

Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Milan Mašát

**Tvorba radikálů v plazmatu výboje  
v supersonické trysce**

Katedra fyziky povrchů a plazmatu  
Vedoucí diplomové práce: Prof. RNDr. Milan Tichý, DrSc.  
Studijní program: Fyzika

Rád bych na tomto místě poděkoval všem, bez jejichž pomoci by tato práce nevznikla. Především Prof. RNDr. Milanu Tichému, DrSc., Prof. RNDr. Janu Hálovi, DrSc., Mgr. Ondřeji Votavovi, PhD, Dr. rer. nat. RNDr. Patriku Španělovi a v neposlední řadě Prof. RNDr. Zdeňku Hermanovi, DrSc. za to, že mě přivedl k fyzice.

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce.

V Praze dne

Milan Mašát

Obsah	
Tvorba radikálů v plazmatu výboje v supersonické trysce .....	1
1. Úvod.....	5
1.1 Atmosférická chemie .....	5
1.2 Cíle.....	7
2. Úvod do použitých metodik.....	7
2.1 Prostředí supersonické expanze .....	7
2.2 Volná supersonická expanze v šterbinové pulsní výbojové trysce .....	9
2.3 Absorpční spektroskopie.....	11
2.4 Vztah integrované intensity S a Einsteinových koeficientů .....	12
2.4.1 Srovnání S a A v databázi Hitran.....	13
2.5 Translační teplota, Dopplerovské rozšíření, profily spektrálních čar .....	13
2.6 Odhady rotační teploty z populace rotačních stavů .....	15
3. Experimentální aparatura .....	16
3.1 Experimentální aparatura – celkový přehled .....	16
3.2 Vakuová komora a supersonická výbojová tryska.....	17
3.3 Sestava laserového spektrometru .....	21
3.4 Ovládací elektronika .....	24
3.5 Průběh měření .....	26
3.6 Řídící software .....	27
3.6.1 Práce ovládacího programu.....	27
3.6.2 Uživatelské rozhraní .....	28
3.6.3 Výpočet intensity absorpce .....	30
4. Výsledky .....	32
4.1 Charakteristika trysky .....	32
4.1.1 Měření voltampérových charakteristik .....	32
4.1.2 Voltampérové charakteristiky .....	35
4.2 Stabilní molekuly v supersonické trysce.....	39
4.2.1 Závislost intensity a tvaru signálu na vzdálenosti od trysky.....	40
4.2.2 Měření koncentrace H <sub>2</sub> O ve výboji.....	43
4.2.3 Teplota molekul H <sub>2</sub> O .....	45
4.3 Tvorba modelových radikálů .....	47
4.3.1 OH – teplota (translační, rotační), koncentrace .....	47
5. Diskuze a závěr .....	52
5.1 Pozorované módy výboje.....	52
5.2 VA charakteristiky, odhad hustoty iontů ve výboji .....	53
5.3 Shrnutí.....	54
6. Literatura.....	57
7. Seznam obrázků .....	58

Název práce: Tvorba radikálů v plazmatu výboje v supersonické trysce

Autor: Milan Mašát

Katedra (ústav): Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: Prof. RNDr. Milan Tichý, DrSc.

e-mail vedoucího: Milan.Tichy@mff.cuni.cz

Abstrakt: Volné radikály hrají klíčovou úlohu v chemických reakcích v atmosféře země. Studium jejich struktury a chemických vlastností je tedy důležité pro pochopení dějů v atmosféře. Jejich vysoká reaktivita ale přináší potřebu specifických metod zkoumání, mezi hlavní omezení patří krátká doba života a tedy nutnost jejich zkoumání ihned po jejich tvorbě. Při použití běžných laboratorních metod tvorby radikálů tyto vznikají s teplotami výrazně vyššími než v podmínkách atmosféry, kterým se chceme v laboratoři přiblížit.

V rámci této diplomové práce jsem pracoval na vývoji zdroje chladných radikálů a zařízení pro zkoumání jejich charakteristik. Kombinuji zde plazmatický zdroj, který poskytuje dostatečné koncentrace volných radikálů se supersonickou expanzí, ve které jsou translační i vnitřní stavy radikálů ochlazeny na teploty hluboce pod pokojovou teplotou. K jejich charakterizaci jsem využil metody spektroskopie s vysokým rozlišením za použití diodových laserů pracujících v blízké infračervené oblasti. V rámci této práce proběhl i vývoj a výroba elektronických zařízení a softwaru pro ovládání trysky, laserového zdroje, detekci laserového záření a pro sběr dat. Změřil jsem elektrické charakteristiky výboje trysky, charakteristiky modelových radikálů i stabilních molekul v expanzi.

Klíčová slova: spektroskopie, radikály, supersonická expanze, výbojová tryska

Title: Creation of radicals in electric discharge supersonic plasma jet

Author: Milan Mašát

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: Prof. RNDr. Milan Tichý, DrSc.

Supervisor's e-mail address: Milan.Tichy@mff.cuni.cz

Abstract: Free radicals are the key intermediates and propagators of chemical reactions in Earth's atmosphere. Study of their structure and chemical properties is vital for understanding the processes in atmosphere. But their high reactivity brings the need for specific research methods. In-situ preparation and non-invasive detection and characterization techniques are needed. Most commonly used laboratory techniques such as photodissociation or electric discharge generate radicals at temperatures that are significantly higher than those under atmospheric conditions, which we intend to model.

In this work, I was developing a source of cold radicals and experimental techniques for measuring their properties. I combined plasma source, which creates sufficient concentrations of radicals with supersonic expansion in which the translational and internal degrees of freedom are cooled deeply below the room temperature. For their characterization I used high-resolution spectroscopy utilizing near infrared laser diodes. I also developed and built electronic circuits and software for controlling the radical source, for detection of laser radiation and data acquisition. I measured electric properties of the discharge in the supersonic plasma jet, as well as the properties of model radicals and stable molecules in the supersonic expansion.

Keywords: spectroscopy, radicals, supersonic expansion, discharge jet

# 1. Úvod

## 1.1 Atmosférická chemie

Po dlouhou dobu platil předpoklad, že zemská atmosféra je obrovský, nezměnitelný reservoár. Zdálo se, že žádná lidská činnost nemůže skutečně změnit nebo významně ovlivnit atmosféru. Toto dlouho přijímané stanovisko bylo poprvé zpochybněno díky lokálním změnám jako jsou londýnská mlha a los angeleský smog, jevy na regionální úrovni jako jsou kyselé deště a konečně neoddiskutovatelnými změnami v globálním měřítku jako je Antarktická ozónová díra. Změny v klimatu, předpovězené a pozorované v minulosti jdou ještě dále a ukazují jak jsou i další části zemského systému, obzvláště oceány, zúčastněny a ovlivňovány lidskou činností. [1]

Je zřejmé, že co do objemu jsou emise produkované lidskou činností malé v porovnání s objemem atmosféry. Proč tedy způsobují tak malé emise tak velké změny? Je zde několik důvodů. Za prvé i malé množství určitých molekul může katalyzovat změny (např. katalytický rozklad ozonu ve stratosféře). Za druhé mohou být mnohem účinnější než hlavní složky atmosféry v určitých specifických změnách (např. skleníkové plyny které jsou tisíckráté účinnější než  $\text{CO}_2$ ). Za třetí malé emise po dlouhý časový úsek se mohou kumulovat do znatelného množství. Klíčové v míře dopadu molekul na atmosféru je, jak jsou měněny atmosférou, a na druhou stranu, jak tyto změny atmosféru ovlivňují. Tedy atmosférická chemie studuje jak jsou molekuly vypuštěné do atmosféry pozměněny oxidujícím prostředím atmosféry a na druhou stranu jak tyto změny ovlivňují složení a vlastnosti atmosféry.

Prozkoumejme co se stane s molekulami uvedenými do atmosféry. Centrálním procesem jsou chemické reakce v atmosféře. Další procesy, jako adsorpce oceány, depozice do půdy nebo reakce s dalšími složkami země jsou z velké části také chemické podstaty. V našem případě se zaměřujeme na transformace přímo v atmosféře.

Jednou ze složek atmosféry jsou i molekuly s nespárovaným, „volným“ elektronem. Tyto takzvané volné radikály jsou díky tomu vysoce reaktivní. Zdrojem většiny volných radikálů je sluneční záření, které s molekulami přímo interaguje a mění je. Koncentrace volných radikálů je velmi malá, ve vzduchu obvykle menší než jedna částice v miliardě. Nízké koncentrace jsou naprosto pochopitelné, neboť právě díky své vysoké reaktivitě

radikály krátce po svém vzniku chemicky reagují s různými složkami atmosféry a jsou spotřebovány, na rozdíl od nereaktivních složek, které se mohou tvořit i ve vyšších koncentracích. Většina chemických reakcí v atmosféře je ale způsobena reakcemi těchto volných radikálů o nízkých koncentracích. Protože jsou to tyto volné radikály, které mění většinu částic atmosféry je kinetika volných radikálů klíčová k našemu pochopení atmosférické chemie. Přesto však nejsou volné radikály v plynné fázi prozkoumány tak podrobně jako stabilní molekuly a je tedy potřeba se na ně zaměřit.

Hlavní překážkou ve studiu volných radikálů je jejich vysoká reaktivita. Například radikál OH, který je nejdůležitějším atmosférickým radikálem, má za obvyklých atmosférických podmínek doba života řádově sekundy. V plynu dochází k velkému množství postupných reakcí se stabilními molekulami, při kterých vznikají i jiné než studované radikály[2]. Při zvyšování koncentrace radikálů jsou častější vzájemné reakce radikálů, které většinou vedou k jejich zániku a vzniku stabilních molekul. Díky tomu je obtížné dosáhnout vysoké koncentrace specifických volných radikálů.

V laboratorních podmínkách jsou tradičně vysoké koncentrace volných radikálů tvořeny při fotolýze nebo v plazmatickém prostředí, ať již ve výboji nebo v plameni. Většinou zde před samotným rozpadem prekurzorové molekuly dochází k nesespecifické excitaci různých rotačních, vibračních i elektronových stavů. Takto vytvořené radikály tedy mají zpravidla vysoké teploty. V atmosféře však jsou radikály v teplotní rovnováze se zbytkem plynu a jsou tedy chladnější. Pro získání volných radikálů za podmínek podobných jako v atmosféře je potřeba tyto ochladit.

Při použití spektroskopické detekce jsou z experimentálního hlediska chladné radikály vhodnější, neboť při obsazení pouze energeticky nízkých vnitřních stavů a malých rychlostech radikálů jsou jejich spektra přehlednější a snazší na interpretaci. Při obsazení vyšších stavů také klesá koncentrace konkrétního měřeného stavu. Dopplerovské rozšíření dané translační teplotou může způsobit překrytí blízkých čar.

Při vývoji metod a zařízení pro výzkum radikálů se proto snažím vylepšit dvě hlavní oblasti, kterými jsou zdroj radikálů a jejich detekce. V elektrickém výboji vzniká velké množství volných radikálů, mají však vysoké teploty. Přímým chlazením pomocí rezervoáru dochází k sekundárním reakcím a koncentrace radikálů bývá tedy ve výsledném plynu velmi nízká. Jednou z alternativních metod je použití prostředí

chladných molekulárních paprsků tvořených supersonickou expanzí do vakua. Pomocí této supersonické expanze lze radikály velmi účinně zchladit a zároveň v paprsku plynu díky ustávání chaotického pohybu a méně častým vzájemným srážkám mezi částicemi nedochází k rychlému zániku volných radikálů. [3]

## **1.2 Cíle**

Cílem této práce je vývoj zařízení pro generování volných radikálů použitelných pro spektroskopickou analýzu a vývoj metod k jejich detekci a charakterizaci.

K výrobě volných radikálů chci použít kombinaci plazmatické výbojové trysky, jako zdroje vysoce koncentrovaných radikálů a supersonické expanze na štěrbině, která mi poskytne jak možnost účinně ochladit translační i rotační stavy molekul a radikálů, tak i dostatečnou absorpční dráhu pro spektroskopickou detekci.

Pro detekci používám absorpční metody, které mi umožňují měřit absolutní koncentrace zkoumaných radikálů. Díky nízkému tlaku plynu nejsou spektrální čáry rozšířeny v důsledku srážek a zchlazením snižují i Dopplerovské rozšíření spektrálních čar. Jako zdroj záření používám diodový laser laditelný v blízké infračervené oblasti. Díky výzkumu v telekomunikacích jsou tyto lasery poměrně levné a jejich ladící i další charakteristiky jsou pro tato měření vyhovující.

V rámci této diplomové práce bude velká pozornost kladena na popis jednotlivých částí aparatury a jejich funkci, testování vlastností supersonické trysky, ovládací a detekční elektroniky a to jak pro stabilní molekuly tak pro modelový radikál.

## **2. Úvod do použitých metodik**

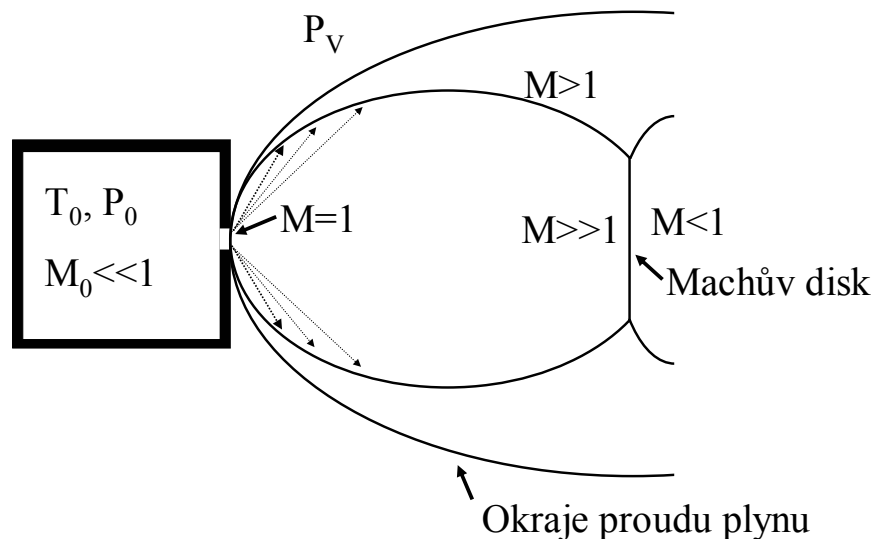
### **2.1 Prostředí supersonické expanze**

Princip chlazení pomocí supersonické expanze do vakua je v současné době dobře popsán [4] a je využíván v celé řadě experimentů v atomové a molekulové fyzice jakož i ve fyzikální a analytické chemii [5-9]. Umožňuje zchlazení vnitřních modů (vibračních, rotačních) molekul v paprsku na teplotu blízkou absolutní nule. Supersonický paprsek je vytvořen prouděním plynu skrz malý otvor (trysku) z prostředí vysokého tlaku do prostředí nízkého tlaku, jak je schematicky ukázáno na obr. 2.1.

Chceme-li dosáhnout nízkých teplot, jsou atomické plyny výhodnější nežli molekulové, neboť nemohou uchovat vnitřní energii ve vzbuzených rotačních či vibračních stavech. Z tohoto důvodu jsou v molekulární fyzice často používány takzvané „očkované“ paprsky, kdy je do nosného atomárního plynu přidáno poměrově malé množství zkoumané látky. Jelikož tato příměs ovlivňuje chemické vlastnosti plynu, ale jen nepatrně vlastnosti termodynamické, rozeberu zde podrobně jen případ rozpínání monoatomického plynu.

Zdroje molekulárních paprsků se skládají z vysokotlakého zásobníku plynu, štěrbin, kterou proudí plyn a čerpacího zařízení, které udržuje nízký tlak v místě proudění. Aby docházelo k chlazení translačních (a u molekul i vnitřních) stavů volnosti je potřeba aby stagnační tlak (vysoký tlak před štěrbinou) a velikost štěrbin splňovaly podmínku  $D \gg \lambda_0$ , kde  $D$  je charakteristický rozměr štěrbin a  $\lambda_0$  je střední volná dráha plynu v rezervoáru.

Expanze plynu za tryskou může být za isentropických podmínek (bez změny entropie) a při zanedbání přenosu tepla popsána kvantitativně na základě numerických výpočtů [4]. Na obrázku 2.1 vidíme typický průběh .



Obrázek 2.1: Průběh volné supersonické expanze. Pokud poměr stagnačního tlaku a tlaku v rezervoáru přesáhne kritickou mez, dosáhne ve štěrbině plyn rychlosti zvuku a dále se šíří nadzvukovou rychlostí. Tlak v rozpínajícím se plynu klesá až pod úroveň tlaku vnějšího. V určité vzdálenosti se tato nerovnováha zhroutí, plyn se prudce zpomalí, ohřeje a jeho tlak vzroste. Tato oblast se nazývá Machův disk.



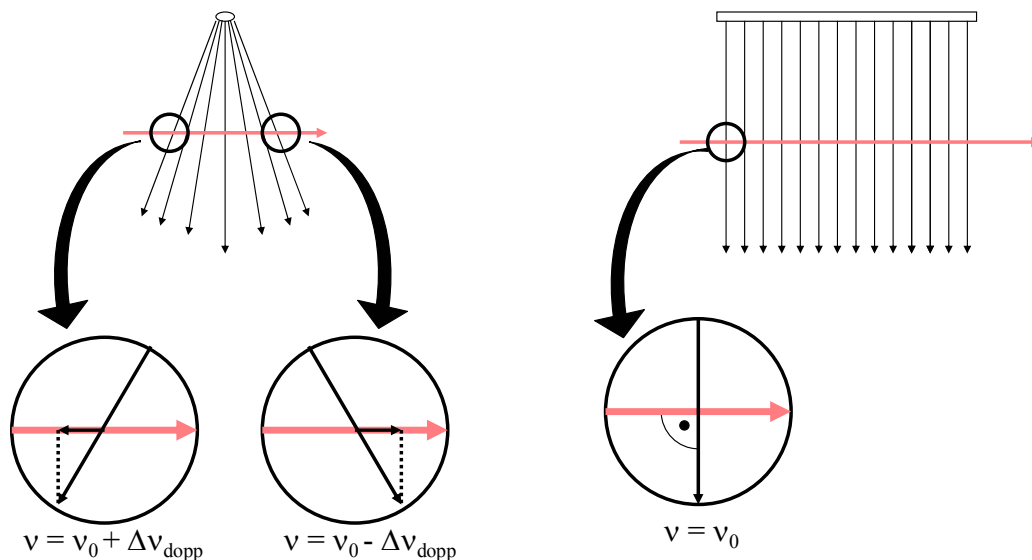
Plyn v rezervoáru je v klidu, stagnační podmínky jsou označeny indexem 0. Vnější tlak mimo zdroj je označen  $P_V$  (a  $P_V < P_0$ ). Díky rozdílu tlaků  $P_0 - P_V$  je plyn urychlován směrem ke štěrbině a tryská z ní do vnějšího prostředí. Jestliže poměr tlaků splní podmínku  $(P_0/P_V) \geq ((\kappa+1)/2)^{\kappa/(\kappa-1)}$ , kde Poissonova konstanta  $\kappa = c_p/c_v$ , je ve štěrbině dosažena rychlost zvuku ( $M=1$ , kde  $M$  se nazývá Machovo číslo a je definováno jako poměr lokální rychlosti proudění  $w$  a lokální rychlosti zvuku  $c_s$ ) a dále se plyn rozpíná supersonicky. Pokud je tato podmínka splněna, tlak v ústí výstupní štěrbině se stane nezávislým na vnějším tlaku a jeho hodnota je dána vztahem  $P_0(2/(\kappa+1))^{\kappa/(\kappa-1)}$ . Vzhledem k počátečním podmínkám tento tlak i za štěrbinou převyší tlak  $P_V$ , a proudění je takzvaně podexpandované. Jako důsledek dochází k dalšímu rozpínání vůči vnějšímu tlaku, pod úhlem daným podmínkami  $P_V, T_V$ . Čím nižší je vnější tlak, tím je úhel rozpínání větší. Proudění je nadzvukové  $M>1$  a Machovo číslo se zvětšuje se vzdáleností od trysky. Jelikož nadzvukový proud nemá informace o prostoru do kterého proudí, přeexpanduje do tlaku menšího než  $P_V$ . V důsledku toho se po stranách objevují rázové vlny, které mění směr proudění, popřípadě ho zpomalí na podzvukové, pokud změna směru není dostačující. Konečně v oblasti takzvaného Machova disku se tyto boční vlny protínají, plyn dosáhne tlaku daného normálním prouděním, jeho teplota skokově vzroste a rychlost klesne na podzvukovou.

