



Středoškolská technika 2014

**Setkání a prezentace prací středoškolských studentů na
ČVUT**

KONVERZE NUKLEÁRNÍCH SPINOVÝCH IZOMERŮ v H₂O

Lucie Břichová

První soukromé jazykové gymnázium

Brandlova 875, Hradec Králové

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou práci vypracovala samostatně a použila jsem pouze podklady (literaturu, projekty, SW atd.) uvedené v seznamu vloženém v práci.

Nemám závažný důvod proti zpřístupnění této práce v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) v platném znění.

V Libníkovcích dne 1. ledna 2014

Lucie Břichová

Poděkování

Za věnovaný čas, trpělivost a vedení během těchto dvou let děkuji mému vedoucímu práce Mgr. Ondřeji Votavovi, Ph. D. Dále mé poděkování patří i konzultantce Mgr. Ladě Kacálkové, Ph. D za její podporu.

Anotace

BRICHOVÁ, Lucie. *Konverze nukleárních spinových izomerů v H₂O*. Libníkovice, 2014. Vedoucí práce Mgr. Ondřej Votava, Ph.D., Mgr. Lada Kacálková, Ph.D., 37 s.

Cílem práce je poskytnout pomocí absorpční spektroskopie další pohled na otázku konverze nukleárních spinů (para a ortho) v molekule H₂O při velmi nízkých teplotách a zkoumat jejich chování. Reaguje tak na práci ETH Zürich, která tvrdí, že se veškeré molekuly vody při určitých podmínkách přemění do stavu para H₂O.

Pomocí absorpční spektroskopie byly zkoumány dvě absorpční čáry (7273 cm⁻¹ a 7226,02 cm⁻¹), kdy každá z nich připadá pro jeden spinový izomer. Díky tomu mohla být určena jednak teplota v expanzi z jejich šířky a jednak koncentrace para H₂O a ortho H₂O z jejich intenzit.

Bylo použito spektrometru založeného na laditelném diodovém laseru pracujícím v blízké infračervené oblasti a supersonické expanze. Je zde podrobně popsán postup a podmínky experimentu a jeho následná analýza. Data byly naměřeny a výsledky získány v rámci vědecké stáže Otevřená věda III na Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského Akademie věd České republiky.

Klíčová slova: voda, spektroskopie, ortho, para

Annotation

BRICHOVÁ, Lucie. *Conversion of nuclear spin isomers in H₂O*. Libníkovice, 2014. Thesis supervisor Mgr. Ondřej Votava, Ph.D., Mgr. Lada Kacálková, Ph.D., 37 p.

The goal of this paper is to provide another point of view on the question of nuclear spins conversion (para and ortho) in the molecule H₂O at low temperatures and study their behaviour via absorption spectroscopy. It is the reaction on work of ETH Zürich which claims that all molecules in specific conditions change rapidly between ortho and para forms of H₂O.

Through the absorption spectroscopy there were investigated two absorption lines (7273 cm⁻¹ a 7226,02 cm⁻¹). The temperature of the expansion was found out on the basis of their width and at the same time the concentration of para and ortho states was measured on basis of their intensity.

The spectrometer based on tunable diode laser which works in near infrared area and supersonic expansion was used. There is described the method and conditions of the experiment and its analysis. Contained data were measured and results obtained within the frame of Otevřená věda III scientific internship at J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of the ASCR.

Keywords: water, spectroscopy, near IR area, ortho, para

OBSAH

Úvod a cíl práce.....	6
1 Teoretický úvod	8
1.1 Kvantové stavy molekul a jejich teplotní obsazení	8
1.2 Ortho – para rotační stavy H ₂ O	10
1.3 Absorpční spektroskopie	11
1.4 Supersonická expanze	12
1.5 Tvorba klastrů v supersonické expanzi	13
2 Metodika	14
2.1 Stručný popis experimentu	14
2.2 Podmínky při experimentu	17
2.3 Napouštěcí linky	17
2.3.1 Dvouramenná napouštěcí linka	17
2.3.2 Tříramenná napouštěcí linka	19
2.3.3 Charakterizace tříramenné napouštěcí linky	21
2.4 Detekce v supersonické komoře	22
3 Analýza naměřených dat	24
3.1 Primární analýza	24
3.2 Určení teoretických hodnot poměrů ortho/para	27
4 Výsledky a diskuze	28
4.1 Experimentální výsledky	28
4.2 Porovnání s teoretickými hodnotami	31
5 Závěr	33
6 Přehled značek a symbolů	34
7 Bibliografie	35
8 Přehled obrázků	37
9 Přehled grafů	37
Přílohy	

ÚVOD A CÍL PRÁCE

Tato práce probíhala v rámci stáže Otevřená věda III Akademie věd České Republiky pro studenty středních a vysokých škol. Název této stáže je *Vývoj diodových laserů v blízké IČ oblasti a jejich spektroskopické aplikace* a probíhá na Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského v Praze. Minulý rok jsem se účastnila Středoškolské odborné činnosti s prací *Charakterizace diodových laserů v blízké IČ oblasti*, na kterou tato volně navazuje. Ve zmíněné předešlé práci jsem se zabývala vlastnostmi a chodem typu laserů, který byl použit v letošní práci.

Voda dozajista patří mezi nejdůležitější sloučeniny pro život. Z tohoto důvodu je ve velkém zájmu vědních oborů, od biologie po astrofyziku. Přesto má stále svá tajemství. Jedno z nich se týká jejich nukleárních spinových izomerů – para a ortho. Otázkou je jejich vzájemné zastoupení v plynné fázi za velmi nízkých teplot.

Pokud má molekula dva či více totožné atomy prvků s nenulovým jaderným spinem, může mít různé nukleární spinové izomery. Ty se liší tím, jak jsou spiny ekvivalentních atomů navzájem poskládány. Tyto stavy jsou odlišné a jejich vzájemná koncentrace ve zkoumané látce ovlivňuje její vlastnosti. U molekul vody se pro jejich odlišení používá pojmů „ortho H₂O“ a „para H₂O“. Je známo, že při pokojové teplotě je mezi koncentracemi ortho a para izomerů poměr 3:1 (Tikhonov a kol., 2002). Děj, při kterém dochází ke změně jednoho nukleárního izomeru na jiný, se nazývá nukleární spinová konverze a byl poprvé popsán u vodíku.

V roce 1927 Heisenberg a Hund předpověděli na základě Fermiho – Dirakovy statistiky, že molekula H₂ existuje ve dvou formách, které se liší celkovým nukleárním spinem S (Tanner a kol, 2013). Forma s $S = 0$ se nazývá para vodík, zatím co forma s $S = 1$ je ortho vodík. Rok na to bylo jejich tvrzení experimentálně potvrzeno. Ukazuje se, že konverze mezi ortho a para izomerem je u vodíku velmi pomalá. Mnoho polyatomických molekul vykazuje podobné vlastnosti, jako například formaldehyd, amoniak, metan nebo etylen (Miani a kol., 2004). Na to, že by se poměr mezi izomery mohl zásadně měnit, se poprvé narazilo při zkoumání těchto izomerů u komet (především Halleyovy komety), jichž poměr koncentrací nukleárních spinů byl menší, než při rovnovážném stavu (Mumma a kol., 1986). Jev konverze spinových jaderných izomerů bývá zkoumán i z jiného hlediska, a to, jak se v průběhu času

mění poměry mezi izomery (Pardanaud a kol., 2008). Pro vodu, jako molekulu o dvou vodících, to platí taktéž.

V kapalně fázi dochází k neustálé disociaci na ionty H^+ a OH^- , při níž se zároveň mění spiny jednotlivých molekul. Tento děj se nazývá nukleární spinový konverze. Jak se ale molekula vody plynné fáze chová v oblasti nízkých teplot? Závisejí to na tom, zda k této konverzi nukleárních spinových izomerů dochází či nikoli. Obecně se předpokládalo, že zůstane zastoupen jak para tak i ortho a zachovává se rovnovážný poměr mezi izomery 3:1. Práce provedená na ETH Zürich a publikovaná v první polovině roku 2013 však tvrdí, že za jistých podmínek spojených s tvorbou klastrů dochází k rychlé změně veškeré vody v plynné fázi na para izomer (Tanner a kol., 2013). Tento překvapivý závěr vyvolal vlnu spekulací.

