

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DISERTAČNÍ PRÁCE



Milan Mašát

Tvorba a spektroskopická charakterizace chladných molekul a molekulárních radikálů v supersonické plazmatické trysce

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i. (32-UFCHAV)

Vedoucí disertační práce: Mgr. Ondřej Votava, Ph. D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: 4F2 Fyzika plazmatu a ionizovaných prostředí

Praha 2012

Chtěl bych velice poděkovat svému školiteli Ondřeji Votavovy za rady, připomínky, trpělivost a vzájemnou spolupráci, bez které by námi používané experimentální zařízení v současné podobě nevzniklo.

Dále bych chtěl poděkovat týmu Alaina Campargua za poskytnutá spektra methanu při teplotě kapalného dusíku.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat své ženě za podporu a zázemí.

Tato práce byla podpořena v rámci projektů 202/06/0776 : Pokročilý výzkum a vývoj zdrojů nízkoteplotního plazmatu a 202/09/0806 : Výzkum a použití impulzních a mikrovlnných zdrojů plazmatu.

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V dne.....

podpis

Název práce: Tvorba a spektroskopická charakterizace chladných molekul a molekulárních radikálů v supersonické plazmatické trysce

Autor: Milan Mašát

Katedra / Ústav: Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i. (32-UFCHAV)

Vedoucí disertační práce: Mgr. Ondřej Votava, Ph. D., Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i. (32-UFCHAV)

Abstrakt:

Cílem této práce je vývoj a charakterizace experimentálního zařízení pro studium expanzí chlazených molekulárních radikálů a stabilních molekul v blízké infračervené oblasti a příslušných metodik. Toto zařízení se sestává z výbojového zdroje chladných molekulárních radikálů a systému pro jejich spektroskopickou analýzu. Charakterizaci vyvíjeného zdroje a příslušné metodiky jsem testoval na modelovém OH^\bullet radikálu. Měření za různých experimentálních podmínek ukazují změnu ve vlastnostech produkovaného radikálu se změnou stagnačního tlaku, napětí na elektrodách a změnou geometrie jak expanzní trysky, tak použitých elektrod. Metodika spektroskopického měření byla vyvíjena na molekule methanu v nepřiznané části spektra, takzvané ikosádě.

Klíčová slova: supersonická expanze, zdroj molekulárních radikálů, spektroskopie s vysokým rozlišením

Title: Creation and characterization of cold molecules and molecular radicals in supersonic plasmatic nozzle

Author: Milan Mašát

Department: J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of the ASCR, v. v. i. (32-UFCHAV)

Supervisor: Mgr. Ondřej Votava, Ph. D., J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of the ASCR, v. v. i. (32-UFCHAV)

Abstract:

The aim of this work is the development and characterization of experimental apparatus designed for study of expansion-cooled stable and unstable molecule species in near infrared region, as well as associated methodology. This device consists of discharge source of cold molecular radicals and a system for their spectroscopic analysis. The source and the spectroscopic part changes and upgrades are described in detail. Characterization of radical source and its methodology was done on the OH^\bullet radical model. Changes in radical properties under different experimental conditions, such as stagnation pressure, used voltage and different geometries of both the nozzle and electrodes are measured. Methodology of spectroscopic analysis was carried out on methane molecule in unassigned part of spectra, so called icosad region.

Keywords: supersonic expansion, molecular radical source, high resolution spectroscopy

Obsah

Obsah

1. Úvod.....	1
1.1. Obsah disertační práce	1
1.2. Molekulární radikály	2
1.3. Tvorba molekulárních radikálů	4
1.4. Spektroskopická detekce a měření vlastností molekulárních radikálů	5
2. Teoretický rámec.....	8
2.1. Absorpční spektroskopie.....	8
2.1.1. Vibrační a rotační spektra	9
2.2. Molekulové paprsky.....	14
2.2.1. Proudění plynu tryskou	15
2.2.2. Chlazení molekulového paprsku	17
2.2.3. Volná expanze.....	19
2.2.4. Teplota v expanzi	20
2.2.5. Vztahy pro spektroskopické určení translační a rotační teploty	21
2.3. Doutnavý výboj.....	23
2.3.1. Výboj v duté katodě	28
3. Experimentální aparatura	29
3.1. Molekulární radikály v supersonických expanzích.....	29

3.2.	Popis aparatury.....	30
3.3.	Pulsní zdroj radikálů a supersonická tryska.....	32
3.3.1.	Výchozí konstrukce zdroje radikálů.....	36
3.3.2.	Současná konstrukce zdroje radikálů.....	37
3.4.	Laser - zdroj záření a jeho přeladování.....	40
3.4.1.	Výchozí stav přeladování.....	42
3.4.2.	Současnost - přeladování.....	42
3.5.	Dvoukanálový detektor a snímání signálu.....	44
3.5.1.	Výchozí stav detekce.....	44
3.5.2.	Současná dvoukanálová detekce.....	45
3.6.	Přívod plynných vzorků.....	46
3.6.1.	Výchozí stav.....	47
3.6.2.	Popis změn a současného zapojení.....	47
3.6.3.	Další možná vylepšení kontroly plynu.....	48
3.7.	Aquisition software – načítání dat přímé absorpce.....	49
3.7.1.	Výchozí stav.....	49
3.7.2.	Režimy měření.....	50
3.7.3.	Sběr signálu.....	55
3.8.	Zpracování absorpčních spekter.....	56
3.8.1.	Wavemeter.....	57

3.8.2.	Fabry-Perotův etalon.....	59
3.8.3.	Počítačové zpracování.....	61
3.9.	CRDS	65
3.9.1.	Princip CRDS experimentu.....	66
3.9.2.	Kontinuální zdroje záření a CRDS.....	67
3.9.3.	Výhody cw-CRDS oproti metodám přímé absorpce	69
3.9.4.	Synchronizace supersonické trysky a cw-CRDS	69
3.9.5.	Sběr dat - cw-CRDS.....	71
3.9.6.	Výsledky měření pomocí cw-CRDS.....	74
3.10.	Další změny.....	75
4.	Charakterizace supersonické trysky a výbojového zdroje radikálů.....	76
4.1.	Charakterizace molekulového paprsku	76
4.1.1.	Studie vztahu rotační a translační teploty	76
4.1.2.	Studie koncentrace radikálů za různých podmínek tlaku a proudu výbojem	84
4.2.	Vliv geometrie trysky na tvorbu radikálů ve zdroji	87
4.2.1.	Přechod mezi módy výboje.....	87
4.2.2.	Použité geometrie trysky.....	90
4.2.3.	Koncentrace a teplota radikálů v různých geometriích.....	92
5.	Metodika empirického přiřazení spekter polyatomických molekul.....	95
5.1.	Methan – jednoduchá molekula se složitým spektrem	95

5.2.	Závislost poměru intenzit spektrálních čar na teplotě.....	98
5.3.	Stručný popis LNT aparatury.....	102
5.4.	Intenzita čar a určení teploty.....	103
5.5.	Stanovení spodních J stavů.....	105
5.6.	Časově rozlišená absorpce v pulsním supersonickém paprsku.....	106
	Závěr.....	111
	Seznam použité literatury.....	113
	Seznam použitých zkratk.....	118
	Seznam příloh na CD.....	119

1. Úvod

Tématem předkládané disertační práce je vývoj experimentálních technik a metodiky pro tvorbu, detekci a charakterizaci molekulárních radikálů v plynné fázi. Unikátní experimentální zařízení, které v rámci tohoto projektu vzniklo na Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AVČR, kombinuje výbojový zdroj radikálů v supersonické expanzi s laserovým spektrometrem s vysokým rozlišením pro jejich detekci. Jedná se o druhou generaci experimentu, která navazuje na předchozí experimentální vývoj, který vyústil v první detekci molekulárních OH• radikálů v pulsní supersonické expanzi pomocí přímé absorpce v blízké IČ oblasti [1]. Tato práce tedy shrnuje vývoj experimentu v uplynulých čtyřech letech, kdy došlo ke kompletnímu přebudování většiny jeho klíčových částí na základě zkušeností z první verze. Byla provedena detailní charakterizace zdroje radikálů, která vedla ke zvýšení jejich koncentrace a došlo k zásadnímu pokroku v metodice spektroskopické detekce. Nové poznatky, které vzešly z této práce, zahrnují pochopení procesů probíhajících v plazmatu zdroje a také analýzu dosud nepřirazených molekulárních spekter.

1.1. *Obsah disertační práce*

Práce je rozčleněna do pěti kapitol. Úvodní kapitola nastiňuje důležitost molekulárních radikálů v plynné fázi, zejména z pohledu atmosférické chemie a poskytuje tak celkový rámec a motivaci pro naši práci. Ve druhé kapitole jsou shrnuty klíčové teoretické základy mého experimentálního výzkumu. Je zde diskutována teorie volné supersonické expanze a koncepty vysokotlakého doutnavého výboje, které jsou důležité pro následující popis radikálového zdroje. Dále jsou zde shrnuty základní koncepty molekulární absorpční spektroskopie v rozsahu nutném pro popis detekčních technik a spektroskopické analýzy v následujících kapitolách. Třetí kapitola poskytuje detailní technický popis experimentální aparatury, se zvláštním důrazem na změny provedené v rámci disertační práce. Zvláštní podkapitola je věnována vývoji softwarových nástrojů pro sběr a analýzu dat, které byly zcela od základů přepracovány. Poslední dvě kapitoly jsou věnovány klíčovému experimentům, které byly v rámci výzkumu provedeny. Kapitola čtyři se zabývá vlivem geometrie trysky na charakter výboje a efektivitu tvorby radikálů v supersonickém zdroji. Pátá kapitola je pak věnována

spektroskopickým studiím methanu (CH_4) v blízké IČ oblasti a vývoji technik pro empirické přiřazení rotačních kvantových čísel v komplikovaných spektrech.

1.2. Molekulární radikály

Molekulární radikály jsou molekuly s celkově lichým počtem elektronů. Jelikož kovalentní chemická vazba je tvořena elektronovým párem tento nespárovaný elektron zpravidla snadno tvoří chemickou vazbu a ve většině případů jsou molekulární radikály mnohem reaktivnější nežli molekuly se sudým počtem elektronů.

Ačkoli jsou díky vysoké reaktivitě koncentrace molekulárních radikálů obecně velmi nízké, jsou jejich reakce velmi důležité. Reakce radikálů s radikály i neradikálovými molekulami mají velmi nízkou potenciální bariéru, případně jsou bezbariérové. V prostředí s nízkými teplotami tak stojí na počátku drtivé většiny reakcí a kaskád reakcí a hrají tak zásadní roli v chemii atmosféry [2,3] i mezihvězdného prostoru [4]. Znalost vlastností a chování radikálů je tedy klíčová pro správné pochopení dějů v takovémto prostředí i tvorbu relevantních modelů chování částic v atmosféře a mezihvězdném prostoru.

Jedním z příkladů těchto reakcí je oxidace methanu (CH_4)[5,6]. Methan je významný skleníkový plyn, mnohonásobně (více než 60x v horizontu 20 let [7]) účinnější než známější CO_2 . Jeho koncentrace v atmosféře je daná rovnováhou mezi jeho produkcí a odbouráváním. Ke zdrojům přírodním (tlení, ale například i kolonie termitů) přibývají ve stále větší míře zdroje antropogenní, například při pěstování rýže a chovu dobytka a znalost odbourávání methanu v atmosféře je důležitá pro další předpovědi týkající se jeho koncentrací. Na rozdíl od CO_2 není methan z atmosféry vázán biologickou cestou a jeho zánik je tedy záležitostí chemickou. Energetická bariéra pro jeho plnou oxidaci (za vzniku CO_2 a H_2O) je pro atmosférické podmínky příliš velká a přímo tato reakce neprobíhá. Molekula methanu navíc není rozpustná ve vodě a klíčová je tedy reakce, která ho přemění na látku rozpustnou ve vodě, s následnou mokrou depozicí.

Řetězec reakcí (viz schéma 1.1) je spuštěn fotodisociací troposférického ozónu a excitovaný atom kyslíku reaguje s molekulou vody za vzniku dvou hydroxylových radikálů (OH^\bullet) [3]. Následná reakce OH^\bullet s CH_4 za vzniku metyl radikálu (CH_3^\bullet) a vody je bezbariérová a probíhá tedy rychlostí danou četností vzájemných srážek. Metyl radikál rychle reaguje s molekulárním kyslíkem a vytváří metylperoxyradikál ($\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$). Tyto vzniklé relativně stabilní peroxy radikály (HO_2^\bullet a $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$) mohou být odstraněny vzájemnou radikál-radikálovou reakcí za vzniku neradikálového metyl hydrogen peroxidu, který je rozpustný v kapičkách v mracích a tedy odstraněn z atmosféry mokrou depozicí. Pokud je ovšem přítomen NO^\bullet , může postupnými reakcemi za spoluúčasti molekulárního kyslíku dojít k regeneraci OH^\bullet a vytvoří se cyklus oxidace methanu.

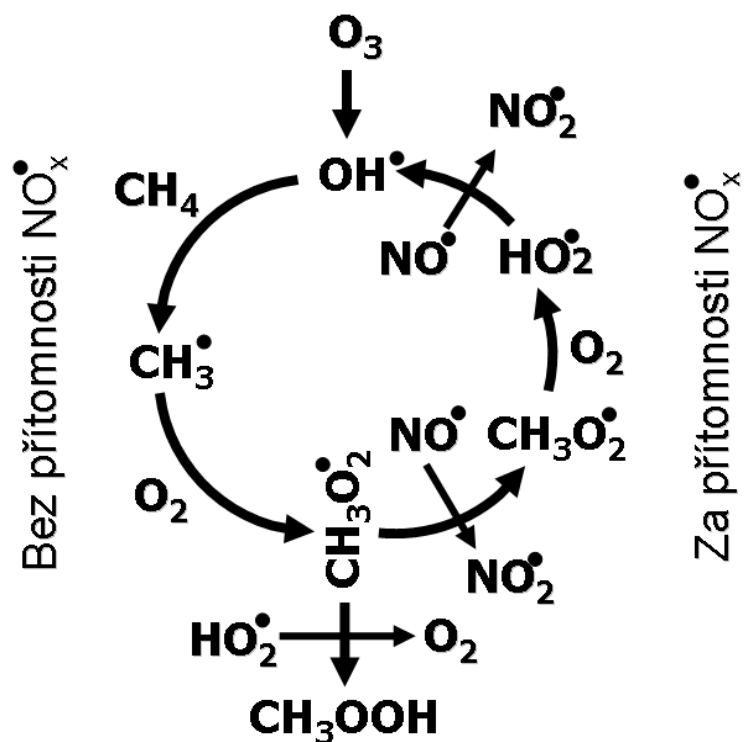


Schéma 1.1 Oxidace methanu jako ukázka radikálových reakcí v atmosféře. Řetězec reakcí je spuštěn disociací troposférického ozónu a reakcí s molekulou vody za vzniku dvou hydroxylových radikálů (OH^\bullet). Následnými reakcemi přes CH_3^\bullet radikál vzniká metylperoxyradikál ($\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$). Tento relativně stabilní peroxy radikál může být odstraněn vzájemnou radikál-radikálovou reakcí s HO_2^\bullet radikálem za vzniku neradikálového metyl hydrogen peroxidu, který je rozpustný v kapičkách v mracích a tedy odstraněn z atmosféry. Za přítomnosti NO^\bullet dochází k regeneraci OH^\bullet radikálu a proces oxidace methanu se může opakovat.

Pro pochopení procesů v atmosféře jsou důležité laboratorní studie radikálů. Laboratorní zkoumání jejich vlastností ovšem nelze oddělit od jejich tvorby, neboť díky vysoké reaktivitě není možné většinu molekulárních radikálů skladovat. I v případě našeho experimentálního zařízení pro spektroskopickou detekci a charakterizaci radikálů je nedílnou součástí jejich zdroj.

1.3. Tvorba molekulárních radikálů

Procesů, při kterých vznikají molekulární radikály je celá řada, nejběžnějším z nich se nyní budu věnovat. Při fotolýze dochází k disociaci po předchozí excitaci fotonem (fotony) o potřebné energii. V atmosféře takto vzniká již dříve zmíněný OH^\bullet radikál. V laboratorních podmínkách se často používá laserového pulsu. Mnohdy je navíc díky dobře definovanému časovému intervalu excitace tato metoda spojena s měřením následných chemických reakcí [8,9].

Pyrolýza využívá srážek mezi molekulami o vysokých energiích a dochází při ní k rozštěpení nejslabší vazby v dané molekule. V laboratoři se často provádí průchodem plynu skrze oblast vysokých teplot [10,11]. V atmosféře je hlavním zdrojem NO radikálu pyrolýza probíhající v blesku.

Při Penningově disociaci dochází k přenosu energie z elektronicky vzbuzeného atomu vzácného plynu na molekulu, která je poté disociována.

Dalším procesem je disociace způsobená dopadem urychleného elektronu, často přímo v elektrickém výboji [12]. Tato metoda se často používá pro získání vysokých koncentrací radikálů za účelem opracování či sterilizace povrchů [13]. Výboj, kterým proudí prekurzor, využívá pro tvorbu radikálů i konstruovaný zdroj.

Všechny zmíněné metody ale produkují radikály nejen v základním energetickém stavu, ale také ve vibračně, rotačně i elektronicky excitovaných stavech. Tato vysoká míra vnitřní excitace neodpovídá typickým atmosférickým podmínkám. Kromě toho, při použití spektroskopických metod pro detekci a charakterizaci produkovaných radikálů komplikuje vnitřní excitace pozorovaná molekulová spektra. Ke studiu nízko ležících energetických stavů je tedy nezbytné tyto vytvořené radikály ochladit. Chlazení molekul v supersonickém paprsku je zavedená metoda [14], kterou lze spojit i s výše uvedenými metodami tvorby radikálů. Pomocí supersonické expanze plynu do vakua lze dosáhnout teplot pouhých několika kelvin a zároveň díky malému množství srážek během chlazení koncentrace radikálů zůstává vysoká.

1.4. Spektroskopická detekce a měření vlastností molekulárních radikálů

Optická spektroskopie je jednou z nejčastěji používaných analytických metod ve fyzice a chemii. Její základy byly položeny, když I. Newton rozložil hranolem bílé světlo a získaný vzor nazval spektrem [15]. Emisní a později i absorpční spektroskopie se brzy stala nástrojem nejen pro detekci atomů a molekul, ale i pro měření jejich vlastností [16]. Dalším impulsem bylo použití laserů jako silných monochromatických zdrojů, což umožnilo značný rozvoj spektroskopických technik [17].

Jedno z dělení metod optické spektroskopie se opírá o vlnovou délku použitého záření, což zároveň určuje jaké energetické stavy bude daná metoda měřit. Spektroskopie ve viditelné a ultrafialové oblasti (UV-VIS) měří elektronové přechody atomů a molekul, pomocí infračervené spektroskopie se měří přechody vibračních stavů a mikrovlnná oblast přináší informace o rotačních stavech, jemnému a hyperjemnému štěpení. V následujících odstavcích se budu v krátkosti všem těmto metodám věnovat.

Jak již bylo řečeno, UV-VIS spektroskopie přináší informace o elektronických přechodech v atomech a molekulách [18–21]. Nejčastěji probíhá měření ve spektrální oblasti 200-600 nm, a to díky technickým přednostem. Již dlouho jsou pro tuto oblast používané přeladitelné barvivové lasery ve spojení s běžnou optikou. Z molekulárních radikálů majících elektronové přechody v této oblasti patří mezi nejměřenější radikály OH^\bullet , NH^\bullet , CH^\bullet , NO^\bullet , HCO^\bullet , NO_2^\bullet [22–25]. Pro UV-VIS oblast je běžné, že kromě přímých absorpčních měření se používá i řada nepřímých metod. Z hlediska měření radikálů přímo v atmosféře je důležitá metoda laserem vyvolaná fluorescence (LIF), jejíž hlavní výhodou je vysoká citlivost díky velkému poměru signálu k šumu [26] a umožňuje tak měření radikálů přímo v atmosféře. Jeden z mála možných in situ detekovatelných radikálů je OH^\bullet radikál, jehož koncentrace se pohybuje během dne v rozmezí 10^4 až $2 \cdot 10^7$ částic na cm^3 , s minimem v noci [27].

Spektroskopie infračervené oblasti (IR) využívá světelný zdroj delších vlnových délek. Používá se k detekci přechodů mezi vibračními stavy, které mají nižší energii nežli elektronové přechody [28,29]. Podmínkou pro existenci takového spektra je změna dipólového momentu, což je splněno pro velkou řadu molekul. Širší

paleta IR aktivních molekul nabízí doplňkovou metodu k UV-VIS měřením. Její limitace jsou hlavně v citlivosti měření, což je způsobeno dvěma hlavními vlivy. Za prvé - laserové zdroje v IR oblasti jsou mnohem komplikovanější konstrukce (lasery olovených solí fungující za nízkých teplot), případně mají problematické přeladovací charakteristiky (diodové lasery ve střední IR oblasti) [30], či mají malý výkon (generování rozdílové frekvence pomocí nelineárního média) [31]. Druhou technickou překážkou je větší šum detektorů, které musí být chlazeny. Navíc materiály pro optické prvky (okénka a čočky) nemají tak snadnou opracovatelnost a životnost jako sklo.

Z hlediska přístrojového vybavení tvoří zvláštní kapitolu IR spektroskopie Fourierovskou transformací (FTIR) [32,33]. Místo detekování absorpce přeladovaného monochromatického světla detekuje signál světla z kontinuálního zdroje procházejícího kromě vzorku i skrze interferometr. Výsledná data je potřeba převést ze škály polohy zrcadla interferometru na škálu vlnových délek pomocí Fourierovy transformace. Hlavní výhodou je, že se během jediného krátkého měření naměří celé sledované spektrum.

Ke zkoumání přechodů ještě menších energií se využívá mikrovlnná spektroskopie [11,34]. Pomocí ní lze zkoumat pouze molekuly s permanentním dipólovým momentem. Ačkoli mikrovlnná spektroskopie ukázala díky měření rotačních spekter na detaily ve struktuře molekul, není na poli analytické spektroskopie více rozšířená.

Pro měření vlastností zkoumaných molekulárních radikálů i stabilních molekul využíváme absorpční spektroskopii v blízké infračervené oblasti spektra (NIR), tedy mezi UV-VIS a IR oblastmi. Přestože se ve většině měření zaměřujeme na přechody více vibračních kvant (tzv. overtone) a intenzita absorpcí je nižší, existuje řada důvodů pro volbu této spektrální oblasti.

Nalézají se v ní velké množství vibračních stavů, které nejsou charakterizovány ani pro stabilní molekuly jako například methan. Na této molekule jsem v rámci disertační práce vytvořil a otestoval metodiku přiřazení nízko ležících stavů. Dále lze například pomocí měření v NIR oblasti spektra charakterizovat povrchy potenciálů v chemicky relevantních oblastech. Celá řada molekulárních radikálů vykazuje v této spektrální oblasti nízko ležící elektronické stavy (CH_2 , NH_2^\bullet , HO_2^\bullet , $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ a další peroxy radikály) [33,35].

Další výhodou spektroskopie v NIR oblasti je technická dostupnost a kompaktnost použitého experimentálního vybavení. Diodové lasery pracující v této oblasti spektra díky komerčnímu využití v oblasti komunikací prošly vývojem, který z nich udělal spolehlivé, nenáročné a relativně levné nástroje vhodné i pro spektroskopická měření [36]. Optické prvky a detektory jsou také snadno dostupné a velmi citlivé a jejich provoz a údržba jsou relativně snadné.

Přímá absorpce, kterou v našem experimentu používáme, je nezávislá na dalším osudu excitovaného stavu molekuly a lze ji tedy použít i v podmínkách silného zhášení excitací. Lze pomocí ní detekovat i fluorescenčně neaktivní molekuly i přechody, jejichž horní stav je disociativní. Integrovaná absorpce je úměrná koncentraci a je tedy možné měřit absolutní koncentrace látky. Největší obtíží je patrně nízká citlivost daná v blízké infračervené oblasti slabou absorpcí. Principiálně je absorpční signál mnohem slabší nežli celkový prošlý signál a to činí měření velice citlivé na šum ve výkonu měřicího laseru.

2. Teoretický rámec

Tato disertační práce staví základ na třech oblastech fyziky. Jedná se o absorpční spektroskopii jako metodu zkoumání vlastností molekul, molekulové paprsky pro manipulaci s molekulami a výboje (převážně doutnavý výboj), které slouží jako prostředí pro vznik molekulových radikálů. V této kapitole chci z každé oblasti popsat základní vztahy, které jsou klíčové pro můj výzkum.

2.1. Absorpční spektroskopie

Základní detekční metodou používanou v našich experimentech je absorpční spektroskopie v blízké infračervené oblasti. Při průchodu záření absorbujícím vzorkem je jeho část pohlcena a intenzita záření za vzorkem je nižší, jak je popsáno Lamber-Beerovým zákonem:

$$I_{(\nu)} = I_0 \exp(-N\sigma(\nu)l) \quad (2.1)$$

Toto řešení pro homogenní vzorky ukazuje jak počáteční intenzita záření I_0 o vlnótu ν poklesne po uražení vzdálenosti l vzorkem o koncentraci částic N s absorpčním průřezem $\sigma(\nu)$. Absorpční průřez je vlastnost dané částice ukazující její interakci se zářením o vlnótu ν a jeho lokální maxima na ose vlnótu se ve spektrech projevují jako absorpční čáry. Jejich pozice jsou charakteristické pro každou částici, neboť odpovídající energiím fotonů rovným rozdílu dvou energetických hladin ve studovaném systému. Atomární a molekulová spektra v plynné fázi jsou tak tvořena ostrými spektrálními liniemi a slouží od počátků spektroskopie jako otisk prstu používaný pro analýzu složení neznámých směsí.

Pro částice se známým absorpčním průřezem může absorpční spektroskopie sloužit jako nástroj pro měření koncentrace částic, v našem případě molekuly vody a OH^\bullet radikálu. Jednotlivé čáry jsou spojeny s absorpcí energie a tedy s přechodem částice z daného kvantového stavu do jiného kvantového stavu. Tohoto využíváme pro stanovování koncentrací jednotlivých kvantových stavů měřené molekuly či radikálu. Navíc, jelikož v tepelné rovnováze odpovídá poměr koncentrací částic v daných kvantových stavech určitému poměru, lze měřením tohoto poměru určit teplotu částic (viz OH^\bullet experimenty popsané dále v kapitole 4), nebo naopak měřením při dvou různých známých teplotách určit z poměru intenzit o jaký kvantový přechod se jedná (viz CH_4 analýza).

Pro analýzu je praktické zavést pro absorpční měření veličinu absorbance (A)

$$A = \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -N\sigma(\nu)l \quad (2.2)$$

Absorbance je přímo úměrná koncentraci absorbujících částic a délce průchodu vzorkem. Pro zvýšení citlivosti v případě slabých absorpcí (ať už z důvodu slabě absorbujících částic nebo jejich nízké koncentrace) se využívá jako metoda pro zvýšení absorpce několikanásobný průchod měřicího paprsku skrze médium.

Pro výpočet celkové koncentrace látky se známým absorpčním průřezem lze odvodit vzorec [1]

$$N = \frac{\int A d\bar{\nu}}{l \int \sigma(\nu) d\nu} = \frac{\Sigma}{lS} \quad (2.3)$$

kde Σ je absorbance integrovaná přes vlnčet, tedy plocha absorpčního signálu, který měříme. S je integrovaná intenzita, což je hodnota tabelovaná pro různé molekuly a získáme ji z některé databáze, např. Hitran [37].

2.1.1. Vibrační a rotační spektra

Popis vibračního spektra začnu na nejjednodušším příkladu, dvouatomové molekule. Její potenciální energie se zvyšuje, pokud jsou atomy vychýleny z rovnovážné vzdálenosti R_0 . Malá vychýlení do vzdálenosti R lze popsat potenciálem harmonického oscilátoru [38,39]

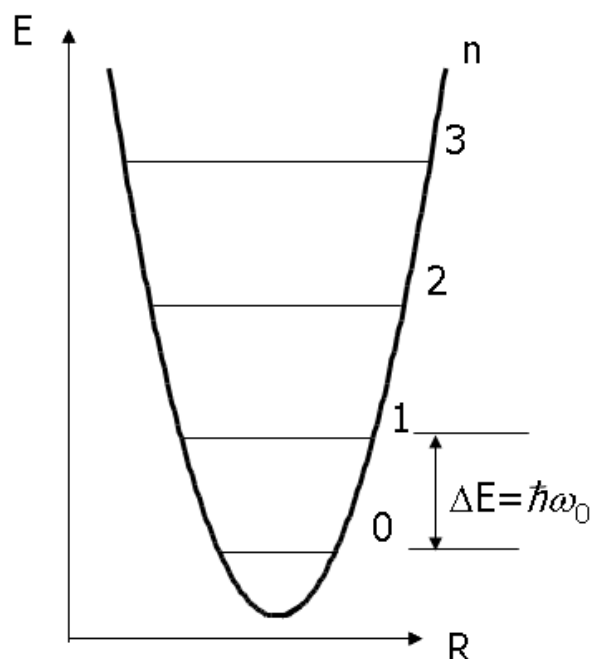
$$V(R) = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 \quad (2.4)$$

pro energetické hladiny má hamiltonián řešení (obr 2.1)

$$E_{\text{harm}} = \hbar\omega_0\left(\frac{1}{2} + n\right), \text{ kde } \omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2}, \quad (2.5)$$

kde je vzdálenost energetických hladin stejná, rovná $\hbar\omega$ a n přirozené číslo označující energetickou hladinu. Ze symetrie vlnových funkcí získáváme výběrová pravidla pro dipólové přechody mezi energetickými hladinami:

$$\Delta n = \pm 1 \quad (2.6)$$



Obrázek 2.1 Energie hladin harmonického oscilátoru. Rozdíl mezi hladinami je konstantní a potenciál je symetrický. Tyto vlastnosti neodráží chování reálných molekul a harmonická aproximace je tedy vhodná pouze pro popis fundamentálních pásů.

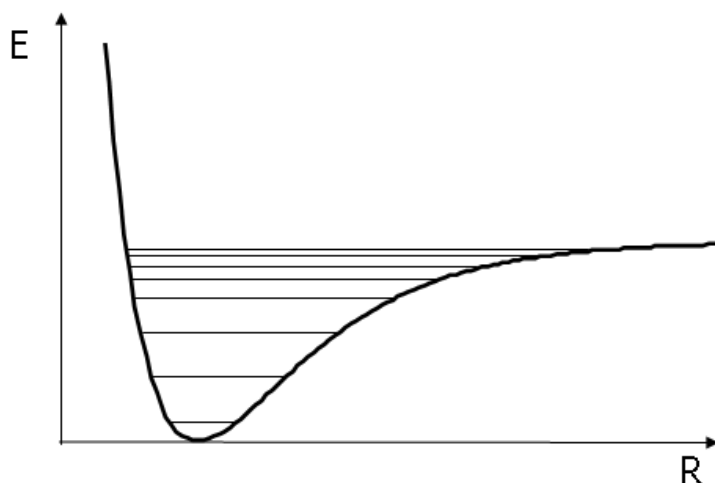
Harmonický potenciál popsany zde je však pouze hrubá aproximace situace pro reálné molekuly. Pro zvětšující se vzdálenost atomů přírůstek přitažlivé síly klesá a malý přírůstek energie způsobí velkou změnu jejich vzdálenosti. Pro $R \rightarrow 0$ naopak odpudivá síla narůstá mnohem strměji. Harmonická aproximace je tedy vhodná jen pro popis fundamentálních pásů a k popisu reálných systémů potřebujeme potenciál s jinými vlastnostmi. Vhodným, analyticky řešitelným, anharmonickým potenciálem je Morseho potenciál popsany funkcí, (obr. 2.2):

$$V(R) = D_e \left(1 - e^{-a(R-R_0)}\right)^2, \text{ kde } a = \omega_0 \left(\frac{\pi c \mu}{\hbar D_e}\right)^{1/2} \quad (2.7)$$

kde μ je redukovaná hmotnost daná vztahem

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \quad (2.8)$$

R_0 je rovnovážná vzdálenost a D_e hloubka potenciálu.



Obrázek 2.2 Morseho potenciál. Jedná se o asymetrický potenciál, odpudivá síla pro přibližující se atomy prudce roste, zatímco při jejich oddalování její nárůst postupně klesá. Morseho potenciál je dobrou aproximací reálných molekul a navíc lze řešení Schrödingerových rovnic s tímto potenciálem provést analyticky.

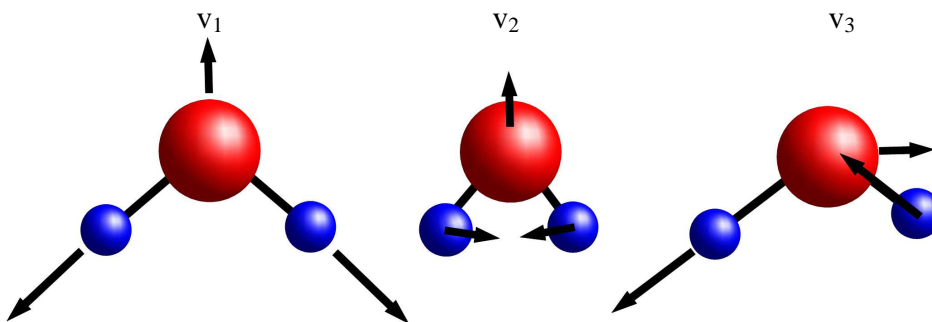
Řešení Schrödingerovy rovnice s tímto potenciálem lze provést analyticky a energie jednotlivých hladin lze vyjádřit vztahem:

$$E_{Morse} = \hbar\omega_0\left(\frac{1}{2} + n\right) - \hbar\omega_0x_e\left(\frac{1}{2} + n\right)^2, \text{ kde } \omega x_e = \frac{a^2\hbar}{2\mu}. \quad (2.9)$$

Veličina x_e se nazývá anharmonická konstanta.

Pro vyšší vibrační stavy se řešení začne od harmonického oscilátoru lišit hlavně přibližováním energetických hladin a asymetrií ve vlnových funkcích. Díky anharmonicitě přestávají proto platit striktně výběrová pravidla odvozená pro harmonický potenciál a to umožňuje existenci overtonových spekter ($\Delta n > 1$), i když je jejich intenzita mnohem (10x a více) slabší, nežli intenzita fundamentálních pásů.

Pro polyatomické molekuly je situace komplikovanější, neboť platí pravidlo, že pro N atomů existuje v molekule $3N - 6$ různých vibračních módů. Tyto módy dělíme na valenční a deformační. Například trojatomová molekula H_2O má tři vibrační módy, dva valenční a jeden deformační, jak je schematicky ukázáno v obr. 2.3. U valenčních módů dochází primárně ke změně délky OH^\bullet vazby a to jednak symetricky (mód ν_1) a jednak antisymetricky (mód ν_3) u deformačního, neboli ohybového módu ν_2 jsou délky OH^\bullet vazeb v podstatě neměnné, dochází však ke změně úhlu $H-O-H$, který vazby mezi sebou svírají.



Obrázek 2.3 Vibrační módy molekuly H_2O . Molekula H_2O má celkem 3 vibrační módy. Jedná se o dva módy valenční (symetrický v_1 a asymetrický v_3) a jeden mód deformační (v_2).

Kromě vibrací vykonává volná molekula v plynné fázi též pohyb rotační, který dává vznik struktuře rotačních stacionárních stavů. Pro analýzu rotačních energetických hladin vycházíme z řešení hamiltoniánu

$$H = \frac{J_x^2}{2I_{xx}} + \frac{J_y^2}{2I_{yy}} + \frac{J_z^2}{2I_{zz}} \quad (2.10)$$

kde J_q je operátor q -té komponenty momentu hybnosti příslušející momentu setrvačnosti I_{qq} . Po zavedení rotačních konstant

$$A = \frac{\hbar}{4\pi c I_{xx}} \quad B = \frac{\hbar}{4\pi c I_{yy}} \quad C = \frac{\hbar}{4\pi c I_{zz}}$$

a můžeme rovnici přepsat jako

$$H \frac{\hbar}{2\pi c} = A J_x^2 + B J_y^2 + C J_z^2 \quad (2.11)$$

Nejprve ukáží řešení pro případ sférického setrvačnicku (např. molekula CH_4) a lineárního setrvačnicku (všechny dvouatomové molekuly a dále též lineární polyatomické molekuly, např. CO_2). Rotace u obou těchto skupin molekul lze vyjádřit jako rotaci podél jediné osy. U sférického setrvačnicku je to díky faktu, že $A = B = C$, u lineárního setrvačnicku jsou $B = C$ a rotace kolem osy x není možná. V těchto případech je řešením pro vlnčet:

$$F(J) = B J(J+1) \quad (2.12)$$

Další speciální řešení je pro symetrické setrvačnicku, tedy pevná tělesa s jednou osou symetrie. Jako příklad poslouží molekuly NH_3 , CH_3Cl či C_6H_6 . V tomto případě $A > B = C$ případně $A = B > C$. Rotační stavy těchto molekul je možné popsat pomocí dvou kvantových čísel, J a K a rotační energetické hladiny nabývají hodnot:

$$F(J, K) = BJ(J + 1) \pm (A - C)K^2 \quad (2.13)$$

kde znaménko před členem K je $+$ pro $A > B$ a $-$ pro $B > C$.

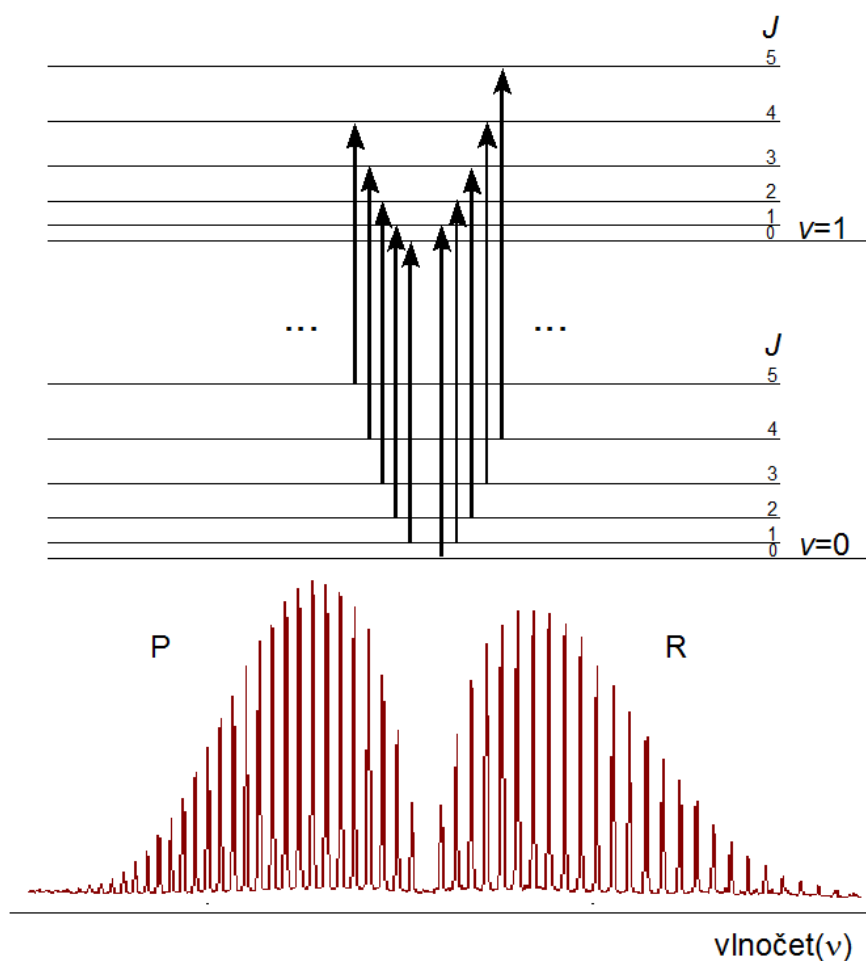
Pro obecný případ setrvačnicku, jehož všechny hlavní momenty setrvačnosti jsou různé, neexistuje jednoduchý analytický vztah pro rotační hladiny. Rotační stavy závisí na třech kvantových číslech J , k_a a k_c .

Pokud odhlédnu od elektronické excitace, je tedy vnitřní energie molekuly daná součtem energie vibrační a rotační. Pro dvouatomovou molekulu (například OH^\bullet) získávám vztah

$$F(n, J) = \omega_0 \left(\frac{1}{2} + n \right) - \omega_0 x_e \left(\frac{1}{2} + n \right)^2 + BJ(J + 1) \quad (2.14)$$

Pro každý vibrační přechod získáváme v měřeném spektru celou řadu rotačních přechodů. Na základě výběrového pravidla pro rotační stavy $\Delta J = \pm 1$ je ve spektru dvouatomové molekuly pozorována R větev (pro $\Delta J = +1$) a P větev (pro $\Delta J = -1$) (viz obr. 2.4). Vzájemná vzdálenost vibračních hladin je mnohem větší, nežli hladin rotačních, například pro molekulu OH^\bullet je vzdálenost vibračních hladin $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ zatímco rotační konstanta $B < 19 \text{ cm}^{-1}$ [40].

Pro polyatomické molekuly je obecně situace mnohem složitější, neboť mají více vibračních přechodů a zpravidla i komplikovanější rotační struktury. Další komplikaci spekter přináší vibračně-rotační interakce způsobené faktem, že molekuly nejsou rigidní a při vyšších rotačních stavech se projevuje centrifugální distorze a Coriolisovy interakce [38].



Obrázek 2.4 Ukázkové spektrum dvouatomové molekuly. V horní části obrázku je naznačená struktura rotačně – vibračních přechodů mezi základním a prvním vibračním pásem. Vzdálenost vibračních a rotačních hladin není vzájemně v poměru, neboť tento rozdíl je řádově stonásobný. V dolní části prezentují P a R větve spektrálních čar odpovídající naznačeným přechodům.

2.2. Molekulové paprsky

Molekulové paprsky jsou již od svého prvního použití před sto lety užitečným nástrojem pro studium částic. Ve fyzice pomohly k potvrzení základních teorií fyziky částic, či například sehrály důležitou roli při konstrukci prvních maserů. V oblasti chemie umožňují studium chemických reakcí na molekulární úrovni.

Molekulový paprsek vzniká, pokud plyn v oblasti o větším tlaku může expandovat otvorem či sadou otvorů do oblasti nižšího tlaku. Vlastnosti proudícího plynu jsou do značné míry určeny na základě tlaku a rozměru otvoru, kterým plyn proudí. Molekulové paprsky lze rozdělit na dvě hlavní třídy a to efuzivní a supersonické. Jejich rozdělení lze určit z Knudsenovy podmínky:

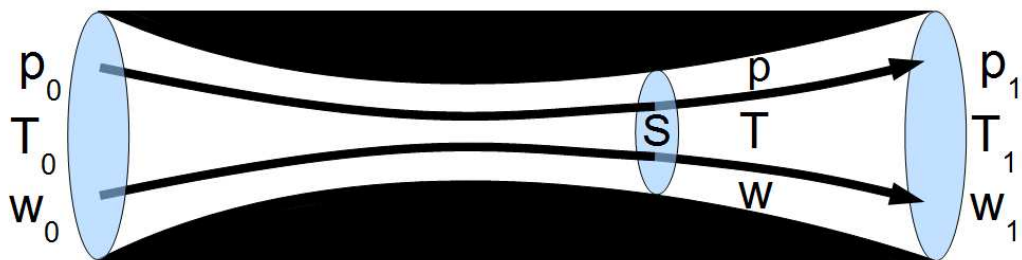
$$K = \lambda/L \quad (2.15)$$

Kde λ je střední volná dráha částic plynu a L je velikost otvoru, na kterém se paprsek vytváří. Pokud je Knudsenovo číslo $K \gg 1$ a tedy v blízkosti trysky nedochází ke srážkám, mluvíme o efuzivních paprscích. Molekuly v nich mají původní rozdělení velikosti i směru rychlostí.

Supersonické svazky splňují podmínku $K \ll 1$ a naopak v nich mají molekuly vysoké rychlosti s úzkým rozdělením rychlostí i směrů. S jejich pomocí lze dosáhnout vysokých intenzit rotačně chladných molekul. Jelikož tento typ molekulárních paprsků používáme i v naší aparatuře, odvodím v následujících odstavcích základní vztahy pro proudění plynu supersonickou tryskou a princip jeho chlazení.

2.2.1. Proudění plynu tryskou

Odvození vychází ze situace na obr. 2.5 [41]. Plyn proudí z oblasti s vyšším tlakem p_0 do oblasti s nižším tlakem p_1 skrze trysku. Trysku zde tvoří kanál, jehož průřez S se ve směru proudícího plynu zužuje a opět rozšiřuje. Pro základní odvození použijeme následujících předpokladů: proudnice tento profil kopírují a vlastnosti proudícího plynu jsou tedy určeny pouze jeho pozicí ve směru proudění, proudění lze tedy aproximovat jako jednorozměrné. Během proudění nedochází k výměně tepla mezi plynem a okolím, jedná se tedy o isentropický proces. Plyn považujeme za ideální.



Obrázek 2.5. Konvergentní-divergentní proudění. Plyn o tlaku p_0 , teplotě T_0 a s počáteční rychlostí w_0 prochází zúžením v trysce s průřezem S . V případě rezervoáru uvažujeme $w_0 = 0$.

