České vysoké učení technické v Praze Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská Katedra fyziky



Infračervená emisní spektra síry měřená v pozitivním sloupci doutnavého výboje ve směsi sulfanu a helia

Infrared emission spectra of sulfur measured in a positive column of the gas discharge of hydrogen sulfide and helium

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor práce: Michal Shkut Vedoucí práce: prof. RNDr. Svatopluk Civiš, CSc. Akademický rok: 2015/2016

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady uvedené v přiloženém 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

Michal Shkut

Poděkování

Rád bych poděkoval mému vedoucímu bakalářské práce prof. RNDr. Svatopluku Civišovi, CSc, za dobré vedení práce a jeho obrovskou vstřícnost. Mé poděkování také patří Mgr. Petru Kubelíkovi, PhD. a Mgr. Ekatěrině Zanozině, za jejich četné poznámky, které tuto práci obohatily. Rád bych také poděkoval Martině Matějkové za její podporu při psaní této práce a za korekci českého jazyka.

Michal Shkut

Název práce:	Infračervená emisní spektra síry měřená v pozitivním sloupci doutnavého výboje ve směsi sulfanu a helia				
Autor:	Michal Shkut				
Druh práce:	Bakalářská práce				
Studijní program:	Aplikace přírodních věd				
Obor:	Fyzika a technika termojaderné fúze				
Vedoucí práce:	prof. RNDr. Svatopluk Civiš, CSc. Oddělení spektroskopie, Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR,				
Abstrakt:	 Tato bakalářská práce je zaměřena na experimentální měření infračervených emisních spekter síry a teoretického popisu metod a principů měření. V teoretické části je věnována pozornost také vlastnostem síry, vzniku síry a experimentálnímu měření spekter síry. Emisní spektra síry byla měřena spektrometrem IFS Bruker 120 HR v pozitivním sloupci doutnavého výboje ve směsi sulfanu a helia za pomocí časově rozlišené infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací. V oblasti vlnočtů 400 - 7800 cm⁻¹ bylo identifikováno celkem 83 dosud neznámých spektrálních linií a 8 nových energetických hladin. Výsledky byly srovnány s daty pořízenými ze slunečního infračervené ného spektra spektrometrem ACE-FTS a 27 z nově identifikovaných linií neutrálního atomu síry bylo možné přiřadit slunečnímu spektru v oblasti vlnočtů 700 - 4430 cm⁻¹. 				
Klíčová slova:	Infračervená časově rozlišená spektroskopie, Fourierova transformace, doutnavý výboj, síra				

T:11	The formed and in a market of multiple and and in a marketing						
11110:	column of the gas discharge of hydrogen sulfide and helium						
Author:	Michal Shkut						
Type of work:	Bachelor thesis						
Branch of study:	Computational physics						
Supervisor:	prof. RNDr. Svatopluk Civiš, CSc. Department of Spectroscopy, J. Heyrovský Institute of Physica Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic						
Abstract:	This bachelor thesis is focused on experimental measurments of infrared emission spectra of sulphur and a theoretical description of methods and principles of such measurments. The theoretical part also pays attention to the properties of sulphur, its origin and experimental measurments of sulphur spectra. The emission spectra of sulphur were measured using IFS Bruker 120 HR in a positive column of glow discharge in a mixture of hydrogen sulfide and helium with help of time resolved Fourier transform infrared spectroscopy. In the area of wavenumbers 400 - 7800 cm ⁻¹ 83 previously unknown spectral lines and 8 new energy levels were identified. These results were compared with data acquired from solar infrared spectrum by spectrometer ACE-FTS and 27 of the newly identified lines of sulphur neutral atom could be assigned to the solar spectrum in the area of wavenumbers 700 - 4430 cm ⁻¹ .						
Keywords:	Infrared time resolved spectroscopy, Fourier transform, glow discharge, sulphur						

Obsah

Ú	vod		1
1	Spe l 1.1	ktroskopieInfračervená spektroskopie1.1.1Elektronové přechody v atomech1.1.2Měření infračervených spekter1.1.3Spektrometr s Fourierovou transformací1.1.4Výhody spektrometrů s Fourierovou transformací1.1.5Metody měření časově rozlišené spektroskopie s Fourierovou transformací	3 3 4 5 6 9
2	Síra 2.1 2.2 2.3	a její vlastnosti 1 Chemické vlastnosti síry 1 Geneze síry ve vesmíru 1 Experimentální měření síry 1	10 13 14 15 18
3	Exp 3.1 3.2	erimentální část2Popis experimentálního zařízení4Analýza dat43.2.1Apodizace3.2.2Korekce fáze3.2.3Přiřazení linií3.2.4Výpočet chyby měřeníVýsledky a diskuze4	 21 22 23 23 24 25 26 26
Zá	věr	3	35

Přílohy

Úvod

Spektroskopie se díky pokroku vědy a techniky stává jedním z hlavních pilířů poznávání vesmíru. Infračervené záření narozdíl od viditelného světla může díky větší vlnové délce lépe procházet přes husté mlhoviny, a tak můžeme analyzovat infračervená spektra velmi vzdálených objektů. Tato spektra nám mohou poskytnout informace o teplotě, chemickém složení a vývoji hvězd, planet a dalších těles. Proto je nesmírně důležité mít široké znalosti ohledně interakce různých molekul s infračerveným zářením.

V této bakalářské práci se věnuji hlavně analýze a měření infračervených spekter síry. Síra je desátým nejzastoupenějším prvkem ve vesmíru a četné zastoupení také nachází na Zemi. Jedná se o chemický prvek, který se může vyskytovat ve sloučeninách jak v jedovaté formě v podobě oxidů síry či sulfanu, tak ve formě aminokyselin, které jsou velmi důležité pro život. Teoretické znalosti spekter síry pokrývají téměř celou infračervenou oblast avšak dosud experimentálně změřená spektra začínají až od vlnočtu 2917, 143 cm⁻¹. Spektrální čáry s nižším vlnočtem zatím nebyly pozorovány. Experimentální analýza v této práci je zaměřena na oblast infračerveného záření 400 - 7800 cm⁻¹ tak, aby doplnila chybějící experimentální data. Spektrální čáry síry byly naměřené i ve slunečním infračerveném spektru, tato data se taktéž pokusím srovnat a analyzovat.

Pro měření infračervených emisních spekter síry v pozitivním sloupci doutnavého výboje byla použita metoda časově rozlišené spektroskopie s Fourierovou transformací pomocí spektrometru Bruker IFS 120 HR s vysokým rozlišením.

Pro tuto bakalářskou práci jsem si stanovil 3 základní cíle:

1) Sepsání literární rešerše na téma experimentálního měření spekter síry.

2) Vlastní měření spekter síry pomocí časově rozlišené infračervené spektroskopie a analýza naměřených dat.

3) Vytvoření přehledného atlasu spekter síry.

Kapitola 1 Spektroskopie

Spektroskopie je fyzikální obor studující interakci hmoty a elektromagnetického záření. Základy tohoto oboru položil již v druhé polovině 17. století Isaac Newton, který studoval rozklad slunečního paprsku pomocí optického hranolu.

Na Newtonovu práci navázal Joseph von Fraunhofer, který studoval černé čáry ve viditelném spektru způsobené absorpcí slunečního záření v atmosféře a stratosféře. Nejdůležitější čáry pak popsal jednotlivými písmeny abecedy. V polovině 19. století významně pokročil spetrální výzkum díky dokonalejší konstrukci spektrometru sestrojený Gustavem R. Kirchhoffem, Robertem W. Bunsenem a Carlem A. von Steinheilem. Základy této konstrukce můžeme nalézt ještě i v dnešních spektroskopech. Navíc bylo objeveno, že každý chemický prvek má své jedinečné spektrum (Kirchhoffův zákon). Koncem 19. století začaly vznikat empirické formule, které přiřazovaly jednotlivé série spektrálních čar atomu vodíku. Až s příchodem kvantové teorie se podařilo popsat existenci spektrálních čar. Jejich principy jsou dodnes základem moderní spektroskopie.

Moderní spektroskopii můžeme rozdělit například podle typu záření interagujícího s hmotou na vysokofrekvenční-rádiovou spektroskopii (mikrovlny, rádiové vlny), optickou spektroskopii (infračervené vlny, viditelné světlo, ultrafialové vlny), rentgenovou spektroskopii (rentgenové záření) a jadernou spektroskopii (gama záření) [1].

1.1 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je analytická nedestruktivní metoda sloužíci primárně k identifikaci látek a studiu jejich struktury. Jejím hlavním principem je interakce infračerveného záření se zkoumanou látkou. Pokud látka infračervené záření pohlcuje, pak mluvíme o absorpční infračervené spektroskopii, v případě vyzáření fotonu se jedná o emisní infračervenou spektroskopii.

Oblast infračerveného záření můžeme charakterizovat vlnovou délkou od 800 nm do 0,5 mm a nachází se mezi oblastí viditelného záření a oblastí mikrovlnného záření. V

infračervené spektroskopii je zvykem používat místo vlnové délky vlnočet, který je dán vztahem

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \tag{1.1}$$

s jednotkou reciprokých centimetrů [cm⁻¹] a tedy infračervené záření je oblast s vlnočtem 20 - 12500 cm⁻¹. Jelikož budeme ve většině případů používat vlnočet, budeme ho dále označovat bez vlnky symbolem ν .

Infračervenou spektroskopii dále dělíme podle záření na dalekou (FIR - far infrared) s vlnočtem 20 - 200 cm⁻¹, střední (MIR - mid infrared) s vlnočtem 200 - 4000 cm⁻¹, která je pro identifikaci prvků a molekul nejdůležitější, a blízkou (NIR - near infrared) s vlnočtem 4000 - 12500 cm⁻¹.

Při interakci molekuly s elektromagnetickým zářením dochází k různým molekulárním přechodům a pohybům (excitaci elektronu na jinou energetickou hladinu, vibraci, rotaci a translaci molekuly, změně spinu). Standardně pozorujeme v infračervené oblasti změny rotačních a vibračních stavů, ale můžeme rovněž pozorovat atomární elektronové přechody. [3].

1.1.1 Elektronové přechody v atomech

Pro jednoduchost použijeme popis atomu vodíku a systémy, které jsou podobné. Valenční elektron se pohybuje v centrálním elektrickém poli okolo jádra s nábojem Ze ve vzdálenosti r. Jeho potenciál je dán rovnicí

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r},\tag{1.2}$$

kde ϵ_0 je permitivita vakua. Výsledný hamiltonián tohoto systému bude

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r), \tag{1.3}$$

kde \vec{p} je hybnost a m je hmotnost elektronu. Předpokládejme, že elektron pohybující se okolo jádra můžeme popsat v kvantové fyzice pomocí vlnové funkce ψ . Pro systém získáme Schrödingerovu rovnici ve tvaru

$$E\psi = \left[-\frac{\hbar}{2m}\Delta + V(r)\right]\psi,\tag{1.4}$$

kde \hbar je redukovaná Planckova konstanta
a Δ je Laplaceův operátor. Tato rovnice je analogická pro rovnici hledání vlastních čísel a řešením dostáváme vlastní hodnoty energie, které jsou závislé na hlavním kvantovém čísle
na nezávislé na vedlejším kvantovém čísle

la magnetickém kvantovém číslem.Toto řešení má tvar

$$E_n = -hcR_y \frac{Z^2}{n^2},\tag{1.5}$$

kde hlavní kvantové číslo je kladné celé číslo (n = 1, 2, 3, ...), c je rychlost světla a R_Y je konstanta, která je daná vztahem

$$R_y = \frac{me^4}{4\pi (4\pi\epsilon_0)^2 c\hbar^3}.$$
(1.6)

Tyto energie určené kvantovými čísly se nazývají energetické hladiny atomu, ve kterých se může nacházet valenční elektron. Vedlejší kvantové číslo nabývá hodnot od 0 až po n-1 a blíže specifikuje tvar vlnové funkce (orbital), jednotlivá vedlejší kvantová čísla jsou označována postupně písmeny s, p, d, f, g, h, i, atd. Magnetické kvantové číslo určuje orientaci orbitalu v prostoru a může nabývat hodnot od -l až do l. Elektron se v dané energetické hladině může nacházet ve dvou stavech a pro rozlišení se zavádí i spinové kvantové číslo m_s , které reprezentuje projekci spinu v prostoru a v případě elektronu nabývá hodnot -1/2 a 1/2. Stav atomu je popsán sérií kvantových čísel. K interakci atomu se zářením dochází právě tehdy, pokud energie záření odpovídá rozdílu dvou energetických hladin. Valenční elektron se tak dostane do tzv. vyššího excitačního stavu a může posléze deexcitovat zpět do základního stavu vyzářením fotonu o dané vlnové délce. Schematické znázornění energetických hladin (slupek) vodíku je znázorněno na obrázku (Obr. 1).

Jak je vidět z obrázku, největší energie přechodů jsou ze základního stavu. Další energetické hladiny nejsou distribuovány ekvidistantně, ale rozdíly mezi nimi jsou stále menší.

Pokud se atomy nacházejí ve velmi silně excitovaných stavech, pak je nazýváme Rydbergovými atomy, ty je velmi těžké měřit, protože se nacházejí velmi blízko ionizačního limitu a za normálních podmínek jsou velmi málo populovány [2].

1.1.2 Měření infračervených spekter

Infračervená spektra se měří pomocí přístrojů, které nazýváme spektrometry. Spektrometry dělíme na tři základní skupiny - disperzní, nedisperzní a interferometrický.

Disperzní spektrometry jsou založeny na principu rozkladu paprsku pomocí monochromátoru, což bývá často disperzní mřížka nebo optický hranol s kolimačními zrcadly. Z monochromátoru putuje záření o daném vlnočtu na detektor.

Nedisperzní spektrometry jsou spektrometry, které v sobě neobsahují žádný monochromátor a monochromatické záření je zajištěno ze zdroje záření.