Tato práce se snaží pozorování zmíněné práce z ETH Zürich potvrdit či vyvrátit. Je využito absorpční spektroskopie s použitím supersonické expanze směsi inertního plynu (jako je argon) a vody. Tato metoda využívá kvantově-rotčních stavů, jejichž rozlišením je možné určit zastoupení nukleárních spinových izomerů při nízkých teplotách, které jsou podmínkou pro předpokládanou konverzi nukleárních spinových izomerů. Byla proto měřena intenzita záření procházející vzorkem pomocí diodového laseru pracujícího v blízké infračervené oblasti. Z toho bylo posléze možné získat přehled o šířce a intenzitě naměřených spektrálních čar a dle nich určit dosaženou teplotu a koncentraci para a ortho nukleárních spinových izomerů. Z části se zároveň je věnováno i použité napouštěcí lince, která během měření prošla inovací a byly tak umožněny nové způsoby využití.

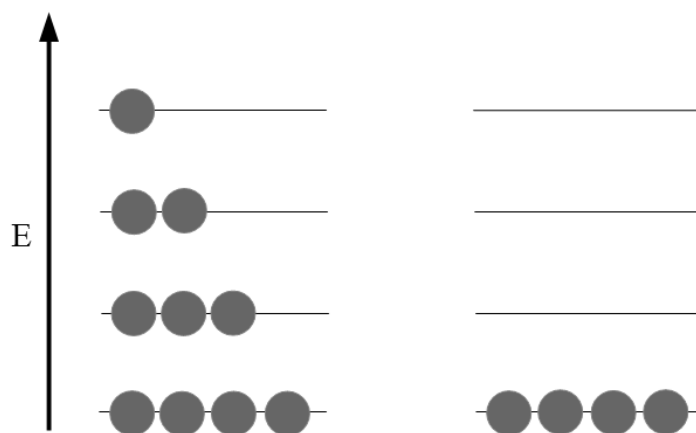
1 TEORETICKÝ ÚVOD

1.1 KVANTOVÉ STAVY MOLEKUL A JEJICH TEPLOTNÍ OBSAZENÍ

U molekul rozlišujeme elektronový, rotační a vibrační pohyb. V kvantové mechanice odpovídají těmto pohybům různé diskrétní energetické hladiny. Molekuly totiž nemohou nabývat libovolné hodnoty energie, ale pouze konkrétní hodnoty. Kromě těchto vnitřních stavů mohou ještě nabývat libovolných hodnot translační (kinetické) energie. V teplotní rovnováze o teplotě T se obsazení hladin řídí tzv. Boltzmannovou distribucí:

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}} \quad (1)$$

kde N_1 je počet molekul s nižší energií E_1 , N_2 je počet s vyšší energií E_2 , ΔE je rozdíl $\Delta E = E_2 - E_1$, k_B je Boltzmannova konstanta ($k_B = 1.380\,6488 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$) a T je teplota (Banwell, 1994). Tento vztah je v kapitole 4 „Výsledky a diskuze“ použit pro porovnání získaných výsledků s teoretickými hodnotami pro dvě situace – pokud dochází ke konverzi a pokud nedochází ke konverzi.

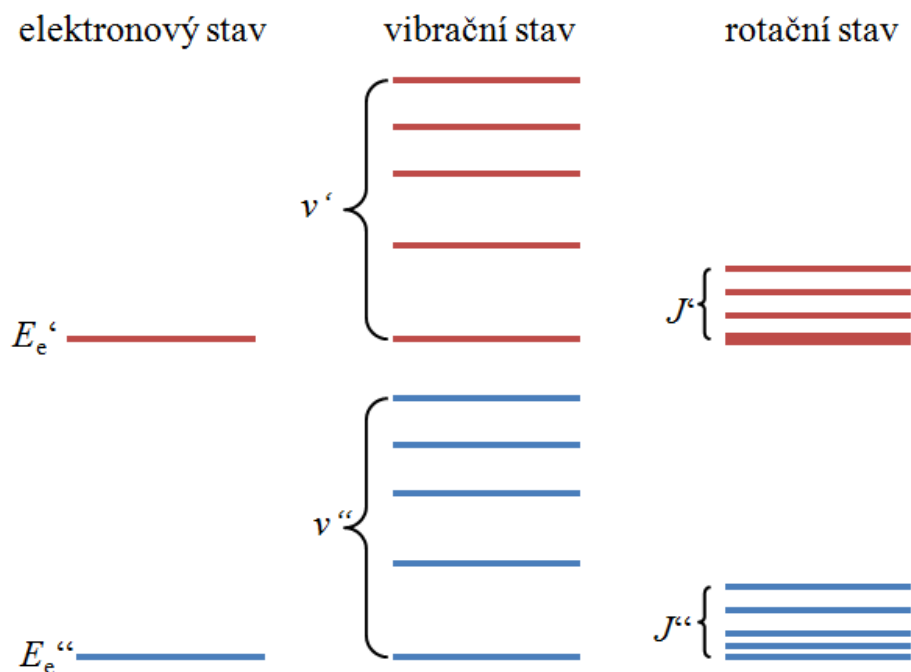


Obr. 1 – Obsazení energetických hladin při $T \sim 300 \text{ K}$ (vlevo) a při $T \sim 1 \text{ K}$ (vpravo)

Na Obr. 1 je zobrazeno obsazení energetických hladin při dvou různých teplotách. Energie těchto jednotlivých hladin se zvyšuje od zdola nahoru. Vidíme, že při vyšší teplotě je více stavů populovaných, kdežto za velmi nízkých teplot je efektivně populovaný pouze nejnižší stav.

Na nelineární molekulu, jako je voda, připadá $3N - 6$ vibračních stupňů volnosti (kde N je počet atomů v molekule), tedy možných vibračních pohybů (Kubáček, 2011). Protože se

u vody jedná o tříatomovou molekulu, existují pro ni tři povolené vibrační stupně. Tyto stupně se taktéž nazývají normální vibrace, které jsou definovány jako pohyb molekul, ve kterém všechny atomy oscilují se stejnou frekvencí a zároveň současně prochází rovnovážným stavem (Banwell, 1994).



Obr. 2 – Obecné spektrum kvantových stavů v molekule. Červeně zvýrazněné jsou vyšší energetické hladiny, modře nižší energetické hladiny. Elektronové hladiny jsou rozštěpené vlivem vibrací molekuly na vibrační hladiny, které jsou rozštěpeny na hladiny rotační (Janeček a kol., 2006).

Obr. 2 zobrazuje, že v každém elektronovém stavu molekuly plynů zastávají různé vibrační hladiny, které jsou díky rotaci molekul dále rozdělené na rotační hladiny (Dudík, 2012). V molekulách proto existují diskrétní rovibrační energetické stavy. Ty lze vyjádřit několika kvantovými čísly: V , J , K . Zde V vyjadřuje vibrační hladinu a J rotační hladinu (tzn., udává jaká je celková rychlost rotace). Kvantové číslo K určuje směr vektoru momentu hybnosti v molekule a rozlišujeme u něj další tři čísla, a to K_a , K_b a K_c . Ty představují moment setrvačnosti na třech symetrických osách (pokud existují). Užívá se především K_a a K_c , jelikož moment setrvačnosti pro K_b nemá významnou vypovídací hodnotu díky své nestálosti. U K_a platí, že se jedná o moment setrvačnosti na ose nejstabilnější, kdežto K_c je nejnestabilnější. Souhrnně se rotační kvantová čísla značí jako J_{K_a, K_c} . Tato kvantová čísla se zde přednostně používají pro značení energetických hladin. Rovibrační energie, je součtem energie rotační a vibrační.

