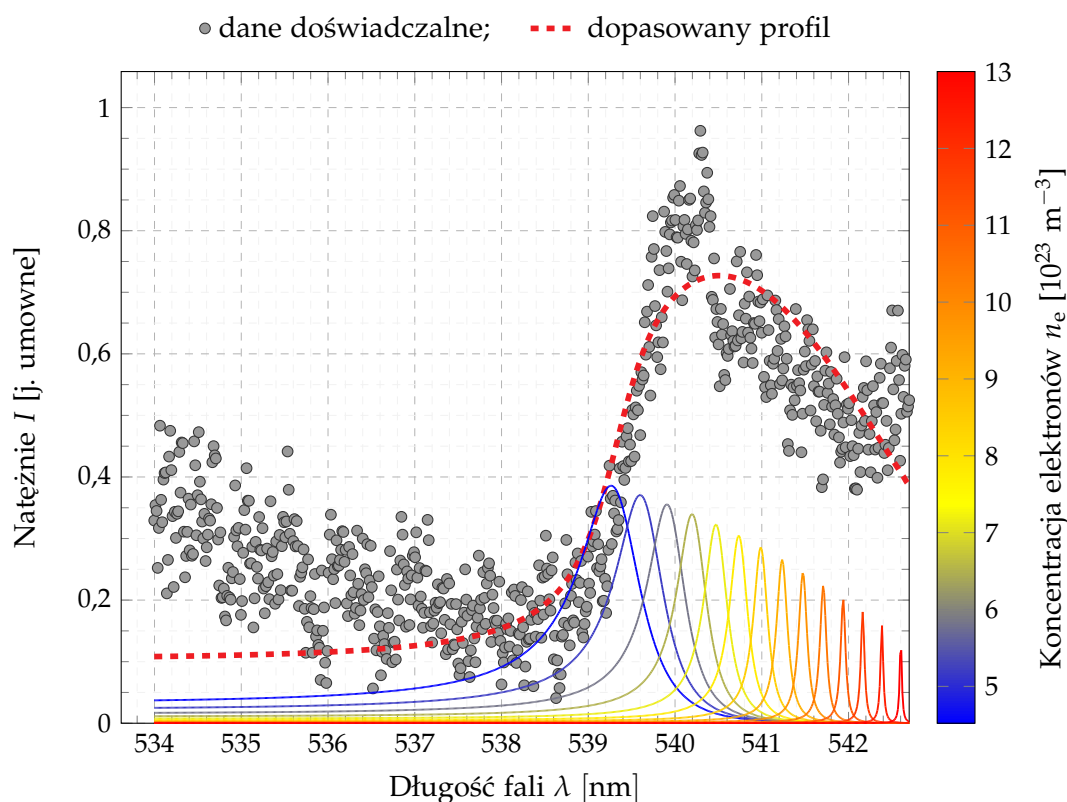
Rysunek V.24 przedstawia widma RT (w części przesuniętej ku czerwieni) zarejestrowane dla 2 różnych fluencji impulsu lasera dla opóźnienia $\Delta t = 0,4 \mu\text{s}$. W tym przypadku widoczna jest zmiana charakteru widma, którego maksimum elektronowe uległo znacznemu rozszerzeniu ale od strony większych odstrojeń $\Delta\lambda$. Jak widać rozszerzenie to rośnie z fluencją impulsu. Tego typu widmo to suma wielu widm RT rejestrowanych przy zmieniających się w trakcie impulsu parametrach plazmy – n_e i T_e . Celem jakościowej interpretacji zarejestrowanych widm wykonano obliczenia wypadkowych widm RT dla przypadków rosnącej temperatury elektronowej przy ustalonej

wartości n_e oraz dla rosnącej koncentracji elektronów przy ustalonej wartości T_e . Amplitudy poszczególnych profili składowych były ważone współczynnikami, których wartość odpowiadała chwilowej wartości natężenia impulsu lasera opisywanego tzw. funkcją przełącznika dobroci wnęki laserowej (ang. *Q-switch*) (III.47). Wzrost T_e przyjęto zgodnie z równaniem (III.46) opisującym podgrzewanie elektronów w procesie OPH. Natomiast wzrost n_e przyjęto jako liniowy pomiędzy wartościami minimalną a maksymalną, przy czym maksimum n_e przypadało na maksimum natężenia impulsu. Krzywe przerywane na rysunkach V.25 i V.26 oznaczają wypadkowe widma RT. Ponadto, na rysunkach tych zamieszczono również kilka pojedynczych widm RT otrzymanych dla konkretnych par wartości (n_e , T_e) oraz widmo RT zarejestrowane eksperymentalnie. Na podstawie wyników tych symulacji można stwierdzić, że zarejestrowane widmo RT to w znacznej mierze wynik wzrostu koncentracji elektronów w trakcie oddziaływania plazmy z impulsem laserowym czyli wynik zwiększonej jonizacji plazmy. Wniosek ten jest identyczny jak wyciągnięty na podstawie zmian rejestrowanych w widmach emisyjnych.



Rys. V.25. Próba zasymulowania profilu rozpraszania Thomsona dla opóźnienia $\Delta t = 0,4 \mu s$ wykonanego laserem próbkującym o dużej energii. Przerywaną czerwoną krzywą zaznaczono dopasowany profil, składający się sumy poszczególnych profili RT z temperaturami wynikającymi z modelu grzania przy stałej koncentracji $n_e = 5,5 \cdot 10^{23} m^{-3}$, na dole kilka przykładowych profili przy uwzględnieniu wag, kolor odwzorowuje wyliczoną T_e .

Na koniec należy zauważyć, że rejestrowane widma eksperymentalne to efekt akumulacji sygnałów optycznych na matrycy CCD zazwyczaj z wielu tysięcy impulsów



Rys. V.26. Próba zasymulowania profilu rozpraszania Thomsona dla opóźnienia $\Delta t = 0,4 \mu\text{s}$ wykonanego laserem próbkującym o dużej energii. Przerywaną czerwoną krzywą zaznaczono dopasowany profil, składający się sumy poszczególnych profili RT z linowym wzrostem n_e z wagami wynikającymi z natężenia impulsu lasera opisywanego tzw. funkcją przełącznika dobroci wnęki laserowej (ang. *Q-switch*), oraz stałą temperaturą elektronów $n_e = 55\,000 \text{ K}$, na dole kilka przykładowych profili przy uwzględnieniu wag, kolor odwzorowuje użytą n_e .

laserowych. Brak powtarzalności plazmy od impulsu do impulsu, w tym jej położenia, skutkuje zmianą jej parametrów w objętości widzianej przez układ optyczny i kamerę CCD, a więc zmianą rejestrowanego widma RT. Tak więc fluktuacje plazmy mogą prowadzić do podobnych zmian w widmie rozpraszania jak te wynikające z jej oddziaływania z impulsem lasera. Ilościowa analiza tego typu efektów jest warta dalszych badań ale wykracza poza ramy tej pracy.

Rozdział VI

Podsumowanie i wnioski

Głównym celem niniejszej pracy była odpowiedź na pytanie: czy i do jakiego stopnia plazmę indukowaną laserowo w atmosferze argonu można traktować jako plazmę w stanie lokalnej równowagi termodynamicznej. W tym celu wykonano diagnostykę tejże plazmy za pomocą dwóch całkowicie niezależnych od siebie metod: laserowego rozpraszania Thomsona i optycznej spektroskopii emisyjnej, co już czyni samą pracę oryginalną.

Realizacja postawionego zadania wymagała zestawienia od podstaw i uruchomienia w nowej siedzibie WFAIS UJ układu do laserowego rozpraszania Thomsona. Układ ten został następnie rozbudowany o część służącą do pomiarów widm emisyjnych PIL z możliwością kontroli stopnia samoabsorpcji linii widmowych oraz o część pozwalającą na kalibrację rejestrowanych sygnałów optycznych ze względu na czułość spektralną układów optycznego i detekcji. Zmiany w układzie pomiarowym, jak te związane z kalibracją danych na czułość spektralną układu doświadczalnego, zostały uwzględnione w programach dopasowujących widma rozpraszania Thomsona, co doprowadziło do lepszej zgodności pomiędzy widmami syntetycznymi a tymi uzyskanymi z pomiarów. Ponadto, w języku programowania PYTHON napisano autorskie skrypty do analizy danych emisyjnych, wyliczające całkowite natężenia badanych linii oraz parametry ich profili, a następnie temperatury wzbudzeniowe, jonizacyjną i koncentracje swobodnych elektronów. Dane emisyjne tu otrzymane posłużyły również do testowania, tworzonego równolegle przez prof. B. Pokrzywkę, programu wykonującego odwrotną transformację Abela. Testy te umożliwiły identyfikację wielu problemów natury numerycznej oraz opracowanie właściwej procedury przygotowania danych wejściowych.

Bardzo dokładnie zbadano również wpływ impulsu lasera sondującego (próbkującego) zarówno na widma RT jak i widma emisyjne. Dzięki temu można było dokonać odpowiednich korekt co do rzeczywistej temperatury elektronowej w plazmie i ustalić poziom fluencji impulsu lasera poniżej którego można przyjąć samą metodę RT jako nieinwazyjną.

Przeprowadzono badania stanu równowagi termodynamicznej plazmy w warunkach występowania odpowiednio silnych linii widmowych Ar I i/lub Ar II, czyli w warunkach użytecznych z punktu widzenia techniki LIBS. Warunki na istnienie LRT zostały zweryfikowane pozytywnie dla przyosiowych obszarów plazmy i dla odpowiednio wczesnych etapów jej ewolucji, gdy charakteryzuje się ona odpowiednio dużymi koncentracjami swobodnych elektronów. Jednocześnie wyniki przeprowadzonych eksperymentów pokazują różnice pomiędzy temperaturą elektronową, otrzymaną na podstawie widm RT, a temperaturami wzbudzeniowymi i jonizacyjną wyznaczonymi metodami OSE. Szczególnie duża rozbieżność zachodzi dla najwcześniejszego z badanych etapów ewolucji plazmy, co częściowo można tłumaczyć olbrzymią niepewnością systematyczną odnośnie wyznaczenia rzeczywistej temperatury elektronowej z uwagi na małą liczbę (a dokładnie 1) punktów pomiarowych przy korekcie na efekt podgrzewania impulsem laserowym.

W tym miejscu należy wyraźnie podkreślić, że tak jak w każdym eksperymencie tak i w tej pracy, pierwszorzędny wpływ na wyniki końcowe ma jakość danych pomiarowych, tutaj widm RT i widm emisyjnych. W szczególności mały stosunek sygnału do szumu dla większości linii emisyjnych i odstępstwa od zakładanej cylindrycznej symetrii plazmy prowadzą do olbrzymich niepewności dla wyników końcowych. W przypadku badanej PIL, która nie tylko ma charakter przejściowy i jest silnie niejednorodna, ale z natury powstaje w sposób stochastyczny (w przeciwieństwie do plazmy towarzyszącej procesowi ablacji laserowej), rejestrowane sygnały optyczne cechuje bardzo ograniczona powtarzalność. Taka właściwość źródła plazmowego niewątpliwie była olbrzymim wyzwaniem dla autora i jest zasadniczym problemem w badaniach PIL powstających na zasadzie przebiecia laserowego w gazach o wysokiej energii jonizacji.