Interferometrické spektrometry jsou nejčastěji spektrometry Michelsonova typu, které využívají konstruktivní a destruktivní interference paprsků. Od druhé poloviny 20. století se začalo využívat infračervených spektrometrů s Fourierovou transformací, které budou



Obr. 1.1: Schéma energetických hladin vodíkového atomu [2]

podrobněji rozebrány dále [3].

1.1.3 Spektrometr s Fourierovou transformací

První spektrometr s Fourierovou transformací byl navržen a sestrojen Francouzem Peterem Fellgettem v roce 1952. Základní součástí spektrometru, jak již bylo řečeno, je Michelsonův interferometr, jehož schéma můžeme vidět na obrázku (Obr. 1.2).

V interferometru dopadá z infračerveného zdroje paprsek na dělič z polopropustného materiálu (Beam Splitter), který jej rozdělí do dvou svazků. První svazek se odrazí směrem k fixnímu zrcadlu (Stacionary Mirror), kde se odrazí zpět. Druhý svazek pronikne děličem a odrazí se od pohyblivého zrcadla (Moving Mirror). Oba svazky se na děliči spojí, pohyblivé zrcadlo způsobí vzájemný dráhový posun δ a paprsky budou společně interferovat. Interferenční maxima budou vznikat v případě, že bude dráhový posun δ celým násobkem vlnové délky λ . V tomto případě budou paprsky interferovat konstruktivně. V opačném případě budou paprsky interferovat destruktivně, přičemž největší útlum nastane v interferenčních minimech.



Obr. 1.2: Schéma Michelsonova interferometru [5]

Uvažujme nejdříve pro jednoduchost monochromatické záření ze zdroje, které je rozděleno děličem na dva paprsky A a B. Pro intenzitu interferujících paprsků bude platit

$$I_{AB} = \left(\Psi_A + \Psi_B\right)^2,\tag{1.7}$$

kde Ψ_A a Ψ_B jsou vlnové funkce příslušných svazků. Výsledná intenzita je rovna součtu intenzit jednotlivých paprsků a tzv. interferenčnímu členu, tedy

$$I_{AB} = I_A + I_B + 2 \cdot \sqrt{I_A I_b \cos(k\delta)}, \qquad (1.8)$$

kde k je vlnový vektor světla a δ je dráhový posun daný pohyblivým zrcadlem.

Ve skutečnosti do interferometru vchází polychromatické záření a proto bude rovnice (1.8) ve tvaru

$$I(\delta) = \int_0^\infty I_k(k)dk + \int_0^\infty I_k(k)\cos(k\delta)dk,$$
(1.9)

kde index k označuje k-tou monochromatickou složku záření. Pokud si goniometrickou

funkci rozepíšeme pomocí exponenciálních funkcí, můžeme dále psát

$$I(\delta) = \int_0^\infty I_k(k)dk + \int_0^\infty I_k(k)\frac{\exp(ik\delta) + \exp(-ik\delta)}{2}dk.$$
 (1.10)

Tuto rovnici upravíme do tvaru

$$I(\delta) = \frac{1}{2}I_0 + \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} I_k(k) \exp(ik\delta)dk,$$
 (1.11)

kde I_0 odpovídá intenzitě původního záření. Předpokládejme, že pro výsledný interferogram snímaný počítačem bude platit rovnice

$$S(\delta) = 2I(\delta) - I_0, \tag{1.12}$$

kde $S(\delta)$ je intenzita záření dopadající na detektor. Po dosazení z předchozí rovnice a dosazením za vlnový vektor ($\lambda = 2\pi\nu$, kde ν je vlnočet) získáme výchozí rovnici

$$S(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\nu) \exp(2\pi i\nu\delta) d\nu, \qquad (1.13)$$

která představuje výpočet inteferogramu snímaného pomocí počítače. Interferogramem tedy rozumíme závislost intenzity signálu dopadající na detektor S v závislosti na dráhovém rozdílu paprsků δ . Je potřeba vyjádřit závislost intenzity zdroje $I(\nu)$ na detekovaném interferogramu $S(\delta)$, kterou získáme inverzí rovnice (1.13) a dostáváme rovnici

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\delta) \exp(-2\pi i\nu\delta) d\delta.$$
 (1.14)

Pokud rozepíšeme exponencielu pomocí goniometrických fukncí a zanedbáme imaginární člen, obdržíme přibližný vzorec

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta.$$
(1.15)

Klasické spektrum tedy dostaneme užitím Fourierovy transformace na interferogram.

V praxi je dráhový rozdíl δ limitován konstrukcí interferometru s omezenou délkou dráhy pohyblivého zrcadla a pohyb zrcadla je snímán pouze v jednom směru z nulového dráhového rozdílu. Sesbíraná data musíme uvažovat jakožto diskrétní soubor hodnot. Rovnici (1.15) upravíme na tvar

$$I(\nu_j) = \sum_{i=1}^n S(\delta_i) \cos(2\pi\nu_j \delta_i) \Delta \delta_i, \qquad (1.16)$$

8

kde $I(\nu_j)$ je intenzita záření zdroje na j-té složce vlnočtu ν_j a $S(\delta_i)$ je intenzita záření dopadající na detektor na i-té složce dráhového rozdílu δ_i . Přesnou polohu zrcadla zjišťujeme pomocí Helium-neonového laseru s vlnovou délkou 632,8 nm, jehož paprsek prochází optickou soustavou stejně jako polychromatické záření.

Na obrázku (1.3) vidíme srovnání interferogramu monochromatického záření (například signál laseru), které má přibližně kosinový tvar, a interferogramu polychromatického záření, které už má podstatně složitější chování [6], [8], [11], [12].



Obr. 1.3: Příklad změřeného interferogramu (a) monochromatického, koherentního záření (laser) (b) polychromatického záření [7]

1.1.4 Výhody spektrometrů s Fourierovou transformací

Interferometrické spektroskometry s Fourierovou transformací mají několik velkých výhod oproti disperzním spektrometrům.

První z nich se nazývá Fellgettova výhoda nebo-li multiplexní výhoda. Z rovnice (1.17) vidíme, že při pohybu zrcadla získáváme informaci o záření všech vlnových délek naráz. Při užití disperzních spektrometrů je nutné měřit záření o dané vlnové délce postupně, což může být časově velmi náročné.

Další výhodou je velmi dobrá světelná průchodnost optického systému (tzv. Jacquinotova výhoda). Interferometr Michelsonova typu neobsahuje žádné disperzní prvky a proto je intenzita záření dopadajícího na detektor větší, díky čemuž je zařízení citlivější. Průchodnost interferenčního spektrometru je limitována velikostí zrcadel.

Výhodou je také jednoduchá kalibrovatelnost přístroje (Connesová výhoda), kterou nám zajišťuje Helium-neonový laser určováním přesného dráhového rozdílu paprsků δ .

Vysoké rozlišení je další podstatnou výhodou. Rozlišení je definováno jako rozdíl vlnočtů dvou od sebe rozpoznatelných linií. V případě disperzních spektrometrů, které používají jako disperzivní prvek mřížku, je rozlišení přístrojů dané hustotou vrypů. Rozlišení spektrometrů s Fourierovou transformací je úměrné celkovému dráhovému rozdílu [6], [8], [9].

1.1.5 Metody měření časově rozlišené spektroskopie s Fourierovou transformací

Časově rozlišená infračervená spektroskopie je využívána především ke studiu dynamických vlastností molekul a dynamických procesů v jakémkoliv skupenství. V praxi používáme k zisku časově rozlišených spekter 2 základní techniky - kontinuální skenování a nekontinuální skenování.

Techniku kontinuálního skenování používáme nejčastěji v případě, kdy je doba trvání zkoumaného děje menší, než je doba trvání jednoho skenu. Pomocí několika časově posunutých skenů obdržíme chronologicky posunuté interferogramy, z nichž můžeme dopočítat konvenční spektrum. Při použití rychlého skenování a krátké trajektorie pohybu zrcadla můžeme dosáhnout časové rozlišení až desetin sekundy.

Speciální metoda rychlého kontinuálního skenování (Rapid Scan) nám umožňuje studovat procesy trvající až několik milisekund. Nutností je reprodukovatelnost děje v pulzních režimech například pomocí laseru, elektrického výboje, UV výbojky apod. Během kontinuálního skenu snímá detektor pomocí signálu polohu zrcadla a čas od začátku pulzní reakce. Během dalšího skenu je výboj posunut tak, aby signál z detektoru pro jednotlivé dráhové rozdíly příslušel stejnému časovému úseku. Nevýhodou této speciální metody je hromadění produktů v měřící cele.

Metoda nekontinuálního skenování (Step Scan) využívá faktu, že měřený proces může být iniciován v pulzním režimu. Akvizice dat však probíhá narozdíl od předešlého případu v rámci jednoho skenu. V každé dané poloze pohyblivého zrcadla se změří časový profil procesu. Rozlišení komerčních interferometrů s nekontinuálním skenováním bývá okolo desetiny reciprokého centimetru. Vysoce rozlišené spektrometry (např. CNRS Orsay, University of Paris Sud (G. Guechvili) [33]) pak dosahují rozlišení až 0,03 cm⁻¹.

Metoda, která byla zvolena při měření našich dat, se řadí mezi metody s kontinuálním skenováním, avšak vychází z principu akvizice dat nekontinuálním skenováním.

Pomocí helium-neonového laseru zjišťujeme přesnou polohu pohyblivého zrcadla. Kosinový signál interferenčních maxim laseru se digitálně převede na obdélníkové pulzy, jejichž frekvence závisí na rychlosti pohybu zrcadla, při standardních měřeních je frekvence 10 kHz s dobou trvání 100 μ s. Pomocí externího procesoru sledujeme nulovou polohu zrcadla, počátek digitálního pulzu a jeho pořadí. Během výboje se snímá signál z detektoru pomocí tzv. AD triggeru, který poskytuje 30 (až 64) časově posunutých signálů (standardně o 1 μ s). Dostaneme matici $I(t_k, \delta_i)$ intenzity záření I v časech t_k (k = 1, 2, 3, ... 30) pro daný optický dráhový rozdíl δ_i .



Obr. 1.4: Schéma akvizice dat FT. Zjišťování polohy obdélníkovým signálem HeNe laserem (nahoře), na začátku každého pulzního výboje (uprostřed) dochází ke snímání signálů pomocí AD Triggeru (dole) [10].

Při akvizici dat AD Triggerem můžeme vložit pulz s proměnnou délkou. Schéma akvizice dat je znázorněno na obrázku (Obr. 1.4). Ve výsledku nakonec získáme 30 (až 64) vzájemně časově posunutých interferogramů. V časově posunutých interferogramech je možné pozorovat procesy kdykoliv během pulzu, před ním, i po něm. Obrovskou výhodou je, že pro každý čas t_k získáme vysoce rozlišené spektrum všech obsažených linií [4], [8], [10].

Kapitola 2 Síra a její vlastnosti

Síra je desátým nejzastoupenějším prvkem ve vesmíru, avšak na Zemi je její zastoupení daleko menší. Porovnání zastoupení prvků ve vesmíru a na Zemi nalezneme na obrázku (Obr. 2.1).

Síra byla objevena člověkem na Zemi už v dávné minulosti. První zmínky můžeme nalézt například i v bibli. Už starověcí Řekové využívali vlastností síry k čištění oblečení a pasterizaci vína pomocí oxidu siřičitého. V Číně využívali síru okolo 8. století k výrobě střelného prachu. Teprve v roce 1789 byla síra popsána jako samostatný prvek Antoinem Lavoisierem.

Elementární síru můžeme nalézt hlavně v oblastech s vysokou vulkanickou činností, kde vzniká pneumatolýzou ze sopečných inhalací. Přírodní síra je tvořena směsí 4 stabilních izotopů síry (³²S, ³³S, ³⁴S, ³⁶S), z nichž největší zastoupení má izotop ³²S. V přírodě však většinou nacházíme síru ve sloučeninách a to v zemské kůře, v mořské vodě i v atmosféře. Nejrozšířenějšími minerály síry jsou sulfidy a sulfáty. Zastoupení síry v horninách organického původu (uhlí, ropa) je pro nás velmi nežádoucí. Spalováním těchto fosilních paliv se uvolňují jedovaté oxidy síry, které při reakci s vodou v ovzduší mohou způsobovat kyselé deště. Oxidy síry společně se sulfanem (sirovodíkem) vznikají také přirozeně během vulkanické činosti.

Síra je také velmi důležitým komponentem organických molekul, které jsou nezbytné pro život. Molekuly síry jsou obsaženy v cysteinu a methioninu, což jsou aminokyseliny, které jsou součástí bílkovin [13], [14].



Obr. 2.1: Porovnání zastoupení prvků ve vesmíru (nahoře) a na Zemi (dole) [19]

2.1 Chemické vlastnosti síry

Síra je nekovový chemický prvek a může se vyskytovat v několika polymorfních modifikacích (kosočtverečná - α , monocyklická - β , plastická - γ). Nejznámější z nich je kosočtverečná modifikace α , která má pro síru typickou žlutou barvu. Síra reaguje s většinou chemických prvků přímo, sloučením síry s kovy vznikají exotermickou reakcí sulfidy. Její základní elektronová konfigurace je 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁴. První ionizační energie síry je 10,36 eV, což je menší než například ionizační energie kyslíku. Oxidační číslo síry nabývá hodnot -II, II, IV a VI. Síra je také dobrým tepelným a elektrickým izolantem [14].

2.2 Geneze síry ve vesmíru

Geneze všech prvků souvisí s teorií vzniku vesmíru, která má mimo jiné za úkol teoreticky vysvětlit aktuální zastoupení všech nuklidů ve vesmíru. Dnes všeobecně přijímanou hypotézou je teorie velkého třesku. Jedním z důsledků této kosmologické teorie je, že prvky původně vznikly ve hvězdách.

