

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra fyziky
Obor: Fyzika a technika termojaderné fúze
Zaměření:

Časově rozlišená infračervená emisní
spektra selenu měřená v plazmatu
laserové jiskry

Time resolved infrared emission
spectra of Se measured in a plasma
of the laser spark

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vypracoval: Dominik Smejkal
Vedoucí práce: prof. RNDr. Svatopluk Civiš, CSc.
Rok: 2016

Před svázáním místo téhle stránky

 s podpisem děkana (bude to jediný oboustranný list ve Vaší práci) !!!!

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady (literaturu, projekty, SW atd.) uvedené v příloženém seznamu.

Nemám závažný důvod proti použití tohoto školního díla ve smyslu § 60 Zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne

.....
Dominik Smejkal

Poděkování

Chtěl bych poděkovat především prof. RNDr. Svatopluku Civišovi, CSc. za vedení mé bakalářské práce, za podnětné návrhy, které ji obohatily, za jeho trpělivost a ochotu pomoci mi se zdárným zhotovením této práce. Dále bych rád poděkoval Kateřině Zanozině z oddělení spektroskopie na Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, která mě velice ochotně prováděla procesem analýzy změřených spekter. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat i dalším pracovníkům spektroskopického oddělení za jejich otevřenost a ochotu pomoci.

Dominik Smejkal

Název práce:

Časově rozlišená infračervená emisní spektra selenu měřená v plazmatu laserové jiskry

Autor: Dominik Smejkal

Obor: Fyzika a technika termojaderné fúze

Druh práce: Bakalářská práce

Vedoucí práce: prof. RNDr. Svatopluk Civiš, CSc.
Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, AV ČR, v.v.i.

Konzultant: —

Abstrakt: Emisní infračervená spektra selenu v plazmatu laserové jiskry byla změřena časově rozlišenou spektroskopií s Fourierovou transformací a metodou proloženého skenování 1/3. Pro měření byl použit modifikovaný spektrometr IFS Bruker 120 s Michelsonovým interferometrem. Spektra byla měřena v laserové ablaci pulzního ArF laseru s opakovací frekvencí 1 kHz, který ostřeloval pohyblivý terčík ze ZnSe umístěný v evakuované komoře. Bylo změřeno 19 linií selenu v oblasti 2000 cm^{-1} až 3500 cm^{-1} , z toho 13 linií bylo pozorováno poprvé. Byly objeveny a dopočteny 2 nové energetické hladiny $5g\ ^5G$ a $5g\ ^3G$ a jejich energie určeny pořadě na $74260,789(6)\text{ cm}^{-1}$ a $74260,847(6)\text{ cm}^{-1}$. Zjištěné poznatky mají význam především pro astrofyzikální výzkum i z toho důvodu, že se selen nalézá na prvním vrcholu r-procesu nukleosyntézy prvků.

Klíčová slova: selen, spektroskopie s Fourierovou transformací, plazma, Rydbergovy stavy

Title:

Time resolved infrared emission spectra of Se measured in a plasma of the laser spark

Author: Dominik Smejkal

Abstract: Emission infrared spectra of selenium in plasma of the laser spark were measured using time resolved Fourier transform spectroscopy with interleaved sampling 1/3. A modified spectrometer IFS Bruker 120 with the Michelson interferometer was used for the measurement. Spectra were measured in the laser ablation of pulse ArF laser with repetition frequency of 1 kHz, which irradiated a movable target from ZnSe located in an evacuated chamber. 19 lines of Selenium were measured in the region 2000 cm^{-1} - 3500 cm^{-1} , 13 lines were observed for the first time. 2 new energy levels $5g\ ^5G$ a $5g\ ^3G$ were discovered and their energy values calculated as $74260,789(6)\text{ cm}^{-1}$ and $74260,847(6)\text{ cm}^{-1}$. The new found data is most valuable for astrophysical research because selenium is located on the first peak of r-process of nucleosynthesis of the elements.

Key words: selenium, Fourier transform spectroscopy, plasma, Rydberg states

Obsah

1 Úvod a cíle práce	9
2 Teorie	12
2.1 Energetické hladiny	12
2.1.1 Vlnová mechanika a Schrödingerova rovnice pro vodík	12
2.1.2 Schrödingerova rovnice pro prvky těžší než vodík	13
2.1.3 Elektronová konfigurace atomů	15
2.2 Rydbergovy atomy	15
2.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	16
2.3.1 Michelsonův interferometr	16
2.3.2 Fourierova transformace	17
2.3.3 Apodizace	19
2.3.4 Diskrétní a rychlá Fourierova transformace	20
2.3.5 Výhody FTIR spektroskopie	20
2.4 Časově rozlišená FTIR spektroskopie	20
2.4.1 Metoda proloženého skenování	22
2.5 Laserová ablace	23
3 Experiment	24
3.1 Instrumentace	24
3.2 Zpracování dat	26
4 Výsledky a diskuze	29
Závěr	35
Seznam použitých zdrojů	36

Seznam zkratek

AGB: asymptotic giant branch [star] - [hvězda] z asymptotické větve obrů

ArF: fluorid argonu [laser]

FTIR: Fourier transform infrared - infračervená [spektroskopie] s Fourierovou transformací

HeNe: helium-neonový [laser]

IR: infrared - infračervená

LIPS: laser induced plasma spectroscopy - spektroskopie laserem indukované plasmu

MCT: mercury-cadmium telluride - rtuť-kadmium-tellurový [detektor]

MIR: middle infrared - střední infračervená

NIR: near infrared - blízká infračervená

QDT: teorie kvantových poruch - quantum defect theory

SNR: signal-to-noise ratio - poměr signálu ku šumu

UV: ultraviolet - ultrafialová

Kapitola 1

Úvod a cíle práce

Prvky těžší než železo z větší části již nevznikají exotermickými fúzními reakcemi mezi nabitými částicemi. To je způsobeno tím, že se železo nachází na vrcholu vazebných energií a také pro těžší prvky značně narůstá Columbovska bariéra, kterou je nutné překonat při každé další srážce protonu s jádrem. Namísto toho zde začínají převládat procesy nukleosyntézy, které jsou charakterizované srážkami neutrálně nabitých částic s jádrem, proces který je nazýván záchyt neutronu, následovanými β -rozpadem. Existují dva hlavní druhy tohoto procesu: pomalý s-proces a rychlý r-proces [1].

S-proces je charakterizován dlouhým středním časem pro záchyt neutronu v porovnání s časem následného β -rozpadu, tedy $\tau_n \gg \tau_\beta$, a řetězec vznikajících prvků tak pevně sleduje údolí β -stability. Za hlavní epicentra s-procesu se považují termálně pulzující AGB hvězdy, kde zdrojem neutronů jsou reakce $^{13}\text{C}(\alpha, n)$ ^{16}O , případně $^{22}\text{Ne}(\alpha, n)$ ^{25}Mg zvláště u masivnějších AGB hvězd [2].

Pro r-proces je střední čas záchytu neutronu menší než střední čas následného β -rozpadu, tedy $\tau_n \ll \tau_\beta$ a vyžaduje proto v porovnání s s-procesem velkou hustotu přítomných neutronů. Při r-procesu se tak rychle obohacují jádra o další a další neutrony, postupujíc řadou nestabilních izotopů daleko od ostrova stability. Při snížení množství okolních neutronů je střední doba záchytu neutronu delší než doba radioaktivního rozpadu a tyto vysoce radioaktivní izotopy tak relaxují zpět k ostrovu stability přes kaskádu β -procesů. Hlavní dějiště r-procesu ve vesmíru stále nejsou zcela jasná, hlavními kandidáty jsou však supernovy či slučování dvou neutronových hvězd [1].

Pro podrobnou znalost a určení epicenter těchto procesů je nutné zkoumat přítomnost prvků a izotopů a jejich množství ve hvězdách, mlhovinách a dalších vesmírných objektech a výsledky porovnávat s teoretickými modely. Nejlehčí těžké prvky těsně za železem pak mohou být zvláště atraktivní pro studium těchto procesů, neboť se nachází v blízkosti mateřského jádra železa, ze kterého vznikají uvedenými procesy těžké prvky. Jedním z nejlehčích těžkých prvků je i selen.

Selen je polokov ze skupiny chalkogenů. Jako prvek může existovat ve více krystalických podobách a více barvách, může být v barvě šedé, červené nebo černé. V přírodě se však vyskytuje převážně ve sloučeninách. Své uplatnění si najde ve sklářství, potravinářství a zdravotnictví. Jako polovodič se také hojně užívá v elektronice. Ve větších dávkách je toxický, ale ve stopovém množství je esenciální pro živočišnou říši. Roku 1817 tento prvek objevili Berzelius a Gahn a pojmenovali jej podle řeckého slova pro měsíc [3]. V přírodě se přirozeně vyskytuje 6 izotopů selenu. Izotopové složení přírodního selenu je následující: ^{80}Se - 49,8 %, ^{78}Se - 23,7 %, ^{76}Se - 9,2 %, ^{82}Se - 8,8 %, ^{77}Se - 7,6 % a ^{74}Se - 0,9 % [4]. Základní elektronová konfigurace selenu je $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$, která dává vzniknout termům $^1\text{S}_0$, $^1\text{D}_2$, $^3\text{P}_0$, $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_2$. Poslední ze zmíněných termů, tedy $^3\text{P}_2$ je základní term. Ionizační potenciál má hodnotu $78658,35(12) \text{ cm}^{-1}$ [5]. Astrofyzikální původ jednotlivých izotopů se přikládá převážně třem procesům nukleosyntézy. Izotop ^{74}Se může vznikat zachytem protonu, izotopy ^{76}Se , ^{77}Se , ^{78}Se , ^{80}Se mohou vznikat s-procesem a izotopy ^{77}Se , ^{78}Se , ^{80}Se , ^{82}Se vznikají r-procesem [6].

Je jedním z prvků, které zatím nebyly detekovány ve spektrech hvězd velmi chudých na kovy [2]. Málokdy bývá studován ve hvězdách pozdějšího typu, neboť jeho množství v těchto hvězdách je poměrně malé a jeho nejsilnější linie leží v UV oblasti pod atmosférickým odříznutím. Selen se také nachází na prvním vrcholu r-procesu [6] a je proto klíčovým prvkem k pochopení tohoto procesu [7]. Detekce selenu v různých typech hvězd a určení jeho koncentrací a následných korelací s dalšími prvky napomůže při bádání po podrobnostech procesů nukleosyntézy těžkých prvků. Pro efektivní astrofyzická spektroskopická měření je však nutné mít kvalitní referenční údaje o liniích a hladinách zkoumaných prvků z laboratorních měření.

Selen je objektem spektroskopických měření již přes sto let. Runge a Paschen [8] měřili spektra selenu ve viditelné oblasti již roku 1898. McLennan, Young a Ireton [9] pak měřili v UV oblasti, kdy ve výboji v duté uhlíkové elektrodě plněné práškovým selenem a v atmosféře helia měřili emisní čáry selenové páry, která se po výboji vytvořila. Ve stejné elektromagnetické oblasti poté měřili Rao a Murti [10]. První rozsáhlejší studii, která revidovala a rozšířila předešlé poznatky provedli Ruedy a Gibbs [11]. Vylepšili metodu měření za pomoci výboje v pozitivním sloupci a naměřili přes 500 linií v oblastech UV, viditelné a NIR. Z těchto se 391 z nich podařilo identifikovat. Spektroskopii s Fourierovou transformací pro měření selenu poprvé použili Morillon a Vergès [12]. V trubici bez elektrod s čistým izotopem selenu ^{80}Se vytvářeli výboj a díky metodě s FT dosáhli rozlišení $0,003 \text{ cm}^{-1}$. Naměřili 360 linií, opět v oblastech UV až NIR. V těchto oblastech také měřili další autoři [13], [14], [15], [16], [17]. Studii, která rozšířila zkoumanou oblast do MIR regionu, provedli George a kol. [18]. Použili bezelektrodé výbojové krystalové zdroje obsahující selen v atmosféře argonu a kryptonu, které excitovali mikrovlnným generátorem. Naměřili linie od 9910 cm^{-1} až po 2976 cm^{-1} . Chybu, se kterou naměřili linie s nejnižšími vlnovkami, odhadují na $\pm 0,04 \text{ cm}^{-1}$.

V poslední době se rozvíjí užívání spektrometrů schopných měřit vysoce-rozlišená IR spektra a jsou postupně montovány na teleskopy a pořízovány do observatoří [19]. Měření spekter vesmírných objektů v IR oblasti má oproti jiným oblastem některé značné výhody. IR záření proniká lépe vesmírným prachem než viditelné a je tak možné zkoumat objekty za ním schované. Chladné hvězdy mohou mít ve viditelné oblasti mnoho čar blízko sebe, zatímco spektra v IR oblasti jsou méně hustá a tedy přehlednější. Záření některých objektů, například AGB hvězd, dominuje v IR oblasti a může tak být nejlépe analyzováno pomocí IR spektroskopie [20]. Pro plné a efektivní využití vzrůstajícího trendu astrofyzikální IR spektroskopie je však nutné mít kvalitní referenční údaje z laboratorních měření.