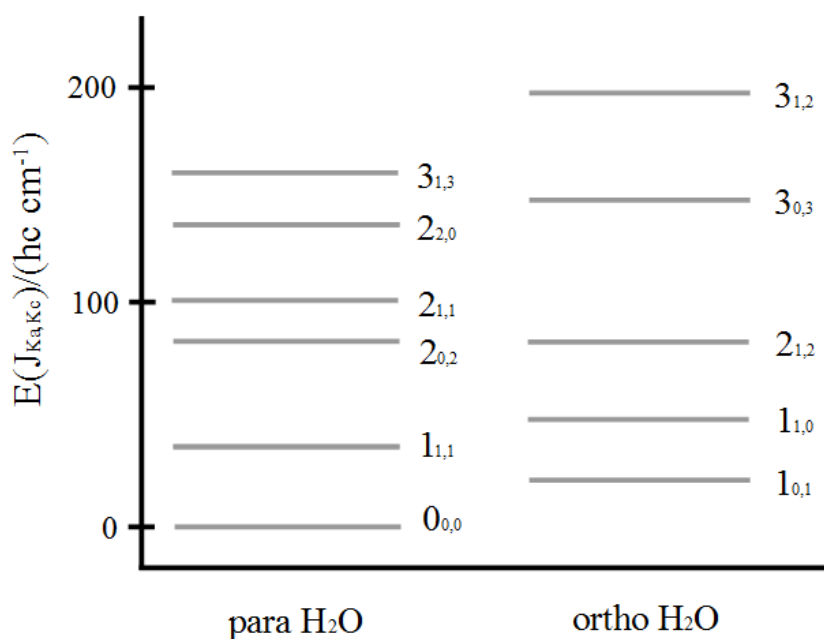
Během supersonické expanze, jejíž princip bude vysvětlen později, dochází k ochlazení rotační teploty molekul během neelastických srážek, při níž se nezachová celková

energie molekuly vody a argonu. Zde se část rotační energie mění na energii kinetickou. Naopak u elastických srážek, při kterých dochází k ochlazení kinetické teploty, platí zákon zachování hybnosti a zákon zachování mechanické energie (Gereová, 2004). Za zmínku stojí, že je zde potřeba rozeznávat dva typy kinetické energie. Jedná se jednak o energii spojenou s náhodným termálním pohybem molekul a jednak energii, která je využívána makroskopickým pohybem procházejícího plynu.

1.2 ORTHO – PARA ROTAČNÍ STAVY H₂O

V molekule ortho H₂O mají oba atomy vodíku spin 1/2. Jsou ve stejném směru, a proto se jejich spiny sčítají. To dává tedy jejich celkový spin $I = 1$. Ačkoli v para H₂O spiny atomů vodíku mají taktéž spin 1/2, jejich vzájemný směr je opačný. Spiny se odečítají, a proto celkový spin atomů vodíků je $I = 0$. Jinými slovy, para stav nemá magnetický moment. Lze odvodit, že všechny rotační stavy s lichými součty kvantových čísel K_a a K_c náleží ortho izomeru, naopak všechny sudé para izomeru.

Na Obr. 3 je patrné, že mezi nejnižším stavem ortho $1_{0,1}$ a para $0_{0,0}$ existuje jistý energetický rozdíl. Z literatury lze zjistit, že se jedná o rozdíl $23,7 \text{ cm}^{-1}$ (Tanner, 2013). Obecně mezi rotačními stavy vody jsou relativně velké energetické rozdíly v porovnání s většími molekulami například u methanolenu, a proto není nutné pro obsazení pouze nejnižších stavů dosahovat tak nízkých teplot. Konkrétně při teplotách nižších než 30 K se voda nachází převážně v nejnižších dvou rotačních stavech $0_{0,0}$ a $1_{0,1}$.



Obr. 3 – Energetické hladiny nukleárních spinových izomerů H₂O. Vlevo J_{K_a, K_c} pro para, vpravo pro ortho (Tanner a kol., 2013).

1.3 ABSORPČNÍ SPEKTROSKOPIE

Mezi energetickými hladinami mohou molekuly přecházet prostřednictvím emise nebo absorpce fotonu. Prvního děje, emise využívají ke své funkci lasery, naopak absorpce je používána v této spektroskopické metodě k měření teplot a koncentrací jednotlivých rotačních stavů vodní páry. K absorpci optického záření dochází, pokud přicházející foton má energii rovnu rozdílu dvou povolených energetických hladin. Energie tohoto fotonu se řídí Planckovým zákonem,

$$\Delta E = h \cdot f = E_1 - E_0 \quad (2)$$

kde h je Planckova konstanta ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s), f je frekvence záření a $E_1 - E_0$ je rozdíl dvou povolených energetických hladin.

V tomto experimentu absorpční spektroskopie využívá excitace molekul H_2O do vysokých vibračních stavů, při níž dochází k absorpci světelného záření při různých vlnových délkách, které odpovídají různým rotačně vibračním stavům. Při absorpci fotonu tyto molekuly přechází z nižší rovibrační energetické hladiny do vyšší. Dochází tedy k excitaci z důvodu přijatého fotonu. Zde avšak dlouho nesetrvávají, protože by to odporovalo rozložení energie v systému, a tak tuto nestabilitu se snaží molekuly opustit a přejít do svého základního stavu, zpravidla pomocí emise přijatého kvanta energie.

Absorpci můžeme detekovat prostřednictvím monochromatického laserového světelného svazku, za předpokladu, že má vlnovou délku odpovídající hledané absorpční čáře. V momentě, kdy projde tento laserový svazek vzorkem, nastane absorpce záření. Teoreticky by podle Planckova zákona měla být šířka absorpční čáry nulová. Heisenbergův princip neurčitosti avšak umožňuje určit minimální šířku spektrální čáry jak absorpční, tak i emisní (Svoboda, 2013). Navíc dochází ke koliznímu a Dopplerovu rozšíření, a proto pozorujeme spektrální čáru, která má Gaussovský profil.

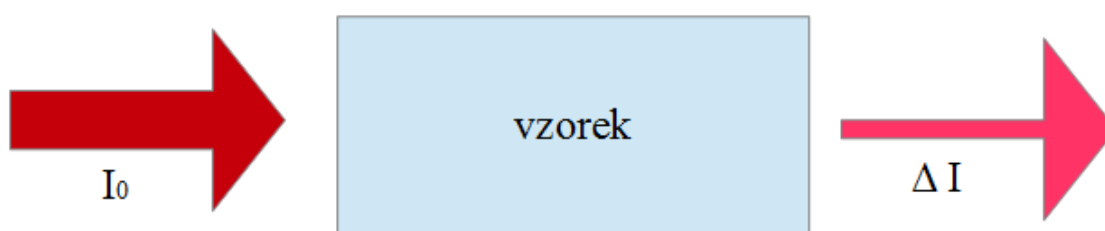
Zmíněné Dopplerovo rozšíření souvisí s náhodným termálním pohybem molekul v plynné fázi v absorpčním experimentu. Při tomto pohybu molekul se vždy určitý počet molekul pohybuje ve směru záření laserového paprsku, a jiné zase proti směru. V důsledku Dopplerova jevu tyto molekuly absorbují záření o vyšší, respektive nižší energii, čímž dochází k rozšíření spektrální čáry. Čím vyšší je teplota, tím se zvyšuje rychlost pohybu molekul, a čára se stává širší. Proto u nízkých teplot se pozorují úzké absorpční čáry. Ze šířky

absorpční čáry v polovině její výšky lze určit celková teplota. Tuto metodu lze tedy považovat za bezkontaktní měření teploty v plynu.

Pro úbytek intenzity laserového paprsku, který projde vzorkem, platí Lambertův – Beerův zákon,

$$I(\tilde{\nu}) = I_0 e^{-k(\tilde{\nu})L} \quad (3)$$

kde $I(\tilde{\nu})$ je vystupující intenzita o vlnočtu $\tilde{\nu}$, I_0 je vstupující intenzita, $k(\tilde{\nu})$ je absorpční koeficient a L je délka absorpční dráhy. Absorpční koeficient $k(\tilde{\nu})$ je přímo úměrný koncentraci vzorku.



Obr. 4 – Lambertův – Beerův zákon. Vstupní intenzita I_0 je po projití vzorkem dle rovnice (4) zmenšena na výstupní intenzitu $I_0 - \Delta I$.

Přístroj, který porovnává intenzity světelného svazku generovaného laserovým zařízením prošlým vzorkem a vstupní intenzity se nazývá diferenciální fotodetektor. Díky němu lze přesně měřit absorpční koeficienty, ze kterých lze určit například rotační a vibrační teplotu nebo koncentraci nukleárních spinových izomerů.