Velký třesk se údajně odehrál před přibližně 13,7 miliardami roků. Vědci se domnívají, že krátce po vzniku vesmíru se uskutečnil proces, tzv. Velká anihilace, během kterého interagovala hmota s antihmotou a jejímž reziduem byla jádra (protony) vodíku a následně helia. Primárně tedy vznikly prakticky pouze vodík, který tvořil tři čtvrtiny hmoty, a zbytek připadal na hélium. Postupem času (v průběhu sta miliónů let) se mračna atomů vodíku začala pomocí gravitace shlukovat do globulí, což vedlo k extrémnímu navýšení tlaku a teploty. Tyto podmínky umožnily jádrům vodíku překonat coulombovskou bariéru a následné zažehnutí termojaderné fúze, kdy se vodík přemění na helium.

Termonukleární přeměnu vodíku na helium ve hvězdách nazýváme tzv. vodíkovým hořením, které tvoří většinu produkované energie hvězd. Vodíkové hoření u prvních generací hvězd probíhalo pouze proton-protonovým (p-p) cyklem.

Proton-protonový cyklus můžeme popsat pomocí čtyř základních větví. V první větvi (p-p I) dochází k termonukleární syntéze dvou jader vodíku za vzniku deuteria, neutrina a pozitronu, který vzápětí anihiluje s elektronem za vzniku gama záření

$$p + p \longrightarrow {}^{2}D + e^{+} + \nu_{e} + 1,44 \text{ MeV}.$$
 (2.1)

Překonání coulombovské bariéry je v této reakci docíleno pomocí tunelového jevu, poté se vzniklé deuterium slučuje s jádrem vodíku za vzniku izotopu helia a gama záření

$$^{2}D + p \longrightarrow {}^{3}He + \gamma + 5,5 \text{ MeV}$$
 (2.2)

a v konečné fázi se v silně exotermické reakci slučují 2 jádra izotopů helia za vzniku dvou jader vodíku a jednoho jádra helia

$${}^{3}He + {}^{3}He \longrightarrow {}^{4}_{2}He + 2p + 12,9 \text{ MeV.}$$
 (2.3)

Druhá větev proton-protonového cyklu zahrnuje ve svých reakcích produkt jádra helia jako katalyzátor. Větev p-p II, označovaná taky někdy jako spalování lithia, je dána reakcemi (2.4), (2.5) a (2.6).

$${}^{3}He + {}^{4}He \longrightarrow {}^{7}Be + \gamma + 1,59 \text{ MeV}$$
 (2.4)

$$^{7}Be + e^{-} \longrightarrow ^{7}Li + \nu_{e} + 0,86 \text{ MeV}$$
 (2.5)

$$^{7}Li + p \longrightarrow 2 \, {}^{4}_{2}He + 17,3 \text{ MeV}$$

$$(2.6)$$

15

Jako větev p-p III je označována řada reakcí, pro které rovněž platí rovnice (2.4), avšak izotop berylia interaguje s dalším jádrem vodíku za vzniku izotopu nestabilního boru (s poločasem rozpadu v řádu milisekund) a postupným rozpadem přes extrémně nestabilní izotop berylia (⁸Be) se rozpadá na dvě jádra helia.

$$^{7}Be + p \longrightarrow {}^{8}B + \gamma + 0,135 \text{ MeV}$$
 (2.7)

$${}^{8}B \longrightarrow {}^{8}Be^{*} + e^{+} + \nu_{e} \tag{2.8}$$

$${}^{8}Be^{*} \longrightarrow 2 {}^{4}_{2}He + 18, 1 \text{ MeV}$$
 (2.9)

Poslední částí p-p cyklu je tzv. větev hep, která má velmi malou pravděpodobnost realizace. Jedná se o slabou interakci izotopu helia a jádra vodíku

$${}^{3}He + p \longrightarrow {}^{4}_{2}He + e^{+} + \nu_{e}.$$

$$(2.10)$$

Každá větev má ve hvězdě jisté procentuální zastoupení v závislosti na teplotě (hmotnosti) hvězdy. Čím je vyšší teplota hvězdy, tím více se projevuje zastoupení reakcí ve vyšší větvi p-p cyklu. Rychlost průběhu p-p reakcí je určená tempem první reakce (2.1). Typické teploty hvězd s dominantním p-p cyklem jsou 10 - 18 milionů K [16].

Přeměna vodíku na helium je zajišťována obdobně jako p-p cyklus také tzv. CNO cyklem, při kterém hvězda musí obsahovat katalyzátor reakcí uhlík ${}^{12}C$. CNO cykly převládají ve hvězdách s teplotou vyšší než 18 milionů K [16]. Hlavním důvodem je vyšší coulombovská bariéra těžších jader. První větev CNO řetězu je popsána reakcemi v rovnicích (2.11) až (2.16).

$$p + {}^{12}C \longrightarrow {}^{13}N + \gamma + 1,94 \text{ MeV}$$
 (2.11)

$$^{13}N \longrightarrow ^{13}C + e^+ + \nu_e + \gamma + 2,22 \text{ MeV}$$
 (2.12)

$$p + {}^{13}C \longrightarrow {}^{14}N + \gamma + 7,55 \text{ MeV}$$
 (2.13)

$$p + {}^{14}N \longrightarrow {}^{15}N + \gamma + 7,29 \text{ MeV}$$
 (2.14)

$$^{15}O \longrightarrow ^{15}N + e^+ + \nu_e + \gamma + 2,76 \text{ MeV}$$
 (2.15)

$$p + {}^{15}N \longrightarrow {}^{12}C + {}^{4}_{2}He + 4,97 \text{ MeV}$$
 (2.16)

Druhá větev CNO cyklu začíná poslední rovnicí první větve (2.16) a stejným principem reakcí typu (p, γ) a β^+ rozpadu pokračuje až do tvorby kyslíku ¹⁶O. Produktem reakce kyslíku ¹⁶O s jádrem vodíku je helium a dusík ¹⁴N, čímž se druhá větev CNO cyklu napojuje na první větev (2.14). Doba trvání vodíkového se odhaduje řádově na 10¹0 let [17].

Pokud má hvězda dostatečně velkou hmotnost, aby poskytla dostatečnou teplotu $(T \sim 10^8 \text{ K})$ a hustotu $(\rho \sim 10^6 \text{ g/cm}^3)$ [15] v nitru hvězdy pro překonání coulombovské bariéry jádra helia, začne docházet k heliovému hoření, což je termonukleární přeměna

helia na uhlík.

Syntézou dvou jader helia vzniká ${}^{8}Be^{*}$, které, jak už bylo řečeno výše, je extrémně nestabilní a s vysoce velkou pravděpodobností se rozpadá zpět na jádra hélia. Během jeho krátké existence může docházet k reakci ${}^{8}Be^{*}$ s helionovým jádrem za vzniku metastabilního ${}^{12}C^{*}$, který se okamžitě stabilizuje gama rozpadem na ${}^{12}C$. Tato přeměna tří helionových jader na uhlík se také nazývá anglickým termínem tripple α -burning, který zapisujeme sérií dvou reakcí

$${}^{4}_{2}He + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{8}Be^{*}$$

$$(2.17)$$

$${}^{8}Be^{*} + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{12}C^{*} \longrightarrow {}^{12}C + \gamma$$

$$(2.18)$$

nebo zkrácenou formou

$$3 {}_{2}^{4}He \longrightarrow {}^{12}C + \gamma.$$
 (2.19)

Při dostatečně velkých teplotách se jádra vzniklého uhlíku mohou spojovat s jádry helia v rámci tzv. α -procesu podle dalších reakcí (2.20), (2.21) a (2.22).

$${}^{12}C + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{16}O + \gamma + 7, 2 \text{MeV}$$
 (2.20)

$$^{16}O + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{20}Ne + \gamma + 4, 8 MeV$$
 (2.21)

$$^{20}Ne + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{24}Mg + \gamma + 9,3 \text{MeV}$$
 (2.22)

Pro zisk dalšího prvku α -procesem je zapotřebí dosáhnout teplot kolem $5 \cdot 10^8$ K [17]. To jsou teploty, při nichž je většina helia vyhořelá a v jádře nastupuje hoření nejvíce zastoupeného prvku uhlíku, tzv. uhlíkové hoření. Při sloučení uhlíků

$$^{12}C + {}^{12}C \longrightarrow {}^{24}Mg + \gamma + 13,85 \text{MeV}$$
 (2.23)

je energie γ záření dostatečně vysoká na fotoštěpení prvků třemi typy reakcí - (γ, α) (zdroj pro α -proces), (γ, p) (zdroj pro p-proces) a (γ, n) (zdroj pro s-proces). Tyto reakce jsou zdrojem vzniku řady dalších prvků.

Pomocí přímého α -procesu vzniká celá kaskáda prvků (tzv. α -jader), jejichž nukleonové číslo je 4n-násobkem (²⁸Si, ³²S, ³⁶Ar, ⁴⁰Ca). Pokud se do α -procesu vloží reakce ²⁰Ne(p, γ)²³Na, získáme kaskádu prvků s nukleonovým čísloem o 1 menší než α -jádra (²⁷Al, ³¹P, ³⁵Cl, ³⁹K).

Z výše uvedeného je zřejmé, že vznik nejstabilnějšího izotopu síry je dán α -procesem ve hvězdách s dostatečnou teplotou pro překonání coulombovské bariéry ($T \sim 10^9$ K [16]). Reakce jeho vzniku je popsána rovnicí

$$^{28}Si + {}^4_2He \longrightarrow {}^{32}S + \gamma + 6,95 \text{MeV}.$$
 (2.24)

Další produkce síry je zaručena kyslíkovým hořením, které následuje při spotřebování uhlíkového paliva a zvýšení teploty v jádře. Hoření stále těžších prvků probíhá rychleji

než hoření lehkých prvků. Doba kyslíkového hoření se pohybuje v řádu několika let. Po vyhoření kyslíku se u extrémně těžkých hvězd (20krát větší než je hmotnost Slunce) může stát palivem křemík. Křemíkové hoření se pohybuje v řádu několika dní. [18]

Distribuci prvků ve vesmíru tak můžeme popisovat zánikem hvězd (s hmotností 8krát větší než Slunce) ve formě exploze supernovy nebo vyvrhováním hmoty během života hvězdy ve formě slunečního větru [15], [16], [17], [18].

2.3 Experimentální měření síry

Historické zmínky o spektrálních liniích síry můžeme naleznout již v německé publikaci [20] z roku 1908. V dnešní době nám jako největší rezervoár slouží databáze NIST [21] čítající celkem 1284 spektrálních čar neutrálního atomu síry, z nichž 770 spadá do infračervené oblasti 20 - 12000 cm⁻¹. V NISTu se uvádějí spektrální linie teoreticky vypočítané i experimentálně změřené, proto při analýze dat je lepší pohlížet i na zdroje, ze kterých databáze čerpá.

Pro tuto bakalářskou práci je nejvýznamnější publikace Švéda Larse R. Jakobssona [22], který fotograficky měřil infračervená spektra síry pomocí mřížkového spektrometru ve vysokofrekvenčním výboji oxidu siřičitého. Celkem Jakobsson identifikoval okolo 120 čar síry v rozsahu 9212 - 34270 Å s přesností pozorovaných linií vyšší než 0,01 cm⁻¹. Některé jeho linie spadají do oblasti, ve které jsme infračervená spektra síry měřili my, naměřené výsledky tak můžeme mezi sebou porovnat.

Velmi komplexní a přehlednou publikaci o spektrálních liniích neutrálního atomu síry a jeho iontech vydali v roce 1993 [23] V. Kaufman a W.C. Martin. Tato práce shrnuje všechna do té doby změřená data o síře v jednotlivých podkapitolách, jež představují specifikaci atomu síry (neutrální atom, iont). V případě neutrálního atomu síry tato práce v podkapitole s názvem S I (typické označení neutrálního atomu) shrnuje naměřená data z 11 publikací včetně [22]. Mnoho dat z této publikace je uvedeno v databázi NIST.

Síra je také častým předmětem zkoumání ve vesmíru. Podle zastoupení síry ve hvězdách, měřené pomocí spektrální analýzy, můžeme analyzovat vlastnosti hvězd (metalicitu, teplotu apod.) a jejich vývoj. Jako příklady měření výskytu síry ve hvězdách můžeme uvést publikace [24], [25], [26], [27], [28] a mnoho dalších. Přičemž podle [28] můžeme výskyt síry spolehlivě určit pro hvězdy s menší metalicitou než [Fe/H] \sim -3 pomocí S I linií 9212,9 Å, 9228,1 Åa 9237,5 Å. Linie síry (S I) se také vyskytují v infračerveném spektru Slunce.

Měření slunečního spektra má velmi dlouhou historii a neustále se s rozvojem technologií zdokonaluje. Sluneční infračervené spektrum může být měřeno ze Země skrz tzv. atmosférická okna, což jsou oblasti, kde elektromagnetické záření přicházející ze Slunce interaguje s atmosférou v malém množství. I v těchto oblastech obsahují spektra vesmírných objektů telurické čáry (absorpční linie způsobené atmosférou - nejčastěji vodní pára, kyslík, oxid uhličitý). V takovém případě je nutné spektrum ještě upravovat pomocí matematických korekcí, i přesto získáme znehodnocené spektrum. Toto měření proběhlo pomocí solárního teleskopu McMath-Pierce v americké národní observatoři Kitt Peak v roce 1995 [29]. Změřená infračervená spektra byla rozdělena do 4 atlasů. Zvlášť byla rozdělena naměřená spektra fotosféry a spektra změřená ze sluneční skvrny Umbra. Celkem bylo změřeno 29 spektrálních čar síry (S I) v rozsahu 3207 - 8777 cm⁻¹ a 34 čar v rozsahu 9399 - 13018 cm⁻¹. Je zajímavé, že ve sluneční skvrně Umbra spektrální čáry síry pozorovány nebyly, stejně tak jako v oblasti od 460 - 630 cm⁻¹ [29].