Jak je patrné z dostupné literatury (viz výše), spektrum selenu ve vyšších energiích je dobře prozkoumáno mnohými experimenty. Znalost oblasti nižších energií spektra však končí ve spektrální oblasti $3\ \mu\text{m}$. Oblast $2976,15\ \text{cm}^{-1}$ až $4000\ \text{cm}^{-1}$ byla navíc měřena roku 1972 za použití difrakčních mřížek a identifikované linie tak jsou známy s chybami $0,04$ až $0,4\ \text{cm}^{-1}$. Cílem této práce je provést první vysoce rozlišené měření emisních linií Rydbergových stavů selenu v dlouhovlnné oblasti spekter $1800\ \text{cm}^{-1}$ - $4000\ \text{cm}^{-1}$ za pomoci moderní techniky FTIR spektroskopie a umožnit tak experimentátorům užívat zjištěné poznatky pro další výzkum. Dalším cíle práce je provést literární rešerši o přechodech mezi hladinami, energetických hladinách a infračervených spektrech a díky těmto znalostem provést zpracování spekter a jejich analýzu. Výsledky pak budou upraveny do formátu atlasu spekter s tabulkami. Tato práce tak naváže na sérii měření IR spekter atomů prováděných na Ústavu fyzikální chemie Jana Heyrovského skupinou z oddělení spektroskopie pod vedením p. prof. Svatopluka Civiše, jejímž cílem je vytvoření atlasu IR spekter atomů.

Kapitola 2

Teorie

2.1 Energetické hladiny

2.1.1 Vlnová mechanika a Schrödingerova rovnice pro vodík

Atom se skládá z kladně nabitého jádra, složeného z protonů a neutronů, kolem kterého obíhají elektrony. Tyto elektrony nemohou obíhat libovolným způsobem, musí totiž splňovat určité podmínky vycházející z formulace vlnové mechaniky. Pohyb částice odpovídá vlně s De Broglieho vlnovou délkou

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (2.1)$$

kde h je Planckova konstanta a m a v jsou hmotnost a rychlost pohybující se částice. Pro poloměr r oběhu elektronu kolem jádra potom platí

$$r = \frac{n\lambda}{2\pi}, \quad (2.2)$$

což je ekvivalentní podmínce, že dráha jednoho oběhu částice je celočíselným násobkem vlnové délky přidružené vlny, tedy jde o stojatou vlnu. Pro všechny ostatní poloměry vlna není obecně stojatá a v takových případech dochází k destruktivní interferenci, čili takový pohyb není možný.

Pro přesnější matematickou formulaci v případě jedné částice je potřeba sestavit Schrödingerovu vlnovou rovnici pro stojatou vlnu. Nechť Ψ je vlnová funkce, která udává příčnou odchylku stojaté vlny v daném bodě. Protože se jedná o periodický pohyb, můžeme psát v komplexní notaci

$$\Psi = Ae^{-2\pi i \nu t}, \quad (2.3)$$

kde A je amplituda, ν frekvence a t čas. Schrödingerova rovnice pro amplitudu A potom je

$$\Delta A + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) A = 0, \quad (2.4)$$

kde m je hmotnost částice, E je celková energie a V energie potenciální, přičemž celková energie E je svázána s frekvencí vlny ν rovnicí

$$E = h\nu. \quad (2.5)$$

Za podmínek, kdy funkce amplitudy A je omezená, spojitá a v nekonečnu klesá k nule, je Schrödingerova rovnice pro amplitudu 2.4 řešitelná pouze pro diskrétní hodnoty energií E , které se nazývají anglicky *eigenvalues*. Jim odpovídající vlnové funkce Ψ se potom nazývají *eigenfunctions* a reprezentují výše zmíněné stojaté vlny, které nejsou zničené interferencí. *Eigenvalues* ze Schrödingerovi rovnice 2.4 pak odpovídají experimentálně pozorovaným energetickým hladinám atomů. Pro samotnou vlnovou funkci pak platí rovnice

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \Delta \Psi + V\Psi = \frac{ih}{2\pi} \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (2.6)$$

Vlnová funkce Ψ jakožto řešení vlnové Schrödingerovi rovnice 2.6 reprezentuje pravděpodobnost, se kterou nalezneme danou částici v bodě $\vec{r}(x, y, z)$. Tato pravděpodobnost je číselně rovna velikosti $|\Psi|^2$.

Odlišme od sebe rozdílné *eigenvalues* indexy n . Pro každou *eigenvalue* pak obecně existuje více rozdílných *eigenfunctions*, které lze od sebe odlišit dodatečnými indexy l a m , přičemž možné hodnoty jsou $l = 0, 1, \dots, n-1$ a $m = -l, -l+1, \dots, l+1, l$. Takto obdržíme mnoho rozdílných *eigenfunctions* Ψ_{nlm} . Index n se nazývá hlavní kvantové číslo a rozlišuje od sebe hlavní hladiny energií. Index l se nazývá vedlejší kvantové číslo a má fyzikální význam momentu hybnosti atomu, jehož velikost je rovna $\sqrt{l(l+1)}h/2\pi$, nebo přibližně $lh/2\pi$. Z podrobnějších výpočtů vyplývají i pravidla pro pravděpodobnost přechodu mezi dvěma stavy s rozdílnými Ψ_{nlm} , kdy pro změnu vedlejšího kvantového čísla platí $\Delta l = \pm 1$. Možné jsou i jiné přechody, ovšem pravděpodobnost jejich uskutečnění je ve srovnání s povolenými přechody zanedbatelně malá. Pro hlavní kvantové číslo nevyplývají žádná omezení a tedy jsou možné libovolné změny Δn mezi dvěma stavy.

2.1.2 Schrödingerova rovnice pro prvky těžší než vodík

V případě více elektronů se nahradí Schrödingerovy rovnice 2.4 a 2.6 popořadě rovnicemi

$$\sum_k \frac{1}{m_k} \Delta_k A + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - V)A = 0 \quad (2.7)$$

a

$$-\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \Delta_k \Psi + V\Psi = \frac{ih}{2\pi} \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (2.8)$$

kde $\Delta_k = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}$. Řešení těchto rovnic je podstatně složitější než v případě jedné částice. Užívá se proto dvou různých aproximací. První z nich je *L-S coupling* (nebo také *Russell - Saunders coupling*), které předpokládá silnou interakci mezi jednotlivými l_i respektive s_i , které se tak kombinují a dávají vzniknout orbitálnímu

momentu hybnosti L , respektive celkovému spinu S . Ty pak spolu interagují již slaběji a vzniká celkový moment hybnosti J . Orbitální moment hybnosti L je roven vektorovému součtu všech l_i , které však ztrácejí svůj fyzikální význam jako momenty hybností jednotlivých elektronů. Navíc jednotlivé l_i nemohou být vůči sobě natočené libovolně, nýbrž pouze v diskretních krocích. Velikost L se tak může v případě dvou elektronů rovnat

$$L = |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2 + 1|, |l_1 - l_2 + 2|, \dots, |l_1 + l_2 - 1|, |l_1 + l_2|, \quad (2.9)$$

v případě třech elektronů se pak k výsledku vektorově přičte l_3 , opět pouze v diskretních natočeních. Různé hodnoty L pak značí různé energetické stavy atomu. V praxi se užívá značení

$$S, P, D, F, G, H, \dots \text{ pro } L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots \quad (2.10)$$

Pro přechody mezi dvěma stavy atomu pak platí přechodové pravidlo

$$\Delta L = 0, \pm 1 \text{ a } \Delta l_i = \pm 1. \quad (2.11)$$

Navíc jsou povoleny pouze ty přechody, kdy svůj moment hybnosti l_i mění pouze jeden elektron.

Celkový spin S je roven vektorovému součtu s_i , což jsou spiny jednotlivých elektronů a jsou vždy rovny $1/2$. Natočení jednotlivých vektorů spinů elektronů je možné opět pouze v diskretních krocích, pro dva elektrony potom S nabývá hodnot

$$S = |s_1 - s_2|, |s_1 - s_2 + 1|, \dots, |s_1 + s_2|, \quad (2.12)$$

tedy 0 nebo 1.

Tyto S a L pak spolu dále interagují, již slaběji a vzniká tak celkový moment hybnosti atomu J . Spočítá se jako vektorový součet L a S , který je opět možný jen v diskretních krocích a může tak nabývat hodnot

$$J = |L - S|, |L - S + 1|, \dots, |L + S|. \quad (2.13)$$

V nepřítomnosti vnějšího magnetického či elektrického pole již trojice L, S, J stačí k jednoznačnému popisu energetického stavu atomu. V praxi se tyto stavy nazývají termy a užívá se značení $^{2S+1}L_J$, kde místo hodnoty L se píše značící písmeno podle 2.10. Hodnotě $2S+1$ se říká multiplicita, a ve většině případů značí, na kolik dalších termů se dělí atom při dané hodnotě L . U multiplicity se užívá názvosloví singlet, dublet, triplet atd. pro $2S+1 = 1, 2, 3$ pořadě. V případě, že se atom nachází ve vnějším magnetickém či elektrickém poli, dochází k dalšímu dělení termů. Tyto jsou však bez přítomnosti vnějších polí degenerované, tj. mají stejné hodnoty energií.

Druhou aproximací je *jj - coupling*, které předpokládá silnou interakci mezi l_i a s_i každého jednotlivého elektronu, které se kombinují na j_i . Všechny j_i pak spolu interagují již slaběji a kombinují se na výsledné J . V této aproximaci se při odvozování termů dojde k totožnému výsledku jako při použití *Russell - Saunders coupling*, hlavní rozdíl je však v relativní vzdálenosti energetických hladin v důsledku jiného rozložení silnější a slabší interakce.

2.1.3 Elektronová konfigurace atomů

Energetické stavy atomu mají souvislost s elektronovou konfigurací atomu. Každý elektron v atomu je popsán čtveřicí kvantových čísel n, l, m_l a m_s , kde n je hlavní kvantové číslo, l je vedlejší kvantové číslo, m_l je vektorová projekce l , která může být provedena pouze v diskretních krocích, a tedy možné hodnoty jsou $m_l = -l, -l + 1, -l + 2, \dots, l - 1, l - 2$. m_s je potom vektorová projekce spinu a její možné velikosti jsou $1/2$ a $-1/2$. Podle Pauliho vylučovacího principu nemůžou mít dva elektrony v jednom atomu stejnou čtveřici kvantových čísel. Díky tomu dochází při stále více elektronech k naplňování dalších slupek (stále vyšší hodnoty l a n).

Elektronová konfigurace však nestačí k jednoznačnému určení energetického stavu atomu, pro každou obecně existuje mnoho termů, zvláště pak pro neekvivalentní elektrony v neobsazených slupkách. Plně obsazené slupky dávají $S = L = 0$, tedy term 1S_0 a nemusí se proto při odvozování termů dané elektronové konfigurace brát v potaz, neboť přispívají $+0$ k výsledným kvantovým číslům L a S . Dalším důsledkem nulového součtu kvantových čísel obsazených slupek je ten, že z části plná slupka bude mít stejné termy jako ze stejné části prázdná slupka. Například pro p slupku, ve které může být maximálně 6 elektronů, tak platí, že konfigurace p^2 bude mít stejné termy jako p^4 . V praxi se pak mohou termy zapisovat i s elektronovou konfigurací popisovaného systému, tedy například $4s^2 4p^4 \ ^1D_2$.

2.2 Rydbergovy atomy

Vysoce excitované atomy se někdy nazývají Rydbergovy atomy. Rydbergovy atomy mají kvůli vysoce excitovaným elektronům některé pozoruhodné vlastnosti. Vzdálenost elektronu od jádra je úměrná

$$r_n \sim n^2 a_0 / Z, \quad (2.14)$$

kde Z je atomové číslo a $a_0 = \hbar^2 / m e^2$ je Bohrovův radius, $\hbar$ je Planckova konstanta, e je náboj elektronu a m je jeho hmotnost. Pro $n > 100$ je tak vzdálenost elektronu od jádra řádově v mikrometrech, pro $n \sim 1000$ je to pak dokonce 0,1 mm. Průřez reakce pro kolize s jinými částicemi je díky jeho velkým rozměrům mnohem větší než pro méně excitované atomy. Perioda oběhu elektronu kolem jádra je úměrná

$$T_n \sim 2\pi (a_0 / v_0) n^3 / Z^2 \quad (2.15)$$

a tedy roste s třetí mocninou hlavního kvantového čísla n . Zde $v_0 = e^2 / \hbar$ je atomová jednotka rychlosti a je rovna $v_0 = 2,188 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}$. Oběhová rychlost elektronu s vyšším n klesá, konkrétně

$$v_n \sim Z v_0 / n. \quad (2.16)$$

Obě veličiny T_n a v_n přitom slabě závisí i na vedlejším kvantovém čísle l . V porovnání s atomy v základních či slabě vzbuzených stavech má i malý ionizační potenciál $I_n \propto 1/n^2$ a v jeho energetickém okolí je mnoho hladin s blízkými energiemi. Střední doba života vysoce excitovaných hladin je úměrná dokonce n^3 až n^5 v závislosti na poměru mezi l a n . Rydbergovy atomy jsou navíc velmi citlivé na vnější pole.

Dají se však dobře modelovat atomem vodíku, neboť interakce Rydbergova elektronu s iontovým jádrem je řízena převážně jejich Columbovskou interakcí na velké vzdálenosti.