Podsumowując, opisane w tej pracy eksperymenty są zasadniczo pierwszymi, w których diagnostykę PIL przeprowadzono dwiema całkowicie niezależnymi metodami – spektroskopii emisyjnej oraz laserowej i dają one komplementarne informacje. Otrzymane wyniki stanowią zapewne ważny przyczynek do dalszej dyskusji w ramach „społeczności LIBS” odnośnie wiarygodności rezultatów otrzymywanych samą techniką LIBS w warunkach PIL podobnych do tych opisanych przez autora.

Powstały układ doświadczalny wraz z oprogramowaniem i procedurami numerycznymi do obróbki danych RT i emisyjnych może znaleźć wiele zastosowań. Już teraz wykonywane są precyzyjne pomiary tzw. profili Starka linii emisyjnych wodoru, których celem jest m.in. weryfikacja wyników obliczeń *ab initio*. Ponadto, na bazie stworzonego układu do rozpraszania Thomsona przeprowadzono niedawno eksperymenty z tzw. dwu-kolorowym RT, które pozwolą również na bezpośrednie pomiary temperatury cząstek ciężkich w plazmie i jej stopnia jonizacji. Tematy te są aktualnie rozwijane w Zakładzie Fotoniki w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego i będą przedmiotem kolejnej rozprawy doktorskiej.

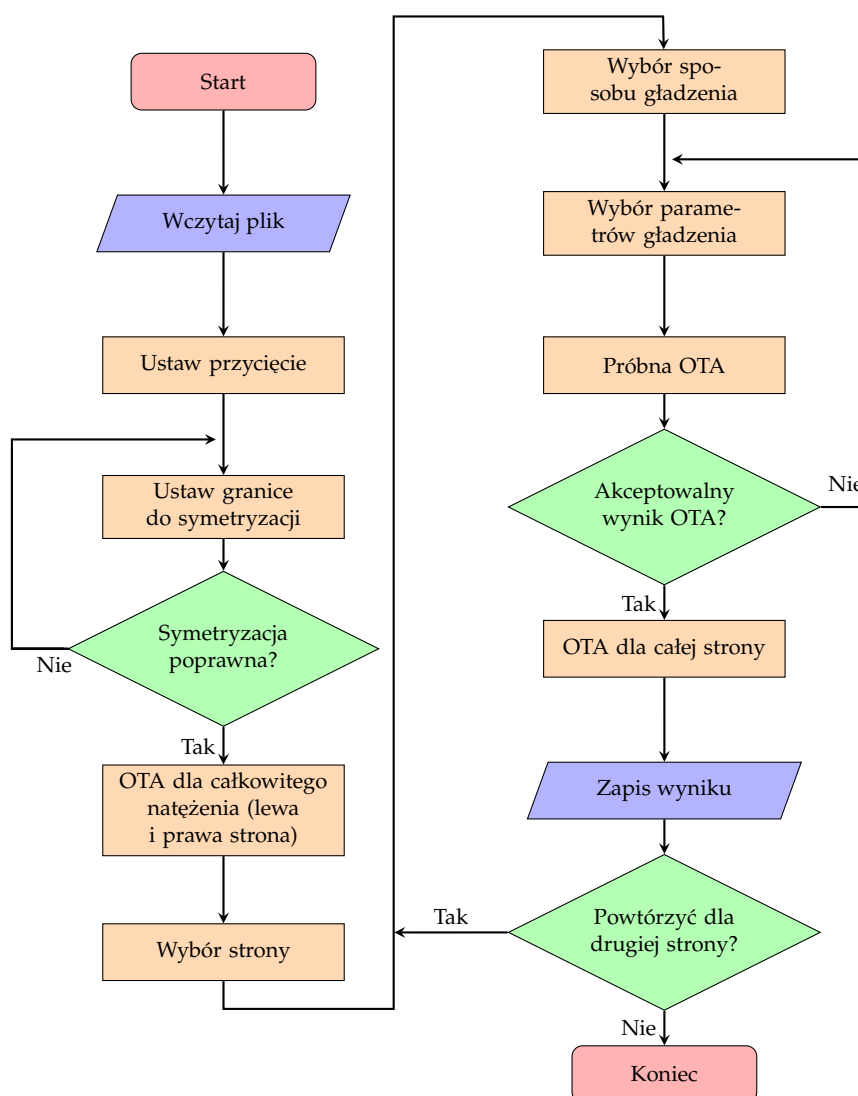
Dodatek A

Program i procedura odwrotnej transformacji Abela

Program wykonujący odwrotną transformację Abela (OTA) został napisany przez B. Pokrzywkę w środowisku programistycznym LabWindows/CVI opartym na języku ANSI C. W programie można wyodrębnić trzy zasadnicze kroki, w których czynny udział bierze użytkownik, a które mają zasadniczy wpływ na wynik OTA. Tymi krokami są: (i) wybór zakresu danych, (ii) znajdowanie osi symetrii plazmy oraz (iii) ustalenie parametrów odpowiedzialnych za wygładzanie danych. Schemat blokowy pokazujący poszczególne kroki podejmowane przez użytkownika został zilustrowany na rysunku [A.1](#). Program nie zakłada pełnej symetrii cylindrycznej badanej plazmy, ale dzieli jej obszar na dwie części, które z osobna poddawane są analizie.

Dane wejściowe należy przygotować w formacie `.spe`. Jest to format wewnętrzny programu WINSPEC sterującego pracą kamery. W nagłówkach zbiorów danych zapisywanych w tym formacie przechowywane są wszystkie informacje dotyczące procesu detekcji promieniowania, takie jak np. liczba uśrednień, czas naświetlania, położenie siatki spektrometru czy data i godzina pomiaru. Wynik otrzymywane z programu również są zapisywane w formacie `.spe` z zachowanymi wszystkimi informacjami z nagłówka zbioru wsadowego. Szczegółowe informacje o formacie pliku znajdują się w dokumentacji programu i są ogólnodostępne w Internecie (np. [\[181\]](#)).

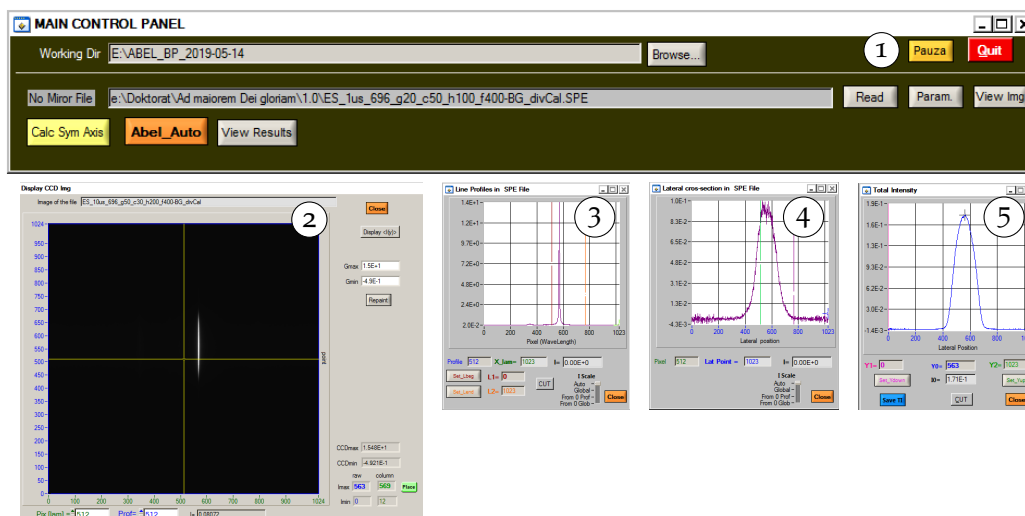
Opisywany tu program ma własne procedury wyświetlania danych w skali 256 odcieni szarości i w ten sposób prezentowane są dane zmierzone po wstępnym ich opracowaniu (korekcja na prąd ciemny i klatkę wyrównawczą czyli tzw. *flatfield*) w programie WINSPEC. Plik `.spe` oprócz nagłówka zawiera dwuwymiarową mapę zliczeń, gdzie na jednej osi mamy długości fal rejestrowanego światła, a na drugiej położenie względem przekroju plazmy (oś Oy wzdłuż szczeliny spektrometru). Wczytanie pliku odbywa się po wybraniu procedury READ na panelu głównym użytkownika (por. rys.



Rys. A.1. Schemat blokowy programu wykonującego odwrotną transformację Abela.

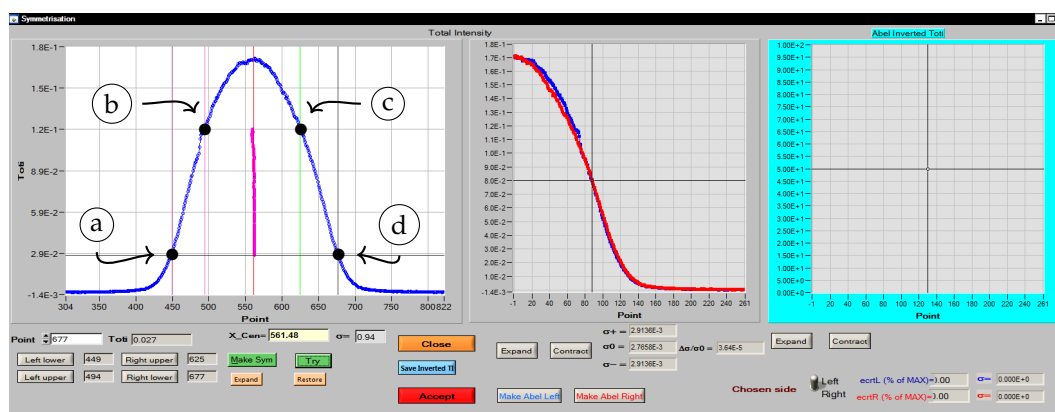
A.2 ①). Po jego załadowaniu, za pomocą komendy PARAM, można podglądać wartości parametrów spektrometru i kamery ICCD ustawione podczas wykonywania pomiaru.