Přesnější měření infračerveného spektra Slunce nám poskytují spektrometry, které se nacházejí ve značné vzdálenosti od Země. Jedno z takových měření infračerveného spektra Slunce poskytl spektrometr ACE-FTS (Atmospheric Chemistry Experiment - Fourier Transform Spectrometer) na satelitu SCISAT-1, obíhající ve výšce až 650 km od Země, jehož prioritním cílem nebylo měření solárního spektra, ale studium molekul podílejících se na depleci ozonových vrstev. ACE-FTS zpřesnil měření infračerveného spektra Slunce poskytnutých během čtyř vesmírných misí sesbíraných spektrometrem ATMOS-FTS (Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy - Fourier transform spectrometer). Rozsah obou spektrometrů byl přibližně stejný, ale u ACE-FTS byl použit k detekci fotovoltaický detektor HgCdTe, který poskytuje lepší spektrální rozlišení a také vyšší počet spekter, čímž byl získán vyšší poměr signálu a šumu. Spektrometr byl zaměřen na infračervené spektrum Slunce v oblasti vlnočtů 700 - 4430 cm⁻¹. V tomto rozsahu bylo přiřazeno celkově okolo 12000 spektrálních čar různých prvků a sloučenin. Síře bylo přiřazeno 28 spektrálních čar, které byly objeveny Jakobssonem v publikaci [22], [30].

V této práci byly změřeny nové čáry neutrálního atomu síry (S I) ve stejném rozmezí, ve kterém měřil spektrometr ACE solární spektrum, pokusili jsme se identifikovat tyto čáry ve změřeném spektru pomocí ACE-FTS.

Kapitola 3 Experimentální část

Všechna měření infračervených spekter síry byla provedena pomocí spektrometru IFS Bruker 120 HR s vysokým rozlišením, který se nachází od roku 2004 na Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského Akademie věd ČR. Tento přístroj byl upraven tak, aby mohl měřit časově rozlišená emisní i absorpční spektra. Dosažitelný spektrální rozsah je 400 - 25000 cm⁻¹ s rozlišením až 0,0035 cm⁻¹. Jeho blokové schéma je zobrazeno na obrázku (Obr. 3.1) a podrobněji bude rozebráno níže.



Obr. 3.1: Blokové schéma FT-IR spektrometru IFS Bruker [11]

3.1 Popis experimentálního zařízení

Zdroj záření volíme v závislosti na typu měření, které chceme provádět. Jedná-li se o měření absorpčních spekter, pak jedním ze zdrojů střední oblasti infračerveného záření můžeme volit odporově zahřívanou tyčinku karbidu křemíku, tzv. Globar. Pracovní teplota této tyčinky se pohybuje okolo 1300 K a bývá většinou chlazena vodou pro ochranu proti přehřátí elektrických kontaktů. Jako zdroj můžeme použít i jiné zdroje bez vodního chlazení, například navinutou cívku ze slitiny niklu a chromu. V takovém případě klesá vyzařovací schopnost zdroje. V případě, že analyzujeme vzorek do vlnočtu 2000 cm⁻¹, můžeme použít místo Globaru tzv. Nernstovu tyčinku (ZrO₂), která pracuje s vyšší teplotou a je v této oblasti lepším zdrojem. V případě absorpčního měření se kyveta naplní zkoumanou látkou. Pro měření vyšších vlnočtů 3000 - 25000 cm⁻¹ se používá jako zdroj záření wolframová lampa (TUNGSTEN).

Pokud se jedná o emisní měření, musí být radiačním zdrojem infračerveného záření pocházející přímo z měřené látky. V našem případě jsme jako zdroj záření použili výbojovou celu, ve které dochází při měření k pulzním doutnavým výbojům mezi katodou a anodou, které jsou propojeny kyvetou ze speciálně upraveného skla odolného vůči vysoké teplotě a tlakovým nárazům. Z jedné strany je ke kyvetě připojena rotační vývěva, která v kyvetě udržuje podtlak (okolo 0,3 Pa). Díky rotační vývěvě je zajištěno, že se analytikum v kyvětě nebude hromadit a zanášet případnými nečistotami. Na druhé strany od rotační vývěvy jsou vertikálně umístěné ventily pro přívod plynů. V našem případě jsou pomocí dvou ventilů přiváděny do kyvety sulfan a helium. Záření vzniklé doutnavým výbojem pak vystupuje okénkem z fluoridu vápenatého (NIR), bromidu draselného (MIR) nebo křemíku (oblast viditelného a ultrafialového záření) a vstupuje do Michelsonova interferometru skrz interferenční filtr, který umožňuje vstup záření pouze v určitém rozmezí.

V interferometru se nachází dělič paprsků, který je materiálově také přizpůsoben oblasti měření. Zaměřujeme-li se na oblast 400 - 3800 cm⁻¹, je výhodné použít dělič paprsků z bromidu draselného pokovovaného vrstvičkou germania, pro oblast 1000 - 10000 $\rm cm^{-1}$ je použit dělič paprsků z fluoridu vápenatého s vrstvičkou křemíku a pro oblast 8000 - 25000 cm^{-1} z křemičitého skla. Zrcadla uvnitř interferometru jsou pro lepší reflexní vlastnosti potažena zlatem nebo hliníkem. Pohyblivé zrcadlo se pohybuje po dráze dlouhé 170 cm. V blokovém schématu je znázorněna kyveta, která je naplněna absorbentem během měření absorpčních spekter. Měříme-li emisní spektra, zůstává tento kyvetový prostor prázdný a průchozí. Výběr detektoru je rovněž přizpůsoben oblasti měření. Pro oblast $1850 - 9000 \text{ cm}^{-1}$ se používá indium-antimonový polovodičový detektor (InSb) a pro měření v oblasti $450 - 6000 \text{ cm}^{-1}$ tzv. MCT detektor (mercury cadmium telurid neboli HgCdTe) tvořen směsí teluridu rtuti a teluridu kadmia. Oba tyto detektory musí být při provozu chlazeny tekutým dusíkem. Řadí se mezi tzv. kvantové detektory, jejichž principem je excitace elektrického náboje pomocí dopadajícího infračerveného záření. Množství excitovaných elektronů je úměrné intenzitě dopadajícího záření. Celý spektrometr je pro lepší průchodnost záření evakuován do tlaku pohybujícího se v řádu desetin pascalu. Na celý systém jsou napojeny dva počítače, které regulují měření. Jedním počítačem regulujeme pomocí programu OPUS 5.0 vstupní parametry samotného měření a druhým počítačem je regulován pulzní režim výbojů ve výbojové cele a synchronizace akvizice dat pro časově rozlišené měření.

3.2 Analýza dat

Výstupem z měření je interferogram, který musí být převeden pomocí Fourierovy transformace na infračervené spektrum. Abychom Fourierovou transformací získali spektrum, které se nejvíce blíží skutečnému spektru, je dobré při tomto převodu použít několik úprav ještě během aplikování Fourierovy transformace. K těmto úpravám patří apodizace a korekce fáze. Tyto operace byly povětšinou provedeny automaticky pomocí softwaru X-Pulse a jsou vysvětleny podrobněji až později.

Další zpracovávání spekter bylo provedeno až po Fourierově transformaci. Konkrétně byly provedeny úpravy tzv. Base line correction, což je odečtení pozadí. To bylo prováděno ručně pomocí prokládání polynomické křivky v programu Fityk. Další korekcí, která byla aplikována na data, bylo průměrování spekter. Díky tomu, že jsou spektra časově rozlišena, bylo možné vybrat spektra, kde se spektrální linie projevovaly nejintenzivněji, tato spektra sečíst a podělit jejich počtem. Možnost průměrování dat zvyšuje poměr signálu a šumu.

3.2.1 Apodizace

Získaný interferogram z měření, jehož přibližnou podobu pro ilustraci můžeme vidět na obrázku (Obr. 1.3 b), je ve skutečnosti konečnou funkcí. V ideálním teoretickém případě by se zrcadlo mělo pohybovat až do nekonečna. Pokud chceme Fourierovou transformací získat informaci o záření ze zdroje, musíme náhlé ukončení interferogramu popsat matematicky. Vhodným matematickým popisem je vynásobení interferogramu pomocí vhodné funkce $A(\delta)$. $A(\delta)$ může být například definovaná jako obdélníkový impulz

$$A(\delta) = \begin{cases} 0, \text{ pro } |\delta| > \delta_{max} \\ 1, \text{ pro } |\delta| \le \delta_{max} \end{cases},$$

kde δ_{max} je maximální dráhový rozdíl. Užijeme-li na tento součin Fourierovu transformaci, získáme konvoluci Fourierových obrazů jednotlivých funkcí. Fourierův obraz funkce $A(\delta)$, též nazývaný jako přístrojová křivka, má v případě volby obdélníkové funkce charakter funkce tzv. sinc x, která je definovaná jako

$$\operatorname{sinc}(x) = \frac{\sin x}{x},\tag{3.1}$$

23

a jejíž graf můžeme vidět na obrázku (Obr. 3.2). Výsledný interferogram je tak tvořen konvolucí signálu na detektoru a přístrojové křivky. Díky tomu jsou spektrální linie ve spektru zobrazeny jako píky. Tato funkce $A(\delta)$ může být volena i jinak, než byl uvedený



Obr. 3.2: Zobrazení funkce sinc(x) pomocí programu Gnuplot 4.6

příklad v závislosti na měřícím přístroji a volbě v programu. Ideální funkce $A(\delta)$ by měla mít co nejužší přístrojovou křivku a co potlačit nejvíce ostatní maxima. Tato funkce $A(\delta)$ se nazývá apodizační funkce. Jako další apodizační funkce se používá například trojúhelníková funkce $A_t(\delta)$ definovaná vztahem

$$A_t(\delta) = \begin{cases} 0, \text{ pro } |\delta| > \delta_{max} \\ 1 - \frac{\delta}{\delta_{max}}, \text{ pro } |\delta| \le \delta_{max} \end{cases},$$

a mnoho dalších. Apodizace způsobuje v konečném výsledku i rozšíření spektra, v případě nevhodné apodizační funkce může dojít ke znehodnocení dat. Při naších měřeních byla používána obdélníková apodizační funkce [11], [12], [32]

3.2.2 Korekce fáze

Další matematickou úpravou během Fourierovy transformace je fázová korekce. V ideálním případě by interferogram získaný z měření měl být symetrický. V praxi může být asymetrie interferogramu způsobená nedokonalým určením polohy zrcadla pro nulovou pozici nebo nedokonalostí optických a elektronických prvků. Asymetrie interferogramu způsobuje ve finálním spektru lineární posun vlnočtů. Při Fourierově transformaci obecně získáme komplexní spektrum $S(\nu)$, které si můžeme rozepsat jako součet komplexní a imaginární části

$$S(\nu) = Re[S(\nu)] + Im[S(\nu)],$$
(3.2)

kde ν představuje vlnočet. Tuto rovnici pak můžeme upravit do tvaru

$$S(\nu) = A(\nu) \cdot \exp(i\Phi(\nu)), \qquad (3.3)$$

ve kterém $A(\nu)$ reprezentuje amplitudové spektrum a $\Phi(\nu)$ fázi závislou na vlnočtu. Tyto hodnoty fázového exponentu jsou napočteny pomocí počítače a amplitudové (skutečné) spektrum získáme vynásobením inverzním fázovým exponentem

$$A(\nu) = S(\nu) \cdot \exp(-i\Phi(\nu)). \tag{3.4}$$

Výsledkem bude pouze opravená reálná část spektra, komplexní část způsobená asymetrií interferogramu je pomocí této korekce vynulována [11], [32].

3.2.3 Přiřazení linií

Po všech uvedených korekcích jsme získali konvenční spektra. Píky obsažené v těchto spektrech reprezentují energetické přechody mezi dvěma elektronovými stavy atomu. Tyto píky (linie) bylo nejdříve nutné rozlišit od šumu pozadí. To bylo provedeno v programu OPUS 5.0 pomocí tzv. peak-pickingu. Jedná se o algoritmus, který podle intenzit píků vybere ty, které se dostatečně liší od šumu a seřadí je do tabulky společně s jejich přiřazením vlnočtu. Tento algoritmus není vždy stoprocentně spolehlivý a občas může vynechat některé píky, které je možné vidět okem, proto je důležité se podívat i po automatickém výběru píků na spektrum manuálně a případně doplnit linie, které byly algoritmem přehlédnuty.

Při peak-pickingu pomocí OPUSu byly polohy píků, respektive jejich vlnočty, určeny pomocí souřadnic nejvyššího vrcholu. Skutečná spektrální čára ale nemusí mít nejvyšší vrchol v nejvyšším detekovaném bodě píku, proto všechny píky byly nafitovány pomocí funkce Lorentzián v programu Fityk. Lorentzián je definován jako

$$L(x) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\frac{1}{2}\Gamma}{(x - x_0)^2 + (\frac{1}{2}\Gamma)^2},$$
(3.5)

kde x_0 je poloha středu funkce a Γ je parametr, který se běžně značí také zkratkou FWHM (Full Width at Half Maximum) a určuje šířku Lorentziánu v polovině výšky. Pomocí fitu jsme u všech čar zjistili výšku, parametr FWHM, plochu a polohu středu s příslušnou chybou.

Abychom spektrální linii mohli identifikovat, musí být určeny energetické hladiny, mezi nimiž k přechodu došlo. Tyto energetické hladiny atomu jsou, jak už bylo řečeno, určeny pomocí série kvantových čísel. Můj konkrétní postup identifikace byl následovný. Pokud byla spektrální linie už známá, pak stačilo porovnat nafitovanou hodnotu vlnočtu neznámé čáry s databází NIST [21]. Pokud vlnočet odpovídal, pak byla linie přiřazena danému prvku z databáze. Jelikož spektra síry byla měřena ve směsi sulfanu a helia, bylo nutné porovnávat linie i s databází vodíku a helia. Tyto dva prvky jsou naměřeny nejvícekrát a jejich spektrální čáry jsou nejznámější.