2.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

2.3.1 Michelsonův interferometr

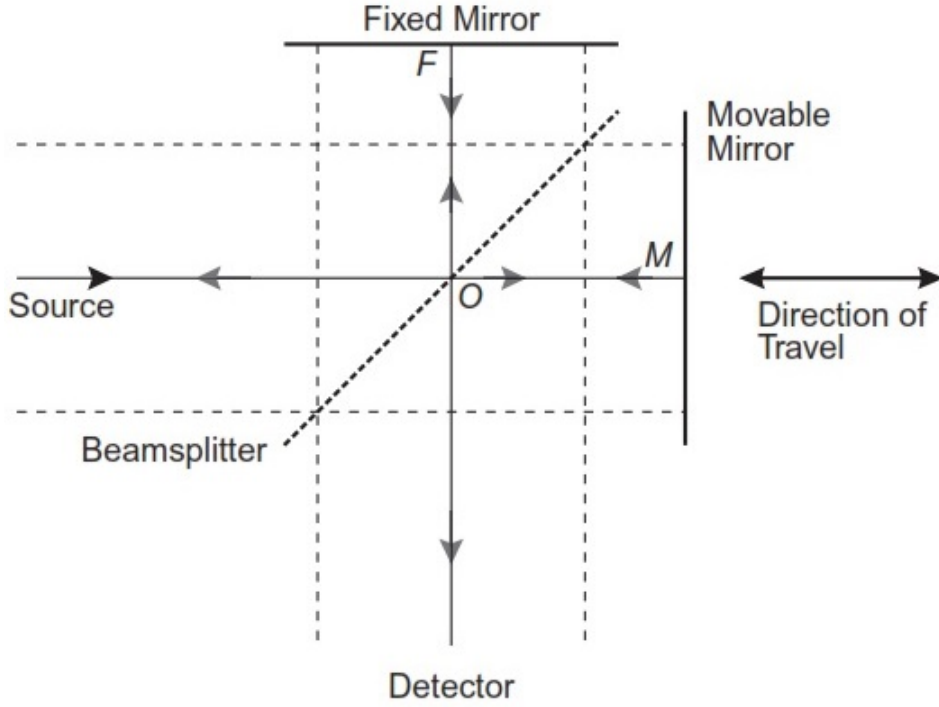
Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (dále jen FTIR spektroskopie) využívá možností interferometrie pro měření spekter. Hlavním nástrojem interferometrie je Michelsonův interferometr, vyobrazen na obrázku 2.1. Je to zařízení, které rozdělí přichodící záření do dvou paprsků, které projdou rozdílnými dráhami a poté se opět před příchodem k detektoru zkombinují. Sestává se z děliče paprsků (ang. *beamsplitter*), který polovinu přichodícího záření propustí a druhou polovinu odrazí. Jedna část tak putuje k fixnímu zrcadlu a druhá k pohyblivému zrcadlu, od kterých se odrazí a putují zpět k děliči paprsků, kde se po uvedení dráhového rozdílu opět zkombinují a putují k detektoru. Část záření se při zpětném průchodu děličem dostane zpět ke zdroji.

Uvažujme nyní zdroj monochromatického záření. Zavedením dráhového rozdílu oba paprsky při opětovném zkombinování spolu interferují a v závislosti na dráhovém rozdílu může být tato interference konstruktivní nebo destruktivní. Pokud je dráhový rozdíl, který se obvykle značí δ , roven nule nebo celočíselnému násobku vlnové délky záření, tj. $\delta = n\lambda$, $n = 0, 1, 2, \dots$, dochází na detektoru ke konstruktivní interferenci a veškerá intenzita záření je k němu přenesena. Pro $\delta = \frac{n}{2}\lambda$, $n = 1, 3, 5, \dots$ dochází na detektoru k interferenci destruktivní a veškerá intenzita záření se vrací ke zdroji. Nechť zdroj vyzařuje záření s vlnovým číslem $\tilde{\nu}_0$. Intenzitu záření na detektoru můžeme psát v závislosti na dráhovém rozdílu jako

$$I'(\delta) = \frac{1}{2}I(\tilde{\nu}_0)(1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)). \quad (2.17)$$

Konstantní člen v předchozím vzorci je ze spektroskopického hlediska nezajímavým a proto se zavádí veličina

$$I(\delta) = \frac{1}{2}I(\tilde{\nu}_0) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta), \quad (2.18)$$



Obrázek 2.1: Michelsonův interferometr. Zdroj - *Source*, dělič paprsků - *Beamsplitter*, nepohyblivé zrcadlo - *Fixed mirror*, pohyblivé zrcadlo - *Movable mirror*, detektor - *detector*. [21]

které se obecně říká interferogram. Jelikož reálné přístroje nejsou ideální, je potřeba do vzorce zahrnout korekce pro dělič paprsků, zesilovač a detektor, které jsou obecně závislé na vlnovém čísle procházejícího záření. Signál na detektoru je potom

$$S(\delta) = B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta), \quad (2.19)$$

kde $B(\tilde{\nu})$ zahrnuje všechny zmíněné korekce.

2.3.2 Fourierova transformace

Pokud zdroj vyzařuje kontinuální záření, provede se integrál přes všechny vlnové délky a vzorec pro signál bude

$$S(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\tilde{\nu}. \quad (2.20)$$

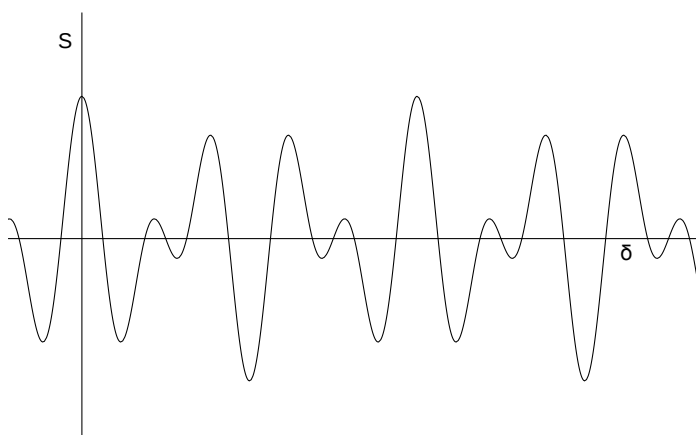
Signál $S(\delta)$ je v kosinovém tvaru Fourierovy transformace $B(\tilde{\nu})$ a vzorec pro výpočet intenzity záření v závislosti na vlnovém čísle se dostane zpětnou Fourierovou transformací

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta. \quad (2.21)$$

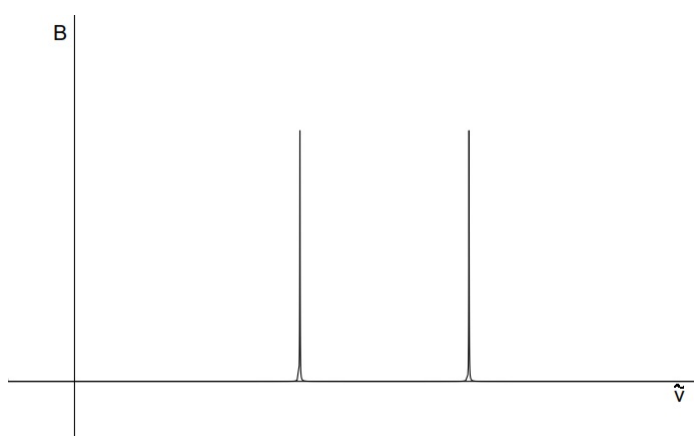
Signál $S(\delta)$ závisí pouze na absolutní hodnotě dráhového rozdílu a je tedy sudou funkcí. Můžeme proto psát

$$B(\tilde{\nu}) = 2 \int_0^{+\infty} S(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta. \quad (2.22)$$

Pomocí tohoto vztahu a po opětovném zahrnutí korekcí součástek na vlnovém čísle se překládá interferogram zaznamenaný na detektoru na závislost intenzity záření na vlnovém čísle $I(\tilde{\nu})$. Jako příklad je uveden zdroj záření dvou monochromatických zdrojů s odlišnými vlnovými čísly vedoucí k zachycení signálu na detektoru, který je na obrázku 2.2. Fourierovou transformací tohoto interferogramu se získá závislost intenzity na vlnovém čísle, kde se nám zobrazí obě linie zdroje, jak je vidět na obrázku 2.3. Stejně tak se provádí překlad interferogramu pro komplexnější zdroje záření, avšak složitost Fourierovy transformace pro ně značně vzroste.



Obrázek 2.2: Interferogram zachycený na detektoru pro dva monochromatické zdroje záření.



Obrázek 2.3: Skutečné spektrum vzniklé přeložením interferogramu z obrázku 2.2.

2.3.3 Apodizace

Je dobré si zde uvědomit, že pro získání kompletního spektra (teoreticky v nekonečném rozlišení) je potřeba znát interferogram ve všech dráhových rozdílech δ od 0 až do $+\infty$ cm, jak je patrné ze vztahu 2.22. V praxi však je toto nemožné a měří se na přístrojích, kde se dosahuje maximálních dráhových rozdílů v řádech metrů. To má za následek konečné rozlišení, které je přibližně rovné $\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\delta_{max}}$, kde δ_{max} je maximální dráhový rozdíl. Matematicky konečný maximální dráhový rozdíl vlastně znamená násobení integrandu ve vzorci 2.22 krabicovou funkcí (ang. *boxcar*) ve tvaru

$$D(\delta) = \begin{cases} 1 & \text{pro } -\delta_{max} \leq \delta \leq \delta_{max} \\ 0 & \text{pro } \delta > |\delta_{max}|, \end{cases} \quad (2.23)$$

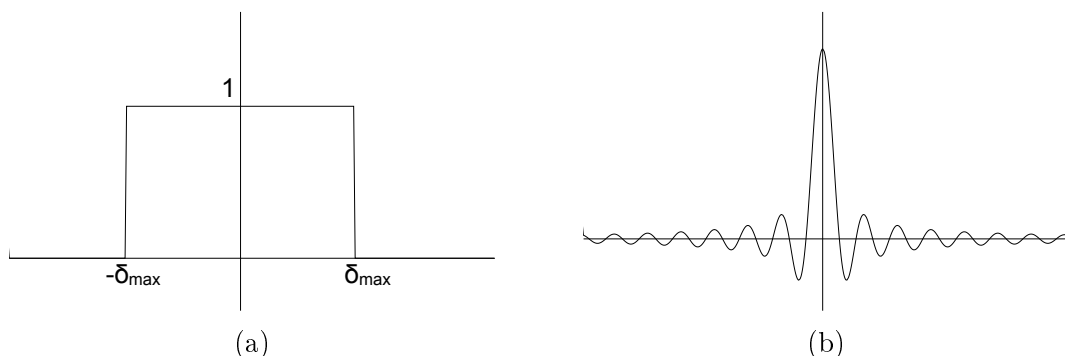
která je na obrázku 2.4a. Tím vznikne finální tvar pro získání spektrální intenzity

$$B(\tilde{\nu}) = 2 \int_0^{+\infty} S(\delta) D(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta. \quad (2.24)$$

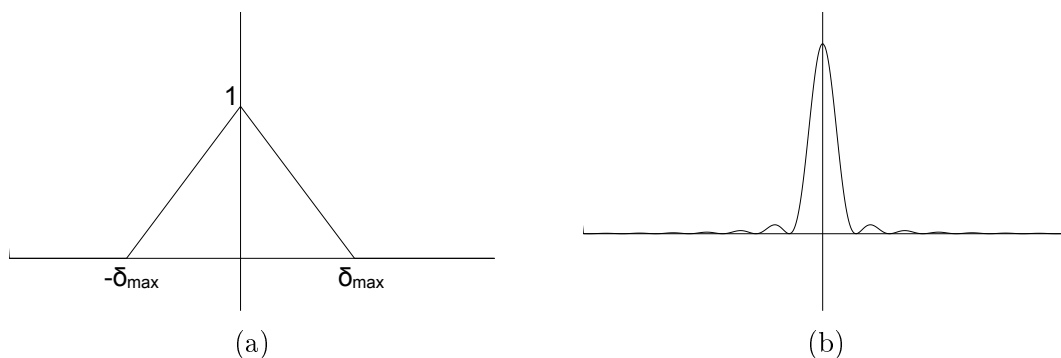
Fourierova transformace takového součinu funkcí pak bude rovna konvoluci Fourierových transformací jednotlivých funkcí. Fourierova transformace krabicové funkce je rovna

$$f(\tilde{\nu}) = \mathcal{F}[D(\delta)](\tilde{\nu}) = 2\delta_{max} \frac{\sin 2\pi\tilde{\nu}\delta_{max}}{2\pi\tilde{\nu}\delta_{max}} = 2\delta_{max} \text{sinc } 2\pi\tilde{\nu}\delta_{max} \quad (2.25)$$

a je vidět na obrázku 2.4b. Tato funkce v okolí spektrální čáry uměle tvoří podružná maxima a minima, jejichž velikost klesá směrem k nekonečnu. Nejbližší minima mají velikost přibližně 20% hlavního maxima [21]. Proto se v praxi mohou použít jiné apodizační funkce, které nahrazují krabicovou funkci a mají za následek vyhlazení podružných maxim, ovšem na úkor roztáhnutí linie. Jedním příkladem takové funkce je trojúhelníková funkce (ang. *triangular*), jejíž graf i s grafem její Fourierovy transformace je na obrázku 2.5.



Obrázek 2.4: (a) Krabicová funkce. (b) Funkce 2.25 - Fourierova transformace krabicové funkce.



Obrázek 2.5: (a) Apodizační trojúhelníková funkce. (b) Fourierova transformace trojúhelníkové funkce.

2.3.4 Diskrétní a rychlá Fourierova transformace

Dalším problémem reálných přístrojů je ten, že nedokáží měřit a počítat v nekonečně malých intervalech. Proto je potřeba použít diskrétní Fourierovu transformaci a integrál ve vztahu 2.24 přejde v sumu

$$B(\tilde{\nu}_j) = 2 \sum_{i=1}^N S(\delta_i) D(\delta_i) \cos(2\pi \tilde{\nu}_j \delta_i) \Delta \delta_i, \quad (2.26)$$

kde N značí počet zaznamenaných dráhových rozdílů. Z výpočetního hlediska by však kalkulace takovéto transformace pro velká N byla i pro dnešní počítače neúnosně zdoluhavá, neboť počet operací je úměrný minimálně $\sim N^2$. Proto se v praxi používá tzv. Rychlá Fourierova transformace.