## **2.2 Volná supersonická expanze v štěrbinové pulsní výbojové trysce**

Trysky se štěrbinovým tvarem ústí trysky mají jiné vlastnosti než s kruhovým díky jiným podmínkám rozpínání plynu [10]. V limitu nekonečně dlouhé štěrbině dochází k rozpínání pouze ve směru kolmém ke směru štěrbině. Naproti tomu rozpínání z kruhové trysky je axisymetrické. V důsledku toho klesá hustota plynu u štěrbinové trysky lineárně se vzdáleností od ústí, zatímco u kruhové trysky je tento pokles hustoty kvadratický. Chlazení ve štěrbinové trysce probíhá proto pomaleji a množství srážek je vyšší v porovnání s kruhovou štěrbinou o stejné ploše. Dochází proto k lepší termalizaci mezi kinetickou teplotou a vnitřními stavy molekul.

Ze spektroskopického hlediska poskytuje štěrbinová tryska dvě důležité výhody v porovnání s tryskou kruhovou. Největším přínosem je mnohonásobné prodloužení absorpční dráhy. V našem případě je štěrbina dlouhá 4 cm, optická dráha při dvojnásobném průchodu je tedy 8 cm. Laserový paprsek prochází ~1mm pod štěrbinou, tedy v oblasti vysoké hustoty rozpínaného plynu. Při použití kruhové trysky by za ekvivalentních experimentálních podmínek byla efektivní absorpční dráha ~2 mm. Toto dramatické prodloužení optické dráhy je klíčové při použití metod přímé absorpce pro detekci .

Další výhodou štěrbinové trysky je zúžení Dopplerovského profilu studované absorpční čáry. Z obrázku 2.2 je zřejmé, že u rozpínání z trysky kruhového profilu mají molekuly polovinu optické dráhy průmět rychlosti proti paprsku a polovinu ve směru paprsku. U poloviny molekul tedy dochází k posunu absorpce k nižším frekvencím a u druhé k frekvencím vyšším. Přestože je tento efekt pozvolný, dochází ke komplikovanému Dopplerovskému rozšíření spektrální čáry. U nekonečné štěrbinové trysky se pohybují všechny molekuly kolmo na měřící paprsek a k takovému rozšíření tedy vůbec nedochází. U reálné štěrbině existují sice okrajové efekty pohybu molekul proti či s paprskem, ale ty jsou mnohem slabší než u čistě kruhového profilu. Dopplerovské rozšíření je tedy dominováno zbytkovou kinetickou teplotou v trysce, typicky ~10 K.



Obrázek 2.2: Rozpínání plynu na štěrbině trysky. Průmět rychlosti plynu do směru paprsku se v případě kruhové štěrbině podél dráhy paprsku mění, způsobuje tedy složité Dopplerovské rozšíření. U štěrbinové trysky proudí plyn kolmo k paprsku a jeho proudění tedy Dopplerovské rozšíření nezpůsobuje.

V oblasti blízko ústí štěrbinové trysky také hustota plynu klesá lineárně se vzdáleností od trysky a ne kvadraticky jako u ústí kruhového průměru. Vyšší hustota ve stejné vzdálenosti od ústí přináší nejen vyšší absorpci, ale hlavně mnohem vyšší pravděpodobnost trojčásticových srážek. To umožňuje tvorbu radikálů, stabilních molekul a klastrů i mimo výboj v následných chemických reakcích podél proudu expandujícího paprsku.

K hlavní nevýhodě štěrbinové trysky patří větší množství procházejícího plynu a tím vyšší nároky na čerpání. Při stejné čerpací kapacitě tedy může mít tryska s kruhovým ústím vyšší stagnační tlak, vyšší rychlost expanze a tedy dosáhnout nižších teplot molekul. Toto omezení je z technického pohledu velmi důležité a limituje použití štěrbinových trysek pracujících v kontinuálním režimu. Daleko rozšířenější jsou proto štěrbinové trysky pracující v pulsním režimu, kdy je přívod plynu do trysky otevírán speciálním ventilem takže vznikají krátké plynové pulzy. Ačkoli tento přístup do značné míry řeší problémy s čerpací rychlostí, je toto řešení poměrně technicky náročné a na rozdíl od pulsních kruhových trysek nejsou taková zařízení komerčně dostupná. Z těchto důvodů je rozšíření štěrbinových trysek jak pro chlazení, tak i ve spektroskopii, poměrně malé a to navzdory jejich jednoznačným výhodám pro absorpční měření.

Oblast proudění mezi tryskou a Machovým diskem se nazývá tichou zónou, ve které se plyn rozpíná s minimálním množstvím vzájemných srážek. Při typických experimentálních podmínkách lze v této oblasti dosáhnout teplot  $T_{\min} < 10$  K.

### **2.3 Absorpční spektroskopie**

Pro výpočet absolutní hodnoty koncentrace z naměřené hodnoty intenzity absorpce použijí Lambert-Beerův zákon.

$$I = I_0 e^{-N\sigma l} \quad (2.1)$$

Kde  $I$  je měřená intenzita,  $I_0$  je maximální intenzita,  $N$  je koncentrace látky,  $\sigma$  je absorbance a  $l$  je délka dráhy po kterou látka absorbuje záření.

$\frac{I}{I_0} = e^{-N\sigma l}$ , jestliže pro exponent platí  $N\sigma l \ll 1$ , což je v našem případě splněno,

můžeme vzorec rozvinout pomocí Taylorova rozvoje. První dva členy dávají

$$\frac{I}{I_0} = (1 - N\sigma l)$$

$$1 - \frac{I}{I_0} = N\sigma l$$

$$\frac{I_0 - I}{I_0} = N\sigma l$$

$$\frac{\Delta I}{I_0} = N\sigma l \text{ kde } \Delta I \text{ značí rozdílový signál, tj. ten který fakticky měříme. Jeho integrací}$$

přes vlnčet  $\bar{\nu}$  získáme integrovanou absorbanci, kterou značíme  $\Sigma$ .

$$\Sigma = \int \frac{\Delta I}{I_0} d\bar{\nu} = Nl \int \sigma d\bar{\nu} \text{ kde } \int \sigma d\bar{\nu} \equiv S \text{ je integrovaná intenzita, což je hodnota}$$

tabelovaná pro různé molekuly a získáme ji z některé databáze, např. Hitran

Získáváme tedy konečný vztah

$$N = \frac{\int \frac{\Delta I}{I_0} d\bar{\nu}}{lS} = \frac{\Sigma}{lS} \quad (2.2)$$

## 2.4 Vztah integrované intenzity $S$ a Einsteinových koeficientů

úvod k Einsteinovým koeficientům:

$A$  je koeficient spontánní emise,  $B_{12}$  koeficient absorpce,  $B_{21}$  stimulované emise.

Koeficient  $B = B_{12} = B_{21}$  a vztah ke koeficientu  $A$  vyjadřuje rovnice

$$A = \frac{8\pi h \nu^3}{c^2} B \quad (2.3)$$

Běžně je tedy tabelován pouze koeficient  $A$ .

Lze odvodit [11]:

$$B = \int \frac{\sigma(\nu)}{h\nu} d\nu \approx \frac{1}{h\nu_0} \int \sigma(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \frac{1}{h\nu_0} S \quad (2.4)$$

Druhá část výrazu předpokládá, že absorpční čáry jsou úzké, tj.  $\Delta\bar{\nu} \ll \bar{\nu}_0$  což můžeme jistě předpokládat pro přechody se sub-Dopplerovskou šířkou čáry.

Pomocí rovnic (2.2) (2.3) (2.4) a vztahu mezi frekvencí  $\nu$  a vlnočtem  $\bar{\nu}$  ;  $\nu = c \cdot \bar{\nu}$  získáme konečně

$$A = \frac{8\pi\nu_0^2 c}{Nl} \Sigma \quad (2.5)$$

Toto je klíčový vztah, neboť nám propojuje měřenou veličinu  $\Sigma$  a molekulární parametr  $A$ .

Pomocí rovnic (2.4) a (2.5) získáme obdobný vztah i mezi  $S$  a  $A$ :

$$A = 8\pi\nu_0^2 c S \quad (2.6)$$

#### **2.4.1 Srovnání $S$ a $A$ v databázi Hitran**

Výstup databáze Hitran [12] udává pro každou čáru jak integrovanou intenzitu  $S$  tak i Einsteinův koeficient  $A$ , což se může zdát nadbytečné. V databázi Hitran je však integrovaná intenzita definována mírně odlišně než v rovnici (2.2). Zatímco my jsme předpokládali dvouhladinový systém s přechodem od stavu 1 do stavu 2 a  $N$  tedy udávalo koncentraci stavu 1, Hitran udává celkovou koncentraci molekul při teplotě 296 K. Obsazení stavu počítá za předpokladu Boltzmanova rozdělení za pokojové teploty. Jelikož v našem experimentu není vzorek za pokojové teploty musíme vztáhnout integrované absorbance  $S$  ke koeficientu  $A$  pomocí rovnice (2.5) a počítat koncentrace daného kvantového stavu.

Měření přímé absorpce je náročnější díky potřebě zároveň měřit signál i maximální intenzitu laseru stejným detektorem, avšak ze znalosti integrované intenzity získáváme přímo absolutní hodnoty koncentrací.

#### **2.5 Translační teplota, Dopplerovské rozšíření, profily spektrálních čar**

Translační teplotu, odvozenou od pohybu částic vůči střední rychlosti, můžeme určit z rozšíření tvaru spektrální čáry. Toto rozšíření je způsobeno Dopplerovským posunem, tedy že molekuly pohybující se proti paprsku absorbují záření o nižším kmitočtu a molekuly pohybující se od paprsku absorbují záření u vyšším kmitočtu než by odpovídalo energii přechodu.

Přesný vzorec pro relativistický Dopplerův posun je:

$$v_{\text{pozorované}} = v_0 \cdot \left( \frac{1 - \frac{w}{c}}{1 + \frac{w}{c}} \right)^{1/2} \quad (2.7)$$

kde  $v_0$  je vlnčet přechodu,  $w$  je rychlost částice a  $c$  je rychlost světla. Pro  $w/c \ll 1$  můžeme počítat s přibližným vzorcem

$$v_{\text{pozorované}} = v_0 \cdot \left( 1 - \frac{w}{c} \right) \quad (2.8)$$

Pozorovaný Dopplerovský profil čáry můžeme odvodit přímo z Maxwell-Boltzmanova rozdělení rychlostí v jedné dimenzi ( $M$  je hmotnost částice)

$$f(v) = e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \quad (2.9)$$

ze vzorce (2.8) vyjádříme rychlost  $w = \frac{c}{v_0}(v_0 - v)$  a po dosazení do (2.9) získáváme:

$$f(v_0 - v) = A e^{-\left(\frac{Mc^2}{2RTv_0^2}\right)(v_0 - v)^2} = \left(\frac{2M}{\pi RT}\right)^{1/2} \frac{c}{v_0} e^{-\left(\frac{Mc^2}{2RTv_0^2}\right)\Delta v^2} \quad (2.10)$$

Kde  $A$  je normalizační faktor. Po integraci vzorce získáme vztah mezi šířkou čáry a teplotou

$$\Delta v_{FWHM} = v_0 \cdot \left[ \frac{2}{c} (R \cdot 2 \ln 2)^{1/2} \right] \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (2.11)$$

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

$$T = \left( \frac{\Delta v_{FWHM}}{v_0} \right)^2 \frac{M}{(7.1623 \times 10^{-7})^2} \quad (2.12)$$

Tento vzorec počítá Dopplerovské rozšíření závislé pouze na tepelném pohybu z Maxwell-Boltzmannova rozdělení rychlostí. Rozšíření čar v experimentech s proudícím plynem může být způsobeno i uspořádaným pohybem molekul ve směru paprsku či proti

němu. Ve šterbinové trysce je tento efekt částečně potlačen, neboť většina plynu proudí ve směru kolmém k paprsku.

## 2.6 Odhady rotační teploty z populace rotačních stavů

Rotační teplotu budu odvozovat Boltzmannovou analýzou z předpokladu, že jsou populace stavů v termodynamické rovnováze. Pro vodu i pro OH bylo tedy potřeba změřit koncentrace alespoň dvou rotačních stavů.

Pro populace stavů platí obecně:

$$N_i = g_i \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Z(T)} \quad (2.13)$$

Kde  $E_i$  je energie příslušného rotačního stavu,  $k$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  rotační teplota,  $Z(T)$  je partiční funkce daná rovnicí

$$Z(T) = \sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (2.14)$$

a  $g_i$  je degenerace daného stavu  $g_i = g_{ns} (2J+1)$ .  $g_{ns}$  je nukleární spinová degenerace, konkrétně u vody  $g_{ns} = 1$  pro kc(kvantová část průmětu momentu hybnosti; podrobněji na str. 40) sudé (para molekula) a  $g_{ns} = 3$  pro kc liché (orto molekula). Jelikož mezi parastavy a ortostavy není ustanovena termodynamická rovnováha a změřil jsem koncentrace pouze jednoho parastavu, budu rotační teplotu vody stanovovat ze dvou ortostavů. U OH radikálu jsem nestanovil koncentrace třetího, nejméně populovaného stavu, rotační teplotu tedy stanovuji z prvních dvou.

Boltzmannova analýza rotační teploty:

Po zlogaritmování rovnice (2.13) získáme výraz vzorec:

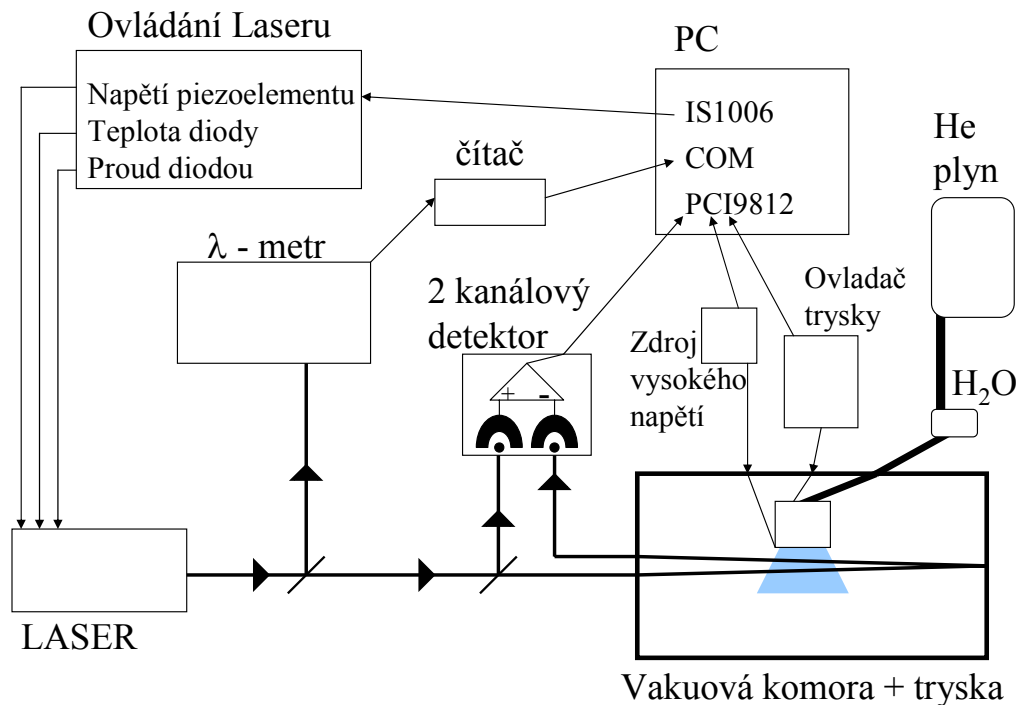
$$\ln\left(\frac{N_i}{g_i}\right) = -\ln(Z(T)) - \frac{E_i}{kT} \quad (2.15)$$

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

### 3. Experimentální aparatura

#### 3.1 Experimentální aparatura – celkový přehled

Jelikož mezi cíle této diplomové práce patří nejenom charakterizace vlastností výbojové supersonické trysky jako zdroje volných radikálů, ale i tvorba tohoto zdroje, budu se v následujících kapitolách věnovat popisu tohoto zařízení detailně.



Obrázek 3.1: Schéma experimentálního zařízení. Základem zařízení je vakuová komora a supersonická pulsně otevíraná tryska produkující molekulové radikály v závislosti na směsi plynu a napětí na výboji v trysce. Vlastnosti radikálů měříme diodovým laserem, jehož intenzitu snímáme na dvoukanálovém detektoru a vlnovou délku pomocí  $\lambda$ -metru. Laser ovládám pomocí samostatné jednotky, která může přijímat i signál z počítače, který také monitoruje signály z detektorů a ovladačů trysky.

Popis aparatury jsem rozdělil na čtyři podkapitoly. V první popíši samotný zdroj radikálů, kam patří supersonická výbojová tryska a vakuová komora. Druhá podkapitola se bude věnovat optické detekční části, sestávající z diodového laseru a optických prvků. Ve třetí podkapitole rozeberu výpočetní a řídicí část, tedy počítač a další elektroniku.

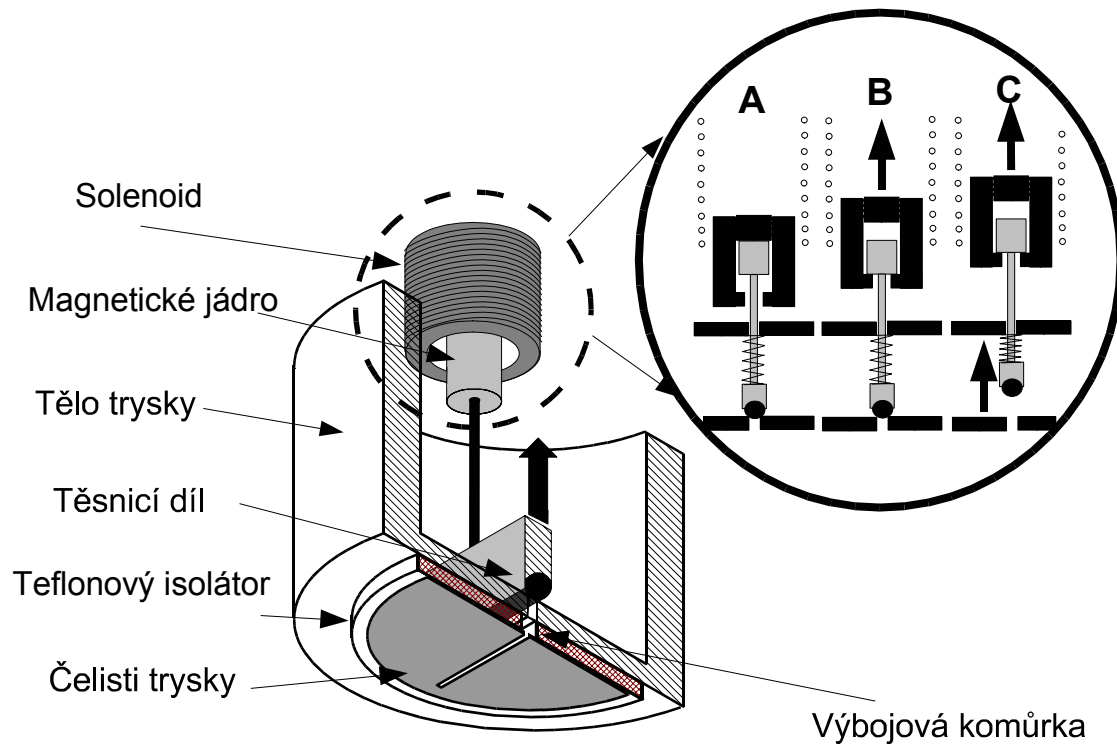


Poslední podkapitola je věnována ovládacímu software, který jsem vytvořil pro tento druh experimentu v rámci této práce.

### **3.2 Vakuová komora a supersonická výbojová tryska**

Základem první části je vertikálně umístěná supersonická výbojová tryska [13]. Na trysku je připojen zásobník s hnacím plynem, kterým je v mém případě helium, a rezervoár s látkou, z níž chci tvořit radikály. V tomto experimentu to byla heliem probublávaná zkumavka s vodou. Jehlový ventil za rezervoárem s vodou zajišťuje konstantní průtok a tedy při dané frekvenci otevírání trysky i stagnační tlak (tlak před tím, než začne proudit plyn do trysky). Konkrétně jsem byl schopen stagnační tlak měnit po 0,05 bar (bar =  $10^5$  Pa), mám tedy měření pro tři různé tlaky v nízkotlakém režimu (0,1 bar, 0,15 bar, a 0,2 bar) a tři měření ve vysokotlakém režimu (0,25 bar, 0,3 bar, 0,35 bar). Při změně frekvence otevírání trysky či změně nastavení jehlového ventilu bylo třeba čekat na ustálení rovnovážného proudění, typicky 1 minutu. Probublávání vody zajišťuje parciální tlak  $H_2O$  cca 20 torr při pokojové teplotě v prostoru před jehlovým ventilem, za jehlovým ventilem je v důsledku redukce tlaku parciální tlak vody přibližně 4-6 torr, mísící poměr se však zachovává. Snížení parciálního tlaku vody tímto způsobem eliminuje její kondenzaci v přívodním potrubí a v objemu vlastní trysky.