1.4 SUPERSONICKÁ EXPANZE

Problém nukleární spinové konverze molekuly H_2O je možné zkoumat kombinací dvou metod. První z nich je spektroskopická detekce, která dokáže rozlišit ortho a para molekuly H_2O . Druhou metodou je supersonická expanze.

Podstatou této metody je adiabatické rozpínání plynu do vakua, což vede k jeho účinnému ochlazení. Mezi para a ortho H_2O existuje energetický rozdíl, který napomáhá při chlazení směsi k jejich separaci. Protože při supersonické expanzi lze zanedbat katalytické nečistoty a stěnové efekty, považuje se tato metoda pro studium nukleární spinové konverze v plynné fázi za velmi vhodnou (Tanner a kol., 2013).

Účinného ochlazení lze mimo jiné dosáhnout přimícháním inertního plynu ke zkoumanému vzorku v plynné fázi. Inertní plyn, v tomto případě argon, ochlazuje vodu díky

srážkám s jejími molekulami. Argon se jeví jako vhodnější prostředek pro tento děj než například helium, jelikož má vyšší molekulární hmotnost. Důvodem pro využívání plynné fáze při nízkých teplotách je poměrná snadnost odlišení spekter molekul, protože i množství termálně populovaných kvantových stavů je nižší. S rostoucí teplotou se spektra stávají složitějšími, a tím pádem je jejich analýza obtížnější (Votava, 2013).

Ke chlazení vzorku se využívá plynu o stagnačním tlaku (v rozmezí 100 – 380 Torr) před vakuovou komorou, do které je pomocí pulzní štěrbinové trysky přiváděn zkoumaný plyn. Tryska se otevírá v pravidelných intervalech o opakovací frekvenci 3 Hz na dobu jedné milisekundy. Při otevření proudí plyn (molekulový paprsek) do vakuové komory rychlostí vyšší než je rychlost zvuku, a proto se mluví o této metodě jako o supersonické expanzi. K nadzvukovým rychlostem dochází ale pouze, pokud rozdíl tlaků v obou místech splňuje podmínku danou Machovým číslem, $M_a \gg 1$. U štěrbinových trysek dochází k poklesu hustoty plynu za tryskou lineárně a z toho důvodu dochází k většímu počtu mezimolekulárních srážek. Stejně tak klesá i teplota. Zároveň dochází ke srážkám mezi dvěma až třemi molekulami, tím pádem je zajištěna další podmínka pro spuštění procesu klastrování.

1.5 TVORBA KLASTRŮ V SUPERSONICKÉ EXPANZI

Supersonická expanze poskytuje vhodné podmínky pro vznik vodních klastrů. Při rozpínání plynu do vakua teplota zkoumaného vzorku klesá, zatímco koncentrace vodní páry zůstává vysoká. Tato situace vede k super-saturaci vodní páry. Jinak řečeno, koncentrace páry je vyšší, než je sytá pára za dané teploty. Postupně proto dochází ke vzniku klastrů, což jsou skupiny molekul H_2O držené pohromadě vodíkovými vazbami. Tyto shluky sčítají i několik set molekul. Lze je zároveň považovat za částice vodního aerosolu nebo vodní krystalky. Při vzniku klastrů dochází k uvolňování kondenzačního tepla a expanze se ohřívá, nebo přinejmenším teplota dále neklesá. Toto formování klastrů je také spojeno s úbytkem koncentrace vodní páry v expanzi.

Vznik klastrů závisí na koncentraci vodní páry v nosném plynu a na tlaku v expanzi. V experimentu je za nízkých tlaků je klastrování méně účinnější, než za vysokých tlaků. Změnami tlaku a koncentrace H_2O v expandujícím plynu lze tedy ovlivňovat míru tvorby klastrů, kterou lze mimo jiné indikovat nejen tímto tlakem a koncentrací vody, ale i teplotou.

2 METODIKA

Mojí prací bylo určit parametry supersonické expanze za různých podmínek a dále pak určit závislost koncentrace ortho a para nukleárních spinových izomerů vodní molekuly na teplotě a stupni klastrování. Tato měření určovala, zdali dochází ke konverzi mezi nukleárními spinovými izomery za daných podmínek, či nikoli. Zároveň byla provedena charakterizace nové použité napouštěcí linky a její porovnání s předešlou, které bylo nutné k zajištění správnému průběhu měření.

2.1 STRUČNÝ POPIS EXPERIMENTU

Celá experimentální aparatura se skládá ze tří hlavních částí:

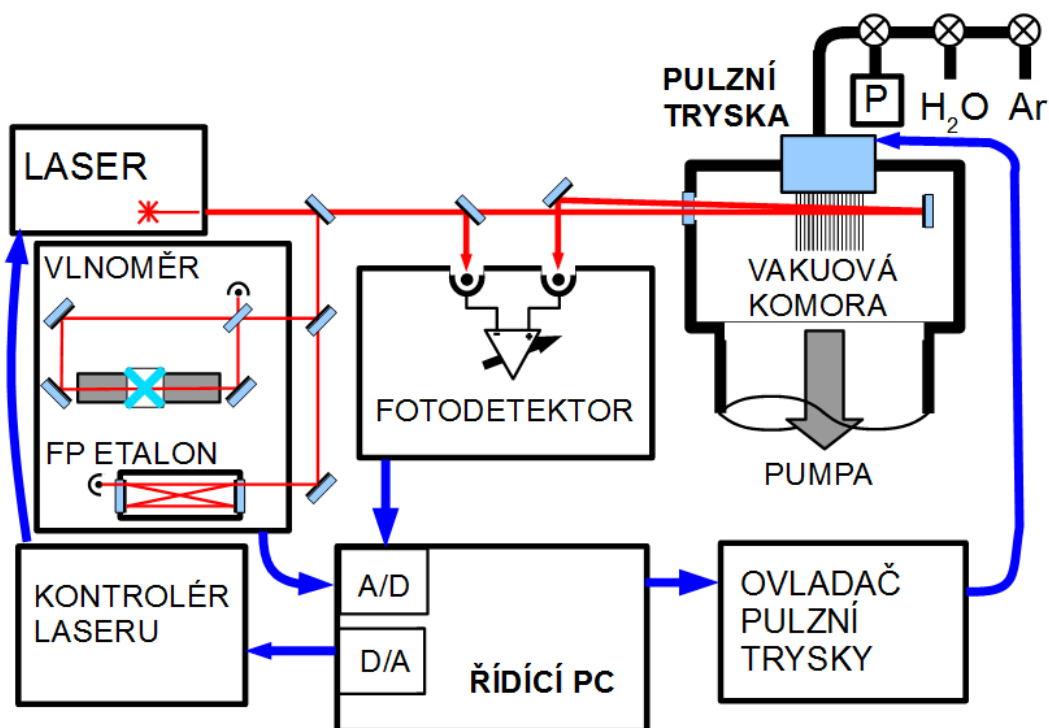
- napouštěcí linky (promíchání a přívod plynu do trysky)
- vakuové komory se supersonickou tryskou
- laserového spektrometru (diferenciální fotodetektor, Michalsonův interferometr, etalon, diodový laser)
- ovladače laseru a trysky, osciloskopu a řídicího počítače (pro sběr dat)

Z tlakové láhve je argon jedním z ramen veden do baňky s vodou, kam ústí pod vodní hladinu. V průběhu procházení plynu kapalinou se plyn nasycuje vodními molekulami vypařováním a dostává se dále do experimentu. Druhé rameno přivádí samotný (suchý) argon. Pro původní linku platilo, že před spojením obou ramen do hromady byl na každém z ramen jehlový ventil, díky němuž bylo možné regulovat tlak – a tedy i množství propuštěné plynu dále do experimentu. Informace o nastaveném celkovém tlaku byla zobrazována na umístěné LCD obrazovce. Pomocí ní se nastavoval celkový měřený tlak pro danou sérii skenů.