W celu wybrania zakresu poddawanego opracowaniu, na panelu głównym należy wybrać VIEW IMG. Następnie, w nowo otwartym oknie dialogowym DISPLAY CCD IMG (rys. A.2 ②), należy wybrać DISPLAY <l(y)> otwierający okna w których wyświetlane są dane w funkcji długości fali – LINE PROFILE IN SPE FILE i w funkcji położenia O_y – LATERAL CROSS-SECTION IN SPE FILE oraz ich przekrój boczny (ang. *lateral*) będący sumą po wszystkich długościach fali TOTAL INTENSITY. Poza obszarem plazmy natężenie światła powinno wynosić zero. Jednak w praktyce jest to obszar o niezerowej liczbie zliczeń i stosunkowo dużym szumie, co wprowadza znaczące błędy podczas wykonywania obliczeń. Z tego powodu zakres danych poddawanych OTA powinien być wstępnie ograniczony. Warto w tym celu wybrać obszar nieco większy niż obszar



Rys. A.2. Program do OTA: ① okno panelu głównego, służącego do wczytywania pliku oraz wywoływania poszczególnych kroków działania programu, ② obraz wczytanych danych, ③ wybrany przekrój wzdłuż długości fali, ④ wybrany przekrój wzdłuż położenia y , ⑤ całkowite natężenie wysumowane po wszystkich długościach fali.

w którym widoczne jest światło z plazmy (do pięciu linii w górę i w dół), aby wyeliminować ewentualne błędy spowodowane odejmowaniem prądu ciemnego. Taki wybór pozwala uniknąć problemu definiowania pierwszej pochodnej w punktach skrajnych (pierwsza i druga pochodna powinny się tam zerować), co jest wymagane podczas obliczeń. Wyboru granic dokonuje się albo na mapie zarejestrowanego natężenia zaznaczając je za pomocą kursora, albo wpisując ręcznie numer profilu granicznego w oknie PROF. Po zaznaczeniu profilu wybór dolnej i górnej granicy zatwierdza się odpowiednio przyciskami SET_YDOWN i SET_YUP w oknie TOTAL INTENSITY (rys. A.2 ⑤). Przycięcie zakresu danych zatwierdza się za pomocą komendy CUT. Niepotrzebne okna zamyka się za pomocą funkcji CLOSE w panelu DISPLAY CCD IMG.

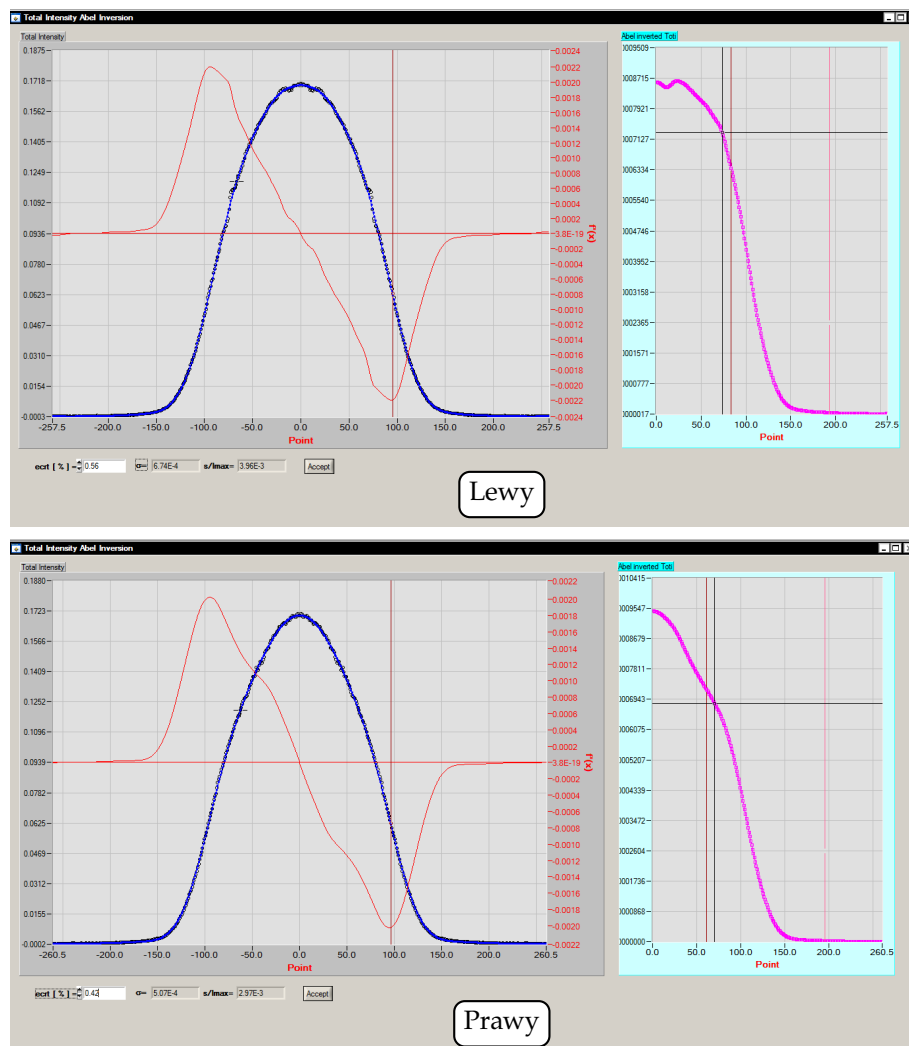


Rys. A.3. Okno wyboru osi plazmy, literami ①, ②, ③, ④ oznaczono kolejne miejsca na podstawie których dokonano obliczenia osi.

Kolejnym krokiem na drodze do OTA jest wyznaczenie osi plazmy. Całość rozkładu „całkowitego natężenia” (jako numeryczna suma) jest interpolowana za pomocą funkcji sklejanych (splajn, ang. *spline*). Dla każdego punktu na osi poziomej przekroju wyliczany jest punkt symetryczny, a odległość między nimi dzielona jest na pół, dając położenie środka. Na podstawie wyznaczonych „środków” obliczana jest ich średnia wartość oraz średnie odchylenie standardowe. Poprawność obliczeń sprawdza się w ten sposób, że wyznaczoną oś przesuwamy o jedno odchylenie standardowe w lewo i w prawo, a następnie wylicza się χ^2 . Jeśli χ^2 jest odpowiednio małe przyjmuje się, że dokonano prawidłowego wyboru osi. Wynik tej procedury daje zadowalające rezultaty w tych miejscach, w których nachylenie rozkładu (gradient) jest duże. W miejscach o małej wartości pochodnej, tj. w okolicach maksimum i w obszarze skrzydeł, procedura zawodzi, ponieważ małe fluktuacje natężenia powodują duże fluktuacje położenia wyznaczanych punktów. W takim przypadku należy arbitralnie wybrać obszar, w którym pochodna funkcji ma dużą wartość.

Aby wyznaczyć oś plazmy, z głównego panelu użytkownika należy wywołać moduł CALC SYM-AXIS, który otworzy okno SYMMETRISATION (rys. A.3). Na głównym wykresie pokazane jest całkowite natężenie promieniowania plazmy w funkcji położenia (oś Oy). Użytkownik musi teraz wybrać granice środkowego obszaru plazmy, na podstawie których będzie liczone położenie osi plazmy. Wyboru tego dokonuje się poprzez wskazanie na wykresie lewych dolnej i górnej oraz prawych dolnej i górnej granic tego obszaru. Zatwierdzenia wyboru tych granic dokonuje się odpowiednio za pomocą przycisków LEFT LOWER, LEFT UPPER, RIGHT LOWER i RIGHT UPPER (por. A.3 a), b), c), d)). Po wybraniu tych punktów wykonywana jest symetryzacja rozkładu za pomocą polecenia MAKE SYM. Następnie, po wywołaniu komendy TRY, profil dzielony jest na dwie części i obie połowy nakładane są na siebie w celu wizualizacji wyniku. W przypadku uznania, że symetryzacja jest nieakceptowalna, można wrócić do poprzedniego kroku wybierając opcję RESTORE. Po otrzymaniu satysfakcjonującego położenia osi kolejnym krokiem jest wykonanie wstępnej OTA dla całkowitego natężenia linii. Taką inwersję Abela wykonuje się osobno dla lewej i dla prawej strony rozkładu. Porównanie wyników dla obu stron (dla całkowitego natężenia) pokazuje na ile wybór osi był właściwy i do jakiego stopnia plazma jest symetryczna. Ponadto, po wykonaniu OTA z osobna dla każdej długości fali λ i dla każdej strony plazmy można wyliczyć całkowite natężenie promieniowania i porównać je z tym otrzymanym na podstawie OTA dla całkowitego natężenia. Tym sposobem można stwierdzić, czy procedura OTA dla kolejnych długości fal przebiegała prawidłowo. W celu wykonania OTA należy wybrać stronę i odpowiednio komendy MAKE ABEL LEFT/RIGHT.

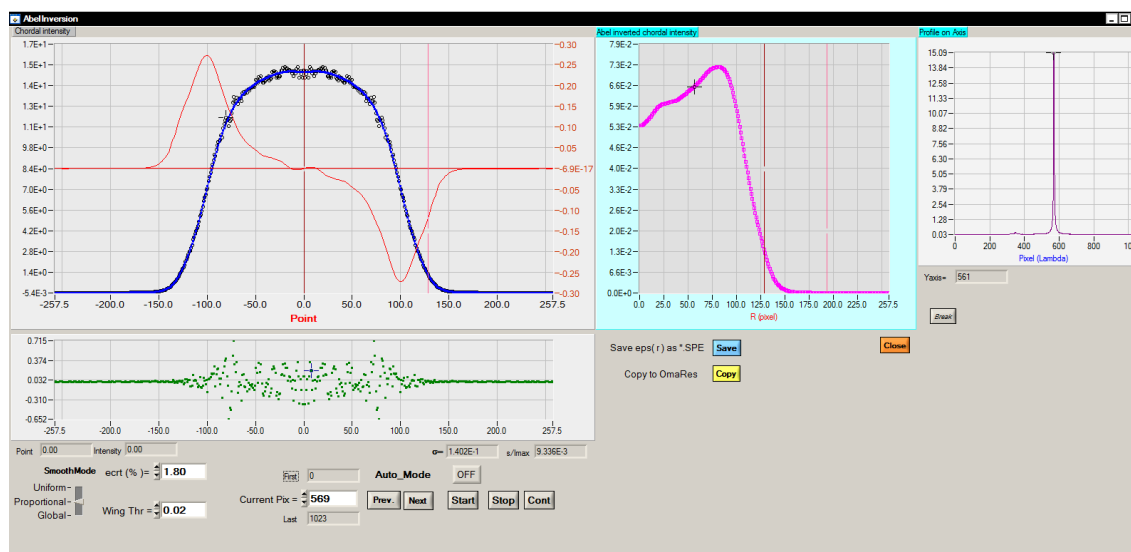
W nowo otwartym oknie TOTAL INTENSITY ABEL INVERSION (rys. A.4) przedstawiony jest wykres całkowitego natężenia linii składający się z wybranej części profilu wysumowanego po długościach fal (puste punkty), wygładzony wykres (niebieska krzywa) oraz wykres pierwszej pochodnej dla wygładzonego natężenia (czerwona krzywa). Po



Rys. A.4. Okno odwrotnej transformacji Abela dla lewej i prawej strony całkowitego natężenia sygnału plazmy. Puste punkty to całkowite natężenie, niebieska linia to dopasowany profil, czerwona krzywa przedstawia pierwszą pochodną dopasowanego profilu, różowe punkty to wynik transformacji.

prawej stronie znajduje się wykres ilustrujący wynik odwrotnej transformacji Abela (różowy). Procedura OTA odbywa się poprzez wygładzenie zarejestrowanego profilu funkcjami sklejanyymi 3. stopnia, a następnie dokonanie interpolacji dla punktów pośrednich również funkcjami sklejanyymi. Tym sposobem rozważany profil zostaje przybliżony funkcjami analitycznymi, które można bez problemu całkować zgodnie ze wzorem (II.7). Stopień wygładzenia ustawia się wpisując odpowiednią wartość w oknie $ECRT$ [%], przy czym wartość „0” oznacza brak gładzenia czyli interpolację. Wartość tego parametru ustala się na podstawie wykresu pierwszej pochodnej, która powinna być gładka i bez nadmiernych oscylacji. Przeważnie wartość parametru gładzenia wynosi nie więcej niż kilka procent. Wyboru wartości parametru gładzenia dokonuje się poprzez naciśnięcie **ACCEPT**. Następnie całą procedurę gładzenia danych dokonuje się dla drugiej strony plazmy.