Otevírání trysky je zajištěno mechanismem pulsního ventilu, který je ovládán za pomoci dvou cívek elektromagnetu. Jádra těchto cívek jsou navlečena na tyčky spojené s gumovým těsněním, které uzavírá otvor o rozměrech 40 mm x 0.3 mm. Po zapojení elektrického obvodu jsou jádra vtahována do cívek. Zpočátku volně a tedy mohou zrychlovat. V určitý moment narazí na zářáčky konce tyček, na které jsou navlečeny a prudce nadzdvihnou těsnění, čímž otevřou pulsní ventil a plyn může proudit do trysky (viz obrázek 3.2). Po vypnutí proudu cívkami vrátí přítlačné pružiny jáderka i těsnění do původní polohy a opět trysku uzavřou. Ventil je otevřen po dobu jedné milisekundy, opakovací frekvence otevírání je přibližně 2-5 Hz.



Obrázek 3.2: Průřez výbojovou tryskou. Nosný plyn s prekurzorem je přiváděn do těla trysky. Po průchodu proudy solenoidy a oddálení těsnicího dílu od vstupní štěrbině začne díky spádu tlaků proudit do výbojové komůrky a poté skrz čelisti trysky dále do vakuové komory. Ve výřezu je pod písmenem A ukázána uzavřená štěrbině, po zapnutí proudy solenoidem je jádro obepínající tyč připevněnou k těsnicímu dílu volně vtahováno do solenoidu (B), po nárazu jádra na konec tyčky je výbojová komůrka prudce otevřena (C).

Za tímto pulsním ventilem proudí plyn dále do výbojového prostoru jehož rozměry jsou určeny teflonovým izolátorem, který odděluje vlastní tělo pulsního ventilu od omezující štěrbině trysky. Tato omezující štěrbině je tvořena dvěma čelistmi, jejichž vzdálenost je při sestavování trysky nastavena pomocí distančního plíšku známé tloušťky. Vzhledem k tomu, že šířka této omezující štěrbině je nastavována na hodnoty nižší než 0,3 mm, bude proudění v tomto výbojovém objemu subsonické a plyn dosáhne rychlosti zvuku až v omezující štěrbině při výstupu z trysky. Na výstupní čelisti trysky je přivedeno záporné napětí 200-500 V. Mezi těmito čelistmi (katodou) a tělem pulsního ventilu (anodou) vzniká za přítomnosti plynu výboj. Distanční teflonové izolátor určují objem výbojové komůrky, v těchto experimentech jsem použil izolátory s šířkou štěrbině 1 mm a o několika různých tloušťkách.

Voltampérové charakteristiky jsme proměřili pro tloušťku distanční destičky a tedy i vzdálenost elektrod 1 mm, 2 mm a 3 mm. Tato vzdálenost efektivně určuje dobu průletu molekul plynu výbojem, což je podle mých předpokladů důležité pro úroveň disociace molekul prekurzorů ve výboji a následné chemické reakce molekul.

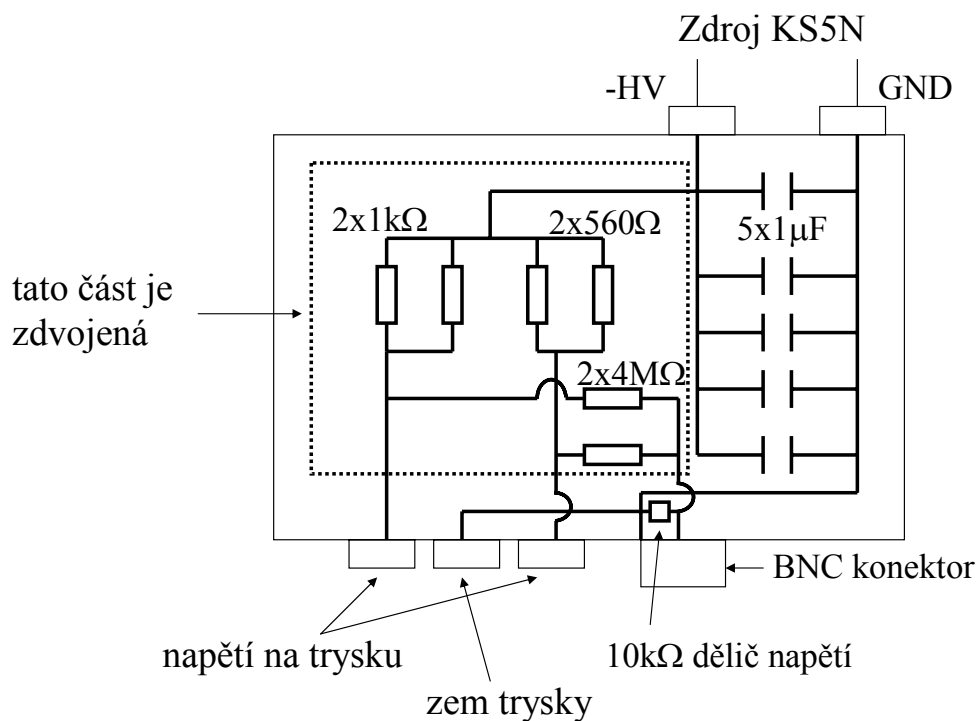
Potřebné průrazné napětí mi poskytuje kaskáda kondenzátorů s měnitelnou hodnotou výstupního omezovacího odporu. Komerční zdroj napětí od firmy Applied kilovolts (typ KS5N), který byl pro tyto studie použit, pracuje při napětí 50V až 5kV, avšak je schopen poskytnout pouze 1mA proudu. Použil jsem ho jako základ vlastního zdroje napětí, který je na obrázku 3.3. KS5N nabíjí kondenzátory o celkové kapacitě 5 $\mu$ F, na elektrody je napětí přiváděno ze třech různých výstupů, poskytujících možnost přepínat výstupní omezovací odpor mezi hodnotami 500 $\Omega$ , 280 $\Omega$  a 110 $\Omega$ . K monitorování napětí na elektrodách trysky slouží dělič napětí. Díky paralelnímu propojení tří větví s odpory 4M $\Omega$  ve vysokonapěťové sekci děliče, je výsledný dělicí poměr

$$\frac{10^4}{\frac{4 \cdot 10^6}{3} + 10^4} = \frac{1}{134,3};$$

na výstupu k monitorování je tedy napětí 134,3 krát menší než napětí na elektrodách. Výstupní napětí děliče je monitorováno digitálním osciloskopem. Doba nabíjení kondenzátoru je jeden z limitujících prvků určujících maximální hodnoty opakovací frekvence otevírání trysky.

Při experimentech prezentovaných v této práci jsem použil limitující šířku štěrbiny trysky 0,08 mm a délku štěrbiny 40 mm. Vzdálenost čelistí trysky je měnitelná, nastavuji ji tak, že dorazím čelisti k distančnímu plíšku a po upevnění čelistí plíšek vytáhnu. Šířka 0,08 mm je dána změřením tloušťky tohoto plíšku. V čelistech dosahuje plyn Machova čísla 1 a začíná se supersonicky rozpínat do vakuové komory.

Ve vakuové komoře je plyn odčerpáván pomocí difuzní vývěvy o čerpací rychlosti 2000 l/s, která je předčerpávaná rotační vývěvou. Tlak v komoře držím u horní hranice funkčnosti difuzní vývěvy, což je asi 0,2 Pascal. Množství plynu, které do komory pouštím ovlivňuji stagnačním tlakem a opakovací frekvencí otevírání trysky, při použití vyššího stagnačního tlaku tedy musím snížit frekvenci a naopak při nižším tlaku mohu měřit s vyšší opakovací frekvencí, což zrychluje i samotné měření.



Obrázek 3.3: Schéma zdroje vysokého napětí. Zdroj KS5N dodává záporné napětí do 5kV, kterým nabíjíme pět paralelně zapojených kondenzátorů. Napětí z nich vedeme na trysku přes tři různé omezovací odpory. Kvůli vysokým proudům jsou vnitřně realizovány dvěma paralelně zapojenými odpory. K monitorování napětí používáme paralelní větev s děličem napětí, vyvedeným na BNC konektor.

Celé tělo trysky lze snadno posouvat ve vertikálním směru a tím měnit vzájemnou polohu trysky a detekčního laserového paprsku. Dále lze v určitém malém rozsahu s tryskou manipulovat i do stran a libovolně ji otáčet, můžeme tedy nastavit molekulární svazek, aby jím detekční laserový paprsek procházel tak, že absorpční dráha je optimální z hlediska délky i směru proudících molekul.

Jelikož po otevření vakuové komory je po jejím opětovném odčerpání nutno opět ladit laserový paprsek, a nechat trysku běžet po určitou dobu, než dojde k ustálení všech prvků, je důležité, aby co nejvíce parametrů experimentu bylo nastavitelných i pokud je aparatura pod vakuem. V případě této aparatury tak mohou měnit vzdálenost trysky od paprsku, napětí na výboji, proud výbojem, frekvenci otevírání trysky, hnací plyn, složení vzorku, stagnační tlak či vlnovou délku laseru tak, aby bylo možno měřit jinou molekulu či radikál.

Vzdálenost elektrod výboje a tedy doba kterou stráví plyn ve výboji a šířka výstupní štěrbin jsou měnitelné pouze po otevření komory a rozebrání trysky.

### **3.3 Sestava laserového spektrometru**

Základem detekční části je diodový laser laditelný v blízké infračervené oblasti (dále jen laser). Tento druh laseru jsem zvolil díky dvěma kritériím. Za prvé se v této oblasti spektra nacházejí přechody odpovídající vzbuzení dvou vibračních kvant (anglický výraz overtone) mnou měřených částic [14] a za druhé díky svému masovému použití v telekomunikacích jsou tyto lasery vyráběny ve velkých sériích a tedy za dostupnou cenu.

Mezi hlavní charakteristiky každého spektroskopického zdroje patří výkon, rozsah ve kterém je schopen pracovat a spektrální rozlišení. Diodové lasery nejsou výkonové, nejsilnější běžně používané mají výkon desítek mW. Oblast ve které pracuje a přes kterou je schopen se přeladit je dána složením polovodiče. Vlnové délky dnes vyráběných laserů sahají od infračervených přes viditelné až do blízké ultrafialové oblasti, konkrétní laserovou diodu lze přeladit o 10-50nm, v závislosti na konkrétní vlnové délce laseru.

Ladicí charakteristiky samotných laserových diod jsou z hlediska spektroskopického použití velmi problematické. Vlnovou délku lze měnit změnou teploty či proudu diodou, v obou případech však dochází k diskontinuálním módovým přeskokům. Podstatně lepších výsledků lze dosáhnout při použití laserové diody v uspořádání s vnějším rezonátorem, kdy je použita difrakční mřížka k volbě vlnové délky pomocí optické zpětné vazby.

Spektrální šíře této optické zpětné vazby (disperzní pás) je dána kvalitou optické mřížky, výsledná intenzita je určena konvolucí s „hřebenem“ módů vnějšího rezonátoru a módů vlastní diody. Při přeladování, které se děje změnou úhlu zrcadla, se posouvá disperzní pás mřížky. Pokud bychom naprosto synchronně měnili i celkovou velikost rezonátoru, posouvaly by se zároveň jeho módy a k žádným přeskokům by nedocházelo. Bohužel se tohoto bezpřeskokového přeladování nedá dosáhnout v celém rozsahu zisku diody, ale vhodnou geometrií vnějšího rezonátoru lze dosáhnout dostatečně široké bezpřeskokové oblasti pro naše měření, a v případě, že se přeskok nachází ve zkoumané oblasti, mohu kombinací se změnou teploty tento přeskok posunout mimo ní. [15,16]

Pro experimenty v této práci byl použit komerční diodový laser s externím rezonátorem od firmy Sacher Laser, která ho dodává i s ovládací elektronikou. S použitou laserovou diodou lze toto zařízení přeladovat v rozmezí vlnových délek 1341 nm až 1420 nm.

Výstupní výkon je 3mW a spektrální šířka 1MHz. Vlnovou délku emitovaného záření můžeme nahrubo nastavovat ladicím šroubem, který nastavuje úhel difrakční mřížky a v malém rozsahu ji lze kontinuálně přeladovat pomocí ovládací elektroniky a to změnou napětí na piezoelementu, který též ovládá polohu mřížky. V případě přeskoků módů laseru, nebo jiného nestandardního chování mohou nezávisle ovlivnit vlnovou délku pomocí změny teploty nebo změnou proudu diodou.

Laserový paprsek je kolimován a soustavou clonek justačních clonek směřován na první beamsplitter, kde se dělí tak, že slabší větve jde do  $\lambda$ -metru, a ve druhé, měřicí, je další větvení. Odvádí se z ní referenční paprsek, který jde na první diodu rozdílového fotodetektoru a signálový paprsek, který dvakrát prochází vakuovou komorou plynem pod štěrbinou trysky a poté dopadá na druhou diodu rozdílového fotodetektoru.

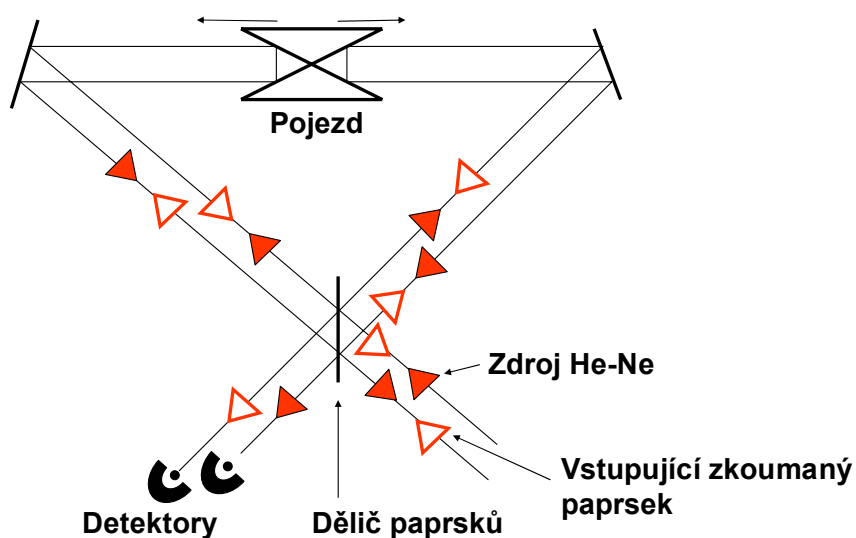
Soustava justačních clonek mi při změně geometrie (ať již záměrné, nebo způsobené např. napuštěním a vypuštěním vakuové komory) umožňuje snadno nastavit pozici zrcadel tak, aby paprsek procházel po požadované dráze. Jelikož je mnou použitý laser okem neviditelný používám viditelný „tracer“ který na začátku naladím tak, aby procházel zmíněnými clonkami a poté správně aparaturou. Měřicí neviditelný paprsek lze potom nastavit tak, aby procházel shodně s viditelným paprskem justačními clonkami (což není tak náročné) a poté už prochází po téměř stejné dráze jako předtím tracer. K minimální odchylce může dojít na optických elementech jako je beamsplitter díky disperzi, tato odchylka je však již snadno odladitelná.

V Lambert-Beerově zákoně pro absorpci je jako jeden z parametrů vzdálenost, po kterou paprsek prochází zkoumaným médiem. V tomto experimentálním uspořádání je tato délka přímo omezena délkou štěrbinou trysky a tedy v porovnání s například absorpcí v květině poměrně malá. Snadným způsobem jak prodloužit absorpční dráhu je umístit na druhý konec komory zrcadlo, které ho odrazí po mírně odlišné dráze zpět, a teprve poté ho vést na detektor. Dráha a tím pádem i absorbance se zvýší dvakrát. Minimální rozdíl v drahách obou paprsků je důležitý, neboť koncentrace sledovaných molekul se díky rozpínání mění se vzdáleností od trysky.

Důležitým prvkem pro detekci je rozdílový detektor. Jeho součástí jsou dvě fotodiody, z nichž jedna detekuje referenční paprsek a druhá paprsek, který prošel vzorkem. Diody jsou zapojené v diferenčním uspořádání, takže dochází k redukci rušivých signálů, které

jsou společné v signálové i referenční větvi. Díky tomu je možné měřit rozdílový signál, způsobený konkrétně otevřením trysky a absorpcí v signálové větvi s vysokou citlivostí. Měřením rozdílového signálu dosahuji tedy značného potlačení šumu. Dále jsem schopen měřit i celkovou intenzitu signálu a použitím vzorce (2.2) tedy získám absolutní měření koncentrace měřené látky.

Vlnočet diodového laseru je měřen pomocí  $\lambda$ -metru, viz obrázek 3.4. Toto optické zařízení je založené principu na Michelsonova interferometru. Měřený laserový paprsek vstupuje do  $\lambda$ -metru, na beamsplitteru se část (~10%) odrazí do první větve, kde se odrazí od retroreflektivního hranolu (koutový odražeč) na pohyblivém pojezdu a po jiné dráze se vrací na beamsplitter, kterým prochází. Paprsek, který vstoupil do druhé větve se odráží od druhého retroreflektivního hranolu na zadní straně pojezdu, vrací se na beamsplitter kde interferuje s paprskem z prvního ramene a výsledný paprsek dopadá na detektor. Díky tomu, že se cestou k detektoru oba paprsky jednou od beamsplitteru odrazí a jednou jím projdou mají oba podobnou intenzitu a intenzita záření při destruktivní interferenci je tedy blízká nule. Referenční He-Ne laserový paprsek je veden po stejné optické dráze v opačném směru. Vstupuje do  $\lambda$ -metru tak, že beamsplitterem prochází v místě kde zkoumaný paprsek  $\lambda$ -metr opouští, tam kde zkoumaný paprsek vstupoval interferuje a odráží se na vlastní detektor. Pojezd s retroreflektivními hranoly na přední i zadní straně zajišťuje změnu dráhy, a to tak, že synchronně mění vzdálenost pro referenční i měřený laserový paprsek. Poměr počtu interferenčních maxim jednotlivých paprsků je v poměru jejich kmitočtů a tedy ze známého kmitočtu referenčního laseru vypočítáme vlnočet měřeného laseru.  $\lambda$ -metr vlastní konstrukce používaný při těchto experimentech umožňuje absolutní kalibraci měřených spekter s přesností  $\Delta\lambda < 0.01 \text{ cm}^{-1}$ .



Obrázek 3.4: Schéma  $\lambda$ -metru. Jedná se o interferometr, kde paprsek z referenčního zdroje i měřený paprsek procházejí po stejné dráze, ale v opačném směru. Změnou dráhy nastávají na detektoru postupně interferenční maxima a minima obou laserových paprsků. Poměr počtu těchto změn je v poměru vlnočtu laserů. Ze znalosti vlnočtu referenčního paprsku dopočítáme vlnočtu měřeného paprsku.

### 3.4 Ovládací elektronika

Jako v téměř každém moderním fyzikálním experimentu využívám i já poměrně velké množství elektronických zařízení. Značnou část klíčových elektronických zařízení jsem vyrobil přímo pro potřeby experimentu a to od návrhu až po finální zapojení.

Centrální část je PC, pomocí kterého provádím sběr a vyhodnocení dat i ovládám část experimentu. Údaje, které získávám jsou: naměřené napětí z rozdílového detektoru (tedy vlastní absorpční signál), vlnová délka laseru naměřená pomocí  $\lambda$ -metru, pomocný signál ukazující průběh otevírání a zavírání trysky. Ovládat můžu přímo napětí na piezoelementu rezonátoru laseru a tedy v určitém rozsahu vlnovou délku laseru. Pro snímání rychlých signálů používám interní kartu PCI9812, která je schopná zastoupit 4-kanálový osciloskop se vzorkovací frekvencí 20MSPS. Signál z čítačů  $\lambda$ -metru snímám pomocí mikrokontroleru a měřená data jsou do PC posílána prostřednictvím seriového COM portu. Výstup z počítače sloužící k ovládání elektroniky laseru je prováděn pomocí D/A karty v ISA sběrnici IS1006, která poskytuje analogové výstupy se 16-ti bitovým rozlišením, které je zapotřebí pro jemné krokování laseru.



Ovládací elektronika laseru je stejně jako vlastní laser od firmy Sacher Laser a obsahuje moduly umožňující nastavení následujících parametrů: proud laserovou diodou, teplotu diody, polohu mřížky. Proud laserovou diodou určující intenzitu paprsku držím v tomto experimentu u horní provozní hranice pro dosažení co největší intenzity. Změna teploty diody je pomalejší, pohybuje se v rámci vteřin až minut, ovládací modul udržuje konstantní teplotu pomocí zpětnovazební smyčky. Hodnota teploty není přímo pro experiment důležitá, pokud jsou však ve spektrální oblasti, ve které měříme, přeskoky módů laseru, mírnou změnou a zpětným doladěním pomocí změny velikosti rezonátoru se zpravidla snadno dostaneme do oblasti stabilní, kde k přeskokům nedochází. Obecně se díky charakteru diodových laserů jejich životnost prodlužuje při používání za nižších teplot, držím tedy v případě mého měření teplotu několik stupňů pod teplotou v laboratoři. Další modul umožňuje změnu napětí přivedeného na piezoelement určující polohu mřížky a to jak přímo na panelu modulu tak i z externího zdroje. Tohoto v mém experimentu využívám pro postupné počítačem řízené přeladování frekvence laseru přes oblast absorpčního přechodu. Další funkce elektroniky laseru (jako například synchronizované přeladování intenzity a velikosti rezonátoru) v tomto experimentu nepoužívám.