Z rovnice kontinuity a zákona zachování hybnosti lze při zavedení lokální rychlosti zvuku a :

$$a = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}} = \sqrt{\gamma \frac{RT}{M}} \quad (2.16)$$

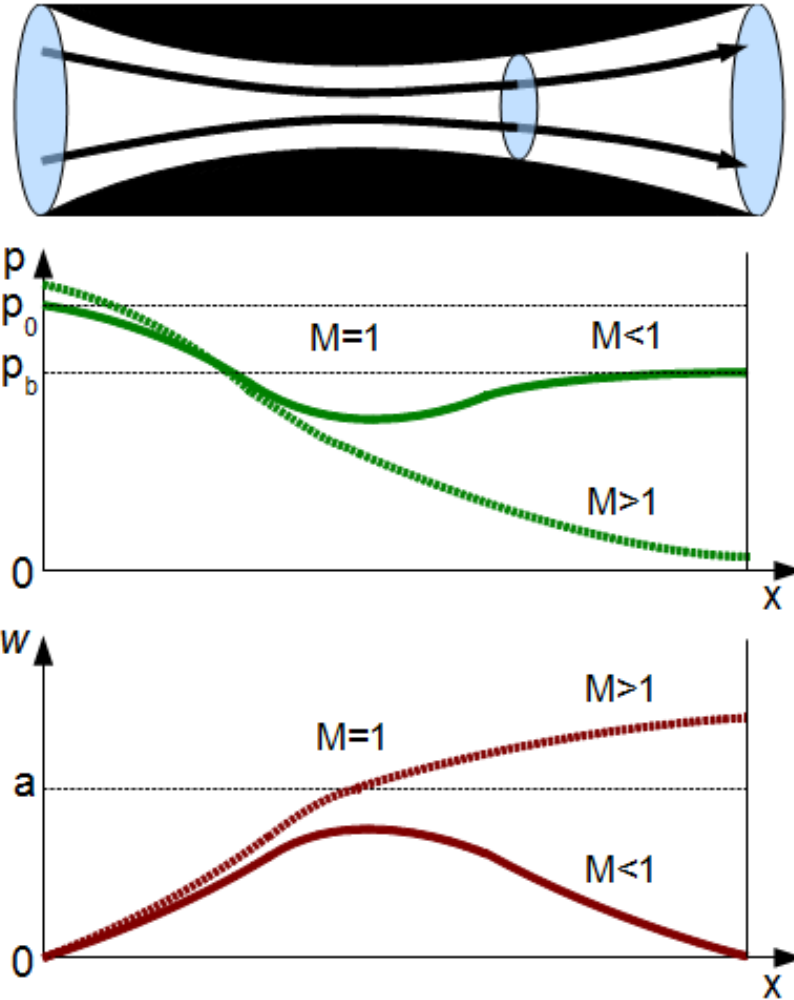
odvodit vzorec

$$\frac{dS}{S} + \frac{dw}{w} \left(1 - \frac{w^2}{a^2} \right) = 0 \quad (2.17)$$

Kde γ je Poissonova konstanta, R universální plynová konstanta, M je molární hmotnost plynu. Lokální veličiny popisují tlak p , hustotu ρ , teplotu T , rychlost w a průřez trysky je S . Zavedením Machova čísla $M_a = w/a$ tuto rovnici upravíme na konečné

$$\frac{dS}{S} + \frac{dw}{w} (1 - M_a^2) = 0 \quad (2.18)$$

Proudění tryskou určené touto rovnicí má pro zužující se trysku daný průběh, rychlost plynu roste, viz obr. 2.6. Další vývoj závisí na rychlosti v nejužším místě trysky. Při rychlosti plynu w nižší než lokální rychlost zvuku a jde o podzvukové proudění (Machovo číslo <1) a s rostoucím průřezem průtokového kanálku rychlost proudění klesá. Pokud je ovšem podíl tlaků před a za tryskou dostatečně vysoký, plyn dosáhne v nejužším místě rychlosti zvuku, charakter proudění se změní a s rozšiřujícím se kanálkem bude rychlost růst. Důsledkem tohoto chování je chlazení proudícího plynu a pokles počtu vzájemných srážek molekul, jak ukáží v následující podkapitole.



Obrázek 2.6. Změna charakteru proudění po dosažení lokální rychlosti zvuku. Plyn prochází konvergentně-divergentní tryskou z oblasti o větším tlaku p_0 do oblasti s nižším tlakem p_b . Se zužujícím se kanálkem rychlost proudícího plynu roste a tlak klesá. Pokud plyn nedosáhne lokální rychlosti zvuku (a), v rozšiřující se části trysky jeho rychlost opět klesá a tlak se vyrovná s tlakem pozadí (plné čáry). Pokud ovšem této rychlosti dosáhne, charakter proudění se změní, rychlost plynu i nadále stoupá a tlak klesá hluboko pod úroveň tlaku za tryskou.

2.2.2. Chlazení molekulového paprsku

Při překročení limitního rozdílu tlaků před a za tryskou tedy dojde v trysce k nadzvukovému proudění paprsku a rychlost molekul v paprsku nebude klesat ani v oblasti za tryskou [41]. K odvození faktu, že při nadzvukovém proudění dochází k chlazení plynu využijí zákona zachování energie, který říká, že energie proudícího plynu - kinetická, tepelná i potenciální se nesmí celkově měnit. Pro jednodimenzionální případ lze zapsat tento fakt vzorcem:

$$w dw + dh = 0 \quad (2.19)$$

kde h je entalpie. Pokud zkoumáme vztah rychlostí na dvou různých místech podél proudu dostáváme

$$\frac{w_2^2 - w_1^2}{2} = h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad (2.20)$$

pro ideální plyn je integrál rovný

$$w_2^2 - w_1^2 = 2c_p T_1 (1 - T_2 / T_1) \quad (2.21)$$

dosazením vztahu pro isentropické proudění mezi teplotou a tlakem

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (2.22)$$

získáme vztah

$$w_2^2 - w_1^2 = 2c_p \left(1 - \left(p_2 / p_1 \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right). \quad (2.23)$$

Pokud umístíme bod jedna do rezervoáru, kde je stagnační tlak (p_0) a rychlost proudění w_0 považujeme za nulovou, vychází pro místa podél proudění vztah spojující lokální rychlost proudění w , lokální teplotu T a teplotu v rezervoáru T_0

$$w = \sqrt{2 \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{RT_0}{M} \left(1 - \frac{T}{T_0} \right)} \quad (2.24)$$

V isentropickém ději je tedy urychlování ve směru proudění možné pouze na úkor vnitřní energie plynu a s rozpínáním tedy dochází k jeho chlazení. Náhodné rozdělení velikosti a směru rychlostí jednotlivých molekul se v důsledku expanze tryskou změní tak, že molekuly se pohybují převážně směrem v ose trysky. Ve vztažném systému spojeném s proudícím plynem, určují odchylky od tohoto kolektivního proudění za předpokladu Maxwellova rozdělení lokální kinetickou (translační) teplotu molekul. Měření translační teploty se budu detailněji věnovat v další podkapitole.

Plyn pohybující se nadzvukovou rychlostí nemůže předávat informace o oblastech, do kterých se rozpíná proti směru šíření, zároveň v něm dochází k situaci, kdy je jeho tlak nižší, než tlak stojícího plynu za tryskou. Tento stav není dlouhodobě udržitelný a vytvoří se tedy oblast, ve které se tlaky a rychlosti vyrovnávají. Tuto rozměrem v prostoru malou oblast nazýváme rázovou vlnou. V této oblasti se bouřlivě mění charakter proudění, rychlost klesá na podzvukovou, úměrně tomu vzroste hustota, tlak i teplota.

2.2.3. Volná expanze

Pro příklad průchodu plynu mírně konvergentně-divergentní tryskou byly v předešlé kapitole odvozeny vztahy pro vlastnosti plynu v jednorozměrném případě. Běžně používané trysky se však mnohdy od mírně konvergentně-divergentní trysky výrazně liší. Při velkých změnách v průřezu proudového kanálku dochází ke vzniku bočních rázových vln, jejichž rozmístění se promítá do vlastností rozepínajícího se plynu a je důležité pro plánování experimentu. V této kapitole ukáží základní děje ve volné expanzi, tedy za podmínek, kdy plyn opustí trysku, s důrazem na hlavní rozdíly v geometrii konstrukce supersonických trysek.

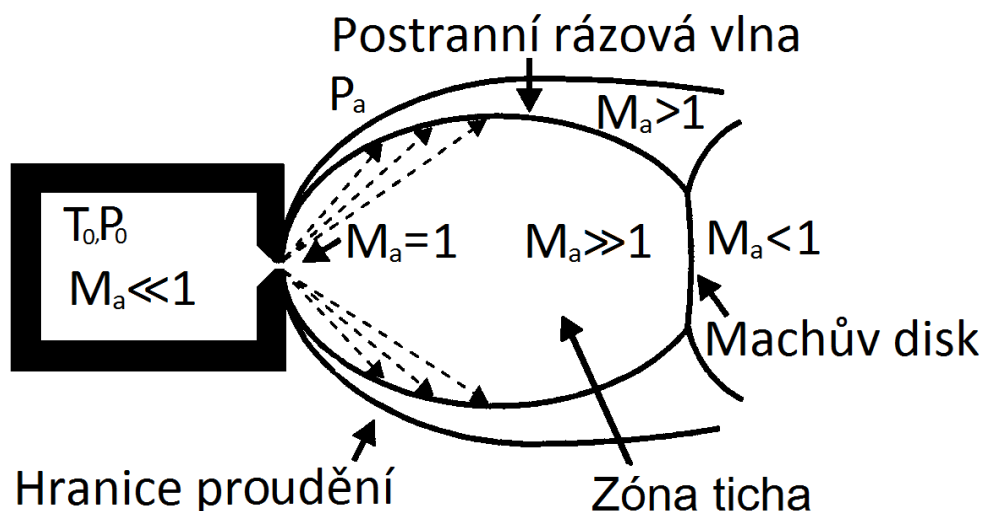
K volné expanzi dochází u konvergentní trysky, která je v nejužším místě otevřená do komory o nízkém tlaku. Stejný typ trysky je použit i v našem experimentálním uspořádání: Výbojová komůrka je oddělena štěrbinou tvořenou kovovými čelistmi od evakuované komory, do které plyn samovolně expanduje.

Charakter expanze je určen podílem tlaků před (P_0) a za tryskou (P_b) obr. 2.7. Z rovnice 2.24 a podmínky dosažení rychlosti zvuku v ústí trysky získáme podmínku vzniku nadzvukové expanze

$$\frac{P_b}{P_0} \leq \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (2.25)$$

Jestliže máme dostatečný rozdíl tlaků před a za štěrbinou, dosáhne ve štěrbině plyn rychlosti zvuku. Na hraně štěrbiny se rozpíná pod úhlem daným Prandtl-Mayerovou funkcí [41]. Tlak se vyrovnává skokově postranní rázovou vlnou. Tyto vlny se setkávají a vytváří rázovou vlnu zvanou Machův disk, která ukončuje supersonické rozpínání ve směru proudu plynu. Na něm skokově vzroste tlak a teplota plynu, zatímco rychlost klesne.

Uvnitř oblasti expanze dochází s rostoucí vzdáleností od výstupního otvoru k ustávání vzájemného pohybu molekul. Tato bezsrážková oblast se také nazývá zóna ticha. Teplota ani rychlost se v této bezsrážkové oblasti již nemění, vlivem rozpínání dochází k poklesu tlaku a Machovo číslo tedy dále roste. Pro spektroskopická měření je vhodné vybrat bezsrážkovou oblast rozpínání co nejbližše trysce, aby byla hustota měřených molekul co největší.



Obrázek 2.7. Volná expanze. O volné expanzi mluvíme v případě rozpínání plynu z rezervoáru s parametry T_0, P_0 otvorem do prostoru s nižším tlakem P_b . Je-li poměr tlaků uvnitř a vně rezervoáru dostatečný, dosáhne plyn v nejužším místě výstupního otvoru lokální rychlosti zvuku ($M_a=1$) a je dále urychlován za snižování tlaku a teploty. K vyrovnání podmínek s okolním plynem dochází na bočních rázových vlnách případně na koncovém Machově disku.

Z mikroskopického pohledu na vlastnosti plynu v expanzi je termodynamická rovnováha vnitřních stavů molekul dosažena prostřednictvím vzájemných srážek. Během počáteční fáze expanze, před přechodem do bezsrážkového režimu, absolvuje molekula v našich experimentálních podmínkách zhruba 10^2 - 10^4 dvoučásticových srážek. Jelikož pro ustanovení rovnováhy rotační energie molekuly je potřeba přibližně 10 - 10^2 srážek, bývá rovnováhy rotační a translační teploty většinou dosaženo. Principům měření translační a rotační teploty se budu detailněji věnovat v jedné z následujících kapitol a příklady, kdy je a není dosaženo termodynamické rovnováhy, uvedu mezi výsledky měření v kapitole 4.

2.2.4. Teplota v expanzi

Translační teplota plynu je definována pomocí Maxwell-Boltzmannova rozdělení rychlostí w jednotlivých molekul v jedné dimenzi při teplotě T (kde M je hmotnost částice):

$$f(v) = e^{-\frac{Mw^2}{2RT}} \quad (2.26)$$

Molekuly se vůči soustavě spojené s tryskou pohybují lokálně nadzvukovou rychlostí, avšak vzájemný pohyb ustává - molekuly se pohybují uniformně a jejich rychlostní rozdělení tedy maxwellovské není. V soustavě pohybující se průměrnou

rychlostí molekul již toto rozdělení maxwellovské je a teplota vyjádřená pomocí Maxwellova rozdělení klesá. Měřením tohoto rychlostního rozdělení pomocí Dopplerovského posunu při absorpci světla tedy měříme kinetickou teplotu plynu.

Rotační teplota plynu je definována na základě Boltzmannova rozdělení populací rotačních stavů. Pro populaci stavu i s energií E_i platí při teplotě T a celkovém počtu molekul N_0 vztah (k je Boltzmannova konstanta):

$$N_i = g_i \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Z(T)} N_0 \quad (2.27)$$

Kde $Z(T)$ je partiční funkce daná rovnicí

$$Z(T) = \sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (2.28)$$

a g_i je degenerace daného stavu. V případě rotačních stavů je $g_i = g_{ns} (2J+1)$, kde g_{ns} je nukleární spinová degenerace, například konkrétně u vody $g_{ns} = 1$ pro k_c sudé (para molekula) a $g_{ns} = 3$ pro k_c liché (orto molekula).

S rostoucí teplotou stoupá počet molekul ve vyšších rotačních stavech a z poměru počtu molekul ve dvou konkrétních rotačních stavech lze určit rotační teplotu. Rotační energie, která v rezervoáru je v rovnováze s kinetickou, nám určuje rozdělení populací jednotlivých rotačních stavů a tedy i teplotu určenou z Boltzmannova rozdělení. Dynamická rovnováha těchto teplot v molekulovém paprsku je v průběhu expanze udržována prostřednictvím srážek a pokud nebude srážek dostatečné množství pro vyrovnání teploty rotační a kinetické, budou tyto teploty rozdílné.

2.2.5. Vztahy pro spektroskopické určení translační a rotační teploty

Při spektroskopickém měření odpovídá energie absorbovaného fotonu rozdílu energií dvou diskrétních hladin v molekule. Díky Dopplerově posunu však frekvence absorbovaného fotonu závisí také na vzájemném pohybu fotonu a pozorovatele, zde tedy molekuly. Pokud se molekula pohybuje proti laserovému paprsku, absorbuje záření o nižší frekvenci a pokud ve směru paprsku, pak absorbuje záření o vyšší frekvenci, než by odpovídalo energii příslušného rotačně-vibračního přechodu.

Pokud laserový paprsek použitý pro spektroskopické měření prochází molekulovým kolmo na směr proudění, Dopplerův posun způsobený celkovým

pohybem paprsku se neprojeví. Velikost složek rychlostí rovnoběžných se směrem laserového paprsku a tedy i posun frekvence je tak určen pouze chaotickým tepelným pohybem. Jelikož pravděpodobnost směru vektoru rychlosti je stejná pro směr podél měřicího paprsku i proti němu, způsobí Dopplerovský posun rozšíření spektrálních čar. Maxwelllovo rozdělení a jím definovanou translační teplotu tak lze měřit z rozšíření spektrálních čar.

Pro odvození vztahu mezi translační teplotou a rozšířením spektrální čáry vycházíme ze vztahu pro nerelativistický Dopplerův posun vlnočtu ν_0 pro molekuly o rychlosti w :

$$\nu_{\text{pozorované}} = \nu_0 \cdot \left(1 - \frac{w}{c}\right) \quad (2.29)$$

Pozorovaný Dopplerovský profil čáry můžeme odvodit přímo z Maxwell-Boltzmannova rozdělení rychlostí. Dosazením ze vztahu (2.29) do (2.26) získáváme:

$$f(\nu_0 - \nu) = A e^{-\left(\frac{Mc^2}{2RT\nu_0^2}\right)(\nu_0 - \nu)^2} = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{1/2} \frac{c}{\nu_0} e^{-\left(\frac{Mc^2}{2RT\nu_0^2}\right)\Delta\nu^2}, \quad (2.30)$$

kde A je normalizační faktor. Toto rozdělení má Gaussovský profil a můžeme tedy využít vztahu pro šířku spektrální čáry v polovině maximální šířky ($\Delta\nu_{FWHM}$)

$$\Delta\nu_{FWHM} = \nu_0 \cdot \left[\frac{2}{c}(R \cdot 2 \ln 2)^{1/2}\right] \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (2.31)$$

Po dosazení $R = 8314,4 \text{ JK}^{-1}$, $c = 2,99792 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a M v atomových jednotkách získáme konečný vzorec pro výpočet translační teploty z naměřeného spektrálního profilu, který je nezávislý na jednotkách frekvence.

$$T = \left(\frac{\Delta\nu_{FWHM}}{\nu_0}\right)^2 \frac{M}{5,12985 \times 10^{-13} [m_u K^{-1}]} \quad (2.32)$$

Spektroskopické stanovení lokální rotační teploty je postaveno na předpokladu rovnovážného rozdělení rotačních stavů v rámci měřeného vibračního stavu. V takovém případě můžeme Boltzmannovou analýzou naměřených populací jednotlivých rotačních stavů určit rotační teplotu. Správnost předpokladu rovnovážného rozdělení ověříme změřením několika takových stavů, přestože k určení teploty stačí znát obsazení pouze dvou.

Při určování rotační teploty používám Boltzmannovu analýzu rotační teploty, která vychází z linearizace Boltzmannova rozdělení populace daného stavu v závislosti na jeho energii. Po logaritmování rovnice (2.27) získáme výraz:

$$\ln\left(\frac{N_i}{g_i}\right) = -\ln\left(\frac{Z(T)}{N}\right) - \frac{E_i}{kT} \quad (2.33)$$

vyneseme-li tedy závislost $\ln\left(\frac{N_i}{g_i}\right)$ na E_i , směrnice této závislosti má sklon $-\frac{1}{kT}$, a

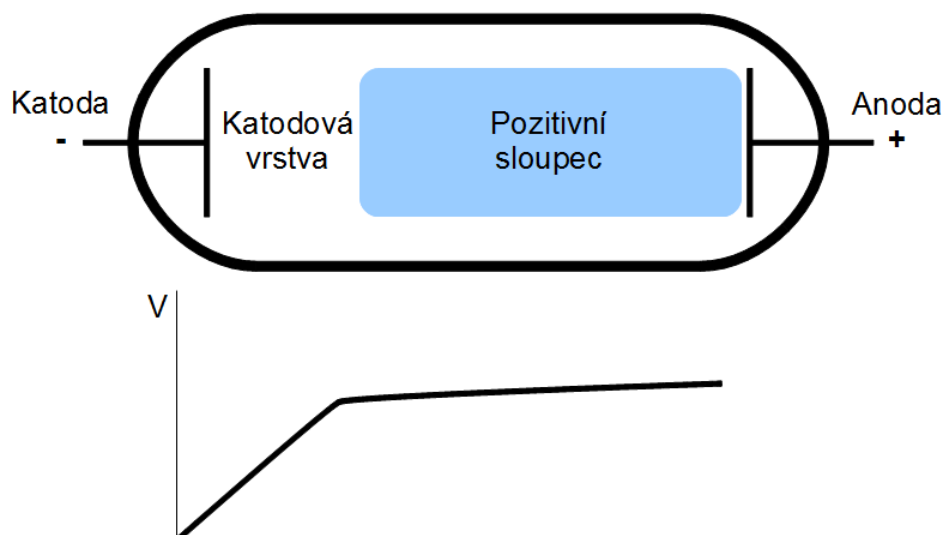
je tedy možné určit rotační teplotu T . Jelikož udáváme energii v jednotkách [cm^{-1}] je hodnota konstanty $k = 0,695 [\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}]$.

2.3. *Doutnavý výboj*

Prostředím pro vznik molekulárních radikálů v našem experimentálním zařízení je vysokotlaký doutnavý výboj. Náš výbojový zdroj radikálů je provozními podmínkami (vysokým tlakem plynu a malou vzdáleností elektrod) vzdálen klasickým doutnavým výbojům, přestože z nich vychází. Protože je celá řada charakteristik analogická, je pro popis dějů v něm užitečné začít popisem teorie doutnavých výbojů za nízkých tlaků. Stejnoseměrný doutnavý výboj udržovaný za nízkého tlaku (0.1 - 10 torr) mezi dvěma elektrodami byl sestrojen již před více než sto lety Williamem Crookesem [42]. Tyto výboje jsou provozovány ve výbojových trubicích, které jsou plněny hlavně neonem, ale používají se i jiné plyny.

Na elektrody vzdálené řádově centimetry až metry je přivedeno napětí stovek až tisíců voltů. Při dosažení průrazného napětí jsou prvotní ionizací vzniklé nabitě částice (díky teplotním srážkám nebo radioaktivnímu záření a pod.) ve výbojovém prostoru urychlovány dle příslušného potenciálu, pozitivně nabitě ionty ke katodě a elektrony k anodě. U elektronů i iontů cestou k elektrodám dochází ke srážkám s neutrálními atomy a molekulami a jejich excitaci či ionizaci. Ionizací vzniklé nabitě částice jsou urychlovány a za vhodných podmínek dochází k lavinovému nárůstu nabitých částic ve výboji a to nejen z ionizujících srážek, ale také díky sekundární emisi elektronů z katody v důsledku dopadu kladných iontů. Díky řádově rozdílné hmotnosti elektronů a iontů je při stejném urychlovacím potenciálovém spádu rychlost elektronů řádově vyšší (typicky 200x). Elektrony rychle opouštějí oblast blízko katody a zde vzniká vyšší koncentrace kladně nabitých iontů. Důsledkem je vytváření oblastí plynu s různými charakteristikami, viz obrázek 2.8. V prvním

přibližně můžeme výboj rozdělit na temnou katodovou vrstvu a svítivý tzv. pozitivní sloupec u anody. Jejich rozměry závisí na parametrech plynu ve výboji, obecně ale při daných charakteristikách je velikost katodové temné oblasti stále stejná a se změnou vzdálenosti elektrod dochází pouze ke změně velikosti pozitivního sloupce. Tohoto jevu je využito například v zářivkách či neonových trubcích, kde svítivý pozitivní sloupec zabírá většinu trubice. V katodové vrstvě dochází ke dvěma klíčovým jevům, utvářejícím výboj. Zaprvé zvýšená koncentrace kladného náboje efektivně odstiňuje katodu, a důsledkem je velký spád potenciálu v katodové vrstvě a malý v pozitivním sloupci. Důsledkem je, že k urychlování elektronů směrem k anodě dochází hlavně v této oblasti. Jelikož ale elektrony ještě nemají dostatečnou energii k excitaci atomů plynu, jsou případné srážky s neutrálními částicemi v této oblasti převážně elastické. Druhý jev nastává, pokud je elektron urychlován dostatečnou dobu beze srážek. Tak získá energii k excitaci či ionizaci neutrálních částic v oblasti pozitivního sloupce. Excitované částice rychle přecházejí do základního stavu a to hlavně vyzářením fotonu či v případě molekul disociací s možnou tvorbou žádaných radikálů. Důsledkem je tedy kromě tvorby námi zkoumaných částic i svítivost pozitivního sloupce.

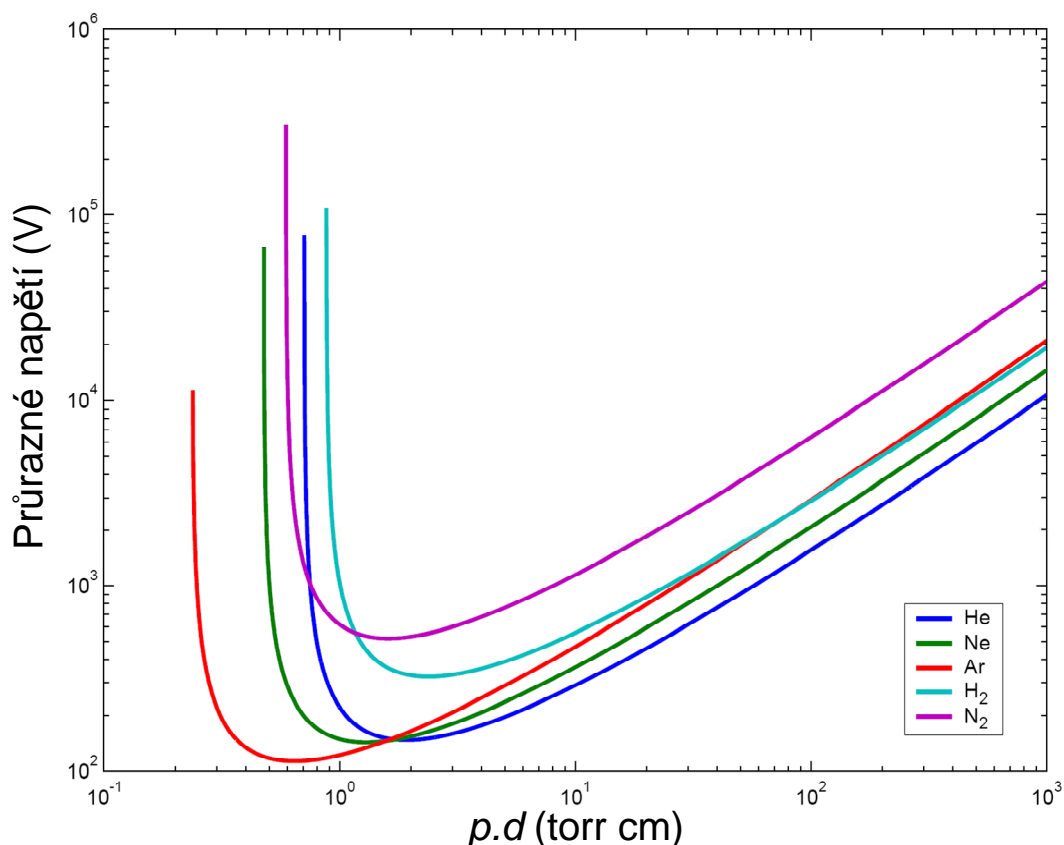


Obrázek 2.8. Doutnavý výboj a průběh elektrického potenciálu podél výboje. Elektrony vzniklé v oblasti u katody jsou urychlovány rychleji nežli kladně nabitě ionty. Důsledkem je vytvoření stínící oblasti u katody, na které je hlavní spád potenciálu. Urychlené elektrony mají v oblasti pozitivního sloupce dostatečnou energii pro excitaci a díky deexcitaci vyzářením fotonu je tato oblast svítivá. U excitovaných molekul také může dojít k disociaci a vzniku radikálů.

Klíčovým parametrem, který určuje vznik samostatného výboje je takzvané průrazné napětí. Pokud je napětí na elektrodách nižší než průrazné, k zapálení doutnavého výboje nedojde. Pokud je napětí vyšší, vznikne a bude se udržovat stálý doutnavý výboj. Hodnota průrazného napětí (V) je dána Paschenovým zákonem (graf 2.1):

$$V = \frac{a \cdot p \cdot d}{\ln(p \cdot d) + b} \quad (2.34)$$

kde a a b jsou konstanty závislé na druhu plynu, p je tlak a d je vzdálenost elektrod. Pro daný plyn má hodnota průrazného napětí minimum pro specifickou hodnotu součinu tlaku a vzdálenosti elektrod (charakteristického rozměru výboje), $p \cdot d$. Pro nižší hodnoty $p \cdot d$ velikost průrazného napětí prudce narůstá a pro malé hodnoty $p \cdot d$ již není možno doutnavý výboj zapálit. Pro hodnoty $p \cdot d$ větší než pro minimální průrazné napětí je nárůst průrazného napětí pozvolnějš, v tomto režimu můžeme použít aproximaci $V \sim p \cdot d$.



Graf 2.1. Paschenův zákon. Průrazné napětí je závislé na tlaku a vzdálenosti elektrod s minimem, jehož hodnota i poloha je různá pro různé plyny (data z [43]).

Pro příliš vysoké hodnoty napětí na elektrodách, například při snaze zapálit výboj klasických rozměrů za vysokých tlaků, a tedy s průrazným napětím daleko od minimální hodnoty, může nastat situace, kdy na elektrody dopadají částice s tak velkou energií, že začne docházet k prudkému zahřátí a silnému odprašování elektrod a zapálí se tzv. obloukový výboj.

Chceme-li zapálit doutnavý výboj za vysokých tlaků (desítky a stovky torr) nestačí pouze splnit kritéria daná Paschenovým zákonem zvýšením přiloženého napětí. Je vhodné stále udržovat podmínky ve výboji blízko minima průrazného napětí, a se zvyšováním tlaku zmenšovat rozměry výboje. Pro většinu plynů je hodnota $p \cdot d$ pro minimální průrazné napětí v rozmezí 1-100 torr.cm, tedy pro atmosférické tlaky budou mít doutnavé výboje milimetrové rozměry [44]. Konkrétně v našem zdroji je tlak až 450 torr, vzdálenost elektrod 1-3 mm a napětí 400 až 700 voltů.

Snižování rozměrů plazmatu vytvořeného výbojem ovšem není možné k libovolně malým rozměrům. Jednou z hlavních vlastností, kterou se plazma odlišuje od neionizovaného plynu, je kolektivní chování, vyvolané elektrickými dalekodosahovými silami velkého množství nabitých částic. Při snížení rozměrů objemu výboje musíme vzít zachování tohoto kolektivního chování na vědomí. Pro kvalitativní zkoumání vzájemných interakcí zavádíme tzv. Debyovu délkou λ_D , která je dána zjednodušeným vztahem

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e q_e^2}} \quad (2.35).$$

který platí při nízké mobilitě iontů a kde ϵ_0 je permitivita vakua, k_B Boltzmannova konstanta, T_e teplota elektronů, n_e hustota elektronů a q_e je náboj elektronu.

Debyova délka nám určuje vzdálenost na které jsou nehomogenity náboje v prostředí odstíněny okolním nábojem. Udává zároveň i vzdálenost, kterou může urazit elektron při fluktuaci. Plasma je za normálních podmínek stíněno vůči okolnímu prostředí přechodovou vrstvou o rozměrech odpovídajících Debyově délce a soubor ionizovaných molekul majících rozměry menší než tato přechodová vrstva nelze díky absenci kolektivního chování nazývat plazmatem. Pro interpretaci dějů ve vysokotlakém výboji je důležité popsat vlastnosti katodové vrstvy, která tvoří hranici mezi plazmatem doutnavého výboje a katodou.

Za nízkých tlaků, kdy je střední volná dráha iontů velká v porovnání s Debyovou délkou, je tloušťka katodové vrstvy tlakově nezávislá [45]. Pro závislost proudu normalizovaného k rozměrům elektrody ($J_n=I/S$) pak používáme Child-Langmuirův třípolovinový zákon:

$$J_n = \frac{4\epsilon_0}{9} \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \frac{V_d^{3/2}}{d^2} \quad (2.36)$$

kde J_n je normalizovaný proud, ϵ_0 je permitivita vakua, e elementární náboj, m_e hmotnost elektronu, V_d napětí mezi elektrodami a d vzdálenost elektrod.

Jak tlak narůstá, a nastává více srážek mezi ionty a neutrálními částicemi, katodová vrstva je ovlivněná těmito ion-neutrálními srážkami a její tloušťka se stává tlakově závislou. Za těchto podmínek je napětí výboje úměrné poměru J_n/p^2 (tzv. J_n/p^2 škálování) jak ukázal T. Ito a M. A. Cappelli [46], kde p je tlak. Principy tvorby jednotlivých částí výboje se natolik změní, že pro vysoké tlaky ve výboji musíme pro kvantifikaci jeho charakteristik použít „kolizní“ Child-Langmuirův zákon odvozený za těchto podmínek.

$$J_n = \left(\frac{2}{3}\right)\left(\frac{5}{3}\right)^{3/2} \epsilon_0 \left(\frac{2e}{\pi M}\right)^{1/2} \left(\frac{\sigma_{icx}}{kT_g}\right)^2 \frac{V_d^{3/2} p^2}{(L/\lambda_i)^{5/2}} \quad (2.37)$$

kde J_n je normalizovaný proud, ϵ_0 je permitivita vakua, e elementární náboj, M hmotnost iontu, σ_{icx} účinný průřez srážky iontů, k Boltzmannova konstanta, T_g teplota plynu, V_d napětí mezi elektrodami, p tlak plynu, L tloušťka katodové vrstvy a λ_i střední volná dráha iontů.

Pokud vyjdeme ze vztahu

$$\lambda_i \sim p^{-1} \quad (2.38)$$

můžeme odvodit kvalitativní vztah

$$L \sim \frac{1}{T_g \sqrt{p}} \quad (2.39)$$

S rostoucím tlakem ve výboji tedy klesá tloušťka katodové vrstvy. Tato skutečnost může mít v závislosti na geometrii katody značný vliv na chování výboje. V části práce věnované charakterizaci výbojového zdroje jsou detailněji a na konkrétním příkladě našeho zdroje ukázány výpočty a měření potvrzující nutnost použití tohoto zákona pro pochopení dějů v našem radikálním zdroji neboť dochází k přechodu od vysokotlakého doutnavého výboje k výboji v duté katodě.

2.3.1. Výboj v duté katodě

Dalším typem výboje, který byl pozorován v konstruované aparatuře je výboj v duté katodě (HCD z angl. hollow cathode discharge). V našem uspořádání, jak bude ve výsledcích ukázáno, se jedná o nežádoucí režim a tak popíšeme pouze podmínky jeho vzniku se stručnou charakteristikou.

Hlavní geometrickou podmínkou vzniku tohoto výboje je existence dvou povrchů na stejném katodovém potenciálu, které jsou rovnoběžně umístěny proti sobě. Jejich vzdálenost musí být minimálně taková, aby katodové vrstvy na obou površích byly oddělené. V běžném použití je tato podmínka realizována pomocí trubice na katodovém potenciálu, kterou proudí plyn. Může ale vzniknout jako parazitní jev, pokud je v katodě dutina a katodová vrstva má tloušťku menší nežli je poloměr této dutiny, například jako důsledek zvýšeného tlaku, jak jsem odvodil v rovnici 2.39.

Obdobně jako v případě doutnavého výboje jsou elektrony nacházející se v katodové vrstvě urychlovány směrem ven, kolmo na katodu. Zatímco v doutnavém výboji postupují pozitivním sloupcem směrem k anodě, při geometrickém uspořádání HCD elektron, který neprojde ionizační srážkou, vlétne do katodové vrstvy u protější katody, je zde zastaven a opět urychlen směrem do objemu mezi katodami. Díky jeho periodickému pohybu je nazýván kyvadlový (pendulum) elektron. Původně nízká pravděpodobnost ionizace jen jedním průletem skrze pozitivní sloupec roste s každým takovýmto vrácením kyvadlového elektronu. V konečném důsledku dojde ke koncentrování výboje do oblasti v dutině mezi katodami.

3. Experimentální aparatura

3.1. Molekulární radikály v supersonických expanzích

V této kapitole se budu věnovat popisu aparatury založené na výbojovém zdroji radikálů spojeného s chlazením ve štěrbinové supersonické trysce a jejich spektroskopickou detekcí. Kombinace technik pro tvorbu radikálů a iontů ve výboji se supersonickou tryskou umožňuje tvorbu vysoce nestabilních radikálů a klastrů, které jsou stabilizovány chlazením v expanzi. Spektroskopie radikálů a iontů chlazených v supersonickém paprsku odstraňuje některé zásadní obtíže ve zkoumání molekulárních systémů s otevřenou slupkou. Radikály či ionty jsou v expanzi ochlazovány, a tak ztratí většinu své vnitřní energie. Chlazení ve volné expanzi se tak ukazuje užitečné nejen pro stabilizaci zajímavých radikálů a iontů, ale i z hlediska zjednodušení analýzy jejich spekter.

První spektroskopické studie radikálů v supersonické expanzi byly prováděny na biradikálech, konkrétně například XeF^\bullet metodami LIF [47]. Dále např. studie S_2 diméru tvořeného následnou chemií z SH^\bullet radikálu produkovaného laserem iniciovanou radikálovou reakcí [48]. Astrofyzikálně zajímavý CCN^\bullet radikál byl zkoumán spojením UV FT spektroskopie a chlazení v trysce. Díky zjednodušení spekter v důsledku zchlazení se podařilo přiřadit tři vibronické pásy [49]. Využití potlačení Dopplerovského rozšíření přechodem ke štěrbinové trysce probíhají též sub-Dopplerovská měření, např. pro methyl radikál CH_3 [50].

Další oblastí použití supersonických zdrojů je výzkum vlastností iontů, např. N_2^+ vzniklý ionizací N_2 po dopadu elektronů, kterého se však používá převážně jako nástroje pro charakterizaci vlastností daného zdroje [51], ale zároveň proběhly i optické studie přinášející nové informace o tomto molekulárním kationtu [52]. Oprávněnost srovnání podmínek v chladných paprscích s podmínkami v reálném prostředí ukázala např. studie vodního kationtu. Spektra zchlazených iontů H_2O^+ měřená za podmínek srovnatelných s podmínkami v kometách ukázala obdobné charakteristiky při srovnání laboratorních výsledků s astronomickými pozorováními [53]. Další oblastí použití trysek pro napodobení podmínek ve vesmíru je výzkum zchlazených uhlíkových řetězců, tvořených například laserovou ablací [54].

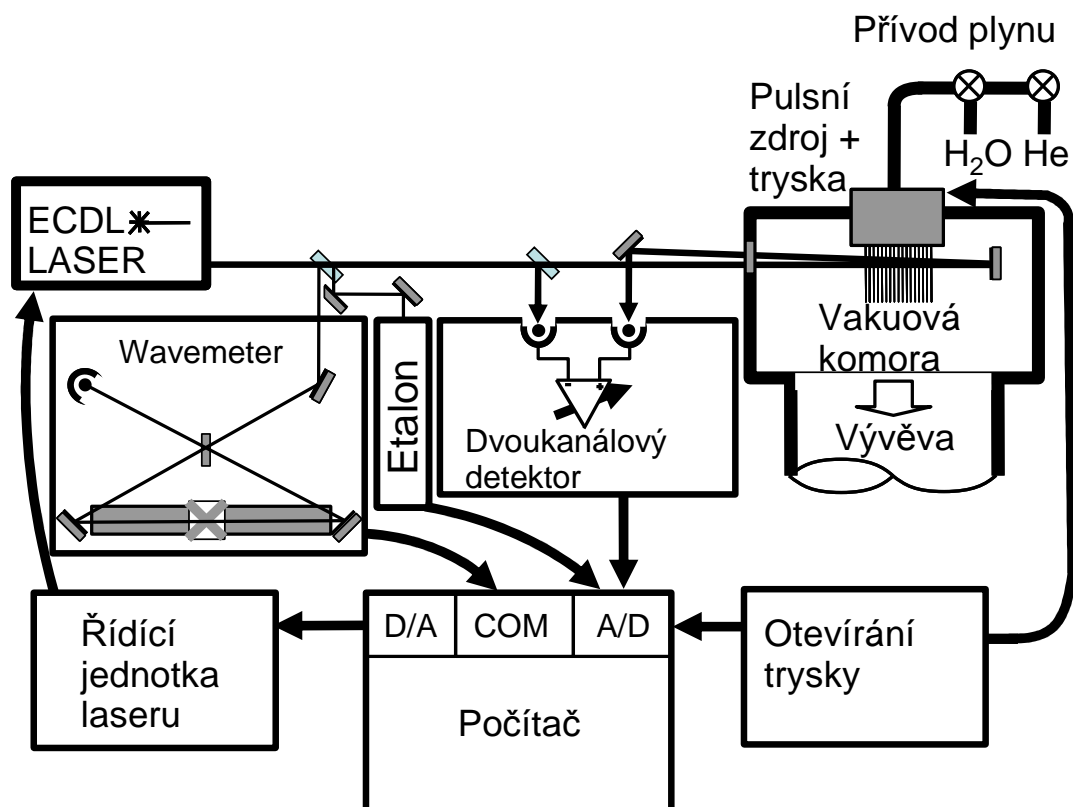
Z tohoto krátkého historického výčtu je patrné, že metoda zkoumání molekulárních radikálů v supersonických expanzích má široké pole motivací i zkoumaných látek. Motivací tvorby mnou zkoumaného experimentálního zařízení byl laboratorní výzkum radikálů s napodobením atmosférických podmínek.

3.2. Popis aparatury

Před detailním popisem jednotlivých částí experimentální aparatury popíši celkové uspořádání experimentu. Ten se skládá celkem ze tří funkčních bloků a to zdroje molekulárních radikálů, spektroskopické detekční části a systému pro ovládání experimentu a sběr dat, viz též obrázek 3.1. V dalších podkapitolách pak budou popsány detailně jednotlivé systémy aparatury včetně provedených změn.

Zdroj spojený se supersonickou tryskou slouží k přípravě chladného molekulárního paprsku, ať už pro případ výroby radikálů nebo měření chladných stabilních molekul. Napouštění plynu do zdroje není kontinuální, nosný plyn s prekursorem je připouštěn v krátkých ($\sim 1\text{ms}$) pulsech s frekvencí $\sim 3\text{Hz}$. O výhodách tohoto přístupu se zmíním u popisu zdroje. Tělo trysky obsahuje mechanismus pro napouštění plynu, k němu je připevněna výbojová komora a za ní štěrbinová tryska. Výbojová komora pro tvorbu radikálů je vždy součástí trysky a je možno bez jejího fyzického odstranění, pouze odpojením napětí, měřit kromě zkoumaného radikálu případné referenční spektrum stabilního prekursoru. Molekulový paprsek se za štěrbinou rozpíná do komory, která je evakuovaná difuzní vývěvou.

K určení vlastností molekul i celého paprsku používáme spektroskopii v blízké infračervené oblasti. Zdrojem záření je diodový laser, který je přeladitelný přes spektrální oblast potřebnou pro konkrétní experiment, což umožňuje piezoelement řízený pomocí PC. Okamžitou vlnovou délku měříme pomocí upraveného Michelsonova interferometru (wavemetru) v kombinaci s Fabry-Perotovým rezonátorem (etalonem) pro kontrolu linearitu přeladování.



Obrázek 3.1 Celkové schéma měřící aparatury. Prekursor nebo přímo zkoumaný stabilní plynný vzorek je dle potřeby míchán s nosným plynem (helium nebo argon) a přiveden do pulsního zdroje. Po průchodu výbojovou komůrkou je skrze trysku puštěn do vakuové komory, kde se vlivem supersonického rozpínání vzniklý molekulární paprsek ochladí. Ke spektroskopickému měření slouží diodový laser s vnějším rezonátorem (external cavity diode laser - ECDL) pracující v blízké infračervené oblasti, k určení vlnové délky používáme část paprsku odkloněného do wavemetru (Michelsonova interferometru) a etalonu (Fabry-Perotova rezonátoru) Po dvojitém průchodu molekulovým paprskem je absorpce detekována rozdílovým detektorem. Synchronizace přeladování laseru, otevírání trysky a načítání dat je řízena počítačem ovládajícím jednotlivá elektronická zařízení.

Pro měření přímé absorpce prochází laser v oblasti molekulového paprsku dvakrát vakuovou komorou, a poté je veden na duální fotodetektor. Fotodetektor měří jak intenzitu paprsku prošlého měřeným médiem, tak i referenční intenzitu části laserového paprsku odkloněného před komorou a rozdíl intenzit je detekován jako výsledný absorpční signál. Ze současného měření celkové intenzity paprsku lze určit absorpční vzorku.

Měření absorpce v dané spektrální oblasti probíhá v opakujících se krocích. V přípravné fázi kroku je tryska zavřená, napětí na piezoelementu laseru je změněno o hodnotu stanovenou na počátku měření, čímž se nastaví jeho nová vlnová délka. Impuls z generátoru funkcí stanoví zahájení odečtu dat a zároveň spustí proudový zdroj, který vyšle impuls do solenoidů ve zdroji. Magnetické pole solenoidů způsobí

nadzvednutí těsnící planžety na dobu zhruba 1ms, po kterou proudí plyn do zdroje. Zde plyn nejdříve prochází výbojovou komůrkou, ve které se v případě měření radikálů zapálí výboj. Za výbojovou komůrkou se skrze štěrbinu rozpíná supersonickou rychlostí do vakuové komory, čímž dochází k jeho chlazení. Ve vzdálenosti typicky 3 mm pod ústím trysky je molekulový paprsek křížen paprskem laserovým, a pokles intenzity laseru detekujeme rozdílovým detektorem. Naměřený signál nám tedy ukazuje časový průběh absorbance (před otevřením, v průběhu i po uzavření) na dané vlnové délce. Tryska se po skončení proudového pulzu uzavře pomocí přítlačných pružin, naměřený signál je dle potřeby zpracován a experiment přechází do přípravné fáze následujícího měřicího cyklu.

Celé zařízení je z velké části řízeno počítačem se softwarem, který integruje jak ovládání přeladování laseru, tak sběr dat. Synchronizace měření je prováděna pomocí vnějšího generátoru pulsního signálu, který spouští otevírání trysky. Počítač spouští načítání dat absorpce, wavemetru a etalonu a během skenu automaticky přeladuje laser v zadaném rozsahu. Průběh experimentu spolu se základní diagnostikou funkcí aparatury můžeme sledovat též vzdáleně díky odesílání informací na [www stránky](#).