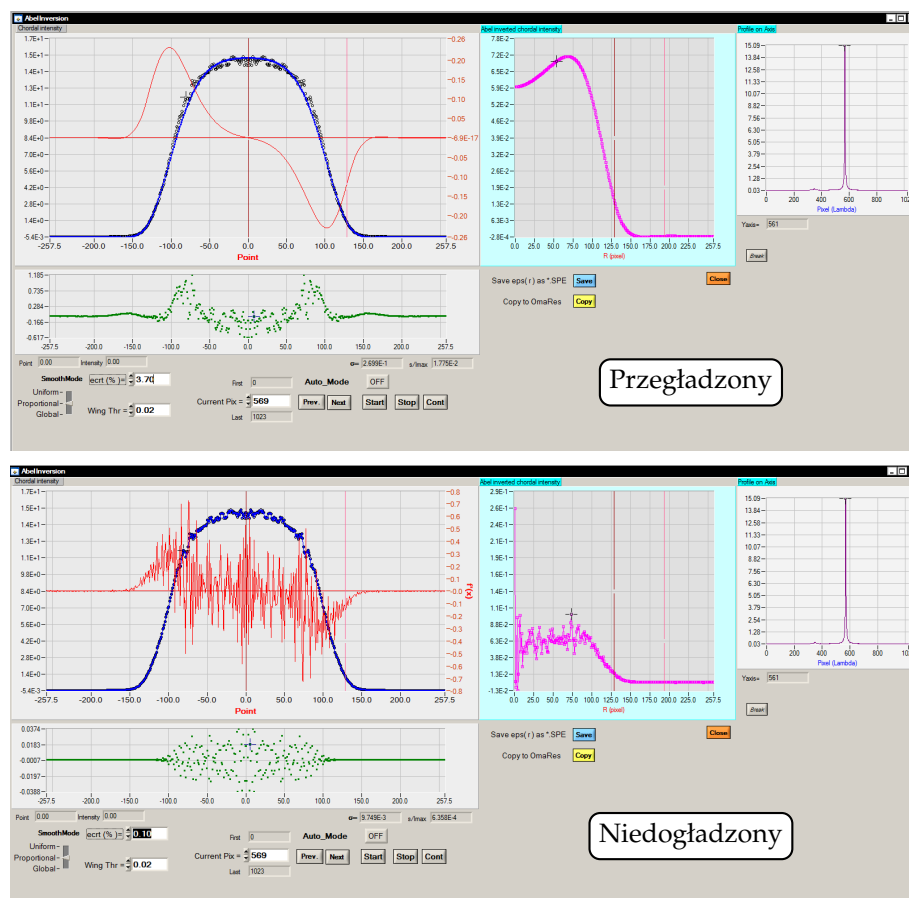
Po wykonaniu obu wstępnych operacji – wybór obszaru do procedowania i ustalenie osi plazmy – należy wybrać stronę do dalszego procedowania. Tego wyboru dokonuje się poprzez ustawienie CHOSEN SIDE w pozycji LEFT bądź RIGHT na panelu SYMMETRISATION. Wybór zatwierdzany przez kliknięcie na ACCEPT.



Rys. A.5. Okno programu do automatycznej OTA. Główne wykresy identyczne jak poprzednio, zielone punkty oznaczają residua pomiędzy dopasowanym profilem a danymi doświadczalnymi.

W celu wykonania OTA dla całej tablicy, należy wywołać komendę ABEL_AUTO w menu głównym. W nowym oknie ABEL INVERSION (rys.A.5) przeprowadzana jest automatyczna inwersja Abela wybranej strony plazmy. Wygląd okna dialogowego jest podobny do poprzedniego ale zawiera dodatkowo wykres ukazujący residua pomiędzy dopasowanym (wygładzonym) profilem a danymi pomiarowymi. Celem wykonania OTA na początku, w polu SMOOTH MODE, należy wybrać sposób gładzenia. Do wyboru są trzy metody: jednorodna (UNIFORM), proporcjonalna (PROPORTIONAL) i globalna (GLOBAL). Gładzenie jednorodne używa jednakowej wartości parametru gładzenia dla całego profilu, gładzenie proporcjonalne wartości odwrotnie proporcjonalnej do natężenia, a gładzenie globalne jednakowej wartości dla całej macierzy. Gładzenie jednorodne (zarówno lokalne jak i globalne) jest niewskazane, ponieważ obszary o mniejszym natężeniu są wygładzone bardziej aniżeli te o większym natężeniu (środek rozkładu). Z tego powodu zalecane jest stosowanie gładzenia proporcjonalnego. Dodatkowo, gładzenie proporcjonalne przy ustawionym parametrze WING THR dla skrzydeł o zadanim natężeniu względnym, stosuje gładzenie jednorodne. Zabezpiecza to przed przypadkowymi ujemnymi wartościami w peryferyjnych obszarach plazmy. Typowe wartości ECRT (%) są średnio o rząd wielkości większe niż dla wstępnej procedury OTA. Z kolei wartość WING THR sięga 0,05 t.j. kilku procent. Po zatwierdzeniu wartości powyższych parametrów komenda START rozpoczyna procedurę OTA, która przebiega po kolei po wszystkich profilach (długościach fali). Po

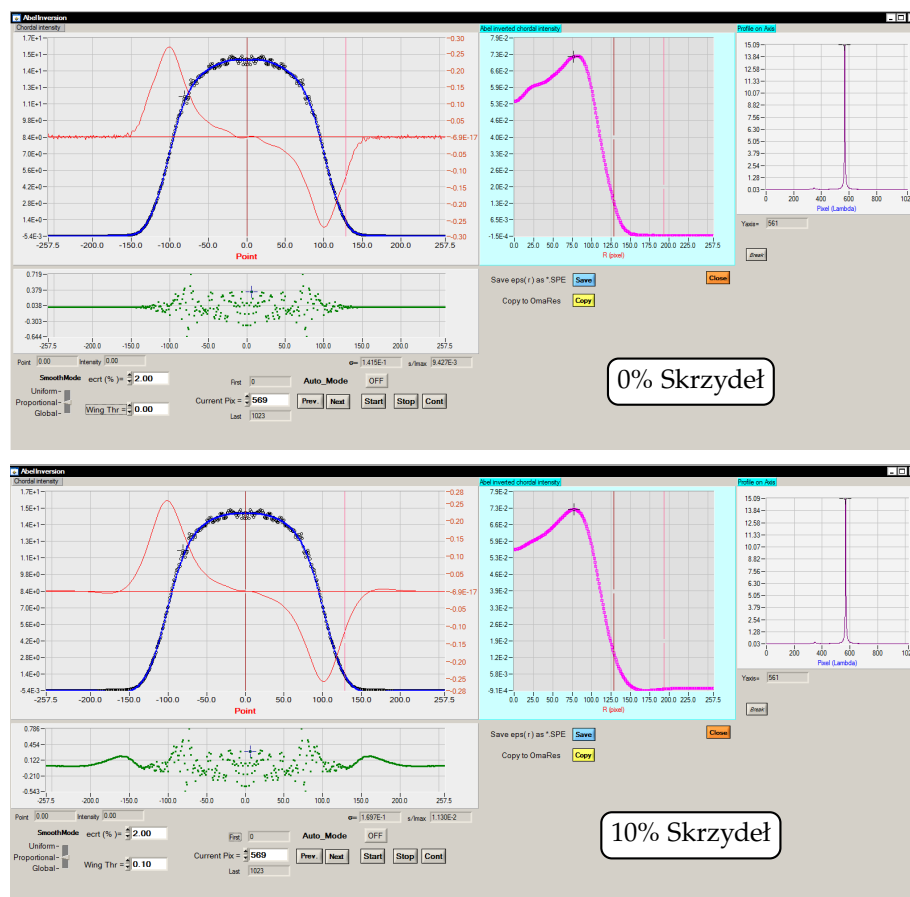
zakończeniu obliczeń ich wynik należy zapisać za pomocą funkcji `SAVE`, a następnie powtórzyć całą procedurę dla drugiej strony plazmy. Należy zaznaczyć, że wartość parametru gładzenia używana w procedurze OTA dla kolejnych λ jest około 10 razy większa niż w przypadku OTA dla całkowitych natężeń.



Rys. A.6. Przykłady źle dobranych parametrów gładzenia podczas wykonywania OTA, odpowiednio za bardzo wygładzone dane, oraz nie poddane gładzeniu.

Przykładowe wyniki OTA dla źle dobranych wartości parametrów gładzenia są pokazane na rysunkach A.6 oraz A.7. Na pierwszym rysunku przedstawiono konsekwencje ustawienia zbyt dużej wartości parametru gładzenia (przegładzenie), natomiast na drugim dla przypadku jego zerowej wartości czyli całkowitego braku gładzenia. W przypadku przegładzenia można zauważyć, że zmienił się profil procedowanej linii, co najlepiej widać po rozkładzie residuów, który odbiega od rozrzutu statystycznego. Z kolei, w przypadku braku gładzenia rozkład wartości pierwszej pochodnej jest bardzo rozrzucony (ponieważ śledzi dokładnie punkty pomiarowe), co przekłada się na duże niedokładności odzyskanego profilu linii.

Konsekwencje złego doboru poziomu sygnału/zliczeń poniżej którego powinno się stosować gładzenie jednorodne zostały pokazane na rysunkach A.7. Pierwszy z tych rysunków odnosi się do sytuacji kiedy gładzenie jednorodne zastosowano do całego zakresu danych, tzn. `WING THR = 0`. W tym przypadku, na wykresie pokazującym



Rys. A.7. Przykłady źle dobranych parametrów opisujących zakres stosowania gładzenia jednorodnego na skrzydłach. Odpowiednio brak gładzenia jednorodnego skrzydeł i za duży zakres gładzenia (10%).

pierwszą pochodną, w obszarach skrzydeł linii, widoczne jest znaczne zaszumienie. Z kolei przy zbyt zastosowaniu gładzenia jednorodnego dla zbyt dużego obszaru – przykład (WING THR= 0.10) – pierwsza pochodna w rejonie odpowiadającym skrzydłom linii jest gładka, natomiast dochodzi do wyraźnej zmiany kształtu skrzydeł, co najlepiej uwidacznia się na wykresie przedstawiającym residua. Zmiana profilu linii wpływa na ostateczny wynik, co można zauważyć poprzez porównanie wyników OTA dla środkowych obszarów, dla przypadków WING THR = 0.0 i 0.1%. W drugim przypadku na osi natężenie światła jest większe.