V případě, že neznámá linie ještě nebyla doposud měřena, byl postup komplikovanější. Pomocí mých kolegů z Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR byly vypočteny predikce vycházející z teorie kvantové poruchové teorie (QDT - Quantum defect theory). Tyto predikce byly spočítány tak, že byly brány v úvahu všechny možné dvojice energetických hladin pomocí kombinatoriky a pomocí pravděpodobností a výběrových pravidel přechodů byly určeny ty nejpravděpodobnější. Podle této predikce jsem se pokusil identifikovat jednotlivé neznámé linie spekter síry.

3.2.4 Výpočet chyby měření

Každý vlnočet jsme spektrálním liniím přiřadili s určitou chybou. Nejdříve byla spočtena tzv. Braultovo statistická odchylka linie podle vzorce

$$\Delta \nu_{\rm Brault} = \frac{W}{SNR \cdot N_W^{\frac{1}{2}}},\tag{3.6}$$

kde SNR je poměr signálu a šumu, W je FWHM dané spektrální linie a N_W je počet statisticky nezávislých dat určený rozlišením spektrometru na parametr W. Tedy pro rozlišení spektrometru 0,02 cm⁻¹ je $N_W = \frac{W}{0,02}$. Parametr SRN byl spočten jako podíl výšky spektrální linie a střední kvadratické odchylky těsného okolí linie.

Dalším zdrojem chyby určení vlnočtu spektrální linie je šum pozadí. Tuto chybu zahrneme do parametru určujícího šířku linie W, jehož chybu ΔW určíme pomocí fitu spektrální linie funkcí Lofenzián. Pomocí fitu získáme další odhad chyby vlnočtu pro danou spektrální linii $\Delta \nu_{\rm fit}$. Celkovou statistickou chybu určíme jako $\Delta \nu_{\rm stat.} = \max(\Delta \nu_{\rm Brault}, \Delta \nu_{\rm fit})$. Výsledná chyba je pak spočítaná jako kvadratický součet chyby statistické a chyby způsobené šumem zahrnuté v parametru ΔW (3.7) [31].

$$\Delta \nu = \left(\Delta \nu_{\text{stat.}}^2 + (\Delta W)^2\right)^{1/2} \tag{3.7}$$

3.3 Výsledky a diskuze

Celkem bylo provedeno 11 měření spekter síry pomocí IFS Brukeru 120 HR v celkovém rozsahu 400 - 7800 cm⁻¹. V prvních dvou měřeních bylo zvoleno menší rozlišení spektrometru a to 0,05 cm⁻¹, pro ostatní měření bylo rozlišení 0,02 cm⁻¹. Při prvních 6 měřeních byla použita optika KBr - tzn. okénko výbojové cely z KBr, dělič paprsků z KBr pokrytý vstvičkou Ge a detektor HgCdTe (MCT). Ve zbývajících 5 měřeních bylo okénko z CaF₂, dělič paprsků z CaF₂ pokrytý křemíkem a detektor InSb. Ve všech měřeních bylo ve výbojové cele napětí mezi elektrodami U = 1,2 keV, proud v doutnavém výboji I = 50mA a tlak okolo 750 Pa (5,6 Torr), přičemž většinu podílu tlaků tvořil tlak helia (okolo 600 Pa), při menším tlaku helia docházelo ke zhášení výboje.

Výsledkem každého bylo 30 časově rozlišených spekter chronologicky posunutých o 1 μ s. Při průměrování spekter byly většinou vybrány časy okolo nejvyšších intenzit linií, většinou bylo zvoleno rozmezí časů 3-15 μ s. Během měření byly použity interferenční filtry vymezující oblasti vlnočtů 400 - 1000 cm⁻¹, 900 - 1300 cm⁻¹, 1200 - 1680 cm⁻¹, 1200 - 6300 cm⁻¹, 1800 - 3550 cm⁻¹, 4150 - 4800 cm⁻¹ a 5000 - 7800 cm⁻¹.

Celkem bylo při analýze spekter identifikováno 83 zcela nových infračervených linií síry, které doposud nebyly změřeny. Nalezené linie byly porovnány se solárním infračerveným spektrem, které bylo naměřeno pomocí ACE-FTS [30]. V solárním spektru bylo přiřazeno 28 z nově identifikovaných linií v rozmezí 700 - 4430 cm⁻¹. Všechny nové linie společně s chybou vypočítanou podle (3.7) jsou uvedeny v tabulce (Tab. 3.1). Intenzity uvedené v tabulce jsou pouze pro relativní srovnání v rámci daného měření, jednotlivá měření jsou v tabulce oddělena dvojitou čarou.

Tab. 3.1: Naměřené emisní dosud nezměřené spektrální linie síry s jejich identifikací. I je relativní intenzita spektrální linie v arbitrárních jednotkách; SNR je poměr signálu a šumu dané linie; FWHM je šířka linie v polovině výšky; Identifikace určuje přechod linie mezi energetickými hladinami, Ref. pokud byla nově nalezená linie přiřazena v solárním spektru ACE-FTS [30].

Tato práce	I (arb. u.)	SNR	FWHM (cm^{-1})	Identifikace	Ref.
801.313(4)	3.3×10^5	9.4	0.0275(26)	$6p(^{3}P_{2})-5d(^{3}D_{3})$	
809.588(6)	$7.8 imes 10^5$	9.5	0.0645(48)	$6h(^{3}H) - 7i(^{3}I)$	
811.646(5)	4.0×10^5	7.8	0.0401(39)	$6g(^{3}G) - 7h(^{3}H)$	
871.907(3)	$2.7 imes 10^5$	8.8	0.0246(23)	$5d(^{5}D_{1}) - 5f(^{5}F_{2})$	
872.157(5)	4.0×10^5	9.3	0.0335(41)	$5d(^5D_2) - 5f(^5F_3)$	
872.476(2)	$5.3 imes 10^5$	12.3	0.0341(10)	$5d({}^{5}D_{3}) - 5f({}^{5}F_{4})$	
872.798(3)	5.0×10^5	14.5	0.0270(31)	$5d(^{5}D_{4}) - 5f(^{5}F_{5})$	
927.318(2)	1.8×10^5	9.8	0.0145(18)	$7s(^{3}S_{1}) - 7p(^{3}P_{2})$	
1052.262(2)	1.9×10^5	54.1	0.0137(21)	$5p({}^5P_3)$ - $4d({}^5D_4)$	[30]
1053.168(3)	9.1×10^4	15.5	0.226(23)	$5p({}^5P_3)$ - $4d({}^5D_3)$	[30]
1059.209(2)	$1.0 imes 10^5$	28.2	0.0143(17)	$5p({}^5P_2)$ - $4d({}^5D_3)$	[30]
1060.246(3)	9.0×10^4	21.2	0.0164(25)	$5p({}^5P_2)$ - $4d({}^5D_2)$	[30]
1061.170(3)	$3.0 imes 10^4$	8.2	0.0140(20)	$5p({}^5P_2)$ - $4d({}^5D_1)$	[30]
1063.915(2)	6.3×10^4	13.4	0.0181(18)	$5p({}^5P_1)$ - $4d({}^5D_2)$	[30]
1064.839(4)	$7.0 imes 10^4$	15.3	0.0177(34)	$5p({}^5P_1)$ - $4d({}^5D_1)$	[30]
1065.400(2)	3.7×10^4	11.9	0.119(23)	$5p({}^5P_1)$ - $4d({}^5D_0)$	[30]

Tato práce	I (arb. u.)	SNR	FWHM (cm^{-1})	Identifikace	Ref.
1169.827(2)	1.1×10^{5}	20.5	0.020(14)	$6s(^{3}S_{1})$ - $6p(^{3}P_{2})$	
1192.839(3)	$7.9 imes 10^4$	23.0	0.0254(14)	$6s({}^{3}S_{1})$ - $6p({}^{3}P_{1})$	
1201.500(3)	5.5×10^4	9.3	0.0214(14)	$6p({}^5P_3)$ - $7s({}^5S_2)$	
1204.727(2)	5.8×10^4	8.5	0.0265(14)	$6p({}^5P_2)$ - $7s({}^5S_2)$	
1345.883(2)	4.4×10^5	73.1	0.0261(15)	$5g({}^{5}G) - 6h({}^{5}H)$	[30]
1363.071(3)	5.1×10^4	8.7	0.0248(13)	$5f({}^{3}F) - 6g({}^{3}G)$	[30]
1364.327(4)	1.9×10^5	14.0	0.0580(33)	$5f({}^{5}F)$ – $6g({}^{5}G)$	[30]
1386.744(1)	$4.5 imes 10^4$	8.0	0.0241(11)	$6s({}^{5}S_{2})-6p({}^{5}P_{1})$	
1389.228(1)	1.0×10^5	19.8	0.0225(10)	$6s({}^5S_2) - 6p({}^5P_2)$	
1392.453(2)	1.1×10^5	23.2	0.0197(18)	$6s({}^{5}S_{2})-6p({}^{5}P_{3})$	
1615.232(3)	6.4×10^4	10.3	0.0268(26)	$4f({}^{5}F_{5})-5d({}^{5}D_{4})$	
1615.571(9)	5.4×10^4	5.8	0.0397(73)	$4f({}^{5}F_{4})-5d({}^{5}D_{3})$	
1678.161(8)	1.1×10^5	6.9	0.0500(63)	$4d({}^{5}D_{0})-4f({}^{5}F_{1})$	
1678.706(3)	1.3×10^5	12.2	0.0324(26)	$4d({}^{5}D_{1})-4f({}^{5}F_{2})$	
1679.609(2)	1.4×10^5	21.6	0.0199(16)	$4d({}^{5}D_{2})-4f({}^{5}F_{3})$	
1679.635(3)	4.5×10^4	10.4	0.0135(27)	$4d({}^{5}D_{2})-4f({}^{5}F_{2})$	
1680.150(3)	$6.7 imes 10^4$	8.7	0.0242(16)	$5p(^{3}P_{0})-4d(^{3}D_{1})$	
1680.628(2)	2.1×10^5	27.4	0.0241(13)	$4d({}^{5}D_{3})-4f({}^{5}F_{4})$	[30]
1681.535(2)	3.2×10^5	51.4	0.0195(18)	$4d({}^{5}D_{4})-4f({}^{5}F_{5})$	[30]
1682.197(3)	5.1×10^4	7.2	0.0225(10)	$5p(^{3}P_{1})-4d(^{3}D_{1})$	[30]
1682.717(2)	1.1×10^5	18.8	0.0180(17)	$5p(^{3}P_{1})-4d(^{3}D_{2})$	[30]
1683.766(5)	4.4×10^4	5.9	0.0240(38)	$5p(^{3}P_{2})-4d(^{3}D_{2})$	
1687.876(2)	2.3×10^5	35.7	0.0199(14)	$5p(^{3}P_{2})-4d(^{3}D_{3})$	[30]
1934.095(2)	1.4×10^5	15.7	0.0280(17)	$4d(^{3}D_{3})-6p(^{3}P_{2})$	
2035.529(5)	2.1×10^5	12.2	0.0178(42)	$4f({}^{3}F) - 5d({}^{3}D)$	
2154.949(5)	6.2×10^5	11.7	0.0547(42)	$5g({}^{5}G) - 7h({}^{5}H)$	
2174.299(5)	$2.6 imes 10^5$	7.1	0.0381(28)	$5f({}^{5}F) - 7g({}^{5}G)$	
2451.105(1)	3.0×10^6	103.4	0.0305(7)	$5p(^{3}P_{1})-6s(^{3}S_{1})$	
2452.155(1)	$5.3 imes 10^6$	167.4	0.0326(7)	$5p(^{3}P_{2})-6s(^{3}S_{1})$	[30]
2507.554(1)	4.5×10^7	847.7	0.0548(11)	$4f({}^{3}F) - 5g({}^{3}G)$	
2509.095(2)	6.7×10^7	935.9	0.0741(17)	$4f({}^{5}F) - 5g({}^{5}G)$	
2543.034(1)	1.4×10^7	377.3	0.0372(8)	$5p({}^5P_3) - 6s({}^5S_2)$	[30]
2549.073(1)	$9.5 imes 10^6$	277.4	0.0354(7)	$5p({}^{5}P_{2})-6s({}^{5}S_{2})$	[30]
2552.741(1)	5.3×10^6	170.8	0.0324(7)	$5p({}^{5}P_{1})-6s({}^{5}S_{2})$	[30]
2874.087(4)	3.4×10^5	10.1	0.0349(29)	$4d({}^{5}D_{0})-6p({}^{5}P_{1})$	
2874.651(1)	7.2×10^5	25.8	0.0290(11)	$4d({}^{5}D_{1})-6p({}^{5}P_{1})$	
2875.576(2)	5.6×10^5	21.7	0.0269(14)	$4d({}^{5}D_{2})-6p({}^{5}P_{1})$	[30]

Tab. 3.1: Pokračování.