Prostřednictvím štěrbinové pulzní trysky je pouštěn molekulový paprsek do vakuové komory. Tryska se otevírá třikrát za sekundu po dobu jedné milisekundy. Tato frekvence je omezena možnostmi čerpacích vývěv. K otevření trysky dojde prostřednictvím solenoidů, které při napěťovém pulzu indukují magnetické pole, pomocí něhož se odtáhne kotva a tryška se otevře.

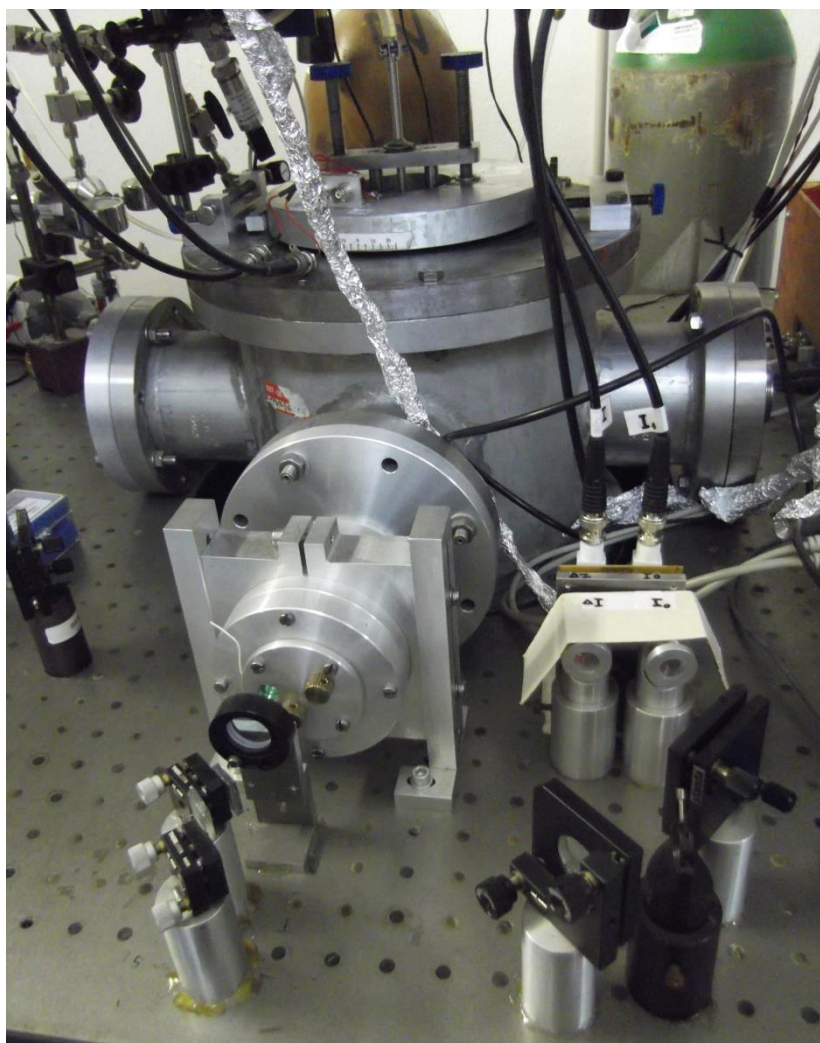
Množství molekul v expandujícím plynu se lineárně od trysky snižuje, a proto oblastí s jeho největší hustotou prochází v bezprostřední blízkosti ústí trysky měřicí laserový paprsek. Ten je před vstupem do komory rozdělen na dva svazky, z nichž jeden je použit jako referenční a druhý prochází komorou. Ve vakuové komoře na dráze paprsku, který projde

vzorkem, se nachází zrcátko. Toto zrcátko odráží paprsek ven z komory v mírně vychýleném směru na diferenciální fotodetektor. Z něj se signál převádí na nainstalovaný osciloskop v počítači, který okamžitě zobrazuje naměřená data (viz. příloha A). Plyn, který prošel do vakuové komory je ihned odváděn rotační a difuzní vývěvou z vakuové komory. Aby se nám dostávalo co nejstabilnějších experimentálních podmínek, je potřeba, aby tryska byla spuštěna již i několik hodin před začátkem vlastních měření. Tento čas potřebuje pro nastolení kontinuálního provozu.



Obr. 5 – Celkové schéma sestavy.

Nyní bude popsána cesta laserového paprsku. Ten se po projití výstupní optikou laseru dělí. Pro měření vlnové délky je jeden svazek generovaného laserového záření veden na Michalsonův interferometr (vlnoměr). Zároveň je laser zapojen na osciloskop, který slouží k ujištění, zda laser funguje tak, jak má. V případě, že se vozíček interferometru zastaví, nebo dojde k módovému přeskoku, který laseru nevyhovuje, je možné na obrazovce osciloskopu sledovat špatný průběh interferenčního signálu. Zároveň je přeladování laseru monitorováno Febry-Perotovým etalonem. Další svazek je veden k samotnému experimentu. Před vstupem do vakuové komory je rozdělen na další dva svazky, jejichž intenzita se následně porovnává na diferenciálním fotodetektoru.



Obr. 6 – Fotografie vakuové komory. Napravo od vstupu diferenciální fotodetektor (vlastní fotografie).

Pro měření šířky a intenzity spektrálních čar je vlnová délka laseru plynule přeladována pomocí piezo elementu, který lze ovládat prostřednictvím připojeného počítače. Jedná se o tzv. spektrální sken. Nejprve je však potřeba napětí na něm nastavit na začátku měření na nulovou hodnotu a nastavit začátek přeladování o $0,1 \text{ cm}^{-1}$ výš než se nachází absorpční čára, protože přeladování probíhá od vyšších hodnot k menším a takto může být změřena oblast před absorpční čarou. Při tomto přeladování se napětí na piezu zvyšuje, a tím se snižuje vlnová délka laseru. Je takto umožněno měřit jemnou strukturu absorpčních čar.

2.2 PODMÍNKY PŘI EXPERIMENTU

Podmínky v expanzi lze měnit dvěma způsoby:

1. množstvím vodní páry (tj. poměrem nasycené vodní páry a inertního plynu, ve kterém byla rozředěna)
2. celkovým tlakem v supersonické trysce

Podmínky v experimentu lze ovlivňovat tlakem v jednotlivých větvích napouštěcí linky pomocí regulačních jehlových ventilů. Zároveň jsme měnili vlnovou délku laseru – mezi dvěma absorpčními čarami, které odpovídaly nejnižším rotačně vibračním stavům molekuly. Jednalo se o $7226,02 \text{ cm}^{-1}$ pro ortho $1_{0,1}$ a 7273 cm^{-1} pro para $0_{0,0}$. Účelem bylo zjistit poměry intenzit těchto dvou čar, z jejichž výsledku bylo možné zjistit, k čemu při daných podmínkách experimentu dochází.

2.3 NAPOUŠTĚCÍ LINKY

V tomto experimentu je napouštěcí linka důležitým systémem pro stabilní ovládání tlaku plynu, který je přiváděn do supersonické komory. Jeho základními komponenty jsou minimálně dvě ramena, do kterých je přiváděn nosný plyn. V jednom z nich je nasycován tento nosný plyn zkoumanou látkou. Ramena musí být posléze ovladatelná – tzn. lze zajistit stálý požadovaný průtok plynu. Mezi těmito rameny s regulovatelným průtokem a samotnou supersonickou komorou se nachází tlakoměr, který udává stagnační tlak. Ten je důležitou veličinou pro sestavení charakteristik daného typu napouštěcí linky, například pro zjištění závislosti intenzity absorpční čáry na tomto tlaku. Popsaný základní princip byl použit v první původní napouštěcí lince, která se skládala ze dvou ramen.