Końcowe wyniki OTA umieszczane są w tablicy w formacie .spe i mogą być wyświetlane w tej samej procedurze co dane wejściowe. Pokazana procedura prowadzona jest dla obu stron. Formalnie wynikiem OTA jest $\varepsilon(r)$ dla $r > 0$. Jednakże, aby na jednym obrazie zamieścić wyniki OTA dla obu stron, obszarom z $r < 0$ odpowiadają wyniki OTA dla $y < 0$, a $r > 0$ wynikom OTA dla $y > 0$.

Bibliografia

- [1] Zespół Biblistów Polskich. *Pismo Święta Starego i Nowego Testamentu, najnowszy przekład z języków oryginalnych z komentarzem*. Edycja Świętego Pawła, 2012.
- [2] D Syvilay, A Texier, A Arles, B Gratuze, N Wilkie-Chancellier, L Martinez, S Serfaty, and V Detalle. Trace element quantification of lead based roof sheets of historical monuments by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 103:34–42, 2015.
- [3] Tao Xu, Jie Liu, Qi Shi, Yi He, Guanghui Niu, and Yixiang Duan. Multi-elemental surface mapping and analysis of carbonaceous shale by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 115:31–39, 2016.
- [4] Niklas Hausmann, Panagiotis Siozos, Andre Lemonis, Andre Carlo Colonese, Harry Kenneth Robson, and Demetrios Anglos. Elemental mapping of Mg/Ca intensity ratios in marine mollusc shells using laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(8):1467–1472, 2017.
- [5] Marco Aurélio Sperança, Francisco Wendel Batista de Aquino, Marcelo Adorna Fernandes, Alejandro Lopez-Castillo, Renato Lajarim Carneiro, and Edenir Rodrigues Pereira-Filho. Application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Hyperspectral Images for Direct Evaluation of Chemical Elemental Profiles of Coprolites. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41(2):273–282, 2017.
- [6] JO Cáceres, F Pelascini, V Motto-Ros, S Moncayo, F Trichard, G Panczer, A Marín-Roldán, JA Cruz, I Coronado, and J Martín-Chivelet. Megapixel multi-elemental imaging by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, a technology with considerable potential for paleoclimate studies. *Scientific reports*, 7(1):5080, 2017.
- [7] Jose R Chirinos, Dayana D Oropeza, Jhanis J Gonzalez, Huaming Hou, Mark Morey, Vassilia Zorba, and Richard E Russo. Simultaneous 3-dimensional elemental imaging with LIBS and LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(7):1292–1298, 2014.

- [8] Sari Romppanen, Heikki Häkkinen, and Saara Kaski. Singular value decomposition approach to the yttrium occurrence in mineral maps of rare earth element ores using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 134:69–74, 2017.
- [9] Pavel Pořízka, Saara Kaski, Aleš Hrdlička, Pavlína Modlitbová, Lucia Sládková, Heikki Häkkinen, David Prochazka, Jan Novotný, Petr Gadas, Ladislav Čelko, et al. Detection of fluorine using laser-induced breakdown spectroscopy and Raman spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(10):1966–1974, 2017.
- [10] Marcus T Sweetapple and Steven Tassios. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as a tool for in situ mapping and textural interpretation of lithium in pegmatite minerals. *American Mineralogist*, 100(10):2141–2151, 2015.
- [11] Marek Hoehse, Igor Gornushkin, Sven Merk, and Ulrich Panne. Assessment of suitability of diode pumped solid state lasers for laser induced breakdown and Raman spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(2):414–424, 2011.
- [12] J Novotný, M Brada, M Petrilak, D Prochazka, K Novotný, A Hrdlička, and J Kaiser. A versatile interaction chamber for laser-based spectroscopic applications, with the emphasis on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 101:149–154, 2014.
- [13] Application of handheld laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) to geochemical analysis, author=Connors, Brendan and Somers, Andrew and Day, David. *Applied spectroscopy*, 70(5):810–815, 2016.
- [14] Kerstin Kuhn, Jeannet A Meima, Dieter Rammlmair, and Christian Ohlendorf. Chemical mapping of mine waste drill cores with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) for mineral resource exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 161:72–84, 2016.
- [15] F Trichard, S Moncayo, D Devismes, F Pelascini, J Maurelli, A Feugier, C Sasseville, F Surma, and V Motto-Ros. Evaluation of a compact VUV spectrometer for elemental imaging by laser-induced breakdown spectroscopy: application to mine core characterization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(8):1527–1534, 2017.
- [16] Kheireddine Rifai, Marcel Laflamme, Marc Constantin, François Vidal, Mohamad Sabsabi, Alain Blouin, Paul Bouchard, Konstantinos Fytas, Maryline Castello, and Blandine Nguengang Kamwa. Analysis of gold in rock samples using laser-induced breakdown spectroscopy: matrix and heterogeneity effects. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 134:33–41, 2017.

- [17] Léna Bassel, Vincent Motto-Ros, Florian Trichard, Frédéric Pelascini, Faten Amari, Rémy Chapoulie, Catherine Ferrier, Delphine Lacanette, and Bruno Bousquet. Laser-induced breakdown spectroscopy for elemental characterization of calcitic alterations on cave walls. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(3):2197–2204, 2017.
- [18] Samuel Moncayo, Ludovic Duponchel, Niloofar Mousavipak, Gérard Panczer, Florian Trichard, Bruno Bousquet, Frédéric Pelascini, and Vincent Motto-Ros. Exploration of megapixel hyperspectral LIBS images using principal component analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(2):210–220, 2018.
- [19] Cécile Fabre, Damien Devismes, Samuel Moncayo, Frédéric Pelascini, Florian Trichard, Andrei Lecomte, Bruno Bousquet, Jean Cauzid, and Vincent Motto-Ros. Elemental imaging by laser-induced breakdown spectroscopy for the geological characterization of minerals. *J. Anal. At. Spectrom.*, 33:1345–1353, 2018.
- [20] BD Strycker, K Wang, M Springer, and AV Sokolov. Chemical-specific imaging of shallowly buried objects using femtosecond laser pulses. *Applied optics*, 52(20):4792–4796, 2013.
- [21] Christian Beresko, Thomas Dietz, Peter Kohns, and Georg Ankerhold. Schnelle Materialanalyse mit Lasern. *tm - Technisches Messen*, 81, 01 2014.
- [22] Stefano Pagnotta, Marco Lezzerini, Laura Ripoll-Seguer, Montserrat Hidalgo, Emanuela Grifoni, Stefano Legnaioli, Giulia Lorenzetti, Francesco Poggialini, and Vincenzo Palleschi. Micro-Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Micro-LIBS) Study on Ancient Roman Mortars. *Applied Spectroscopy*, 71, 04 2017.
- [23] Olga Syta, Barbara Wagner, Ewa Bulska, Dobrochna Zielińska, Grażyna Zofia Żukowska, Jhanis Gonzalez, and Richard Russo. Elemental imaging of heterogeneous inorganic archaeological samples by means of simultaneous laser induced breakdown spectroscopy and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry measurements. *Talanta*, 179:784 – 791, 2018.
- [24] Branko Šavija, Erik Schlangen, José Pacheco, Steven Millar, Thorsten Eichler, and Gerd Wilsch. Chloride ingress in cracked concrete: a laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) study. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 12(10):425–442, 2014.
- [25] Shuxian Hong, Wallace Wai-Lok Lai, Gerd Wilsch, Rosemarie Helmerich, Robert Helmerich, Tobias Günther, and Herbert Wiggenhauser. Periodic mapping of reinforcement corrosion in intrusive chloride contaminated concrete with GPR. *Construction and Building Materials*, 66:671 – 684, 2014.

- [26] C. Gottlieb, S. Millar, S. Grothe, and G. Wilsch. 2D evaluation of spectral LIBS data derived from heterogeneous materials using cluster algorithm. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 134:58 – 68, 2017.
- [27] I. Lopez-Quintas, M.P. Mateo, V. Pinon, A. Yanez, and G. Nicolas. Mapping of mechanical specimens by laser induced breakdown spectroscopy method: Application to an engine valve. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 74-75:109 – 114, 2012. 6th Euro-Mediterranean Symposium on Laser Induced Breakdown Spectroscopy (EMSLIBS 2011).
- [28] I. Lopez-Quintas, V. Pinon, M.P. Mateo, and G. Nicolas. Effect of surface topography in the generation of chemical maps by laser-induced plasma spectroscopy. *Applied Surface Science*, 258(23):9432 – 9436, 2012. EMRS 2011 Spring Symp J: Laser Materials Processing for Micro and Nano Applications.
- [29] Fabienne Boué-Bigne. Laser-induced breakdown spectroscopy applications in the steel industry: Rapid analysis of segregation and decarburization. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63(10):1122 – 1129, 2008. A collection of papers presented at the Euro Mediterranean Symposium on Laser Induced Breakdown Spectroscopy (EMSLIBS 2007).
- [30] Fabienne Boué-Bigne. Simultaneous characterization of elemental segregation and cementite networks in high carbon steel products by spatially-resolved laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 96:21 – 32, 2014.
- [31] Ugur Alp Taparli, Lars Jacobsen, Axel Griesche, Katarzyna Michalik, David Mory, and Thomas Kannengiesser. In situ laser-induced breakdown spectroscopy measurements of chemical compositions in stainless steels during tungsten inert gas welding. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 139:50 – 56, 2018.
- [32] J.A. Varela, J.M. Amado, M.J. Tobar, M.P. Mateo, A. Yanez, and G. Nicolas. Characterization of hard coatings produced by laser cladding using laser-induced breakdown spectroscopy technique. *Applied Surface Science*, 336:396 – 400, 2015. E-MRS 2014 Spring Meeting. Symposium J. Laser Interaction with Advanced Materials: Fundamentals and Applications.
- [33] Jiaming Li, Zhongqi Hao, Nan Zhao, Ran Zhou, Rongxing Yi, Shisong Tang, Lianbo Guo, Xiangyou Li, Xiaoyan Zeng, and Yongfeng Lu. Spatially selective excitation in laser-induced breakdown spectroscopy combined with laser-induced fluorescence. *Opt. Express*, 25(5):4945–4951, Mar 2017.