Další podkapitoly budou postupně věnovány detailnímu popisu jednotlivých částí experimentu. Popíši vždy obecnou charakteristiku dané části, její předchozí stav a parametry po úpravě, kterou jsem provedl v rámci disertace. Jedná se o pulsní zdroj a supersonickou trysku, diodový laser s vnějším rezonátorem, dvoukanálový detektor, systém pro přívod prekursoru a plyných vzorků a popis softwaru pro sběr dat a řízení experimentu.

3.3. Pulsní zdroj radikálů a supersonická tryska

Vysoká reaktivita většiny molekulárních radikálů značně komplikuje jejich zkoumání v laboratorních podmínkách, neboť musí být zpravidla připravovány in-situ. K jejich přípravě se většinou využívá stabilní prekursor, kterému se dodá dostatečné množství energie, aby disocioval a vznikl z něho radikál. Hlavní využívané fyzikální procesy jsou pyrolýza, fotolýza a srážky s elektronem či excitovanou částicí. Jelikož prostředí výboje poskytuje vysoce energetické elektrony i excitované metastabilní molekuly a atomy, schopné předat dostatečné množství energie prekursoru, používají se výboje běžně pro tvorbu nestabilních molekul v plynné fázi.

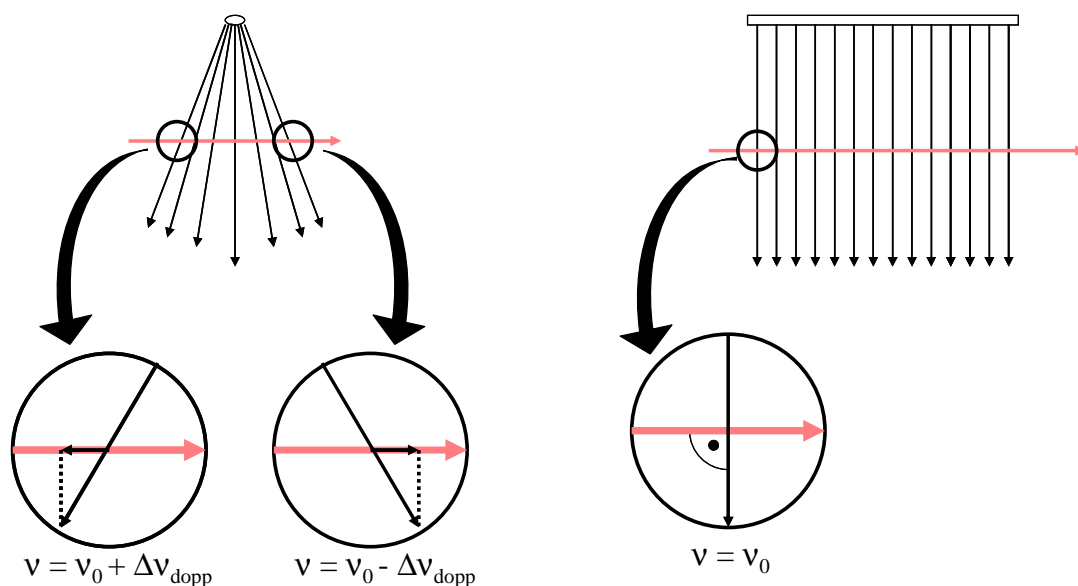
Jednou z požadovaných vlastností laboratorního zdroje radikálů je vysoká hustota produkovaných radikálů. To vyžaduje na jedné straně dostatečně vysokou produkci daných částic, ale i co nejmenší úbytek po jejich vytvoření. Vzhledem k jejich vysoké reaktivitě je důležité zabránit jejich dalším srážkám s ostatními částicemi. Jedním ze způsobů, jak tohoto dosáhnout, je spojit elektrický výboj, ve kterém radikály vznikají, s volnou supersonickou expanzí. Zóna ticha supersonické expanze je totiž téměř bezsrážkovou oblastí a je tedy vhodná pro zachování reaktivních částic. Zabraňuje se v ní jak následným rozpadům radikálů, tak radikál-radikálovým a radikál-molekulárním chemickým reakcím, které by vedly ke vzniku dalších částic.

Supersonická expanze nám ale přináší ještě druhou důležitou výhodu. Ve výboji jsou produkovány radikály s vysokou rotačně-vibrační teplotou. I v kryogenických celách dosahují tyto teploty typicky více než 300-500K, což přináší obtíže ve formě komplikovaných spekter a nižšího obsazení nízko ležících kvantových stavů. Chlazení v supersonických paprscích způsobuje relaxaci vnitřních stupňů volnosti, což je klíčové pro spektroskopické měření radikálů a výzkum jejich nízkoteplotní chemie, například v astrofyzice a ve výzkumu atmosféry. Pro optimální využití supersonického chlazení a dosažení maximálních koncentrací radikálů je potřeba umístit aktivní výbojovou část zdroje blízko expanzi a to tak, aby obě části zůstaly oddělené a nedocházelo k ohřevu výbojem přímo v supersonické části proudění. Vhodným řešením se zdá být umístění výboje do ústí supersonické expanze. Tato metoda byla prvně ukázaná v práci P.C. Engelkinga [55]. Wolframová jehla umístěná před dírkovou clonou vytvářela koronový výboj, který procházel kontinuální expanzí do vakua. Tento zdroj poskytoval vysoké koncentrace rotačně chladných radikálů u ústí trysky, což zjednodušilo spektroskopickou analýzu a bylo užitečné u řady emisních a LIF experimentů.

V dnešní době se rozšířilo uspořádání, ve kterém nosný plyn s příměsí prekursoru protéká ze stagnačního prostoru před tryskou prostorem ohraničeným dvěma elektrodami s otvory, které jsou odděleny izolátorem. Na elektrody je přivedeno napětí řádově stovek voltů tak, že anoda je umístěna u vstupu do prostoru a katoda u výstupu. Otvor v katodě tvoří trysku, na které přechází proudění ze subsonického na supersonické. Tudíž je výboj zapálen v podzvukové části expanze před tryskou. [12,50,56]

V posledních letech stále více experimentů používá místo původní kruhové geometrie (pinhole) štěrbinovou geometrii trysek. Například Foster a kol. [57] ukázali na cw výboji, kde tvar výstupní štěrbinu trysky byl definován nožovými čelistmi, úspěšnou detekci radikálu NH_2^\bullet metodou přímé absorpce.

Používání štěrbinové trysky pro spektroskopickou detekci založenou na přímé absorpci řeší řadu omezení spojených s tryskami kruhovými. Nejdůležitější výhodou je větší uniformita paprsku. Zatímco v případě trysky s kruhovým ústím má polovina molekul směr vektoru rychlosti proti měřicímu paprsku a polovina ve směru měřicího paprsku, v případě štěrbinové trysky se většina molekul pohybuje kolmo k měřicímu paprsku (obrázek 3.2). Díky Dopplerově jevu u molekul majících složku vektoru rychlosti ve směru měřicího paprsku dochází k absorpci na jiné frekvenci, než je frekvence měřeného přechodu. Výsledkem je většinou rozšíření čáry, neboť rozdělení rychlostí molekul je spojitě. Potlačení tohoto rozšíření u štěrbinových trysek se využívá při měření teplotního Dopplerova rozšíření, viz kap. 2.2.5.



Obrázek 3.2 Omezení Dopplerova rozšíření. V případě štěrbinové trysky se většina molekul v paprsku pohybuje kolmo na měřicí laserový paprsek. V okrajové části ovšem dochází k rozpínání a tento efekt tedy není zcela potlačen.

Další výhodou spojenou s geometrií štěrbinové trysky je mnohonásobné prodloužení absorpční dráhy. Konkrétně naše tryska má délku 4 cm, což při porovnání s kruhovou tryskou o průměru 1 mm ve vzdálenosti 3-12 mm od ústí dává výsledně 5 krát – 20 krát delší absorpční dráhu. S tím je spojena i další výhoda vyplývající z rozdílné geometrie a to rozdílná rychlost poklesu koncentrace molekul v paprsku se vzdáleností od trysky. U trysek s kruhovým výstupem klesá koncentrace

s druhou mocninou vzdálenosti, zatímco u trysek štěrbinových v blízkosti ústí pouze lineárně. Oddálení měřícího paprsku od kruhového ústí sice přináší prodloužení absorpční dráhy, avšak koncentrace měřených částic rychle klesá. V případě štěrbinových trysek probíhá měření velice blízko ústí, jelikož oddálení nepřináší významné prodloužení absorpční dráhy.

Hlavní nevýhodou štěrbinové trysky je nutnost odčerpání většího objemu plynu pro zachování stejného stagnačního tlaku při dostatečně nízkém tlaku v prostoru za tryskou. Tento prostor je potřeba držet evakuovaný hlavně pro zachování podmínek nutných k vytvoření supersonické expanze. Dále pak v našem experimentu při provozování výboje, kde tělo trysky slouží jako anoda, může za vyššího tlaku dojít k zapálení výboje v celé komoře - mezi ústím trysky a pláštěm komory.

Dalším krokem ve vývoji těchto zdrojů při dosahování nízkých teplot zkoumaných molekul je jejich provoz v pulsním režimu [58]. Plyn neprochází tryskou nepřetržitě po celou dobu měření, ale přívod plynu se otevírá na krátkou chvíli, během které se načítají data a poté se uzavře, což dává čas pro odčerpání plynu. Jelikož je efekt chlazení úzce spjat s rozdílem tlaku před expanzí a po ní, je výhodné mít hodnoty tlaku před expanzí co největší. Pulsní režim umožňuje zvýšit tlak plynu před expanzí na hodnoty, které by kvůli omezené čerpací rychlosti nebyly v kontinuálním režimu možné.

Pro demonstraci nutnosti pulsního režimu nyní ukáží výpočet nutných čerpacích rychlostí za našich experimentálních podmínek. Pro udržení správného tlaku za tryskou používáme difuzní vakuovou vývěvu s rotační vývěvou pro předčerpávání. Maximální tlak ve vakuové komoře, při kterém už dochází k podstatnému snížení čerpací rychlosti vývěvy, je přibližně $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ Pa. Pro výpočet nutné čerpací rychlosti vyjdu ze znalosti tlaku v ústí trysky P , který závisí pro štěrbinovou trysku na stagnačním tlaku P_0 dle rovnice 3.1.

$$P = P_0 \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} = 0.487 P_0 \quad (3.1)$$

spolu se vztahem pro průtok plynu z trysky σ v závislosti na ploše výstupní štěrbině S a úst'ové rychlosti w

$$\sigma = SwP \quad (3.2)$$

vychází pro výstupní štěrbinu o rozměrech 4 mm x 0,1 mm, stagnačním tlaku 230 torr a výstupní rychlosti helia 883 m/s čerpací rychlost $\sim 10^6$ l/s. Tato hodnota je více než 200x vyšší než čerpací rychlost použité vývěvy, která je 4200 l/s.

Kvůli limitující čerpací rychlosti je nutné provozovat naši trysku v pulsním režimu, který poskytuje během uzavření trysky dost času na odčerpání komory. Limit maximální frekvence otevírání trysky při současném nastavení je přibližně 4 Hz s délkou pulzu 1ms.

3.3.1. Výchozí konstrukce zdroje radikálů

Pulsní supersonická tryska byla vyrobena na Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, dle návrhu Ondřeje Votavy využívajícího řešení Lovejoye a Nesbitta [59]. Tělo trysky (obrázek 3.3), ke kterému jsou připevněny všechny její části, tvoří dutý válec o průměru 7 cm a o výšce 6 cm. Válec je těsněn pryžovým o-kroužkem a je při běhu experimentu umístěn v přírubě na vakuové komoře. Jeho spodní část zasahuje do vakuové komory, zatímco horní je přístupná z laboratoře. To umožňuje provádět základní manipulaci (vertikální a horizontální změna pozice, nastavení přitlačné síly na těsnící planžetu) i při evakuované komoře. Větší změny, jako například změnu geometrie expanzní štěrbin trysky, je nutno provádět s tryskou vyňatou mimo vakuovou komoru. Směrem do vakuové komory je tělo trysky zakončeno spodní přírubou se štěrbinou pro výstup plynu. Tato štěrbin je z vnitřní strany uzavřena těsnící planžetou s pryžovým těsněním a připevněnými táhly. Táhla vedoucí do zvedacích cívek jsou v nich zakončena ocelovými hlavami. Cívky jsou plně mimo tělo trysky kolem dutého válce se závitem a těsněním. Pokud cívkami prochází proud, ocelové hlavy na manipulačních tyčkách jsou vtaženy více do cívek, planžeta s těsněním se nadzdvihne, těsnění uvolní štěrbinu a plyn může proudit mimo tělo trysky. Pokud jsou cívky bez proudu, je štěrbin uzavřena tlakem pružin na uzavírací planžetu. Dutý válcový nosič cívek má několik funkcí. Drží kolem sebe cívku a jeho vnitřek poskytuje dráhu pro posun tyček. Dále poskytuje podporu přitlačným pružinám, které vrací podélné těsnění do uzavřené polohy a díky závitu je možno tuto přitlačnou sílu korigovat i během experimentu.

Tryska byla v základu funkční, její hlavní nedostatky pouze znesnadňovaly a zkreslovaly měření. Za prvé - výstupní čelisti supersonické trysky neměly definovaný profil (hranu) a nebylo tedy možné potvrdit některé z hypotéz ohledně pozorovaného přechodu mezi módy výboje. V rámci této práce jsem provedl analýzu

chování výboje na sadě nových výstupních štěrbin s profilem navrženým pro tuto analýzu.

Za druhé - izolátor určující tvar výbojové komůrky se skládal ze dvou částí, které se k sobě přikládaly při montáži. To způsobovalo únik plynu z výbojového prostoru štěrbinou mezi těmito dvěma částmi do stran, ve směru paprsku. Tento únik se ve spektrech projevil díky Dopplerově efektu jako postranní křídla měřené spektrální čáry a zkresloval tím údaje o teplotě paprsku.

Mezi drobnější změny patří přemístění přívodu vysokého napětí pro výboj, pro snazší a jistější manipulaci s tryskou v případě vyjmutí z komory. Složitější otevírací mechanismus obsahující částečně volná otevírací jádra cívek byl pro snazší údržbu odstraněn. Doba pulsu zůstala i po upevnění jader cívek srovnatelná.

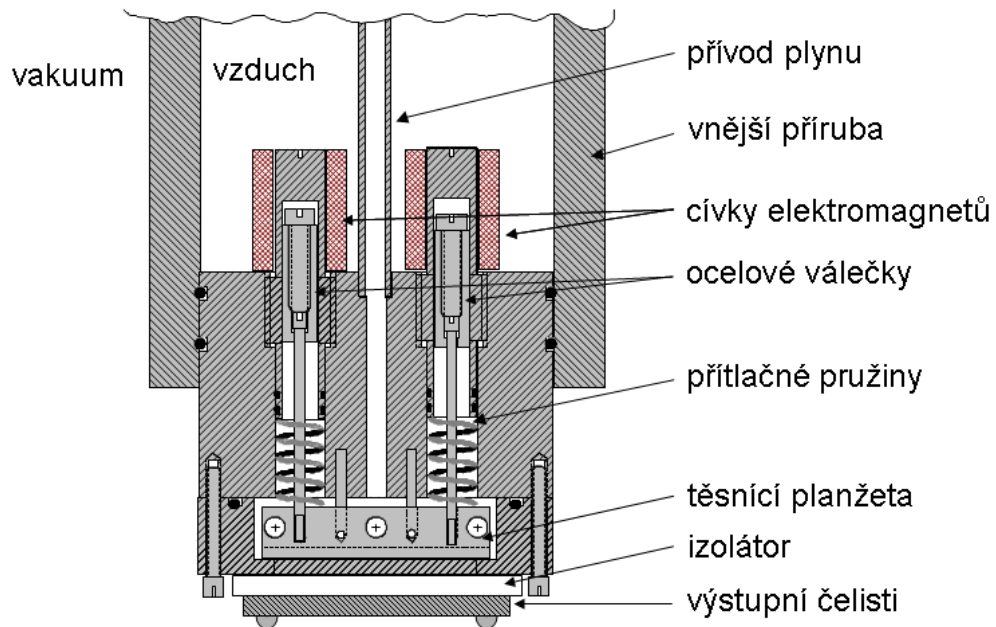
3.3.2. Současná konstrukce zdroje radikálů

V této podkapitole se budu věnovat popisu současného stavu trysky. Na sestavený základní díl (viz obrázek 3.3 a popis v předchozí podkapitole) je za štěrbinu připevněn teflonový izolátor a výstupní čelisti, které dohromady tvoří výbojovou komůrku (obrázek 3.4). Izolátor je kruh z teflonu o průměru 5 cm se štěrbinou o rozměrech 1 x 40 mm. Štěrbinou tak tvoří dutinu v níž dochází k samotnému výboji. V této dutině se plyn pohybuje nízkou rychlostí. Měření s rozdílnými tloušťkami izolátorů (1, 2 a 3 mm) neukázala znatelný rozdíl ve vlastnostech výboje. Na základě předpokladu tvorby radikálů ve výbojové komůrce používáme izolátor o tloušťce 3 mm. Výbojová komůrka má rozměry 1x40x3mm.

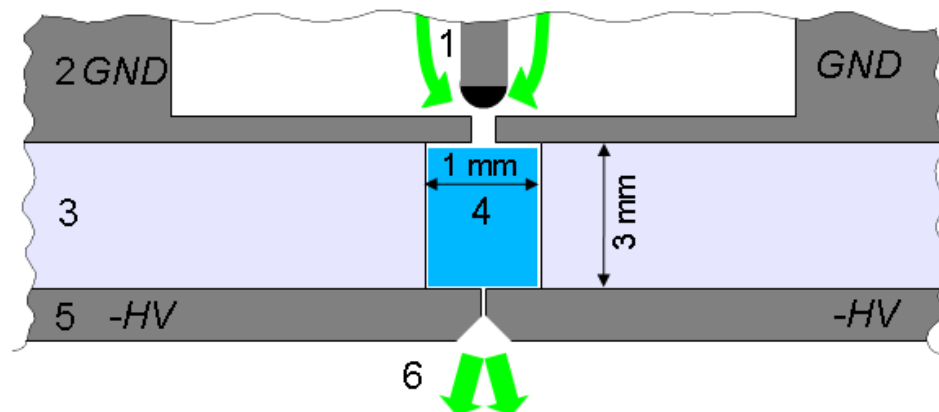
Za izolátorem jsou připevněny výstupní čelisti, které definují výstupní štěrbinu, v níž dochází k přechodu proudění plynu z podzvukového na nadzvukové. Ve standardním zapojení jsou obě výstupní čelisti na stejném, záporném potenciálu. Jako anoda v tomto zapojení slouží samotné tělo trysky, od kterého jsou výstupní čelisti odděleny izolátorem. V tomto uspořádání pracujeme v režimu vysokotlakého doutnavého výboje. Další použité tvary čelistí a jejich elektrické zapojení bude popsáno v kapitole 4.2. Vzdálenost čelistí (šířka výstupní štěrbiny) je dána při sestavování distančním elementem o tloušťce 0,1 mm, celkové rozměry výstupní štěrbiny jsou tedy 0,1x40mm.

Napájení výboje je zajišťováno zdrojem napětí, který pracuje při napětí 50V až 1 kV a dodává kontinuální proud 10 mA. Jelikož během výboje mohou být potřebné proudy větší, přidal jsem paralelně ke zdroji pět zásobních kondenzátorů o

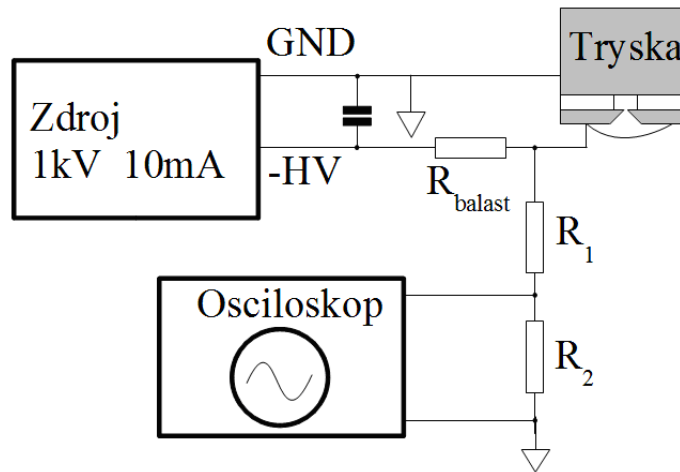
kapacitě $1\mu\text{F}$, které se při zavřené trysce a tedy vypnutém výboji nabíjejí a v průběhu výboje pak poskytují dostatečný proud. Předřadný omezovací odpor má hodnotu 250Ω , viz schéma zapojení obrázek 3.5.



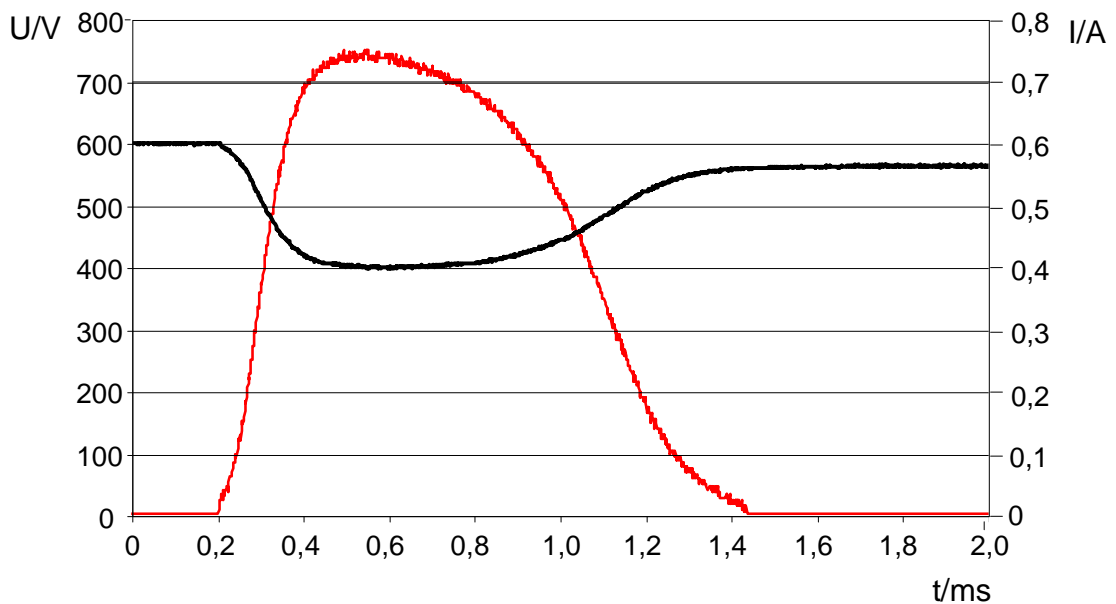
Obrázek 3.3 Tělo trysky, boční průřez. Jedná se o dutý válec nesoucí mechanismus umožňující pohyb těsnící planžety. Při vypnutém proudu dvě pružiny tlačí planžetu proti štěrbině v uzavíracím nastavci a plyn nemůže procházet. Při průchodu proudu cívkami je těsnící planžeta přitažena a plyn může proudit do výbojové komůrky tvořené rozšířeným kanálkem v izolátoru (viz schéma 3.4). Ve výstupní štěrbině pak plyn dosahuje rychlosti zvuku a rozpíná se do vakuové komory.



Obrázek 3.4 Detail výbojové komůrky a výstupní štěrbině. Pohled na bokorys dolní části výbojové trysky kolmo na výbojovou komůrku. Prekursor v nosném plynu (1) prochází tělem trysky (2) do výbojové komůrky (4) tvořené izolátorem (3). Na výstupní čelisti (5) je přiloženo stejné záporné napětí, tělo trysky (2) tedy slouží jako anoda. Plyn se z oblasti z výbojové komůrky výstupní štěrbinou rozpíná do vakuové komory (6).



Obrázek 3.5 Zapojení vysokého napětí pro zdroj radikálů. Ke zdroji vysokého napětí jsou paralelně připojeny kondenzátory o celkové kapacitě $5\mu\text{F}$, jelikož proud během výboje je větší než maximální možný proud poskytovaný zdrojem. Zem zdroje je připojena k tělu trysky a záporné napětí je přes omezovací odpor o hodnotě 250Ω přivedeno na výstupní čelisti. Dělič napětí s dělicím poměrem 1:100 realizovaný odpory R_1 a R_2 nám umožňuje pomocí připojeného osciloskopu měřit průběh napětí na trysce.



Graf 3.1 Časový průběh zapálení výboje. Graf ukazuje napětí čtené z osciloskopu (černá čára) spolu s vypočítaným proudovým průběhem (červená čára). Během otevírání trysky v čase 0,2 - 0,4 ms dojde k samovolnému zapálení výboje a s rostoucím tlakem ve výbojové komůrce roste procházející proud. Po dosažení maximálního otevření v čase 0,4 – 0,8 ms pozorujeme konstantní průběh proudu a jeho pokles během uzavírání a po uzavření trysky. Během výboje došlo k částečnému vybití zásobních kondenzátorů a proto je hodnota napětí po výboji nižší nežli před ním.

Součástí zdroje je i výstup s děličem napětí pro monitorování napětí výboje s dělicím poměrem 1:100. Tento výstup sledujeme pomocí digitálního osciloskopu. Zapalování výboje není samostatně řízeno, výboj vzniká spontánně, jestliže tlak plynu ve výbojové komůrce dosáhne podmínek pro jeho zapálení. Časový průběh napětí a proudu výbojem je v grafu 3.1.

3.4. Laser - zdroj záření a jeho přeladování

První koherentní záření vytvořené pomocí polovodičové diody bylo prezentováno týmem Roberta Halla v roce 1962 [60]. V dnešní době jsou už diodové lasery běžnou součástí každodenního života. Od záznamových médií (od blízké infračervené u CD až k modrofialové u moderních blue-ray technologií) až po telekomunikační spoje, což je oblast, která byla hnacím motorem pro jejich vývoj, a kde jsou používány lasery pracující v blízké infračervené oblasti.

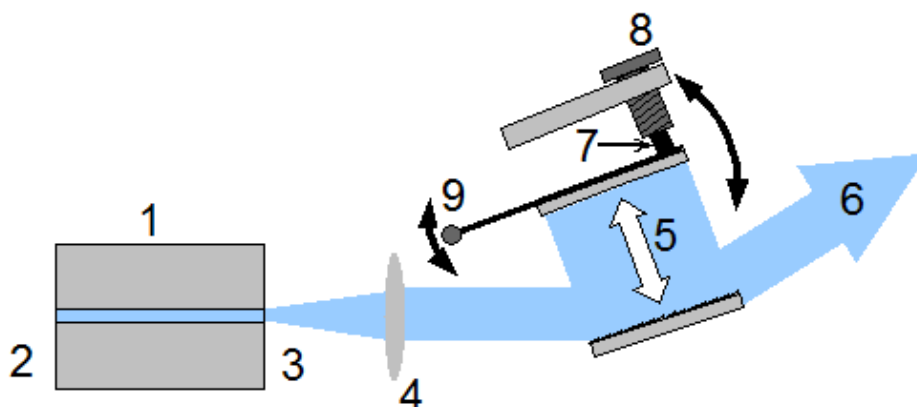
U diodových laserů se používá polovodiče jako média, ve kterém se stimulovanou emisí přechodu z vysoce populovaného vodivého pásu do pásu valenčního vytváří koherentní paprsek. Největší vliv na vlnovou délku polovodičového laseru má tedy přímo materiál, ze kterého je dioda složená, neboť energie emitovaných fotonů je téměř shodná s energií zakázaného pásu. Laserový rezonátor tvoří u většiny zařízení paralelně zaštitpnuté výstupní plošky samotné diody a vlnová délka výstupního paprsku je neměnná a pevně daná při výrobě pro dané provozní podmínky.

Díky výrobě ve velkém a jednoduché konstrukci je cena diodových laserů řádově nižší, než např. barvivových laserů. Bylo otázkou, jestli i tyto komerčně vyráběné lasery mohou být použity pro spektroskopické účely. Důležitá vlastnost laserů ve spektroskopii, která není v komerčním používání většinou potřeba, je jeho přeladitelnost. Přeladování samotné laserové diody je omezené na zahřívání krystalu, které mění délku jejího rezonátoru, a změnu proudu diodou. Ta nejenže krystal ohřívá, ale zároveň způsobuje změnu indexu lomu, což také vede ke změně vyzařované vlnové délky. Tímto způsobem je ovšem možno diodové lasery přeladovat jen přes zhruba 20 nanometrů a přeladovací křivka obsahuje mnoho skoků, což vede ke vzniku oblastí vlnových délek, na které není možné danou diodu naladit.

Pro kontinuální přeladování přes delší oblast je třeba využít vnější rezonátor s difrakční mřížkou. Jedna ze stran polovodičového krystalu je pokryta antireflexní

vrstvou, aby byly potlačeny vlastní módy laserového rezonátoru, světlo tedy vychází ven, je kolimováno a dopadá na difrakční mřížku. Je odraženo zpět do krystalu a tvoří tak spolu s druhou stranou krystalu vnější rezonátor, jehož zisk je určen nastavením difrakční mřížky. Konkrétní geometrie se může lišit, dvě nejpoužívanější základní uspořádání jsou Littrowovo a Littmanovo-Metcalfovo.

Littrowovo uspořádání [61] je jednodušší na stavbu, avšak náš experiment používá Littmanovo-Metcalfovo uspořádání [62], které má lepší přeladovací charakteristiky a poskytuje jednomódový laser přes velmi širokou spektrální oblast. Například momentálně používaná dioda pracující v blízké infračervené oblasti má rozsah přeladění přibližně $7000\text{-}7200\text{ cm}^{-1}$. Ladění frekvence laseru probíhá pomocí otáčení a posunu zrcadla vracejícího první řád odražený od difrakční mřížky (viz obrázek 3.6). Littmanovo-Metcalfovo uspořádání dále využívá pevné difrakční mřížky a tudíž má vystupující nultý řád stále stejnou pozici i úhel, což je velmi výhodné pro přesné nastavení další dráhy paprsku skrze experiment, která se během měření nemění.



Obrázek 3.6 Littmanovo-Metcalfovo uspořádání vnějšího rezonátoru. Polovodičová dioda (1), v jejímž PN přechodu se generují fotony. Zadní strana krystalu je pokryta odrazivou vrstvou (2), zatímco přední strana má napařenou vrstvu antireflexní (3). Vystupující paprsek je kolimován pomocí čočky (4) a dopadá pod velkým úhlem na difrakční mřížku. První řád difrakce je odražen na zrcadlo tvořící spolu se zadní (2) stranou krystalu vnější rezonátor. Paprsek je poté odražen zpět do krystalu (5). Nultý difrakční řád mřížky tvoří výstupní laserový paprsek (6). Ladění probíhá pomocí otáčení zrcadla připevněného na pevné ose (9). Tento posun je v našem laseru uskutečňován na hrubé škále pomocí ladícího šroubu (8) a pro jemné přeladování během měření se používá piezoelement (7).

3.4.1. Výchozí stav přeladování

Jako zdroj záření používáme diodový laditelný laser od firmy Sacher lasertechnik. Nastavení pracovních podmínek laseru se uskutečňuje hlavně pomocí dodávané ovládací jednotky. Tato jednotka je schopna měnit teplotu diody, proud diodou a napětí na piezoelementu, který mění délku vnějšího rezonátoru.

Přeladování laserové diody během měření, tedy posun a otáčení zrcadla určujícího velikost vnějšího rezonátoru, je zajišťováno pomocí dvou sériově umístěných prvků a to piezoelementu s rozsahem $\sim 20\mu\text{m}$ a mikrometrického ladícího šroubu se stoupáním cca $200\mu\text{m}$ na otočku. Napětí na piezoelementu je možno měnit v rozsahu 0-100V jak manuálně pomocí ovládací jednotky, tak i přiložením vnějšího řídicího napětí, které je násobeno deseti a připočteno k hodnotě nastavené potenciometrem na jednotce. Vnější signálem 0-10V jsme tedy schopni přeladit celý rozsah piezoelementu, pokud je na počátku napětí nastavené ovládací jednotkou nulové. Přeladování pomocí piezoelementu se používá při kontinuálním skenování, avšak má malý spektrální rozsah - pro námi používané lasery zhruba 6cm^{-1} .

Přeladování přes celý rozsah laserové diody se provádí pomocí mikrometrického ladícího šroubu. Toto ovládání bylo čistě manuální. Navíc kvůli specifické poloze laserové jednotky na stole zabíralo při měření větších spektrálních úseků relativně hodně času. Například změření celého rozsahu jedné laserové diody, tj. 200cm^{-1} bylo potřeba rozdělit do cca 40 úseků po 6cm^{-1} s $0,5\text{cm}^{-1}$ překryvy, aby spektra spolehlivě navazovala. Při době trvání měření jednoho úseku cca 1 h se jedná o více než 40 h čistého času. Navíc bylo nutné každou hodinu manuálně nastavit nový počátek měření. První měření tohoto rozsahu tak trvalo 3 měsíce (25-30 experimentálních dnů).

3.4.2. Současnost - přeladování

Automatické měření v celém rozsahu laserové diody bylo umožněno až instalací motoru, který ovládá ladící šroub. Jelikož jsou oba systémy přeladování ovládány přes společný počítačový program, využívající jako rozhraní kartu NI 6221, je možné měřit skeny přes velký spektrální rozsah. Například díky měření spuštěnému večer je možno za noc změřit úsek cca 50cm^{-1} , což přineslo několikanásobně kratší čas pro skenování dlouhých úseků spektra.

O přeladování pomocí piezoelementu pomocí přiloženého napětí na ovládací jednotku se detailněji zmíním u popisu ovládacího programu. V této podkapitole popíši detailněji nově implementované hrubé přeladování přes větší spektrální oblast pomocí elektromotoru. Motor je zpřevodován šnekovým převodem tak, že na jednu otočku motoru připadá otočení ladícího šroubu o 1/40 (přeladění o zhruba 1.8cm^{-1}). Motor je ovládán pouze přiloženým napětím a tudíž lze ovládat pouze směr otáčení motoru a dobu otáčení, nikoliv jeho rychlost. Jelikož konkrétní poloha pootočení kolečka ve šnekovém závitu a míra vytočení ladícího šroubu značně mění dobu rozběhu a brzdění motoru, potřebujeme vnější zpětnou vazbu sledující motor. Pro toto sledování nám slouží hliníkový kotouč se 4 otvory, připojený přímo na osu motoru a optická brána, kterou tento kotouč prochází. Během používání motoru sleduje ovládací program signály přechodu otvor/kotouč i kotouč/otvor. Díky tomu, že velikost otvoru je shodná s velikostí prostoru mezi otvory, získáváme signál schopný odměřovat úseky otočení motoru s přesností na 1/8, což odpovídá minimálnímu kroku ve vlnočtu zhruba 0.25cm^{-1} . Překryvy jednotlivých skenů o délce 6cm^{-1} lze tedy spolehlivě nastavit na hodnoty menší než $0,5\text{cm}^{-1}$ s jistotou nevytvoření mezery mezi skeny.

Procedura ovládající laser je dosti robustní, a je tedy schopna pokračovat v měření i v případě, že u laseru dojde k přeskoku módů a změně vlnové délky (což se stává 1-2krát během jednoho přeladění piezoelementu) a je schopna provádět měření i v oblastech, kde již laserová dioda na delších úsecích nepracuje jednomódově (u krajů spektrálního rozsahu dané diody). Tyto výpadky jsou poté přeměřovány po manuální změně teploty či proudu diodou, která posune oblasti přeskoků či nestabilit mimo nezměřené úseky, a poté sérií krátkých skenů přes nezměřené oblasti vlnočtu.

Okamžitou vlnovou délku měříme pomocí upraveného Michelsonova interferometru (wavemetru). Data z něho sbíráme asynchronně s běžícím měřením pomocí počítače. Pro zvýšení přesnosti určení vlnové délky používáme Fabry-Perotův rezonátor pro kontrolu linearitu přeladování a v neposlední řadě počítačové zpracování dat z těchto přístrojů umožňující dosáhnout výrazně vyšší přesnosti určení vlnové délky než se samotným interferometrem. Detailní popis této kalibrační procedury je v podkapitole 3.8.

3.5. Dvoukanálový detektor a snímání signálu

Jednou z hlavních výhod spektroskopické metody přímé absorpce je možnost stanovit absolutní koncentraci měřené látky bez nutnosti kalibrace. Využívá se k tomu Lambert-Beerův zákon, ze kterého je možné odvodit vztah mezi množstvím absorbovaného záření a koncentrací látky, která ho absorbovala při znalosti několika dalších parametrů (viz rovnice 2.1).

Klíčovým parametrem experimentu je délka absorpční dráhy. Ta v případě štěrbinové trysky při měření blízko jejího ústí odpovídá její délce. Pro zvýšení citlivosti měření se ve spektroskopii používají mnohonásobné průchody skrze měřené médium, které efektivně násobí délku absorpční dráhy. V našem experimentu používáme dvojnásobný průchod, který zdvojnásobuje absorpční dráhu. Další průchody laserového paprsku pod tryskou už by nebyly z hlediska komplikované dráhy paprsku tak výhodné.

Dalším z parametrů zásadních pro přesné určení koncentrace měřené látky je intenzita záření před průchodem absorbujičím médiem. Její měření probíhá pomocí dvoukanálového detektoru, jehož popis uvedu v následující podkapitole. Dvoukanálový fotodetektor měří jak intenzitu části laserového paprsku odkloněného před komorou, tak i intenzitu paprsku prošlého měřeným médiem.

3.5.1. Výchozí stav detekce

Kvůli původnímu zapojení duálního rozdílového detektoru nebylo možné snímat zároveň informace o celkové intenzitě laseru a rozdílový signál absorpce, celkovou intenzitu tak bylo nutno měřit před experimentem či po něm. Celková intenzita laseru je klíčová při výpočtu koncentrace měřené látky a i v rámci jednoho skenu se často díky absorpci vodní páry v laboratoři mění i řádově. Měření provedená po odstranění tohoto nedostatku ukázala velký rozdíl naměřených koncentrací u některých čar, pokud byla měřena a započítána skutečná okamžitá intenzita laseru.

Sběr dat byl v původním uspořádání řešen pomocí osciloskopu, který snímal data z detektoru a následně je posílal do počítače. Toto řešení bylo nedostatečné kvůli nízké přenosové rychlosti dat (maximální opakovací frekvence měření 2,7 Hz) a malému digitálnímu rozlišení osciloskopu (8bitů). Pokud tedy byly dvě spektrální čáry s rozdílnou intenzitou v jednom skenu, menší se ztrácely nebo velké způsobily saturaci A/D převodníku, podle staticky nastaveného rozlišení osciloskopu.

Laser byl ovládán pomocí interní karty v ISA sběrnici. Ještě v rámci diplomové práce jsem provedl implementaci karty PCI 9812 s rozlišením A/D převodníku 12 bitů, která nahradila rozsahem a rychlostí používaný osciloskop. Data však byla stále snímána z jednoho vstupu a měření absolutní intenzity záření jsme prováděli pouze mezi jednotlivými skeny a předpokládali nevelké změny v průběhu skenu. Dále pak zastaralá ISA karta neumožňovala upgrade ovládacího počítače.

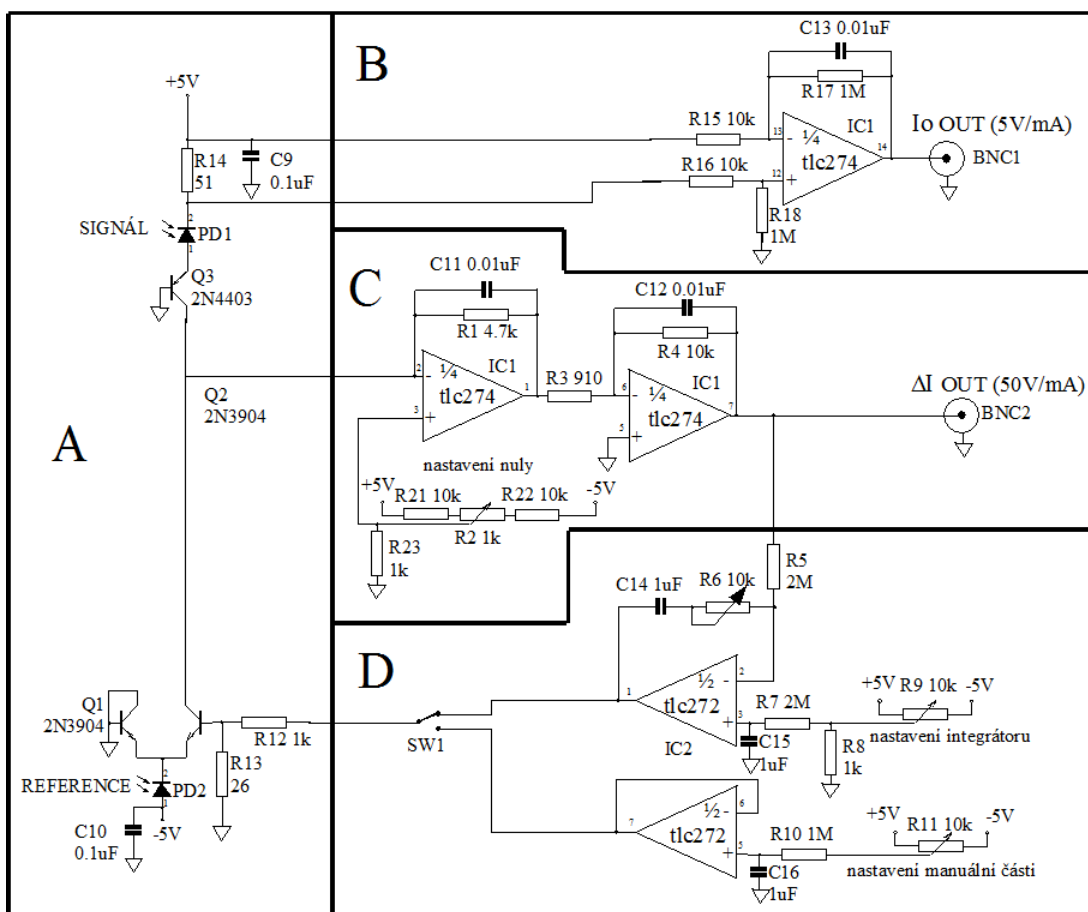
3.5.2. Současná dvoukanálová detekce

Pro potlačení šumu intenzity laseru používáme v experimentu dvoukanálový detektor. Laserový paprsek je rozdělen pomocí 50% splitteru. Signálový paprsek prochází vakuovou komorou, kde kříží molekulový svazek, zatímco referenční paprsek jde rovnou na detektor. Pro dosažení co nejlepšího potlačení výkyvů signálu jsme použili zpětnovazební dvoukanálový fotodetektor dle návrhu Ondřeje Votavy na základě konceptu Philipa C. D.Hobbse [63].

Detektor je tvořen zpětnovazební smyčkou (obrázek 3.7), která upravuje zisk referenčního detektoru tak, aby přesně odpovídal signálu ze signálového paprsku. Časová odezva této zpětnovazební smyčky je $\Delta t \sim 2s$. Absorpční signál z pulsního supersonického paprsku se objevuje na mnohem kratším časovém měřítku než je časová konstanta zpětnovazební smyčky ($t_{abs} \sim 1ms$) a je tedy detekován jako signál na rozdílovém výstupu fotodetektoru. Pro námi používané dva průchody laseru molekulovým svazkem je detekční citlivost (stanovená jako úroveň poměru signálu k šumu jedna) $2,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$.

Rozdílový signál ΔI a signál celkové intenzity I_0 jsou zesilovány nezávisle se zesilovači s desetkrát rozdílným ziskem pro vyvážení řádového rozdílu mezi ΔI a I_0 . Díky tomuto uspořádání můžeme měřit ΔI i I_0 na stejném fotodetektoru, což nám umožňuje provádět spolehlivá absolutní absorpční měření.

Zásadním vylepšením experimentu v rámci této disertační práce byla implementace karty NI6221 pro sběr dat včetně průběžného snímání absolutní intenzity laseru, oproti původnímu orientačnímu měření na počátku a konci skenování. Ukázalo se, že se během skenu absolutní intenzita záření značně mění, díky přítomnosti absorpčních čar vodní páry ve vzduchu v měřené frekvenční oblasti. Nové měření tak obsahuje nejen správné intenzity absorpce, ale i několik absorpčních čar, které díky velkému poklesu intenzity záření ve vzduchu nebyly detekovány.



Obrázek 3.7 Zapojení duálního zpětnovazebního fotodetektoru (dále detektor). Funkčně se detektor dělí na čtyři části. Část „A“ obsahuje sériově zapojené fotodiody, na kterých měříme intenzity signálového a referenčního laserového paprsku. Přímou po rozdělení paprsku jde jedna část na fotodiodu označenou „reference“, zatímco laserový paprsek procházející měřeným vzorkem dopadá na fotodiodu označenou „signál“. Část detektoru „C“ generuje a zesiluje rozdílový signál ΔI , který snímáme z BNC konektoru. Část „D“ je zpětnovazební smyčka, obsahující integrátor, která automaticky upravuje koeficient zesilovače před referenční fotodiodou tak, aby byl rozdílový signál nulový. Časová konstanta tohoto prvku je ~ 1 s, a kompenzuje tak rozdíly vznikající na stejné či delší časové škále. Otevírání trysky trvá ~ 1 ms a absorpce v molekulovém paprsku tedy generuje rozdílový signál ΔI bez potlačení zpětnovazební smyčkou. Pro nastavení optické dráhy je možné pomocí spínače vypnout zpětnovazební smyčku a přejít do manuálního nastavování. Část „B“ nám umožňuje odečítat ze signálové fotodiody celkovou intenzitu I_0 , která je nutná k vypočítání přesné koncentrace měřené látky.