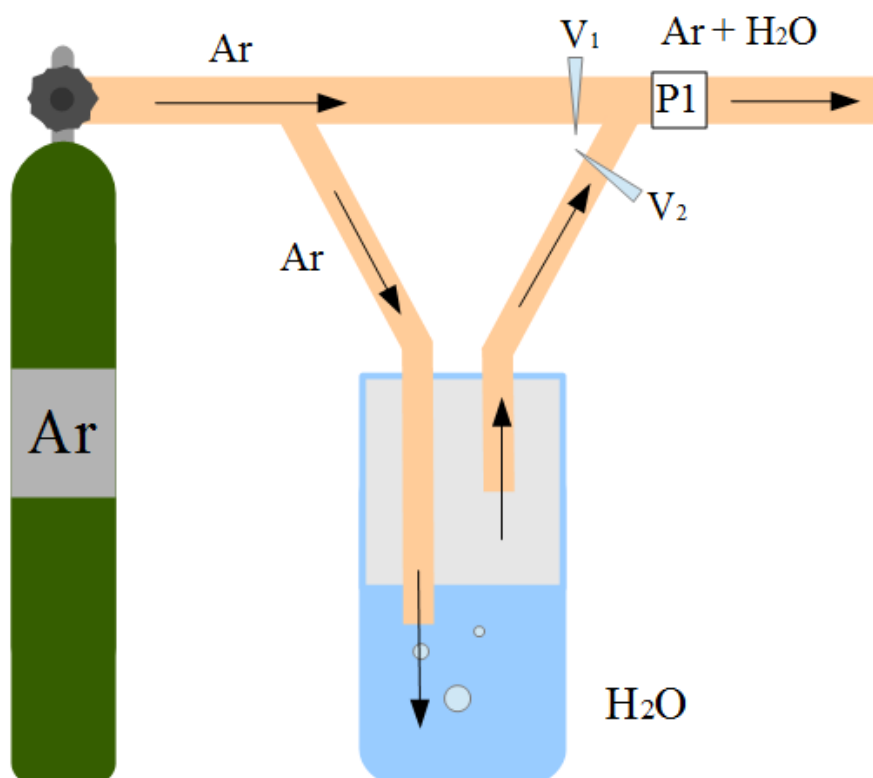
2.3.1 DVOURAMENNÁ NAPOUŠTĚCÍ LINKA

Dále popsaná napouštěcí linka je základním typem, který lze použít pro potřeby tohoto druhu spektroskopických experimentů. Z tlakové láhve je argon rozdělen do vedení dvou ramen. První z nich, které se nazývá suché, obsahuje pouze tento samotný nosný plyn. Jeho tlak je na konci ramene regulován jehlovým ventilem V2.

Druhé rameno vede argon do připevněné baňky, která je zhruba do jedné osminy jejího objemu naplněna destilovanou vodou. Vývod toho ramene vede pod hladinu této vody v baňce. Plyn, který se následně dostává tímto způsobem do kontaktu s vodou, se dostává zpátky nad hladinu. Zde s odpařovanou vodou se tato plynná směs nasává dalším vedením, jak je znázorněno na Obr. 7. Z toho důvodu se zmíněné rameno nazývá mokřím. Na konci vedení je umístěn jehlový ventil V2.

Pro potřeby měření je potřeba dokázat měnit koncentraci zkoumaných molekul vody v supersonické komoře. Za tímto účelem se používá změna poměru tlaků mezi rameny, která je nastavitelná díky jehlovým ventilům V1 a V2. Nevýhodou této napouštěcí linky je, že nelze pozorovat jednotlivé tlaky na jehlových ventilech, ale pouze výsledný tlak na tlakoměru P1. Tento tlakoměr měří v torrech.

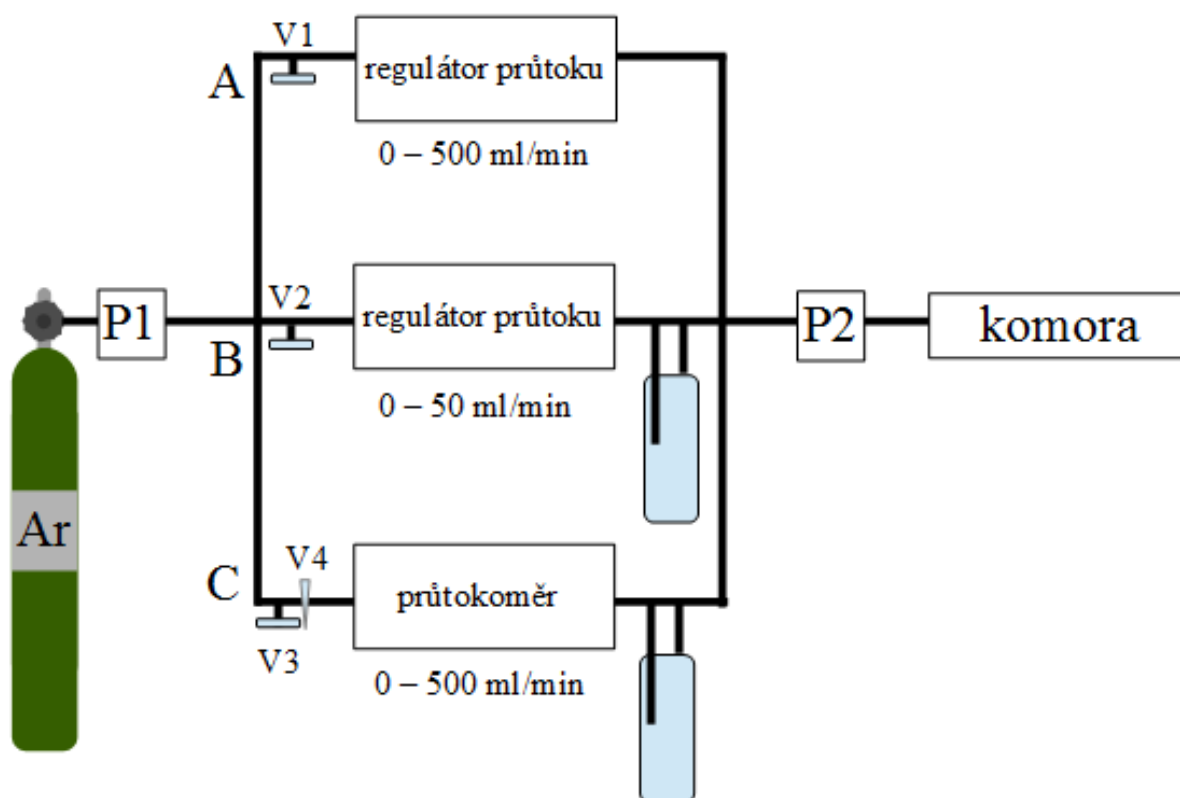
Při nastavování požadovaného stagnačního tlaku, například při poměru mokrého ramene k suchému 2:1, se postupuje následovně: nejdříve se uzavřou oba jehlové ventily, poté se na mokrém rameni nastaví počáteční tlak (např. 80 Torr) a poté se na suchém rameni přidá o polovinu menší tlak, než na prvním (40 Torr). Stagnační tlak v tomto případě bude 120 Torr. Ačkoliv se to zdá manuálně jednoduché, je nezbytné mezi jednotlivými kroky čekat několik desítek sekund až několik minut. To je jednak dáno technickým provedením těchto jehlových ventilů, a jednak nestálým přísunem nosného plynu z tlakové láhve. Získaný stagnační tlak je odečítán z digitálního panelu umístěného na tlakoměru. Následně nasycená pára s vybraným poměrem pokračuje nad pulzní trysku a posléze do komory.



Obr. 7 – Schéma dvouramenné napouštěcí linky.

2.3.2 TŘÍRAMENNÁ NAPOUŠTĚCÍ LINKA

Sestrojení nového typu napouštěcí linky přineslo nové možnosti pro tento druh spektroskopických měření, ačkoliv vychází z podobného konceptu jako předešlý. Nyní je tlak nosného plynu před rozpojením do ramen měřen tlakoměrem P1 (viz. Obr. 8). Tento tlak nemá pro samotné spektroskopické měření faktický význam, ale je dobrým ukazatelem situace celé napouštěcí linky a lze jeho prostřednictvím sledovat případné změny tlaku v přiváděném plynu z lahve. Charakterizace této napouštěcí linky je uvedena v následující kapitole 2.3.3.



Obr. 8 – Schéma tříramenné napouštěcí linky.