- [34] R. Cerrato, A. Casal, M.P. Mateo, and G. Nicolas. Dealloying evidence on corroded brass by laser-induced breakdown spectroscopy mapping and depth profiling measurements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 130:1 – 6, 2017.
- [35] V. N. Lednev, P. A. Sdvizhenskii, M. Ya. Grishin, V. V. Cheverikin, A. Ya. Stavertiy, R. S. Tretyakov, M. V. Taksanc, and S. M. Pershin. Laser-induced breakdown spectroscopy for three-dimensional elemental mapping of composite materials synthesized by additive technologies. *Appl. Opt.*, 56(35):9698–9705, Dec 2017.
- [36] Christoph M. Ahamer, Kevin M. Riepl, Norbert Huber, and Johannes D. Pedarnig. Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy: Elemental imaging of thin films with high spatial resolution. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 136:56 – 65, 2017.
- [37] Rodrigo R.V. Carvalho, Jomarc A.O. Coelho, Jozemir M. Santos, Francisco W.B. Aquino, Renato L. Carneiro, and Edenir R. Pereira-Filho. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with hyperspectral imaging for the evaluation of printed circuit board composition. *Talanta*, 134:278 – 283, 2015.
- [38] Huaming Hou, Lei Cheng, Thomas Richardson, Guoying Chen, Marca Doeff, Ronger Zheng, Richard Russo, and Vassilia Zorba. Three-dimensional elemental imaging of Li-ion solid-state electrolytes using fs-laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). *J. Anal. At. Spectrom.*, 30:2295–2302, 2015.
- [39] P. Smyrek, Y. Zheng, H. J. Seifert, and W. Pfleging. Post-mortem characterization of fs laser-generated micro-pillars in $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ electrodes by laser-induced breakdown spectroscopy, 2016.
- [40] Susumu Imashuku, Hiroyuki Taguchi, Toru Kawamata, Shun Fujieda, Shunsuke Kashiwakura, Shigeru Suzuki, and Kazuaki Wagatsuma. Quantitative lithium mapping of lithium-ion battery cathode using laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 399:186 – 191, 2018.
- [41] S. Darwiche, M. Benmansour, N. Eliezer, and D. Morvan. Laser-induced breakdown spectroscopy for photovoltaic silicon wafer analysis. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20(4):463–471, 2012.
- [42] Guillaume Alombert-Goget, Florian Trichard, Hui Li, Cyril Pezzani, Maud Silvestre, Nicolas Barthalay, Vincent Motto-Ros, and Kheirreddine Lebbou. Titanium distribution profiles obtained by luminescence and LIBS measurements on $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ grown by Czochralski and Kyropoulos techniques. *Optical Materials*, 65:28 – 32, 2017. Special Issue of the 7th International Symposium on Optical Materials (IS-OM7).

- [43] Brenden Wiggins, Eugene Tupitsyn, Pijush Bhattacharya, Emmanuel Rowe, Eric Lukosi, Ondrej Chvala, Arnold Burger, and Ashley Stowe. Investigation of non-uniformity and inclusions in (LiInSe₂)-Li-6 utilizing Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Proc SPIE*, 8852, 09 2013.
- [44] Jiaming Li, Lianbo Guo, Nan Zhao, Qimeng Chen, Baoye Wu, Yibo Wang, Xiangyou Li, Jinyan Li, Xiaoyan Zeng, and Yongfeng Lu. Analysis of ion doping profiles in Yb-doped fiber preforms using laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Anal. At. Spectrom.*, 31:492–496, 2016.
- [45] Eunji Kim and Heung Bin Lim. Quantification of Zinc in Thermally Conducting Polycarbonate Containing Fiber-type SiO₂ Fillers. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 39(3):341–346, 2018.
- [46] Pavlína Škarková, Karel Novotný, Přemysl Lubal, Alžběta Jebavá, Pavel Pořízka, Jakub Klus, Zdeněk Farka, Aleš Hrdlička, and Jozef Kaiser. 2d distribution mapping of quantum dots injected onto filtration paper by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 131:107 – 114, 2017.
- [47] Patricia Lucena, José M. Vadillo, and J. Javier Laserna. Mapping of Platinum Group Metals in Automotive Exhaust Three-Way Catalysts Using Laser-Induced Breakdown Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 71(19):4385–4391, 1999.
- [48] P. Lucena, J. M. Vadillo, and J. J. Laserna. Compositional Mapping of Poisoning Elements in Automobile Three-Way Catalytic Converters by Using Laser-Induced Breakdown Spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 55(3):267–272, 2001.
- [49] Patricia Lucena and J. Javier Laserna. Three-dimensional distribution analysis of platinum, palladium and rhodium in auto catalytic converters using imaging-mode laser-induced breakdown spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56(2):177 – 185, 2001.
- [50] Patricia Lucena, José M. Vadillo, and J. Javier Laserna. Spatial distribution of catalytically active elements and deactivants in diesel-engine automobile converters by laser-induced plasma spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 17:548–551, 2002.
- [51] Florian Trichard, Florine Gaulier, Jeremie Barbier, Didier Espinat, Bertrand Guichard, Charles-Philippe Lienemann, Loic Sorbier, Pierre Levitz, and Vincent Motto-Ros. Imaging of alumina supports by laser-induced breakdown spectroscopy: A new tool to understand the diffusion of trace metal impurities. *Journal of Catalysis*, 363:183 – 190, 2018.
- [52] F. Trichard, L. Sorbier, S. Moncayo, Y. Blouët, C.-P. Lienemann, and V. Motto-Ros. Quantitative elemental imaging of heterogeneous catalysts using laser-induced

- breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 133:45 – 51, 2017.
- [53] Ran Hai, Cong Li, Hongbei Wang, Hongbin Ding, Haishan Zhuo, Jing Wu, and Guang-Nan Luo. Characterization of Li deposition on the first wall of EAST using laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Nuclear Materials*, 438:S1168 – S1171, 2013. Proceedings of the 20th International Conference on Plasma-Surface Interactions in Controlled Fusion Devices.
- [54] Cong Li, Xingwei Wu, Chenfei Zhang, Hongbin Ding, Jiansheng Hu, and Guang-Nan Luo. In situ chemical imaging of lithiated tungsten using laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Nuclear Materials*, 452(1):10 – 15, 2014.
- [55] X.J. Wang, X.S. Hu, Y.Q. Wang, K.B. Nie, K. Wu, and M.Y. Zheng. Microstructure evolutions of SiCp/AZ91 Mg matrix composites during hot compression. *Materials Science and Engineering: A*, 559:139 – 146, 2013.
- [56] Jakub Klus, Petr Mikysek, David Prochazka, Pavel Pořízka, Petra Prochazková, Jan Novotný, Tomáš Trojek, Karel Novotný, Marek Slobodník, and Jozef Kaiser. Multivariate approach to the chemical mapping of uranium in sandstone-hosted uranium ores analyzed using double pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 123:143 – 149, 2016.
- [57] Benjamin T. Manard, C. Derrick Quarles, E. Miller Wylie, and Ning Xu. Laser ablation – inductively couple plasma – mass spectrometry/laser induced breakdown spectroscopy: a tandem technique for uranium particle characterization. *J. Anal. At. Spectrom.*, 32:1680–1687, 2017.
- [58] Jozef Kaiser, Karel Novotný, Madhavi Z. Martin, Aleš Hrdlička, Radomír Malina, Martin Hartl, Vojtěch Adam, and René Kizek. Trace elemental analysis by laser-induced breakdown spectroscopy—Biological applications. *Surface Science Reports*, 67(11):233 – 243, 2012.
- [59] Dário Santos, Lidiane Cristina Nunes, Gabriel Gustinelli Arantes de Carvalho, Marcos da Silva Gomes, Paulino Florencio de Souza, Flavio de Oliveira Leme, Luis Gustavo Cofani dos Santos, and Francisco José Krug. Laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of plant materials: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 71-72:3 – 13, 2012. COLLOQUIUM SPECTROSCOPICUM INTERNATIONALE XXXVII (CSI XXXVII).
- [60] Jiyu Peng, Fei Liu, Fei Zhou, Kunlin Song, Chu Zhang, Lanhan Ye, and Yong He. Challenging applications for multi-element analysis by laser-induced breakdown spectroscopy in agriculture: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 85:260 – 272, 2016.

- [61] Maria Markiewicz-Keszycka, Xavier Cama-Moncunill, Maria P. Casado-Gavaldà, Yash Dixit, Raquel Cama-Moncunill, Patrick J. Cullen, and Carl Sullivan. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for food analysis: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 65:80 – 93, 2017.
- [62] Benoit Busser, Samuel Moncayo, Jean-Luc Coll, Lucie Sancey, and Vincent Motto-Ros. Elemental imaging using laser-induced breakdown spectroscopy: A new and promising approach for biological and medical applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 358:70 – 79, 2018.
- [63] Albert Moussaron, Sandip Vibhute, Andrea Bianchi, Serhat Gündüz, Shady Kotb, Lucie Sancey, Vincent Motto-Ros, Silvia Rizzitelli, Yannick Crémillieux, Francois Lux, Nikos K. Logothetis, Olivier Tillement, and Goran Angelovski. Ultrasmall Nanoplatfoms as Calcium-Responsive Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging. *Small*, 11(37):4900–4909, 2015.
- [64] V. Motto-Ros, L. Sancey, Q. L. Ma, F. Lux, X. S. Bai, X. C. Wang, Jin Yu, G. Panczer, and O. Tillement. Mapping of native inorganic elements and injected nanoparticles in a biological organ with laser-induced plasma. *Applied Physics Letters*, 101(22):223702, 2012.
- [65] L. Sancey, V. Motto-Ros, B. Busser, S. Kotb, J. M. Benoit, A. Piednoir, F. Lux, O. Tillement, G. Panczer, and J. Yu. Laser spectrometry for multi-elemental imaging of biological tissues. *Scientific Reports*, 4, 8 2014.
- [66] Xavier Le Guével, Maxime Henry, Vincent Motto-Ros, Elena Longo, Maria I. Montanez, Frédéric Pelascini, Ombeline de La Rochefoucauld, Philippe Zeitoun, Jean-Luc Coll, Véronique Josserand, and Lucie Sancey. Elemental and optical imaging evaluation of zwitterionic gold nanoclusters in glioblastoma mouse models. *Nanoscale*, 10:18657–18664, 2018.
- [67] Sijumon Kunjachan, Alexandre Detappe, Rajiv Kumar, Thomas Ireland, Lisa Cameron, Douglas E Biancur, Vincent Motto-Ros, Lucie Sancey, Srinivas Sridhar, G Mike Makrigiorgos, et al. Nanoparticle mediated tumor vascular disruption: a novel strategy in radiation therapy. *Nano letters*, 15(11):7488–7496, 2015.
- [68] Alexandre Detappe, Sijumon Kunjachan, Lucie Sancey, Vincent Motto-Ros, Douglas Biancur, Pascal Drane, Romain Guieze, G. Mike Makrigiorgos, Olivier Tillement, Robert Langer, and Ross Berbeco. Advanced multimodal nanoparticles delay tumor progression with clinical radiation therapy. *Journal of Controlled Release*, 238:103 – 113, 2016.
- [69] Benoit Busser, Samuel Moncayo, Florian Trichard, Vincent Bonnetterre, Nicole Pinel, Frédéric Pelascini, Philippe Dugourd, Jean-Luc Coll, Michel D’Incan, Julie