Tato práce	I (arb. u.)	SNR	FWHM (cm^{-1})	Identifikace	Ref.
2878.055(2)	1.3×10^6	39.4	0.0343(16)	$4d({}^{5}D_{2})-6p({}^{5}P_{2})$	[30]
2879.093(1)	$2.2 imes 10^6$	63.3	0.0362(13)	$4d({}^{5}D_{3})-6p({}^{5}P_{2})$	
2882.316(2)	1.0×10^6	31.0	0.0345(22)	$4d({}^{5}D_{3})-6p({}^{5}P_{3})$	
2883.226(1)	$4.5 imes 10^6$	112.3	0.0418(10)	$4d({}^{5}D_{4})-6p({}^{5}P_{3})$	
3187.673(1)	$6.5 imes 10^6$	151.5	0.0446(8)	$4d(^{3}D_{3})-5f(^{3}F_{4})$	[30]
3191.799(1)	4.7×10^6	108.0	0.0449(10)	$4d(^{3}D_{2})-5f(^{3}F_{3})$	[30]
3192.306(1)	$2.6 imes 10^6$	68.6	0.0399(10)	$4d(^{3}D_{1})-5f(^{3}F_{2})$	[30]
3850.852(2)	6.8×10^6	63.3	0.0770(18)	$4f({}^{3}F)-6g({}^{3}G)$	
3852.393(5)	6.7×10^6	55.5	0.0862(50)	$4f({}^{3}F)-6g({}^{5}G)$	
4350.134(6)	9.7×10^4	7.7	0.0219(31)	$5p(^5P_3) - 5d(^5D_2)$	[30]
4355.433(2)	$7.4 imes 10^5$	26.7	0.0480(13)	$5p({}^{5}P_{2}) - 5d({}^{5}D_{3})$	[30]
4355.769(3)	4.4×10^5	16.1	0.0474(23)	$5p({}^{5}P_{2}) - 5d({}^{5}D_{2})$	
4356.024(4)	$9.6 imes 10^4$	7.7	0.0214(34)	$5p({}^{5}P_{2}) - 5d({}^{5}D_{1})$	[30]
4359.436(5)	1.9×10^5	9.2	0.0355(38)	$5p({}^{5}P_{1}) - 5d({}^{5}D_{1})$	
4359.686(4)	4.4×10^5	13.1	0.0580(27)	$5p({}^{5}P_{1}) - 5d({}^{5}D_{1})$	
4359.842(7)	1.6×10^5	6.0	0.0474(52)	$5p(^5P_1) - 5d(^5D_0)$	
5520.153(4)	8.6×10^5	15.0	0.0614(28)	$4d({}^{5}D_{3})-6f({}^{5}F_{4})$	
5521.058(4)	$1.2 imes 10^6$	16.8	0.0759(32)	$4d({}^{5}D_{4})-6f({}^{5}F_{5})$	
5913.591(5)	1.3×10^6	17.2	0.0782(42)	$5p(^{3}P_{2})-6d(^{3}D_{3})$	
5914.002(7)	$4.3 imes 10^5$	8.3	0.0557(60)	$5p(^{3}P_{0})-6d(^{3}D_{1})$	
5914.170(7)	3.6×10^5	6.0	0.0638(53)	$5p(^{3}P_{1})-6d(^{3}D_{2})$	
6029.395(2)	3.7×10^6	81.6	0.0490(21)	$3d(^{5}D_{1}) - 5p(^{5}P_{2})$	
6033.164(3)	$1.4 imes 10^6$	35.6	0.0430(12)	$3d(^{5}D_{2}) - 5p(^{5}P_{3})$	
6071.030(4)	2.6×10^6	35.6	0.0771(36)	$5p({}^5P_3)-6d({}^5D_4)$	
6071.206(3)	$3.6 imes 10^5$	11.3	0.0345(15)	$5p({}^{5}P_{3})-6d({}^{5}D_{3})$	
6071.232(7)	3.2×10^6	7.8	0.0434(58)	$5p({}^{5}P_{3})-6d({}^{5}D_{2})$	
6077.244(6)	1.1×10^6	18.5	0.0650(25)	$5p({}^{5}P_{2})-6d({}^{5}D_{3})$	
6077.403(6)	6.3×10^5	12.3	0.0547(36)	$5p({}^{5}P_{2})-6d({}^{5}D_{2})$	
7150.447(2)	1.0×10^6	25.2	0.0444(15)	$5s({}^{5}S_{2})-6p({}^{5}P_{2})$	
7153.670(2)	1.6×10^6	31.9	0.0531(21)	$5s({}^{5}S_{2})-6p({}^{5}P_{3})$	

Tab. 3.1: Pokračování.

Pro identifikaci energetických hladin přechodu se používá notace spektroskopických termů. Tyto termy se nacházejí v závorkách identifikací a jsou zapsány ve tvaru ${}^{2S+1}L_J$, kde výraz 2S + 1 je označován jako spinová multiplicita, S je kvantové číslo celkového spinu, L reprezentuje celkový orbitální moment hybnosti a J je celkový moment hybnosti. První dva symboly před termem značí hlavní a vedlejší kvantové číslo energetické hladiny. Společně s nalezenými spektrálními liniemi byly identifikovány energie nových, do-

sud neurčených energetických hladin. Jejich energie byla určena tak, že k dosud známým energetickým hladinám, které můžeme nalézt v databázi NIST [21], je připočtena energie identifikovaného přechodu z nižší známé energetické hladiny. Nově nalezené energetické hladiny můžeme nalézt v tabulce (Tab. 3.2). Na obrázcích (Obr. 3.3), (Obr. 3.4)

Identifikace	$E [\mathrm{cm}^{-1}]$
$({}^{4}S)7i$	81319.365(21)
$(^4S)7h$	81318.866(24)
$(^4S)7g$	81317.551(22)
$(^4S)6h$	80509.777(20)
$({}^{4}S)6g({}^{3}G)$	80507.220(23)
$({}^{4}S)6g({}^{5}G)$	80507.579(22)
$({}^{4}S)5g({}^{3}G)$	79163.910(19)
$({}^{4}S)5g({}^{5}G)$	$79163.\overline{894(20)}$

Tab. 3.2: Nově nalezené energetické hladiny a jejich vypočtená energie E.

a (Obr. 3.5) vidíme nově nalezené energetické přechody na dosud neznámé energetické hladiny. Při identifikaci nových linií bylo často přihlédnuto k časovému profilu linií. Pokud linie měla charakter exponenciálního růstu, mohli jsme vyloučit, že spektrální čára patřila některému z energetických přechodů. V takovém případě mohlo jít o zvyšující se šum nebo hromadění nějaké vyhořelé spécie. Z naměřených výsledků stojí za povšimnutí dvojice linií 4355,433 cm⁻¹, 4355,769 cm⁻¹, a trojice linií 4359,436 cm⁻¹, 4359,686 cm⁻¹ a 4359,842 cm⁻¹, které Jakobsson ve své práci [22] nedokázal od sebe odlišit.

Porovnání našeho laboratorního měření a měření na spektrometru ACE-FTS můžeme naleznout na obrázcích (Obr. 3.6), (Obr. 3.7) a (Obr. 3.8). Experimenty měly naprosto odlišné parametry měření, proto jejich přímé srovnání nebylo možné. Aby bylo možné obě měření porovnat, vynásobil jsem patřičným koeficientem intenzity z měření ACE-FTS a poté porovnal v grafu. Hlavním kritériem bylo porovnat vlnočty linií. Na obrázcích (Obr. 3.6) a (Obr. 3.7) jsou nově nalezené infračervené linie síry viditelné v solárním spektru, tyto linie předtím nebyly identifikovány. Na obrázku (Obr. 3.8) lze pozorovat laboratorně naměřená data a již identifikované linie v rámci ACE-FTS pomocí práce [22].

Při porovnávání laboratorních dat a absorpčního spektra ze Slunce vidíme, že se nám mnoho čar, zvláště těch s menšími vlnočty, nepodařilo rozeznat. Přechody buď byly nerozeznatelné díky přítomnosti silnějších čar jiných prvků, nebo nebyly pozorovatelné vůbec. To mohlo být zapříčiněno složitostí povrchu Slunce, energetické přechody mohly být absorbovány jinou sluneční vrstvou. Další možností je, že jsou v tak komplikovaném prostředí velmi málo populovány a proto nejsou detekovatelné.

Ve všech znázorněných grafech na obrázcích jsou intenzity seškálovány a pouze re-

lativně porovnány mezi sebou v rámci měření, proto se jejich hodnoty liší od hodnot uvedených v tabulce.



Obr. 3.3: Měření emisních spekter síry, nově nalezené energetické přechody 4f-6g.



Obr. 3.4: Měření emisních spekter síry, nově nalezené energetické přechody 6p-5d, 6h-7i a 6g-7h.



Obr. 3.5: Měření emisních spekter síry, nově nalezené energetické přechody 5g-6h a 5f-6g.



Obr. 3.6: Srovnání laboratorního měření spektrálních čar síry a infračerveného absorpčního spektra Slunce změřeného pomocí ACE-FTS. Intenzity záření absorpčních čar ze Slunce byly vynásobeny a posunuty, aby je bylo možné srovnat ve stejném grafu.



Obr. 3.7: Srovnání laboratorního měření spektrálních čar síry a infračerveného absorpčního spektra Slunce změřeného pomocí ACE-FTS. Intenzity záření absorpčních čar ze Slunce byly vynásobeny a posunuty, aby je bylo možné srovnat ve stejném grafu.



Obr. 3.8: Srovnání laboratorního měření spektrálních čar síry a infračerveného absorpčního spektra Slunce změřeného pomocí ACE-FTS. Intenzity záření absorpčních čar ze Slunce byly vynásobeny a posunuty, aby je bylo možné srovnat ve stejném grafu.

Závěr

V pozitivním sloupci doutnavého výboje ve směsi sulfanu a helia se nám podařilo identifikovat pomocí časově rozlišené emisní spektroskopie s Fourierovou transformací celkem 83 nových spektrálních linií síry v infračervené oblasti 400 - 7800 cm⁻¹ a 8 nových energetických hladin, které je možno nalézt v tabulkách (Tab. 3.1) a (Tab. 3.2). Při porovnávání našich laboratorních dat s daty pořízenými experimentem ACE-FTS [30] jsme identifikovali 28 nových linií síry v absorpčním solárním spektru. Všechny výsledky z našeho laboratorního měření je možné nalézt v příloze bakalářské práce nebo ve zpracovaném atlasu spekter, který je přiložen k této bakalářské práci. Naměřená data z této bakalářské práce budou použita pro vědeckou publikaci kolegů z Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR. Tato data by měla doplnit znalosti o infračerveném spektru síry, které by mohly být v budoucnu využity pro kosmické či jiné výzkumy.

Základní cíle bakalářské práce stanovené v úvodu považuji za splněné. Rešerši na téma experimentálního měření spekter síry je možno nalézt v teoretické části této práce, obzvláště v kapitole 2.3. Bylo provedeno experimentální měření spekter síry a jejich analýza v experimentální části této práce a byl vytvořen přehledný atlas spekter síry, který je přiložen k této práci.

Reference

[1] FREUDE, Deuter. *Spectroscopy for Physicists*. [online] Universität Leipzig. cit. [2016-15-05]. Dostupné z: http://home.uni-leipzig.de/energy/freuse.html

[2] SVANBERG, Sune. Atomic and Molecular Spectroscopy - Basic Aspects and Practical Applications. Springer. ISBN: 978-3-540-20382-7

[3] KANIA, Patrik. Infračervená spektrometrie. [online] Praha: VŠCHT.[cit. 2016-04-31]. Dostupné z: https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf

[4] CIVIŠ, Svatopluk, FERUS, Martin. Československý časopis pro fyziku: Vysoce rozlišená spektrometrie s Foirerovou transformací a její laboratorní aplikace. 2008, roč. 2008, č. 58, s.157-164. DOI: 0009-0700.

[5] SANCHONX, Interferometer for FTIR. In: *Wikipedia.org* [online]. [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:FTIR_Interferometer.png

[6] STUART, Barbara H. Infrared spectroscopy: Fundamentals and Application. 1st Edition. Chippenham: Jonh Wiley and Sons, 2004. 242 s. ISBN 978-0-470-85428-0.

[7] BARNES, A. J., Orville-Thomas, W.J. Vibrational Spectroscopy - Modern Trends, Elsevier, Amsterdam, obr. 2, s. 55.

[8] CIVIŠ, Svatopluk. ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE. Profesorské přednášky: Time resolved fourier transform infrared emission spectroscopy: Application to pulsed discharges and laser ablation of metals. ISBN 978-80-01-04742-2.

[9] THERMO NICOLET. Introduction to Fourier transform infrared spectroscopy [online]. Madison, 2001. Dostupné z: http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf [10] CIVIŠ, Svatopluk; CHERNOV, Vladislav. Time-Resolved Fourier Transform Infrared Emission Spectroscopy: Application to Pulsed Discharges and Laser Ablation. 2011.

[11] FERUS, Martin. FT-IR spektrometrie plynných polutantů. Praha, 2006. Bakalářská práce. Univerzita Kalrova - přírodovědecká fakulta.