Jak název napovídá, linka se skládá ze tří ramen, jejichž funkce jsou navzájem specifické. Plyn se již neovládá prostřednictvím tlaku, ale průtoku, který je monitorován jednotlivými regulátory průtoku nebo ventily. Pro jejich označení se používá písmen A, B a C. Rameno A obsahuje regulátor průtoku, který měří v rozsahu 0 – 500 ml/min. Zároveň je před regulátorem průtoku i ventil V1, avšak ten se používá pouze v případě, kdy je potřeba toto rameno zcela uzavřít. Stejnou funkci mají i ventily V2 a V3.

Další rameno B je stejného provedení, avšak za regulátorem průtoku je již připojena obdobná baňka pro vodu, jako v předcházející dvouramenné napouštěcí lince. Regulátor má

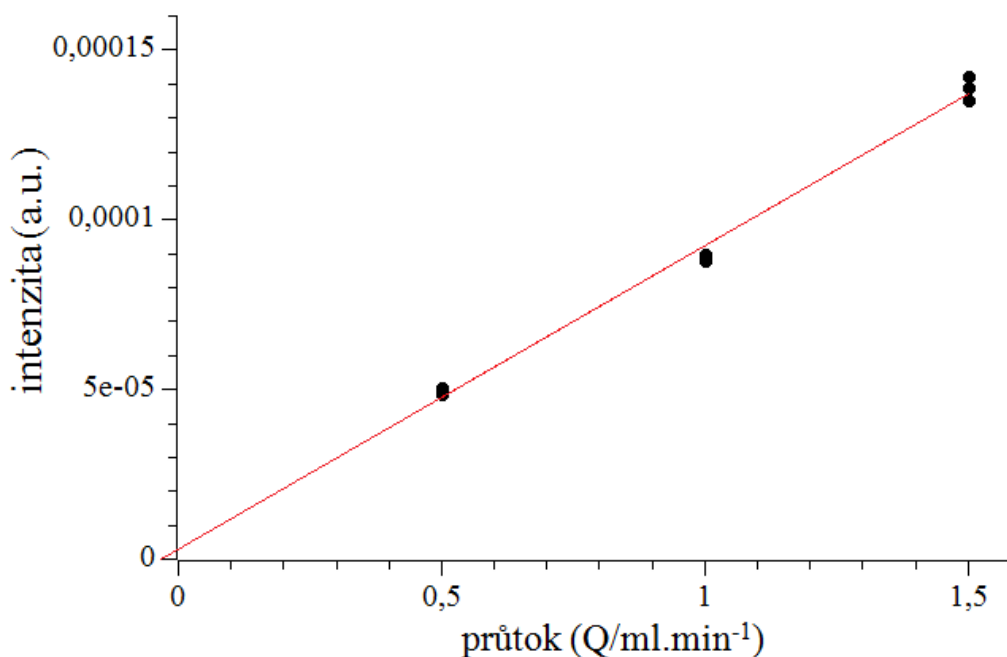
zde rozsah 0 - 50 ml/min. Objem baňky je minimálně o polovinu menší. Zároveň bylo zjištěno, že je nutné používat menší množství vody. To z důvodu, že se v tomto sestavení lehce stává, že odvodní trubice nasyceného plynu nasaje i vodu v kapalně fázi. Nechtěné kapičky posléze ulpívají na stěnách trubic a dostávají se až k supersonické trysce. Jejich postupným vypařováním dostáváme na dlouhou dobu větší signál vody. A i přesto, že mokré rameno je uzavřeno a plyn proudí do supersonické komory prakticky přímo z tlakové láhve s argonem, stále lze pozorovat poměrně silné absorpční čáry takto nasáté vody. U tohoto systému je velmi těžké se této vody zbavit. I po propláchnutí trubicového vedení acetonem a evakuaci celé komory tento problém přetrvává. Toto rameno je přednostně využíváno pro sycení nosného plynu vodou.

Rameno C se od předešlých mírně odlišuje. Obsahuje pouze průtokoměr, který pouze ukazuje, kolik plynu právě jím prochází. Lze jej však ovládat vloženým jehlovým ventilem V4, který se nachází před ním. Rozsah tohoto průtokoměru je 0 – 500 ml/min a následuje za ním další baňka pro zkoumanou látku. Všechny tři ramena se následně spojují před tlakoměrem P2, který udává konečný stagnační tlak před supersonickou komorou.

2.3.3 CHARAKTERIZACE TŘÍRAMENNÉ NAPOUŠTĚCÍ LINKY

Pro otestování provozu této napouštěcí linky byla využita větev B, jejíž funkčnost bude klíčová pro další experimenty. Během tohoto měření se měřil signál na ortho absorpční čáře o vlnočtu $\tilde{\nu} = 7226,02 \text{ cm}^{-1}$ během tří různých průtoků v rozmezí 0,5 – 1,5 ml/min. Celkem bylo provedeno 9 měření, každé o běžných 500 datových bodech.

Lineární regresí bylo zjištěno, že podle tohoto měření bude i při úplném uzavření ramene B stále do supersonické komory proudit určité malé množství vody. To však stále bude detekovatelné. Z Obr. 9 dále vyplývá, že intenzita měřené absorpční čáry je lineárně závislá na průtoku přicházejícího plynu.

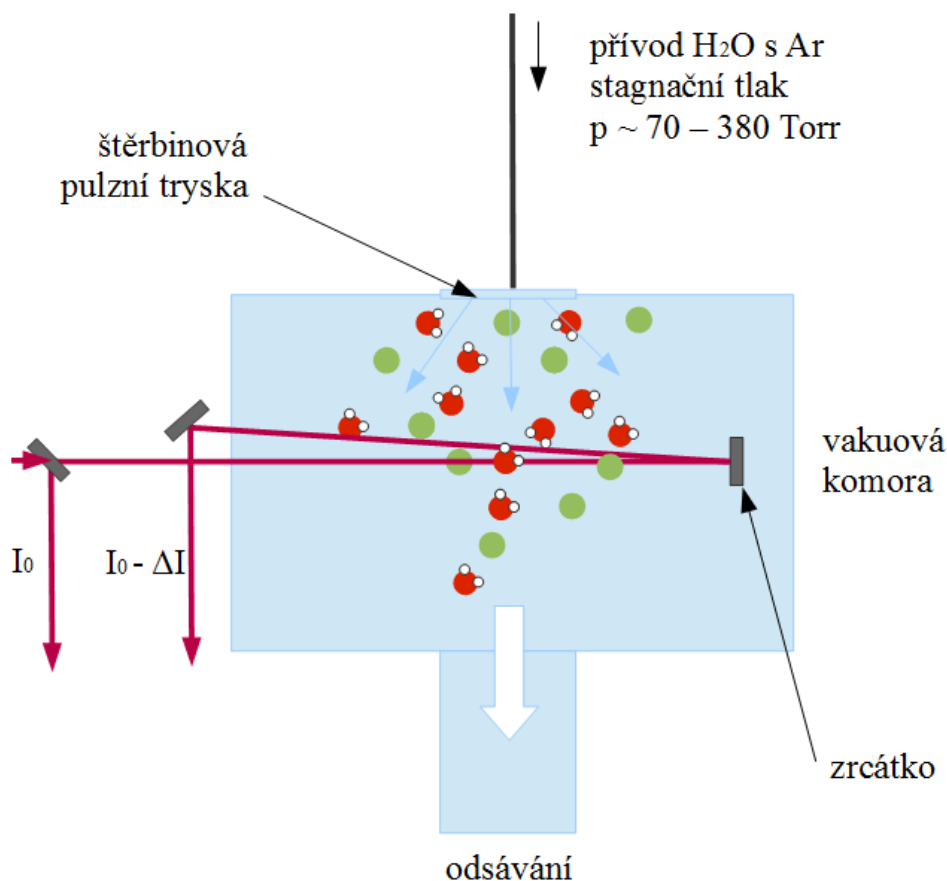


Graf 1 – Třiramenná napouštěcí linka – závislost intenzity na průtoku.

2.4 DETEKCE V SUPERSONICKÉ KOMOŘE

Do vakuové komory prochází z vnějšího prostředí světelný svazek generovaný diodovým laserem. Ten prochází souběžně pod tryskou. Tento svazek dopadá na optické zrcátko, které ho zpátky odráží na fotodetektor. Signál z něj je zpracováván A/D převodníkem a dále poslán do počítače. Během jednoho měření se laser po malých krocích automaticky přeladuje, a tak je možné zajistit velmi jemný absorpční signál a přesnou pozici a šířku absorpční čáry. Kmitočty, na kterých se vyskytují silné absorpční čáry, jsou obsaženy v databázi HITRAN (*high-resolution transmission molecular absorption database*), která zahrnuje velké množství dalších důležitých podkladů pro spektroskopii.