- Charles, Vincent Motto-Ros, and Lucie Sancey. Characterization of foreign materials in paraffin-embedded pathological specimens using in situ multi-elemental imaging with laser spectroscopy. *Modern Pathology*, 31, 2018.
- [70] Maximilian Bonta, Jhanis J. Gonzalez, C. Derrick Quarles, Richard E. Russo, Balazs Hegedus, and Andreas Limbeck. Elemental mapping of biological samples by the combined use of LIBS and LA-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 31:252–258, 2016.
- [71] Maximilian Bonta, Szilvia Török, B. Döme, and Andreas Limbeck. Tandem LA-LIBS coupled to ICP-MS for comprehensive analysis of tumor samples. *Spectroscopy (Santa Monica)*, 32(10):42–46, 10 2017.
- [72] Lucie Krajcarova, Karel Novotny, Petr Babula, Ivo Provaznik, Petra Kucerova, Vojtech Adam, Madhavi Z. Martin, Rene Kizek, and Jozef Kaiser. Copper Transport and Accumulation in Spruce Stems (*Picea abies* (L.) Karsten) Revealed by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8:4485–4504, 2013.
- [73] L. Krajcarová, K. Novotný, M. Kummerová, J. Dubová, V. Gloser, and J. Kaiser. Mapping of the spatial distribution of silver nanoparticles in root tissues of *vicia faba* by laser-induced breakdown spectroscopy (libs). *Talanta*, 173:28 – 35, 2017.
- [74] Pavlína Modlitbová, Karel Novotný, Pavel Pořízka, Jakub Klus, Přemysl Lubal, Helena Zlámalová-Gargošová, and Jozef Kaiser. Comparative investigation of toxicity and bioaccumulation of cd-based quantum dots and cd salt in freshwater plant *lemna minor* l. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147:334 – 341, 2018.
- [75] Chunjiang Zhao, Daming Dong, Xiaofan Du, and Wengang Zheng. In-field, in situ, and in vivo 3-dimensional elemental mapping for plant tissue and soil analysis using laser-induced breakdown spectroscopy. *Sensors*, 16(10), 2016.
- [76] Marcelo Braga Bueno Guerra, Andressa Adame, Eduardo de Almeida, Gabriel Gustinelli Arantes de Carvalho, Marcos Augusto Stolf Brasil, Dário Santos Jr, and Francisco José Krug. Direct analysis of plant leaves by edxrf and libs: microsampling strategies and cross-validation. *J. Anal. At. Spectrom.*, 30: 1646–1654, 2015.
- [77] María López-López, César Alvarez-Llamas, Jorge Pisonero, Carmen García-Ruiz, and Nerea Bordel. An exploratory study of the potential of libs for visualizing gunshot residue patterns. *Forensic Science International*, 273:124 – 131, 2017.

- [78] M. Abdelhamid, F. J. Fortes, M. A. Harith, and J. J. Laserna. Analysis of explosive residues in human fingerprints using optical catapulting–laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Anal. At. Spectrom.*, 26:1445–1450, 2011.
- [79] Jun-Ho Yang, Soo-Jin Choi, and Jack J. Yoh. Towards reconstruction of overlapping fingerprints using plasma spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 134:25 – 32, 2017.
- [80] Francisco J. Fortes, Maria D. Perez-Carceles, Agustin Sibon, Aurelio Luna, and J. Javier Laserna. Spatial distribution analysis of strontium in human teeth by laser-induced breakdown spectroscopy: application to diagnosis of seawater drowning. *International Journal of Legal Medicine*, 129(4):807–813, Jul 2015.
- [81] Maria P. Casado-Gavaldà, Yash Dixit, David Geulen, Raquel Cama-Moncunill, Xavier Cama-Moncunill, Maria Markiewicz-Keszycka, Patrick J. Cullen, and Carl Sullivan. Quantification of copper content with laser induced breakdown spectroscopy as a potential indicator of offal adulteration in beef. *Talanta*, 169: 123 – 129, 2017.
- [82] Y. Dixit, Maria P. Casado-Gavaldà, R. Cama-Moncunill, X. Cama-Moncunill, Maria Markiewicz-Keszycka, P. J. Cullen, and Carl Sullivan. Laser induced breakdown spectroscopy for quantification of sodium and potassium in minced beef: a potential technique for detecting beef kidney adulteration. *Analytical Methods*, 9(22):3314–3322, 2017.
- [83] Yash Dixit, Maria P. Casado-Gavaldà, R. Cama-Moncunill, X. Cama-Moncunill, Maria Markiewicz-Keszycka, Franklyn Jacoby, P. J. Cullen, and Carl Sullivan. Introduction to laser induced breakdown spectroscopy imaging in food: Salt diffusion in meat. *Journal of Food Engineering*, 216:120–124, 2018.
- [84] National Institute of Standard and Technology U.S. Department of Commerce. <https://www.nist.gov/>. Dostęp: [18 czerwca 2020].
- [85] C. Aragon, J. A. Aguilera, and F. Penalba. Improvements in Quantitative Analysis of Steel Composition by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy at Atmospheric Pressure Using an Infrared Nd:YAG Laser. *Applied Spectroscopy*, 53, 1999.
- [86] A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, and E. Tognoni. New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 53(8):960–964, Aug 1999.
- [87] J. Hermann, C. Boulmer-Leborgne, and D. Hong. Diagnostics of the early phase of an ultraviolet laser induced plasma by spectral line analysis considering self-absorption. *Journal of Applied Physics*, 83(2):691–696, 1998.

- [88] Detection of boron nitride radicals by emission spectroscopy in a laser-induced plasma. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56(6):629 – 635, 2001. ISSN 0584-8547. LIBS2000, 1st INTERNATIONAL CONFERENCE ON LASER INDUCED PLASMA SPECTROSCOPY AND APPLICATIONS.
- [89] K. Herrera, E. Tognoni, N. Omenetto, I.B. Gornushkin, B.W. Smith, and J.D. Winefordner. Comparative study of two standard-free approaches in laser-induced breakdown spectroscopy as applied to the quantitative analysis of aluminum alloy standards under vacuum conditions. *J. Anal. At. Spectrom.*, **24**, 2009.
- [90] James D. Winefordner, Igor B. Gornushkin, Tiffany Correll, Emily Gibb, Benjamin W. Smith, and Nicolo Omenetto. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star. *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**:1061–1083, 2004.
- [91] G. M. Hieftje. The future of plasma spectrochemical instrumentation. Plenary lecture. *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 1996.
- [92] ed. A. Montaser. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. John Wiley, New York, 1998.
- [93] B. Welz and M. Sperling. *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd edn. Wiley-VCH, New York, 1999.
- [94] J. A. C. Broekaert. *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [95] V. Babushok, F. DeLucia, J. Gottfried, C. Munson, and A. Miziolek. Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **61**:999–1014, 2006.
- [96] A. Miziolek, V. Palleschi, and I. Schechter. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. Cambridge University Press, rozdział 12, 2006.
- [97] Olivier Barthélemy, Joëlle Margot, Stéphane Laville, François Vidal, Mohamed Chaker, Boris Le Drogoff, Tudor W. Johnston, and Mohamad Sabsabi. Investigation of the State of Local Thermodynamic Equilibrium of a Laser-Produced Aluminum Plasma. *Appl. Spectrosc.*, 59(4):529–536, Apr 2005.
- [98] G. Cristoforetti, E. Tognoni, and L.A. Gizzi. Thermodynamic equilibrium states in laser-induced plasmas: From the general case to laser-induced breakdown spectroscopy plasmas. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 90:1 – 22, 2013.
- [99] Julien Lam, Vincent Motto-Ros, Dimitri Misiak, Christophe Dujardin, Gilles Ledoux, and David Amans. Investigation of local thermodynamic equilibrium

- in laser-induced plasmas: Measurements of rotational and excitation temperatures at long time scales. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **101** (Supplement C):86 – 92, 2014.
- [100] R.W.P. McWhirter. Eds. R.H. Huddleston, S.L. Leonard, *Plasma Diagnostic Techniques*. Academic Press, New York, 1965.
- [101] A. Mendys, K. Dzierżęga, M. Grabiec, S. Pellerin, B. Pokrzywka, G. Travaillé, and B. Bousquet. Investigations of laser-induced plasma in argon by Thomson scattering. *Spectrochimica Acta Part B*, **66**, 2011.
- [102] A. Mendys. *Rozpraszanie światła laserowego w diagnostyce plazmy typu LIBS*. Uniwersytet Jagielloński, Kraków, 2015.
- [103] William Crookes. V. The Bakerian Lecture.—On the illumination of lines of molecular pressure, and the trajectory of molecules. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **170**:135–164, 1879.
- [104] L. Tonks and I. Langmuir. Oscillations in Ionized Gases. *Phys. Rev.*, **33**, 1929.
- [105] Julio Puerta and Pablo Martín. *Plasma Physics: Proceedings of the 1997 Latin American Workshop: VII LAWPP 97*. Springer Netherlands, Dordrecht/Boston/London, 1998.
- [106] Matthew Luckiesh. *Artificial light, its influence upon civilization*. University of London Press, 1920.
- [107] Alexander Piel. *Plasma physics: an introduction to laboratory, space, and fusion plasmas*. Springer, 2017.
- [108] O. A. Hurricane, D. A. Callahan, D. T. Casey, P. M. Celliers, Charles Cerjan, E. L. Dewald, T. R. Dittrich, T. Döppner, D. E. Hinkel, L. F. Berzak Hopkins, et al. Fuel gain exceeding unity in an inertially confined fusion implosion. *Nature*, 506 (7488):343, 2014.
- [109] Reinhard Noll. *Laser-induced breakdown spectroscopy*. Springer, 2012.
- [110] José A Bittencourt. *Fundamentals of plasma physics, third edition*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [111] George B. Rybicki and Alan P. Lightman. *Radiative processes in astrophysics*. John Wiley & Sons, 1979.
- [112] ThoughtCo. Fortran program, MAGBOLTZ, S.F. Biagi, versions 8.9 and after, ETHZ database, www.lxcat.net, retrieved on March 24, 2019. Dostęp: [18 czerwca 2020].

- [113] Alan C. Kolb and R. W. P. McWhirter. Ionization rates and power loss from θ -pinches by impurity radiation. *The Physics of Fluids*, 7(4):519–531, 1964.
- [114] Andrea Thum-Jaeger, B. K. Sinha, and K. P. Rohr. Experimental investigations of quenching of ionization states in a freely expanding, recombining laser-produced plasma. *Phys. Rev. E*, 61:3063–3068, Mar 2000.
- [115] D. Salzmann. *Atomic Physics in Hot Plasmas*. International Series of Monographs on Physics. Oxford University Press, 1998.
- [116] Agencja NASA. <https://mars.jpl.nasa.gov/msl/>. Dostęp: [18 czerwca 2020].
- [117] C.Y. Li, Y.Z. Qu, and J.G. Wang. State-selective radiative recombination cross sections of argon ions. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 113(15):1920 – 1927, 2012.
- [118] J. Michael Shull and Michael Van Steenberg. The ionization equilibrium of astrophysically abundant elements. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 48: 95–107, 1982.
- [119] LM Biberman, GE Norman, and KN Ulyanov. On the calculation of photoionization absorption in atomic gases. *Optics and Spectroscopy*, 10:297, 1961.
- [120] Mark Fox. *Quantum optics: an introduction*, volume 15. OUP Oxford, 2006.
- [121] Lyman Spitzer and Richard Härm. Transport phenomena in a completely ionized gas. *Phys. Rev.*, 89:977–981, Mar 1953.
- [122] Warren F. Ahtye. Calculation of total thermal conductivity of ionized gases. *Thermal Conductivity: Proceedings of the Seventh Conference Held at the National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland, November 13-16, 1967*, 1967.
- [123] Jorge Loureiro and Jayr Amorim. *Kinetics and spectroscopy of low temperature plasmas*. Springer, 2016.
- [124] Jan-Joseph A. van der Mullen. *Praca doktorska, Excitation Equilibria in Plasmas: A Classification*. Eindhoven: Technische Hogeschool Eindhoven, 1986.
- [125] J.A.M. van der Mullen. Excitation equilibria in plasmas; a classification. *Physics Reports*, 191(2):109 – 220, 1990.
- [126] B. Pokrzywka. *Równowagowe i spektroskopowe własności plazmy w sąsiedztwie katody łuku elektrycznego*. Akademia Pedagogiczna im Komisji Edukacji Narodowej, Kraków, 2003.
- [127] Hans R Griem. Validity of local thermal equilibrium in plasma spectroscopy. *Physical review*, 131(3):1170, 1963.