2.3.5 Výhody FTIR spektroskopie

FTIR spektroskopie má oproti jiným spektroskopickým metodám značné výhody. Tou největší je tzv. multiplex výhoda, která popisuje skutečnost, že detektor snímá všechny zkoumané vlnové délky vyzařované od zdroje naráz. Tato výhoda umožňuje dosahovat lepšího poměru signálu ku šumu v kratším čase. Další výhodou je tzv. Jacquinotova výhoda, která říká, že při měření s interferometrem se od zdroje dostane do aparátu větší část záření než při jiných metodách. Třetí výhoda je tzv. Connesova výhoda, která popisuje fakt, že je možné při měření využít monochromatický zdroj záření, např. helium-neonový laser, který slouží jako velice přesné určení dráhových rozdílů a zesiluje tak efekt průměrování mnoha skenů pro získání lepšího poměru signálu ku šumu [22].

2.4 Časově rozlišená FTIR spektroskopie

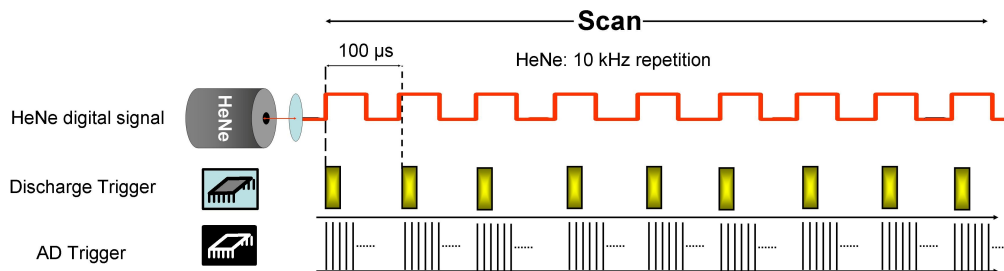
Časově rozlišená FTIR spektroskopie umožňuje zkoumat dynamické vlastnosti částic a dynamické procesy velmi krátkých časových intervalů. Existují dva hlavní

způsoby, jak toho dosáhnout: skenování po krocích (ang. *step-scan*) nebo kontinuální skenování.

Konvenční kontinuální skenování vyžaduje, aby zkoumaný proces trval delší čas, než který je potřeba pro provedení jednoho skenu. Sken se poté několikrát opakuje a výsledkem je několik časově posunutých spekter. Tento způsob měření nevyžaduje opakovatelnost zkoumaného procesu. Pro zlepšení časového rozlišení a při kratších procesech je potřeba minimalizovat čas pro provedení jednoho skenu. Těmito metodám skenování se říká rychlé a ultra-rychlé (ang. *rapid and ultrarapid scanning FT*). Kontinuálním skenováním se dá dosáhnout časového rozlišení 1000 s až 1 ms [23].

Při skenování po krocích se zrcadlo pohybuje mezi jednotlivými měřeními v diskrétních krocích a v každé z pozic se provede měření časově posunutých interferogramů, které se po provedení skenu zkompletují. Studovat se tak dají mnohem rychlejší procesy s časovým rozlišením 10 ms až 1 ns. Je však potřeba dobrá opakovatelnost procesu.

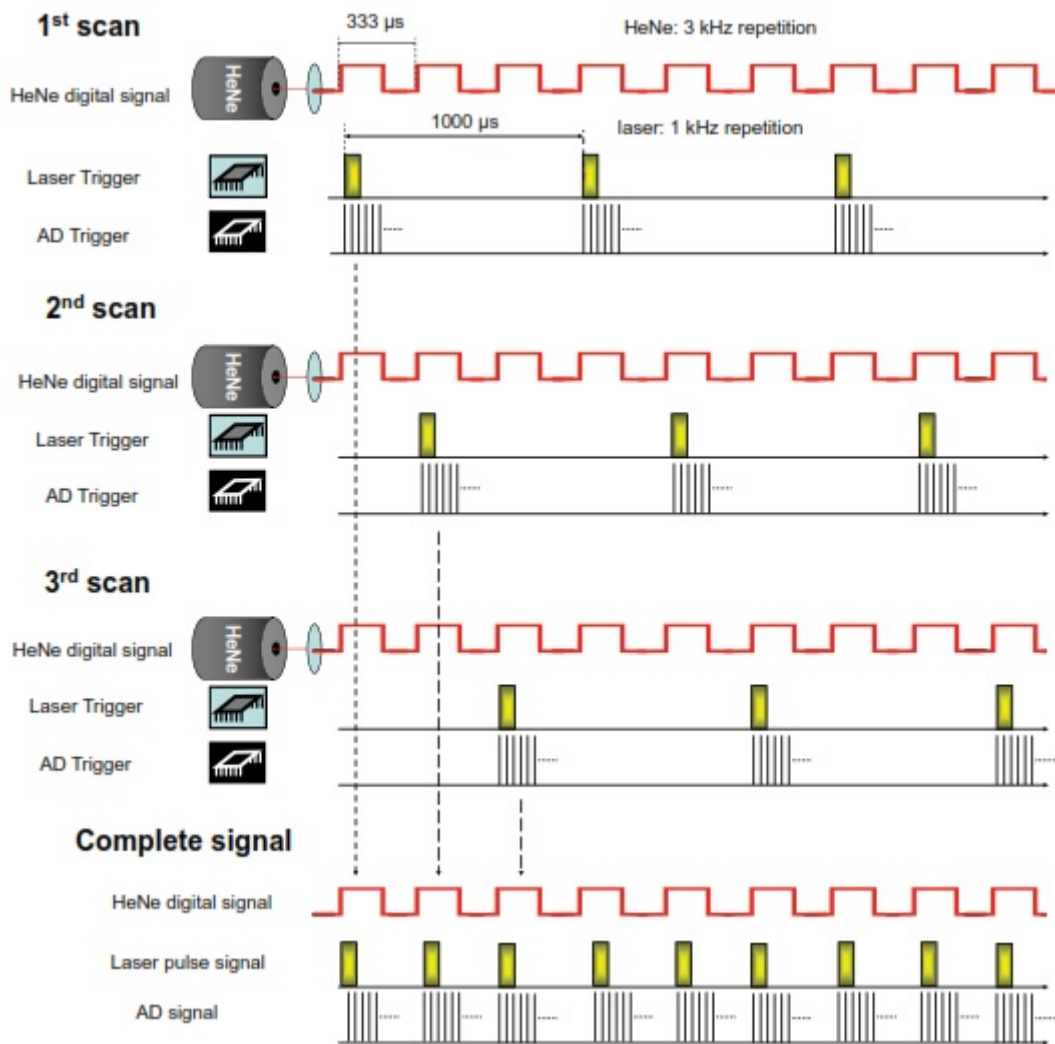
Další možností studia krátce žijících a rychle opakovatelných procesů je technika synchronního skenování zvaná stroboskopická interferometrie. Spektrometr při ní vykonává kontinuální sken a zaznamenává signál v čase a optické dráze, kterou velmi přesně určuje signál helium-neonového laseru. Stejně jako při step-scan metodě se po jednom skenu (projetí celé optické dráhy) zkompletují jednotlivé interferogramy posunuté v časech a Fourierovou transformací se tak získá časově rozlišené spektrum. Schéma takového měření je na obrázku 2.6, kde je použita opakovací frekvence HeNe laseru 10 kHz a tedy délka jednoho pulsu je 100 μ s. Se začátkem každého takového pulsu je spuštěn výboj v nádobě se zkoumanou látkou a také je spuštěna akvizice dat s případnou předem stanovenou prodlevou.



Obrázek 2.6: Schéma časově rozlišeného FT měření s kontinuálním skenováním pro opakovací frekvenci HeNe laseru 10 kHz. [23]

2.4.1 Metoda proloženého skenování

Na stejném principu mohou být prováděna i měření, kde je místo výboje k excitaci látky použit laser. Pokud je opakovací frekvence použitého laseru vyšší než minimální pracovní frekvence HeNe laseru (3 kHz), použije se totožná metoda jako ta výše zmíněná. Pokud je ovšem opakovací frekvence laseru nižší, není možné spustit puls excitačního laseru společně s každým pulsem HeNe laseru. V takovém případě se použije metoda proloženého vzorkování $1/n$ (ang. *interleaved sampling 1/n*). Opakovací frekvence HeNe laseru se nastaví na n -násobek opakovací frekvence excitačního laseru a excitační puls stejně jako sběr dat se provádí v každém n -tém pulsu HeNe laseru. Další sken proběhne stejně, pouze je excitační puls a sběr dat posunut o jednu periodu HeNe laseru. Celkem tak proběhne n skenů, které jsou sečteny a dají vznik kompletnímu interferogramu. Schéma měření je na obrázku 2.7.



Obrázek 2.7: Schéma časově rozlišeného FT měření metodou proloženého vzorkování $1/n$. Opakovací frekvence HeNe laseru je nastavena na 3 kHz a excitační laser má opakovací frekvenci 1 kHz, tedy $n = 3$. [23]

2.5 Laserová ablace

Laserová ablace je v dnešní době hojně používaná technika, která se užívá například na nanášení tenkých vrstev nebo ve spektroskopii, jako technika zvaná *laser induced plasma spectroscopy*, dále jen LIPS. Při této technice je zkoumaný materiál umístěn do terče pulzního laseru a následně se zkoumá elektromagnetické záření vycházející z plazmy vzniklé na povrchu materiálu. Vznik takovéto plazmy je doprovázen komplexními fyzikálními procesy.

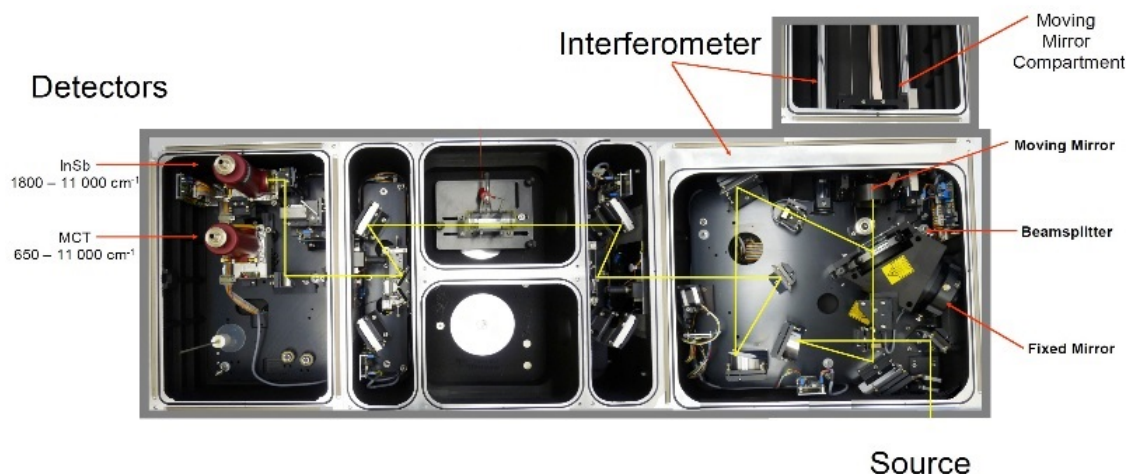
V případě užití nanosekundových pulzů fotony z laseru ohřívají povrch terče a přivádí ho okamžitě na kritickou teplotu. Ta způsobí, že se materiál začne explozivně vypařovat a dojde k vytvoření oblaku z uvolněných částic, atomů a iontů, které jsou dále vystaveny fotonům z laseru a dochází tak k jejich dalšímu ohřevu nebo k fotochemickým či fotodisociačním procesům. Elektrony vytvořené fotodisociačními procesy poté dále reagují s laserovými fotony přes inverzní brzdné záření, což dále zahřívá vzniklý oblak a vede k jeho rychlému přechodu z ionizovaného plynu na plazmu. Elektrony unikající z korónové oblasti odnáší pryč i záporný elektrický náboj a dochází tak k separaci náboje, což má za následek urychlení iontů ve vzniklé plazmě. Po výboji expanduje oblak adiabaticky. Elektrony a ionty do sebe dále naráží, což vede ke vzniku excitovaných iontů. V přítomnosti třetího tělesa se pak elektrony a ionty mohou rekombinovat a vést tak ke vzniku atomů ve vysoce excitovaných Rydbergových stavech. Tyto atomy pak sérií relaxací do nižších energetických hladin vyzařují řadu IR fotonů, které se pak registrují na detektoru jako emisní spektrální linie zkoumaného materiálu. [23]

Kapitola 3

Experiment

3.1 Instrumentace

Pro experiment byl použit spektrometr Bruker IFS 120, modifikovaný pro možnost měření vysoce rozlišených časově posunutých spekter. Vnitřní uspořádání tohoto spektrometru je možné vidět na obrázku 3.1. Jeho hlavní část tvoří Michel-



Obrázek 3.1: Schéma vnitřního uspořádání spektrometru Bruker IFS 120. Při emisním měření je zdrojem záření relaxace excitovaných hladin zkoumaného materiálu a vzorková komora zůstává prázdná. [24]