3.6. Přívod plynných vzorků

Na první pohled důležitým faktorem určujícím koncentraci radikálů vytvořených naším zdrojem je množství prekursoru dodávaného do zdroje. Pro OH^\bullet radikál je jím destilovaná voda, respektive její pára nesená heliem. Při spektroskopických měřeních methanu je v principu možné používat čistý methan,

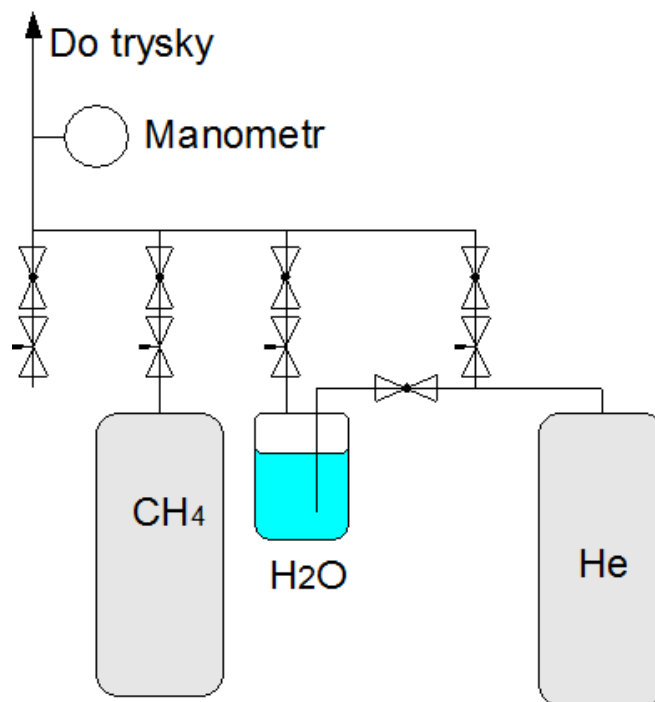
avšak ukazuje se, že chlazení v expanzi je účinnější, pokud je smísen s heliem či argonem. Systém přivádějící plyn by měl být schopen udržovat požadovaný stagnační tlak (tlak před tryskou resp. fakticky před radikálovým zdrojem). Jelikož je systém dynamický, tryska neustále upouští plyn do vakuové komory, měla by postačit kontrola průtoku plynu spojená se zpětnou vazbou o faktické hodnotě tlaku.

3.6.1. Výchozí stav

Mezi hlavní nedostatky původního zapojení supersonického zdroje radikálů patřila kontrola stagnačního tlaku, která byla prováděna pomocí přetlakové měrky, jejíž přesnost a spolehlivost byla při tlacích menších než jedna atmosféra na úrovni 150 torr. Původně byla tlaková láhev s heliem připojena na probublávačku s destilovanou vodou, poté na jehlový ventil, který řídil průtok, a dále na mechanickou tlakovou měrku, od které vedla hadička na propojení s radikálovým zdrojem. Měrka byla koncipována pro vyšší než atmosférické tlaky, proto přesnost měření tlaku byla $\pm 0,05$ bar, což odpovídá zhruba 40 torr. Dalším problémem byla dlouhodobá kontaminace systému vodou z probublávačky a nebylo tedy možné jednoduše a rychle přejít na měření „bez vody“.

3.6.2. Popis změn a současného zapojení

Prvním krokem při vylepšování celého napouštěcího systému byla instalace digitální měrky tlaku, pracující v rozsahu 0-380 torr s přesností na jednotky torr. Měrku bylo nutno zkalibrovat a celková přesnost je ± 5 torr. Na hlavní přívod plynu do pulsní trysky jsem umístil několik samostatných větví, na které je možno připojit různé zdroje plynu, všechny s vlastní regulací průtoku pomocí jehlového ventilu a uzavíratelné čtvrtotáčkovým ventilem (viz obrázek 3.8). Mísení plynů je tedy snazší a pro odlišná měření není nutné systém demontovat a přestavovat, jako doposud.



Obrázek 3.8 Zapojení přívodů plynu pro supersonickou trysku. Před supersonickou tryskou a zdrojem radikálů je na přívodu plynu umístěn digitální manometr. Za ním je na hlavní přívod připojeno několik nezávislých větví. Každá větev má vlastní uzavírací ventil a jehlový ventil pro regulaci průtoku. Pro tvorbu OH^\bullet radikálu jsme využívali nádobku s vodou probublávanou heliem, ke které jsme mohli připouštět suché helium. Bylo tedy možné měnit rychle koncentraci vody od tlaku syté páry až k nule pro měření nulového signálu. Na jednu z dalších větví jsme též připojili methan pro studii přiřazení jeho spekter v blízké IČ oblasti. Zapojení nám umožnilo vybrat optimální poměr směsi methanu a helia z hlediska chlazení (účinnost roste s rostoucí koncentrací helia) a signálu (signál roste s rostoucí koncentrací methanu).

3.6.3. Další možná vylepšení kontroly plynu

Měření stagnačního tlaku bohužel nevypovídá vše o dynamice proudění. Při zvýšené frekvenci otevírání trysky či mírně změněným parametřům otevírání, k čemuž dochází na několikadenní časové škále, například vlivem usazování mechanických částí otevírání trysky, je stejného tlaku dosahováno při jiném průtoku plynu. Tento průtok zatím bohužel neměříme a implementace průtokoměru by nám mohla odhalit, zdali má nebo nemá změna průtoku vliv na tvorbu radikálů či chování výboje. Dále by z praktického hlediska bylo vhodné propojit digitální měрку tlaku s ovládacím programem, aby byl stagnační tlak (a v budoucnu i průtok) automaticky přiřazen k příslušnému měření již během načítání dat.

3.7. *Aquisition software – načítání dat přímé absorpce*

Pro sběr a analýzu signálu používáme vlastní systém, který byl kompletně přepracován v rámci této disertační práce. Pro centrální ovládání je nutné obsluhovat celou řadu různých vstupních i výstupních signálů, jejichž přehled je v tab. 3.1.

Analogový vstup	Intenzita referenčního signálu
Analogový vstup	Intenzita rozdílového signálu
Analogový vstup	Intenzita signálu etalonu
Digitální vstup	Signál wavemetru (COM port)
Analogový výstup	Piezo přeladování laseru
Digitální vstup	Synchronizační signál určující otevírání trysky
Digitální výstup	Spouštěcí/vypínací signál ladícího motorku
Digitální vstup	Signál optické brány ladícího motorku
Analogový vstup	Monitor napětí na zdroji radikálů
Neurčený vstup	Monitorování tlaku – zatím neurčeno

Tabulka 3.1 Seznam vstupních a výstupních signálů pro ovládání našeho experimentu.

Základním prvkem datasběrného systému je PCI karta DAQ NI 6221 od firmy National Instruments (PCI karta). Jedná se o integrovanou desku s AD/DA převodníky (16 bit, 250kS/s vstup) i přímými digitálními kanály. Celkem je možné využít až 16 analogových vstupů, 2 analogové výstupy a 24 digitálních kanálů nastavitelných na vstup či výstup. Část dat, konkrétně data z wavemetru, nenačítáme pomocí této karty, ale pomocí COM portu.

Načítání dat i přeladování laseru je řízeno pomocí programu „DAQ PCI6221“, který jsem napsal v prostředí visual basic specificky pro tento experiment (zdrojový kód je na přiloženém CD). V následující části popíši hlavní funkce programu jak ze strany uživatele, tak z hlediska interakce s koncovými zařízeními.

3.7.1. **Výchozí stav**

Jednotlivé části experimentu nebyly vhodně provázány a tedy řízení experimentu spolu se sběrem dat kladlo značné nároky na obsluhu. Přeladování laseru během skenu bylo řízeno kartou IS1006. Spektra byla zaznamenávána pomocí rychlého osciloskopu ovšem s malým digitálním rozsahem (256 úrovní). Parametry

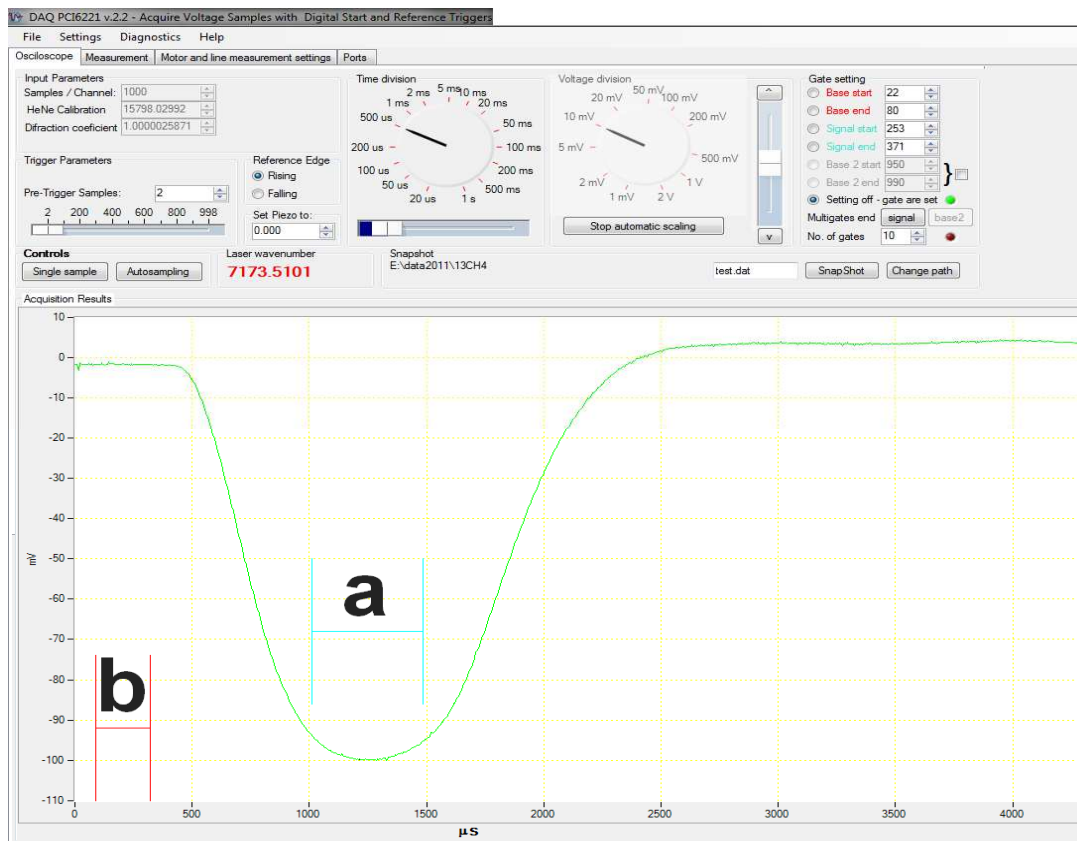
měření bylo nutné nastavovat přímo na osciloskopu. Po ukončení načítání byla odeslána přes GPIB (general purpose interface bus) na již zmíněnou kartu IS1006 a zpracována ovládacím programem. Přenos GPIB nám svou malou rychlostí (~2,7 Hz) diktoval maximální rychlost sběru dat.

Měření celkové intenzity laseru probíhalo ručně mimo dobu skenování, což jak se později ukázalo, způsobovalo u některých absorpčních čar velké odchylky v měření intenzity. Vlnová délka laseru byla měřena pouze pomocí wavemetru, bez použití etalonu.

3.7.2. Režimy měření

Program DAQ PCI6221 zprostředkovává dva hlavní způsoby zpracování signálu z detektorů pomocí čtyř režimů měření. První je režim „osciloskop“, sloužící hlavně k nastavení experimentu a sledování časových průběhů absorpčních signálů během otevírání trysky. Druhý a třetí režim „základní skenování“ a „kontinuální skenování“ umožňuje automatické přeladování laseru a pořizuje absorpční spektrum v určené oblasti vlnových délek. Čtvrtý, doplňkový režim „bodové skenování“ umožňuje automaticky přeměřit krátké úseky spektra, které nebyly změřeny základním/kontinuálním skenováním vlivem nestabilit laserové diody.

Režim „osciloskop“ načítá a graficky zobrazuje signál z vybraného analogového vstupu s nastavitelným rozlišením a časovou základnou. Může snímat buď jednotlivé sady dat ze vstupu, nebo kontinuálně sady po sobě tak, jak je karta načítá. Zároveň se zobrazuje aktuální hodnota vlnočtu z wavemetru. Před měřením tento režim používáme nejčastěji k načítání časové závislosti rozdílového (absorpčního) signálu. Pro spuštění načítání používá program signálu z externího generátoru funkcí, který zároveň spouští otevírání trysky. Otevření trysky je tedy synchronní s načítaným signálem a časový průběh absorpce má v čase na obrazovce charakteristický tvar. Sledováním signálu známé absorpční čáry můžeme upravit nastavení načítání signálu pro optimální měření. Hlavně nastavujeme pozici v čase, kdy je braný vstupní signál jako absorpční a kdy jako signál pozadí (signálová brána a brána pozadí) viz obrázek 3.9.



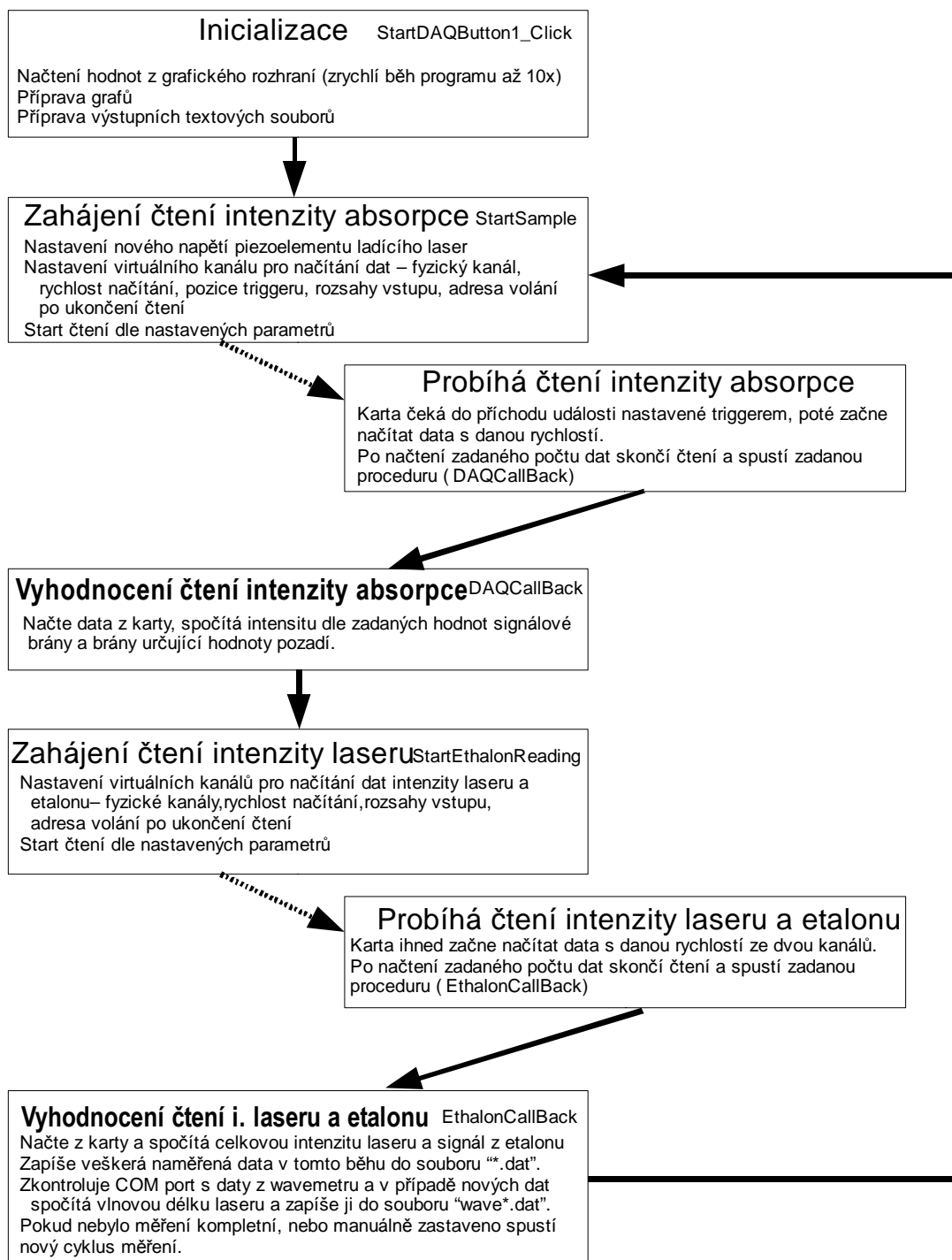
Obrázek 3.9 Ukázka softwaru pro sběr dat. Na zobrazené záložce programu jsou umístěny prvky umožňující sledovat signál jako pomocí osciloskopu. Ve spodní části je ukázán absorpční rozdílový signál v čase během jednoho pulsu trysky. Časově závislá absorpce je zde poměr poklesu signálu v mV vůči celkovému signálu. Zároveň se na této obrazovce nastavují měřicí brány, neboť signál je při skenování měřen se stejným zpožděním spouštěče. Signálová brána na obrázku označená písmenem „a“ je nastavená na maximum otevření trysky, v rozmezí zhruba 1-1,5 ms po začátku měření, brána pro měření pozadí, označená písmenem „b“, je umístěna těsně před počátek otevírání trysky.

Po nastavení bran je možné provádět skenování přes určenou oblast vlnočtu. V tomto režimu zadáváme rozsah napětí na piezoelementu, který přeladuje díky vnějšímu rezonátoru laser a celkový požadovaný počet kroků měření, což určí rozlišení ve vlnočtu v experimentu. Základní režim jednoho skenu se skládá z jednotlivých měřicích cyklů, které nyní zjednodušeně popíši (viz obrázek 3.10). V prvním kroku každého cyklu se nastaví napětí na piezoelementu určující vlnočť laseru. V druhém kroku systém čeká na synchronizační signál, který otevírá trysku a spouští načítání rozdílového (absorpčního) signálu. Odečtením signálu z brány pozadí od signálu ze signálové brány získá hodnotu absorpce ΔI . Ve třetím kroku změří aktuální intenzitu laserového signálu I_0 a signál z etalonu I_E ze dvou samostatných analogových vstupů. Zároveň kontroluje COM port, zda nepřišel asynchronní signál

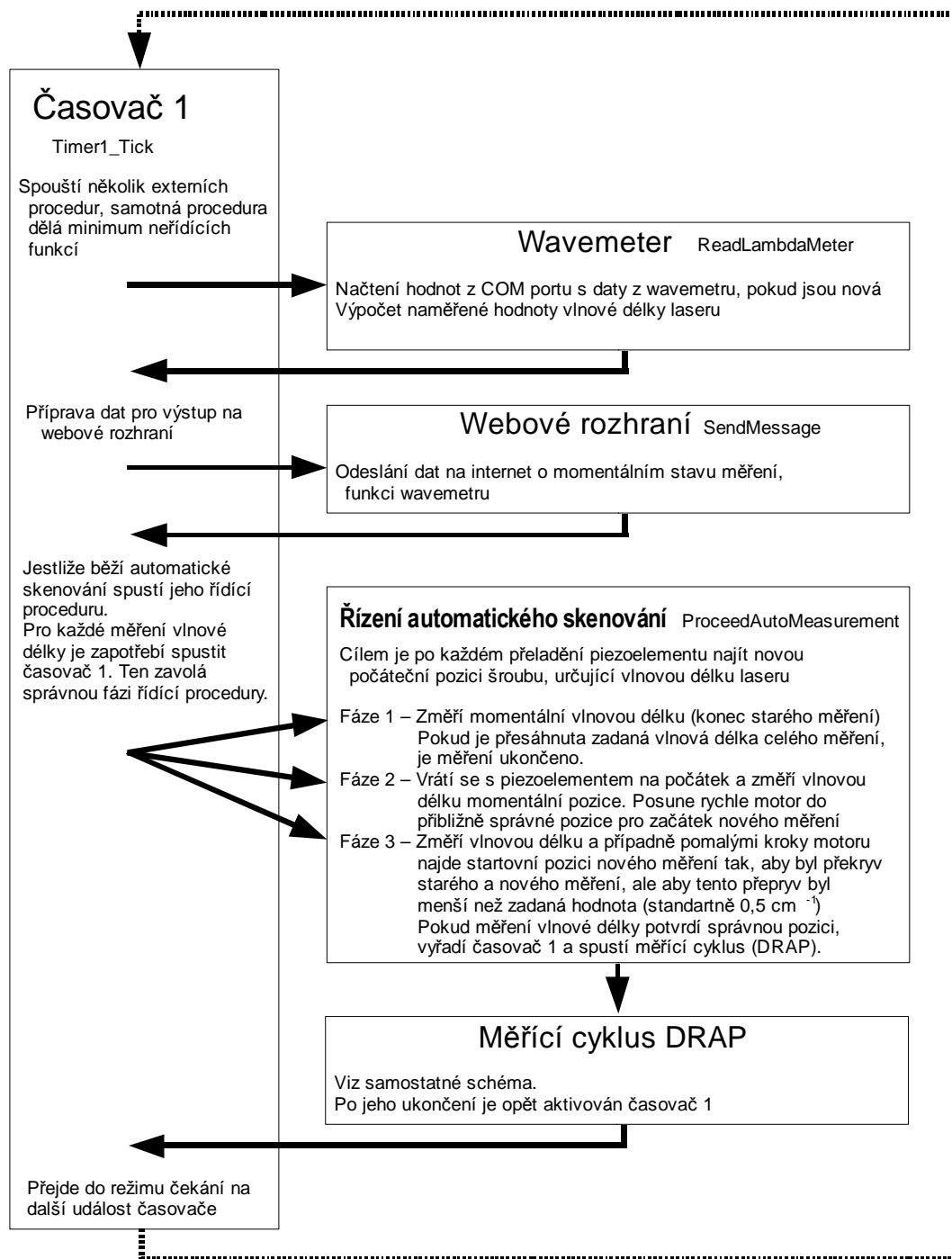
z wavemetru. Ten má opakovací frekvenci zhruba 0,3Hz a v běžném měření tedy přichází zhruba jednou za 9 měření signálu z trysky. V posledním, čtvrtém kroku, zapíše do textového souboru výstup, ve kterém uvede číslo měření, napětí na přeladovacím piezoelementu, hodnoty ΔI , I_0 , I_E a případně signál z více absorpčních bran, je-li jich měřeno více. Hodnota vlnočtu z wavemetru se zapisuje do samostatného souboru spolu s příslušným číslem měření. Pokud nebylo dosaženo posledního bodu měření, tak se nový cyklus zahájí přeladěním laseru na nový vlnočet.

Každý takovýto samostatný sken je spouštěn manuálně a jeho rozsah je omezen přeladovacím napětím na piezoelementu. Tento rozsah je omezený maximálním pracovním napětím piezoelementu a je 0-100V, což nám umožňuje přeladění přes zhruba 6 cm^{-1} . Přeladování přes delší úseky spektra je zajišťováno pomocí ladicího šroubu, který mění pozici difrakční mřížky v hrubším měřítku. Pro mechanické vibrace a nepřesnosti nastavení ho nelze použít přímo při kontinuálním skenování, ale umožňuje přeladění laserové diody přes celý její rozsah cca 200 cm^{-1} . Po instalaci servomechanismu pro automatické ovládání tohoto ladicího šroubu bylo možné implementovat třetí režim skenování. Jedná se o automatickou sekvenci měření, která je složena ze samostatných základních skenů pomocí piezoelementu, po kterých je vždy napětí na piezoelementu vynulováno a servomotor posune frekvenci přes přeskenovanou oblast. Poté se spustí další základní sken a to až do doby než je dosaženo koncového vlnočtu (viz obrázek 3.9). Každý sken má jako výstup vlastní textové soubory s intenzitami signálů a naměřenými vlnočty.

Poslední režim bodového skenování umožňuje měřit díky automatickému nastavování vlnočtu rychle určené krátké úseky spektra kdekoli v ladicím rozsahu laseru. To je výhodné pokud nepotřebujeme měřit souvislé úseky spektra, ale pouze krátké skeny na různých vlnových délkách.



Obrázek 3.10 Načítání a zpracování dat (DRAP). Blokové schéma znázorňuje hlavní funkce řídicího programu. Plná šipka značí volání procedur, přerušovaná značí spuštění měření PCI kartou. Po dokončení zadaného úkolu dá karta signál ke spuštění další procedury. Procedury jsou v levém sloupci a za jejich českým označením je název používaný v programu.



Obrázek 3.11 Schéma automatického měření. Jednotlivé bloky schématu představují procedury v řídicím programu, za jejich českým označením je název používaný v programu. Výjimkou je blok nazvaný „Měřicí cyklus DRAP“, který zastřešuje několik procedur a byl popsán dříve (obr. 3.10). Pro práci s asynchronním signálem z wavemetru využívám funkci „Timer“, která vždy v určené intervaly spustí proceduru Timer1_Tick. Tato procedura poté kontroluje, zda přišla data z wavemetru, a určuje postup automatického přeladování.

3.7.3. Sběr signálu

Následující část popisuje principy komunikace zařízení připojených k ovládacímu počítači. Pro sběr dat během měření používáme celkem 4 analogové a 2 digitální vstupy a jeden digitální výstup. Rozdílový absorpční signál, celková intenzita laseru a signál etalonu jsou snímány PCI kartou a signál je zpracován vnitřním AD převodníkem.

Po obdržení spouštěcího signálu, který je v našem případě vnější digitálně zpracovaný impuls z generátoru funkcí, karta začne načítat data do interní paměti se zadanou snímkovací frekvencí. Pracujeme na její maximální hodnotě tj. 250 kS/s (250 000 vzorků za sekundu). Karta načte předem zadaný počet bodů (většinou načítáme 1000 bodů) tedy jedno načítání trvá 4ms. Poté, co program dostane od karty informaci o dokončení načítání dat, načte je z interní paměti karty. Tato operace je též v řádu ms, a díky velké prodlevě mezi jednotlivými měřicími cykly (300ms) tak z hlediska běhu experimentu nezpůsobuje žádné zdržení. Načtená data jsou následně zpracována tak, že je odečtena intenzita pozadí před otevřením trysky od absorpce během otevření a je tedy získána hodnota ΔI .

Karta je potom softwarově přenastavena pro načítání dat dvoukanálově z výstupu pro celkový signál intenzity laseru a signál z fotodiody etalonu. Načítání se spustí automaticky, jakmile je karta připravena a po načtení zvoleného počtu dat (200 pro každý vstup) jsou tato opět přenesena do počítače a je spočítána jejich průměrná hodnota (I_0 , I_E).

Asynchronně měřící wavemetr odesílá zhruba jednou za 3 sec. pomocí COM portu informaci o aktuálním vlnočtu laseru. Pokud jsou v tomto kroku programu detekována nová data v paměti COM portu, jsou tato načtena a z nich je vypočítán vlnočtet naměřený pomocí wavemetru. Paměť COM portu je následně vymazána a je možné obdržet další data o vlnové délce laseru.

Dále jsou veškerá naměřená data zapsána na pevný disk (HDD) do dvou souborů. První má jméno ve formátu „jméno-###.dat“ kde ### značí pořadové číslo měření. Každý řádek souboru je rozdělen na čtyři sloupce a obsahuje číslo měření následované ΔI , I_0 a I_E . Druhý soubor obsahuje informace z wavemetru s příslušným číslem měření, kdy byla informace zaznamenána a název souboru začíná písmeny „wave“ následovanými názvem příslušného datového souboru („wavejméno-###.dat“).

Napětí na piezoelementu, které určuje vlnočet laseru, se poté změní o předem vypočítanou hodnotu tak, aby s posledním bodem měření jeho hodnota dosáhla zadané velikosti. Analogový signál je kartou udržován na konstantní hodnotě až do jejího přepsání, dokonce i v případě vypnutí ovládacího softwaru.

Pokud ještě nebylo naměřeno cílové množství bodů, nebo sken nebyl přerušen manuálně přes ovládací program, je karta opět nastavena na snímání rozdílového signálu a čeká na spouštěcí signál. V opačném případě se měření daného skenu ukončí.

Pokud bylo spuštěno měření přes určitou větší oblast ve vlnočtu, po automatické přípravě se provede další sken. Tato příprava má v principu tři následující kroky: Za prvé změnu názvu souboru pro zapisování dat prostým zvýšením pořadového čísla. Za druhé se změní aktuální vlnočet a napětí na piezoelementu se sníží na nulu. Třetí část přípravy zahrnuje pootočení servomotorem ladícího šroubu tak, aby se počáteční vlnočet nového měření mírně překrýval s měřením předchozím.

Elektronika ovládající servomotor spíná jeho otáčení jedním nebo druhým směrem v závislosti na digitálním signálu přivedeným na její vstup. Otáčení motoru je kontrolováno pomocí optické brány, která je spínána 8x za jednu otočku motoru. Signál optické brány je digitální linkou poslán do PCI karty a předáván ovládacímu softwaru. Po obdržení předem vypočítaného počtu kroků z optické brány je vydán signál k zastavení motoru. Zpřevodování motoru je nastaveno tak, že jedna otočka motoru odpovídá ve vlnočtu přibližně $1,8 \text{ cm}^{-1}$. Skutečný vlnočet je potom přeměřen wavemetrem a případně ještě automaticky motorem upraven. Tato procedura nám umožňuje nastavit automatické přeladování tak, že překryv vlnočtu po sobě jdoucích skenů je méně než $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Po této přípravě se opět spustí další sken, s vlnočtem laseru přeladovaným napětím na piezoelementu.

3.8. Zpracování absorpčních spekter

Pro přesné stanovení poloh spektrálních čar ve spektru používáme propracovaný systém, který funguje na několika úrovních zpřesňujících měřenou vlnovou délku. Hlavní součásti jsou wavemetr, Fabry-Perotův rezonátor a kalibrační počítačový program.

3.8.1. Wavemeter

Wavemetr používaný pro měření momentálního vlnočtu je v principu upravený Michelsonův interferometr (obrázek 3.12) [64]. Ke stanovení vlnové délky měřeného laseru využíváme znalosti vlnové délky referenčního laseru.

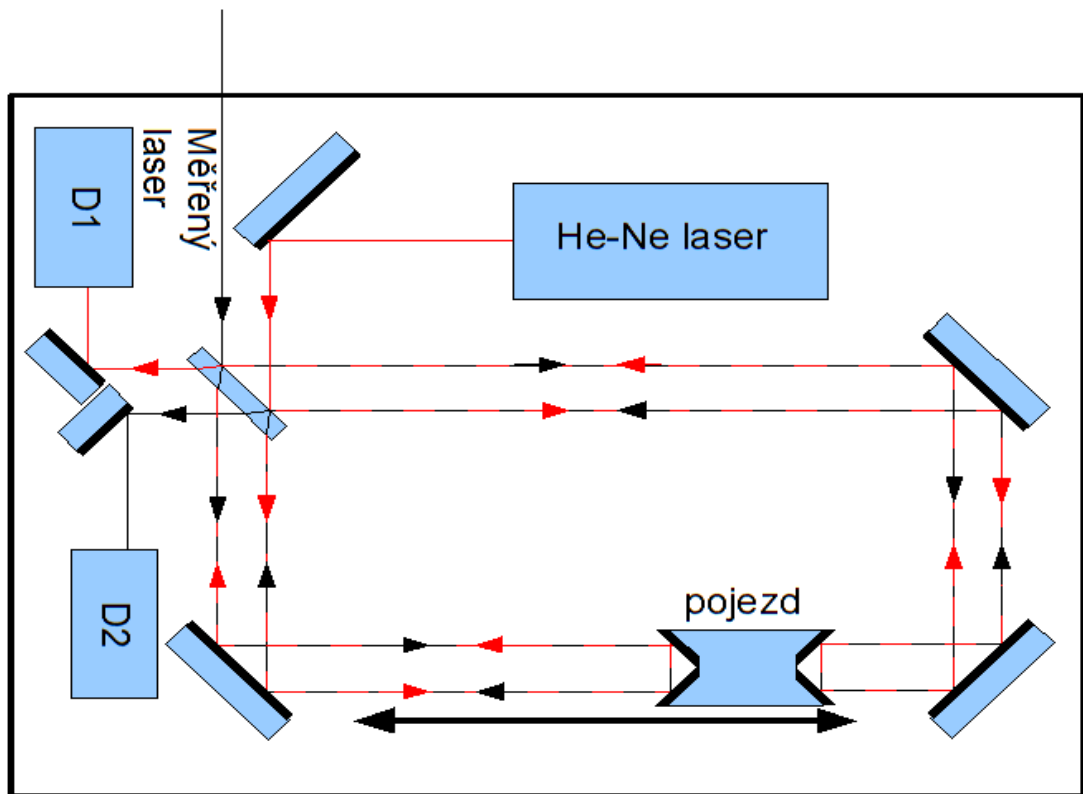
Laserový paprsek vstupující do interferometru je na děliči svazku (polopropustném zrcadle) rozdělen do dvou ramen interferometru. Zrcadla na konci obou ramen jsou upevněna na společný pojezd, který se pohybuje periodicky podél kolejnice na vzduchovém polštáři. Během pohybu se mění délka ramen a na děliči svazku dochází periodicky k destruktivní a konstruktivní interferenci laserového paprsku, kterou zaznamenáváme pomocí detektoru. Součástí interferometru je i helium neonový laser (He-Ne), jehož paprsek je veden od rozdělení na děliči až po opětovné složení po shodné dráze jako paprsek zkoumaný a jeho interference jsou měřeny druhým detektorem. Jelikož paprsky urazily stejnou dráhu l , která je rovna počtu interferencí n vynásobených vlnovou délkou laseru λ

$$n_{IR} \lambda_{IR} = l = n_{He-Ne} \lambda_{He-Ne} \quad (3.3)$$

kde index IR značí měřený infračervený laserový paprsek a He-Ne kalibrovaný He-Ne laser, je poměr vlnových délek laserových paprsků roven obrácenému poměru počtu příslušných interferenčních obrazců.

$$\frac{\lambda_{IR}}{\lambda_{He-Ne}} = \frac{n_{He-Ne}}{n_{IR}} \quad (3.4)$$

Limit přesnosti wavometru pro jedno každé měření vlnočtu je dán poměrem délky ramen interferometru a vzdáleností načítaných interferenčních maxim. Načítání započne ve chvíli, kdy pojezd projede spouštěcí optickou branou a ukončí se, pokud projede koncovou branou, avšak jelikož se pozice interferenčních maxim zpravidla neshoduje s polohou zapnutí a vypnutí načítání, při spouštění i vypínání pojezd urazí určitou vzdálenost bez toho, aniž bychom ji byli schopni detekovat. Nepřesnost načítání je tedy \pm jedno interferenční maximum, což pro vlnočty okolo 7000 cm^{-1} a délku dráhy pojezdu 25 cm dává nepřesnost přibližně $\pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$.



Obrázek 3.12 Wavemetr. Paprsek z měřeného zdroje a stabilizovaného He-Ne laseru je rozdělen na beamsplitteru do dvou ramen interferometru. Paprsky procházejí přesně opačně po stejné dráze a interferují opět na beamsplitteru. Během pohybu pojezdu jsou na diodách D1 a D2 detekována interferenční maxima, z poměru jejichž počtu vypočítáváme vlnovou délku měřeného laserového zdroje.

Dlouhodobá stabilita samotného He-Ne laseru je ovlivňována zbytkovým frekvenčním posunem (na úrovni 10^{-4}cm^{-1}) což je efekt zanedbatelný v porovnání s přesností celého wavometru. Stabilizační systém je postaven na udržování konstantní délky He-Ne trubice zahříváním, neboť při změně délky dochází k posunu frekvence v rámci šířky vyzařovací Neonové čáry $\Delta\nu_{\text{Ne}} \sim 0.03\text{cm}^{-1}$. Stabilizace je dosaženo monitorováním rozdílového signálu dvou módů se vzájemně ortogonální polarizací [65]. Rozdílový signál zpětně nastavuje teplotu tak, aby byl poměr intenzit obou módů na zadané hodnotě.

Absolutní frekvenční kalibrace však závisí na více vlivech, hlavně určení přesné frekvence He-Ne laseru, a rozdílu ve změně indexu lomu ve vzduchu mezi vlnovými délkami He-Ne laseru (633 nm) a měřeného diodového laseru (1380 nm). Proto je v rámci měření nutno proměřit i kalibrační absorpční čáru, většinou některou ze silných čar vody chlazené v trysce v dosahu přeladovacího rozmezí laseru, jejíž poloha je známá s dostatečnou přesností.

3.8.2. Fabry-Perotův etalon

Skutečnost, že jednotlivá měření vlnové délky pomocí wavemetru během jednoho skenu jsou nezávislá, způsobuje, že chyba každého měření činí $\pm 0,01\text{cm}^{-1}$ pro libovolně dlouhé skeny. Kdyby laser po dobu skenu přelad'oval svůj vlnčet rovnoměrně, bylo by možné jednotlivá měření wavemetru nafitovat na lineární funkci v čase a tím celkovou frekvenční kalibraci zpřesnit. Přelad'ování diodového laseru pomocí vnějšího rezonátoru však není přesně lineární a nemůžeme tedy statistických metod použít bez kontroly této nelinearity. K tomu účelu jsme experiment doplnili o Fabry-Perotův etalon (dále jen etalon). Signál na detektoru etalonu při spojitém přelad'ování vstupujícího monochromatického laserového paprsku má podobu interferenčních maxim, která jsou ekvidistantní ve vlnčtu. Toho lze využít k vytvoření lineární osy použitelné k zlepšení kalibrace dané wavemetrem (viz např. [66]). V našem případě používáme etalon k přeškálování osy x tak, aby byla lineární ve vlnčtu a dále zprůměrováním dat wavemetru zlepšíme přesnost měření vlnčtu o faktor odmocniny z počtu měření wavemetru. Tento princip, jeho konkrétní aplikaci a ukázkou zpracování dat, popíší v této a následující podkapitole.

Fabry-Perotův etalon [67] je tvořen dvěma paralelními částečně propustnými plochami vzdálenými několik milimetrů až centimetrů. Většina vstupujícího paprsku je odražena od prvního zrcadla rezonátoru a na detektoru umístěném za druhým zrcadlem tedy nezaznamenáme žádný signál. Pokud je ovšem délka dráhy paprsku v rezonátoru celočíselným násobkem vlnové délky vstupujícího světla, dojde vlivem konstruktivní interference k extrémnímu zvýšení propustnosti rezonátoru pro vstupní paprsek a na detektoru snímáme maximum signálu. Pro danou délku rezonátoru L platí vztah pro vlnovou délku těchto interferenčních maxim λ

$$\lambda = 2L/m \quad (3.5)$$

kde m je přirozené číslo, respektive pro vlnčet ν

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad (3.6)$$

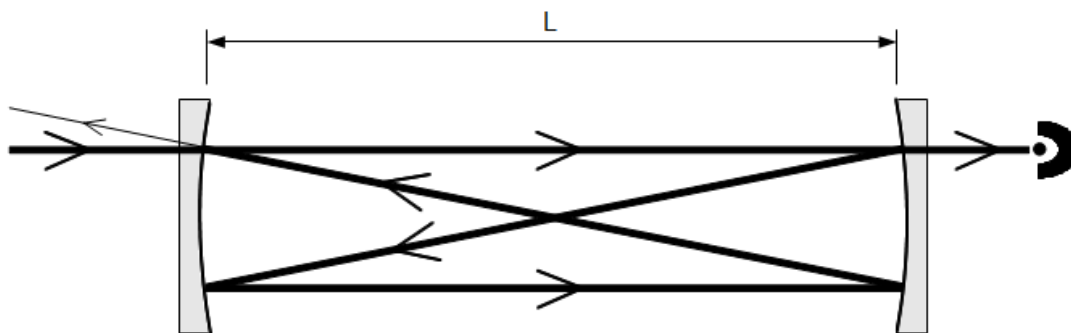
$$\nu = \frac{m}{2L} \quad (3.7)$$

Pro vzdálenost sousedních interferenčních maxim (anglická terminologie „free spectral range“ FSR - $\Delta\nu$) dostáváme tedy vztah:

$$\Delta\nu = \nu_m - \nu_{m+1} = \frac{m}{2L} - \frac{m+1}{2L} = \frac{1}{2L} \quad (3.8)$$

Tento vztah je odvozen pro rezonátor tvořený rovinnými zrcadly. Nutnost přesného nastavení pozice i úhlu vstupního paprsku, v takovýchto rezonátorech v praxi vede k tomu, že se častěji používají zakřivená zrcadla. V našem případě používáme konfokální rezonátor, kde poloměr obou zrcadel je stejný jako jejich vzdálenost. Dráha paprsku rezonátorem může v tomto speciálním případě mít takzvaný motýlkový tvar (obrázek 3.13), při kterém dochází před setkáním paprsků, nutným pro interferenci, ke čtyřem průchodům skrze rezonátor a vzorec pro FSR je tedy nutno vydělit faktorem 2, takže dostáváme:

$$\Delta\nu = \frac{1}{4L} \quad (3.5)$$



Obrázek 3.13 Konfokální uspořádání etalonu. Vzdálenost zrcadel je stejná jako jejich ohnisková vzdálenost. Díky tomu je dráha paprsku etalonem $4L$, což přináší poloviční FSR než u běžného dvouprůchodového uspořádání. Navíc se odraz vstupního paprsku nevrací zpět po stejné dráze, což zabraňuje nežádoucí optické zpětné vazbě.

Dané uspořádání má několik důležitých výhod. V konfokálním uspořádání nezáleží na přesné justaci paprsku do rezonátoru, neboť všechny příčné módy mají stejnou frekvenci. Motýlková dráha paprsku vede k malé hodnotě FSR i pro relativně krátký rezonátor, v našem případě $\text{FSR} \sim 0,0124 \text{ cm}^{-1}$. Dále se pak odraz od vstupního vydutého zrcadla nevrací zpět do laseru, neboť není paprsek namířen na střed zrcadla. To zabraňuje nežádoucí optické zpětné vazbě mezi rezonátorem a laserem.

Vlastní etalon je tvořen 20 cm dlouhou zerodurovou trubicí na jejímž konci jsou upevněna dutá zrcadla s ohniskovou vzdáleností 10 cm, tvořící konfokální optický rezonátor. Pro větší stabilitu délky rezonátoru je tento umístěn v tepelně izolačním boxu, jehož vnitřní teplota je stabilizována zpětnovazebnou termoregulací

a celý etalon je umístěn v hermeticky uzavřeném pouzdře, což eliminuje vliv aktuálního atmosférického tlaku na index lomu vzduchu mezi zrcadly.

Interferenční maxima rezonátoru vykazují v řádu dní vysokou stabilitu pozice ve vlnočtu, řádově 10^{-4}cm^{-1} . Jedná se tedy o velice přesný nástroj k měření relativního vlnočtu. Pro přesnou frekvenční kalibraci spekter využíváme kalibrační program, jehož funkci popíši v následující kapitole.

3.8.3. Počítačové zpracování

Zvýšení přesnosti kalibrace spekter pomocí etalonu by nebylo možné bez následného počítačového zpracování naměřených dat. To probíhá v několika krocích, které budou následně popsány. Pro první část používáme vlastní software na 1) určení kontinuálních úseků přeladování, 2) frekvenční linearizaci dat, 3) kalibraci linearizovaných dat pomocí wavemetru, 4) fit vlnové délky celého souboru měření. Parametry spektrálních čar získáváme pomocí programu fityk.

Analýzu dat provádíme vždy na souboru několika měření získaných pro dané podmínky v časovém úseku kratším než 24 hodin, obvykle jeden den či jedna noc. Během jednoho měření je laser přeladován pouze pomocí piezoelementu s rozsahem přibližně 6cm^{-1} . Měření probíhá po krocích, kdy v každém kroku nastavíme nové napětí na piezoelementu a tedy i novou hodnotu vlnočtu laseru. Asynchronně přicházející data z wavemetru jsou vždy přiřazena danému kroku měření. Po ukončení měření je piezoelement nastaven zpět na nulovou pozici, rezonátor laseru se posune pomocí mikrometrického ladícího šroubu tak, aby další měření navazovalo. Výstupem pro každý z těchto 10 - 20 měření je vždy dvojice datových souborů. První, označený uživatelem zadaným jménem, obsahuje data intenzity absorpcí a druhý, s předponou „Wave“, obsahuje data z wavemetru. Tuto dvojici datových souborů označuji dále v textu společným slovem „sken“ neboť jsou vždy zpracovávány spolu a jejich spojení je provedeno hned při načítání dat analyzačním programem. Soubor společně analyzovaných skenů označujeme jako „batch“. V rámci jednoho skenu může dojít k nespojitě změně frekvence laseru, označované jako přeskok. Oblast skenu, ve které laser pracoval bez přeskoků, označuji dále jako „úsek“.