- [128] John D Hey. Criteria for local thermal equilibrium in non-hydrogenic plasmas. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 16(1):69–75, 1976.
- [129] P. A. M. Van Hoof, R. J. R. Williams, K. Volk, Marios Chatzikos, Gary J. Ferland, M. Lykins, R. L. Porter, and Ye Wang. Accurate determination of the free-free gaunt factor–i. non-relativistic gaunt factors. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 444(1):420–428, 2014.
- [130] H. W. Drawin. Validity conditions for local thermodynamic equilibrium. *Zeitschrift für Physik*, 228(2):99–119, 1969.
- [131] K. S. Drellishak, C. F. Knopp, and Ali Bulent Cambel. Partition functions and thermodynamic properties of argon plasma. *The Physics of Fluids*, 6(9):1280–1288, 1963.
- [132] Beatriz Cordero, Verónica Gómez, Ana E. Platero-Prats, Marc Revés, Jorge Echeverría, Eduard Cremades, Flavia Barragán, and Santiago Alvarez. Covalent radii revisited. *Dalton Trans.*, pages 2832–2838, 2008.
- [133] Tran X Phuoc. Laser-induced spark ignition fundamental and applications. *Optics and Lasers in Engineering*, 44(5):351–397, 2006.
- [134] GV Ostrovskaya and AN Zaïdel'. Laser spark in gases. *Physics-Uspexhi*, 16(6): 834–855, 1974.
- [135] Harold T Buscher, Richard G Tomlinson, and Edward K Damon. Frequency dependence of optically induced gas breakdown. *Physical Review Letters*, 15(22): 847, 1965.
- [136] David A Cremers and Leon J Radziemski. *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2013.
- [137] Ya B Zel'Dovich and Yu P Raizer. *Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena*. Courier Corporation, 2012.
- [138] Leonid Ivanovich Sedov. *Similarity and dimensional methods in mechanics*. CRC press, 1993.
- [139] P. T. Rumsby and J. W. M. Paul. Temperature and density of an expanding laser produced plasma. *Plasma Physics*, 16(3):247–260, mar 1974.
- [140] Shankar Ghosh and Krishnan Mahesh. *Numerical Simulation of Laser Induced Breakdown in Air*. 2008.
- [141] R. Joarder, G.C. Gebel, and T. Mosbach. Two-dimensional numerical simulation of a decaying laser spark in air with radiation loss. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 63:284 – 300, 2013.

- [142] Magesh Thiagarajan and John Scharer. Experimental investigation of ultraviolet laser induced plasma density and temperature evolution in air. *Journal of Applied Physics*, 104(1):013303, 2008.
- [143] Nick Glumac, Gregory Elliott, and Martin Boguszko. *Temporal and Spatial Evolution of the Thermal Structure of a Laser Spark in Air*. 2005.
- [144] Sivanandan S. Harilal. Spatial and temporal evolution of argon sparks. *Appl. Opt.*, 43(19):3931–3937, Jul 2004.
- [145] Cameron J. Dasch. One-dimensional tomography: a comparison of abel, onion-peeling, and filtered backprojection methods. *Appl. Opt.*, 31(8):1146–1152, Mar 1992.
- [146] H.N. Olsen, C.D. Maldonado, and G.D. Duckworth. A numerical method for obtaining internal emission coefficients from externally measured spectral intensities of asymmetrical plasmas. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 8(7):1419 – 1430, 1968.
- [147] Xiao Feng Ma and Tatsuoki Takeda. Asymmetric abel inversion by neural network for reconstruction of plasma density distribution. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 492(1):178 – 189, 2002.
- [148] C. Yubero, M.S. Dimitrijević, M.C. García, and M.D. Calzada. Using the van der waals broadening of the spectral atomic lines to measure the gas temperature of an argon microwave plasma at atmospheric pressure. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(2):169 – 176, 2007.
- [149] J. Munoz, M.S. Dimitrijević, C. Yubero, and M.D. Calzada. Using the van der waals broadening of spectral atomic lines to measure the gas temperature of an argon–helium microwave plasma at atmospheric pressure. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64(2):167 – 172, 2009.
- [150] Clabon Walter Allen. *Astrophysical quantities*. 1973.
- [151] Hans R. Griem, G.V. Šolin, Vladimir Abramovič Abramov, and G.E. Smolkin. *Spektroskopiâ plazmy*. Atomizdat, 1969.
- [152] Douglas W. Jones, W. L. Wiese, and L. A. Woltz. Ion broadening of ar i lines in a plasma. *Phys. Rev. A*, 34:450–456, Jul 1986.
- [153] John David Jackson. *Elektrodynamika klasyczna*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1982.

- [154] Dustin H Froula, Neville C Luhmann Jr, John Sheffield, and Siegfried H Glenzer. *Plasma scattering of electromagnetic radiation: theory and measurement techniques*. Elsevier, 2011.
- [155] D. E. Evans and J. Katzenstein. Laser light scattering in laboratory plasmas. *Reports on Progress in Physics*, 32(1):207–271, jan 1969.
- [156] W. Zawadzki. *Wyznaczanie parametrów Starka linii widmowych metodami spektroskopii laserowej*. Uniwersytet Jagielloński, Kraków, 2012.
- [157] E. E. Salpeter. Electron density fluctuations in a plasma. *Phys. Rev.*, 120:1528–1535, Dec 1960.
- [158] A. Delserieys. *Optical diagnostics of laser plasmas*. Praca doktorska, The Queen’s University of Belfast, Belfast, 2008.
- [159] Chandrasekhara Venkata Raman. A new radiation. *Indian Journal of physics*, 2: 387–398, 1928.
- [160] Robert C. Hilborn. Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that. *American Journal of Physics*, 50(11):982–986, 1982.
- [161] M.A. Lieberman and A.J. Lichtenberg. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. Wiley, 2005.
- [162] E A D Carbone, J M Palomares, S Hübner, E Iordanova, and J J A M van der Mullen. Revision of the criterion to avoid electron heating during laser aided plasma diagnostics (LAPD). *Journal of Instrumentation*, 7(01):C01016–C01016, jan 2012.
- [163] Emile Carbone and Sander Nijdam. Thomson scattering on non-equilibrium low density plasmas: principles, practice and challenges. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 57(1):014026, nov 2014.
- [164] H.-J. Kunze. *Plasma Diagnostics*, pages 349–373. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [165] A. B. Murphy. Electron Heating in the Measurement of Electron Temperature by Thomson Scattering: Are Thermal Plasmas Thermal? *Phys. Rev. Lett.*, 89:025002, Jun 2002.
- [166] A. B. Murphy. Thomson scattering diagnostics of thermal plasmas: Laser heating of electrons and the existence of local thermodynamic equilibrium. *Phys. Rev. E*, 69:016408, Jan 2004.
- [167] N. Konjević. Plasma broadening and shifting of non-hydrogenic spectral lines: present status and applications. *Physics Reports*, 316(6):339 – 401, 1999.

- [168] M. Cvejić, M.R. Gavrilović, S. Jovičević, and N. Konjević. Stark broadening of mg i and mg ii spectral lines and debye shielding effect in laser induced plasma. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 85:20 – 33, 2013.
- [169] Sven Merk, Alexander Demidov, Daniel Shelby, Igor B. Gornushkin, Ulrich Panne, Ben W. Smith, and Nicolás Omenetto. Diagnostic of laser-induced plasma using abel inversion and radiation modeling. *Applied Spectroscopy*, 67(8): 851–859, 2013.
- [170] E Nedanovska, D. Riley, C. L. S Lewis, T. Morgan, L. Hüwel, G. Nersisyan, and W. G. Graham. Comparing optical thomson scattering with emission spectroscopy in he plasmas induced by laser breakdown at 1 atmosphere. *AIP Conference Proceedings*, 1438(1):29–32, 2012.
- [171] E. Nedanovska, G. Nersisyan, T. J. Morgan, L. Hüwel, T. Murakami, C. L. S. Lewis, D. Riley, and W. G. Graham. Investigating the dynamics of laser induced sparks in atmospheric helium using rayleigh and thomson scattering. *Journal of Applied Physics*, 117(1):013302, 2015.
- [172] Hantian Zhang, Yi Wu, Hao Sun, Fei Yang, Mingzhe Rong, and Fengfeng Jiang. Investigations of laser-induced plasma in air by thomson and rayleigh scattering. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 157:6 – 11, 2019.
- [173] S. S. Harilal, P. J. Skrodzki, A. Miloshevsky, B. E. Brumfield, M. C. Phillips, and G. Miloshevsky. On- and off-axis spectral emission features from laser-produced gas breakdown plasmas. *Physics of Plasmas*, 24(6):063304, 2017.
- [174] B. Pokrzywka. Inwersja abela jako metoda rekonstrukcji profilu linii widmowej - zastosowanie dla przypadku emisji plazmy indukowanej laserowo. Plakat prezentowany na 45. Zjeździe Fizyków Polskich.
- [175] Guido van Rossum and Jelke de Boer. Interactively testing remote servers using the python programming language. *CWi Quarterly*, 4(4):283–303, 1991.
- [176] M. Newville, T. Stensitzki, D. B. Allen, and A. Ingargiola. Lmfit: Non-linear least-square minimization and curve-fitting for python, 2014.
- [177] Travis E Oliphant. *A guide to NumPy*, volume 1. Trelgol Publishing USA, 2006.
- [178] S. Pellerin, K. Musioł, B. Pokrzywka, and J. Chapelle. Stark width of $4p'[1/2]-4s[3/2]o$ ar i transition (696.543 nm). *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 29(17):3911–3924, sep 1996.
- [179] H.R. Griem. *Plasma Spectroscopy*. McGraw-Hill, 1964.

- [180] L. Cadwell and L. Hüwel. Time-resolved emission spectroscopy in laser-generated argon plasmas—determination of stark broadening parameters. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 83(3):579 – 598, 2004.
- [181] WinSpec32_UserManual2.6.pdf. http://www.pi-j.jp/pdf/manual/WinSpec32_UserManual2.6.pdf. Dostęp: [18 czerwca 2020].