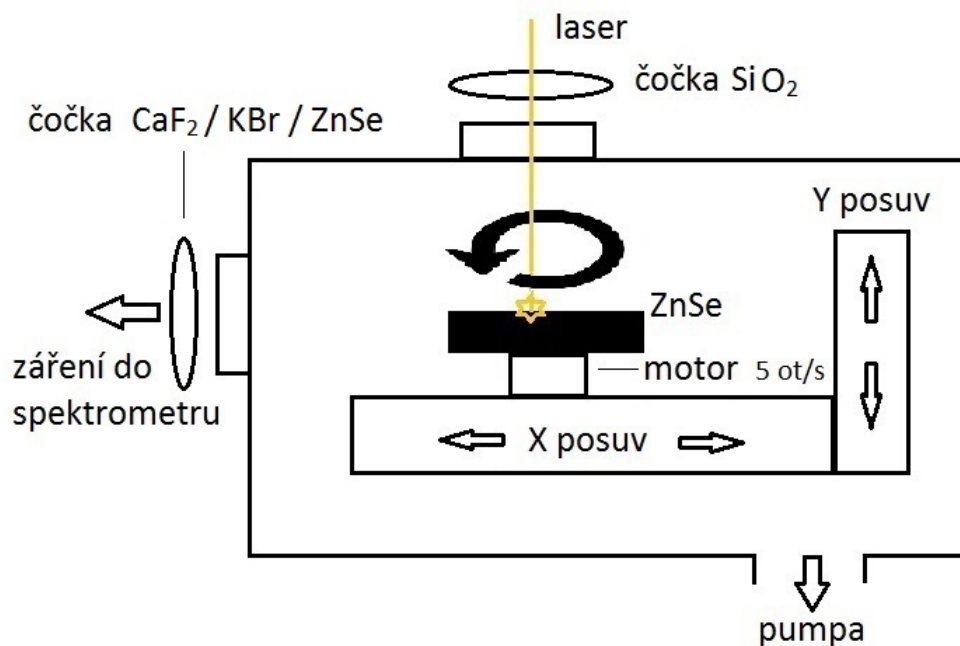
sonův interferometr. Zkoumané záření v případě měření emisních spekter přichází do vstupního otvoru, odkud dále putuje do beamsplitteru, kde se rozdělí na dva paprsky. Beamsplitter je tvořen destičkou z bromidu draselného KBr pokoveného germánem nebo z fluoridu vápenatého CaF₂ potaženého křemíkem. Jeden z paprsků putuje soustavou fixních zrcadel zatímco druhý putuje nejprve k pohyblivému zrcadlu, které je umístěné na invarových tyčích v tunelu o délce 170 cm. Tím se

uvede dráhový rozdíl mezi jednotlivými paprsky, které pak putují k detektoru přes kyvetový prostor, který je v našem případě prázdný. Detektor je buď indium antimonový polovodičový InSb, který je schopný měřit v oblasti 1800 cm^{-1} až 9000 cm^{-1} , nebo polovodičový MCT, který je tvořen slitinou telluridu kadmia a telluridu rtuti a je schopen měřit v oblasti 450 cm^{-1} až 6000 cm^{-1} . Detektory jsou chlazeny tekutým dusíkem pro vysokou citlivost. Zrcadla jsou pokovena hliníkem či zlatem pro maximální odrazivost. Pozice pohyblivého zrcadla je určována interferencí signálu referenčního HeNe laseru s vlnovou délkou $632,8\text{ nm}$.

Pro experiment byl použit selen ve sloučenině se zinkem ZnSe, což je selenid zinku. Selenid zinku je světle žlutá skelnatá pevná látka, která může existovat v hexagonální nebo kubické krystalické struktuře. Je často užíván ve spektroskopii a obecně v optice.

Schéma experimentu je ukázáno na obrázku 3.2. Terčík ze ZnSe byl umístěn ve vakuové komoře. Povrch terčíku ze ZnSe byl ozařován pulzním nanosekundovým ArF laserem s vlnovou délkou $\lambda = 193\text{ nm}$, šířkou pulsu 12 ns , o opakovací frekvenci 1 kHz . Terčík byl připevněn na motoru, který se otáčel rychlostí 5 otáček za sekundu. S motorem pohyboval posuvný stolek v ose kolmé na laserový paprsek pro rovnoměrnější rozdělení excitovaného povrchu, a to s periodou 100 až 200 sekund. Na povrchu tak laserovou ablací vznikalo plazma laserové jiskry tvořené atomy zinku a selenu. Emisní záření bylo měřeno kolmo na laserový paprsek a čočkou fokousováno do spektrometru IFS Bruker 120. Pro měření byla použita metoda proloženého skenování $1/3$, kdy byla nastavena opakovací frekvence referenčního HeNe laseru na hodnotu 3 kHz a bylo tedy potřeba provést tři posunutá měření pro zkompletování výsledného interferogramu. Celý takový set měření byl proveden celkem třikrát a vždy byl použit filtr, který propouští oblast $1800 - 4000\text{ cm}^{-1}$.

Byl použit CaF_2 dělič paprsků a InSb detektor. Ve vakuové komoře byl tlak přibližně $0,15\text{ mbar}$. Ve všech třech případech byla energie laseru 6 mJ a šířka pulsu $20\text{ }\mu\text{s}$. Sběr dat byl zahájen $70\text{ }\mu\text{s}$ po zahájení pulsu. Časově posunuté interferogramy byly snímány v $2\text{ }\mu\text{s}$ intervalech a bylo jich zaznamenáno celkem 30 po každém pulsu laseru. První ze tří měření v této oblasti bylo provedeno v rozlišení $0,1\text{ cm}^{-1}$ a pouze s jedním skenem. Výsledkem bylo zašuměné spektrum, které pro analýzu dat nebylo použito. Druhé měření bylo provedeno v rozlišení $0,02\text{ cm}^{-1}$ a s jedním skenem. Toto spektrum již bylo kvalitní a užilo se tak pro analýzu některých linií. Jiné linie však v tomto měření nevynikly a ukázaly se až ve třetím měření, kde bylo užito opět rozlišení $0,1\text{ cm}^{-1}$ ale byly provedeny a zprůměrovány čtyři skeny. Linie z tohoto spektra tak byly méně intenzivní než linie z druhého měření a proto je pro ně užito v tabulce výsledných linií 4.2 označení hvězdičky *.



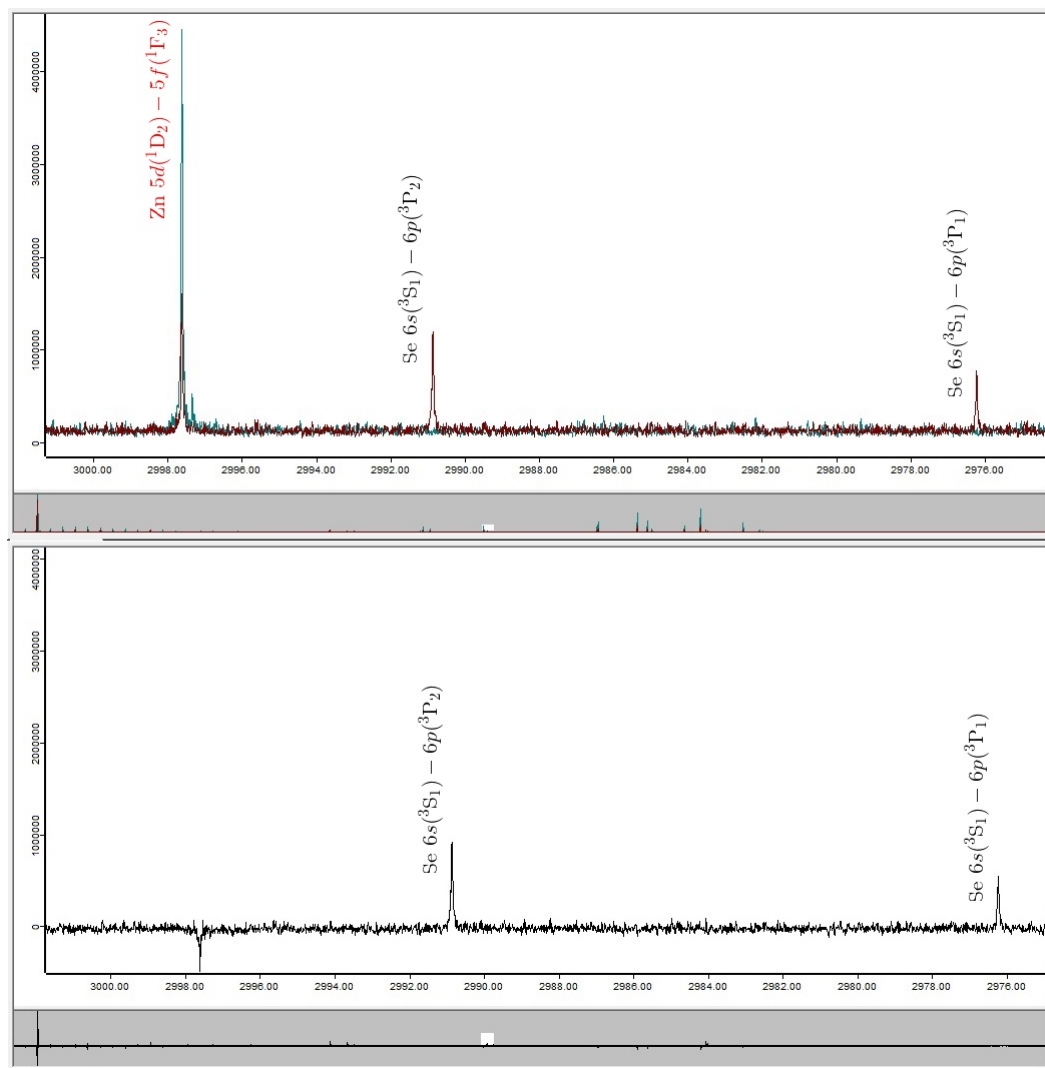
Obrázek 3.2: Schéma experimentu. Terčik ze ZnSe je umístěn na motoru, který se otáčí rychlostí 5 otáček za sekundu. Motor je umístěn na posunovacím stolku, který pohybuje s motorem. Do terčiku střílí laser, emisní záření je měřeno kolmo na laserový paprsek a fokusováno do spektrometru. [25]

3.2 Zpracování dat

Na naměřené interferogramy byly aplikovány některé dodatečné úpravy pro zmírnění následků nedokonalosti systému. První takovou úpravou byla apodizace krabicovou funkcí a to pro její nenáročnost a malé "znehodnocující" účinky. Apodizace je blíže vysvětlena v sekci Apodizace na straně 19. Druhou provedenou úpravou je korekce fáze, kdy se zajistí symetrie výsledného spektra dle počátku v bodě $\delta = 0$. Z různých důvodů totiž symetrie nemusí být bez této úpravy splněna a výsledná spektra by tak byla lineárně posunutá. Třetí úpravou, která je spíše volitelná, ale byla přesto provedena, je post-zero filling. Po aplikaci apodizační krabicové funkce se do useknuté části interferogramu doplní nuly. Tato úprava se pak projeví ve finálním spektru vyhlazením dat, protože dojde k doplnění jednoho či více umělých bodů mezi každé dva původní body.

Naměřené interferogramy byly fourierovou transformací převedeny na konvenční spektra. Ze 30 časově posunutých spekter byla vybrána ta méně zašumněná a následně zprůměrována do výsledného spektra vhodného pro analýzu dat. Data pak byla zkoumána pomocí programu OPUS 5.0. Před fitováním změřených linií v programu Fityk 0.9.8 byla provedena korekce "baseline", která srovná pomyslou křivku šumu do horizontální úsečky v okolí nulové intenzity.

Při experimentu byla použita sloučenina selenu se zinkem ZnSe a ve výsledném spektru se tak objevily nejen linie selenu ale i linie zinku. Bylo proto potřeba porovnat spektrum ZnSe se spektrem zinku. Zinek byl měřen v jiném experimentu laserovou ablací zinkového plechu. Při porovnání obou spekter tak bylo získáno výsledné spektrum čistého selenu, které bylo použito pro následnou analýzu. Tento proces porovnání spekter je ilustrován na obrázku 3.3.



Obrázek 3.3: Ilustrace porovnání spekter ZnSe a Zn. Na obrázku nahoře je vidět spektrum Zn (šedé) a přes něj přiložené spektrum ZnSe (černé). Při zanedbání linie zinku (označená červeně), která se nachází v obou spektrech, vznikne výsledné spektrum Se. Dvě zbylé linie, které patří selenu, ve spektru zůstávají. Obrázek byl zpracován v programu OPUS.

Ve spektru byla provedena procedura "peak-picking", při které se vybraly pravděpodobné emisní linie selenu. Ty pak byly dále zkoumány a nafitovány v programu Fityk. Jako fitovací metoda byla použita ve většině případů Levenberg-Marquardt metoda, známá také jako metoda nejmenších čtverců. Linie byly fitovány funkcí

Lorentzián, která dobře aproximuje linie tohoto měření a její vzorec je

$$L(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{1}{2}\Gamma}{(x - x_0)^2 + (\frac{1}{2}\Gamma)^2}, \quad (3.1)$$

kde Γ je šířka peaku v polovině výšky a x_0 je střed Lorentziánu na ose x . Výsledky fitů byly zadány do tabulky a porovnány s teoretickými předpovědmi a předchozími experimenty.