Prvním krokem frekvenční analýzy spekter je rozdělení každého spektrálního skenu na jednotlivé úseky. Tento krok je prováděn převážně ručně v prostředí vlastního softwaru. Výstupem z této činnosti je sada mnoha celistvých úseků

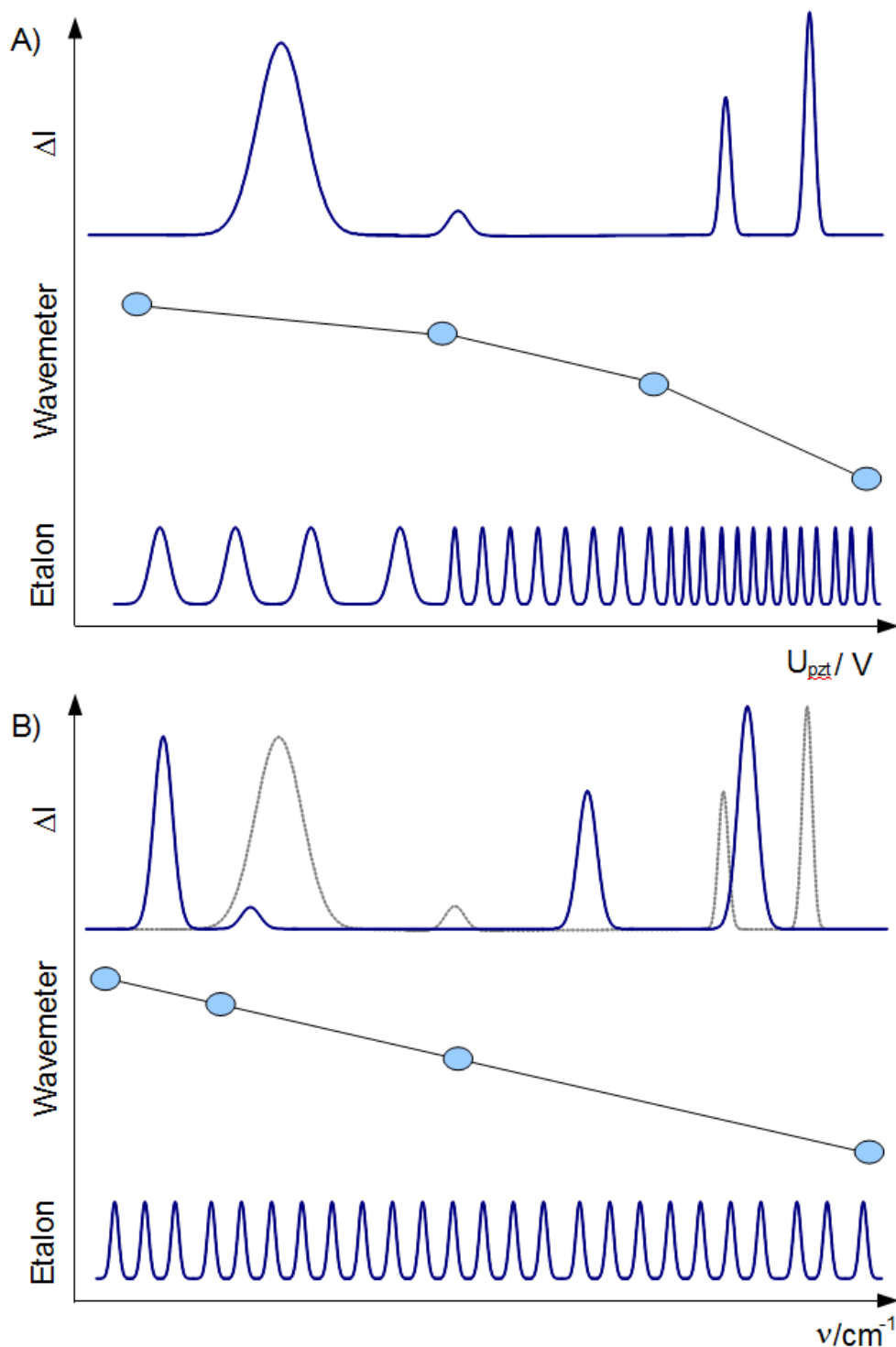
(typicky 2-4 úseky na jeden sken, tedy 20-80 na celý batch), které jsou linearizovány samostatně.

Změna vlnočtu v závislosti na napětí (a tedy i na bodu měření) však není lineární a nelze tedy použít statistické fitování. K linearizaci nám slouží data z etalonu, který má konstantní frekvenční vzdálenost interferenčních maxim (rovnou FSR). V druhé fázi zpracování dat proto program vyhledá interferenční maxima etalonu v datech měřených v každém kroku a počet maxim od počátku souvislého úseku použije jako linearizovanou frekvenční škálu (obrázek 3.14). Data z wavemetru i intenzity absorpce jsou poté kalibrovány s touto novou linearizovanou frekvenční škálou.

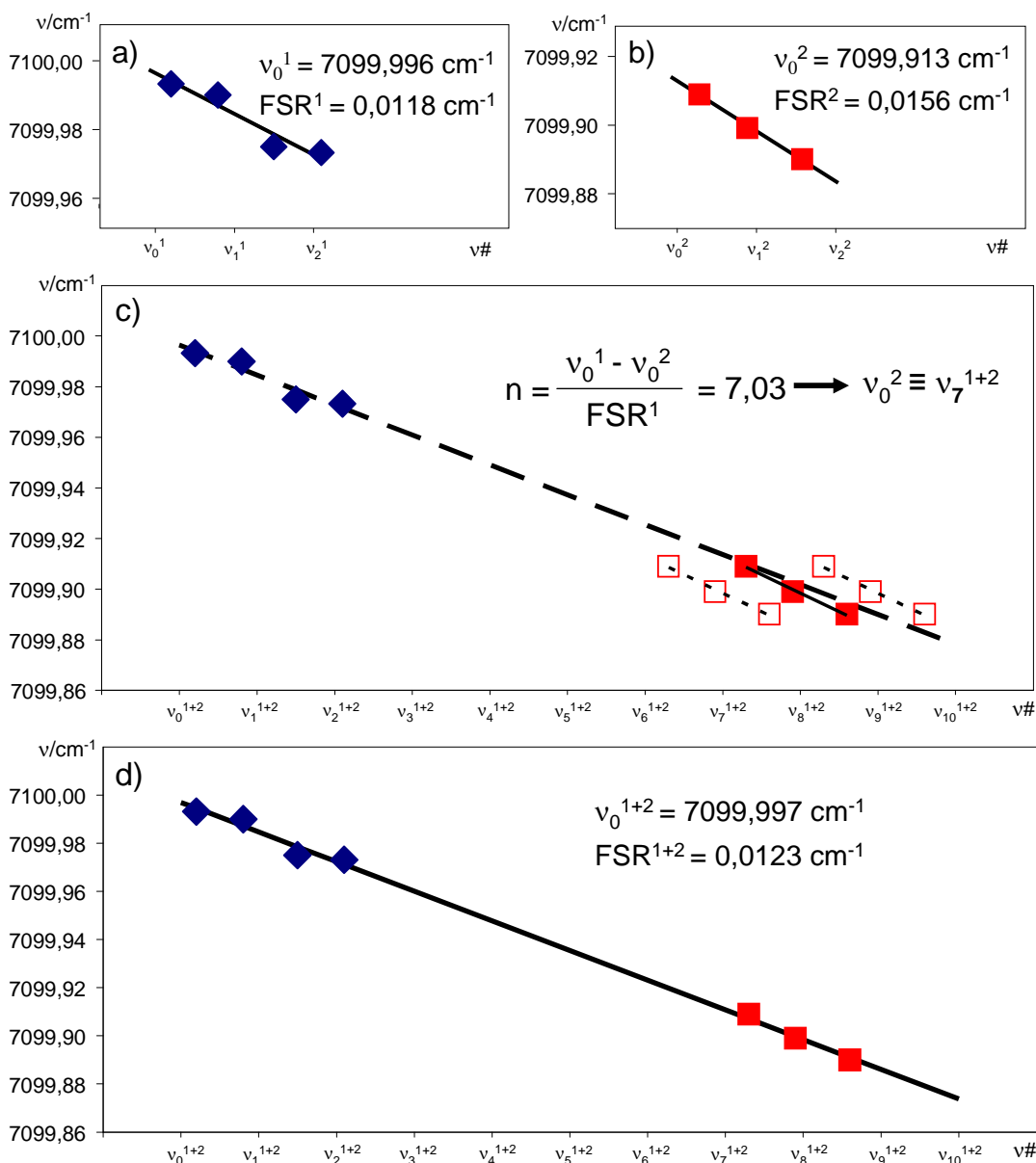
Kalibrací nazýváme přiřazení absolutních hodnot vlnočtu linearizované frekvenční škále získané v předchozí fázi. Pro tuto kalibraci je potřeba určit hodnoty dvou parametrů, FSR a absolutní pozici prvního interferenčního maxima etalonu v jednotkách vlnočtu. Získávání těchto parametrů a tedy i fáze kalibrace je rozdělena na dvě části. V první části se provede předběžná kalibrace každého měřeného úseku samostatně, v druhé dojde ke kombinaci a zpřesnění konstant spojením dat všech úseků použitých pro kalibraci v rámci daného batche.

Nejprve jsou tedy samostatně z dat wavemetru spočítány koeficienty pro příslušná měření etalonu - FSR a počáteční pozice etalonového měření, respektive integrální pořadí peaků etalonu. V druhé části je použit nejdelší souvislý úsek batche jako počáteční rozsah a k němu postupně přidávány další sousední úseky tak, že s každým přidaným úsekem je přepočítána hodnota FSR a počátku a tyto přepočítané parametry jsou zase použity pro kalibraci přidávaných úseků (obrázek 3.15). Dojde tak k pospojování mnoha naměřených úseků do jednoho celku, který využije všechna měření wavemetru pořízená v průběhu dlouhodobě probíhajícího měření, například konkrétního dne či noci. Počet hodnot wavemetru použitých pro kalibraci daného úseku tak nejsou desítky až stovky, ale dosahují až řádu tisíců.

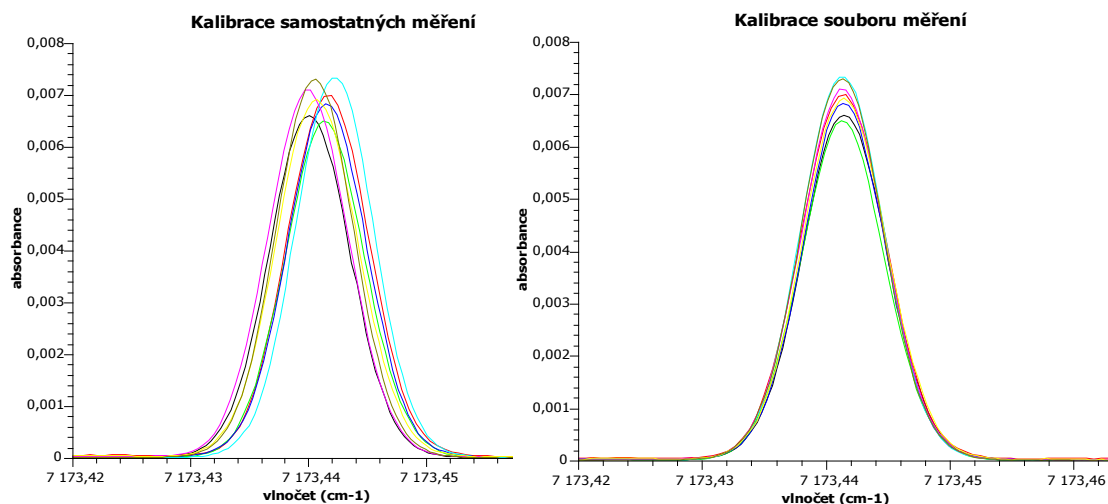
Opakovaným měřením na referenční čáře se nám podařilo prokázat frekvenční stabilitu kalibrace lepší než $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (graf 3.2) což je více než třicetinásobné zlepšení oproti kalibraci jednotlivými měřeními wavemetru. Další kontrolou přesnosti kalibrace a správnosti naší metodiky je srovnávání pozice spektrálních čar z různých měření, kdy dochází k překryvu skenovaných úseků. K tomu dochází buď při po sobě jdoucích měřeních, nebo při doměřování úseků, na kterých laser změnil vlnočtet přeskokem ve směru přeladování a část dat tedy chybí.



Obrázek 3.14 Linearizace. Na schématu jsou vynesena modelová data znázorňující výstup z měření. Údajům v datových souborech pro absorpci (ΔI), signálu z wavemetru a etalonu jsou přiřazeny hodnoty napětí nastavené na piezoelektu přeladující laser. Obrázek A) ukazuje typickou situaci, kdy změna napětí na piezoelektu nepřeladuje laser lineárně. Při použití pouze dat z wavemetru lineární interpolace způsobí určitou odchylku a naměřené body navíc nelze zpřesnit pomocí statistických nástrojů. Pokud jako osu x pro naše měření použijeme interferenční maxima etalonu, získáme linearizovanou frekvenční škálu (viz B) a tedy soubor dat, ve kterém můžeme lineárním fitováním využít všech naměřených údajů z wavemetru ke zvýšení přesnosti měření.



Obrázek 3.15 Ukázka kalibrační procedury dat na modelových datech z wavemetru. Data jsou vynesena po linearizaci (viz obrázek 3.14), horizontální osa je linearizovaná frekvenční škála a na svislé ose jsou absolutní hodnoty vlnočtu. Díky linearizaci můžeme fitovat vlnočty jednotlivých měření na základě všech dat wavemetru získaných v měřeném úseku. Lineárním fitováním získáme dva parametry – pozici prvního etalonového peaku (v_0^1) a vzdálenost peaků etalonu (FSR), jednotlivé úseky jsou v obrázcích a) a b). Díky fitování dosahujeme dostatečné přesnosti, abychom mohli jednotlivé i nespojitě úseky použít pro společnou kalibraci. Začneme nejdelším spojitým úsekem (zde a) a spočítáme jaké pořadí by mělo mít první maximum etalonového signálu přidávaného úseku. V obrázku c) je ukázka napojení úseků a výpočet pozice počátku nového úseku relativně k prvotnímu, včetně situací, kdy by došlo k chybnému výpočtu určení počátečního úseku. Po spojení úseků dojde k přepočítání fitovacích parametrů, viz d). Poté přidáme postupně další úseky a vytvoříme tak sadu souborů z celé měřící kampaně.



Graf 3.2 Ukázka opakovaných měření na referenční čáře. V průběhu měření opakujeme pravidelně měření na některé z referenčních čar v daném úseku. Tato měření nám dávají informaci o stabilitě experimentálních podmínek. Zároveň je můžeme použít pro ukázkou přesnosti určení vlnočtu. Na levém obrázku jsou v překryvu jednotlivá měření, pouze za použití linearizace a fitování samostatných úseků. Na pravém obrázku jsou vynesena tatáž měření, pokud využijeme proceduru současné kalibrace mnoha navázaných úseků (viz schéma 3.15). Díky této proceduře tak dosahujeme zhruba 10x větší přesnosti určení vlnočtu.

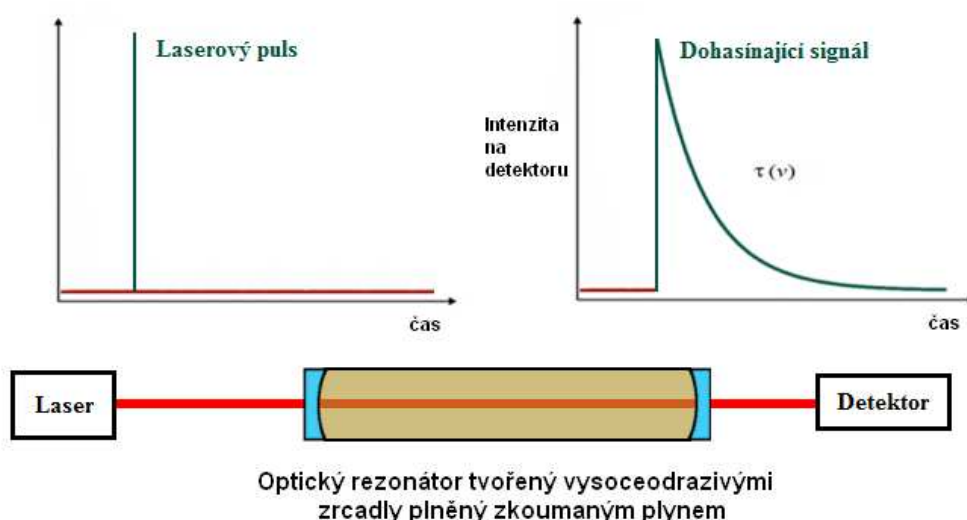
Poslední fází zpracování dat je fit spektrálních čar, ke kterému v současnosti používáme program fityk. Jedná se o standardní nástroj, který umožňuje současné fitování mnoha spektrálních čar na daném úseku dat, a export fitovaných parametrů. Pro fit je možno použít Gaussovský, Lorenzovský či Voithův profil, spolu se snadno navoleným odečtením nulové intenzity (baseline). Konkrétně pro fitování používáme Gaussův profil čáry a výstupním souborem je seznam nafitovaných čar s polohou maxima ve vlnočtu, plochou a pološířkou dané čáry.

3.9. CRDS

V poslední části této kapitoly chci představit implementaci techniky CRDS s naším zdrojem radikálů. Jedná se o alternativu měření přímé absorpce v dvouprůchodovém uspořádání a předběžná měření ukazují zhruba devítinásobné zlepšení citlivosti. V kontextu našeho zdroje radikálů se jedná o technicky náročnější variantu nežli dosavadní uspořádání a zatím jsem na něm provedl pouze pilotní studie. Nejprve vysvětlím základní principy CRDS experimentu a námi použitou variantu pro kontinuální lasery (cw-CRDS), spojení s pulsní tryskou a v závěru první měření s CRDS, zatím ve statické kyvetě.

3.9.1. Princip CRDS experimentu

Stejně jako experimenty využívající přímou absorpci, je CRDS experiment schopen dát nám informaci o celkové absolutní absorbanci měřeného vzorku. CRDS ale převádí měření absorpce (citlivé na intenzitní stabilitu laseru) na měření časové konstanty dohasínání signálu, což zejména pro pulsní lasery představuje výrazné zvýšení citlivosti experimentu. Metoda byla původně vyvinuta pro pulsní lasery [68,69] a na jejich příkladu tedy popíši její základy.



Obrázek 3.16 CRDS metoda s pulsními lasery. Laserový puls se spektrální šířkou větší, než je FSR rezonátoru předá část intenzity rezonátoru. Světlo putuje rezonátorem a s každým odrazem od zrcadla ho část unikne, sledujeme tedy na detektoru exponenciálně klesající signál. Čas dohasínání τ závisí na kvalitě zrcadel a absorpci látky v rezonátoru dle rov. 3.11.

Pulsní lasery, které se typicky využívají pro CRDS, mají velkou intenzitu a spektrální šířku. Pokud vyšleme paprsek do optického rezonátoru, část pronikne dovnitř [70] a odráží se opakovaně mezi jeho zrcadly. S každým odrazem malá část unikne z rezonátoru a na detektoru měříme signál s postupně stále nižší intenzitou. Tento pokles je exponenciální s časovou konstantou τ

$$I = I_0 e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)} \quad (3.9)$$

kde I je měřená intenzita a I_0 je intenzita počáteční (obrázek 3.16). Časová konstanta τ_0 nám v tomto případě určuje dohasínání signálu v prázdném rezervoáru, které je ovlivněno pouze reflektivitou zrcadel a jejich nastavením, což můžeme vyjádřit

celkovou efektivní reflektivitou rezonátoru (R). Pro danou délku rezonátoru d pak lze odvodit

$$\tau_0 = \frac{d}{c(1-R)} \quad (3.10)$$

Pokud je do rezonátoru vloženo absorbující médium, změní se časová konstanta v závislosti na absorpci média (α) a délky dráhy paprsku skrz médium (L).

$$\tau = \frac{d}{c(1-R-\alpha L)} \quad (3.11)$$

Z měření τ_0 a τ lze určit hodnotu absorpčního koeficientu α . Jelikož časová konstanta není závislá na počáteční intenzitě laserového pulsu, odstraňuje tato metoda jeden z hlavních zdrojů šumu u běžně používaných pulsních laserů.

3.9.2. Kontinuální zdroje záření a CRDS

Použití CRDS s kontinuálním laserem (cw-CRDS) se řídí stejnými rovnicemi (rov. CRDS 001-003) avšak díky rozdílům mezi pulsními a kontinuálními lasery probíhá plnění rezonátoru odlišně. Prvním, zjevným, rozdílem je kontinuita zdrojového laserového paprsku v cw-CRDS experimentu. Tento paprsek je tedy nutno rychle vypnout, aby bylo možno měřit dohasínání v rezonátoru.

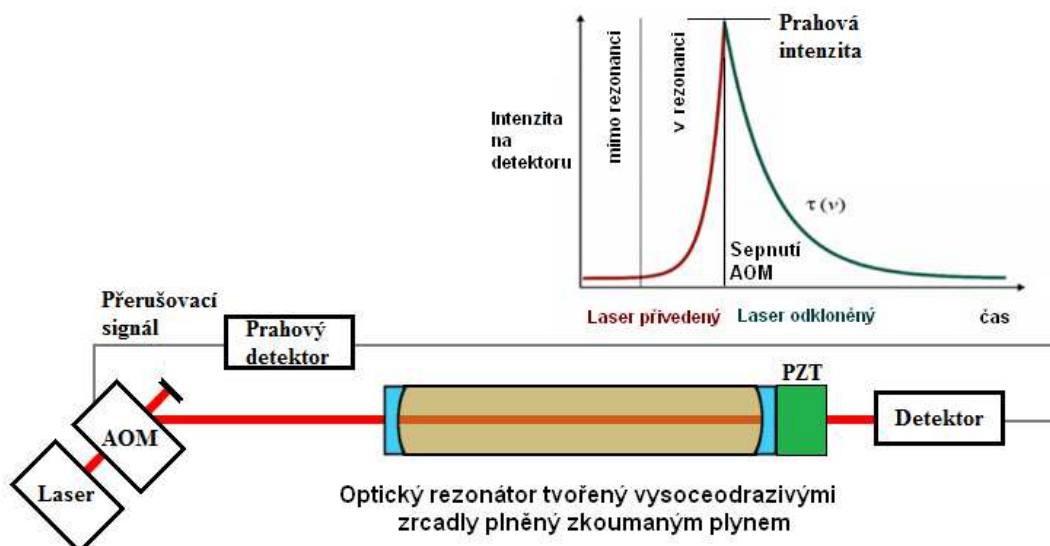
Vypínání laseru se provádí pomocí akusto-optického modulátoru (AOM). Mechanickými vibracemi v krystalu v AOM se vytvoří periodická struktura míst s různým indexem lomu, na které dochází k odklonění části přicházejícího laserového paprsku. Tento odkloněný paprsek se posílá do CRDS rezonátoru a v případě vypnutí budicího proudu do AOM dojde k rychlému zmizení tohoto odkloněného paprsku a zdrojový paprsek prochází krystalem rovně, mimo rezonátor. AOM tedy funguje jako rychlý optický vypínač.

Další rozdíl pulsních a kontinuálních laserů je v intenzitě. Pokud pomocí AOM vysekne laserový puls z kontinuálního diodového laseru, bude mít tento intenzitu o několik řádů nižší nežli například puls z laseru barvivového. Princip plnění CRDS rezonátoru tedy musí být „chytřejší“ nežli u pulsních laserů.

Rezonátor CRDS je tvořen vysoce odrazivými zrcadly a má vlastnosti Fabry–Perotova rezonátoru. Ve většině případů je světlo dopadající na vstupní zrcadlo odraženo podle charakteristik zrcadla. Jestliže je ale vzdálenost zrcadel násobkem vlnové délky poslané do rezonátoru, dojde ke konstruktivní interferenci a naopak transmisivita rezonátoru stoupne (v principu až k jedné). Budeme-li zrcadly

pohybovat, například pomocí piezoelementu, získáme na detektoru za rezonátorem signál s nízkou intenzitou (prakticky neměřitelnou) mimo rezonanci a vysokou v případě rezonanční vzdálenosti zrcadel.

Celé cw-CRDS měření probíhá následovně (obrázek 3.17): Na začátku měření je laser naladěn na požadovanou frekvenci a pomocí AOM je jeho paprsek odkloněn směrem do rezonátoru. Rezonátor je mimo rezonanci a na detektoru tedy není měřitelný signál. Ve chvíli, když se zrcadlo pomocí neustále pohybujícího se piezoelementu (PZT) dostane do pozice splňující rezonanční podmínku, prudce začne narůstat signál na detektoru. Jakmile přesáhne stanovenou prahovou hodnotu, spínací obvod vypne buzení AOM a laserový paprsek se přeruší. Dohasínající signál je z detektoru poslán ke zpracování do počítače. Laser je poté přeladěn na novou vlnovou délku a měření se opakuje, dokud není proměřena požadovaná frekvenční oblast.



Obrázek 3.17 CRDS měření kontinuálním laserem. Na začátku měření je laser naladěn na požadovanou frekvenci a pomocí AOM je odkloněn směrem do rezonátoru. Vzdálenost zrcadel je mimo rezonanci a na detektoru tedy není měřitelný signál. Piezoelement (PZT) s připevněným zrcadlem se neustále pohybuje v rozsahu o málo větším než je FSR rezonátoru. Ve chvíli, když se zrcadlo dostane do pozice splňující rezonanční podmínku, prudce začne narůstat signál na detektoru. Jakmile přesáhne stanovenou prahovou intenzitu, AOM se vypne a laserový paprsek se přeruší. Dohasínající signál je z detektoru poslán ke zpracování do počítače. Laser je poté přeladěn na novou frekvenci a měření se opakuje, dokud není proměřena požadovaná frekvenční oblast.

3.9.3. Výhody cw-CRDS oproti metodám přímé absorpce

Nahrazení měření absorpce měřením časové závislosti úbytku signálu při měření CRDS je výhodné u pulsních laserů, které mají poměrně velký rozptyl ve výkonu jednotlivých pulsů. I pro kontinuální lasery však metody CRDS přináší zvýšení citlivosti absorpčních měření.

Pro reflektivitu zrcadel 99,99% a délku rezonátoru 500 mm dostáváme z rovnice 3.11 hodnotu pro $\tau_0 = 16 \mu\text{s}$. Přesnosti měření změny τ o 1% odpovídá citlivosti $\alpha I = 10^{-6}$. To je 50 krát vyšší citlivost než při detekci přímé absorpce s $\alpha I = 5 \times 10^{-5}$. Zatímco u cw-CRDS je délka absorpční dráhy daná obecně délkou rezonátoru, v našem případě je daná pro obě metody délkou šterbinové supersonické trysky. U metody přímé absorpce však lze využít prodloužení absorpční dráhy při zachování rozměrů trysky tzv. mnohaprůchodové uspořádání.

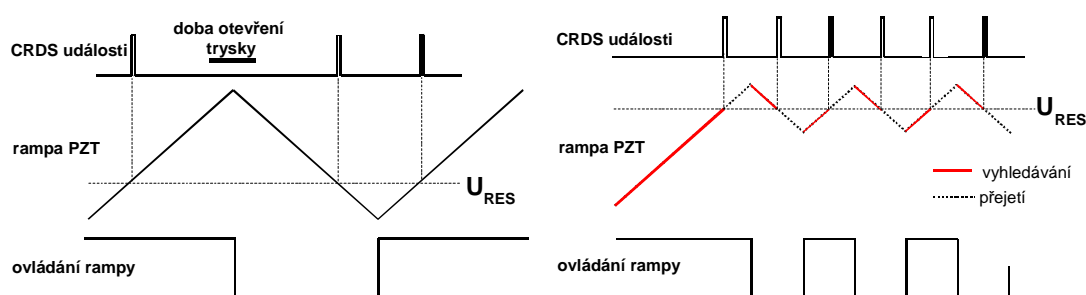
To vychází z předpokladu, že s každým průchodem komorou se délka absorpční dráhy přičítá. Mnohanásobnými odrazy paprsku mezi dvěma kulovými zrcadly lze tedy v principu několikrát (i více než 30x [71]) prodloužit absorpční dráhu a tedy zvýšit citlivost. Bohužel v případě absorpční spektroskopie v molekulových paprscích je využitelnost mnohaprůchodového uspořádání omezená. Je to dáno tím, že svazek paprsků v mnohaprůchodové kyvetě má rozměry srovnatelné s velikostí jejích zrcadel. Je proto obtížné dosáhnout toho, aby všechny paprsky procházely klidovou zónou molekulového paprsku, která má omezené rozměry. Pokud bude část paprsků mimo tuto oblast, nebudeme znát celkovou absorpční dráhu a tedy nemůžeme provádět absolutní měření koncentrací. To je důvod proč v našem současném experimentu používáme dvouprůchodové uspořádání s limitní citlivostí $\alpha I > 2,0 \times 10^{-5}$. Naproti tomu cw-CRDS metoda může poskytnout mnohonásobně větší citlivost absorpce a zároveň díky kolineárnímu uspořádání velmi dobrou lokalizaci měřicího paprsku v nejintenzivnější části molekulového paprsku.

3.9.4. Synchronizace supersonické trysky a cw-CRDS

Kombinace metody cw-CRDS s pulsními molekulovými paprsky přináší jisté komplikace s časovou synchronizací. Zatímco u stabilního či pomalu se měnícího vzorku není nastavení okamžiku měření kritické, u pulsní trysky je důležité aby ringdown událost nastala během správné fáze pulsu. Maximální rychlost s jakou

piezoelement posunuje zrcátko je daná jeho elektromechanickými parametry. Přeladění od jedné rezonanční délky ke druhé trvá typicky 3-5 ms. V naší pulsní trysce, s frekvencí 3Hz a s délkou pulsu při maximálním otevření trysky 300 μ s by při asynchronním provozu 90% vzorků bylo mimo vhodnou měřicí oblast. Jelikož opakovací frekvence otevírání trysky je malá, měření by se neúměrně protáhlo. V případě použití drahých plynů by se s množstvím zbytečných pulsů dostavil i úměrný nárůst ceny. Těmto ztrátám se dá zabránit implementací techniky zvané sledování rezonance.

Při této technice PZT je rozkmitáván po mnohem kratší dráze než při plném skenování FSR, s přidáním DC složky napětí tak, aby rezonance nastávala blízko středu tohoto přeladování (obrázek 3.18). Zpětnovazební smyčka upravuje DC složku o posun způsobený pomalými změnami (teploty a tlaku) a přeladováním laseru. Tato metoda byla prvně použita skupinou Romaniniho [72] a je využívána i v dalších experimentech [73].



Obrázek 3.18. Porovnání plného přeladování rezonátoru s metodou sledování rezonance. Při plném přeladování je rozsah pohybu zrcadla rezonátoru tak velký, že je jisté, že nastane CRDS událost. Časový úsek mezi událostmi je však příliš dlouhý pro experiment s pulsní tryskou. Při sledování rezonance je signál ovládání rampy průběžně upravován tak, aby změna pohybu zrcadla rezonátoru nastala krátce po CRDS události. Tímto způsobem se frekvence CRDS událostí dramaticky zvýší.

Pro implementaci této metody jsme vyvinuli originální jednotku [74] na sledování rezonance založenou na mikrokontrolleru - jednočipové přeprogramovatelné jednotce - která řídí jak přeladování, tak i sledování, a umožňuje vysokou míru flexibility. Různé sledovací postupy mohou být implementovány prostou změnou programu bez nutnosti měnit strukturu obvodu. Navíc je možno předprogramovat více různých režimů fungování a přepínat mezi nimi automaticky podle potřeby. Jednotka celkem obsahuje generátor napěťové rampy, detektor ringdown událostí a mikrokontroler.

Microkontroler sleduje, zda nastala ringdown událost a v takovém případě po zadaném čase, během kterého se piezoelement stále pohybuje, otočí směr PZT rampy a přeladuje tak zpět k rezonanci. Pomocí této prosté metody se PZT pohybuje v okolí rezonanční vzdálenosti přepínáním směru pohybu vždy po dosažení rezonance. Nastavitelné zpoždění mezi ringdown událostí a přepnutím směru rampy určuje rozsah přeladování.

Zúžením tohoto rozsahu dojde ke zvýšení frekvence ringdown událostí, ale také ke zvýšení citlivosti vůči vnějším ruchům. Jestliže vlivem vnějších ruchů dojde k posunu rezonance mimo přeladovanou oblast v čase kratším, než je reakční čas zpětnovazebné smyčky, není možno pokračovat v režimu sledování. Ovládání PZT musí přejít do režimu vyhledávání, dokud není opět nalezena některá z rezonančních délek. Úspěšná realizace sledovací metody tedy vyžaduje dostatečnou mechanickou stabilitu délky rezonátoru. Jakákoli malá změna délky rezonátoru způsobená mechanickou vibrací se promítne do času, kdy nastane ringdown událost.

Při potřebě přesnosti $\pm 250 \mu\text{s}$ nám vychází nutnost stability délky rezonátoru $\pm 25 \text{ nm}$ při rychlosti PZT 5ms/FSR a vlnové délce laseru 1000nm . Této stability jsme dosáhli robustní konstrukcí rezonátoru. Obě zrcadla jsou uchycena k ocelovému rámu, který je umístěn kolem trysky. Zrcadla jsou nastavena do správné pozice už při upevnění k rámu a přilepena epoxidovým lepidlem pro vysoké vakuum přímo k přírubám rezonátoru. Rám rezonátoru není v přímém mechanickém spojení se zbytkem experimentu a nedochází tedy k přímému přenosu vibrací na zrcadla.

Nový sledovací systém nám spolu se stabilní konstrukcí rezonátoru umožňuje dosáhnout ringdown událostí až s frekvencí 5kHz . To zajistí, že alespoň jedna (ale standardně 2-3) ringdown událost nastane během plného otevření trysky.

3.9.5. Sběr dat - cw-CRDS

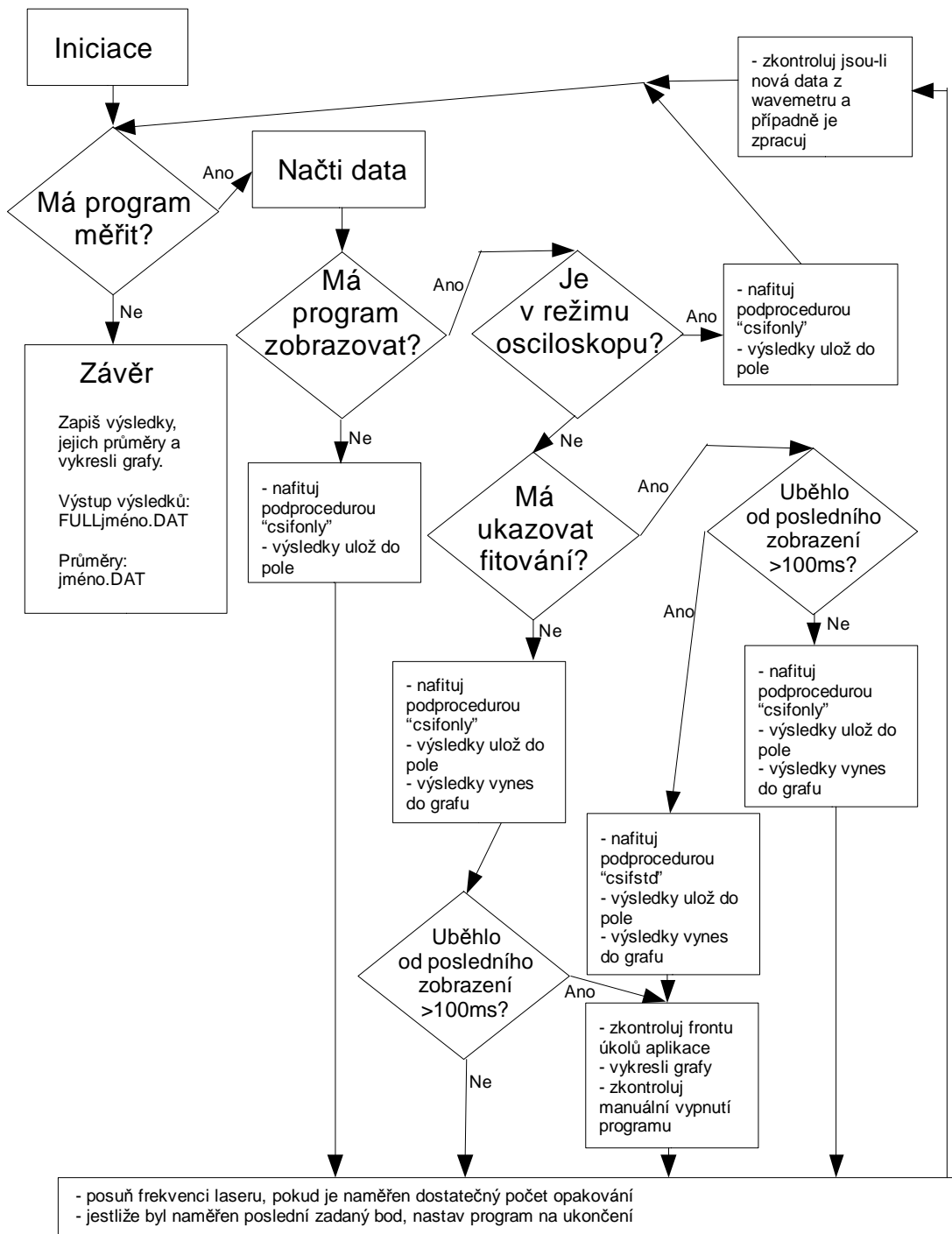
Pro měření s cw-CRDS jsem vytvořil program pro ovládání a sběr dat (zdrojový kód je na příloženém CD). Zatímco PZT ovládání pracuje nezávisle, je ovládání laseru a sběr dat řízen počítačem pomocí karet PCI6221 pro ovládání laseru a PCI9812 pro sběr dat. Tato podkapitola se v krátkosti věnuje řešení rychlého sběru a zpracování dat.

V každém kroku měření nastaví program frekvenci laseru a parametry karet. Sběr dat začíná určitý čas (obvykle $0,3\text{ms}$) před otevřením trysky a souvislý tok dat je snímán a ukládán rychlostí až 20MS/s . Interní paměť karty má velikost 32kS a při

maximální rychlosti načítání tedy zaznamenáme úsek v délce trvání 1,6ms, což pokryje jak dobu otevření trysky (~1ms), tak i dostatečné množství dat před a po pulsu potřebných ke stanovení intenzity pozadí. Po načtení přednastaveného množství dat jsou všechna zaslána do počítače (viz obrázek 3.19).

Ringdown události jsou v datovém souboru automaticky detekovány a vyňaty. Tato procedura rozdělí hlavní soubor na podúseky určené pro samostatné zpracování. Každý úsek poté začíná po dosažení maximální intenzity a je 50 μ s dlouhý, což v našem případě odpovídá zhruba trojnásobku časové konstanty dohasínání. Tato konstanta je poté nafitována rychlým CSI-fit algoritmem [75] pro události spadající do vybraných úseků měření. Ačkoli není žádná přímá synchronizace mezi konkrétní ringdown událostí a otevřením trysky, můžeme každé ringdown události přiřadit konkrétní čas, neboť datový soubor je načítán synchronně se signálem pro otevření trysky a pozice ringdown událostí v datovém souboru, stejně jako frekvence načítání dat, je známa. Je tedy možné určit jaké ringdown události spadají do doby maximálního otevření trysky (signál) a jaké byly naměřeny před otevřením či po uzavření trysky (hodnoty pozadí). Absorpce plynu v trysce je poté spočítána z rozdílu časové konstanty v čase signálu a hodnot pozadí. Celá tato analýza, včetně přeladění laseru na novou pozici a příprava karet na nové měření je provedena před dalším otevřením trysky, tedy v čase kratším než 300 ms.

Pro dosažení maximální možné rychlosti je možné uživatelsky zvolit úroveň výstupů. Od pomalého vykreslování veškerých dat a fitů, což je vhodné pouze pro základní nastavení experimentu, až po rychlé zpracování během kterého jsou data zapisována přímo do paměti počítače bez jakéhokoli grafického rozhraní, což se používá během skenování. Po nastavení možností výstupu a skenovacího rozsahu je spuštěno skenování, které probíhá v sérii mnoha dílčích kroků.

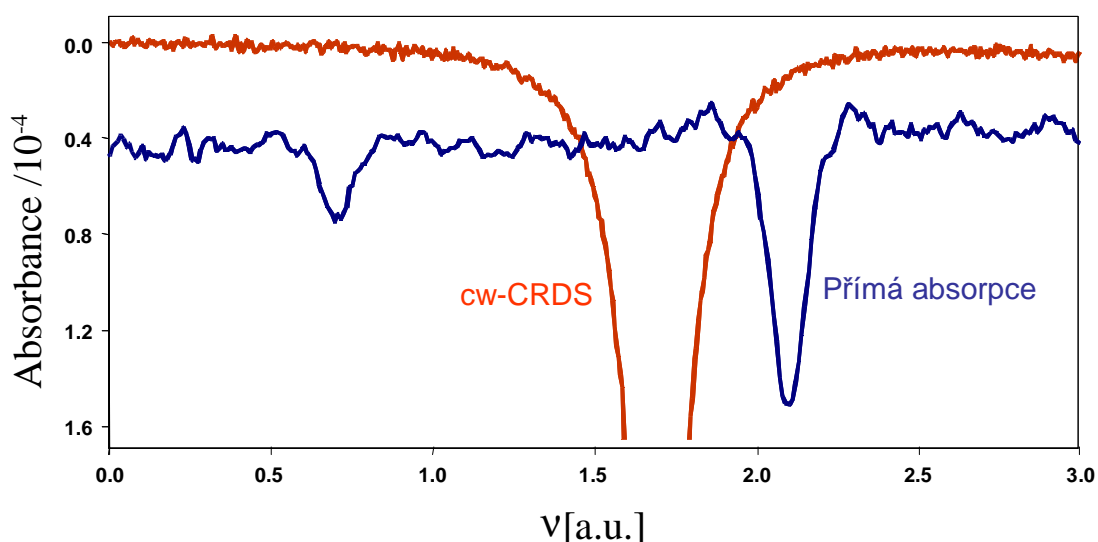


Obrázek 3.19 Schéma programu pro načítání dat cw-CRDS experimentu. Schéma ukazuje rozhodovací strom pro běh programu snímajícího data cw-CRDS. Struktura je zvolena s důrazem na co nejvyšší možnou rychlost běhu programu. Pro nastavení použítá při měření CRDS v kyvetě program měří bez jakýchkoli průběžných výstupů s minimálním počtem rozhodovacích kroků. To zaručuje maximální možnou rychlost programu. Je ovšem možné zapnout i módy načítání dat ukazující různé množství výstupů, což je užitečné při nastavování měření.

3.9.6. Výsledky měření pomocí cw-CRDS

Provedli jsme první měření, sloužící jako test celého systému. Měření bylo provedeno na molekule vody, v nízké koncentraci. Vzorek byl vytvořen naředěním laboratorního vzduchu argonem.

Naměření absorpční čáry prokázalo funkčnost ovládacího programu a díky konstrukci rezonátoru a zpětnovazební PZT elektronice možnost měřit v režimu sledování rezonance až do frekvence 5kHz. Citlivost této metody byla ohodnocena na základě úrovně šumu (graf 3.3). Pro limit detekce čáry na úrovni poměru signálu k šumu rovné jedné, jsme přímou absorpcí schopni měřit vzorky pro hodnoty součinu absorbance a dráhy paprsku médiiem (αl) větší než $2,0 \times 10^{-5}$ zatímco pro cw-CRDS byl na základě tohoto prvního měření stanoven limit citlivosti $\alpha l > 2,3 \times 10^{-6}$. To ukazuje na zlepšení limitu citlivosti u cw-CRDS konfigurace téměř devětkrát.



Graf 3.3 První měření signálu cw-CRDS. Absorpční čára měřená přímou absorpcí je posunuta v ose absorbance, aby byl vidět pozadový signál obou metod. Z porovnání úrovně šumu odhaduji zlepšení citlivosti metodou cw-CRDS zhruba devětkrát.

3.10. Další změny

Kromě velkých, detailněji popsaných úprav jsem provedl mnoho drobných vylepšení, změn a oprav, nutných i z důvodu přestěhování celého experimentu do nové laboratoře. Příkladem je změna v usazení optické desky.

Jedním z hlavních zdrojů šumu intenzity signálu i pozadí bylo nedostatečně stíněné elektrické připojení jednotlivých částí aparatury. Důsledným odstíněním všech datových i vysokonapěťových kabelů jsme tento zdroj šumu odstranili. Dalším zdrojem šumu intenzity byl akustický hluk z rotační vývěvy, který se přenášel na zrcadla optické soustavy. Ten prakticky ustal po přemístění experimentu do nových prostor, kde je vývěva umístěna ve vedlejší místnosti.

V rámci disertační práce jsem provedl řadu vylepšení na zařízení pro tvorbu a spektroskopickou detekci supersonicky zchlazených radikálů i stabilních molekul v plynné fázi. Došlo ke změně části měřících přístrojů a přidání nových přístrojů pro zlepšení přesnosti a rychlosti měření. Kompletně jsem přebudoval systém načítání dat a to odlišným zapojením a specificky vyvinutým softwarem. Vyvinul jsem řídicí software pro automatickou obsluhu zařízení a rychlé načítání měřených dat.

V dalších kapitolách jsou prezentovány výsledky charakterizace zdroje radikálů a ukázka využití supersonického chlazení pro spektroskopickou analýzu molekul.

4. Charakterizace supersonické trysky a výbojového zdroje radikálů

4.1. Charakterizace molekulového paprsku

Pro základní charakterizaci zdroje radikálů, supersonické trysky a expanze - měření účinnosti chlazení a dalších charakteristik molekulového paprsku, jsem provedl sérii měření s výbojem i bez elektrického výboje. Měření bez výboje byla prováděna se stejnou geometrií trysky jako v případě experimentů s výbojem. Takže bylo možné určit vliv výboje na podmínku v expanzi. Jako modelový systém pro tvorbu a chlazení molekulových radikálů jsme zvolili disociaci H_2O za tvorby hydroxylových OH^\bullet radikálů:



Výhodou této reakce je, že jak stabilní prekurzor (H_2O) tak i radikálový produkt (OH^\bullet) lze detekovat pomocí absorpční spektroskopie v blízké IČ oblasti v rámci přeladovacího rozsahu jednoho diodového laseru ($7000\text{cm}^{-1} - 7200\text{cm}^{-1}$).

Vzorek pro charakterizaci expanze a výbojového zdroje byl vytvořen probubláváním nosného plynu (He) skrze rezervoár s destilovanou vodou. Ve vzorku pak předpokládám koncentraci odpovídající tenzi par vody při pokojové teplotě. Za probublávačkou je umístěn jehlový ventil, který omezuje průtok nosného plynu a ve shodném poměru tedy i koncentraci molekul vody. Tryska pracuje v pulsním režimu, avšak při každém pulsu je z přívodní hadičky mezi jehlovým ventilem a tryskou odčerpáno jen malé množství plynu, méně než půl procenta, takže stagnační tlak zůstává v průběhu pulsu takřka konstantní. Při konstantní rychlosti otevírání trysky tak lze nastavit stabilní tlak před ústím do trysky (stagnační tlak). Tlak měříme za jehlovým ventilem pomocí kapacitního tlakového čidla a dlouhodobě v průběhu měření pozorujeme při tlacích do 250 torr výkyvy menší než 5 torr.