Elektronika pro otevírání trysky zesiluje signál získaný z vnějšího impulsového generátoru a pošle elektrický proud do cívek, které otevírají trysku. Na výstupu poskytuje signál úměrný okamžitému proudu cívkami elektromagnetu, který využívám pro spouštění osciloskopu při načítání dat z fotodetektoru.

Pro snímání absorpce používám rozdílový detektor se zpětnou vazbou, která zajišťuje při nulové absorpci nulovou úroveň měřeného signálu. Detektor obsahuje dvě InGaAs fotodiody citlivé v blízké infračervené oblasti. Na jednu přivádím referenční paprsek a na druhou signálový paprsek po průchodu komorou. Díky slabé absorpci mají oba signály velmi podobné intenzity a vysoké citlivosti dosahují tím, že zesilují rozdíl proudů tekoucích diodami. Pro ilustraci máme typický celkový signál 10mV a maximální rozdílový signál po 621-násobném zesílení 20mV. Vynásobím-li celkový signál stejným faktorem dostávám poměr 20 : 6210, tedy v maximu absorpce dosahuje 0,3%. Některé přechody které jsem naměřil mají ovšem signál i 100x menší. Tento rozdíl oproti například experimentům s plynem v kyvetě a absorpcí v infračervené oblasti, kde je

absorpce v řádu procent až desítek procent, je dán menší absorpční dráhou, nižší hustotou a v neposlední řadě tím, že overtonové přechody jsou symetricky zakázané v harmonickém přiblížení.

Pro zjišťování absolutních hodnot frekvence laserového paprsku používám  $\lambda$ -metr, jehož princip byl popsán v předešlém odstavci. Interferenční signály z referenčního He-Ne laseru a našeho diodového laseru jsou po dobu rovnoměrného pohybu pojezdu se zrcadly posílány na rychlé čítače mikrokontroleru, který je digitalizuje a přes COM port odešle do počítače počet maxim pro každý ze signálů. Vždy u konce dráhy pojezdu je načítání dokončeno a odesláno a po odražení pojezdu nazpět se začne načítat nová skupina dat. Počítač následně z poměru počtu interferenčních maxim vypočítá aktuální vlnočet měřeného laseru.

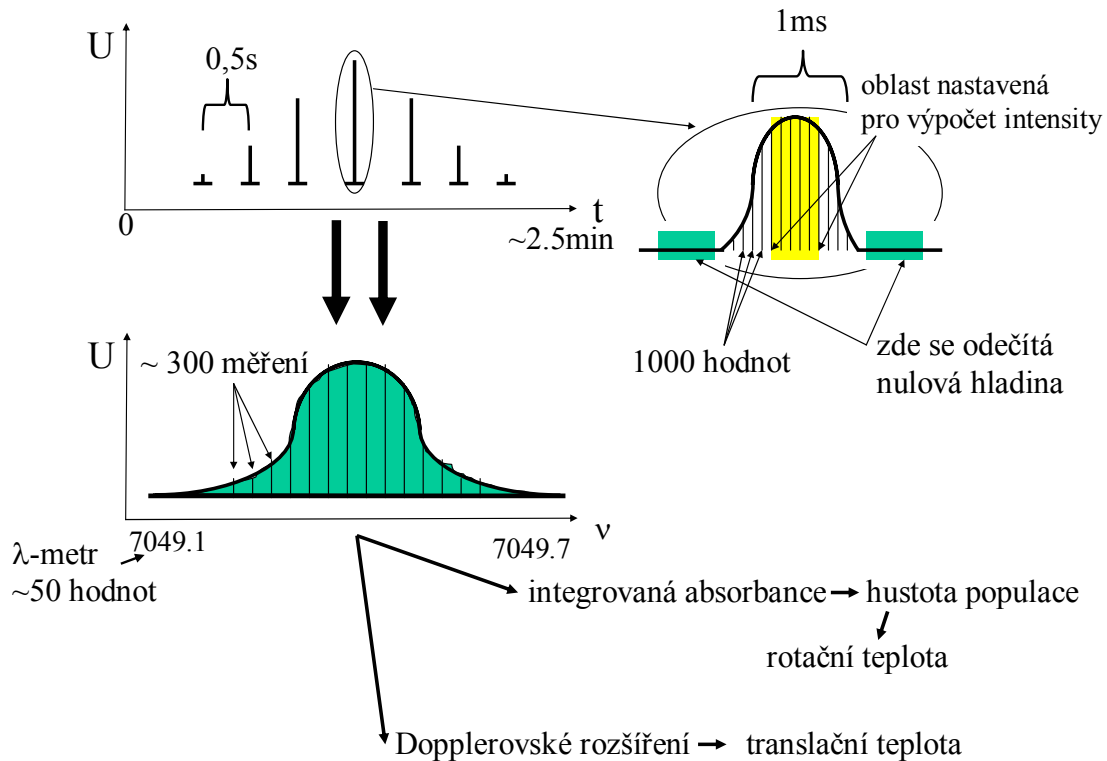
### **3.5 Průběh měření**

Ovládání výše představených elektronických prvků a sběr dat je řízeno počítačem. Na obrázku 3.5 je znázorněn měřicí cyklus. Měřicí cyklus začíná nastavením vlnové délky laseru pomocí napětí piezoelementu určujícím postavení mřížky vnějšího rezonátoru laseru. S frekvencí 2 – 4 Hz přichází z řídicího generátoru impuls pro otevření trysky, který zároveň spouští zápis dat z detektoru na počítačovou kartu PCI9812, která slouží pro rychlý sběr analogových dat s 12ti bitovým rozlišením. Po dobu 2ms, kdy se otevírá a zavírá tryska je načteno 1000 hodnot, které jsou okamžitě zpracovány a změřená hodnota absorbance pro daný vlnočet laseru je zapsána do výstupního souboru.

Ze signálu, který je změřen v okamžiku uzavřené trysky je vypočítána úroveň nulové hladiny intensity, poté je z dat, o kterých víme že pocházejí z okamžiku otevřené trysky, vypočtena intenzita absorpce. V každém samostatném měření máme tedy určenou nulovou hladinu samostatně, což je výhoda oproti kontinuálnímu měření u kterého se fluktuace nulové hladiny signálu projeví jako příspěvek k celkovému šumu. Detailní popis výpočtu signálu je uveden níže u popisu řídicího softwaru.

Následně počítač změní napětí na piezoelementu diodového laseru, čímž se změní vlnočet laseru a měřicí cyklus se opakuje. Získáme tak postupně sadu intenzit v závislosti na čase, respektive na napětí piezoelementu diodového laseru.

Díky datům, která během měření přicházejí asynchronně z  $\lambda$ -metru můžeme provést kalibraci časové osy na osu vlnočtu. Získáváme tedy spektrální profil intenzity absorpce přes měřenou oblast.



Obrázek 3.5: Průběh měření. Pomocí změny napětí na piezoelementu se po krocích proměří intenzita absorpce. V každém kroku se vyhodnotí v závislosti na datech sebraných během otevření trysky, jedno otevření je jeden krok ve spektru. Daty z  $\lambda$ -metru se provede kalibrace vlnočtu a naměřené intenzity se po skončení měření dále zpracovávají.

### 3.6 Řídící software

#### 3.6.1 Práce ovládacího programu

Program pro ovládání experimentu a načítání dat jsem vytvořil v programovacím prostředí Delphi. Díky přidaným knihovnám lze snadno začlenit ovládání A/D a D/A karet ve sběrnicích PCI i ISA, stejně jako načítání dat z COM portu. Program je schopen fungovat ve dvou odlišných režimech a to jako (až čtyřkanálový) osciloskop zobrazující průběh absorpance a dalších veličin během jednotlivého měřicího cyklu nebo v režimu

pro výpočet intenzity a přeladování diodového laseru při samotném spektroskopickém měření.

V režimu osciloskopu karta PCI9812 snímá napětí přivedené na zadaný počet vstupů (1,2 či 4) a zobrazuje průběh jednoho takového načtení hodnot v čase buď s volnou opakovací frekvencí nebo pomocí triggeru přivedeného na kanál 1.

Před spuštěním režimu měření je potřeba nastavit v jakém časovém úseku po spínacím signálu bude snímána intenzita absorpce (během doby otevření pulsního ventilu) a v jakém nulová hladina signálu (když je pulsní ventil uzavřen). Je tedy potřeba počátek načítání dat do karty spínat tak, aby absorpce nastávala synchronně. Sběr dat je proto řízen stejným spouštěcím signálem jako otevírání pulsního ventilu.

Na počátku měřicího cyklu program vypočítá na základě požadovaného počtu měření a zadaného rozsahu měření na jakou hodnotu je potřeba nastavit napětí na piezoelementu a díky kartě IS1006 pošle analogový signál do jednotky pro ovládání laseru, která provede změnu napětí. Program poté čeká na spouštěcí signál k otevření trysky. Karta PCI9812 při obdržení tohoto impulsu načte zadaný počet dat, využívám nastavení na 1000 bodů, které dostatečně pokryjí čas otevření a uzavření trysky. Data načtená do dynamického pole karty jsou programem ihned zpracována (viz níže Výpočet intenzity absorpce), vynesena do grafu a zapsána do textového souboru. Tento krok měření se opakuje, dokud není proměřena zadaná spektrální oblast, nebo dokud není měření přerušeno uživatelem.

Nezávisle na měření časově závislé absorpce kartou PCI9812 přicházejí na port COM2 data z mikrokontroleru připojeného na čítače  $\lambda$ -metru přibližně jednou za 2 sekundy. Z jejich vzájemného poměru a ze známé hodnoty vlnočtu He-Ne laseru je vypočítána hodnota vlnočtu našeho laseru. Ta je vynesena do samostatného grafu a uložena do souboru s názvem „waveXY.dat“, kde XY.dat je název souboru do kterého se ukládají hodnoty intenzity absorpce, spolu s informací o momentální hodnotě napětí na piezoelementu. Díky tomuto „wave“ souboru jsou následně absorpční data nakalibrována na absolutní hodnoty vlnočtu.

### **3.6.2 Uživatelské rozhraní**

Program je snadný na obsluhu, která kompletně probíhá na jedné obrazovce. Po spuštění program sám iniciuje karty PCI , IS i vstup dat z  $\lambda$ -metru přes COM port. Hlavní

část programového okna zabírají grafy s načítanými daty a dále jsou zde panely s nastavením a programové menu.

Hlavní graf zobrazuje přímo data z karty PCI, pokud je spuštěn osciloskopový režim, a to s napětím snímaném z karty na ose y a pořadím vzorků na ose x. Při zapojení více kanálů zobrazuje všechny současně. Jestliže probíhá měření spekter tento graf zobrazuje naměřenou intenzitu absorpce (jako výstup diferenciálního detektoru ve voltech) v závislosti na čase měření (v sekundách). Graf je možno libovolně přeškálovat a to i během průběhu měření. Druhý graf zobrazuje vlnočet měřícího paprsku vypočítaný z dat z  $\lambda$ -metru a hodnoty vynáší současně s hlavním měřením.

Ovládací prvky programu jsou umístěny na čtyřech přepínatelných panelech a v programovém menu. Na hlavním panelu se zobrazuje číslo právě probíhajícího měření, vlnočet laserového paprsku a čas měření. Na tomto panelu se nastavují parametry měření, jako celková změna napětí na piezoelementu, požadovaný počet měření, jméno výstupního souboru. Spouští se zde měření i osciloskopový režim. Dále se zde nachází prvky pro práci s hlavním grafem jako fixní nastavení os, mazání vynesných dat, uložení všech dat v grafu a možnost fixního nastavení napětí na piezoelement rezonátoru laseru.

Druhý panel je potřeba pouze v případě pokud je nutné změnit nastavení karty PCI. Nastavuje se zde počet bodů snímaný při jednom načtení, počet kanálů ze kterých se budou načítat data, úroveň triggeru a jeho polarita, nastavení metody pro výpočet intensity (v tomto experimentu používáme pouze lineární metodu) a možnost nastavení hran signálu i nulové hladiny.

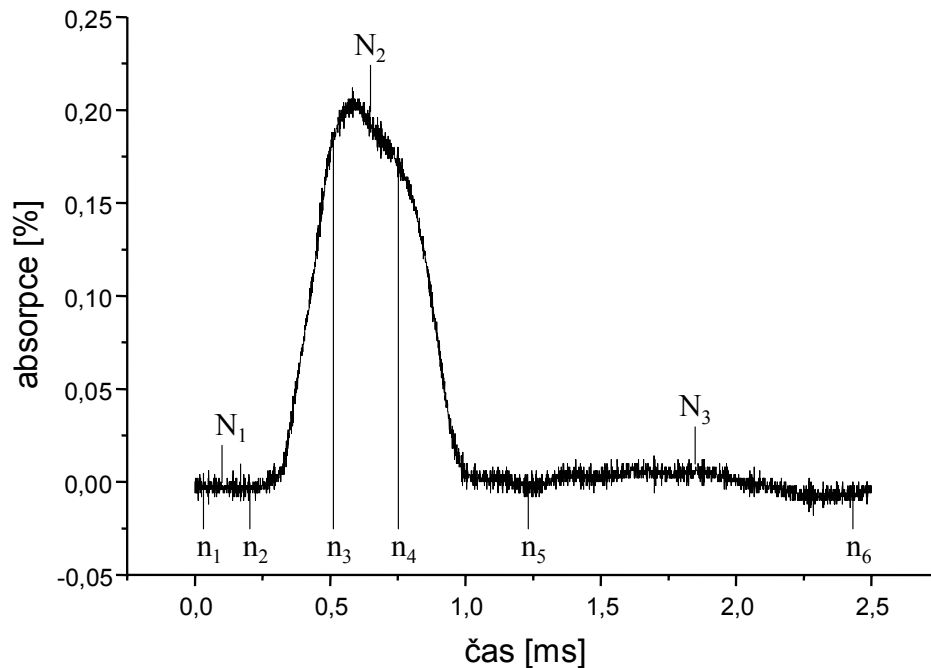
Na třetím panelu jsou pouze možnosti změny nastavení grafu  $\lambda$ -metru a hodnoty přijímané z čítače. Používá se tedy hlavně v případě, že  $\lambda$ -metr přestane udávat korektní výsledky, pro zjištění, kde nastala chyba. Nejčastější příčinou výpadku měření  $\lambda$ -metru bývá nedostatečná teplotní stabilizace He-Ne laseru, což se projeví na počtu interferencí He-Ne laseru, popřípadě naladěním měřícího paprsku na silnou absorpční čáru vody, kdy ve vzduchu dojde k tak silné absorpci, že intenzita tohoto paprsku v  $\lambda$ -metru je již nedostatečná pro měření. Toto se projeví poklesem amplitudy interferencí měřeného laseru až k nule.

Poslední panel se používá k výpočtu fitovacích křivek, pokud se intenzita nepočítá lineární metodou, v tomto experimentu se tedy nepoužívá.

V hlavním menu programu je většina možností nastavení z panelů, navíc je zde možnost uložit a poté nahrát nastavení experimentu – bran, triggeru a další, tedy při více experimentech běžících zároveň je změna parametrů velmi snadná. Další možností je načíst dříve uložená data ze souboru, program tedy může sloužit i pro prohlížení a porovnávání naměřených dat, přestože jejich další zpracovávání již probíhá pomocí jiných programů.

### 3.6.3 Výpočet intenzity absorpce

Z dat získaných při jednom otevření trysky získáme čistou absorpci odečtením nulové hladiny získané ze dvou bran od hodnoty absorpce načtené v signálové bráně. Ukázka reálného signálu s naznačením bran je na obrázku 3.6.



Obrázek 3.6: Absorpční signál. Na obrázku jsou mezi body  $n_1, n_2$  resp.  $n_5, n_6$  vyznačeny oblasti ze kterých jsem použil data pro stanovení nulového signálu a jejich středy  $N_1$  a  $N_3$ . Oblast mezi body  $n_3$  a  $n_4$  se středem v pozici  $N_2$  jsem použil ke stanovení signálu.

**Nulová hladina 1: (mezi  $n_1$  a  $n_2$ )**

$$\text{Střed brány } N_1 = \frac{n_1 + n_2}{2}$$

$$\text{Průměrná hodnota } P_1 = \frac{\sum_{n_1}^{n_2} y(n)}{n_2 - n_1 + 1}$$

**Signálová brána: (mezi  $n_3$  a  $n_4$ )**

$$\text{Střed brány } N_2 = \frac{n_3 + n_4}{2}$$

$$\text{Průměrná hodnota } P_2 = \frac{\sum_{n_3}^{n_4} y(n)}{n_4 - n_3 + 1}$$

**Nulová hladina 2: (mezi  $n_5$  a  $n_6$ )**

$$\text{Střed brány } N_3 = \frac{n_5 + n_6}{2}$$

$$\text{Průměrná hodnota } P_3 = \frac{\sum_{n_5}^{n_6} y(n)}{n_6 - n_5 + 1}$$

Lineární nulová hladina v místě signálové brány:

$$B(n) = P_1 + \left( \frac{P_3 - P_1}{N_3 - N_1} \right) (n - N_1)$$

průměrná hodnota nulové hladiny v signálové bráně je

$$\bar{B} = P_1 + \left( \frac{P_3 - P_1}{N_3 - N_1} \right) (N_2 - N_1)$$

tedy pro hodnotu signálu získáváme vzorec:

$$S = P_2 - \bar{B} = P_2 - P_1 - (P_3 - P_1) \frac{(N_2 - N_1)}{(N_3 - N_1)}$$

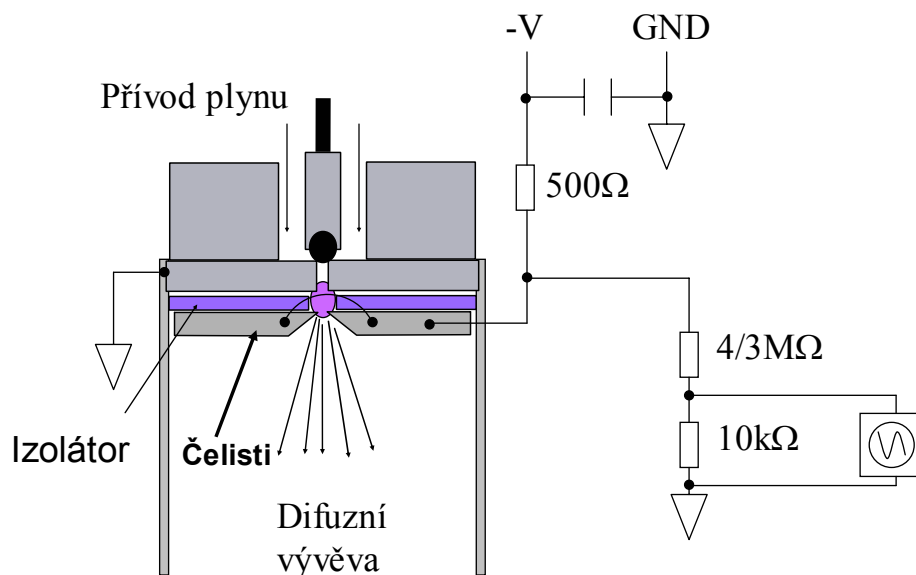
## 4. Výsledky

### 4.1 Charakteristika trysky

Supersonickou výbojovou trysku je možno charakterizovat podle různých hledisek. Základní charakterizací probíhajícího výboje jsou jeho voltampérové charakteristiky. Z hlediska funkce tohoto zdroje je důležité vědět jaké jsou vlastnosti molekul, které ve výboji vznikají a jsou následně chlazeny během supersonické expanze. Pro zkoumání těchto vlastností používám modelové molekulární systémy zkoumané spektroskopickými metodami.