Kapitola 4

Výsledky a diskuze

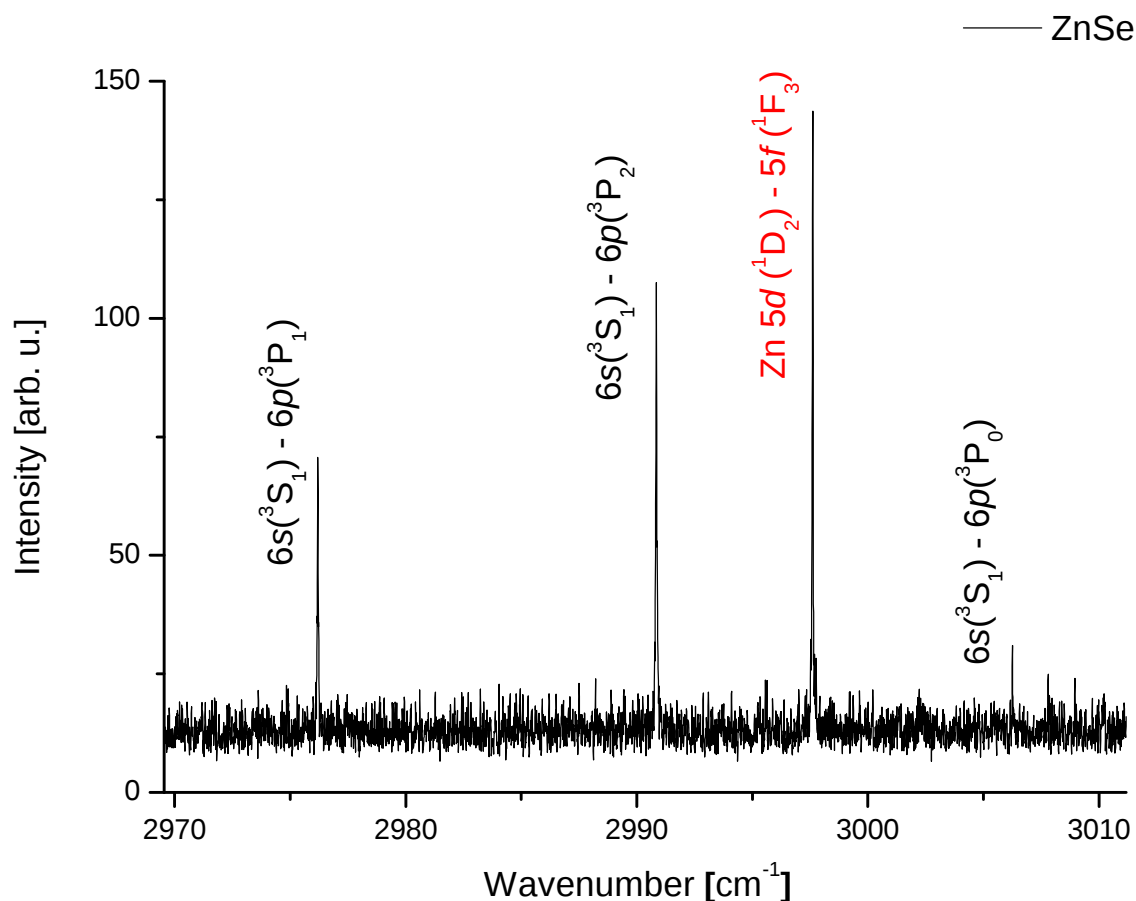
Bylo naměřeno a identifikováno celkem 19 linií selenu, z toho 13 nových. Všechny tyto linie jsou v tabulce 4.2. 6 linií ze dvou tripletů $6s - 6p$ bylo změřeno již dříve [18] a tato práce tak zpřesnila naměřené hodnoty díky dosaženému rozlišení o řád vyšší. Jedná se o jedny z nejsilnějších linií a jsou ukázány na obrázcích 4.1 a 4.2. Další 6 linií ze třech dubletů $6p - 7s$, $5d - 7p$ a $5d - 5f$ bylo pozorováno poprvé a jedná se o přechody mezi již známými hladinami. Přiřazení těchto linií bylo možné díky provedení kombinatorických operací mezi již známými hladinami získanými z databáze NIST [5], ze kterých byly vybrány povolené přechody. Tato data jsou uvedena v tabulce výsledků 4.2 ve sloupci Predikce. Zbývajících 7 linií bylo identifikováno pomocí výpočtů z teorie kvantových poruch QDT, provedených ve Voroněžské Státní Univerzitě. Jedná se o přechody mezi $4f - 5g$ hladinami, přičemž hladina $5g$ nebyla dosud známá a její hodnota energie tak byla dopočítána. Z tohoto důvodu chybí údaj ve sloupci Predikce u těchto linií. Tento nově naměřený multiplet $4f - 5g$ je zobrazen na obrázku 4.3. Všechny linie jsou zobrazeny v atlasu spekter selenu v přílohách.

Je zajímavé podívat se i na časový profil nového $4f - 5g$ multipletu. Sběr dat byl zahájen $70 \mu s$ po zahájení laserového pulsu. V tento čas linie stále rostly na intenzitě a svého vrcholu dosáhli kolem $80 \mu s$. Poté začali na intenzitě opět slábnout a $128 \mu s$ po zahájení laserového pulsu byly stále viditelné. Časový průběh odpovídá exponenciálnímu útlumu. Časový profil je možno vidět na obrázku 4.4.

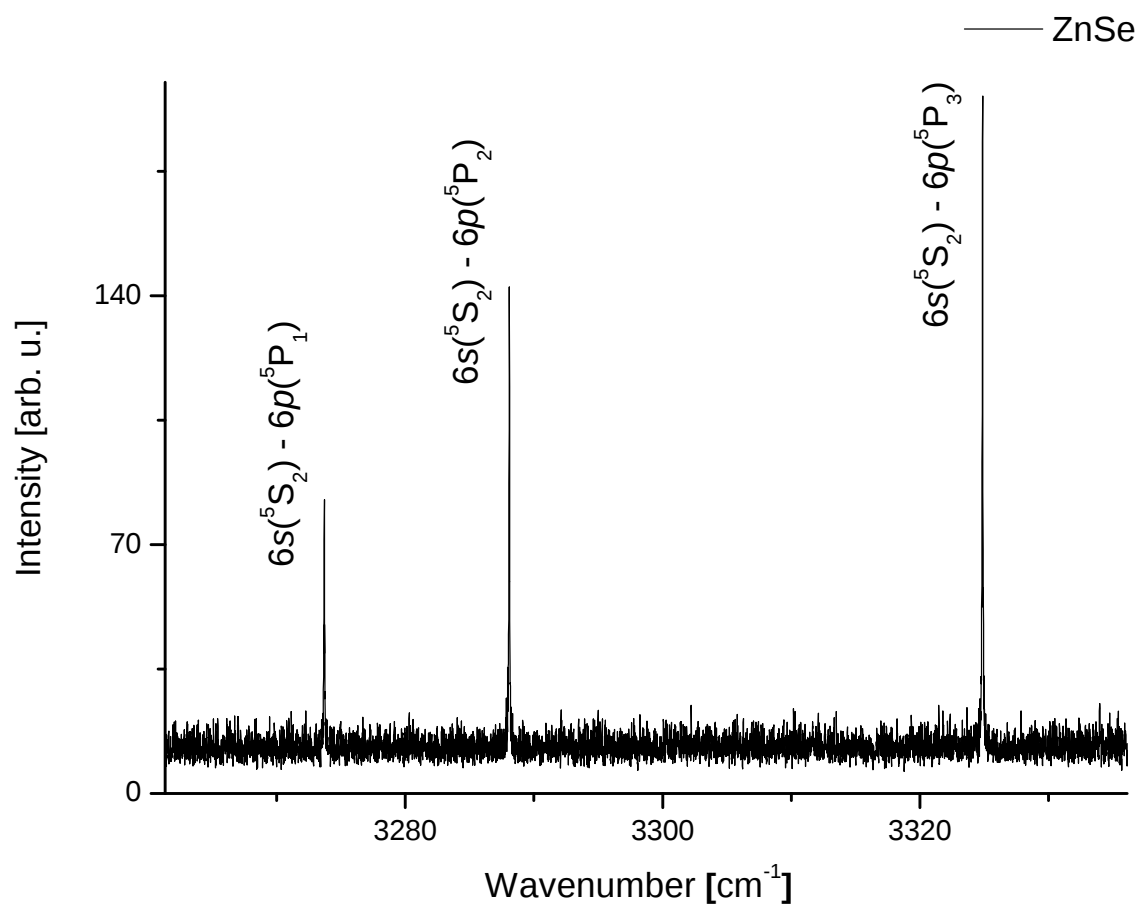
Pro výpočet nových $5g$ hladin z přechodů $4f - 5g$ byly použity známé hodnoty hladin $4f$ z experimentu [12] včetně chyby. K nim byly připočteny naměřené linie relevantních přechodů z této práce a spočítána výsledná chyba hladiny. Vypočtené energie hladin $5g$ jsou v tabulce 4.1. Hodnoty energií těchto hladin nebyly dosud známé, je však pravděpodobné, že hladina $5g^3G_x$ pro $x = 3, 4, 5$ bude mít v rámci chyby měření pouze jednu hodnotu energie a stejně tak $5g^5G_x$ pro $x = 3, 4, 5, 6$. Vypočtený vážený průměr pro jednotlivé hladiny pak je $74260,847(6) \text{ cm}^{-1}$ pro hladinu 3G a $74260,789(6) \text{ cm}^{-1}$ pro hladinu 5G .

Energie [cm ⁻¹]	Hladina
74260,78(1)	$5g(^5G_3)$
74260,82(3)	$5g(^5G_4)$
74260,756(9)	$5g(^5G_5)$
74260,880(15)	$5g(^5G_6)$
74260,73(3)	$5g(^3G_3)$
74260,786(10)	$5g(^3G_4)$
74260,897(9)	$5g(^3G_5)$

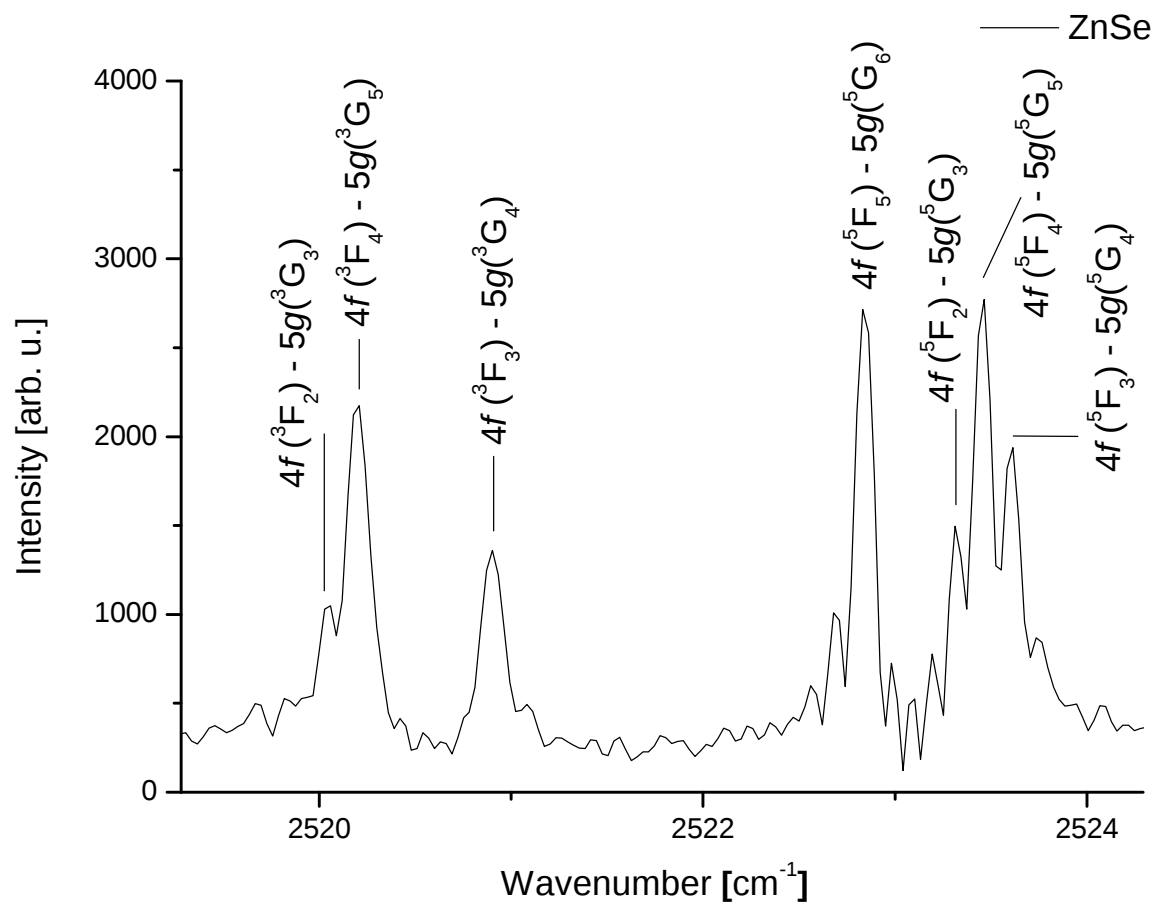
Tabulka 4.1: Vypočítané energie hladin $5g$. Vážený průměr hladiny $5g\ ^3G = 74260,847(6)\text{ cm}^{-1}$ a hladiny $5g\ ^5G = 74260,789(6)\text{ cm}^{-1}$.



Obrázek 4.1: Multiplet selenu $6s(^3S) - 6p(^3P)$. Druhá z prava je linie zinku označená červeně. Černě označené linie patří selenu.