4.1.1. Studie vztahu rotační a translační teploty

Jelikož molekuly v prostředí supersonického rozpínání nedosahují termodynamické rovnováhy, translační teplota počítaná z šířky absorpční čáry (2.32) a rotační teplota počítaná z poměru obsazení rotačních stavů (2.33) mohou mít různé hodnoty. Rotační analýza je časově mnohem náročnější a pokud by byly za našich

experimentálních podmínek obě měření stejná, šlo by používat pro další měření pouze snazší měření teploty pomocí šířky absorpční čáry.

Tato studie se proto zaměřuje na vztah mezi translační a rotační teplotou za různých hodnot stagnačního tlaku plynu a proudu výbojem. Jelikož jsou výsledky konzistentní při různých geometriích trysky, spojil jsem všechna měření do jedné studie. Díky použití různých geometrií je rozsah zkoumaných podmínek široký, konkrétně u stagnačních tlaků 70-450 torr a proudu výbojem 90-630 mA.

Naměřené teploty následně srovnáváme s teorií. Pro výpočet teploty v paprsku využíváme empirického vztahu pro závislost Machova čísla na redukované vzdálenosti ξ ve štěrbinové trysce (4.2). Redukovaná vzdálenost ξ je definována jako poměr vzdálenosti od trysky x a průměru štěrbinové trysky d . $\xi = x/d$, v našem případě $d = 0,1$ mm, $x = 3$ mm, $\xi = 30$.

$$M_a = \xi^{\gamma-1} [C_1(\gamma) + C_2(\gamma)\xi^{-1} + C_3(\gamma)\xi^{-2} + C_4(\gamma)\xi^{-3}] \quad (4.2)$$

γ	C_1	C_2	C_3	C_4
5/3 (He)	3,232	-0,7563	0,3937	-0,0729
7/5 (OH)	3,606	-1,7420	0,9226	-0,2069
9/7 (H ₂ O)	3,971	-2,3270	1,3260	-0,3110

Tab. 4.1 Zkrácená tabulka koeficientů C_x pro rovnici 4.2 z Paulyho [41]

Z výchozí rovnice pro rychlost plynu v expanzi (4.3)

$$w = \sqrt{2 \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{RT_0}{M} \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)} \quad (4.3)$$

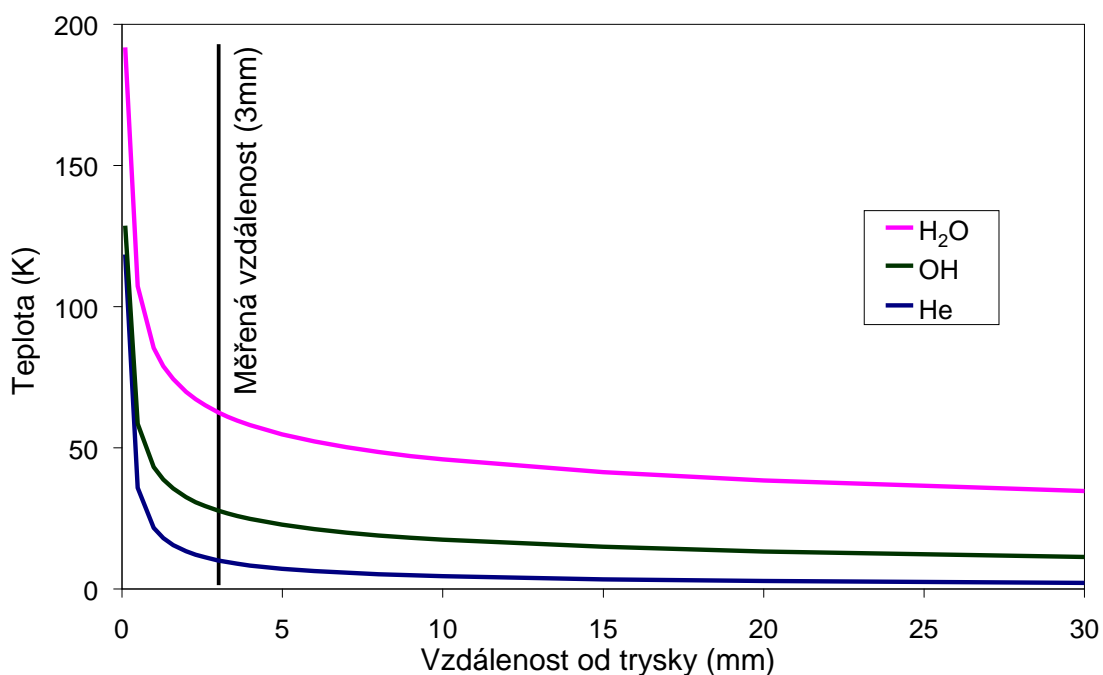
a vztahu pro lokální rychlost zvuku a

$$a = \sqrt{\gamma \frac{RT}{M}} \quad (4.4)$$

odvodit pro štěrbinovou trysku vztah

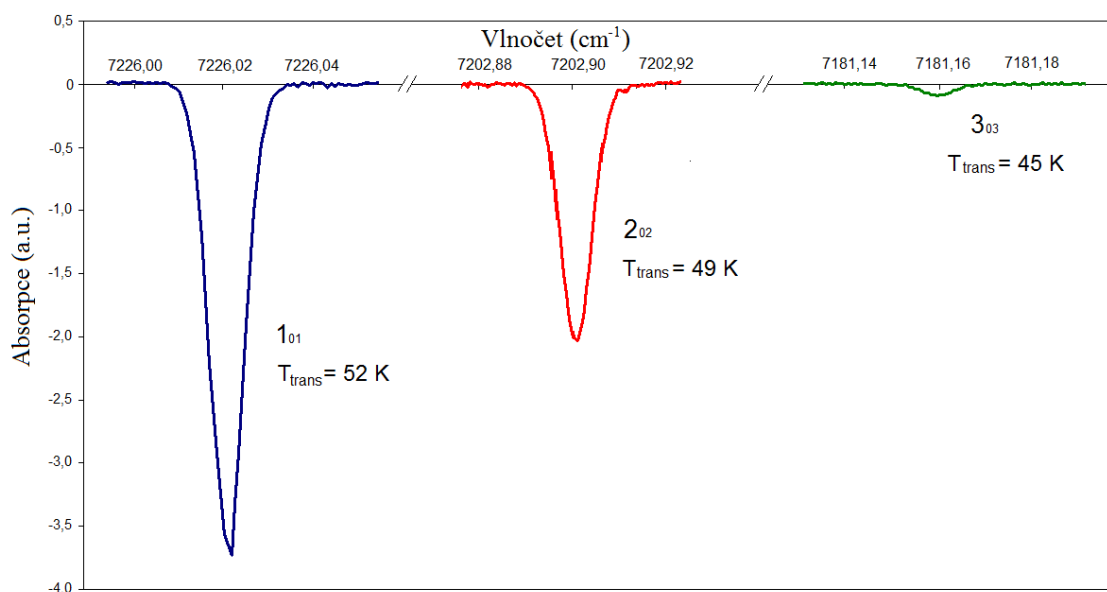
$$T = T_0 \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M_a^2\right)^{-1} \quad (4.5)$$

Z rovnic 4.5 a 4.2 vyplývá, že pro helium, OH^\bullet radikál i pro vodu bude díky rozdílnému počtu stupňů volnosti dosažitelná teplota různá, avšak závislá pouze na teplotě rezervoáru a geometrii trysky. Výpočty pro všechny plyny jsou přehledně ukázány v grafu 4.1. Námí používaná vzdálenost měřícího paprsku od ústí trysky byla zvolena na základě optimalizací provedených v rámci mé diplomové práce [1]. V této vzdálenosti již teplota molekulového paprsku neklesá příliš rychle v závislosti na vzdálenosti a díky lineárně klesající koncentraci měřené látky bychom ve větší vzdálenosti měřili s nižší citlivostí. Konkrétně pro námí používanou vzdálenost 3mm při teplotě rezervoáru $T = 300\text{K}$ dosahuje teplota v paprsku pro jednotlivé složky těchto hodnot: $T_{\text{He}} \sim 10\text{K}$, $T_{\text{OH}} \sim 30\text{K}$, $T_{\text{H}_2\text{O}} \sim 60\text{K}$. Předpokládám, že skutečná teplota plynu bude díky vzájemným srážkám u molekuly H_2O nižší a u molekuly He vyšší a naměřený výsledek tomu i odpovídá, jak ukáží dále.

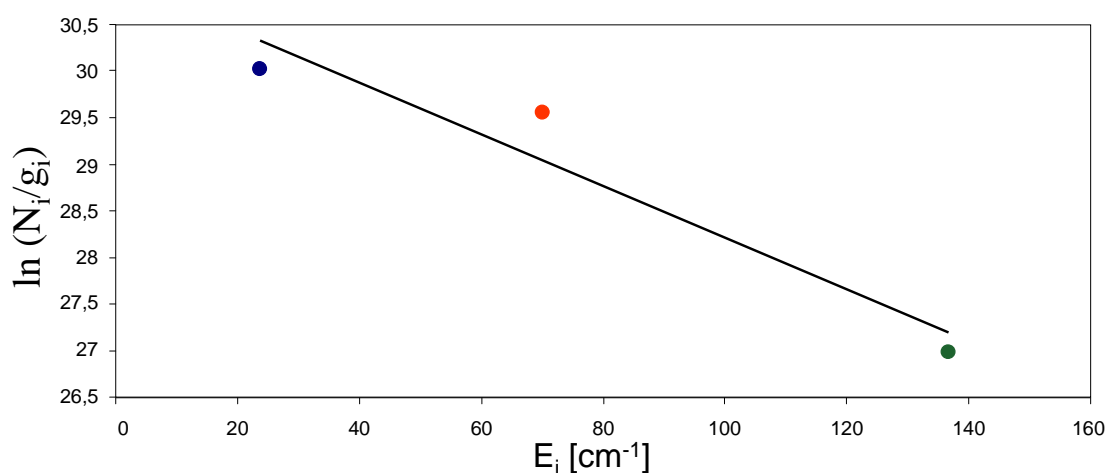


Graf 4.1 Teoretická závislost teploty na vzdálenosti od trysky. Pro štěrbinovou trysku o šířce 0,1 mm jsem napočítal hodnoty pro tři druhy plynu. Chlazení probíhá lépe u molekul s nižším počtem stupňů volnosti, nejnižší teploty tedy v našich výpočtech dosahuje helium a nejvyšší voda. V grafu je naznačena vzdálenost měřícího paprsku od trysky.

Spektroskopická data použitá pro určení rotační teploty pomocí Boltzmannovy analýzy rotační teploty jsou vynesena ve sjednoceném grafu 4.2. Ukazují absorpční čáry molekuly H_2O pro každý ze tří rotačních stavů. Jedná se o stavy 1_{01} s vlnočtem $\sim 7226,33 \text{ cm}^{-1}$, 2_{02} s vlnočtem $\sim 7203,21 \text{ cm}^{-1}$ a 3_{03} s vlnočtem $\sim 7181,45 \text{ cm}^{-1}$. Logaritmus koncentrace dělený degeneračním faktorem je vynesena v závislosti na energii v grafu 4.3. Rotační teplotu poté získám ze sklonu směrnice na základě vztahu 2.33.

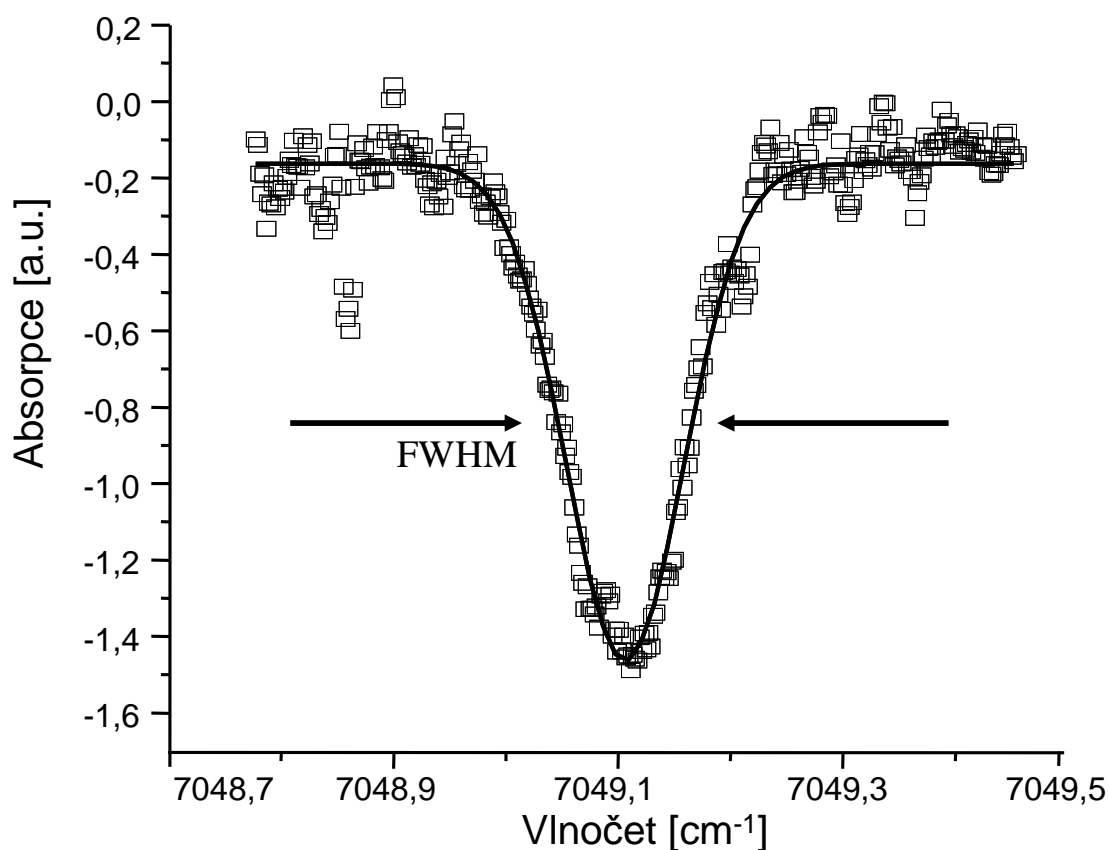


Graf 4.2 Naměřená data absorpce H_2O pro 3 rotační stavy. Jedná se o stavy 1_{01} s vlnočtem $\sim 7226,02 \text{ cm}^{-1}$, 2_{02} s vlnočtem $\sim 7202,90 \text{ cm}^{-1}$ a 3_{03} s vlnočtem $\sim 7181,16 \text{ cm}^{-1}$. U každé naměřené čáry uvádím kinetickou teplotu změřenou z Dopplerovského rozšíření čáry (viz graf 4.4).

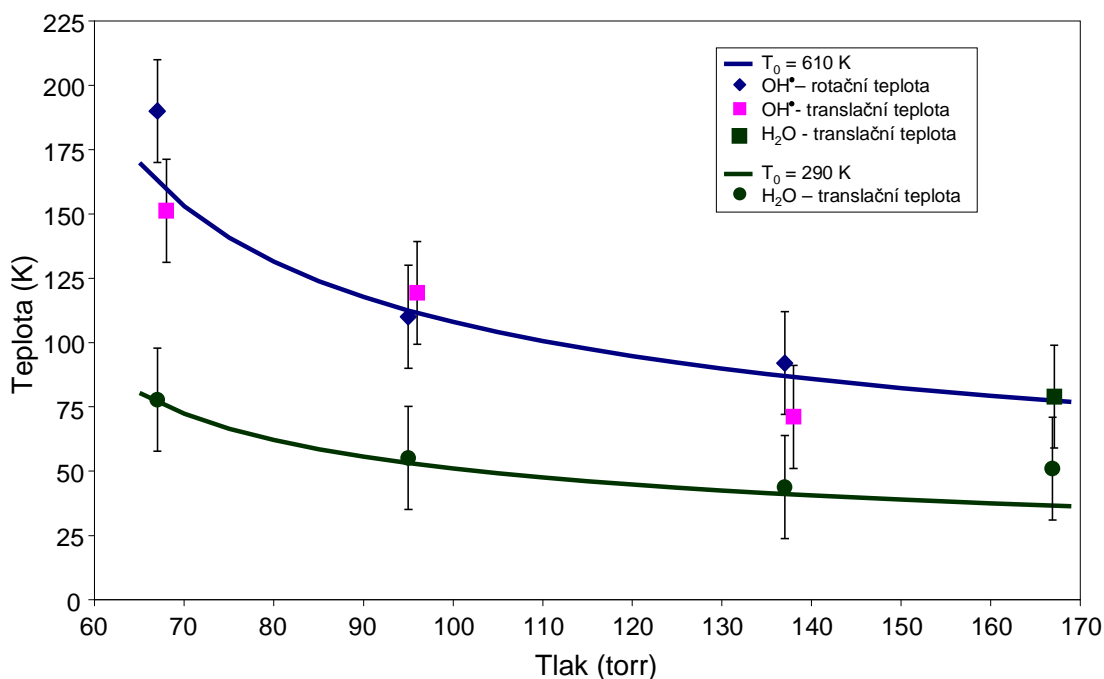


Graf 4.3 Boltzmannova analýza pro 3 rotační stavy H_2O . Po vynesení závislosti logaritmu koncentrace děleného degeneračním faktorem na energii daného stavu lze z jejího sklonu spočítat rotační teplotu. V tomto případě je teplota 50 K.

Zatímco pro Boltzmannovu analýzu potřebujeme naměřit alespoň dva různé rotační stavy o známých energiích, Dopplerova analýza měření translační teploty se provádí na jediné absorpční čáře. Dopplerovské rozšíření každé z naměřených čar nám dává informaci o rozložení rychlostí molekul a ze vzorce 2.32 jsme tedy schopni spočítat kinetickou teplotu molekul i z jediné nepřizvané spektrální čary, či za použití více naměřených čar získat i statistické profily. Ukázka konkrétního měření kinetické teploty je v grafu 4.4.



Graf 4.4. Dopplerova analýza na signálu OH• radikálu. Každou z naměřených spektrálních čar prokládáme Gaussovou křivkou, jejíž plocha je základem pro výpočet koncentrace měřené molekuly. Jedním z fitovacích parametrů je i plná šířka čary v polovině maxima její výšky (FWHM), který používáme pro výpočet kinetické teploty pomocí vzorce 2.32.



Graf 4.5 Změna teploty molekulárního paprsku v závislosti na stagnačním tlaku. Studie pro OH[•] radikál a vodu ukazuje závislost teploty molekulového paprsku při zapnutém výboji a bez výboje. Pro OH[•] radikál vznikající ve výboji jsem měřil rotační i translační teplotu, pro vodu uvádím pouze translační teplotu. Molekula vody bez výboje byla v paprsku chlazená z pokojové teploty (290K). Teplota před expanzí ve výboji odpovídá 610K. Vzdálenost 3mm od trysky, ve které proběhlo měření, je pravděpodobně malá pro dosažení rovnováhy při nízkých stagnačních tlacích. Teplota s rostoucím stagnačním tlakem klesá a blíží se hodnotě dané rovnicemi 4.5 a 4.2.

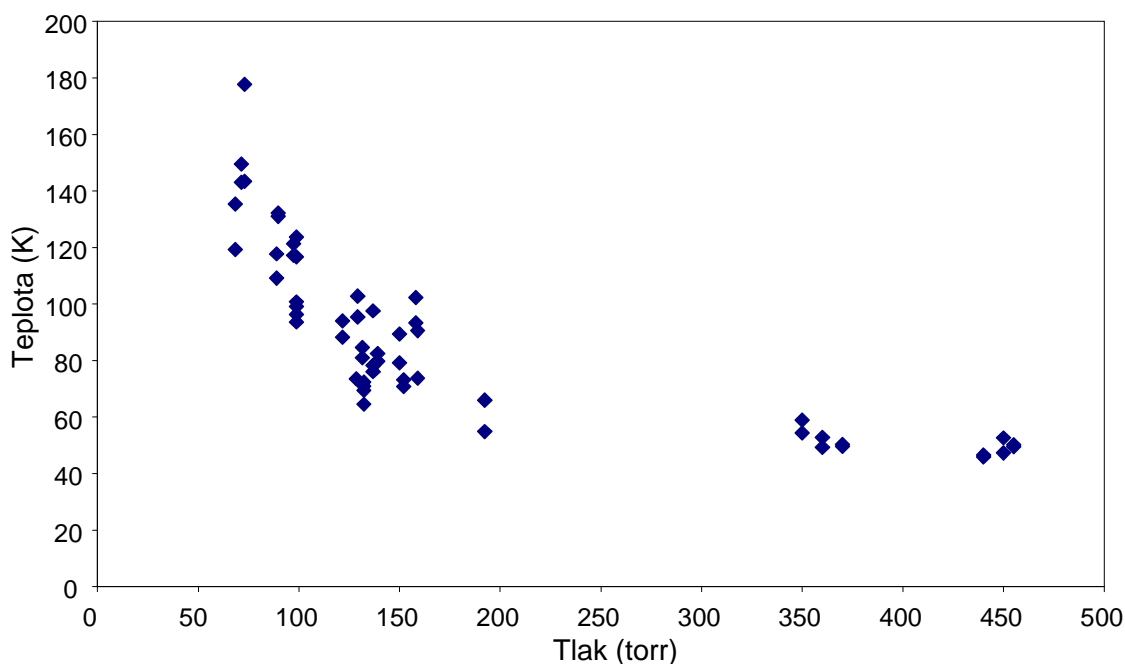
Výsledky měření teplot pro různé stagnační tlaky jsou vynesena do grafu 4.5. Nižší teplotu mají molekuly vody procházející tryskou bez výboje, zhruba dvojnásobnou teplotu za příslušných tlaků pak má OH[•] radikál a molekuly vody procházející výbojem. Prvním netriviálním výsledkem je, že translační a rotační teploty OH[•] radikálu jsou v rámci chyby pro vyšší hodnoty tlaků shodné. Pro stanovení teploty nám tedy za takovýchto podmínek postačí měření Dopplerova profilu, který stanovujeme v rámci každého měření spektrálních čar. To nám umožňuje rychlejší měření a větší výběr vzorků, neboť Boltzmannova analýza je nejen mnohem pracnější, protože je nutné změřit intenzitu spektrálních čar pro více rotačních stavů. Pokud tedy mají například energeticky vyšší rotační stavy neměřitelně nízkou koncentraci, popřípadě nejsou jednotlivé rovibrační čáry ještě vůbec přiřazeny, není možné tuto analýzu použít.

Druhým zajímavým výsledkem je fakt, že teplota vzorku se s tlakem mění. Z rovnic 4.5 a 4.2 vyplývá, že teplota by měla záviset pouze na Machově čísle, které je pro danou redukovanou vzdálenost konstantní. Teplota by tedy v dané vzdálenosti měla být nezávislá na tlaku. Pro semiempirickou rovnici 4.2 je nutné splnit podmínky jejího odvození, které, jak je patrné, plně neodpovídají podmínkám experimentu. První podmínkou je dosažení lokální rychlosti zvuku v trysce, což je za našeho nastavení splněno. Druhá podmínka ukazuje na velikost Machova čísla ve vzdálenosti měření (x)

$$((\gamma - 1)/2)M_a^2(x) \gg 1 \quad (4.6)$$

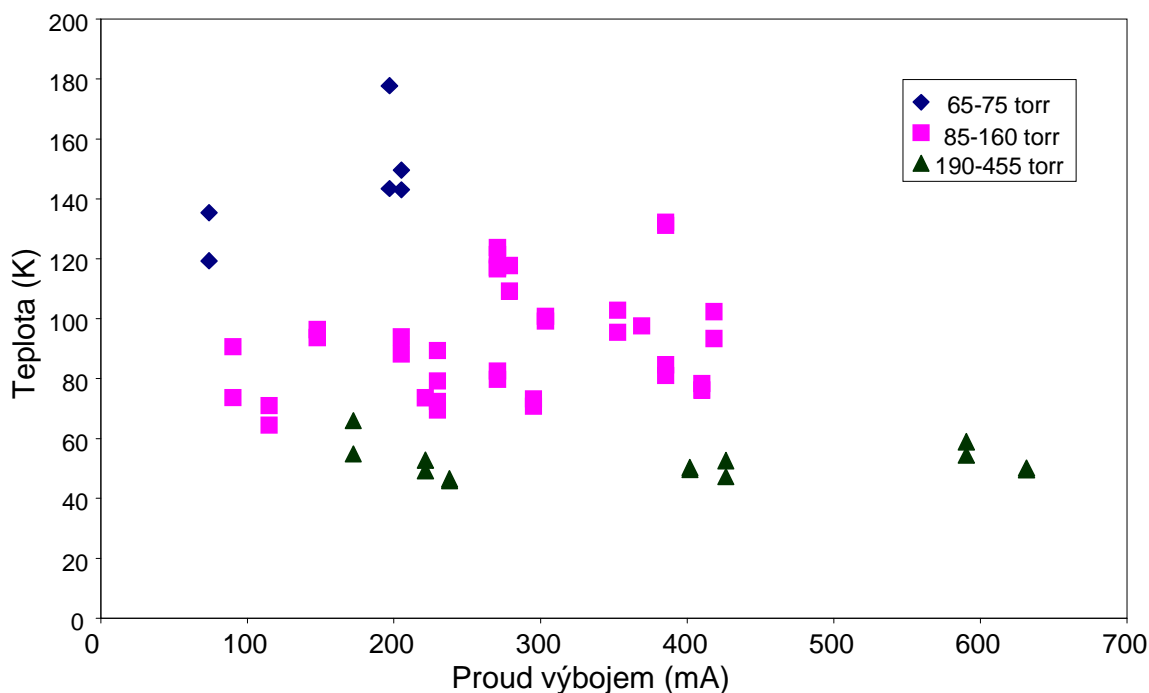
Numerický koeficient $(\gamma-1)/2$ je pro helium $1/3$ a pro vodu dokonce $1/7$. Jelikož hodnota Machova čísla v měřené vzdálenosti spočítaná vzorcem 4.2 je $Ma_{He}=9,3$; $Ma_{OH}=7$; $Ma_{H_2O}=5,2$, není tato podmínka zřejmě dobře splněna. Proudění pravděpodobně ještě nedosáhlo ustáleného stavu, ke kterému potřebuje dostatečný počet srážek. Při vyšším tlaku je těchto srážek více, vlastnosti paprsku se více blíží ustálenému stavu a chlazení je účinnější. Souhrnný graf všech měření (graf 4.6) ukazuje, že pro tlaky nad 200 torr již teplota příliš neklesá a proudění je tedy ustálené. Konzistentní s touto interpretací jsou i výsledky naměřené pro nejnižší tlak (graf 4.5), kdy jsem naměřil největší rozdíl mezi translační a rotační teplotou, kde nedostatkem srážek translační teplota ještě dosáhla rovnováhy s vnitřní rotační teplotou.

Na základě těchto měření můžeme odhadnout teplotu plynu ve výboji. Z rovnice 4.5, která dává přímo úměrnou závislost mezi teplotou před expanzí a po expanzi vychází, že máme-li po expanzi zhruba dvojnásobnou teplotu v případě zapnutého výboje, bude i teplota před expanzí zhruba dvojnásobná. Dle dat z grafu 4.2 vychází teplota ve výboji 610K.



Graf 4.6 Translační teploty OH^\bullet radikálu. Data ze dvou různých geometrií trysky (jejich popis viz podkapitola 4.2.2). Geometrie s příčným výbojem nám umožnila měřit při tlacích 150-450 torr, zatímco nožové čelisti nám umožnily měřit za tlaků 70-190 torr. Pro nízké tlaky je patrná závislost teploty na stagnačním tlaku, pro stagnační tlaky větší než 200 torr už chlazení dosáhlo maximálních hodnot.

Základní předpoklad pro závislost proudu výbojem a teploty ve výboji byl postaven na představě, že při vyšších proudech dochází k disipaci většího množství energie v malém objemu výboje, a je tedy možné očekávat nárůst teploty plynu ve výboji. Ačkoli jsem očekával nárůst teploty s proudem tekoucím výbojem naměřená data tento trend nepotvrdila. Už z grafu 4.6 je vidět, že data leží blízko společné teoretické křivky, ačkoli pochází z měření s proudem výbojem 90-630 mA. Graf závislosti teploty na proudu (graf 4.7) ukazuje, že prakticky žádná taková závislost není pozorována a rozložení dat podél teplotní osy je způsobeno pouze různými stagnačními tlaky jednotlivých měření.

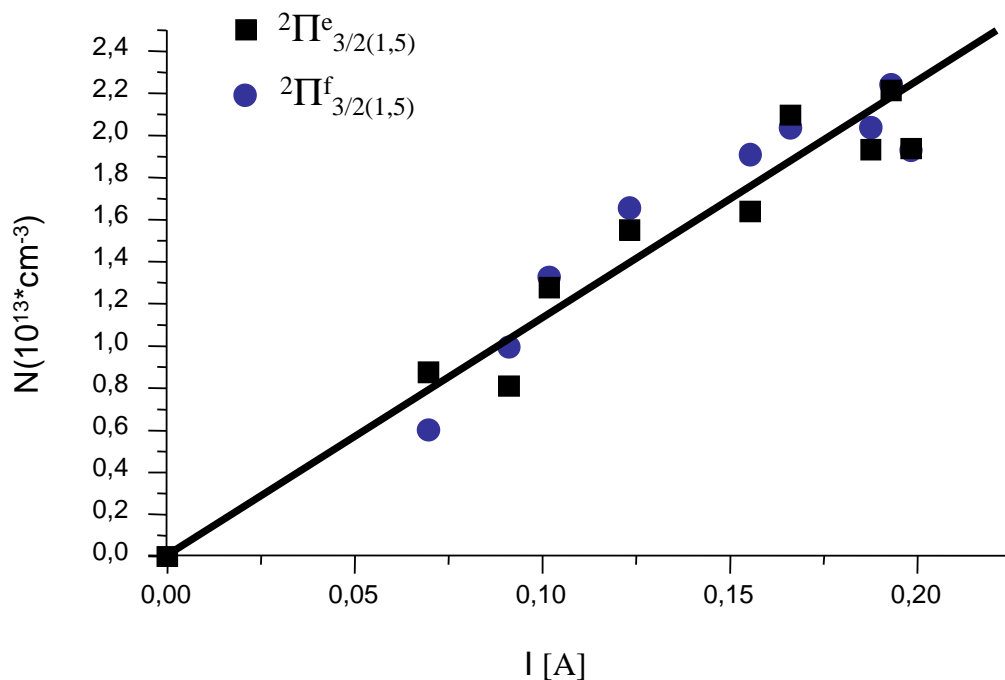


Graf 4.7 Závislost teploty na proudu výbojem. Z naměřených dat je patrné, že teplota molekulárního paprsku se nemění s proudem tekoucím výbojem. Dominantní vliv na teplotu má v dané vzdálenosti pouze tlak před expanzí.

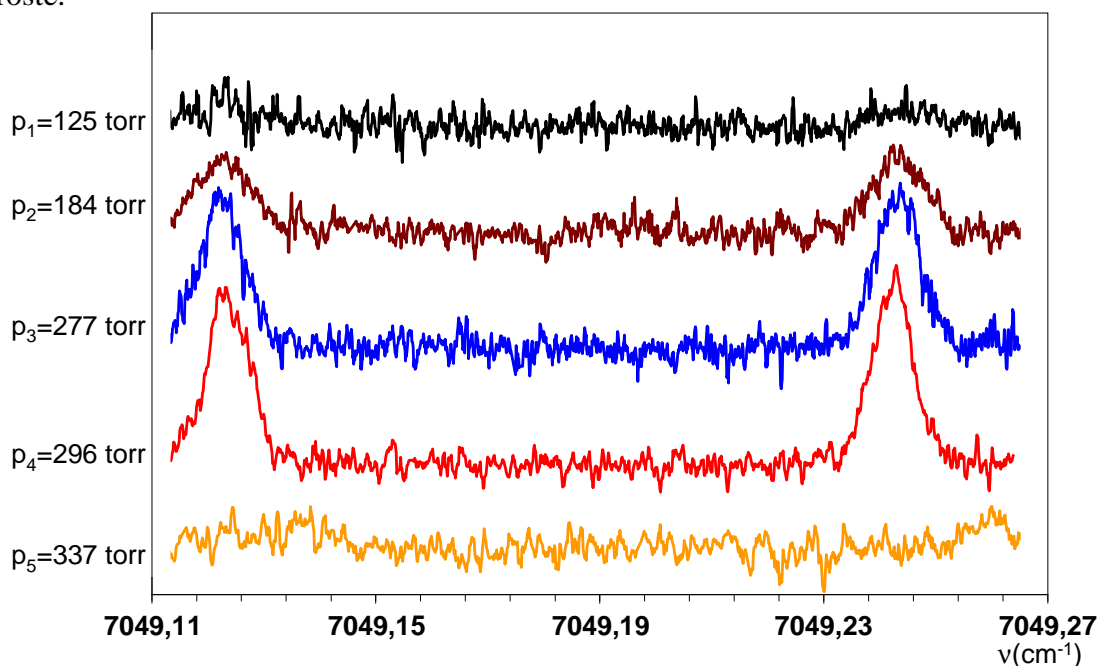
4.1.2. Studie koncentrace radikálů za různých podmínek tlaku a proudu výbojem

Naše prvotní představa o tvorbě radikálů ve výbojovém zdroji měla dva hlavní směry. Zaprvé koncentrace radikálů by měla růst s proudem procházejícím výbojem, neboť se zvyšuje počet srážek molekul prekursoru s urychlenými elektrony, během kterých mohou vzniknout radikály. Zadruhé jsme očekávali nárůst koncentrace radikálů s rostoucím stagnačním tlakem, neboť ten při konstantním poměru prekursoru v nosném plynu roste se stagnačním tlakem jeho koncentrace ve výboji a opět se zvyšuje počet srážek molekul prekursoru s urychlenými elektrony.

Závislost koncentrace produkovaných OH^\bullet radikálů na proudu výbojem za konstantního stagnačního tlaku je v grafu 4.8. Naměřený nárůst koncentrace s proudem potvrzuje prvotní předpoklad. Pro závislost koncentrace OH^\bullet radikálu na stagnačním tlaku však situace není tak jednoznačná. Naměřená data v grafu 4.9 ukazují absorpční čáry OH^\bullet radikálu pro různé stagnační tlaky. Data mají vzájemně posunutou nulovou hodnotu, aby se v grafu nepřekrývala. Zpočátku je znatelný nárůst absorpce s rostoucím tlakem a tedy i nárůst koncentrace OH^\bullet radikálu dle předpokladů. Pro měření za tlaků větších než 300 torr však absorpce a tedy i koncentrace OH^\bullet klesá na nulu.

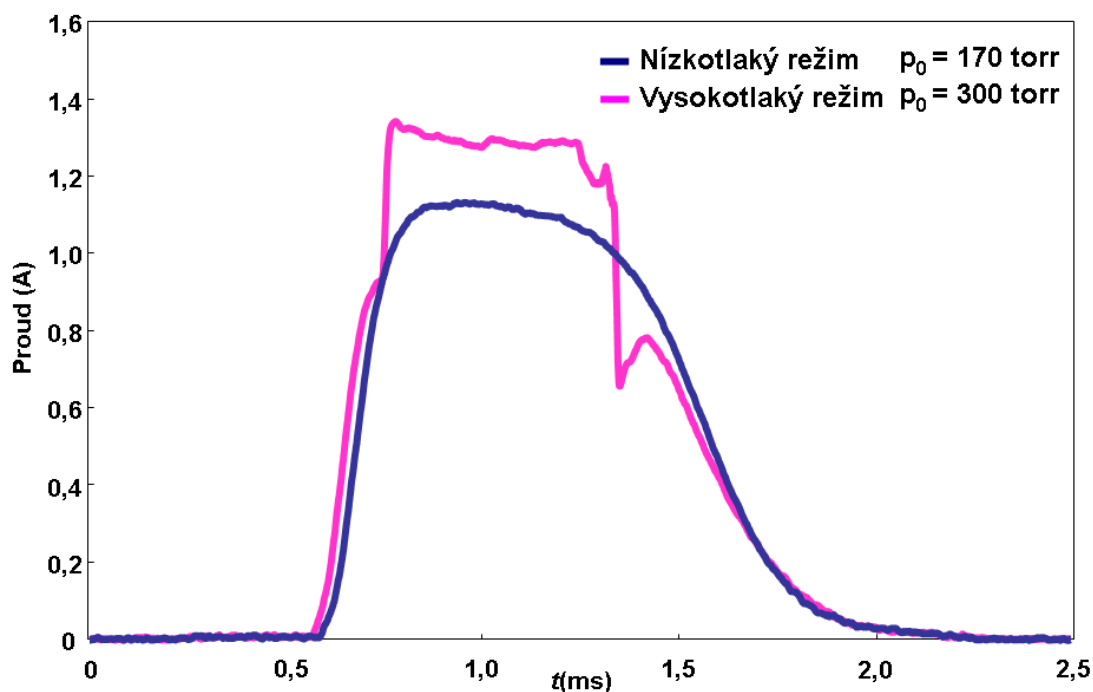


Graf 4.8 Závislost koncentrace OH^\bullet radikálu na proudu výbojem. V grafu je vynesena koncentrace základního stavu spočítaná nezávisle z obou absorpčních čar dubletu $R_R1,5$. Se zvyšujícím se proudem koncentrace OH^\bullet radikálu dle předpokladu roste.



Graf 4.9 Závislost absorpčního signálu na stagnačním tlaku. Jednotlivé absorpční čáry jsou vůči sobě posunuty. Pro stagnační tlak 125-296 torr je vidět nárůst signálu a tedy i koncentrace s tlakem. Tlak 337 torr se ale nachází za hranicí přechodu mezi režimy výboje (pro šířku výstupní štěrbině 0,07mm) a koncentrace OH^\bullet radikálu je neměřitelně nízká.

Tato provedená studie ukazuje, že námi vybudovaný radikálový zdroj funguje ve dvou stabilních, rozdílných režimech dle nastaveného stagnačního tlaku. Tlak, při kterém dochází k přechodu mezi režimy výboje (kritický tlak) závisí na přesném nastavení šířky štěrby a pohybuje se v hodnotách 150-300 torr, režimy výboje budu dále v textu označovat nízkotlaký ($p_0 < \text{kritický}$) a vysokotlaký ($p_0 > \text{kritický}$). Po doplnění proudových charakteristik pro vysokotlaký výboj (viz graf 4.10) můžeme uvést základní rozdíl mezi těmito režimy. Pro nízkotlaký režim je charakteristická nízká proudová hustota, nižší svítivost plazmatu a překvapivě vyšší koncentrace vytvořených radikálů, která roste s tlakem. Na druhou stranu vysokotlaký režim vykazuje vysokou proudovou hustotu, plazma je viditelně svítivější a měřené koncentrace radikálů jsou natolik nízké, že s naší citlivostí je nejsme schopni detekovat.



Graf 4.10 Pokles napětí na výboji pro oba režimy radikálového zdroje. V nízkotlakém režimu je pokles napětí a tedy i proud procházející výbojem nižší než u režimu vysokotlakého. Vzestupná a sestupná hrana výboje mají charakter podobný nízkotlakému režimu, neboť se tlak při otevírání a uzavírání trysky mění postupně. Při dosažení určitého hraničního tlaku pak dochází k přechodu do vysokotlakého režimu.

4.2. Vliv geometrie trysky na tvorbu radikálů ve zdroji

V předchozí studii jsem ukázal na existenci různých režimů výboje ve zdroji radikálů. Jak dále ukáži, jsou tyto rozdílné režimy spojeny s rozdílnou geometrií výboje za nízkého a vysokého tlaku. Při nízkém tlaku je výboj lokalizován do objemu mezi elektrodami, kde je relativně nízká průtoková rychlost plynu, zatímco při vysokém tlaku je výboj primárně lokalizován ve výstupní štěrbině, kde rychlost proudění dosahuje místní rychlosti zvuku. Toto umístění výboje nastává díky efektu výboje v duté katodě [76].

Přestože se v současné době již obdobné radikálové zdroje jako je náš ve světě používají [50,77], nevíme o žádné studii věnované dopadu různých geometrií na tvorbu molekulárních radikálů. Z našich měření je ale zřejmé, že tvorba radikálů může probíhat pro různé geometrie značně odlišně. V následující části této práce chci proto popsat detailnější charakterizaci tohoto chování a ukázat jak změna v geometrii zdroje ovlivní elektrické charakteristiky i efektivitu tvorby radikálů. Spolu s konkrétními naměřenými daty ukáži i výpočty, které podporují naši interpretaci pozorovaných režimů výboje.

4.2.1. Přejít mezi módy výboje

Konkrétně v naší trysce jsou dvě protilehlé strany katody vytvořeny v původní geometrii stěnami výstupního kanálku, které jsou obě na shodném potenciálu a jejich vzdálenost je přibližně 0,1mm. Tloušťka výstupního kanálku je dána při sestavení zdroje. Pozorovali jsme, že přechod mezi režimy výboje je závislý na poměru šířky výstupního kanálku a stagnačního tlaku. Přejít mezi režimy výboje nastává pro větší tloušťku výstupní štěrbiny za nižších tlaků, a naopak, a přechod mezi režimy výboje jsme tak pozorovali v rozmezí tlaků 150-300 torr. Toto spojení tlaku ve výboji a rozměru výstupní štěrbiny nás přivedlo na myšlenku zaměřit se na vliv tloušťky katodové vrstvy na charakteristiky výboje (viz kap. 2).

Tloušťka katodové vrstvy u klasického doutnavého výboje nezávisí na tlaku ve výboji. Při nízkých tlacích, kdy je střední volná dráha částic velká v porovnání s Debyeovou délkou, je tloušťka katodové vrstvy na tlaku nezávislá [45]. S rostoucím tlakem a tedy i počtem srážek mezi ionty a neutrálními částicemi však začne být katodová vrstva ovlivňována iont-neutrálními srážkami a její tloušťka

tlakově závislá [44]. Tato tlaková závislost se projevuje u našeho výboje, neboť patří mezi vysokotlaké.

Při nízkém stagnačním tlaku, a tedy při dlouhé střední volné dráze, je katodová vrstva silná natolik, že může být výstupní kanálek díky malé šířce zanedbán a katoda může být brána jako rovinná, protože potenciál uvnitř výstupního kanálku je v podstatě konstantní a blízký potenciálu katody. Z toho důvodu uvnitř výstupního kanálku nedochází k urychlování elektronů a tedy ani k ionizaci a disociaci. Jak stagnační tlak roste, katodová vrstva se ztenčuje natolik, že může pokrýt katodu i uvnitř výstupního kanálku. Tím vzniknou dva protilehlé povrchy katody, což je nezbytná podmínka pro výboj duté katody. Elektrický potenciál uvnitř výstupního kanálku již není konstantní a mění se radikálně od stěny směrem ke středu.

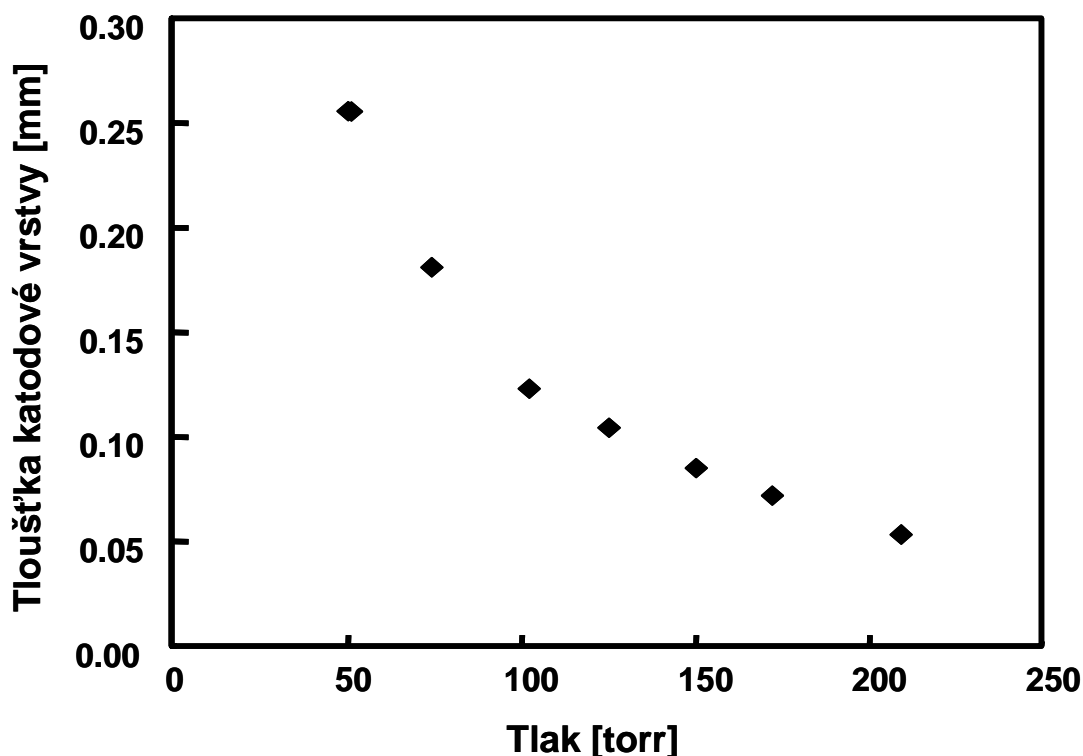
Elektrony urychlované směrem od katody v katodové vrstvě blízko jednoho povrchu jsou na protější straně zpomaleny a opět urychleny v opačném směru. Vykonnávají tak oscilační pohyb, v jehož průběhu opakovaně prolétávají skrze plazma mezi katodovými vrstvami. Tento jev výrazně zvýší pravděpodobnost ionizace, a tedy výboje v duté katodě mají větší proudovou hustotu než běžný doutnavý výboj.