#### 4.1.1 Měření voltampérových charakteristik

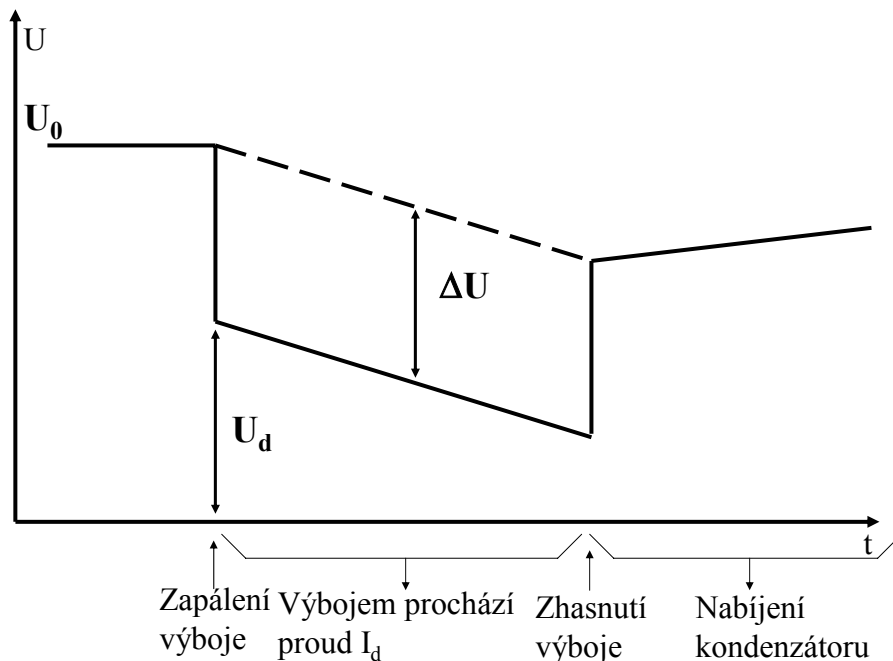
Základní zapojení elektroniky použité pro měření VA charakteristiky je na obrázku 4.1. Při provozu jsem po zapálení výboje v závislosti na stagnačním tlaku plynu v trysce pozoroval dva druhy chování výboje. První existoval při nízkých tlacích a vyznačoval se nízkou svítivostí plynu vystupujícího z trysky, druhý při vyšších tlacích a svítil znatelně více. Jak jsem očekával, VA charakteristiky těchto dvou módů se výrazně lišily, budu je tedy probírat odděleně.



Obrázek 4.1: Schéma připojení vysokého napětí k trysce. Napětí ze zdroje jdoucí přes  $500\Omega$  omezovací odpor je přivedeno na čelisti vnější štěrby trysky. Za odporem je připojen dělič napětí, na kterém sledujeme pomocí osciloskopu změny napětí mezi čelistmi a tělem trysky. Tělo trysky je uzemněno, mezi čelistmi a tělem trysky teče při otevření trysky výbojem elektrický proud.



Nejprve bych však popsal pozorovaný průběh napětí na trysce v čase během otevírání pulsního ventilu. Na výstupní čelisti trysky přikládáme záporné vysoké napětí. Pokud je tryska uzavřena proud neprochází, měříme napětí přiložené na elektrody ( $U_0$ ). Po otevření trysky začne rychle stoupat tlak plynu mezi výstupní a uzavíratelnou štěrbinou, výboj se zapálí. Jelikož začne protékat výbojem proud napětí zdroje se dělí mezi výboj a předřazený omezovací odpor známé velikosti. Sledujeme tedy prudký pokles napětí ( $\Delta U$ ) odpovídající součinu známého odporu a proudu, který tak můžeme vypočítat. Výbojem protéká v závislosti na nastavení proud desítek až stovek miliampér. Náš vysokonapěťový zdroj poskytuje maximálně proud 1 mA a proto jsou použity kondenzátory, na kterých se nashromáždí dostatečný náboj pro jednotlivý proudový pulz při otevření trysky. Tyto kondenzátory se začnou během výboje vybíjet a my sledujeme další pozvolný pokles napětí. Po uzavření trysky tlak plynu mezi elektrodami prudce poklesne a v důsledku nedostatku nosičů náboje výboj zhasne a proud omezovacím odporem přestane téci. Sledujeme skokový nárůst napětí, neboť měříme napětí přímo na zdroji. Tato hodnota je nižší než před zapálením výboje, jelikož jsou kondenzátory částečně vybité. V poslední fázi dochází k nabíjení kondenzátorů což se děje v řádu desítek až stovek milisekund. Tento časový průběh napětí během otevření trysky je schematicky znázorněn na obr 4.2.

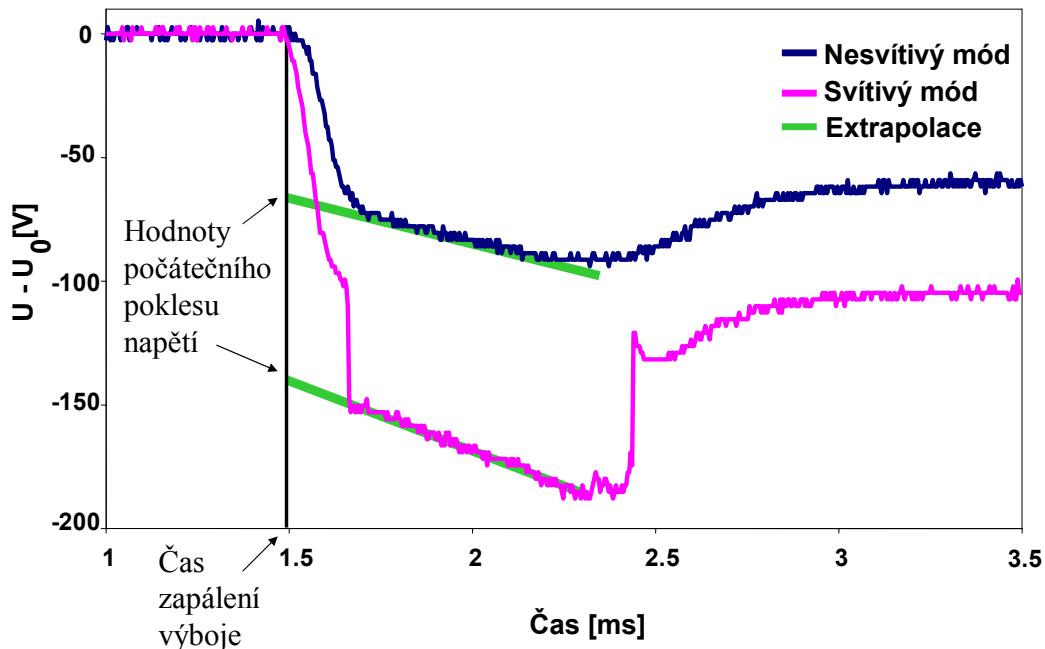


Obrázek 4.2: Předpokládaný průběh napětí na trysce. Zdroj KS5N nabíjí kondenzátory a měřené napětí stoupá. V okamžiku otevření trysky se zapálí výboj, napětí se rozdělí mezi trysku a omezovací odpor a množství elektrického náboje v kondenzátorech začne klesat. Po uzavření trysky a zhasnutí výboje měříme pouze pokleslé napětí na kondenzátorech a vidíme jejich postupné nabíjení.

Ukazuje se, že průběh napětí na výboji během pulzu vykazuje velmi charakteristické průběhy v závislosti na tom, zda výboj pracuje ve svítivém či nesvítivém režimu (viz obrázek 4.3):

V případě nesvítivého výboje průběh napětí kopíruje spojitě otevírání a zavírání trysky. V první fázi otevírání dochází k mírnému nárůstu tlaku v trysce, rychle se zvyšuje procházející proud a tedy postupně klesá napětí. Tato fáze trvá přibližně 0,2 ms a pokles napětí je až 80V. Po dobu 0,5-0,8 milisekundy je tryska plně otevřena a sledujeme pokles napětí způsobený pouze vybíjením kondenzátoru. Pokles napětí je přibližně 20V. Při zavírání trysky vidíme opětovný spojitý nárůst napětí způsobený poklesem tlaku. Ten sledujeme asi 0,4 ms a nárůst napětí je typicky 50 V. Následuje pomalé nabíjení kondenzátoru. Jelikož se průběh nevyznačuje ostrou nástupní hranou a vím, že dochází po celou dobu zapálení výboje k vybíjení kondenzátoru, měřím při určování proudu výbojem pro VA charakteristiky počáteční pokles napětí extrapolací hodnot napětí z lineární oblasti do času, kde se výboj začíná zapalovat.

U svítivého výboje je první fáze průběhu napětí při otevírání trysky stejná jako u nesvítivého výboje. Nárůst tlaku je spojen s rychlým poklesem napětí. Poté co tlak přesáhne jistou kritickou hodnotu dojde k přeskoku do svítivého módu, což je spojeno se skokovým poklesem napětí o dalších přibližně 50V. Následuje lineární fáze úbytku napětí díky vybíjení kondenzátorů. Poté co se tryska začne uzavírat a tlak poklesne pod kritickou hodnotu dojde opět ke skokovému nárůstu napětí o stejnou hodnotu jako v případě nárůstu. Poslední fáze zavírání trysky je spojena s postupným nárůstem napětí. Jako v předchozím případě následuje pomalé nabíjení kondenzátoru. Extrapolací lineární části do doby na počátku otevírání dostávám hodnotu poklesu napětí na odporu jako v předchozím případě a tak jsem schopen určit proud výbojem pro VA charakteristiky.

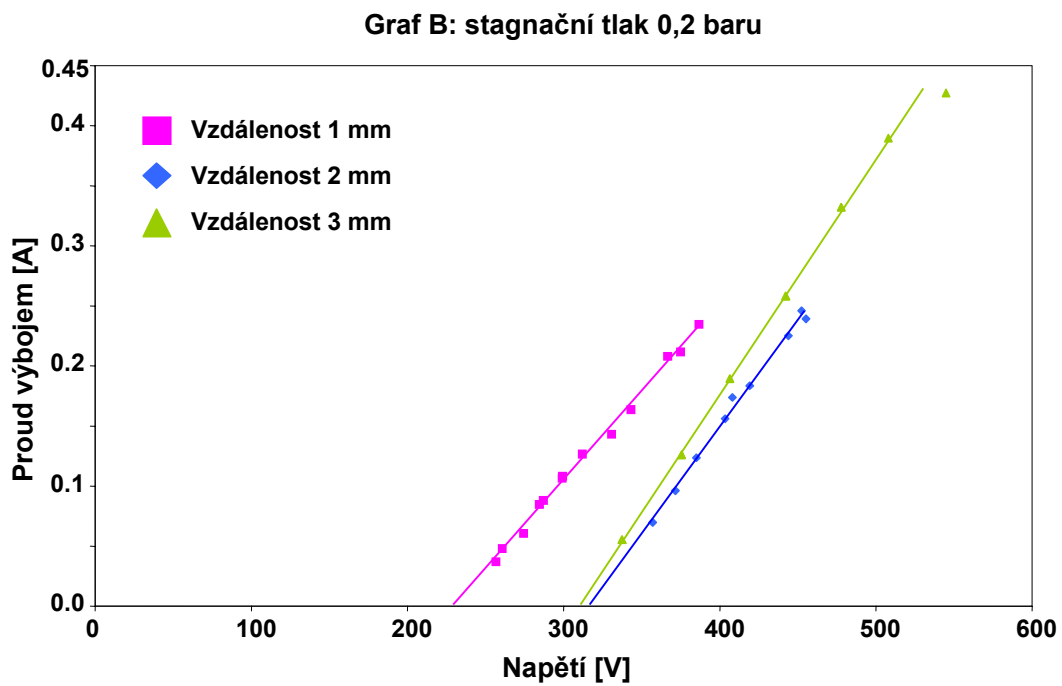
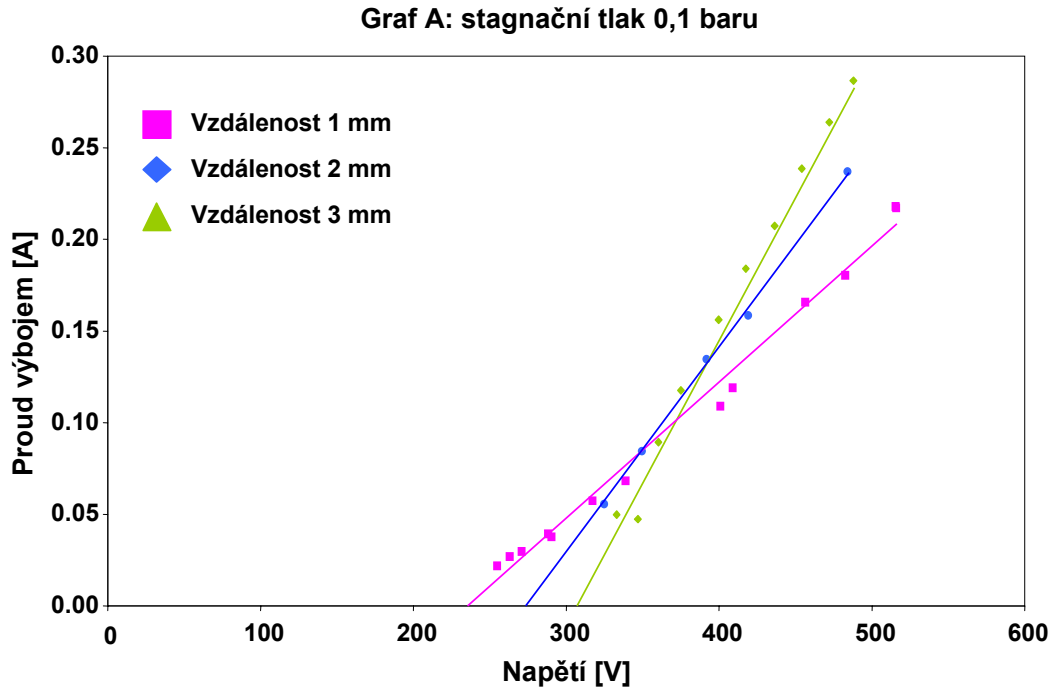


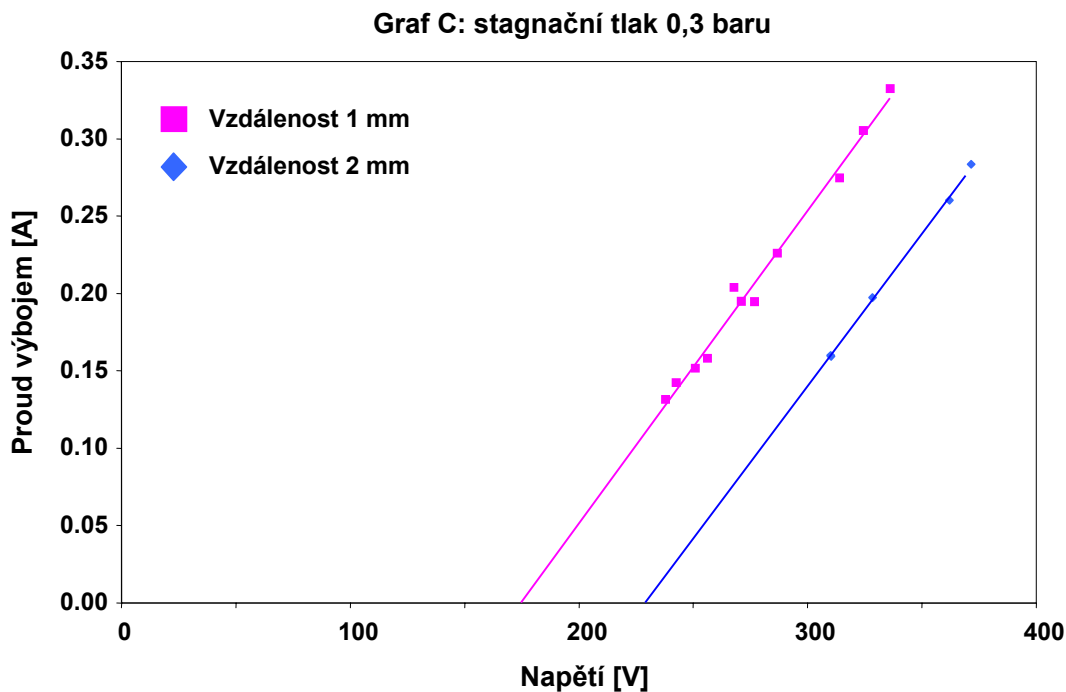
Obrázek 4.3: Naměřené průběhy napětí na trysce. Svítivý i nesvítivý mód výboje jsou vyneseny ve společném grafu. Patrný je pokles napětí po výboji, způsobený rychlejším vybíjením kondenzátoru u svítivého výboje. Dále je snadné porovnat různé tvary průběhu napětí pro oba módy.

#### 4.1.2 Voltampérové charakteristiky

VA charakteristiky pro různé stagnační tlaky a vzdálenosti elektrod jsou na obrázcích 4.4. Pro nízké hodnoty napětí jsem neměřil žádný pokles napětí při otevření trysky, což ukazuje, že za těchto podmínek nedochází k výboji, od určité hodnoty jsem pak naměřil

lineární závislost napětí na výboji a proudu. V prvním přiblížení lze tedy výboj charakterizovat dvěma základními charakteristikami výboje za různých podmínek a to zápalným napětím a diferenciálním odporem.





Obrázky 4.4: Voltampérové charakteristiky pro různé hodnoty stagnačního tlaku a vzdálenosti elektrod. Ze sklonu závislosti jsem určoval diferenciální odpor, z průchodu směrnice hodnotou nulového proudu jsem určoval velikost zápalného napětí.

Hodnoty těchto veličin byly pro jednotlivé průběhy určeny tak, že jsem metodou nejmenších čtverců jsem nafitoval parametry VA závislosti, z nich jsem zápalné napětí dopočítal jako hodnotu napětí při nulovém proudu. Výsledky jsou v tabulce T1.

Tabulka T1. hodnoty zápalného napětí pro různé stagnační tlaky a vzdálenosti elektrod  
pozn: systém regulace plynu nám neumožnil proměřit všechny vzdálenosti elektrod při stejném tlaku

tlak\vzdálenost	1 mm	2 mm	3 mm
0.1 bar	238 V	275 V	306 V
0.2 bar	225 V	316 V	310 V
0.25 bar	-	-	227 V
0.3 bar	174 V	230 V	-

Odpor je dle Ohmova zákona definován  $R = \frac{U}{I}$ . Závislost proudu a napětí je lineární, pro nulové napětí dostáváme nulový proud. VA charakteristika výboje ukazuje také lineární závislost proudu a napětí, ale díky existenci zápalného napětí tato závislost neprochází nulou. Výše uvedenou definici proto nelze použít. Pokud chceme vyjádřit linearitu závislosti napětí a proudu musíme použít podíl změn těchto veličin  $R_d = \frac{dU}{dI}$ .

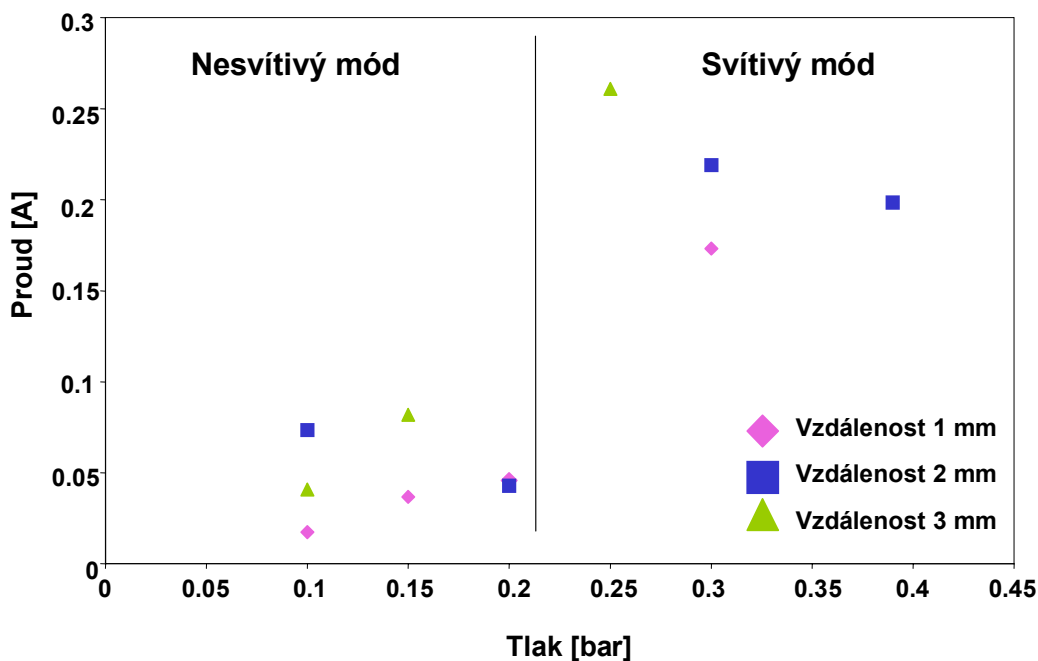
Tuto směrnicí závislosti nazýváme diferenciálním odporem. Hodnoty diferenciálních odporů jsem vynesl v tabulce T2.

*Tabulka T2, hodnoty diferenciálního odporu výboje pro různé stagnační tlaky a vzdálenosti elektrod*

*pozn: systém regulace plynu nám neumožnil proměřit všechny vzdálenosti elektrod při stejném tlaku*

tlak \ vzdálenost	1mm	2mm	3mm
0.1 bar	1357 $\Omega$	887 $\Omega$	646 $\Omega$
0.2 bar	723 $\Omega$	564 $\Omega$	507 $\Omega$
0.25 bar	-	-	470 $\Omega$
0.3 bar	496 $\Omega$	505 $\Omega$	-

Nesvítivý režim byl naměřen při stagnačních tlacích do 0,2 bar včetně, při vyšších stagnačních tlacích byl výboj pouze ve svítivém režimu. V tabulkách T1 a T2 tedy první dva řádky odpovídají nesvítivému režimu, druhé dva svítivému režimu. Z tabulek je vidět, že zápalné napětí i diferenciální odpor jsou nižší pro výboj ve svítivém režimu, pro různé vzdálenosti elektrod si však mohou být blízké. Interpolací jednotlivých měření jsem dopočítal hodnoty proudů tekoucích výbojem pro různé vzdálenosti elektrod a různé tlaky, pro stejné vzdálenosti jsem ale zachoval stejné napětí (jehož hodnotu jsem zvolil přibližně 10% nad zápalným napětím). Výsledky jsou vyneseny v obrázku 4.5. Z něj je patrné, že skokovost mezi módy je doprovázená pro každé nastavení vzdáleností elektrod prudkým nárůstem procházejícího proudu.