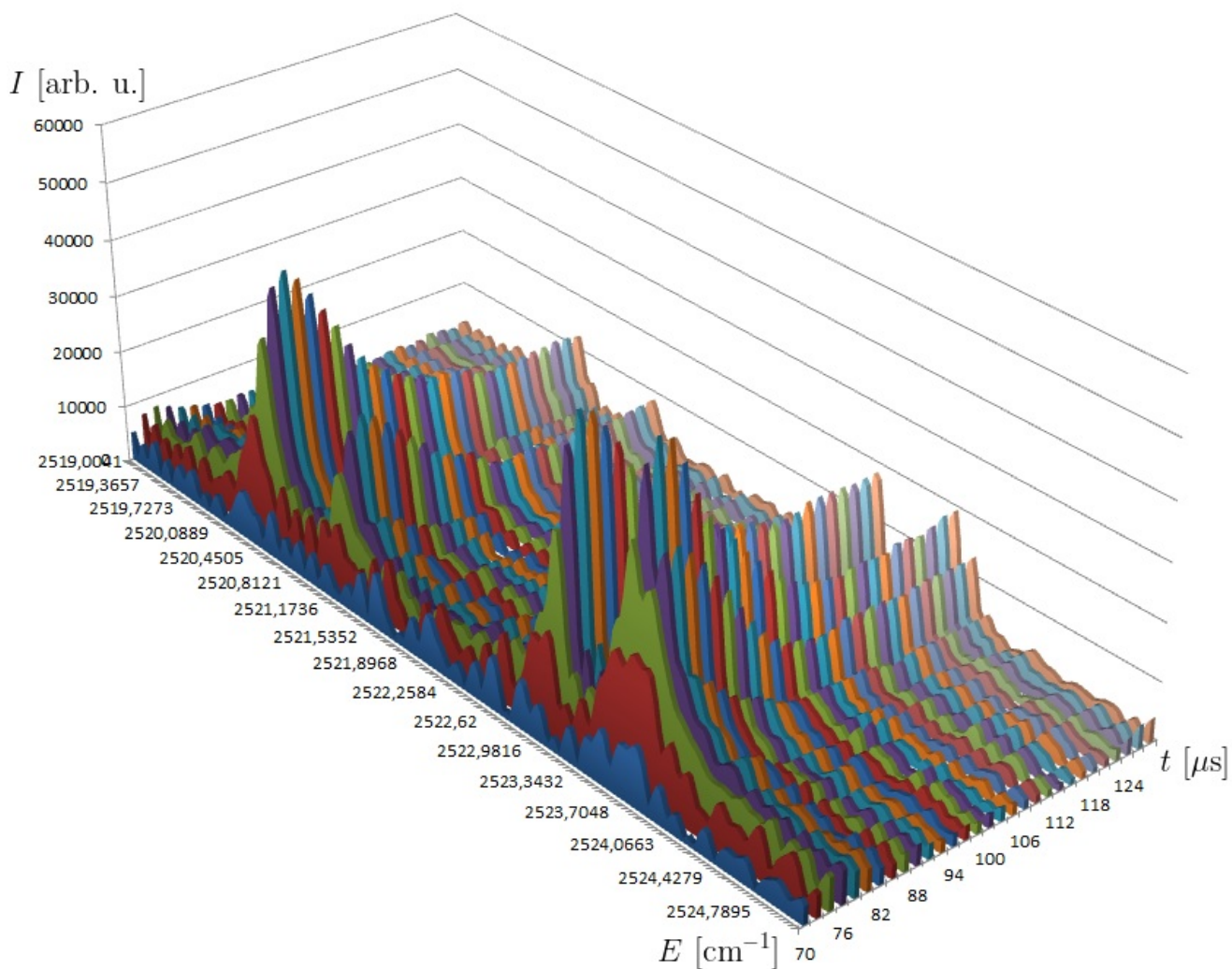
Obrázek 4.2: Multiplet selenu $6s(^5S) - 6p(^5P)$. Všechny označené linie patří selenu.



Obrázek 4.3: Multiplety selenu $4f(^5F) - 5g(^5G)$ a $4f(^3F) - 5g(^3G)$. Všechny označené linie patří selenu.

Vlnočety ν (cm^{-1})			Intenzita (arb. u.)	SNR	FWHM (cm^{-1})	Identifikace
Tato práce	Změřeno [18]	Predikce				
2276,081(15)		2276,099	*4,4(4) $\times 10^2$	8	0,08(1)	$6p(^3\text{P}_2) - 7s(^3\text{S}_1)$
2290,724(25)		2290,749	*2,0(4) $\times 10^2$	5	0,06(2)	$6p(^3\text{P}_1) - 7s(^3\text{S}_1)$
2520,04(3)			*6(1) $\times 10^2$	11	0,08(3)	$4f(^3\text{F}_2) - 5g(^3\text{G}_3)$
2520,202(8)			*3,9(1) $\times 10^3$	47	0,117(7)	$4f(^3\text{F}_4) - 5g(^3\text{G}_5)$
2520,905(10)			*2,2(1) $\times 10^3$	27	0,117(9)	$4f(^3\text{F}_3) - 5g(^3\text{G}_4)$
2522,840(15)			*3,4(4) $\times 10^3$	62	0,078(14)	$4f(^5\text{F}_5) - 5g(^5\text{G}_6)$
2523,316(11)			*9(1) $\times 10^2$	22	0,057(9)	$4f(^5\text{F}_2) - 5g(^5\text{G}_3)$
2523,454(9)			*3,5(3) $\times 10^3$	55	0,090(8)	$4f(^5\text{F}_4) - 5g(^5\text{G}_5)$
2523,61(3)			*1,7(3) $\times 10^3$	31	0,078(27)	$4f(^5\text{F}_3) - 5g(^5\text{G}_4)$
2702,84(2)		2702,826	*1,5(2) $\times 10^2$	6	0,058(14)	$5d(^5\text{D}_3) - 7p(^5\text{P}_2)$
2710,25(2)		2710,261	*3,9(4) $\times 10^2$	9	0,092(16)	$5d(^5\text{D}_4) - 7p(^5\text{P}_3)$
2976,195(4)	2976,15(4)	2976,198	3,8(2) $\times 10^4$	21	0,046(4)	$6s(^3\text{S}_1) - 6p(^3\text{P}_1)$
2990,845(2)	2990,85(4)	2990,848	8,0(2) $\times 10^4$	33	0,056(2)	$6s(^3\text{S}_1) - 6p(^3\text{P}_2)$
3006,255(5)	3006,14(4)	3006,263	7,2(7) $\times 10^3$	8	0,024(4)	$6s(^3\text{S}_1) - 6p(^3\text{P}_0)$
3079,909(4)		3079,897	1,2(1) $\times 10^4$	12	0,026(4)	$5d(^3\text{D}_3) - 5f(^3\text{F}_4)$
3138,57(1)		3138,571	*4,9(4) $\times 10^2$	18	0,08(1)	$5d(^3\text{D}_2) - 5f(^3\text{F}_3)$
3273,695(4)	3273,65(4)	3273,7	5,9(2) $\times 10^4$	21	0,066(4)	$6s(^5\text{S}_2) - 6p(^5\text{P}_1)$
3288,078(2)	3287,96(4)	3288,08	1,17(3) $\times 10^5$	41	0,062(2)	$6s(^5\text{S}_2) - 6p(^5\text{P}_2)$
3324,866(2)	3324,99(4)	3324,869	1,72(4) $\times 10^5$	54	0,068(2)	$6s(^5\text{S}_2) - 6p(^5\text{P}_3)$

Tabulka 4.2: Naměřené linie selenu. *Intenzity označené hvězdičkou patří k měření s nižším rozlišením, intenzity neoznačené k měření s vyšším rozlišením. Predikce jsou hodnoty získané kombinací známých hladin z databáze NIST [5]. Výsledky jsou porovnány se změřenými liniemi v práci [18] ve sloupci Změřeno.



Obrázek 4.4: Časový profil linií multipletu $4f - 5g$. I je intenzita, E energie a t čas od zahájení laserového pulsu. Sběr dat byl zahájen $70 \mu\text{s}$ po zahájení laserového pulsu a interval mezi dvěma časově rozlišenými spektry je $2 \mu\text{s}$.

Závěr

Emisní spektra selenu v plazmatu laserové jiskry byla změřena metodou infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací založenou na principu proloženého skenování v oblasti 1800 až 4000 cm^{-1} . Pro excitaci terčíku ze ZnSe byl použit pulzní ArF laser a emisní záření bylo detekováno modifikovaným spektrometrem IFS Bruker 120. Bylo změřeno 19 linií selenu, z toho 13 nových. Dále byly zjištěny 2 nové energetické hladiny a byly určeny za pomoci teorie QDT. Spektra byla zpracována a analyzována a výsledná data jsou uvedena ve formátu atlasu spekter s tabulkami.

O provedeném měření a jeho výsledcích bude sepsán článek a poslán k publikaci do vědeckého časopisu.

Zjištěné poznatky jsou k dispozici pro budoucí měření a se vzrůstajícím zájmem astrofyziky o infračervenou spektroskopii tak mohou sloužit k lepší identifikaci selenu ve hvězdách a vesmírných tělesech a k objasnění r-procesu nukleosyntézy prvků ve vesmíru.

Seznam použitých zdrojů

- [1] N. Grevesse, P. Scott, M. Asplund and A. J. Sauval. The elemental composition of the Sun - III. The heavy elements Cu to Th. *A&A* 573, A27 (2015). DOI: 10.1051/0004-6361/201424111.
- [2] Ch. Sneden, J. J. Cowan and R. Gallino. Neutron-Capture Elements in the Early Galaxy. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 46, 241-288 (2008). DOI: 10.1146/annurev.astro.46.060407.145207.
- [3] J. Trofast. Berzelius' Discovery of Selenium. *Chemistry International* 33 (5), 16-19 (2011). Dostupné z: <http://www.iupac.org/publications/ci/2011/3305/sept11.pdf#page=18>
- [4] Atomic Weight of Selenium [online]. Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights. [cit. 6.6.2016] Dostupné z: <http://www.ciaaw.org/selenium.htm>
- [5] NIST ASD Levels Output [online]. National Institute of Standards and Technology. [cit. 20.3.2016] Dostupné z: http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html
- [6] I. U. Roederer. Germanium, arsenic, and selenium abundances in metal-poor stars. *The Astrophysical Journal* 756, 36 (2012). DOI: 10.1088/0004-637X/756/1/36
- [7] I. U. Roederer and J. E. Lawler. Detection of elements at all three r-process peaks in the metal-poor star HD 160617. *The Astrophysical Journal* 750, 76 (2012). DOI: 10.1088/0004-637X/750/1/76
- [8] C. Runge and F. Paschen. On the series spectra of oxygen, sulphur and selenium. *The Astrophysical Journal*. 8, 70-101. ISSN: 1538-4357.
- [9] J. C. McLennan, J. F. T. Young, and H. J. C. Ireton. Arc Spectra in Vacuo and Spark Spectra in Helium of Various Elements. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 98, 95–108 (1920). DOI:10.1098/rspa.1920.0055
- [10] K. R. Rao and S. G. K. Murti. Investigations on the Spectrum of Selenium. IV. Se I and Se VII. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 145, 694–698 (1934). DOI:10.1098/rspa.1934.0131
- [11] J. E. Ruedy and R. C. Gibbs. The Arc Spectrum of Selenium. *Phys. Rev.* 46, 880–888 (1934). DOI:10.1103/PhysRev.46.880

- [12] C. Morillon and J. Vergès. Classification du Spectre d'Arc du Sélénium (Se I) Entre 3900 et 11844 cm⁻¹. *Phys. Scr.* 10, 227–235 (1974) (Fr.). DOI:10.1088/0031-8949/10/5/007
- [13] K. W. Meißner, O. Bartelt, and I. Eckstein. Über das Selen-Bogenspektrum Se I. *Z. Phys.* 91, 427–443 (1934) (Ger.). DOI:10.1007/BF01340825
- [14] M. Mazzoni. The 4p3(2P)ns, nd Configurations of Se I. *Z. Phys. D* 14, 211–213 (1989). DOI:10.1007/BF01437319
- [15] B. Lindgren and H. P. Palenius. New Measurements of the Se I Resonance Lines. *Sol. Phys.* 53, 347–352 (1977). DOI:10.1007/BF00160277
- [16] S. George, J. E. Fredrickson, and A. W. Tucker. The First Spectrum of Selenium in the Region 1897 Å to 9330 Å. *Bull. Am. Phys. Soc.* 20, 46–47 (1975)
- [17] A. M. Cantu, M. Mazzoni, and Y. N. Joshi. Absorption Spectrum of Se I in the Vacuum Ultraviolet Region. *Phys. Scr.* 27, 59–63 (1983). DOI:10.1088/0031-8949/27/1/007
- [18] S. George, J. E. Fredrickson, and A. W. Tucker. Newly observed lines of the first spectrum of selenium in the lead sulfide region. *J. Opt. Soc. Amer.* 63, 596–601 (1972).
- [19] D. T. Andreasen, S. G. Sousa a kol. Near-infrared spectroscopy of the Sun and HD20010 - Compiling a new line list in the near-infrared. *A&A* 585, A143 (2016). DOI: 10.1051/0004-6361/201527308
- [20] N. Ryde. Prospects of stellar abundance studies from near-IR spectra observed with the E-ELT. *Astron. Nachr.* 331, No. 4, 433–448 (2010). DOI: 10.1002/asna.200911345
- [21] Peter R. Griffiths, James A. de Haseth. Fourier transform infrared spectrometry. 2nd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007. ISBN 978-0-471-19404-0
- [22] A.A. Christy, Y. Ozaki, V.G. Gregoriou. Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Elsevier, 2001. ISBN 13: 978-0-444-50044-1
- [23] S. Civiš. Profesorské přednášky: Timeresolved fourier transform infrared emission spectroscopy: Application to pulsed discharges and laser ablation of metals. ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE. ISBN 978-80-01-04742-2.
- [24] M. Ferus. REPORT on Spectrometer Bruker IFS 120 and 125 HR [online]. [cit. 20.3.2016] Dostupné z: [http://www.jh-inst.cas.cz/ftirlab/Scientific Report Bruker.pdf](http://www.jh-inst.cas.cz/ftirlab/Scientific%20Report%20Bruker.pdf)
- [25] K. Kawaguchi a kol. Time-resolved Fourier transform infrared emission spectroscopy of laser ablation products. *Chemical Physics Letters* 463, 38–41 (2008). DOI: 10.1016/j.cplett.2008.08.018
- [26] G. Herzberg. Atomic Spectra and Atomic Structure. 2nd ed. Dover Publications, Inc., 1944. ISBN 0-486-60115-3.