Pro určení kritického tlaku pro tento přechod z obyčejného doutnavého výboje k výboji duté katody ve výstupním kanálku jsem použil teorii pro doutnavý výboj za vysokého tlaku, dávající do souvislosti měřené napětí, proudovou hustotu a tloušťku katodové vrstvy [46], kolizní Child-Langmuirův zákon (2.37), který platí za předpokladu, že je napětí na výboji úměrné poměru J_n/p^2 (takzvané J_n/p^2 škálování), jak ukázal Ito a Cappelli [46], kde J je proud normalizovaný velikostí plochy elektrody ($J_n = I/S$) a p je tlak. Z tohoto zákona je možné vyjádřit tloušťku katodové vrstvy jako:

$$L = \lambda_i \left\{ \left(\frac{2}{3} \right) \left(\frac{5}{3} \right)^{3/2} \varepsilon_0 \left(\frac{2e}{\pi M} \right)^{1/2} \left(\frac{\sigma_{icx}}{kT_g} \right)^2 \frac{V_d^{3/2} p^2}{J_n} \right\}^2 \quad (4.7)$$

kde L je tloušťka katodové vrstvy, J_n je normalizovaný proud, ε_0 je permitivita vakua, e elementární náboj, M hmotnost iontu, σ_{icx} účinný průřez srážky iontů, k Boltzmannova konstanta, T_g teplota plynu, V_d napětí mezi elektrodami, p tlak plynu a λ_i střední volná dráha iontů.

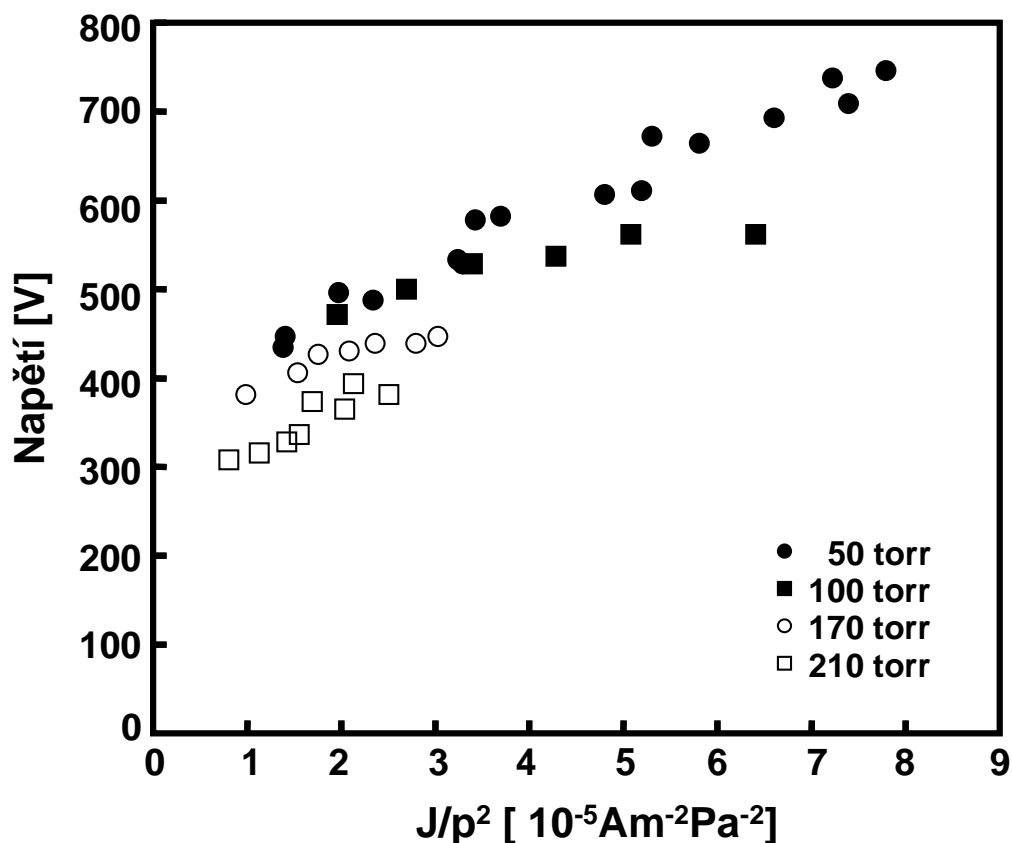
Výsledky výpočtu jsou vyneseny v grafu 4.11. Z nich je patrné, že mezi 150 - 210 torr začne být tloušťka katodové vrstvy srovnatelná s polovinou šířky výstupní štěrbiny (0,1 mm). Za tohoto tlaku tedy má každá z výstupních čelistí svou katodovou vrstvu s vysokým elektrickým spádem a dochází ke vzniku oscilujících elektronů mezi výstupními čelistmi trysky a zapálení výboje v duté katodě. Nízkotlaký režim tedy představuje doutnavý výboj a vysokotlaký režim výboj v duté katodě.



Graf 4.11 Závislost tloušťky katodové vrstvy na tlaku. Výsledky výpočtu ukazují, že pro hodnoty tlaku nad 150 torr je rozměr katodové vrstvy srovnatelný s šířkou výstupní štěrbiny (0,1mm).

Pro potvrzení předpokladů o J_n/p^2 škálování jsem provedl sérii měření Volt-Ampérových (VA) charakteristik při různých stagnačních tlacích P_0 . Tato VA měření jsou v grafu 4.12. Pro široký rozsah tlaků odpovídají naměřené hodnoty J_n/p^2 škálování.

Pro další experimentální potvrzení naší interpretace chování výboje jsem otestoval dvě nové geometrie výstupní trysky. Tyto geometrie byly navrženy s cílenou snahou o potlačení efektu duté katody tak, aby zdroj mohl pracovat bez přechodu do režimu duté katody i za vysokých tlaků.



Graf 4.12 Voltampérové charakteristiky. Naměřené voltampérové charakteristiky výboje při různých tlacích ukazují, že napětí je lineárně závislé na normalizovaném proudu dělenému kvadrátem tlaku (tzv. J_n/p^2 škálování)

4.2.2. Použité geometrie trysky

Pro test zdroje molekulárních radikálů jsem použil tři odlišných geometrií ústí trysky a zapojení elektrod. Geometrie, která byla používána od sestavení trysky je v dalším textu nazývána jako „původní geometrie“. Další dvě geometrie jsou „geometrie příčného výboje“, při které je výboj zapálen kolmo na procházející plyn a „geometrie nožových čelistí“, která používá čelisti se zaostřenými hranami.

Schématické znázornění všech geometrií je v obrázku 4.1, které znázorňuje průřezy výbojovou komůrkou v řezu kolmém na štěrbinu. Při původní geometrii (obrázek 4.1a) je výboj zapálen mezi výstupními čelistmi, které jsou zapojeny jako katoda a tělem trysky. Rozměry tohoto prostoru (nazývaného výbojová komůrka) jsou $40 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ pro všechny použité geometrie. Rozměry výbojové komůrky lze upravit výměnou izolační vrstvy mezi elektrodami (spaceru), ale měření s rozdílnými tloušťkami izolátorů neukázala znatelný rozdíl v charakteristikách výboje.

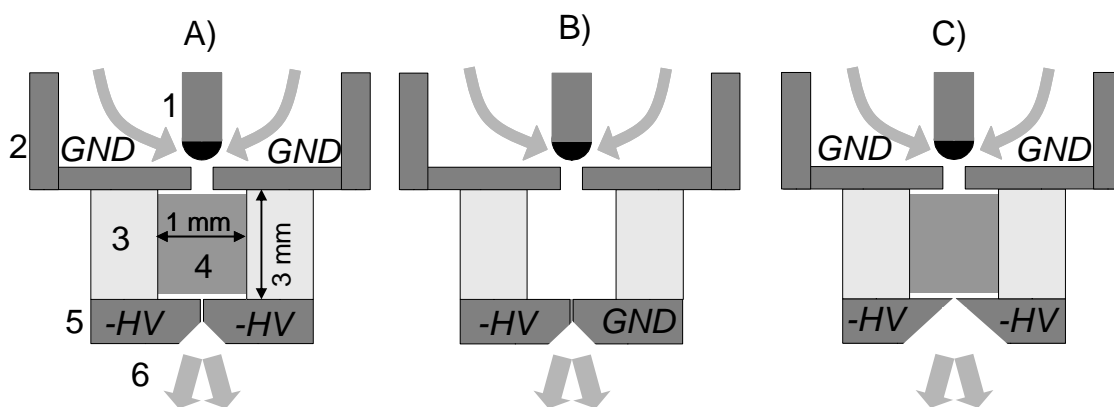


Schéma 4.1 Různé geometrie výstupní trysky. A) Původní geometrie B) Příčný výboj C) Nožové čelisti. Jednotlivé části výbojového zdroje radikálů: 1) pulsní uzávěr plynu; 2) tělo trysky, v geometriích A) a C) slouží jako anoda; 3) teflonový izolátor; 4) výbojová komůrka; 5) výstupní čelisti; 6) plyn rozpínající se do vakua.

V původní geometrii je délka výstupního kanálku 0,5mm a obě čelisti slouží jako katoda. V geometrii příčného výboje jsou použity stejné čelisti, ale jedna je připojena jako anoda a druhá jako katoda. V geometrii nožových čelistí jsou výstupní čelisti tvarovány tak, že je délka výstupního kanálku zanedbatelná. Zapojení je stejné jako v původní geometrii.

Výstupní čelisti v původní geometrii jsou vzdáleny 0,1mm a mají tloušťku 1mm. Jejich profil na straně směrem k výstupní štěrbině se však mění, paralelní stěny mají délku pouze asi 0,5mm a poté se rozšiřují pod úhlem cca 45°. Výstupní kanálek má tedy rozměry 40x0,5x0,1mm³.

První z nových geometrií je takzvaný příčný výboj. Oproti původnímu zapojení má pozměněné pouze zapojení elektrod a to tak, že každá z čelistí výstupního kanálku je na odlišném potenciálu s tělem trysky na plovoucím potenciálu a snažíme se tedy zapálit výboj napříč ve výstupním kanálku. Efekt duté katody nemůže vzniknout, protože v této konfiguraci neexistují dvě paralelní protilehlé katodové plochy. Výboj při této geometrii však není lokalizován pouze do výstupního kanálku jako v případě výboje duté katody, ale zasahuje částečně i do výbojové komůrky.

Geometrie nožových čelistí používá upravené výstupní čelisti a to tak, aby byl výstupní kanálek co nejkratší. Obdobně jako v původní geometrii jsou obě čelisti na shodném záporném potenciálu fungující jako katoda a anodu tvoří tělo trysky. Ačkoli jsou obě strany výstupního kanálku na stejném záporném napětí, v této geometrii nemůže dojít k oscilaci, neboť elektrony jsou urychlovány směrem do výbojové komůrky či vakuové komory a efekt duté katody tedy nemůže vzniknout. Výboj hoří ve výbojové komůrce a tloušťka výstupního kanálku je zanedbatelná.

Naměřené VA charakteristiky ukazují, že v příčné geometrii máme stabilní doutnavý výboj v rozsahu tlaků 150 - 450 torrů. Pro tlaky nižší než 150 torrů nemůže dojít z důvodu malé vzdálenosti elektrod ke vzniku doutnavého výboje. V případě geometrie nožových čelistí byl výboj při tlacích přes 170 torrů natolik nestabilní, že jeho VA charakteristiky nemohly být naměřeny. Žádná z těchto geometrií potlačujících efekt duté katody nevykazovala přechod do vysokotlakého svítivého výboje, tak jak tomu bylo u původní geometrie, a tento fakt opět potvrzuje naši interpretaci pozorovaných modů výboje v původní geometrii.

4.2.3. Koncentrace a teplota radikálů v různých geometriích

V této podkapitole se zaměřím na vliv režimu výboje na tvorbu radikálů. Charakterizaci jsem provedl pomocí OH^\bullet radikálu. V závislosti na geometrii trysky máme z hlediska tvorby OH^\bullet radikálu tři různé režimy výboje.

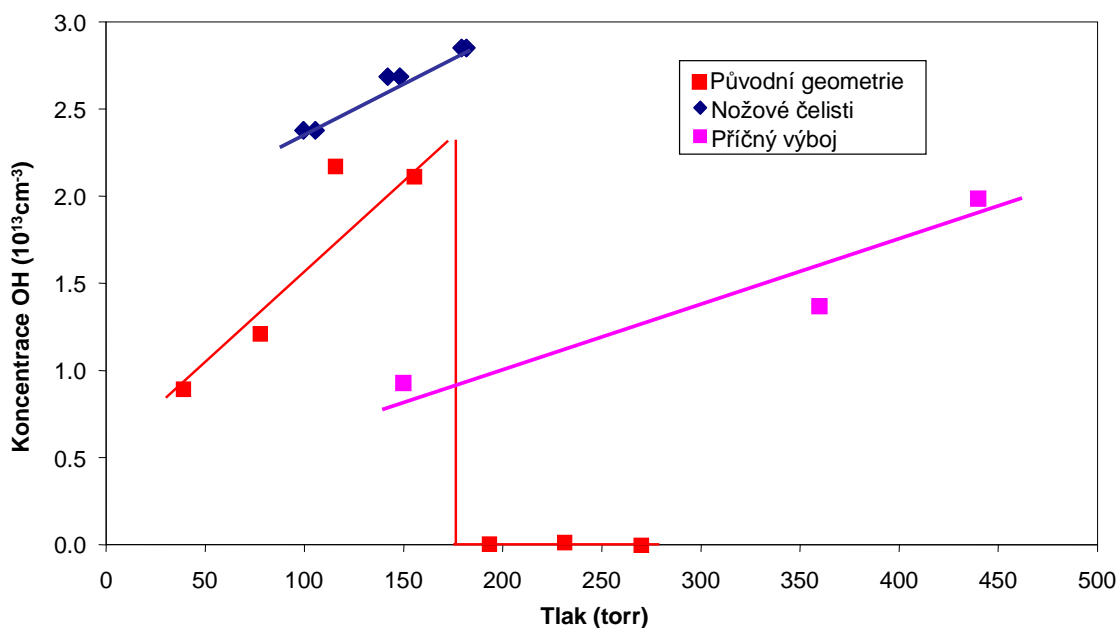
V původní konfiguraci do tlaku 150 torrů a v konfiguraci s nožovými čelistmi se jedná o vysokotlaký doutnavý výboj v celém objemu výbojové komůrky. V původní konfiguraci za tlaku přesahujícím typicky 150 torrů se vytvoří výboj v duté katodě a výboj je lokalizován takřka výhradně ve výstupním kanálku mezi čelistmi. V příčné geometrii máme doutnavý výboj mezi výstupními čelistmi, který ovšem částečně zasahuje do výbojové komůrky.

Z měření shrnutých v grafu 4.13 je patrné, že teplota OH^\bullet radikálu klesá s rostoucím stagnačním tlakem. Jelikož příčná geometrie udrží stabilní doutnavý výboj i za vysokých tlaků, je s její pomocí možné měřit nejchladnější radikály ze všech tří geometrií výboje.

Koncentraci OH^\bullet radikálu jsem měřil ve vyšších vibračních přechodech (overtonech) pomocí spektroskopie blízké infračervené oblasti. Celková koncentrace je vypočítána na základě měření koncentrace v daném kvantovém stavu a znalosti teploty radikálu podle vzorce

$$N_i = g_i \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Z(T)} N_0 \quad (2.27)$$

Závislost koncentrace OH^\bullet radikálu na stagnačním tlaku je vynesena v grafu 4.13.



Graf 4.13 Závislost koncentrace OH^\bullet na stagnačním tlaku pro různé geometrie trysky. Přechod do výboje duté katody u původní geometrie omezuje tlak vhodný k měření, neboť v režimu duté katody koncentrace měřených radikálů klesne pod měřitelnou úroveň. V případě nožových čelistí je výboj za vyšších tlaků nestabilní, celková koncentrace OH^\bullet radikálu je ovšem vysoká. Příčný výboj umožňuje měření za vysokých tlaků s dobrým chlazením, avšak celková koncentrace radikálů pro daný tlak je nižší než v předchozích případech.

V původní geometrii koncentrace OH^\bullet radikálu roste s rostoucím stagnačním tlakem až ke kritickému tlaku. Po přechodu do režimu duté katody koncentrace OH^\bullet klesá pod detekční limit pro libovolný tlak. V příčné geometrii sledujeme stálý nárůst koncentrace s tlakem až do maximální hodnoty stagnačního tlaku 450 torrů. Ovšem celková koncentrace pro libovolný tlak je nižší než pro odpovídající tlak v původní geometrii. Maximální hodnoty koncentrací jsou podobné, avšak jsou naměřeny pro jiné stagnační tlaky a tedy i teploty. Ve třetí, nožové geometrii, roste také koncentrace OH^\bullet s tlakem, ale maximální tlak při kterém běží stabilní výboj a je tudíž možné provádět měření, je 170 torrů. Celková koncentrace je vyšší než v předchozích geometriích.

Rozdíl v tvorbě OH^\bullet radikálu může být vysvětlen rozdílným umístěním výboje. Rychlost plynu je přibližně desetkrát vyšší ve výstupním kanálku než ve výbojové komůrce, kde navíc plyn urazí několikrát delší cestu od vstupu až do jejího opuštění než v případě výstupního kanálku. Delší čas prekursoru ve výboji při průchodu komůrkou tak způsobí, že většina molekulárních radikálů je vytvořena ve výbojové komůrce. Původní geometrie za nižších tlaků a geometrie s nožovými

čelistmi mají výboj lokalizovaný v celém objemu výbojové komůrky a poskytují tedy největší koncentrace OH^\bullet radikálu při daném tlaku. Výboj duté katody, který je striktně lokalizovaný ve výstupní štěrbině trysky, neposkytuje díky extrémně krátké expoziční době prekursoru ve výboji detekovatelné množství radikálů. Geometrie příčného výboje sice částečně umísťuje výboj do výstupního kanálku, avšak bez efektu duté katody může docházet k částečnému přesahu mimo výstupní kanálek do objemu výbojové komůrky, a proto tato geometrie produkuje měřitelné množství radikálů.

Žádná z použitých geometrií není jednoznačně nejlepší. V původní geometrii není možná produkce radikálů při vyšších tlacích, stejně jako u geometrie nožových čelistí, tedy chlazení není tak účinné. Nožové čelisti v omezeném rozsahu tlaků poskytují poněkud vyšší koncentrace OH^\bullet , ale experiment se mnohem hůře provozuje (šířka výstupního kanálku se nastavuje hůř než u klasické geometrie a obecně je výboj méně stabilní). Příčný výboj se dá použít do vyšších tlaků než předchozí dvě geometrie, ale na druhou stranu koncentrace radikálů je nižší. Může být výhodná, pokud potřebujeme dobré chlazení.

5. Metodika empirického přiřazení spekter polyatomických molekul

V předcházející kapitole jsem na molekule H_2O a OH^\bullet radikálu ukázal základní vlastnosti supersonické trysky a zdroje molekulárních radikálů. V této kapitole popíši konkrétní spektroskopickou aplikaci, na níž budu demonstrovat možnosti naší supersonické trysky na přiřazení spektrálních čar methanu v dříve nepřirazené oblasti spektra. Klíčová technika pro tuto metodu je zchlazení vnitřních stavů molekul, ke kterému v našem experimentu dochází.

5.1. Methan – jednoduchá molekula se složitým spektrem

Ačkoli je molekula methanu pětiatomová, vysoká úroveň symetrie má za důsledek snížení počtu vibračních módů z devíti možných pro obecnou pětiatomovou molekulu na čtyři, a to dva valenční a dva deformační módy. V základním vibračním stavu je molekula methanu sférický setrvačnick, avšak ve vyšších vibračních módech dochází k sejmutí degenerace, neboť vibrující molekula již tuto symetrii nemá.

Absorpční spektra methanu v blízké infračervené oblasti představují při současné úrovni teoretických znalostí náročnou výzvu. Navzdory intenzivním snahám v oblasti teorie i experimentu (daným důležitou rolí methanu jako skleníkového plynu viz. kap 1.2) v posledních letech existuje jen velmi málo přiřazených spekter s excitační energií přes 6000cm^{-1} [78]. Důvodem této nepříznivé situace je extrémní hustota spektrálních čar v této oblasti vyšších harmonických vibračních přechodů, a porušení spektra způsobené anharmonickým mícháním módů valenčních a deformačních vibrací díky Fermiho rezonanci vedoucích ke vzniku komplikovaných polyadních struktur. Další komplikace rovibračních struktur je způsobena Coriolisovými interakcemi. Skutečnost, že pouze malé množství vibračních pásů vykazuje pravidelnou rotační strukturu potvrzuje, že vibrační stavy silně interagují a jejich rotační struktury se navzájem narušují.

Díky přibližným poměrům frekvencí valenčních a ohybových vibrací $\nu_1 \approx \nu_3 \approx 2\nu_2 \approx 2\nu_4$ vykazuje vibrační spektrum methanu dobře definovanou polyadní strukturu. Každá polyáda je charakterizována svým polyadním číslem $P = 2(\nu_1 + \nu_3) + \nu_2 + \nu_4$ kde ν_n jsou kvantová čísla normálních vibračních módů. Počet

interagujících vibračních úrovní $N(P)$ v rámci dané polyády roste pro velká P s třetí mocninou. Danou polyádu je obvyklé nazývat ve tvaru „ $N(P)$ - áda“ kde $N(P)$ je vyjádřeno příslušnou řeckou předponou. Detailní analýza vysocerozlišených spekter existuje až po oktádu ($P = 3$) a jisté úspěchy už jsou dosaženy i pro tetradekádu ($P = 4$) v oblasti s dominantním $2\nu_3$ pásem okolo 6004 cm^{-1} . Oblast ikosády ($P = 5$) zůstává v současnosti převážně nepřirazená s výjimkou intenzivní oblasti $n_2+2\nu_3$. Tato polyáda se nalézá v oblasti 6400 až 7600 cm^{-1} a obsahuje 20 vibračních úrovní a 134 podúrovní.

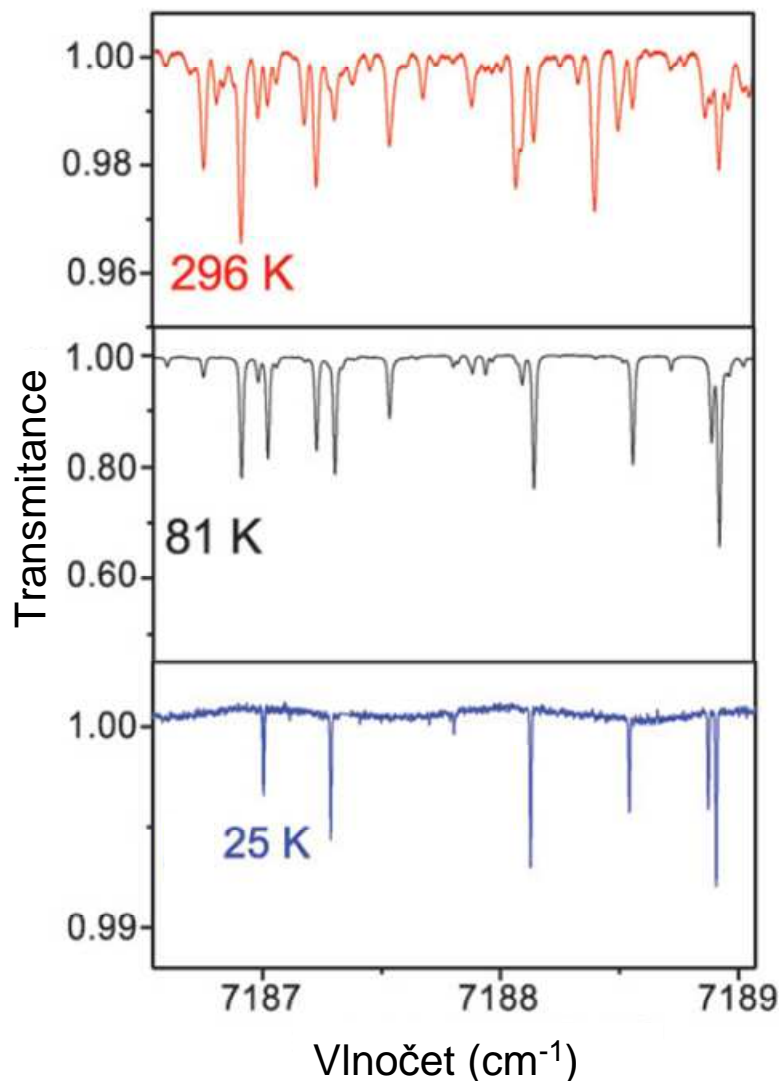
Kvůli takto vysoké hustotě interagujících stavů nemohou být použity standardní iterativní techniky spektrální analýzy, neboť ani pro nejnižší rotační stavy nelze identifikovat pravidelnou posloupnost rotačních stavů. Velký zájem je tedy o experimentální metody které zjednoduší spektra a případně poskytnou dodatečnou informaci, která pomůže teoretické analýze. Snížení teploty vzorku redukuje počet teplotně populovaných stavů a vede ke snížení hustoty rotačních přechodů v měřených spektrech. Další výhodou zchlazení je snížení Dopplerovy šířky spektrální čáry a tedy potlačení slévání čar v důsledku náhodných překryvů. Kromě těchto výhod lze, pokud je možné měření spekter při různých teplotách, empiricky určit energie nižších stavů z teplotní závislosti intenzit příslušných spektrálních čar. Posledně jmenované technice je věnována tato kapitola.

Výsledky prezentované v této část disertační práce rozšiřují práci [79] která pro analýzu použila údaje z databáze HITRAN pro intenzitu čar při pokojové teplotě ($PT = 296\text{K}$) a dat naměřených skupinou A. Camparguea pomocí spektroskopie v kyvetě chlazené tekutým dusíkem ($LNT = 81\text{K}$). Tato metoda je závislá na jednoznačném přiřazení přechodů pozorovaných při obou teplotách a na přesném změření intenzit daných čar. Zjevně je možno použít pouze přechody pozorované zároveň při LNT i PT. Spolehlivost metody značně klesá pro hodnoty $J = 0-2$ a pro vysoké hodnoty $J (>9)$ jelikož koncentrace daných výchozích stavů při PT resp. LNT je již velmi nízká. Tato omezení jsou zvláště patrná pro nízká J , neboť hustota spektra při PT značně zvyšuje nepřesnost v měření intenzity. Právě tyto přechody jsou klíčové pro jednoznačné určení počátků vibračních pásů a poskytují počáteční odhady spektroskopických konstant.

V následující části práce se soustředím na stavy s nízkým J použitím metody intenzit při dvou teplotách na spektra naměřená při LNT a spektra methanu chlazeného supersonickou expanzí v trysce. Měřený spektrální úsek ($7070-7300\text{cm}^{-1}$)

patří do části ikosády s největší hustotou spektrálních čar, kde ještě nebylo provedeno žádné přiřazení nízkoležících stavů. Protože teplota dosažená pomocí supersonické trysky je mnohem nižší než LNT, dochází k ještě výraznějšímu zjednodušení spektra. Graf 5.1 ukazuje dramatické změny vzhledu spekter od podmínek pokojové teploty až po podmínky supersonické expanze. Předpokládaným důsledkem tepelné redukce je přesnější určení pro úrovně s nejnižší rotační energií.

Tato studie je tedy komplementární ke studii založené na použití dat měřených při PT a LNT, která je vhodnější pro vyšší energetické hladiny. V následujících odstavcích představím přesné odvození používané dvoutepelní metody a její specifika pro použití v supersonické expanzi, zejména důsledky existence tří nukleárně spinových variant methanu a komplikace spojené s jejich chlazením v supersonické trysce. Na molekule methanu také ukáži novou techniku přiřazování spekter pouze na základě měření v supersonické trysce.



Graf 5.1 Spektra methanu při různých teplotách. Ze spekter naměřených při pokojové teplotě, teplotě tekutého dusíku a v trysce (shora dolů) je patrné zjednodušení spektra důsledkem vyšší populace stavů v nejnižších energetických stavech. Mnohé přechody z vysokoenergetických stavů ve spektrech zcela vymizí.

5.2. ***Závislost poměru intenzit spektrálních čar na teplotě***

Dvouteplotní metoda přiřazení spektrální čáry, kterou v této podkapitole odvodím, je založena na Boltzmannově rozložení obsazení různých energetických stavů dané molekuly. V předchozí kapitole jsem Boltzmannovu analýzu použil pro určení neznámé teploty plynu při změření koncentrace molekul ve dvou různých rotačních stavech. Nyní naopak ze znalosti poměru populací téhož rotačního stavu při dvou různých teplotách určíme energii tohoto stavu. Cílem tohoto odvození tedy

bude pro každý z rotačních stavů určit poměr obsazení těchto stavů při známých teplotách daných experimentálními podmínkami.

Intenzita spektrální čáry $S(T)$ daného spektrálního přechodu je úměrná obsazení spodního stavu N_i , pokud můžeme zanedbat obsazení horního stavu. V teplotně rovnovážných podmínkách je obsazení daného stavu dáno Boltzmannovým rozdělením:

$$S(T) \approx N_i = g_i \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Z(T)} N_0; \text{ kde } Z(T) = \sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (2.27)(2.28)$$

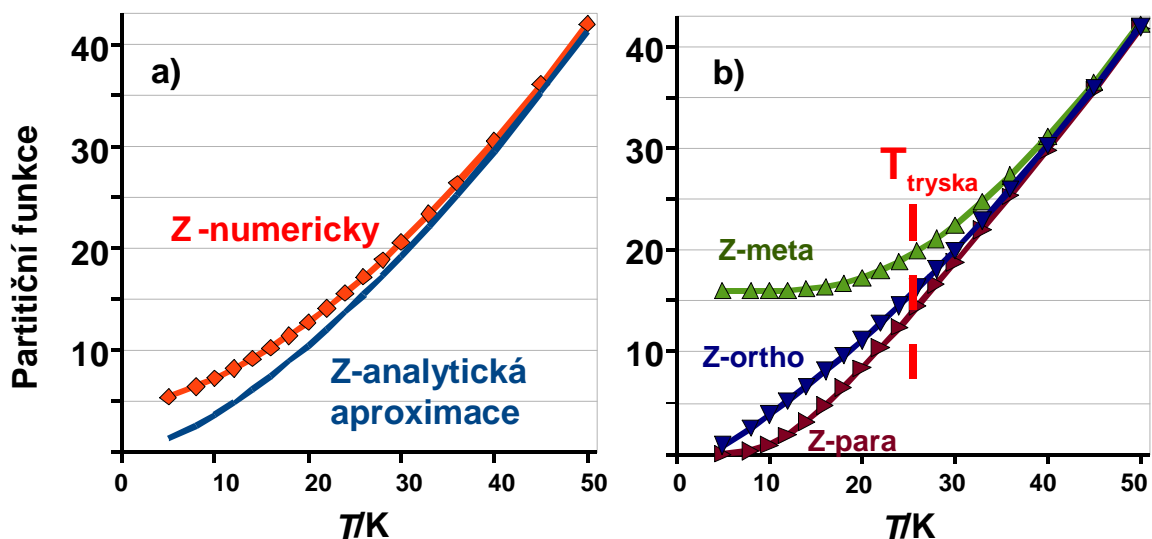
Poměr intenzit pro danou spektrální čáru při dvou teplotách $R(T_1, T_2)$ je tedy

$$R(T_1, T_2) \equiv \frac{S(T_1)}{S(T_2)} = \frac{Z(T_1)}{Z(T_2)} e^{\frac{E_i}{k} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad (5.2)$$

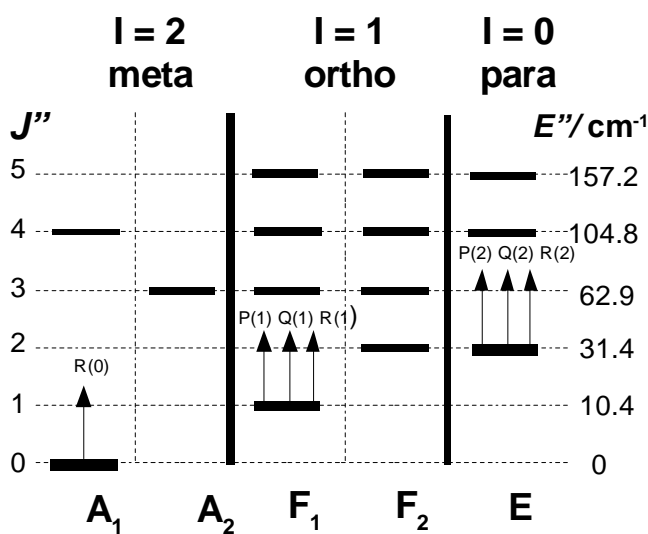
Pro teplotní rozsahy našeho experimentu můžeme zanedbat vibrační příspěvky k partiční funkci $Z(T)$ a vzít v úvahu pouze její rotační část. Rotační partiční funkce může být spočítána numericky pomocí (2.28) nebo přibližným analytickým vztahem platným pro vysoké teploty:

$$\frac{Z(T_2)}{Z(T_1)} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (5.3)$$

Platnost této analytické aproximace je ovšem omezena pro teploty splňující podmínku $kT \gg B_0$ kde B_0 je rotační konstanta základního stavu ($k = 0,695 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ $B_0 = 5,241 \text{ cm}^{-1}$). Při měření molekul methanu v trysce ($T < 30\text{K}$) dochází k velkým odchylkám od této aproximace (graf 5.2a) a tedy pro podmínky supersonického chlazení musíme provést numerické vyčíslení dle rov. 5.1. Hodnoty energií rotačních stavů nejnižšího vibračního stavu použité na numerické vyčíslení partiční funkce pocházejí z nejnovější verze databáze HITRAN [37]. Vyčíslení partiční funkce je také díky spinu jádra vodíku komplikováno existencí tří nukleárně-spinových isomerů. Obvykle se označují para pro celkový spin $I = 0$ s E symetrií, ortho pro $I = 1$ s F_1 a F_2 symetrií a meta pro $I = 2$ s A_1 a A_2 symetrií [80]. Na obrázku 5.1 jsou energetické hladiny pro $J \leq 5$.



Graf 5.2 Výpočet partiční funkce. a) numerické výpočty ukazují, že vysokoteplotní aproximace není použitelná pro teploty menší než 30 K. b) výpočet partičních funkcí pro soubory jednotlivých spinových isomerů. Partiční funkce jsou normalizovány, při vysokých teplotách se rovnají.



Obrázek 5.1 Energetické hladiny molekuly methanu. Schéma zobrazuje energetické rotační hladiny základního vibračního stavu pro $J \leq 5$ s rozdělením mezi meta, orto a para spinové stavy. Stavy populované v limitu $T = 0\text{K}$ při zakonzervování spinových stavů v trysce jsou vyznačeny silnější čarou. Šipky značí energetické přechody v této limitě. Pokud by k zakonzervování nedošlo, jediný obsazený stav by byl meta stav.

Během supersonického chlazení není dostatek srážek, aby byly tyto nukleárně spinové isomery v teplotní rovnováze odpovídající translační teplotě paprsku, viz kap. 2. Chlazením se tedy soubor molekul rozpadá na tři samostatné pod-soubory, v rámci kterých je nastolena termální rovnováha [81,82]. Důsledkem je, že

vysokoteplotní poměr koncentrací ortho:meta:para 9:5:2 je zachován během tohoto rychlého zchlazení. Při limitním případě $T = 0$ K jsou obsazeny nejnižší rotační stavy každého nukleárně-spinového stavu: $J = 0$ pro meta, $J = 1$ pro ortho a $J = 2$ pro para stav. V podmínkách supersonické expanze je tedy potřeba pro každý podsoubor počítat samostatnou partiční funkci.

$$Z_{ortho}(T) = \frac{16}{9} \sum_{ortho} g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (5.4)$$

$$Z_{meta}(T) = \frac{16}{5} \sum_{meta} g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (5.5)$$

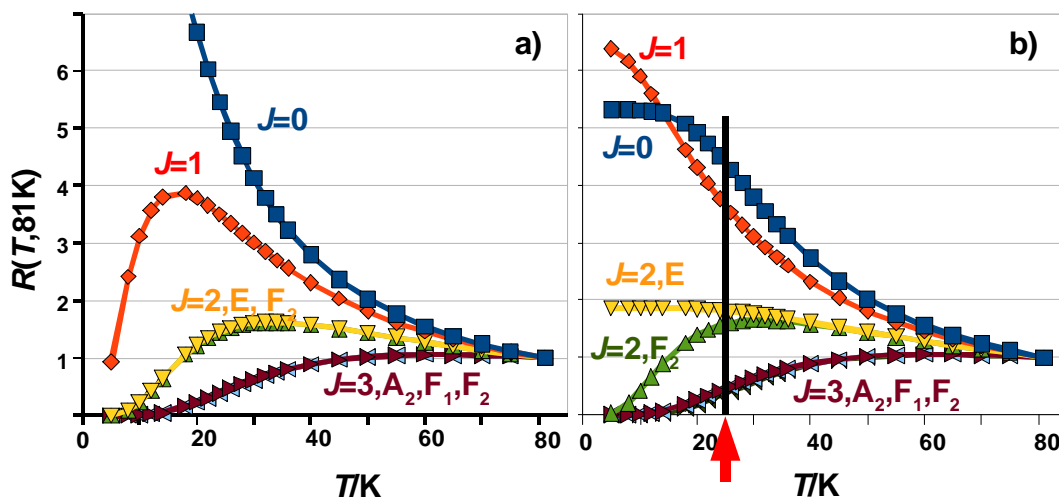
$$Z_{para}(T) = \frac{16}{2} \sum_{para} g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (5.6)$$

Sumace v těchto funkcích jsou pouze přes příslušné ortho, meta či para stavy a normalizovány jsou pro vysokoteplotní limitu $Z_{ortho}(T) = Z_{meta}(T) = Z_{para}(T) = Z(T)$, viz graf 5.2. Hodnota poměru intenzit $R(T_1, T_2)$ daná rov.(methan01) pro daný stav nezávisí pouze na energii daného stavu, ale i na jeho nukleárně-spinové izomerizaci.

Intenzity čar naměřené v našem experimentu budeme porovnávat s daty měřené v kyvetě chlazené tekutým dusíkem. Vypočítané poměry intenzit pro podmínky této studie $R(25K, 81K)$ jsou v tabulce 5.1 spolu s ukázkou hodnot poměrů v rovnovážném systému. Odchytky od rovnovážného systému jsou také vyneseny v grafu 5.3, kde jsou vyneseny hodnoty $R(T_1, T_2)$ v závislosti na T_1 , pro $T_2 = 81K$, tedy teplotu v kyvetě chlazené tekutým dusíkem. Levá strana ukazuje výpočty pro rovnovážný soubor, zatímco soubor se zakonzervovaným spinem je na pravé straně. Je zřejmé, že pokud používáme nízkých teplot molekul v paprsku, je nutné správně započítat tyto nukleárně-spinové efekty.

Rotační stav	Soubor teplotně rovnovážný	Soubor se zakonzervovaným jaderným spinem
$J = 0, A_1$	5,45	4,40
$J = 1, F_1$	3,50	3,65
$J = 2, E$	1,45	1,80
$J = 2, F_2$	1,45	1,58
$J = 3, F_2$	0,38	0,45
$J = 3, F_1$	0,38	0,45
$J = 3, A_2$	0,38	0,36

Tabulka 5.1 Předpokládané hodnoty poměrů intenzit $R(T_1, T_2) = S(25K)/S(81K)$ pro $J \leq 3$



Graf 5.3 Předpokládané poměry intenzit $R(T, 81K)=S(T)/S(81K)$ pro $J \leq 3$. Situace a) ukazuje stav spinové rovnováhy (podmínky v cele), graf b) ukazuje stav spinového zakonzervování (podmínky v trysce) s vyznačením skutečných podmínek měření ($T=25K$).

5.3. Stručný popis LNT aparatury

Spektra za teploty kapalného dusíku (LNT) byla naměřena na universitě v Grenoblu rozdílovou absorpční spektroskopií za použití kryogenní cely. Cella je vlastní konstrukce bez vnějšího vakuového pláště, nízký tlak CH_4 vzorku zajišťuje dobrou tepelnou izolaci. Absorpční dráha je 141,8 cm a tlak plynu je neustále měřen během měření. Tlak během experimentu byl 9,35 torr. Série jedenácti DFB (distributed feedback) diod použitých jako zdroj záření pokryla spektrálním rozsahem oblast $7070-7332 \text{ cm}^{-1}$. DFB laser byl přeladěn pomocí teploty (-10 až

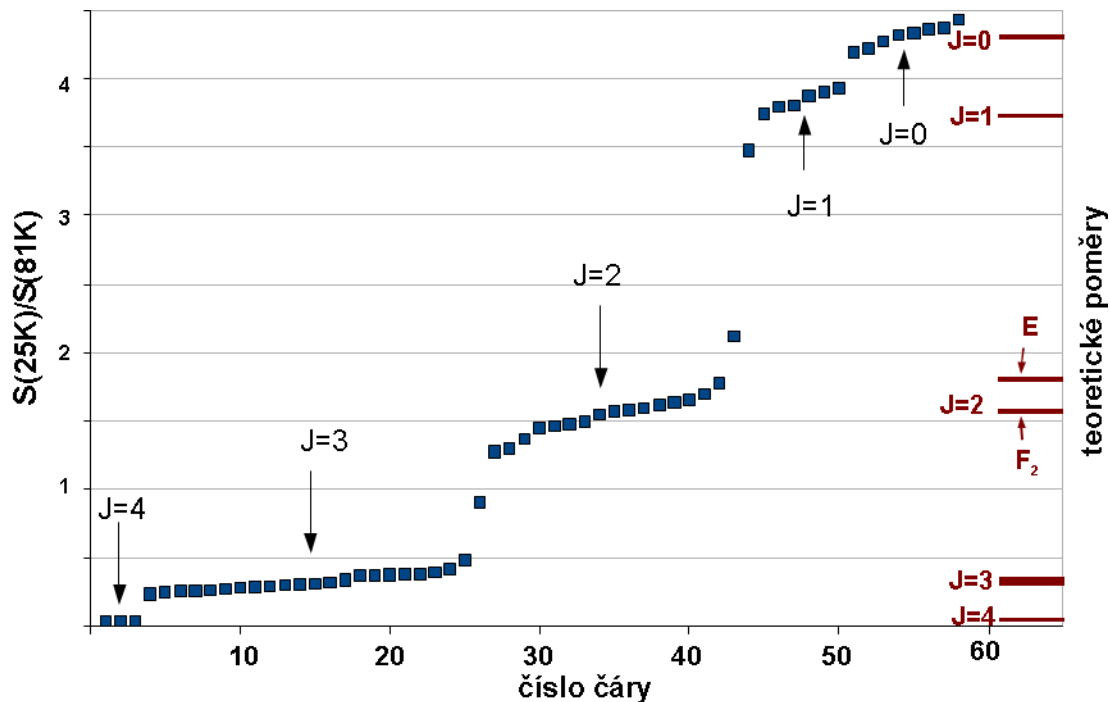
60°C) přes oblast 35cm^{-1} . Spektra byla linearizována pomocí signálu etalonu (FSR=1 GHz) a kalibrována samostatně přiřazením CH_4 čar jejich pozicím z databáze HITRAN (při 296 K). Z Dopplerovských šířek spektrálních čar byla určena teplota methanu v centru kyvety po ustálení 81 ± 1 K.

5.4. Intenzita čar a určení teploty

Pro použití dvoutepelní metody je potřeba znát přesnou absolutní intenzitu čar jak pro podmínky LNT, tak i v molekulovém paprsku. Čáry použité v prvotní studii [83] jsou vzorkem 59ti přechodů v oblasti $7070 - 7300\text{cm}^{-1}$. Původně jsme vybrali 50 nejsilnějších čar z LNT spektra a provedli krátká měření v jejich okolí přes spektrální oblast širokou 0.2 cm^{-1} . Přestože jsme některé odpovídající čáry při teplotě v expanzi neměřili, analyzovali jsme celkem 59 přechodů, neboť jsme přiřazení provedli i pro slabší čáry s nízkým J , které shodou okolností byly v naměřených úsecích.

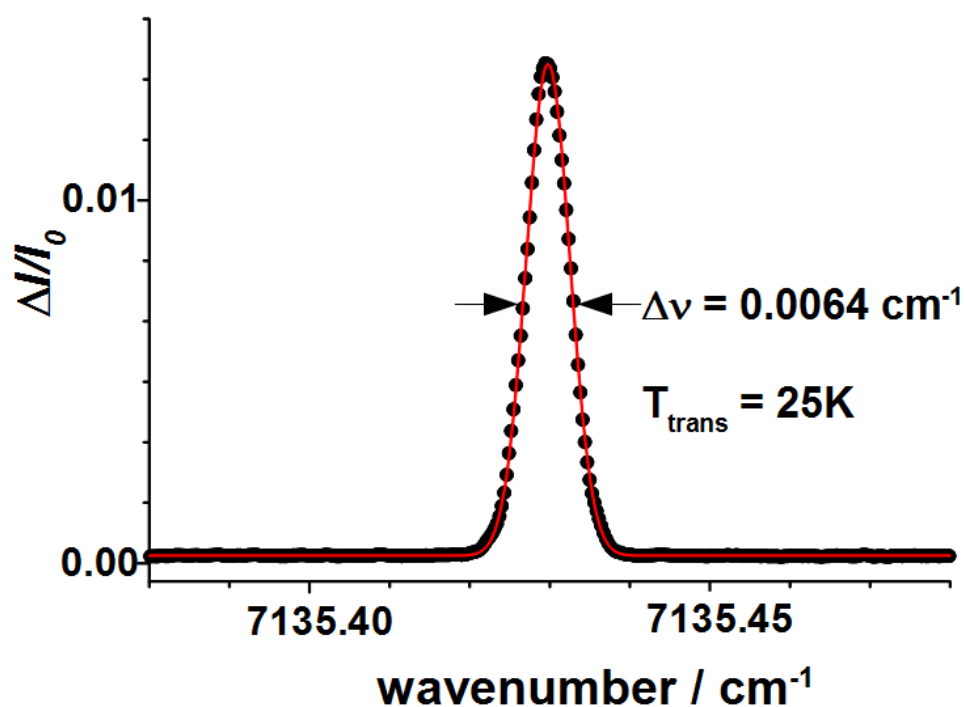
Zásadní obtíží je určení absolutní koncentrace methanu v molekulovém paprsku pro získání hodnoty S , neboť záleží například i na přesné vzdálenosti měřicího paprsku od ústí trysky, expanzních podmínkách, otevírání a zavírání trysky a podobně. Proto provádíme na vybrané spektrální čáře kalibraci, na kterou poté dopočítáváme ostatní naměřené spektrální čáry. Vybrali jsme silnou izolovanou čáru s předpokladem, že se jedná o čáru R_0 a není tedy degenerovaná. Na základě tohoto předpokladu jsme schopni určit konkrétní efektivní koncentraci v expanzi, která je platná pro všechny další přechody.