Obrázek 4.5: Závislost procházejícího proudu na stagnačním tlaku pro různé vzdálenosti elektrod. Pro námi používané nastavení parametrů štěrbin a opakovací frekvence nastává přechod mezi módy při tlacích od 0,2 do 0,25 baru. Přechodová oblast se obtížně měří, neboť se tryska mnohdy chová nestabilně a v jednom pulsu je v určitém režimu a v jiném jej změni. Z naměřených dat je zřetelný skokový nárůst procházejícího proudu při změně módu.

## 4.2 Stabilní molekuly v supersonické trysce

Pro základní charakterizaci produktů trysky jsme zvolili stabilní molekulu vody. Jelikož se běžně vyskytuje ve vzduchu, mohli jsme na ní testovat optickou část aparatury ještě před instalací trysky, zároveň můžeme sledovat rozdíly spektra molekul vody ve vzduchu a v chladném molekulovém paprsku z trysky. Znat její koncentrace je důležité i proto, že je prekurzorem námi zkoumaného radikálu OH. Díky tomu, že se jedná o stabilní molekulu, můžeme ji sledovat i bez zapnutého výboje a sledujeme tedy v závislosti na vzdálenosti od ústí trysky plynů pokles koncentrace vody, který odpovídá pouze rozpínání plynu, neprobíhají žádné chemické reakce. Takto lze charakterizovat vlastní supersonickou expanzi bez vlivu výboje. Následně pak lze sledovat, jak výboj ovlivňuje koncentrace a teplotu těchto stabilních molekul v molekulovém paprsku a tyto změny lze posléze korelovat s pozorovaným vznikem produktů generovaných ve výboji.

Popis rotačních stavů molekuly se vyjadřuje pomocí kvantového čísla momentu hybnosti  $J$ . U nesymetrického setrvačnicku potřebujeme další dvě kvantová čísla pro přesný popis, obvykle se zapisují jako  $k_a$  a  $k_c$ .  $k_a$  má význam průmětu momentu hybnosti na vedlejší osu u setrvačnicku symetrického podlouhlého,  $k_c$  u plochého. Ukazuje se, že vztah energie a těchto průmětů u nesymetrického setrvačnicku lze charakterizovat pomocí těchto čísel, jakoby šlo o přechod od jednoho typu setrvačnicku k druhému. Zápis rotačního stavu molekuly vody je potom ve tvaru  $J_{k_a k_c}$ . V tabulce T3 jsou hodnoty pro faktory degenerace a energie použitých kvantových stavů vody.

Tabulka T3 : Použité rotační stavy molekuly  $H_2O$ .

Stav	$g_i$	$E_i [cm^{-1}]$
$1_{01}$	9	23,79
$3_{03}$	21	136,76

#### 4.2.1 Závislost intenzity a tvaru signálu na vzdálenosti od trysky

V závislosti na průběhu expanze se radikálně mění podmínky podél plynového paprsku. Podél směru proudění jsme v závislosti na vzdálenosti od trysky naměřily hustotu molekul vody odpovídající různým fázím supersonické expanze a zároveň jsme změřili spektrální rozšiřování signálu, které charakterizuje translační teplotu plynu. Měřili jsme intenzitu absorpce na molekulách vody, se stagnačním tlakem  $P_0 = 0,3$  bar, tlakem v komoře  $P_V = 40$  Pa. Zároveň jsme v každém bodě expanze měřili spektrální profil čáry, ze kterého jsme určovali translační teplotu.

Z analytického výrazu (4.1) [4] pro vzdálenost Machova disku od trysky vychází pro nastavené experimentální podmínky poloha Machova disku ve vzdálenosti 4 cm od ústí trysky. Tato rovnice však platí pro nekonečnou podlouhlou štěrbinu, ve vzdálenosti odpovídající délce štěrbinu, což je náš případ, již přesně neplatí.

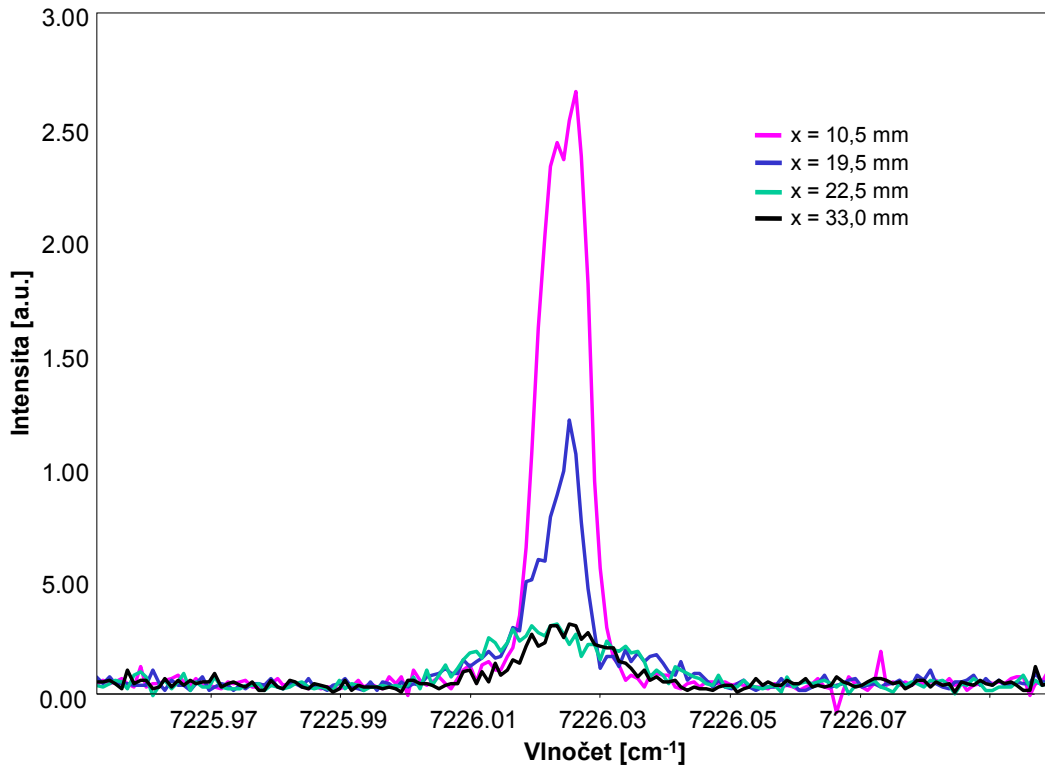
$$\frac{X_M}{d} = 0,67 \frac{P_0}{P_V} \quad (4.1)$$

a tedy námi vypočítaná vzdálenost představuje horní hranici vzdálenosti Machova disku od ústí trysky.

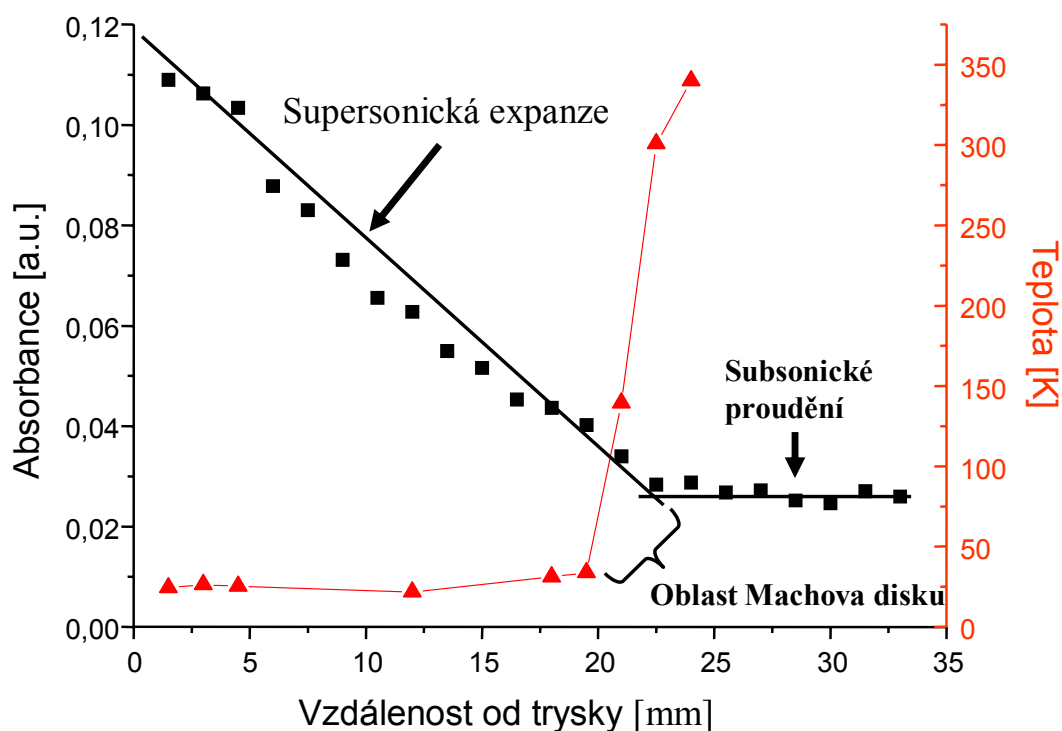
Intenzita absorpce po celou dobu rozpínání postupně klesá, a původně úzká a intenzivní čára v se oblasti Machova disku prudce rozšíří a poklesne, a dále se již výrazně nemění,



viz obrázek 4.6. Z rozšíření spektrálního profilu lze usuzovat na zvýšení translační teploty, pokles ale nemusí ukazovat snížení koncentrace, neboť klíčová je integrovaná intenzita absorpce, která díky rozšíření profilu může zůstat stejná. Celkové výsledky měření intenzity i teploty jsou na obrázku 4.7. Pozice Machova disku je za daných podmínek 20-23 mm od trysky, tato hodnota je zatížena mimo jiné chybou obtížného určení „nulové“ vzdálenosti trysky od laserového paprsku.



Obrázek 4.6: Tvar absorpčního signálu v různých vzdálenostech od ústí trysky. Se vzdáleností nejprve pouze klesá intenzita signálu, v oblasti Machova disku se spektrální čára prudce rozšíří (a intenzita absorpce tedy poklesne) a s rostoucí vzdáleností se již nemění.

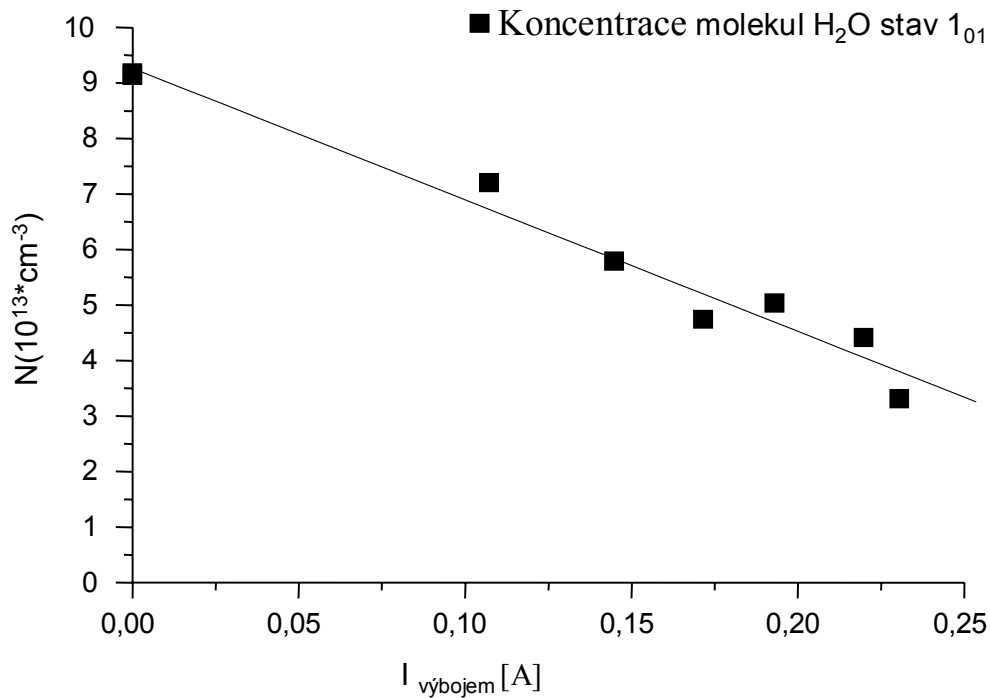


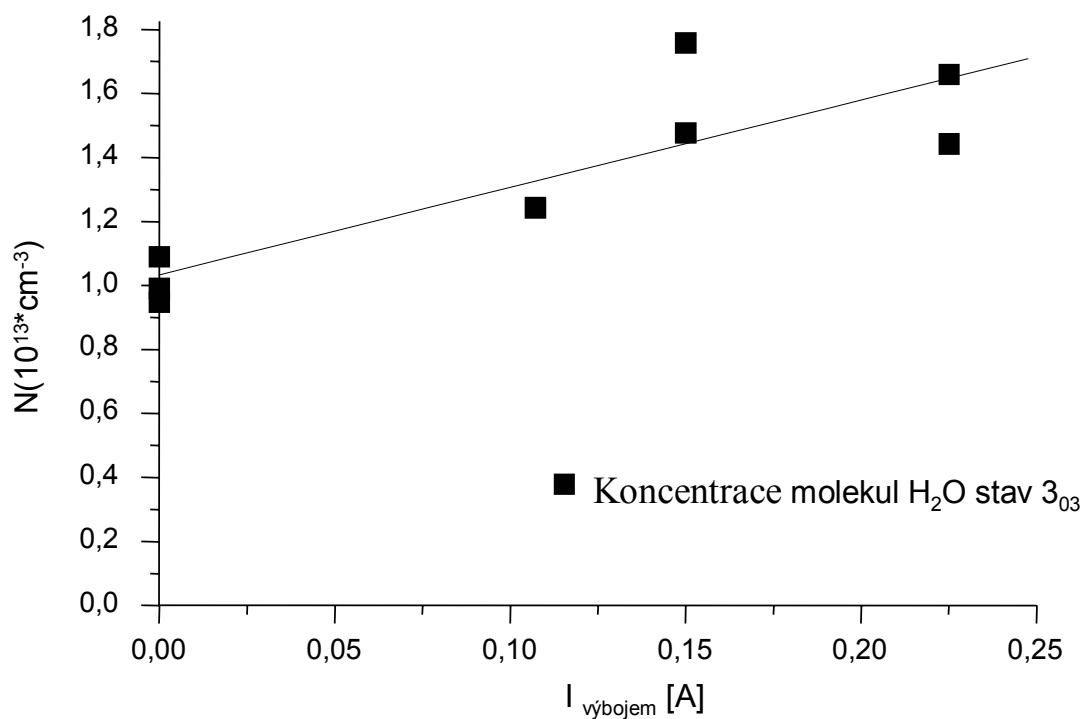
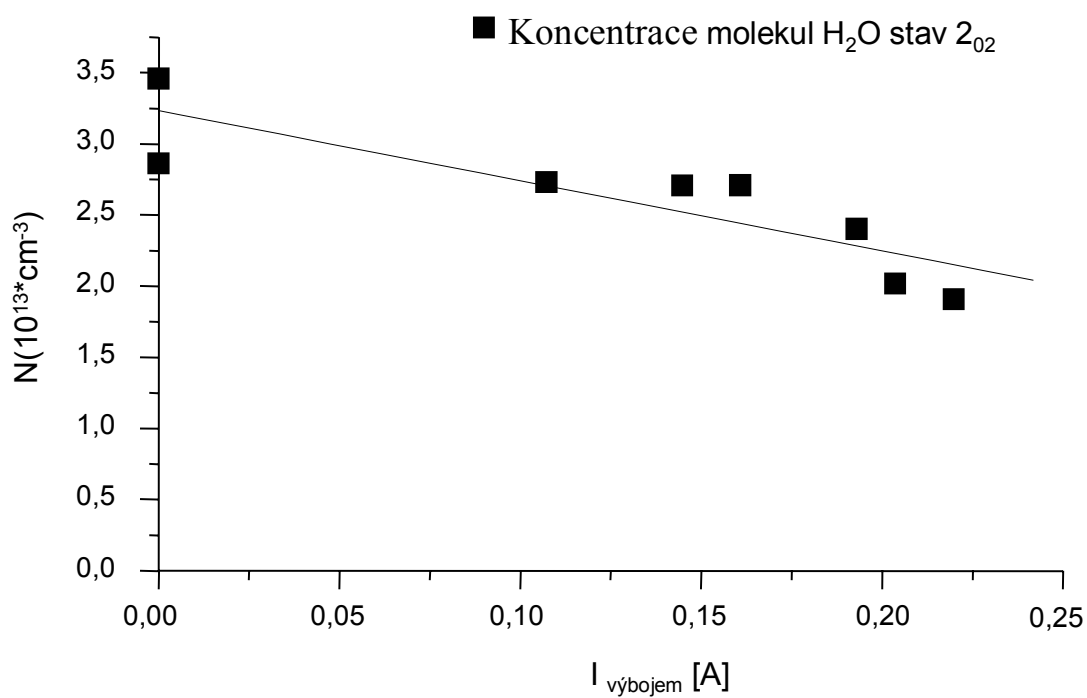
Obrázek 4.7: Změna koncentrace a translační teploty molekul  $H_2O$  se vzdáleností od ústí trysky. Koncentrace molekul podél expanze klesá, zatímco teplota je prakticky konstantní. Hlavní část srážek, stanovujících teplotu i chemické reakce tedy probíhá ve velmi malé oblasti u ústí trysky, námi nezměřené. Poté se již plyn pouze rozpíná. V oblasti Machova disku dochází k rekompresi, teplota prudce narůstá a tlak dále neklesá.

Zajímavé je, že v tomto měření jsme translační teplotu naměřili i 21 K, což je téměř poloviční hodnota oproti měření při zapnuté difuzní vývěvě vynesném v tabulce T4. Předpokládáme, že je to na první pohled paradoxně zapříčiněno vyšším tlakem ve vakuové komoře. Ten způsobuje nejen posun Machova disku blíže k trysce, ale zároveň zmenšuje rozpínání svazku do stran. To následně zmenšuje systematický Dopplerův posun způsobený rozpínáním svazku do stran. Z tohoto měření dále usuzujeme, že skutečná translační teplota se zapnutou difuzní vývěvou bude pravděpodobně nižší než jakou nám ukazuje Dopplerovo rozšíření čáry. Experiment ale nemůže fungovat bez difuzní vývěvy, neboť tlak v komoře, pokud je zapnutá pouze rotační vývěva, je tak velký, že se výboj zapálený mezi elektrodami samovolně nezhasí, ale dojde k zapálení kontinuálního doutnavého výboje v objemu komory.

#### 4.2.2 Měření koncentrace H<sub>2</sub>O ve výboji

Koncentrace molekul vody při různých proudech výbojem jsem vynesl v obrázcích 4.8. U základního stavu 1<sub>01</sub> ortomolekuly vidíme s narůstajícím proudem výboje pokles koncentrace až na polovinu původní hodnoty. To je dáno nejen rozpadem molekul vody ve výboji, ale i vzbuzením molekul do vyšších energetických stavů (tedy nárůstem teploty), které musíme změřit samostatně. Skutečně u ortostavu 3<sub>03</sub> jsem naměřil téměř dvojnásobný nárůst koncentrace při zapnutém proudu. V absolutních hodnotách je ovšem pokles koncentrace stavu 1<sub>01</sub> při proudu 0,25 A přibližně  $5,9 \cdot 10^{13}$  molekul/cm<sup>3</sup>, nárůst koncentrace stavu 3<sub>03</sub> je pouze asi  $0,7 \cdot 10^{13}$  molekul/cm<sup>3</sup>. Většina úbytku tedy bude patrně způsobena disociací molekuly, případně její vibrační excitací.