- [27] V. S. Lebedev, I. L. Beigman. Physics of Highly Excited Atoms and Ions. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998. ISBN 3-540-64234-X.
- [28] A. Pastorek. Infračervená emisní spektra plazmatu vzácných plynů ve vzbuzených Rydbergovských stavech. ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE, 2015.

Přílohy

Spektroskopický atlas selenu ve spektrální oblasti
2250–3350 cm^{-1}

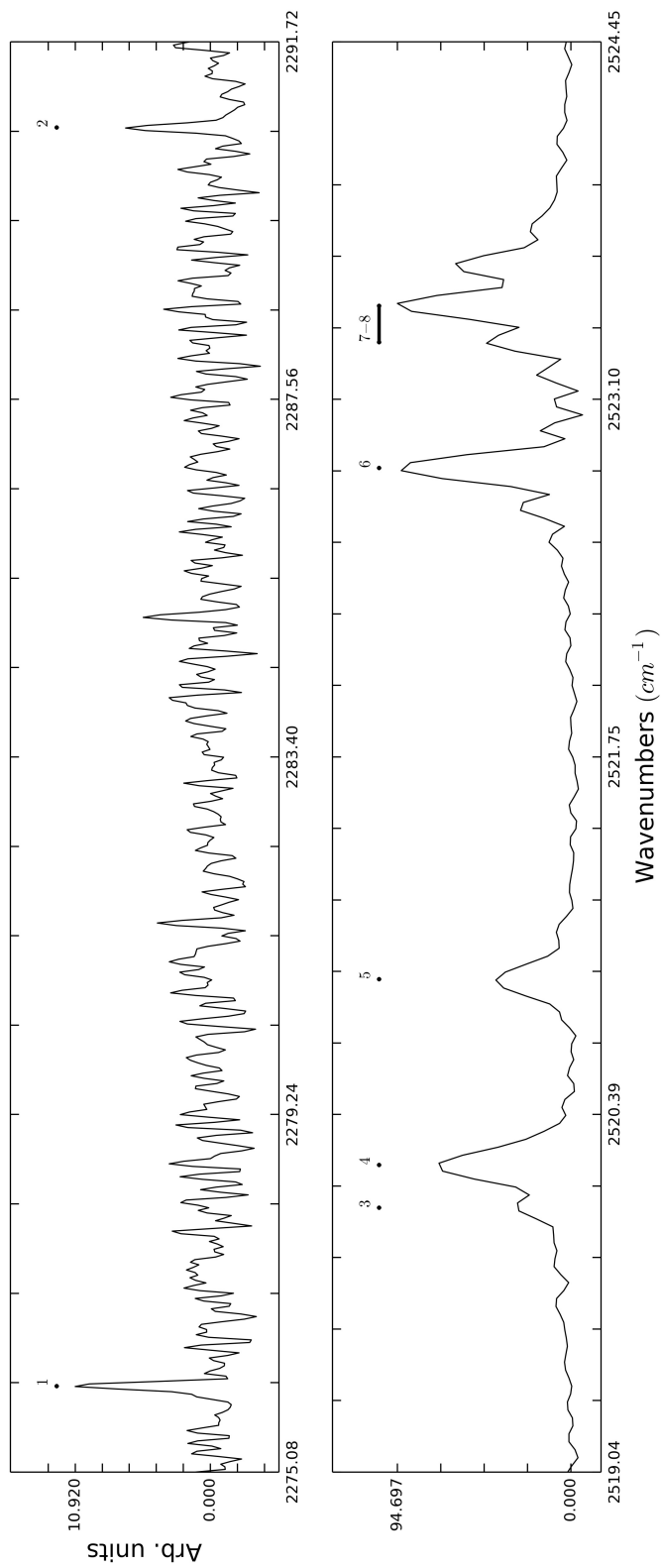
Obsah

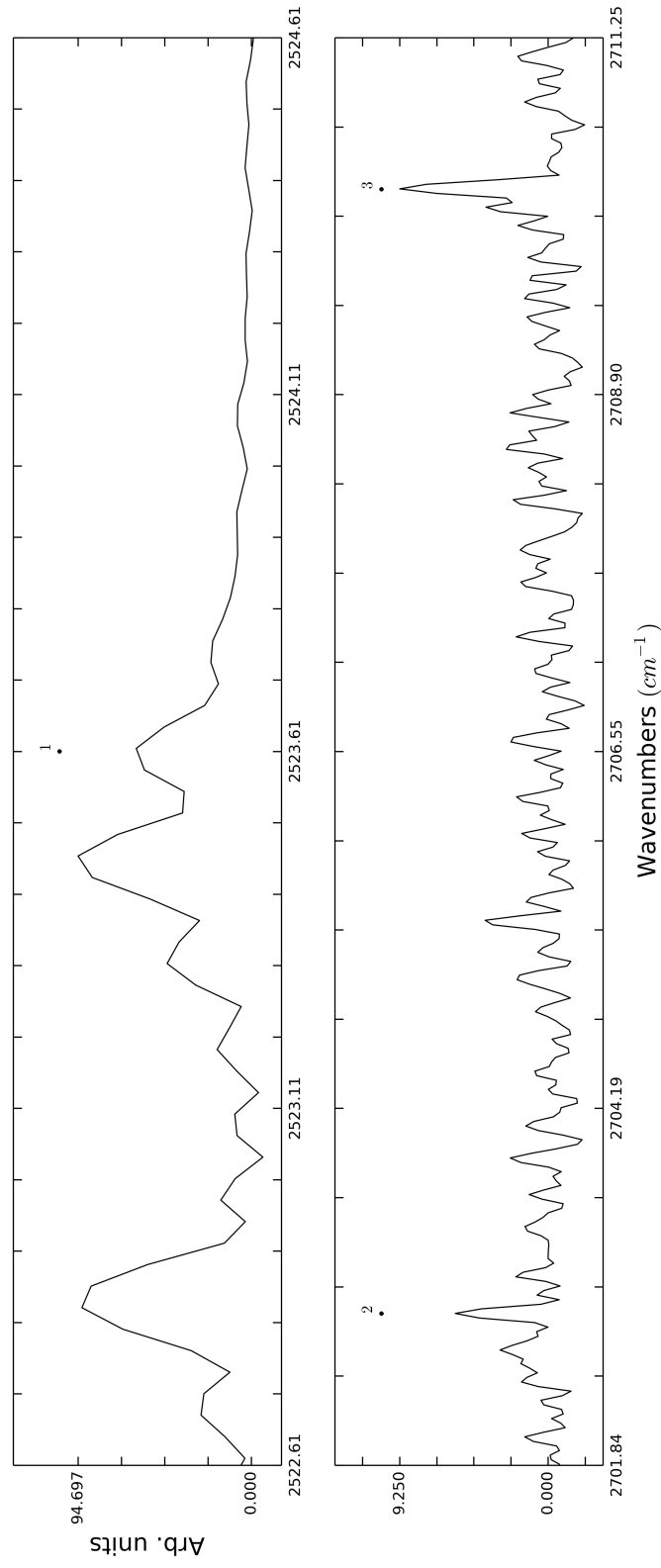
Popis spekter	2
Spektra selenu (Se I)	3

Popis spekter

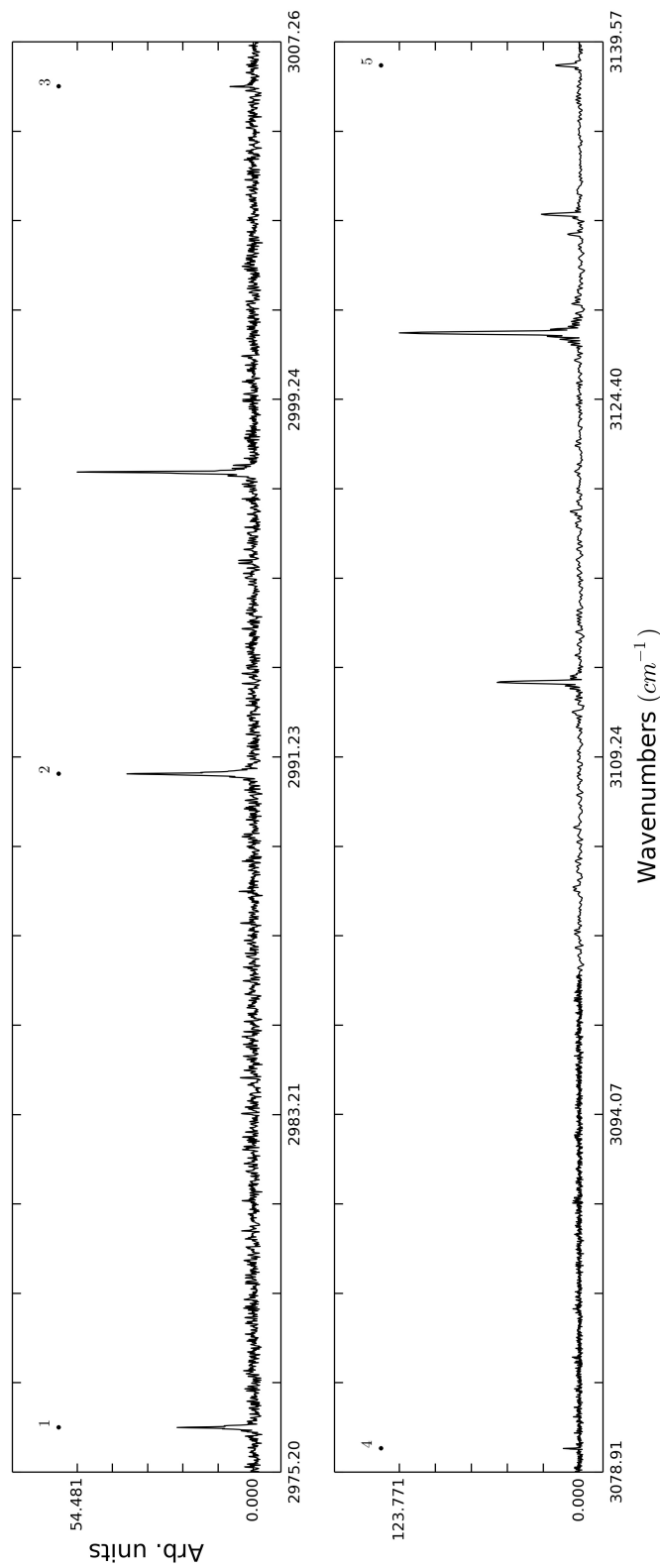
Tento atlas obsahuje vysoce rozlišená spektra selenu (Se I) v infračervené oblasti ($2250\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$) (v grafické formě). Spektra zahrnutá v tomto atlasu byla pořízena při různých experimentech (za použití různých optických prvků spektrometru). Nelze proto porovnávat intenzity spektrálních linií v různých oblastech spektra (možné je pouze kvalitativní srovnání). Graficky znázorněná spektra jsou doplněna tabulkami s pozicemi každé analyzované spektrální linie selenu (i s odhadnutou nepřesností těchto hodnot) a identifikacemi odpovídajících energetických přechodů.

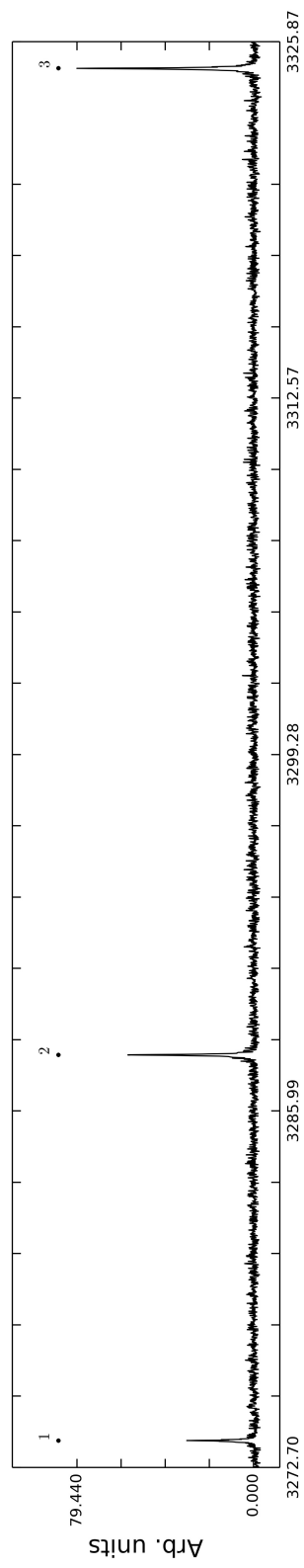
Spektra selenu (Se I)





No.	Wav. (cm ⁻¹)	Identifkace
1	2523.61(3)	$4f(^5F_3)-5g(^5G_4)$
2	2702.84(2)	$5d(^5D_3)-7p(^5P_2)$
3	2710.25(2)	$5d(^5D_4)-7p(^5P_3)$





No.	Wav. (cm^{-1})	Identifkace
1	3273.695(4)	$6s(^5S_2)-6p(^5P_1)$
2	3288.078(2)	$6s(^5S_2)-6p(^5P_2)$
3	3324.866(2)	$6s(^5S_2)-6p(^5P_3)$