[12] Pastorek, Adam. Infračervená emisní spektra plazmatu vzácných plynů ve vzbuzených rydbergovských stavech. Praha, 2015. Bakalářská práce. České vysoké učení technické - fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

[13] STEWART, Doug. *Sulfur element facts* [online]. [cit. 2016-06-18]. Dostupné z: http://www.chemicool.com/elements/sulfur.html

[14] PERIODICKÁ TABULKA PRVKŮ. *Síra.* [online]. [cit. 2016-06-18]. Dostupné z: http://www.prvky.com/16.html

[15] BURBIDGE, E.M., BURBIDGE, G.R., FOWLER, W. A., HOYLE, F. Synthesis of the Elements in Stars. [online]. [cit. 2016-06-20] 1957, Reviews of Modern Physics 29(4):
547. Dostupné z: https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/burbidge_RMP_29_547_1957.pdf

[16] Mikulášek, Zdeněk, KRTIČKA, Jiří, Úvod do fyziky hvězdných soustav. [online] [cit. 2015-06-20]. 2005, Masarykova univerzita, přírodovědecká fakulta, oddělení astrofyziky, str. 87 - 93. Dostupné z: http://astro.physics.muni.cz/download/documents/skripta/F4190.pdf

[17] PLEŠEK, Jaromír. Geneze prvků. [online]. [cit. 2016-06-20] Praha. Dostupné z: http://www.learned.cz/userfiles/pdf/verejne-prednasky/jiri.plesek_0405.pdf

[18] MLYNÁŘ, J., Úvod do termojaderné fúze - 2. přednáška termojaderná fúze ve hvězdách.
 [online]. [cit. 2016-06-20] Dostupné z: http://player.slideplayer.cz/12/3763471/#

[19] TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN. Experimental Nuclear Astrophysics at TUM. [online]. [cit. 2016-06-18]. Dostupné z: http://www.nucastro.ph.tum.de/index.php?id=5&L=1

[20] PASCHEN, F. Zur Kenntnis ultraroter Linienspektra. I. (Normalwellenlängen bis 27000 Å.-E.). [online]. [cit. 2016-06-21] Annalen der physik (Liepzig), 1908.**332**, s. 537–570, DOI:10.1002/andp.19083321303. Dostupné z: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/andp.19083321303/abstract

[21] KRAMIDA, A, RALCHENKO, YU., READER, J., NIST ASD TEAM(2015). *NIST Atomic Spectra Database (version 5.3)*. [online], [cit. 2016-06-21], National Institute of Standarts and Technology, Gaithersburg. Dostupné z: http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm

[22] JAKOBSSON, l. R. The Infrared Spectrum of the Neutral Sulphur Atom. Ark. Fys. (Stockholm) 34(2), 19-31 (1966)

[23] KAUFMAN, Victor, MARTIN, W.C. Wavelengths and Energy Level Classifications for the Spectra of Sulfur (S I through S XVI), Journal of Physical and Chemical Reference Data 22, 279 (1993), DOI: 10.1063/1.555941

[24] NISSEN, P. E., CHEN, Y. Q. APSPLUND, M., PETTINI, M. Sulphur and zinc abundances in Galactic stars and damped $Ly\alpha$ systems. Astronomy and Astrophysics, s. 993-1007 (2004). DOI: 10.1051/0004-6361:20034063

[25] NISSEN, P. E., AKREMAN, C., ASPLUND, M., FABBIAN, D., KERBER, F., KÄUFL, H. U., PETTINI, M. Sulphur and zinc abundances in Galactic halo stars revisited. Astronomy and Astrophysics, 469, s. 319-330 (2007). DOI: 10.1051/0004-6361:20077344

[26] IRSRAELIAN, G., REBOLO, R. Sulphur abundance in very metal-poor stars. The Astrophysical Journal. 557, L43-L46 (2001). DOI: 10.1086/323121

[27] RYDE, N. Sulphur abundances in disk stars as determined from the forbidden $\lambda 10821$ /S I/ line. Astronomy and Astrophysics. 4555, L13-L16(2006). DOI: 10.1051/0004-6361:20065745

[28] RYDE, N., LAMBERT, D. L. On the Galactic chemical evolution of sulfur. Astronomy and Astrophysics 415, s. 559-569 (2004). DOI: 10.1051/0004-6361:20034616

[29] WALLACE, L., LIVINGSTON, W., HINKLE, K., BERNATH, P. Infrared spectral atlases of the sun from NOAO. The Astrophysical Journal Supllement series, 106: s. 165-169, (1996)

[30] HASE, F., WALLACE, L., MCLEOD, S.D., HARRISON, J.J., BERNATH, P. F., *The ACE-FTS atlas of the infrared solar spectrum.* Journal of Quantitive Spectroscopy and Radiative transfer 111, s. 521-528 (2010)

[31] CIVIŠ, S., FERUS, M., CHERNOV V.E., ZANOZINA E.M., JUHA, L., Zn I spectra in the 1300 - 6500 cm⁻¹ range. Journal of Quantitive Spectroscopy and Radiative Transfer 134, s. 64-73 (2014). DOI:10.1016/j.jqsrt.2013.10.017

[32] KLÍČ, A., VOLKA, K., DUBCOVÁ, M., Fourierova transformace (s příklady z infračervené spektroskopie). [online]. [cit. 2016-07-02]. Skripta, VŠCHT, 2002. Dostupné z: http://old.vscht.cz/mat/Pavel.Pokorny/students/ft/skripta/Four.pdf

[33] GUELACHVILI, G., DURRY, G., N_2 (B-A) time resolved fourier transofrm emission spectra from a pulsed microwave discharge. Journal of molecular spectroscopy, 168(1): 82-91, 1994. ISSN 0022-2852.

Přílohy

Tab. 3.3: Naměřené emisní spektrální linie síry s jejich identifikací.*I* je relativní intenzita spektrální linie v arbitrárních jednotkách; SNR je poměr signálu a šumu dané linie; FWHM je šířka linie v polovině výšky; Identifikace určuje přechod linie mezi energetickými hladinami, Ref. je srovnání s ostatními publikacemi.

Tato práce	I (arb. u.)	SNR	FWHM (cm^{-1})	Identifikace	Ref.
801.313(4)	$3.3 imes 10^5$	9.4	0.0275(26)	$6p(^{3}P_{2})-5d(^{3}D_{3})$	
809.588(6)	$7.8 imes 10^5$	9.5	0.0645(48)	$6h(^{3}H) - 7i(^{3}I)$	
811.646(5)	$4.0 imes 10^5$	7.8	0.0401(39)	$6g(^{3}G) - 7h(^{3}H)$	
871.907(3)	$2.7 imes 10^5$	8.8	0.0246(23)	$5d(^5D_1) - 5f(^5F_2)$	
872.157(5)	4.0×10^5	9.3	0.0335(41)	$5d({}^5D_2) - 5f({}^5F_3)$	
872.476(2)	$5.3 imes 10^5$	12.3	0.0341(10)	$5d({}^5D_3) - 5f({}^5F_4)$	
872.798(3)	$5.0 imes 10^5$	14.5	0.0270(31)	$5d(^{5}D_{4}) - 5f(^{5}F_{5})$	
927.318(2)	1.8×10^5	9.8	0.0145(18)	$7s(^3S_1)$ – $7p(^3P_2)$	
1052.262(2)	1.9×10^5	54.1	0.0137(21)	$5p({}^5P_3)$ - $4d({}^5D_4)$	[30]
1053.168(3)	9.1×10^4	15.5	0.226(23)	$5p({}^5P_3)$ - $4d({}^5D_3)$	[30]
1059.209(2)	$1.0 imes 10^5$	28.2	0.0143(17)	$5p({}^5P_2)$ - $4d({}^5D_3)$	[30]
1060.246(3)	9.0×10^4	21.2	0.0164(25)	$5p({}^5P_2)$ - $4d({}^5D_2)$	[30]
1061.170(3)	3.0×10^4	8.2	0.0140(20)	$5p({}^5P_2)$ - $4d({}^5D_1)$	[30]
1063.915(2)	$6.3 imes 10^4$	13.4	0.0181(18)	$5p({}^5P_1)$ - $4d({}^5D_2)$	[30]
1064.839(4)	$7.0 imes 10^4$	15.3	0.0177(34)	$5p({}^5P_1)$ - $4d({}^5D_1)$	[30]
1065.400(2)	$3.7 imes 10^4$	11.9	0.119(23)	$5p({}^5P_1)$ - $4d({}^5D_0)$	[30]
1169.827(2)	$1.1 imes 10^5$	20.5	0.020(14)	$6s({}^3S_1)$ - $6p({}^3P_2)$	
1192.839(3)	$7.9 imes 10^4$	23.0	0.0254(14)	$6s(^{3}S_{1})$ - $6p(^{3}P_{1})$	
1201.500(3)	$5.5 imes 10^4$	9.3	0.0214(14)	$6p({}^5P_3)$ - $7s({}^5S_2)$	
1204.727(2)	5.8×10^4	8.5	0.0265(14)	$6p({}^5P_2)$ - $7s({}^5S_2)$	
1345.883(2)	4.4×10^{5}	73.1	0.0261(15)	$5g({}^5G)$ – $6h({}^5H)$	[30]
1363.071(3)	5.1×10^4	8.7	0.0248(13)	$5f({}^{3}F) - 6g({}^{3}G)$	[30]
1364.327(4)	$1.9 imes 10^5$	14.0	0.0580(33)	$5f({}^{5}F) - 6g({}^{5}G)$	[30]
1386.744(1)	4.5×10^4	8.0	0.0241(11)	$6s({}^{5}S_{2})-6p({}^{5}P_{1})$	
1389.228(1)	1.0×10^5	19.8	0.0225(10)	$6s({}^5S_2) - 6p({}^5P_2)$	
1392.453(2)	1.1×10^5	23.2	0.0197(18)	$6s({}^5S_2) - 6p({}^5P_3)$	
1615.232(3)	6.4×10^4	10.3	0.0268(26)	$4f({}^{5}F_{5}) - 5d({}^{5}D_{4})$	
1615.571(9)	$5.4 imes 10^4$	5.8	0.0397(73)	$4f({}^5F_4) - 5d({}^5D_3)$	
1678.161(8)	1.1×10^{5}	6.9	0.0500(63)	$4d({}^{5}D_{0})-4f({}^{5}F_{1})$	
1678.706(3)	$1.3 imes 10^5$	12.2	0.0324(26)	$4d({}^{5}D_{1})-4f({}^{5}F_{2})$	
1679.609(2)	1.4×10^5	21.6	0.0199(16)	$4d({}^{5}D_{2})-4f({}^{5}F_{3})$	
1679.635(3)	$4.5 imes 10^4$	10.4	0.0135(27)	$4d({}^{5}D_{2})-4f({}^{5}F_{2})$	
1680.150(3)	$6.7 imes 10^4$	8.7	0.0242(16)	$5p(^{3}P_{0})-4d(^{3}D_{1})$	
1680.628(2)	$2.1 imes 10^5$	27.4	0.0241(13)	$4d({}^{5}D_{3})-4f({}^{5}F_{4})$	[30]
1681.535(2)	3.2×10^5	51.4	0.0195(18)	$4d({}^{5}D_{4})-4f({}^{5}F_{5})$	[30]
1682.197(3)	5.1×10^4	7.2	0.0225(10)	$5p(^{3}P_{1})-4d(^{3}D_{1})$	[30]
1682.717(2)	1.1×10^5	18.8	0.0180(17)	$5p(^{3}P_{1})-4d(^{3}D_{2})$	[30]
1683.766(5)	4.4×10^4	5.9	0.0240(38)	$5p(^{3}P_{2})-4d(^{3}D_{2})$	
1687.876(2)	2.3×10^5	35.7	0.0199(14)	$5p(^{3}P_{2})-4d(^{3}D_{3})$	[30]
1934.095(2)	1.4×10^{5}	15.7	0.0280(17)	$4d(^{3}D_{3})-6p(^{3}P_{2})$	
2035.529(5)	2.1×10^{5}	12.2	0.0178(42)	$4f({}^{3}F) - 5d({}^{3}D)$	