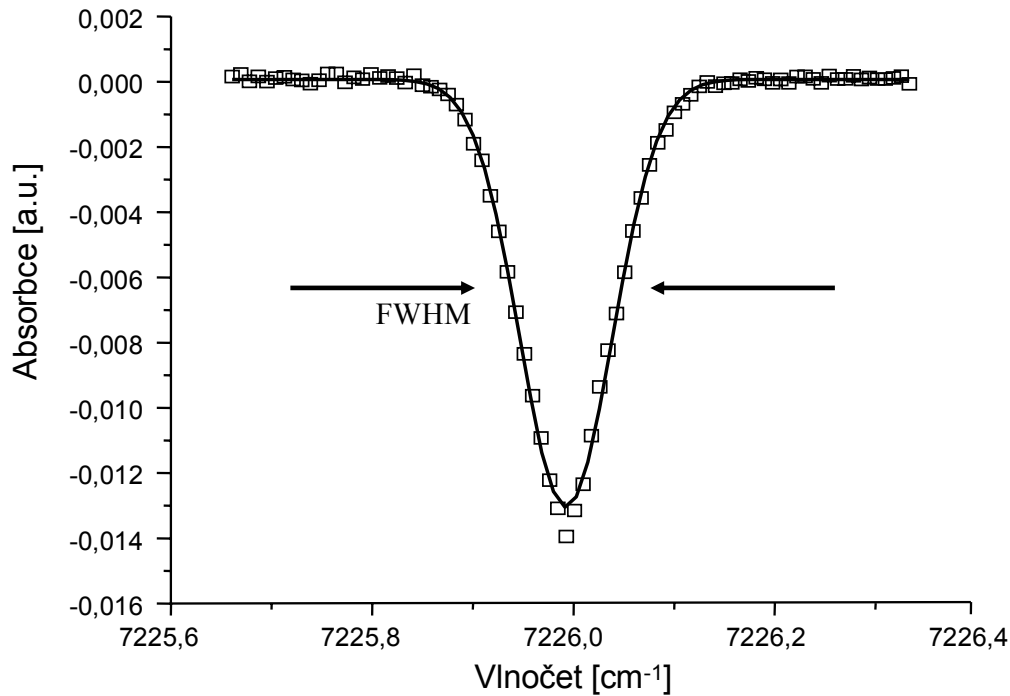




Obrázky 4.8: Změna koncentrace různých kvantových stavů molekul H<sub>2</sub>O v závislosti na proudu procházejícím výbojem. Se zvyšujícím se proudem dochází ke snižování koncentrace molekul v energeticky nízkých stavech 1<sub>01</sub> a 2<sub>02</sub>, a nárůstu koncentrace ve stavu 3<sub>03</sub>.

### 4.2.3 Teplota molekul H<sub>2</sub>O

K výpočtu translační teploty jsem použil vzorec (2.12). V obrázku 4.9 je vynesena jedna ze spektrálních čar, které jsem použil pro získání parametru Dopplerovského rozšíření, spolu s naznačenou šířkou v polovině maxima  $\Delta v_{FWHM}$  (full width at half maximum – FWHM). Závislost translační teploty na proudu procházejícím tryskou je vynesena v obrázku 4.10. Výsledky jsou shrnuty v tabulce T4.

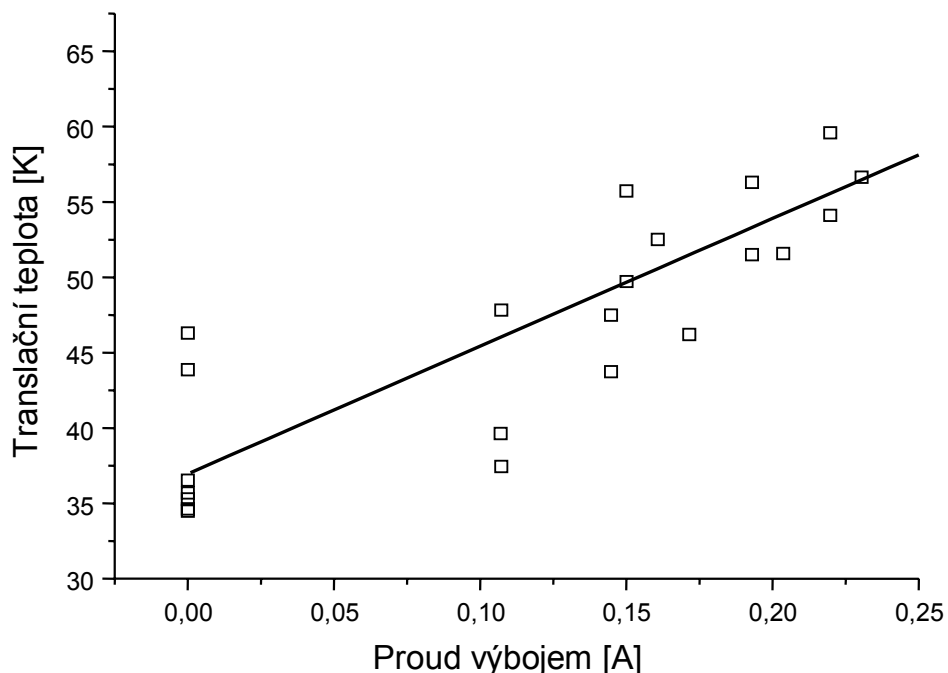


Obrázek 4.9: Měření translační teploty molekul H<sub>2</sub>O. Naměřenými daty jsem proložil křivku Gaussova profilu s naznačením odečtu plné šířky v polovině výšky (FWHM).

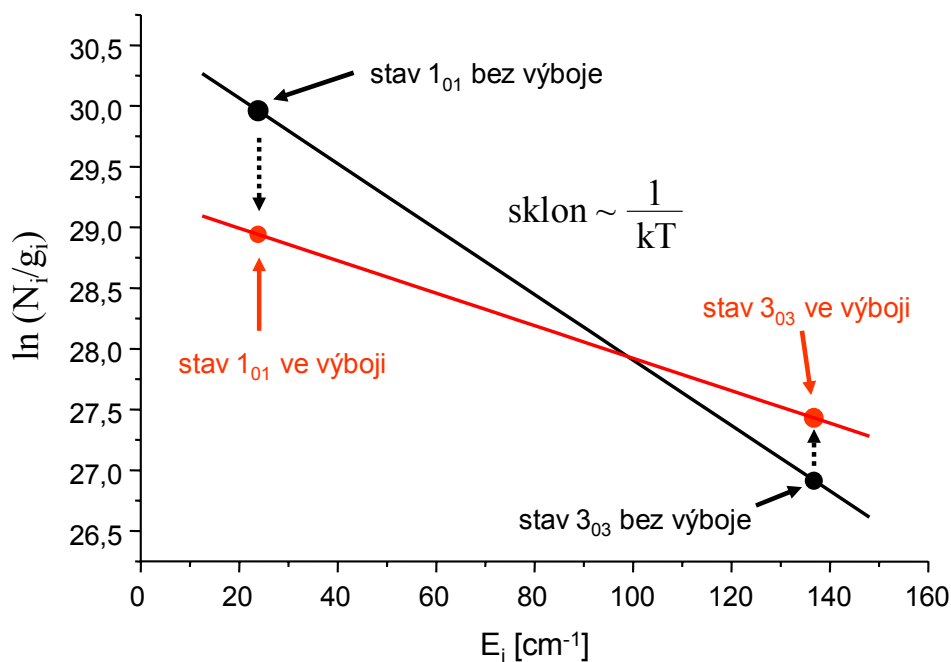
Pro určení rotační teploty pomocí Boltzmannovy analýzy (2.15) jsem použil naměřené koncentrace ortostavu 1<sub>01</sub> a 3<sub>03</sub> při vypnutém výboji a extrapolovaná data pro tyto rotační stavy při proudu výbojem 0,25A. Určené teploty jsou v tabulce T4 a obě závislosti jsem vynesl v obrázku 4.11.

Tabulka T4: Rotační a translační teplota molekul H<sub>2</sub>O

	bez výboje	proud výbojem 0,25 A
Translační teplota	37 K	58 K
Rotační teplota	53 K	108 K



Obrázek 4.10: Závislost translační teploty molekul  $H_2O$  na proudu procházejícího výbojem. Translační teplota s rostoucím proudem stoupá což odpovídá rostoucímu výkonu výboje.

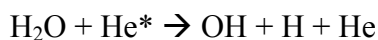


Obrázek 4.11: Boltzmannova analýza rotační teploty molekul  $H_2O$ . V grafu je vyneseno nejnižší rotační ortostav molekuly vody  $1_{01}$  a první excitovaný  $3_{03}$ . Při zapnutí výboje nedochází pouze ke změně koncentrací stavů molekuly, ale hlavně ke změně poměrů těchto koncentrací. Z grafu je patrné, že teplota molekul po průchodu výbojem stoupá.

## 4.3 Tvorba modelových radikálů

### 4.3.1 OH – teplota (translační, rotační), koncentrace

Pro testování tvorby a detekce radikálů jsem zvolil radikál OH. Ten vzniká ve výboji disociací molekuly vody a to buď srážkami s elektrony nebo excitovanými atomy helia:



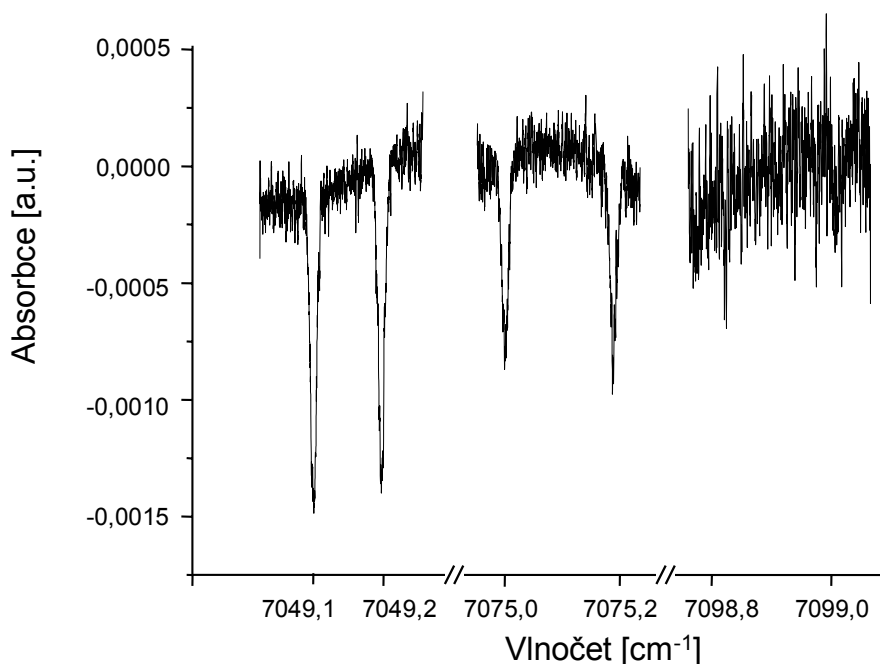
V rámci toho projektu jsem se zaměřil na detekci tří rotačních linií OH radikálů v oblasti overtonového vibračního přechodu  $\nu_{\text{OH}} = 2 \leftarrow 0$ . V důsledku interakce mezi rotací molekuly a orbitálním momentem nespárovaného pi-elektronu je každý z těchto rotačních stavů rozštěpen na dublet, takže ve vysoce rozlišeném spektru pozoruji vždy dvě spektrální linie pro každý rotační přechod. Energie počátečních stavů u těchto přechodů  $E_i$ , Einsteinův A koeficient, degenerace  $g_i$  a vlnčet  $\nu_0$  na kterém je možné je detekovat jsou shrnuty v tabulce T5.

Tabulka T5: Použité stavy OH radikálu.

Stav	$\nu_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$A$	$g_i$	$E_i$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
R <sub>R</sub> 1,5e	7049,12	0,6303	4	0,0
R <sub>R</sub> 1,5f	7049,23	0,6299		0,06
R <sub>R</sub> 2,5e	7075,05	0,8095	6	83,72
R <sub>R</sub> 2,5f	7075,23	0,8096		83,92
R <sub>R</sub> 3,5e	7098,77	0,8657	8	201,93
R <sub>R</sub> 3,5f	7099,01	0,8658		202,38

Typická data ze spektrálních skenů v oblasti, kde se tyto přechody nacházejí jsou ukázány v obrázku 4.12. Z něj je patrné, že OH je ve zdroji tvořeno v koncentracích dostatečných k detekci metodami přímé absorpce. Většina vytvořených OH radikálů se nachází v nejnižších dvou rotačních stavech. Intenzita přechodů RR3.5 je již natolik nízká že ji se současným poměrem signálu k šumu nelze spolehlivě detekovat. Nízká koncentrace vyšších rotačních stavů je dána poměrně vysokou rotační konstantou radikálu OH, takže rozdíl v koncentracích jednotlivých rotačních stavů je díky velmi efektivnímu rotačnímu chlazení v supersonické expanzi velký a většina OH radikálů se vyskytuje jen v nejnižších rotačních stavech.

## Ukázka intenzit jednotlivých spektrálních čar OH radikálu

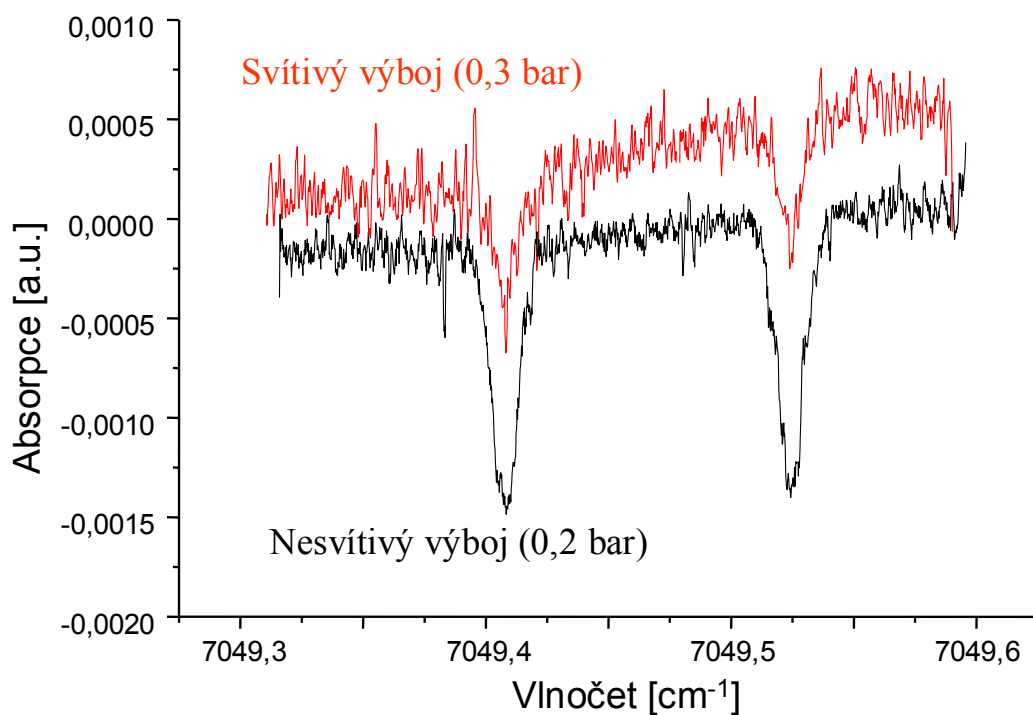


*Obrázek 4.12: Ukázka intenzit jednotlivých spektrálních čar OH radikálu. Koncentrace stavu 3,5 již byla při tomto nastavení experimentu neměřitelná. Ke stanovení rotační teploty jsme tedy využili koncentrací dvou nejnižších rotačních stavů.*

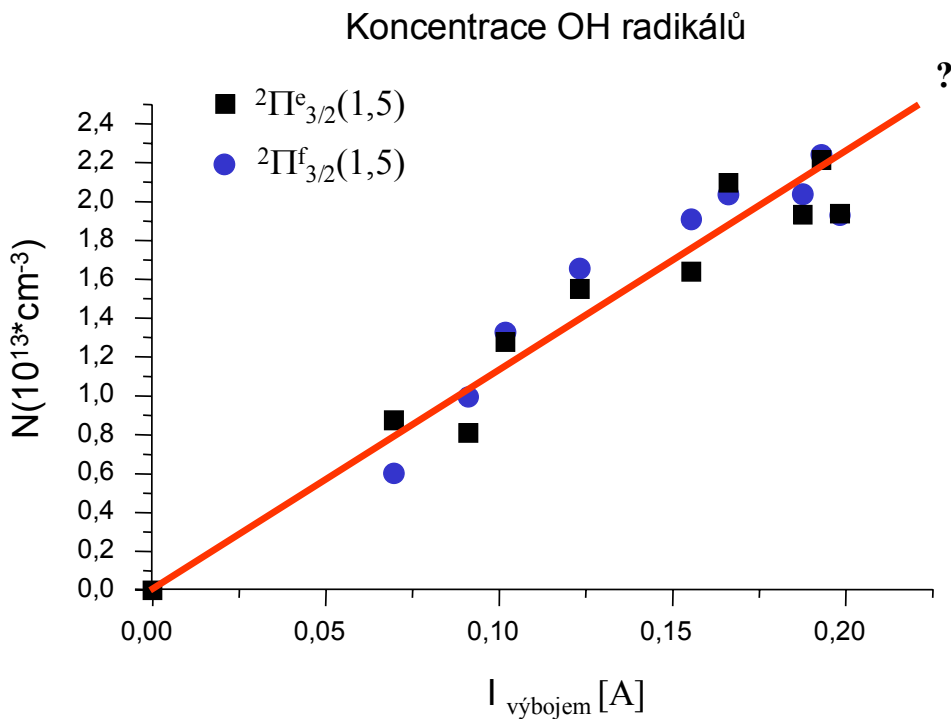
Veškeré charakteristiky OH radikálu jsme měřili co nejbližše trysce, neboť koncentrace radikálů klesá se vzrůstající vzdáleností. Jak totiž vyplynulo z měření molekuly H<sub>2</sub>O, již ve vzdálenosti 1mm od trysky je teplota na své minimální hodnotě a dále se v podstatě nemění, pouze klesá koncentrace částic. Při šířce štěrbině 0,08mm poklesne tlak více než patnáctkrát ve vzdálenosti 1,5mm, kde přibližně měříme, oproti tlaku ve štěrbině. Většina srážek, které jsou nezbytné pro dosažení rovnováhy mezi kinetickou a rotační teplotou tedy nastává ve velice malé vzdálenosti od ústí trysky. Detailní proměření závislosti koncentrace OH radikálu na proudu výbojem jsem proměřil pouze pro nesvítivý mód. Již při úvodních měřeních se projevil fakt, že intenzity absorpce a tedy i koncentrace OH radikálů jsou výrazně nižší při svítivém výboji (obrázek 4.13). Tento fakt je na první pohled překvapivý, protože svítivý výboj nastává při vyšším tlaku a tedy při vyšší koncentraci molekul vody, které jsou prekurzory pro tvorbu OH. Kromě toho, jak ukázala naše měření voltampérových charakteristik výboje, je ve svítivém výboji vyšší



hustota proudu. Předpokládáme-li stejnou mobilitu iontů dá se předpokládat, že ve svítivém výboji je tedy vyšší koncentrace elektronů, což by mělo vést k efektivnější tvorbě OH radikálů. Přesto ačkoli zvětšujeme tlak a i elektrický proud procházející výbojem je koncentrace OH radikálu v nesvítivém výboji několikrát vyšší. Výsledné koncentrace OH radikálů v závislosti na proudu výbojem jsem vynesl v obrázku 4.14. Pro nesvítivý výboj se zvyšujícími se hodnotami proudu stoupá také koncentrace vytvořených radikálů a s naším napěťovým zdrojem nejsme schopni dosáhnout úrovně saturace této závislosti.



Obrázek 4.13: Porovnání intenzit absorpce u svítivého a nesvítivého módu. Přestože se s rostoucím tlakem zvyšuje množství molekul pro tvorbu radikálů a proud výbojem se ve svítivém výboji skokově zvýší až pětikrát, není svítivý výboj při vyšším tlaku vhodný pro produkci OH radikálů.

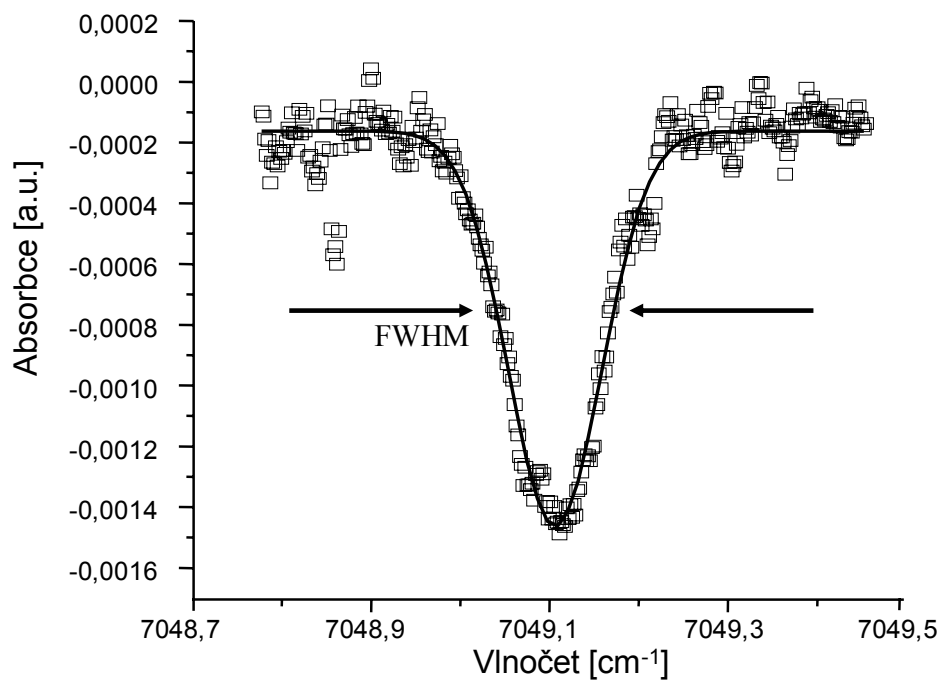


Obrázek 4.14: Závislost koncentrace OH radikálu na proudu výbojem. Pro hodnoty proudu dosažitelné naším vysokonapěťovým zdrojem je závislost lineární.