Nejsilnější spektrální čáru pozorovanou v molekulovém paprsku na vlnočtu 7135.456 cm^{-1} jsme použili jako referenční čáru. Opakovaným měřením její intenzity během scanů jsme se přesvědčili o stabilitě podmínek v trysce. Rozptyl intenzit byl v rozmezí 15%. Tato měření jsme poté použili pro kalibraci koncentrace methanu v expanzi, neboť jde o relativní intenzity čar, jejichž změna díky mírně odlišným podmínkám bude vázána na změnu intenzity této referenční čáry. Je tedy možné díky těmto referenčním měřením srovnat případné změny intenzit způsobené změnou podmínek v trysce. O platnosti předpokladu o správném určení této čáry se můžeme přesvědčit z grafu 5.4, jelikož většina čar se nalézají blízko teoretické hodnoty poměrů $R(T1, T2)$. Pokud by referenční čára patřila k jinému přechodu, výsledné poměry by hodnotou odpovídaly pouze pro tento jiný přechod a ostatní hodnoty by byly chybné.



Graf 5.4 Empiricky určené hodnoty rotačního stavu. Analýza 59-ti čar, pořadí je dáno rostoucí hodnotou poměru $R(25/81)$. Po vynesení je zřejmý schodový charakter dat, odpovídající spočítaným hodnotám. To ukazuje na správné určení kalibrační čáry.

Teplota v supersonické trysce silně závisí na podmínkách expanze. Měřili jsme tuto teplotu z Dopplerovského rozšíření spektrálních čar. Vzorec (2.32) předpokládá pouze Dopplerovské rozšíření čáry, což je za našich podmínek dostatečně splněno, neboť rozšíření způsobená šířkou laserové čáry či tlakové rozšíření jsou o více než dva řády menší. Graf 5.4 ukazuje typické proložení experimentálních dat Gaussovou křivkou. Všechny spektrální čáry s poměrem signál / šum větším než 5 byly využity k stanovení teploty. Byla naměřena teplota 25 ± 2 K, s odchylkou odpovídající standardní odchylce našeho vzorku dat.



Graf 5.4 Ukázka absorpční čáry methanu. Naměřená absorpce je proložená Dopplerovským profilem. Šipky naznačují plnou šířku v polovině maxima (FWHM) a z ní vypočtenou teplotu 25K.

Stanovení rotační teploty z Dopplerovského profilu závisí na rovnováze mezi translační a rotační teplotou. Tato rovnováha je dosahována pomocí srážek během expanze a je tedy úměrná frekvenci srážek. Důležitou vlastností štěrbinové trysky je, že v této geometrii je pokles tlaku plynu pouze lineární podél expanze. To typicky znamená řádově vyšší srážkovou frekvenci než ve srovnatelných dírkových tryskách při daném stagnačním tlaku a tedy i větší množství srážek vyrovnávající teplotu [41]. Ve štěrbinové trysce je tedy ustanovena lepší rovnováha translační a rotační teploty.

5.5. Stanovení spodních J stavů

V současné době máme díky automatizaci experimentu naměřená spektra v rozsahu 7000cm^{-1} až 7350cm^{-1} a určeny pozice a intenzity pro cca 600 přechodů v molekulovém paprsku. Pro zhruba 20% chybí odpovídající data z měření při LNT, ale pro zbývajících 80% jsme provedli určení empirických hodnot rotačních kvantových stavů J . Kompletní seznam naměřených čar s určenými empirickými hodnotami J je na příloženém CD. Stavů s $J = 0$, které jsou pro teoretické výpočty nejdůležitější, jsme přiřadili celkem 9, jejich pozice a intenzity jsou v tabulce 5.2.

25K tryska		81K chlazená kyveta		Analýza 25K/81K	
Pozice cm ⁻¹	Intenzita 10 ⁻²³ cm/mol	Pozice cm ⁻¹	Intenzita 10 ⁻²³ cm/mol	$R(T_1, T_2)$	J_{emp}
7106,091	53,46	7106,087	12,51	4,27	0,12
7116,142	36,66	7116,135	8,74	4,19	0,19
7119,954	36,86	7119,950	8,45	4,36	0,04
7135,456	125,56	7135,452	28,73	4,37	0,03
7140,939	52,23	7140,937	11,78	4,43	-0,04
7157,847	58,00	7157,854	13,40	4,33	0,07
7173,431	152,72	7173,435	35,65	4,29	0,11
7256,735	36,07	7256,735	8,35	4,32	0,08
7291,413	6,38	7291,414	1,51	4,22	0,17

Tabulka 5.2 Seznam spektrálních čar CH₄ s empiricky přiřazenou hodnotou $J = 0$ v oblasti 7100 – 7300 cm⁻¹. Pozice čáry a její intenzita jsou uvedeny jak pro experiment v trysce, tak pro měření provedená v chlazené cele. Analýza ukazuje jak poměr intenzit R , tak i spočítanou hodnotu J . Všechny uvedené stavy mají J blízko integrální hodnotě 0.

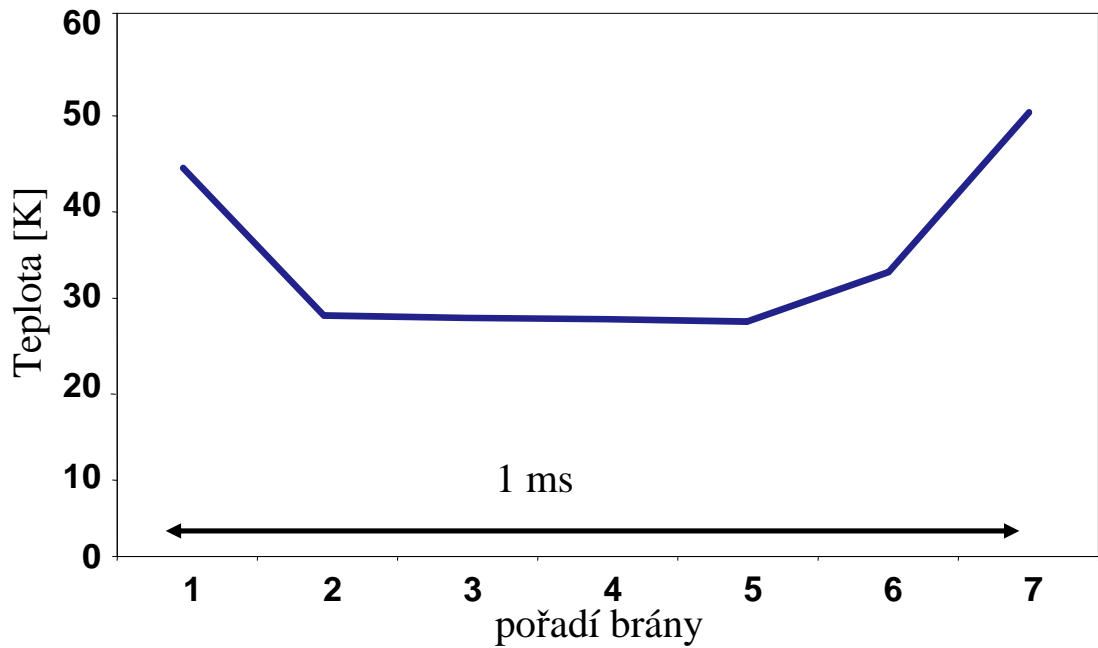
5.6. Časově rozlišená absorpce v pulsním supersonickém paprsku

Výše popsaná metoda určení empirických hodnot rotačních kvantových čísel je závislá na změření spekter při různých teplotách ze dvou odlišných experimentálních zařízení. Taková data však nejsou vždy k dispozici. Například měření v chlazené kyvetě nejsou možná pro kondenzující látky s malým tlakem par při nízkých teplotách. Pro takovéto molekuly potřebujeme metodu, která nám umožní měřit bez případné kondenzace. Supersonická expanze potřebné vlastnosti má, neboť nízký počet vzájemných srážek v ústí trysky není dostatečný pro efektivní kondenzaci. V experimentu s CH₄ jsme se s podmínkami expanze drželi u dolní teplotní hranice pro naši supersonickou trysku, avšak v principu lze změnou expanzních podmínek dosáhnout v molekulovém paprsku různých teplot. Ukazuje se ale, že ke změně teploty dochází i v průběhu pulsu trysky. V následující části popíši rozšíření našeho experimentu využívající časově rozlišené spektroskopie v pulsním supersonickém paprsku k získání teplotně závislých spekter. Jedná se o

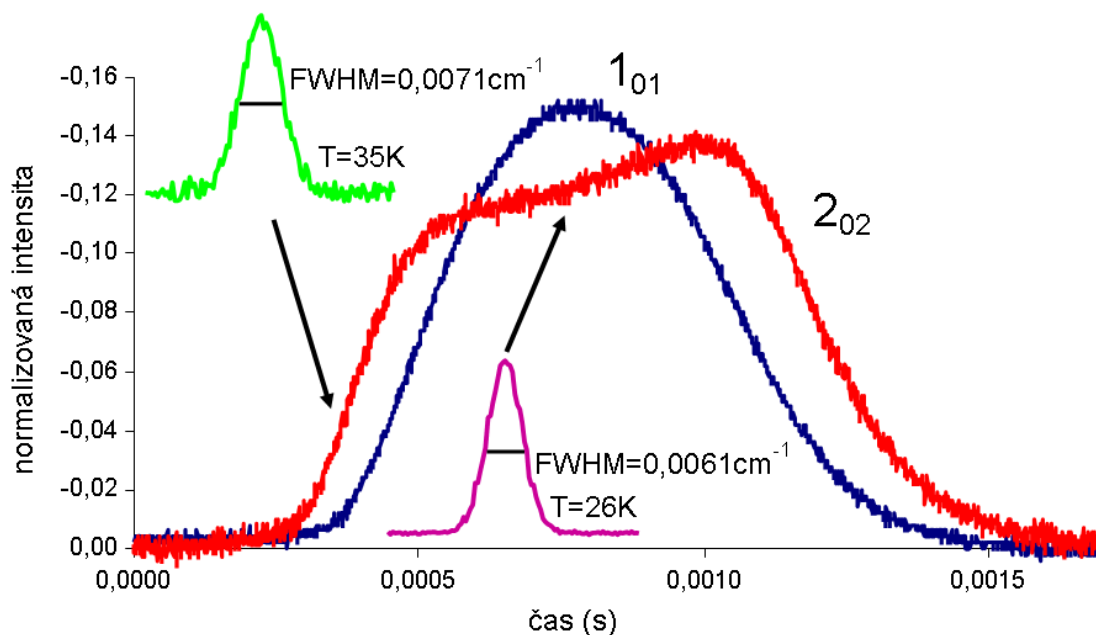
komplementární metodu vhodnou například pro drahé plyny, neboť jedním měřením získáme data nutná pro dvouteplotní analýzu.

Tato metoda je založena na efektu změny teploty molekulového paprsku v průběhu pulsu trysky. Pulsní režim trysky je ze své podstaty spojen s rychlými změnami tlaku v oblasti trysky během otevírání a zavírání. To se promítá do měřených koncentrací radikálů i stabilních molekul. Při měření koncentrací řešíme tento fakt synchronizací měření s otevíráním trysky a nastavením měřicího okna na maximum signálu (obrázek 3.9). Jak jsme ukázali v předchozí kapitole, dochází v molekulovém paprsku ke změně teploty se změnou stagnačního tlaku. Lze tedy předpokládat, že i v průběhu jednotlivého pulsu bude docházet ke změnám teploty. Konkrétně během otevírání a uzavírání trysky se molekulový svazek bude díky omezenému průtoku chovat, jako kdyby byl stagnační tlak nižší, než jaký měříme před tryskou. Důsledkem bude pokles teploty během otevírání trysky a poté její nárůst během uzavírání. Pro měření tohoto efektu jsem v ovládacím softwaru implementoval funkci načítání z více signálových bran. Pro testování jsme použili vodní páru s heliem jako nosným plynem. Výsledky ukázané v grafu 5.5 potvrzují mé předpoklady. Navíc je z nich patrné, že teplota je během maximálního otevření trysky (brány 2-5) dostatečně konstantní a standardní spektroskopická měření tedy probíhají při konstantní teplotě.

Pro běžná spektroskopická měření používáme pouze data z časového úseku plného otevření trysky, neboť v tom okamžiku je v expanzi maximální koncentrace molekul. V tomto okamžiku je i rychlost plynu největší, což vede i k maximálně účinnému supersonickému chlazení a teplota je tudíž nejnižší. Během otevírání a zavírání je teplota vyšší, čehož se dá využít k měření tepelné závislosti spekter, pokud dokážeme měřit vývoj teploty a koncentrace plynu během každého pulsu (viz graf 5.6). Takto rozšířené měření potom může sloužit pro naměření teplotně závislých měření pouze za pomoci supersonické trysky, ačkoli rozsah teplot je omezen (graf 5.7).

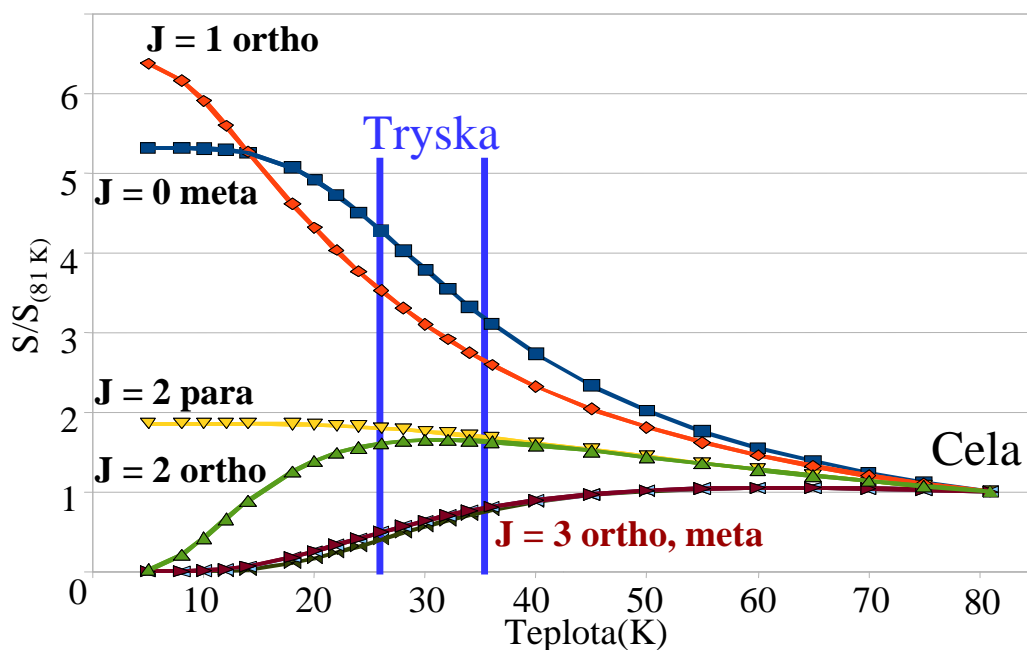


Graf 5.5 Změna teploty molekulového paprsku během jednoho pulsu. Pro stanovení translační teploty bylo vybráno sedm signálových bran. Při otevírání trysky je množství přicházejícího plynu omezeno a expanze se chová obdobně, jako kdyby byl nízký stagnační tlak. Teplota je zpočátku vyšší a během otevírání trysky klesá. V okamžiku plného otevření trysky je tlak stabilní a chlazení probíhá nejefektivněji. Během uzavírání opět faktický stagnační tlak klesá a teplota se zvyšuje.

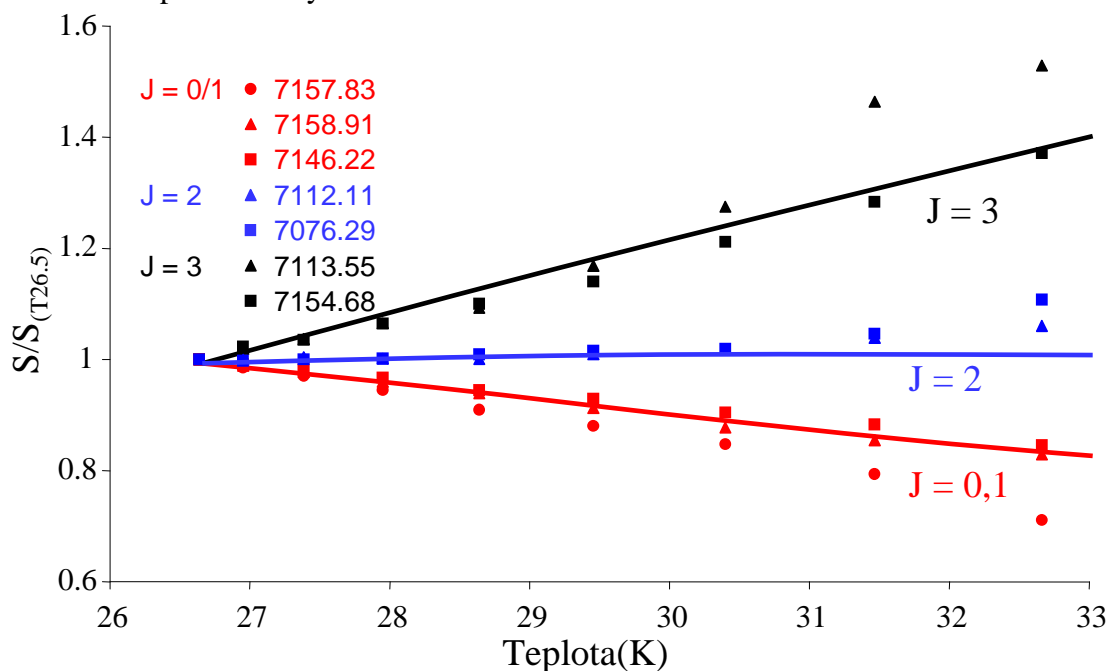


Graf 5.6 Vývoj koncentrace a teploty měřených částic během pulsu. Měřením v různých časech po otevření trysky jsem naměřil rostoucí koncentraci molekul během otevírání trysky a klesající během uzavírání. S touto změnou je spojeno i účinnější chlazení během plně otevřené trysky a teplota během pulsu se tedy mění. V tomto grafu se jedná o dva energeticky odlišné rotační stavy vody, 1_{01} a 2_{02} . Zatímco základní stav 1_{01} vykazuje nejvyšší intenzitu v oblasti nejúčinnějšího chlazení, vzbuzený stav 2_{02} má relativně vysokou intenzitu již při otevírání trysky, když je teplota plynu nejvyšší. Při plném otevření již díky chlazení k velkému nárůstu intenzity nedochází, přestože celková koncentrace vody je nejvyšší. V grafu jsou též vloženy dvě absorpční čáry s naznačenou šířkou a vypočítanou teplotou v dané části pulsu.

Jelikož měřená koncentrace pro paprsek o teplotě 26,5K je nejvyšší, přepočítal jsem teoretické předpovědi pro tento referenční bod. Předběžná měření, sloužící jako test metody jsem provedl v rozsahu teplot 26,5K-33K a vynesl je do grafu 5.8. Určité přechody pro rotační stavy $J = 0$ až $J = 4$ byly přiřazeny. V tomto rozsahu teplot je ovšem velmi obtížné rozlišit stavy $J = 0$ a $J = 1$ stejně jako různé případy nukleárně spinových stavů.



Graf 5.7 Porovnání možností teplotního přiřazení v samotné trysce. Teplotní rozdíl je mnohem menší v porovnání experimentu tryska-cela, avšak možnost použití této metody v rámci jednoho měření je značnou výhodou. Možnosti a omezení metody lze ukázat například na teplotě 15 K. Porovnáním dat naměřených na této teplotě bychom snadno rozlišili ortho a para stav pro $J = 2$, ale $J = 0$ meta a $J = 1$ ortho by se naopak stali nerozlišitelnými. Měření tedy musí být připravené pro konkrétní molekulu a spinové stavy.



Graf 5.8 První přiřazení CH_4 . Ukázka přiřazení několika linií methanu pomocí rozdílných teplot molekulového paprsku během pulsu. Vypočítané teoretické poměry jsou vyneseny čarou, naměřená data jsou značena odlišnými symboly. Velmi dobrá shoda experimentálních dat s výpočty ukazuje na dobrou spolehlivost přiřazení. Výpočet vycházel ze stejných rovnic jako v grafu 5.7, avšak referenční teplota je zde 26,5 K. V tomto konkrétním úseku jsou stavy $J = 0$ a $J = 1$ nerozlišitelné.

Závěr

Disertační práce dokumentuje vývoj experimentálního zařízení pro spektroskopická měření molekul a molekulárních radikálů v chlazených molekulových paprscích. Zařízení, jehož vlastnosti jsem v rámci disertační práce vylepšoval a studoval, umožňuje spektroskopické studie rotačně a translačně chlazených radikálů díky spojení supersonické trysky se zdrojem molekulárních radikálů. Kromě charakterizace radikálového zdroje je také ukázána metoda empirického přiřazování spektrálních čar methanu ve spektrální oblasti vibračních overtonů, kde se čáry přechodů měřené za pokojové teploty silně překrývají. V práci jsem ukázal nově implementovanou metodu spektroskopické analýzy a to spektroskopii doznívání v rezonátoru (cw-CRDS).

Přesnost, rychlost a reprodukovatelnost experimentů se zlepšily hlavně díky třem oblastem vylepšení. Za prvé v rámci této disertační práce vytvořeným systémem načítání dat postaveným na komerčních AD/DA kartách na PSI sběrnících a mnou vyvinutém ovládacím softwaru. Druhého vylepšení jsem dosáhl řádovým zvýšením přesnosti určení vlnočtu díky implementaci Fabry-Perotova rezonátoru jako frekvenčního etalonu a vyvinutím specializovaného softwaru pro kalibraci a linearizaci dat. Třetím zásadním vylepšením je automatické přeskenování laseru přes velký rozsah vlnočtu, které je umožněno zabudováním servomotoru pro přeladování laseru a jeho ovládním pomocí vlastního řídicího softwaru.

Studii podmínek v molekulovém paprsku jsem vysvětlil různé chování zdroje radikálů za odlišných hodnot tlaků, proudu a geometrie zapojení. Studie teploty plynu v expanzi a přechodu mezi módy výboje jsou v souladu s provedenými výpočty. Navrhl jsem a charakterizoval dvě nové geometrie trysky určené pro odlišné podmínky tvorby radikálů na příkladu atmosféricky relevantního radikálu OH^\bullet a provedl studii koncentrace radikálů za měnících se podmínek.

Pro demonstraci dvouteplovního empirického přiřazení spekter byla vybrána molekula methanu a dříve nepřirazená oblast jejího spektra. Jedná se o spektra v oblasti $7070\text{-}7350\text{ cm}^{-1}$ (část tzv. ikosády). Pro dvouteplovní studii jsem využil vlastních výsledků měření při teplotě v supersonické expanzi a vlastní analýzu dat při teplotě kapalného dusíku, které naměřil tým Alaina Campargua. Na základě těchto dat byla přiřazena empirická rotační kvantová čísla základních stavů vybraných

přechodů [83]. Mnou analyzovaná data při LNT posloužila pro studii zaměřenou na vyšší energetické stavy [79].

Provedl jsem pilotní studie s implementací metody cw-CRDS na zkoumaném experimentálním zařízení. Velmi rychlou opakovací frekvenci ringdown událostí zajišťuje zpětnovazební elektronika navržená a vyrobená v naší laboratoři [74] spolu s ovládacím programem schopným rychle načítat a zpracovávat příchozí data. Cw-CRDS uspořádání je tak připraveno pro synchronizaci s pulsní tryskou. První testovací měření ukazují až devítinásobné zvýšení detekční citlivosti.

Seznam použité literatury

- [1] M. Mašát, “Tvorba radikálů v plazmatu výboje v supersonické trysce“: diplomová práce. Praha: Univerzita Karlova, MFF, 2007. 58 l.
- [2] S. Solomon, R. R. Garcia, F. S. Rowland, and D. J. Wuebbles, “On the depletion of Antarctic ozone,” *Nature*, vol. 321, no. 6072, pp. 755–758, Jun. 1986.
- [3] B. J. P., James N., Jr. Finlayson-Pitts, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic Pr, 1999.
- [4] E. Herbst and W. Klemperer, “The Formation and Depletion of Molecules in Dense Interstellar Clouds,” *ApJ*, vol. 185, p. 505, Oct. 1973.
- [5] M. E. Jenkin, S. M. Saunders, R. G. Derwent, and M. J. Pilling, “Development of a reduced speciated VOC degradation mechanism for use in ozone models,” *Atmos. Environ.*, vol. 36, p. 4725, 2002.
- [6] G. J. Frost, G. B. Ellison, and V. Vaida, “Organic Peroxyl Radical Photolysis in the Near-Infrared: Effects on Tropospheric Chemistry,” *J. Phys. Chem.*, vol. 103, p. 10169, 1999.
- [7] IPCC, 2001: *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Houghton, J.T., Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 881pp
- [8] M. B. Blanco, I. Bejan, I. Barnes, P. Wiesen, and M. A. Teruel, “OH-Initiated Degradation of Unsaturated Esters in the Atmosphere: Kinetics in the Temperature Range of 287–313 K,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, no. 20, pp. 5958–5965, May 2009.
- [9] C. Jain, P. Morajkar, C. Schoemaeker, B. Viskolcz, and C. Fittschen, “Measurement of Absolute Absorption Cross Sections for Nitrous Acid (HONO) in the Near-Infrared Region by the Continuous Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy (cw-CRDS) Technique Coupled to Laser Photolysis RID G-6410-2010,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, no. 39, pp. 10720–10728, Oct. 2011.
- [10] B. Gans, L. A. V. Mendes, S. Boyé-Péronne, S. Douin, G. Garcia, H. Soldi-Lose, B. K. C. de Miranda, C. Alcaraz, N. Carrasco, P. Pernot, and D. Gauyacq, “Determination of the Absolute Photoionization Cross Sections of CH₃ and I Produced from a Pyrolysis Source, by Combined Synchrotron and Vacuum Ultraviolet Laser Studies†,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, no. 9, pp. 3237–3246, 2009.
- [10] L. Kolesníková, J. Varga, L. N. Stříteská, H. Beckers, H. Willner, F. Aubke, and Š. Urban, “The ground state rotational spectrum of the fluorosulfate radical,” *J. Chem. Phys.*, vol. 130, no. 18, pp. 184309–184309–9, May 2009.
- [12] D. T. Anderson, S. Davis, T. S. Zwier, and D. J. Nesbitt, “An intense slit discharge source of jet-cooled molecular ions and radicals (Trot < 30 K),” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 258, p. 207, 1996.
- [13] T. Akitsu, H. Ohkawa, M. Tsuji, H. Kimura, and M. Kogoma, “Plasma sterilization using glow discharge at atmospheric pressure,” *Surf. Coat. Tech.*, vol. 193, p. 29, 2005.
- [14] M. P. Ziemkiewicz, C. Pluetzer, D. J. Nesbitt, Y. Scribano, A. Faure, and A. van der Avoird, “Overtone vibrational spectroscopy in H₂-H₂O complexes: A

- combined high level theoretical ab initio, dynamical and experimental study,” *J. Chem. Phys.*, vol. 137, no. 8, Aug. 2012.
- [15] I. Newton, “A Letter of Mr. Isaac Newton, Professor of the Mathematicks in the University of Cambridge; Containing His New Theory about Light and Colors: Sent by the Author to the Publisher from Cambridge, Febr. 6. 1671/72; In Order to be Communicated to the R. Society,” *Phil. Trans.*, vol. 6, no. 69–80, pp. 3075–3087, Jan. 1671.
- [16] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*. J. Wiley, 2004.
- [17] W. Demtröder, M. Keil, T. Platz, and H. Wenz, “Advances of sensitive techniques in laser spectroscopy,” *Spectrochim. Acta B*, vol. 63, no. 2, pp. 183–190, Feb. 2008.
- [18] D. B. Welz and D. M. Sperling, *Atomic Absorption Spectrometry*, Third Edition. 2007.
- [19] H. Förster, “UV/VIS Spectroscopy,” in *Characterization I*, vol. 4, H. G. Karge and J. Weitkamp, Eds. Springer Berlin / Heidelberg, 2004, pp. 2734–2734.
- [20] J. Orphal, “A critical review of the absorption cross-sections of O₃ and NO₂ in the ultraviolet and visible,” *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, vol. 157, no. 2–3, pp. 185–209, May 2003.
- [21] K. Yoshino, J. R. Esmond, and W. H. Parkinson, “High-resolution absorption cross section measurements of NO₂ in the UV and visible region,” *Chemical Physics*, vol. 221, no. 1–2, pp. 169–174, Aug. 1997.
- [22] E. Schlosser, T. Brauers, H.-P. Dorn, H. Fuchs, R. Häsel, A. Hofzumahaus, F. Holland, A. Wahner, Y. Kanaya, Y. Kajii, K. Miyamoto, S. Nishida, K. Watanabe, A. Yoshino, D. Kubistin, M. Martinez, M. Rudolf, H. Harder, H. Berresheim, T. Elste, C. Plass-Dülmer, G. Stange, and U. Schurath, “Technical Note: Formal blind intercomparison of OH measurements: results from the international campaign HOxComp,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 20, pp. 7923–7948, Oct. 2009.
- [23] Y. G. Zhang, H. S. Wang, G. Somesfalean, Z. Y. Wang, X. T. Lou, S. H. Wu, Z. G. Zhang, and Y. K. Qin, “Broadband UV spectroscopy system used for monitoring of SO₂ and NO emissions from thermal power plants,” *Atmos. Environ.*, vol. 44, no. 34, pp. 4266–4271, Nov. 2010.
- [24] Y. Kusano, F. Leipold, A. Fateev, B. Stenum, and H. Bindslev, “Production of ammonia-derived radicals in a dielectric barrier discharge and their injection for denitrification,” *Surf. Coat. Tech.*, vol. 200, no. 1–4, pp. 846–849, Oct. 2005.
- [25] C. Dari-Salisburgo, P. Di Carlo, F. Giammaria, Y. Kajii, and A. D’Altorio, “Laser induced fluorescence instrument for NO₂ measurements: Observations at a central Italy background site,” *Atmos. Environ.*, vol. 43, no. 4, pp. 970–977, Feb. 2009.
- [26] R. M. Measures, “Selective Excitation Spectroscopy and Some Possible Applications,” *J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 11, pp. 5232–5245, Oct. 1968.
- [27] D. J. Tanner and F. L. Eisele, “Present OH measurement limits and associated uncertainties,” *J. Geophys. Res.*, vol. 100, no. D2, pp. PP. 2883–2892.
- [28] Z. Lin, K. Boraas, and J. P. Reilly, “Analysis of an Overtone Band of CH₃D at 11931 cm⁻¹,” *J. Mol. Sp.*, vol. 170, p. 266, 1995.
- [29] H. Jia, W. Zhao, T. Cai, W. Chen, W. Zhang, and X. Gao, “Absorption spectroscopy of ammonia between 6526 and 6538 cm⁻¹,” *Journal of*

- Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 110, no. 6–7, pp. 347–357, 2009.
- [30] J. Butler, A. Calawa, and R. Rediker, “Properties of the PbSe diode laser,” *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, vol. 1, no. 1, pp. 4–7, Apr. 1965.
- [31] T. W. Neely, T. A. Johnson, and S. A. Diddams, “High-power broadband laser source tunable from 3.0 μ m to 4.4 μ m based on a femtosecond Yb: fiber oscillator,” *Opt. Lett.*, vol. 36, no. 20, pp. 4020–4022, Oct. 2011.
- [32] S. Civiš, P. Kubelík, and M. Ferus, “Time-Resolved Fourier Transform Emission Spectroscopy of He/CH₄ in a Positive Column Discharge,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, no. 12, pp. 3137–3147, 2012.
- [33] A. Amrein, M. Quack, and U. Schmitt, “High-resolution Interferometric Fourier Transform Infrared Absorption Spectroscopy in Supersonic Free Jet Expansions: Carbon Monoxide, Nitric Oxide, Methane, Ethylene, Propylene, and Trifluoromethane,” *J. Phys. Chem.*, vol. 92, p. 5455, 1988.
- [34] E. Hirota, “Microwave and infrared spectra of free radicals and molecular ions,” *Chem. Rev.*, vol. 92, no. 1, pp. 141–173, Jan. 1992.
- [35] D. B. Atkinson and J. L. Spillman, “Alkyl Peroxy Radical Kinetics Measured Using Near-infrared CW-Cavity Ring-down Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, p. 8891, 2002.
- [36] G. Winnewisser, T. Drascher, T. Giesen, I. Pak, F. Schmulling, and R. Schieder, “The tunable diode laser: a versatile spectroscopic tool,” *SpChimActA*, vol. 55, p. 2121, 1999.
- [37] L. S. Rothman, I. E. Gordon, A. Barbe, D. C. Benner, P. F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, L. R. Brown, A. Campargue, J.-P. Champion, K. Chance, L. H. Coudert, V. Dana, V. M. Devi, S. Fally, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, D. Jacquemart, I. Kleiner, N. Lacome, W. J. Lafferty, J.-Y. Mandin, S. T. Massie, S. N. Mikhailenko, C. E. Miller, N. Moazzen-Ahmadi, O. V. Naumenko, A. V. Nikitin, J. Orphal, V. I. Perevalov, A. Perrin, A. Predoi-Cross, C. P. Rinsland, M. Rotger, M. Simecková, M. A. H. Smith, K. Sung, S. A. Tashkun, J. Tennyson, R. A. Toth, A. C. Vandaele, and J. Vander Auwera, “The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 110, no. 9–10, pp. 533–572, 2009.
- [38] P. W. Atkins and R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 5th ed. Oxford University Press, USA, 2010.
- [39] J. I. Steinfeld, *Molecules and Radiation*. The MIT Press, 1986.
- [40] J. A. Coxon and S. C. Foster, “Rotational analysis of hydroxyl vibration–rotation emission bands: Molecular constants for OH X² Π , 6 $\leq v \leq 10$,” *Can. J. Phys.*, vol. 60, no. 1, pp. 41–48, Jan. 1982.
- [41] H. Pauly, *Atom Molecule and Cluster Beams I. Basic Theory, Production, and Detection of Thermal Energy Beams*. Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hong Kong, London, Milan, Paris, Singapore, Tokyo: Springer, 2000.
- [42] W. Crookes, “The Bakerian Lecture: On the Illumination of Lines of Molecular Pressure, and the Trajectory of Molecules,” *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 170, pp. 135–164, Jan. 1879.
- [43] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, 2nd Edition, 2nd ed. Wiley-Interscience, 2005.
- [44] K. H. Schoenbach, M. Moselhy, W. Shi, and R. Bentley, “Microhollow cathode discharges,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 21, p. 1260, 2003.

- [45] T. E. Sheridan and J. Goree, "Collisional plasma sheath model," *Phys. Fluids B*, vol. 3, p. 2796, 1991.
- [46] T. Ito and M. A. Cappelli, "Ion energy distribution and gas heating in the cathode fall of a direct-current microdischarge," *Phys. Rev. E*, vol. 73, p. 046401, 2006.
- [47] D. L. Monts, L. M. Ziurys, S. M. Beck, M. G. Liverman, and R. E. Smalley, "Rotational and vibrational analysis of the $B\leftarrow X$ system of XeF as observed in a supersonic free jet," *J. Chem. Phys.*, vol. 71, no. 10, pp. 4057–4065, Nov. 1979.
- [48] M. Heaven, T. A. Miller, and V. E. Bondybey, "Chemical formation and spectroscopy of S_2 in a free jet expansion," *J. Chem. Phys.*, vol. 80, no. 1, pp. 51–56, Jan. 1984.
- [49] N. Oliphant, A. Lee, P. F. Bernath, and C. R. Brazier, "Fourier transform emission spectroscopy of the jet-cooled CCN free radical," *J. Chem. Phys.*, vol. 92, no. 4, pp. 2244–2247, Feb. 1990.
- [50] S. Davis, D. T. Anderson, G. Duxbury, and D. J. Nesbitt, "Jet-cooled molecular radicals in slit supersonic discharges: Sub-Doppler infrared studies of methyl radical," *J. Chem. Phys.*, vol. 107, no. 15, p. 5661, 1997.
- [51] T. Ruchti, A. Rohrbacher, T. Speck, J. P. Connelly, E. J. Bieske, and J. P. Maier, "An electron impact ionization slit-jet apparatus for laser absorption spectroscopy," *Chem. Phys.*, vol. 209, no. 2–3, pp. 169–175, Sep. 1996.
- [52] J. Allison, T. Kondow, and R. N. Zare, "Laser-induced fluorescence measurement of the nascent rotational distribution of N_2^+ ($X^2\Sigma^+g$) formed by electron impact on N_2 ," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 64, no. 2, pp. 202–204, Jul. 1979.
- [53] S. Leutwyler, D. Klapstein, and J. P. Maier, "Anomalous rotational distributions in electronic emission of supersonically cooled H_2O^+ ($\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2B_1$)," *Chem. Phys.*, vol. 74, no. 3, pp. 441–445, Feb. 1983.
- [54] T. F. Giesen, U. Berndt, K. M. T. Yamada, G. Fuchs, R. Schieder, G. Winnewisser, R. A. Provencal, F. N. Keutsch, A. Van Orden, and S. R.J., "Detection of the Linear Carbon Cluster C10: Rotationally Resolved Diode-Laser Spectroscopy," *Chem. Phys. Chem.*, vol. 2, p. 242, 2001.
- [55] P. C. Engelking, "Corona excited supersonic expansion," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 57, no. 9, pp. 2274–2277, Sep. 1986.
- [56] H. Verbraak, D. Verdes, and H. Linnartz, "A systematic study of ion and cluster ion formation in continuous supersonic planar plasma," *Int. J. Mass. Spectr.*, vol. 267, p. 248, 2007.
- [57] K. R. Comer and S. C. Foster, "Infrared spectroscopy of the products of a corona-excited supersonic expansion," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 202, no. 3–4, pp. 216–220, Jan. 1993.
- [58] B. E. Brumfield, J. T. Stewart, and B. J. McCall, "High-resolution spectroscopy of the ν_8 band of methylene bromide using a quantum cascade laser," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 266, no. 1, pp. 57–62, Mar. 2011.
- [59] C. M. Lovejoy and D. J. Nesbitt, "Slit pulsed valve for generation of long-path-length supersonic expansions," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 58, pp. 807–811, 1987.
- [60] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, and R. O. Carlson, "Coherent Light Emission From GaAs Junctions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 9, no. 9, pp. 366–368, Nov. 1962.

- [61] K. B. MacAdam, A. Steinbach, and C. Wieman, "A narrow-band tunable diode laser system with grating feedback, and a saturated absorption spectrometer for Cs and Rb," *Am. J. Phys.*, vol. 60, no. 12, pp. 1098–1111, Dec. 1992.
- [62] M. G. Littman, "Single-mode operation of grazing-incidence pulsed dye laser," *Opt. Comm.*, vol. 3, no. 4, pp. 138–140, 1978.
- [63] P. C. D. Hobbs, "Ultrasensitive laser measurements without tears," *Appl. Opt.*, vol. 36, pp. 903–920, 1997.
- [64] P. J. Fox, R. E. Scholten, M. R. Walkiewicz, and R. E. Drullinger, "A reliable, compact, and low-cost Michelson wavemeter for laser wavelength measurement," *Am. J. Phys.*, vol. 67, p. 624, 1999.
- [65] T. M. Niebauer, J. E. Faller, H. M. Godwin, J. L. Hall, and R. L. Barger, "Frequency stability measurements on polarization-stabilized He-Ne lasers," *Appl. Opt.*, vol. 27, no. 7, pp. 1285–1289, Apr. 1988.
- [66] A. G. Adam, D. M. Merer, D. M. Steunenberg, M. C. L. Gerry, and I. Ozier, "A precise calibration system for high-resolution visible-laser spectroscopy," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 60, p. 1003, 1989.
- [67] J. M. Moore, C. C. David, and M. A. Coplan, *Building Scientific Apparatus*. Redwood City: Addison-Wesley publishing, 1989.
- [68] D. Romanini and K. K. Lehmann, "Ring-down cavity absorption spectroscopy of the very weak HCN overtone bands with six, seven, and eight stretching quanta," *J. Chem. Phys.*, vol. 99, no. 9, pp. 6287–6301, Nov. 1993.
- [69] A. O'Keefe and D. A. G. Deacon, "Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 59, pp. 2544–2551, Dec. 1988.
- [70] J. Martin, B. A. Paldus, P. Zalicki, E. H. Wahl, T. G. Owano, J. S. Harris Jr., C. H. Kruger, and R. N. Zare, "Cavity ring-down spectroscopy with Fourier-transform-limited light pulses," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 258, no. 1–2, pp. 63–70, Aug. 1996.
- [71] D. R. Herriott and H. J. Schulte, "Folded Optical Delay Lines," *Appl. Opt.*, vol. 4, no. 8, pp. 883–889, Aug. 1965.
- [72] D. Romanini, A. A. Kachanov, and F. Stoeckel, "Diode laser cavity ring down spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 270, no. 5–6, pp. 538–545, May 1997.
- [73] P. Macko, G. Bánó, P. Hlavenka, R. Plasil, V. Poterya, A. Pysanenko, O. Votava, R. Johnsen, and J. Glosík, "Afterglow studies of H₃⁺ (v=0) recombination using time resolved cw-diode laser cavity ring-down spectroscopy," *Int. J. Mass. Spectr.*, vol. 233, p. 299, 2004.
- [74] O. Votava, M. Masat, A. E. Parker, C. Jain, and C. Fittschen, "Microcontroller based resonance tracking unit for time resolved continuous wave cavity-ringdown spectroscopy measurements," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 83, no. 4, Apr. 2012.
- [75] D. Halmer, G. von Basum, P. Hering, and M. Mürztz, "Fast exponential fitting algorithm for real-time instrumental use," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 75, no. 6, p. 2187, 2004.
- [76] C. Popovici, M. Somesan, and V. Nistor, "On the Hollow Cathode Effect Mechanism," *Ann. Phys.*, vol. 474, no. 5–6, pp. 225–233, 1967.

- [77] K. H. Becker, P. F. Kurunczi, and K. H. Schoenbach, "Collisional and radiative processes in high-pressure discharge plasmas," *Phys. of Plasm.*, vol. 9, p. 2399, 2001.
- [78] B. Gao, S. Kassi, and A. Campargue, "Empirical low energy values for methane transitions in the 5852-6181 cm⁻¹ region by absorption spectroscopy at 81 K," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 253, no. 1, pp. 55–63, Jan. 2009.
- [79] A. Campargue, L. Wang, S. Kassi, M. Mašát, and O. Votava, "Temperature dependence of the absorption spectrum of CH₄ by high resolution spectroscopy at 81 K: (II) The icosad region (1.49-1.30 μm)," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, vol. 111, p. 1141, 2010.
- [80] M. Hippler and M. Quack, "High-resolution Fourier transform infrared and cw-diode laser cavity ringdown spectroscopy of the n₂ + 2n₃ band of methane near 7510 cm⁻¹ in slit jet expansions and at room temperature.," *J. Chem. Phys.*, vol. 116, pp. 6045–6055, 2002.
- [81] M. Hepp, G. Winnewisser, and K. M. T. Yamada, "Conservation of the Nuclear Spin Modification of CH₄ in the Cooling Process by Supersonic Jet Expansion," *J. Mol. Spectr.*, vol. 164, p. 311, 1994.
- [82] R. Georges, M. Herman, J.-C. Hilico, and O. Robert, "High-Resolution FTIR Spectroscopy Using a Jet: Sampling the Rovibrational Spectrum of ¹²CH₄," *J. Mol Spectr.*, vol. 187, pp. 13–20, 1998.
- [83] O. Votava, M. Masat, P. Pracna, S. Kassi, and A. Campargue, "Accurate determination of low state rotational quantum numbers ($J < 4$) from planar-jet and liquid nitrogen cell absorption spectra of methane near 1.4 micron," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 13, pp. 3145–3155, 2010.

Seznam použitých zkratek

CRDS - Cavity ring-down spectroscopy

cw-CRDS - continuous wave cavity ring-down spectroscopy

DRAP - Čtení a zpracování dat (data reading and processing)

ECDL – diodový laser s vnějším rezonátorem (external cavity diode laser)

HCD - výboj duté katody (hollow cathode discharge)

HV - vysoké napětí (high voltage)

LNT - Teplota tekutého dusíku (Liquid Nitrogen temperature)

LIF – Laser induced fluorescence

PT - pokojová teplota

PZT – piezoelement

VA - volt - ampérová

Seznam příloh na CD

- A) Seznam přiřazených čar methanu v oblasti 7000cm^{-1} až 7350cm^{-1} .
- B) Program DAQ PCI6221.
- C) Program pro ovládání cw-CRDS experimentu.