Tato práce	I (arb. u.)	SNR	FWHM (cm^{-1})	Identifikace	Ref.
2154.949(5)	6.2×10^5	11.7	0.0547(42)	$5g({}^5G) - 7h({}^5H)$	
2174.299(5)	$2.6 imes 10^5$	7.1	0.0381(28)	$5f({}^5F) - 7g({}^5G)$	
2451.105(1)	$3.0 imes 10^6$	103.4	0.0305(7)	$5p({}^3P_1) - 6s({}^3S_1)$	
2452.155(1)	$5.3 imes 10^6$	167.4	0.0326(7)	$5p({}^3P_2) - 6s({}^3S_1)$	[30]
2507.554(1)	4.5×10^7	847.7	0.0548(11)	$4f({}^{3}F) - 5g({}^{3}G)$	
2509.095(2)	$6.7 imes 10^7$	935.9	0.0741(17)	$4f({}^{5}F) - 5g({}^{5}G)$	
2543.034(1)	$1.4 imes 10^7$	377.3	0.0372(8)	$5p({}^5P_3){-}6s({}^5S_2)$	[30]
2549.073(1)	$9.5 imes 10^6$	277.4	0.0354(7)	$5p({}^5P_2){-}6s({}^5S_2)$	[30]
2552.741(1)	5.3×10^6	170.8	0.0324(7)	$5p({}^5P_1){-}6s({}^5S_2)$	[30]
2874.087(4)	3.4×10^{5}	10.1	0.0349(29)	$4d({}^{5}D_{0})-6p({}^{5}P_{1})$	
2874.651(1)	7.2×10^{5}	25.8	0.0290(11)	$4d({}^{5}D_{1})-6p({}^{5}P_{1})$	
2875.576(2)	5.6×10^{5}	21.7	0.0269(14)	$4d({}^{5}D_{2})-6p({}^{5}P_{1})$	[30]
2878.055(2)	1.3×10^{6}	39.4	0.0343(16)	$4d({}^{5}D_{2})-6p({}^{5}P_{2})$	[30]
2879.093(1)	2.2×10^{6}	63.3	0.0362(13)	$4d({}^{5}D_{3})-6p({}^{5}P_{2})$	
2882.316(2)	1.0×10^{6}	31.0	0.0345(22)	$4d({}^{5}D_{3})-6p({}^{5}P_{3})$	
2883.226(1)	4.5×10^{6}	112.3	0.0418(10)	$4d({}^{5}D_{4})-6p({}^{5}P_{3})$	
2917.146(2)	6.8×10^{7}	1713.9	0.0413(14)	$5s({}^{3}S_{1}) - 5p({}^{3}P_{2})$	2917.143 [22], [30]
2918.196(1)	3.8×10^{7}	1052.2	0.0385(12)	$5s({}^{3}S_{1}) - 5p({}^{3}P_{1})$	2918.192 [22]
2920.247(1)	1.2×10^{7}	360.5	0.348(11)	$5s(^{3}S_{1})-5p(^{3}P_{0})$	2920.251 [22], [30]
3187.673(1)	6.5×10^{6}	151.5	0.0446(8)	$4d({}^{3}D_{3})-5f({}^{3}F_{4})$	[30]
3191.799(1)	4.7×10^{6}	108.0	0.0449(10)	$4d({}^{3}D_{2})-5f({}^{3}F_{3})$	[30]
3192.306(1)	2.6×10^{6}	68.6	0.0399(10)	$4d({}^{3}D_{1})-5f({}^{3}F_{2})$	[30]
3208.462(2)	3.7×10^{7}	1065.5	0.0365(13)	$5s({}^{3}S_{2}) - 5p({}^{5}P_{1})$	3208.470[22],[30]
3212.130(2)	6.3×10^{7}	1683.5	0.0386(13)	$5s({}^{\circ}S_2) - 5p({}^{\circ}P_2)$	3212.137[22],[30]
3218.169(2)	8.6×10^{7}	2210.5	0.0405(13)	$5s({}^{\circ}S_{2}){-}5p({}^{\circ}P_{3})$	3218.171[22],[30]
3850.852(2)	6.8×10^{6}	63.3	0.0770(18)	$4f({}^{3}F)-6g({}^{3}G)$	
3852.393(5)	6.7×10^{6}	55.5	0.0862(50)	$4f({}^{3}F)-6g({}^{5}G)$	
4094.590(2)	6.9×10^{5}	28.9	0.0414(12)	$3d(^{3}D_{3})-5p(^{3}P_{2})$	4094.589[22],[30]
4102.369(6)	7.9×10^{4}	5.5	0.0247(42)	$3d(^{3}D_{2})-5p(^{3}P_{2})$	4102.360[22],[30]
4103.416(2)	3.6×10^{5}	19.7	0.0316(17)	$3d(^{3}D_{1})-5p(^{3}P_{2})$	4103.413[22],[30]
4104.958(11)	9.0×10^{4}	4.5	0.0344(92)	$3d(^{3}D_{1})-5p(^{3}P_{1})$	4104.959[22],[30]
4107.001(4)	1.6×10^{5}	8.3	0.0332(27)	$3d({}^{3}D_{1})-5p({}^{3}P_{0})$	4107.002[22],[30]
4349.052(2)	1.4×10^{6}	49.4	0.0484(14)	$5p({}^{5}p_{3}){-}5d({}^{5}D_{4})$	4349.063[22],[30]
4349.404(4)	3.1×10^{5}	12.2	0.0441(33)	$5p({}^{5}P_{3}){-}5d({}^{5}D_{3})$	4349.43[22],[30]
4350.134(6)	9.7×10^{4}	7.7	0.0219(31)	$5p({}^{5}P_{3})-5d({}^{5}D_{2})$	[30]
4355.433(2)	7.4×10^{3}	26.7	0.0480(13)	$5p({}^{3}P_{2})-5d({}^{3}D_{3})$	4355.60[22],[30]
4355.769(3)	4.4×10^{3}	16.1	0.0474(23)	$5p({}^{(3}P_2) - 5d({}^{(3}D_2))$	4355.60[22]
4356.024(4)	9.6×10^{4}	7.7	0.0214(34)	$5p({}^{(3}P_2)-5d({}^{(3}D_1))$	4355.60[22],[30]
4359.436(5)	1.9×10^{5}	9.2	0.0355(38)	$5p({}^{3}P_{1})-5d({}^{3}D_{1})$	4359.61[22]
4359.686(4)	4.4×10^{-5}	13.1	0.0580(27)	$5p({}^{\circ}P_1)-5d({}^{\circ}D_1)$	4359.61[22]
4359.842(7)	1.6×10^{-5}	6.0	0.0474(52)	$5p({}^{\circ}P_1)-5d({}^{\circ}D_0)$	4359.61[22]
4367.806(3)	$3.9 \times 10^{\circ}$	161.5	0.0416(23)	$3p^{\circ}({}^{+}S)4p({}^{\circ}P_{3})-3p^{\circ}({}^{+}D)4s({}^{\circ}D_{3})$	4367.817[22],[30]
4368.044(2)	$1.3 \times 10^{\circ}$	59.8	0.0376(19)	$3p^{\circ}({}^{+}S)4p({}^{\circ}P_2)-3p^{\circ}({}^{+}D)4s({}^{\circ}D_2)$	4368.06[22]
4370.276(5)	1.5×10^{3}	7.7	0.0346(33)	$3p^{\circ}({}^{+}S)4p({}^{\circ}P_{1})-3p^{\circ}({}^{+}D)4s({}^{\circ}D_{1})$	4370.271[22],[30]
4379.120(2)	7.0×10^{5}	35.3	0.0344(15)	$3p^{3}({}^{4}S)4p({}^{5}P_{1})-3p^{3}({}^{2}D)4s({}^{3}D_{2})$	4379.122[22],[30]
4385.717(2)	$8.8 \times 10^{\circ}$	303.9	0.0499(21)	$3p^{\circ}({}^{*}S)4p({}^{\circ}P_{2})-3p^{\circ}({}^{*}D)4s({}^{\circ}D_{3})$	4385.725[22],[30]

Tab. 3.3: Pokračování

Tato práce	<i>I</i> (arb. u.)	SNR	FWHM (cm^{-1})	Identifikace	Ref.
4402.582(2)	7.7×10^{7}	2698.3	0.0497(22)	$4p({}^{5}P_{3})-3d({}^{5}D_{4})$	4402.584[22],[30]
4412.740(2)	2.1×10^6	85.3	0.0434(17)	$4p({}^{5}P_{3})-3d({}^{5}D_{2})$	4412.746[22]
4414.954(2)	1.6×10^7	482.5	0.0557(21)	$4p({}^{5}P_{3})-3d({}^{5}D_{3})$	4414.958[22],[30]
4428.381(2)	5.8×10^6	211.3	0.0475(18)	$4p({}^{5}P_{2})-3d({}^{5}D_{1})$	4428.386[22],[30]
4430.651(3)	2.3×10^7	647.2	0.0608(25)	$4p({}^{5}P_{2})-3d({}^{5}D_{2})$	4430.655[22]
4432.865(3)	3.2×10^7	883.6	0.0631(26)	$4p({}^{5}P_{2}) - 3d({}^{5}D_{3})$	4432.866[22]
4438.088(2)	8.2×10^6	292.6	0.0487(18)	$4p({}^{5}P_{1}) - 3d({}^{5}D_{0})$	4438.093[22]
4439.459(2)	$1.9 imes 10^7$	593.6	0.0540(21)	$4p({}^{5}P_{1}) - 3d({}^{5}D_{1})$	4439.462[22]
4441.730(2)	1.2×10^7	428.3	0.0502(19)	$4p({}^5P_1) - 3d({}^5D_2)$	4441.733[22]
5272.059(3)	$1.7 imes 10^6$	47.1	0.0392(32)	$4p(^{3}P_{2})-3d(^{3}D_{1})$	5272.070[22]
5273.258(2)	$3.5 imes 10^7$	723.8	0.0513(22)	$4p(^{3}P_{0}) - 3d(^{3}D_{1})$	5273.23[22]
5273.602(2)	$3.3 imes 10^7$	695.6	0.0504(18)	$4p(^{3}P_{2}) - 3d(^{3}D_{2})$	5273.58[22]
5275.680(2)	2.6×10^7	532.5	0.0525(22)	$4p(^{3}P_{1}) - 3d(^{3}D_{1})$	5275.685[22]
5277.220(2)	1.0×10^8	1859.5	0.0591(17)	$4p(^{3}P_{1}) - 3d(^{3}D_{2})$	5277.223[22]
5281.374(2)	2.8×10^8	4384.3	0.693(19)	$4p(^{3}P_{2}) - 3d(^{3}D_{3})$	5281.378[22]
5520.153(4)	$8.6 imes 10^5$	15.0	0.0614(28)	$4d({}^5D_3) - 6f({}^5F_4)$	
5521.058(4)	1.2×10^6	16.8	0.0759(32)	$4d({}^5D_4) - 6f({}^5F_5)$	
5913.591(5)	1.3×10^{6}	17.2	0.0782(42)	$5p(^{3}P_{2})-6d(^{3}D_{3})$	
5914.002(7)	4.3×10^5	8.3	0.0557(60)	$5p(^{3}P_{0})-6d(^{3}D_{1})$	
5914.170(7)	3.6×10^5	6.0	0.0638(53)	$5p(^{3}P_{1})-6d(^{3}D_{2})$	
6023.453(3)	$8.8 imes 10^6$	172.2	0.0551(29)	$3d({}^5D_2){-}5p({}^5P_1)$	6023.453[22]
6024.910(2)	2.1×10^{7}	387.8	0.0568(23)	$3d({}^{5}D_{3})-5p({}^{5}P_{2})$	6024.922[22]
6025.726(3)	1.2×10^{7}	228.8	0.0577(19)	$3d({}^{5}D_{1})-5p({}^{5}P_{1})$	6025.734[22]
6027.118(3)	1.9×10^{7}	260.4	0.0804(26)	$3d({}^{5}D_{2})-5p({}^{5}P_{2})$	6027.128[22]
6029.395(2)	3.7×10^{6}	81.6	0.0490(21)	$3d({}^{5}D_{1})-5p({}^{5}P_{2})$	
6030.951(2)	9.9×10^{6}	187.8	0.0563(19)	$3d({}^{5}D_{3})-5p({}^{5}P_{3})$	6030.943[22]
6033.164(3)	1.4×10^{6}	35.6	0.0430(12)	$3d({}^{5}D_{2})-5p({}^{5}P_{3})$	
6043.322(2)	5.1×10^{7}	755.4	0.0723(22)	$3d({}^{5}D_{4}) - 5p({}^{5}P_{3})$	6043.325[22]
6071.030(4)	2.6×10^{6}	35.6	0.0771(36)	$5p({}^{5}P_{3})-6d({}^{5}D_{4})$	
6071.206(3)	3.6×10^{5}	11.3	0.0345(15)	$5p({}^{5}P_{3})-6d({}^{5}D_{3})$	
6071.232(7)	3.2×10^{6}	7.8	0.0434(58)	$5p({}^{5}P_{3})-6d({}^{5}D_{2})$	
6077.244(6)	1.1×10^{6}	18.5	0.0650(25)	$5p({}^{5}P_{2})-6d({}^{5}D_{3})$	
6077.403(6)	6.3×10^{3}	12.3	0.0547(36)	$5p({}^{3}P_{2})-6d({}^{3}D_{2})$	
6458.817(2)	2.1×10^{8}	3831.2	0.0592(17)	$4p({}^{3}P_{2})-5s({}^{3}S_{1})$	6458.816[22]
6460.017(2)	$4.1 \times 10^{\prime}$	840.5	0.0518(17)	$4p({}^{3}P_{0})-5s({}^{3}S_{1})$	6460.014[22]
6462.437(2)	$1.2 \times 10^{\circ}$	2446.6	0.0546(16)	$4p({}^{3}P_{1})-5s({}^{3}S_{1})$	6462.436[22]
6482.364(2)	$1.7 \times 10^{\circ}$	3053.7	0.0593(18)	$3d({}^{3}D_{3})-4f({}^{3}F_{4})$	6482.365[22]
6490.144(2)	$1.2 \times 10^{\circ}$	1931.3	0.0659(17)	$3d({}^{3}D_{2})-4f({}^{3}F_{3})$	6490.147[22]
6491.707(2)	7.2×10^{7}	1359.9	0.0567(17)	$3d(^{\circ}D_{1})-4f(^{\circ}F_{2})$	6491.708[22]
7130.906(2)	$2.8 \times 10^{\circ}$	673.4	0.0443(13)	$4p({}^{3}P_{2})-3s3p^{3}({}^{3}P_{2})$	7130.911[22]
7134.525(1)	9.2×10^{5}	25.4	0.0389(7)	$4p({}^{\circ}P_{1})-3s3p^{\circ}({}^{\circ}P_{2})$	7134.532[22]
7150.447(2)	$1.0 \times 10^{\circ}$	25.2	0.0444(15)	$5s({}^{5}S_{2})-6p({}^{5}P_{2})$	
7153.670(2)	$1.6 \times 10^{\circ}$	31.9	0.0531(21)	$5s({}^{\circ}S_2)-6p({}^{\circ}P_3)$	
7227.738(2)	$2.8 \times 10^{\circ}$	5641.3	0.0530(15)	$4p({}^{3}P_{3})-5s({}^{3}S_{2})$	7227.740[22]
7245.648(2)	$2.0 \times 10^{\circ}$	3638.7	0.0598(16)	$4p({}^{3}P_{2})-5s({}^{3}S_{2})$	7245.648[22]
7256.726(2)	$1.3 \times 10^{\circ}$	2274.3	0.0590(16)	$4p({}^{\circ}P_1)-5s({}^{\circ}S_2)$	7256.724[22]

Tab. 3.3: Pokračování

Tab.	3.3:	Pokračování
ran.	0.0.	1 OKIacovam

Tato práce	<i>I</i> (arb. u.)	SNR	FWHM (cm^{-1})	Identifikace	Ref.
7489.742(1)	$3.6 imes 10^6$	95.1	0.0404(7)	$4p({}^{3}P_{2}) - 3s3p^{5}({}^{3}P_{1})$	7489.747[22]
7493.362(1)	4.6×10^6	123.7	0.0395(8)	$4p(^{3}P_{1}) - 3s3p^{5}(^{3}P_{1})$	7493.367[22]

Spektroskopický atlas síry ve spektrální oblasti $400{-}7800~{\rm cm^{-1}}$

Obsah

Popis spekter			•					•	•		•	•	•	•						2
Spektra síry (S	5 I)																			3

Popis spekter

Tento atlas obsahuje vysoce rozlišená spektra síry (S I) změřená ve směsi sulfanu a helia v infračervené oblasti (400–7800 cm⁻¹). Infračervená spektra jsou zde zobrazena pomocí grafů a tabulek. Každá spektrální linie je v grafu označena pomocí tečky a přiřazeného čísla, které odpovídá číslu a popisu přechodu v tabulce umístěné pod grafem. Zobrazené grafy odpovídají měřítku, ve kterém jsou nejlépe vidět spektrální linie. Protože se jedná o různá měření, není možné intenzity mezi spektrálními liniemi přímo porovnávat, srovnat je lze pouze relativně v rámci jednoho měření. Všechny vlnočty jsou uvedeny v tabulkách i s příslušnou vypočtenou chybou. V oblastech vlnočtů 400–800 cm⁻¹ a 7500–7800 cm⁻¹ nebyly při měření pozorovány žádné linie síry, proto atlas spekter začíná od vlnočtu 800 cm⁻¹ a končí 7500 cm⁻¹.

Spektra síry (S I)





