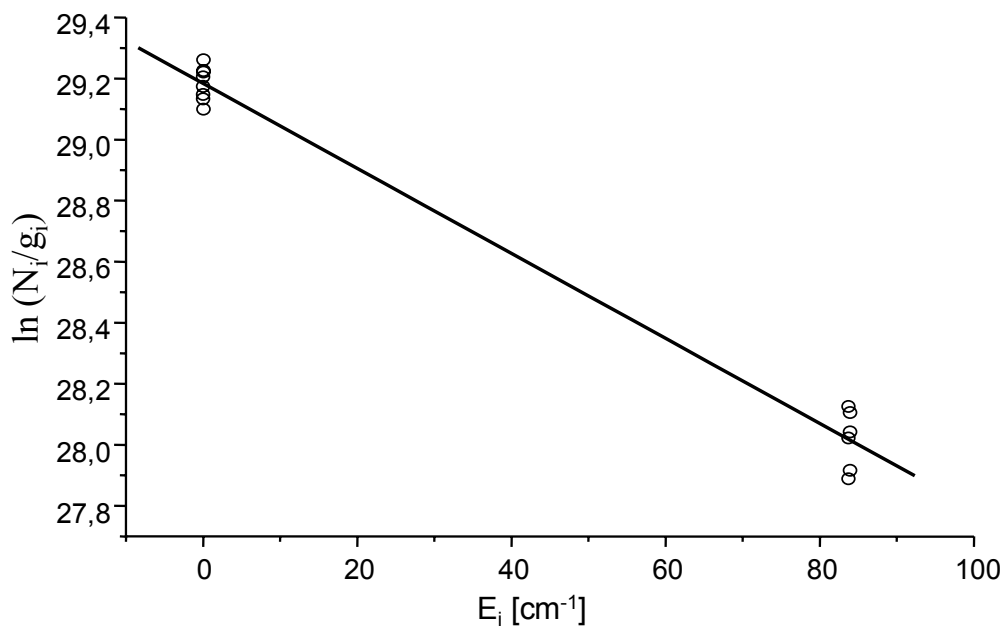
Stejně jako u molekuly vody i u OH radikálu jsem měřil nejen absolutní koncentraci, ale i teplotní charakteristiky translační a rotační. Data naměřené absorpce spolu s naznačením odečtu šířky spektrální čáry pro určení translační teploty jsou na obrázku 4.15. Boltzmannova analýza pro určení rotační teploty radikálu OH je na obrázku 4.16. Celkové výsledky jsou shrnuty v tabulce T6.

Tabulka T6: Rotační a translační teplota OH radikálu.

Druh měření	T
Translační teplota	$79 \pm 6 \text{ K}$
Rotační teplota	$104 \pm 4 \text{ K}$



Obrázek 4.15: Ukázka dat pro určení translační teploty OH radikálu. Data jsou proložena gaussovskou funkcí spolu s naznačením plné šířky v polovině maxima.



Obrázek 4.16: Boltzmannova analýza rotační teploty pro OH radikál. V grafu jsou vyneseny dublety rotačních stavů 1,5 a 2,5. Sklon přímky je úměrný 1/kT

## 5. Diskuze a závěr

### 5.1 Pozorované módy výboje

V současném rozmezí pracovních podmínek supersonického výbojového zdroje, který jsem v rámci své diplomové práce testoval, pozorujeme dva různé módy výboje. Tyto módy se vyznačují velmi odlišnými charakteristikami, a to ve kterém z módů tryska poběží jsme schopni ovlivnit nastavením stagnačního tlaku.

Při stagnačním tlaku do 0,22 bar výboj běží v tzv. nesvítivém modu. Ten se vyznačuje nízkou luminiscencí, závislostí průběhu napětí na výboji na otevírání trysky, diferenciálními odpory od 507  $\Omega$  do 1360  $\Omega$ , zápalným napětím od 225 V do 316 V, ale hlavně vysokými koncentracemi OH radikálu, které jsou závislé na proudu protékajícím výbojem a dosahující absolutních hodnot až  $4,4 \times 10^{13}$  částic v  $\text{cm}^3$  pro nejnižší rotační stav.

Pro stagnační tlak od 0,25 bar výboj běží v tzv. svítivém modu. Luminiscence je mnohem jasnější, napětí na výboji se ustanovuje skokově a zůstává konstantní po dobu otevření trysky, diferenciální odpor je výrazně nižší, dosahuje hodnot od 470  $\Omega$  do 505  $\Omega$ , hodnoty zápalného napětí jsou od 174 V do 227 V a ačkoli jsou hodnoty procházejícího proudu až třikrát větší, měřené koncentrace OH radikálu jsou výrazně nižší než v případě nesvítivého výboje. Tento výboj se také vyznačuje nižší stabilitou, kdy může v konkrétním místě výboje dojít k lokálnímu poklesu odporu a většina elektrického proudu teče takto otevřeným „kanálem“, místo aby procházela rovnoměrně plochou štěrbinou v izolátoru. Tyto lokální výbojové oblouky lze pozorovat jak vizuálně jako lokální změny luminozity výboje tak i pomocí krátkodobých špiček na časovém průběhu napětí na výboji. Tento režim se proto neukazuje jako vhodný pro efektivní tvorbu radikálů a pro detailní charakterizaci koncentrací a teplot produkovaných radikálů jsem ho tedy nepoužíval.

Mezi tlaky 0,22 bar a 0,25 bar může dojít k „rozkolísání“ kdy jeden puls otevření trysky zapálí jeden druh výboje a jiný puls druhý. Vzhledem k neustále se měnícím a těžko definovatelným podmínkám je tento přechod pro tvorbu a detekci radikálů naprosto nevhodný.

## 5.2 VA charakteristiky, odhad hustoty iontů ve výboji

V závislosti na stagnačním tlaku je tlak plynu v objemu výboje 70 až 200 Torr. Tento výboj lze nejlépe charakterizovat jako vysokotlaký obloukový výboj s relativně vysokou hustotou nosičů náboje a nízkou teplotou v důsledku termalizačních srážek s molekulami plynu. Vzhledem k tomu, že současné diagnostické techniky dostupné v tomto experimentu neumožňují provádět měření přímo v objemu výboje, nelze spolehlivě stanovit hodnoty klíčových parametrů výboje, jako je jeho teplota. Z voltampérových charakteristik jsem schopen vypočítat elektrický výkon, který do výboje dodáváme a odhadnout hustotu nosičů náboje. Pro odhad hustoty náboje je klíčový předpoklad, že dominantním procesem pro přenos kladně nabitých iontů od anody ke katodě je proudění plynu a nikoli drift iontů v elektrickém poli. Podloženost tohoto předpokladu je možné podpořit experimentálním faktem, že výboj je velmi obtížné iniciovat při přepólování napětí na elektrodách, kdy by měly kladně nabitě ionty putovat proti směru proudění plynu [17]. Vyšší pohyblivost elektronů vede k vyšším rychlostem elektronů, které tedy nejsou proudícím plynem příliš omezovány. Výboj je tedy stabilní pokud kationty směřují ve výboji podél proudu směrem k vakuové komoře.

Při odhadu vycházíme ze vzorců pro celkový průtok  $G = Aw\rho$ , který se podél proudnice zachovává. Za předpokladu izentropického proudění ideálního plynu a díky tomu, že v ústí trysky dosahuje plyn Machova čísla  $Ma = 1$ , jsem vypočítal, že teplota plynu se vlivem proudění v oblasti výboje téměř nezmění. V prvním přiblížení je tedy rychlost proudění nepřímo úměrná pouze průřezu kanálku trysky. Rychlost plynu mezi elektrodami je při stávající geometrii za použití helia jako nosného plynu přibližně 65 m/s, v ústí trysky pak 870 m/s. Pokud zanedbáme rychlost driftu iontů, získáme horní odhad hustoty nosičů náboje  $4 \times 10^{14}$  iontů/cm<sup>3</sup>.

Pokud provedu přímý odhad driftové rychlosti při tlaku 0,1 bar a elektrickém poli o intenzitě 1000V/cm, získám za předpokladu rovnoměrného spádu napětí rychlost driftu 2000m/s, což je o mnoho více než je rychlost plynu, ale energie iontů je za těchto předpokladů  $E_k = 260$ meV, což nepostačí k ionizaci. Reálná situace tedy pravděpodobně vypadá tak, že u jedné nebo u obou elektrod je prudká změna potenciálu, probíhá zde ionizace, ionty jsou unášeny vysokou driftovou rychlostí. V plazmatu výboje je pole

stíněno a má tedy malý gradient, ionty jsou unášeny převážně neutrálním plynem rychlostí  $w$  a řádový odhad hustoty nosičů náboje je tedy správný.

Skoková změna proudu výbojem při přechodu mezi nesvítivým a svítivým modem výboje je s velkou pravděpodobností spojená se změnou dominantního mechanismu ionizace. S tímto novým ionizačním mechanismem spojená změna svítivosti výboje a efektivity tvorby OH pak pravděpodobně znamená, že ve svítivém režimu dochází k výrazně vyšší produkci excitovaných metastabilních stavů na úkor disociace  $H_2O$  a tvorbě OH. Proud svítivého plazmatu vystupuje z trysky do vakua několik centimetrů, což při rychlosti proudění He v supersonické expanzi řádově 1000m/s odpovídá době života řádově desítky  $\mu s$ . Vysvětlení, které je konzistentní s těmito pozorováními je, že při nižších tlacích je primárním zdrojem tvorby elektronů proces jejich emise (sekundární, fotoemise) na anodě. Při překročení mezního tlaku dochází k řetězové ionizaci ve větším objemu výboje a koncentrace nosičů prudce vzroste.

Z praktického hlediska je na této situaci neuspokojivý fakt, že vysokou koncentraci radikálů lze dosáhnout pouze pro relativně nízké hodnoty stagnačního tlaku. Při těchto tlacích však je účinnost supersonického chlazení v následné expanzi méně účinná než je tomu při vyšších tlacích. Pro optimalizaci funkce tohoto zdroje pro tvorbu chladných radikálů by bylo proto užitečné dosáhnout toho, aby nesvítivý typ výboje přetrvával i při vyšších stagnačních tlacích plynu. Jednou z možných cest jak toho docílit je zúžit šířku výbojového kanálku, který je vymezen šířkou štěrbin v teflonové distanční destičce. V důsledku toho by došlo ke zvýšení rychlosti proudění plynu a tedy snížení jeho tlaku v objemu výboje při dané hodnotě stagnačního tlaku  $P_0$ .

### **5.3 Shrnutí**

Podílel jsem se na konstrukci zdroje chladných radikálů a spektroskopického měřicího systému a z různých hledisek jsem toto experimentální uspořádání charakterizoval.

Uspořádání štěrbinové pulsní výbojové supersonické trysky je výhodné pro generování chladných radikálů z mnoha hledisek. Za prvé výboj je lokalizován proti proudu plynu od ústí trysky a tedy v oblasti supersonického rozpínání již není přítomen a plyn tedy není aktivně ohříván. Za druhé je největší množství radikálů koncentrováno podél osy

laserového paprsku a jeho absorpční dráha je kolem čtyř centimetrů při jednom průchodu. Za třetí změna koncentrace plynu se vzdáleností od trysky je úměrná  $1/x$  a tedy pokles je pomalejší než u kruhové trysky ( $\sim 1/x^2$ ). Další výhodou je, že většina plynu proudí kolmo na měřicí paprsek a Dopplerovo rozšíření způsobené systematickým prouděním je výrazně potlačeno, což přináší lepší rozlišení spekter. Pulsní režim nám umožňuje před každým otevřením trysky odečíst nulovou úroveň koncentrace a pracovat při vyšších stagnačních tlacích.

Naměřil jsem hodnoty zápalných napětí a diferenciálních odporů pro různé kombinace tlaku a vzdálenosti elektrod a proměřil tak základní voltampérové charakteristiky trysky. Na základě těchto měření jsem stanovil vhodný režim pro tvorbu OH radikálů.

Proměřil jsem profil supersonické expanze v závislosti na vzdálenosti od ústí trysky pro neutrální molekulu  $H_2O$ , a dosáhl shody s teorií až na konstantní koncentraci molekul v oblasti za Machovým diskem. Zde by měl být prudký nárůst koncentrace spojený s nárůstem tlaku. To že toto nebylo naměřeno je pravděpodobně artefakt použité metody odečítání nulového signálu. Signál už zde není přísně pulsní v závislosti na otevření či uzavření trysky, ale molekuly zde určitou dobu „putují“ nebo zde setrvávají až do příštího měření. Do celkového signálu tak nejsou správně zahrnuty v celkovém množství, případně jsou tyto zdržující se molekuly odečteny jako signál pozadí. První možnost nastává kvůli nastavené úzké signálové bráně, která počítá s vysokou rychlostí plynu. Druhá může být způsobena pomalým odčerpáváním. Která konkrétní možnost v tomto experimentu nastává, nelze z naměřených dat určit.

Naměřil jsem overtonová spektra OH radikálu, který je použit jako modelový systém pro tvorbu neutrálních molekulárních radikálů v tomto zdroji. Na základě analýzy těchto spekter jsem charakterizoval teploty translačních a rotačních stavů a stanovil celkovou koncentraci radikálů.

Z hlediska naměřených koncentrací OH radikálu jsem dosáhl absolutních hodnot pro sečtené koncentrace dvou nejvíce populovaných rotačních stavů až  $5,7 \times 10^{13}$  částic v  $cm^3$ , což je o mnoho řádů více než je troposférická koncentrace OH ( $10^6 - 10^7$  částic v  $cm^3$ ). Jak vyplývá z obr. 4.14 s výkonnějším napěťovým zdrojem schopným poskytovat vyšší proud výbojem by bylo možno bez velkých změn experimentálního zařízení dosáhnout ještě vyšších koncentrací OH radikálu.

Díky supersonickému chlazení jsem dosáhl teplot radikálu výrazně pod teplotou plazmatu ve kterém vznikají. Naměřená translační teplota je  $79 \pm 6$  K, rotační  $104 \pm 4$  K. Rotační teplota je vyšší, protože vyrovnávání vnitřní energie molekul a translační energie nosného plynu vyžaduje řádově více srážek, nežli vyrovnání teplot translačních. Vibrační teploty budou dle předpokladu ještě mnohem větší, bohužel použitý laserový zdroj mi neumožnil měřit další vibrační pás.

V dalším výzkumu bych tuto aparaturu chtěl použít pro měření a klasifikaci obtížně měřitelných a klasifikovatelných spekter polyatomických (organických) radikálů. Vysoká intenzita zdroje poskytne dostatečné koncentrace radikálů a díky chlazení budou spektra snazší na klasifikaci.

V nejbližší době bych rád pozměnil vnitřní geometrii výbojového kanálu, případně jiné parametry tak, aby nesvitivý výboj byl přítomen i za vyšších stagnačních tlaků plynu. Výkonnější zdroj proudu pro výboj by měl díky vyššímu proudu výbojem poskytnout větší množství vytvořených radikálů.



## 6. Literatura

1. A. R. Ravishankara, "Introduction: Atmospheric Chemistry Long-Term Issues," *Chem. Rev.* **103**, 4505 (2003).
2. R. A. Cox, "Chemical Kinetics and Atmospheric Chemistry: Role of Data Evaluation," *Chem. Rev.* **103**, 4533-4548 (2003).
3. I. W. M. Smith, "Laboratory Studies of Atmospheric Reactions at Low Temperatures," *Chem. Rev.* **103**, 4549-4564 (2003).
4. H. Pauly, *Atom, Molecule, and Cluster Beams I* (Springer, 2000).
5. T. W. Robinson, H. G. Kjaergaard, S. Ishiuchi, M. Shinozaki, and M. Fujii, "Vibrational Overtone Spectroscopy of Jet-Cooled Aminophenols as a Probe for Rotational Isomers," *J. Phys. Chem. A* **108**, 4420 (2004).
6. A. McIlroy, D. J. Nesbitt, E. R. T. Kerstel, B. H. Pate, K. K. Lehmann, and G. Scoles, "Sub-Doppler, infrared laser spectroscopy of the propylene  $2\nu_1$  band: Evidence of z-axis Coriolis dominated intramolecular state mixing in the acetylenic CH stretch overtone," *J. Chem. Phys.* **100**, 2596 (1994).
7. P. Brechignac, T. Pino, and N. Boudin, "Laboratory spectra of cold gas phase polycyclic aromatic hydrocarbon cations, and their possible relation to the diffuse interstellar bands," *Spectrochim. Acta A.* **57**, 745 (2001).
8. 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.* **258**, 207 (1996).
9. S. Davis, M. Farnik, D. Uy, and D. J. Nesbitt, "Concentration modulation spectroscopy with a pulsed slit supersonic discharge expansion source," *Chem. Phys. Lett.* **344**, 23 (2001).
10. C. M. Lovejoy and D. J. Nesbitt, "Slit pulsed valve for generation of long-path-length supersonic expansions," *Rev. Sci. Instrum.* **58**(5), 807 (1987).
11. J. I. Steinfeld, *Molecules and Radiation*, The MIT Press (The MIT Press, 1986).
12. L. S. Rothman, C. P. Rinsland, A. Goldman, S. T. Massie, D. P. Edwards, J.-M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J.-Y. Mandin, J. Schroeder, A. McCann, R. R. Gamache, R. B. Wattson, K. Yoshino, K. V. Chance, K. W. Jucks, L. R. Brown, V. Nemtchinov, and P. Varanasi, "The HITRAN Molecular Spectroscopic Database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 Edition," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **60**(5), 665 (1998).
13. R. C. Ekey Jr. and E. F. McCormack, "A planar jet expansion discharge source of molecular afterglow emission," *Chem. Phys. Lett.* **381**, 416 (2003).
14. G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, "The ultraviolet bands of OH, fundamental data," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **2**, 97 (1962).
15. A. S. Arnold, J. S. Wilson, and M. G. Boshier, "A simple extended-cavity diode laser," *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 1236 (1998).
16. L. Ricci, M. Weidemuller, T. Esslinger, A. Hemmerich, C. Zimmermann, V. Vuletic, W. Konig, and T. W. Hansch, "A compact grating-stabilized diode laser system for atomic physics," *Opt. Comm.* **117**(5-6), 541 (1995).

17. S. Davis, "High Resolution Infrared Spectroscopy of Slit-Jet Cooled Transient Molecules: From van der Waals Clusters, to Hydrogen Bound Dimers, to Small Organic Radicals," (B. A., Wesleyan University, 1992).

## 7. Seznam obrázků

- 2.1 Průběh volné supersonické expanze
- 2.2 Rozpínání plynu na štěrbině trysky
- 3.1 Schéma experimentálního zařízení
- 3.2 Průřez výbojovou tryskou
- 3.3 Schéma zdroje vysokého napětí
- 3.4 Schéma  $\lambda$ -metru
- 3.5 Průběh měření
- 3.6 Absorpční signál
- 4.1 Schéma připojení vysokého napětí k trysce
- 4.2 Předpokládaný průběh napětí na trysce
- 4.3 Naměřené průběhy napětí na trysce
- 4.4 Voltampérové charakteristiky pro různé hodnoty stagnačního tlaku a vzdálenosti elektrod
- 4.5 Závislost procházejícího proudu na stagnačním tlaku pro různé vzdálenosti elektrod
- 4.6 Tvar absorpčního signálu v různých vzdálenostech od ústí trysky
- 4.7 Změna koncentrace a translační teploty molekul  $H_2O$  se vzdáleností od ústí trysky
- 4.8 Změna koncentrace různých kvantových stavů molekul  $H_2O$  v závislosti na proudu procházejícím výbojem
- 4.9 Měření translační teploty molekul  $H_2O$
- 4.10 Závislost translační teploty molekul  $H_2O$  na proudu procházejícím výbojem
- 4.11 Boltzmannova analýza rotační teploty molekul  $H_2O$
- 4.12 Ukázka intenzit jednotlivých spektrálních čar OH radikálu
- 4.13 Porovnání intenzit absorpce u svítivého a nesvítivého módu
- 4.14 Závislost koncentrace OH radikálu na proudu výbojem
- 4.15 Ukázka dat pro určení translační teploty OH radikálu
- 4.16 Boltzmannova analýza rotační teploty pro OH radikál