Délka trysky je 40 mm a je široká 0,1 mm. Jelikož laserový paprsek prochází expanzí dvakrát, délka absorpční dráhy je 80 mm. Ve vyčerpané komoře lze dosáhnout tlaku až 0,015 Torr. Plyn je ihned odsáván difúzní a rotační pumpou.



Obr. 9 – Znázornění supersonické komory. Červeně molekuly vody, zeleně molekuly argonu.

Na Obr. 10 vidíme, že štěrbinová pulzní tryska přivádí vzorek do vakuové komory, kterou prochází laserový paprsek zaznamenávající intenzitu absorpčních čar. Laserový paprsek je přiváděn s intenzitou I_0 , na první zrcátku se dělí na dva svazky. Jeden z nich dopadá na diferenciální fotodetektor, druhý pokračuje do komory. Po projití paprsku komorou

nastane úbytek intenzity ΔI . Odražený paprsek v komoře a následně vně komory dopadá na fotodetektor s intenzitou $I_0 - \Delta I$.

Během měření absorpční čáry lze na osciloskopu programu DAQ PCI 6221 pozorovat zajímavý jev *záporné absorpce* před samotnou čarou. To je způsobeno zbytkovým plynem v supersonické komoře, na kterou při otevření trysky působí právě přicházející nový plyn z oblasti stagnačního tlaku. Dochází tedy k úbytku absorpce.

3 ANALÝZA NAMĚŘENÝCH DAT

3.1 PRIMÁRNÍ ANALÝZA

Během spektrálního skenu je vlnočet laseru přeladován automaticky přes vybranou spektrální čáru. Pro jeden sken je potřeba minimálně 500 datových bodů. Průběh získávání dat je možné okamžitě sledovat na připojeném řídicím počítači v programu DAQ PCI 6221, který mimo jiné umožňuje i ovládání piezo elementu pro přeladování laseru a obsahuje funkci osciloskopu pro zobrazování absorpčních signálů. Poté, co je signál digitalizován analogově digitálním převodníkem, data jsou uložena v počítači. Pro každé měření jsou vytvořeny dva soubory, jejichž kořeny jsou tvořeny poznávací značkou experimentátora (např. iniciály) a číslem stránky v laboratorním deníku, ke kterému se probíhající měření vztahuje. První z nich (např. lb28-01) obsahuje data týkající se absorpce v časovém průběhu přeladování. Druhý (např. wavelb28-01) umožňuje kalibraci vlnočtu laseru s vlnoměrem a etalonem. Následujícím krokem je kalibrace v programu SpectraCalibrate03, který byl v laboratoři pro tento účel speciálně vyvinut. Tento proces obsahuje několik důležitých bodů analýzy. Nejprve je nutné nahrát a vyložit data do programu. Už v tomto kroku lze vidět vykreslenou absorpční čáru (viz. příloha C, obrázek 3). Zároveň je k dispozici signál z etalonu a průběhu výkonu laseru během skenu (viz. příloha C, obrázek 3). Vzdálenost mezi maximy etalonového signálu je dána konstrukcí etalonu a má v celém spektrálním rozsahu konstantní hodnotu, tzv. *free spectral range*. Lze vidět, že laser pracuje jednomódově, avšak při dosažení spektrální čáry výkon laseru mírně klesá. To se děje z důsledku probíhání absorpce generovaného záření, což je způsobené absorpcí vodních par v laboratorním vzduchu.

Původně bylo při následujícím kroku používáno i vyhlazování absorpční čáry pro lepší viditelnost, ale ukázalo se, že takto upravená data vykazují vyšší teploty, než ty bez tohoto zásahu. Následuje linearizace signálu. Tento krok je nezbytný, jelikož na začátku skenu je přeladování vlnočtu piezem pomalejší než v následujícím průběhu. Během této linearizace se správně přiřadí datové body. V tomto momentě program zároveň označí vrcholy maxim signálu z etalonu. Je nutné nastavit parametr (napětí) pro vhodné vybrání všech těchto vrcholů, poněvadž program v případě menšího parametru než je potřeba, neoznačí vrcholy prostřední části skenu, kde byla získána absorpční čára. Naopak, pokud parametr je příliš vysoký, program vybere i neexistující vrcholy.

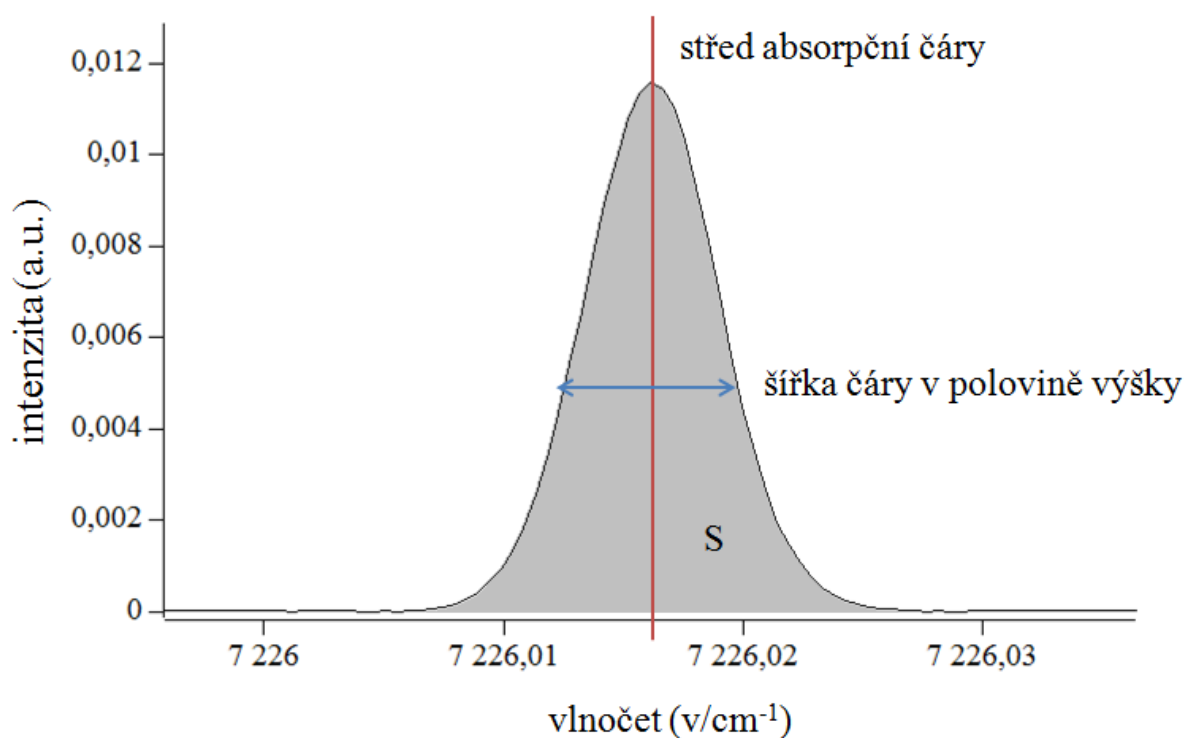
Po skončení kalibrace tento program vytvoří další dva soubory, které mají předponu *sect-* a *cal-* (např. *sectlb28-01* a *callb28-01*). Soubor *cal-* (tzn. kalibrovaný) se použije pro

konečné zobrazení absorpční čáry a její následné analýzy v programu QtiPlot. Všechny tyto soubory jsou textové soubory s příponou .dat.

Jednotlivé sloupce tohoto souboru zkalibrovaného měření cal- obsahují:

1. číslo sekce
2. linearizovanou frekvenci (v jednotkách etalonových úhlů)
3. údaje o frekvenci
4. údaje z etalonu
5. výkon laseru
6. rozdílový signál
7. absorbanci

Je potřeba znát závislost absorbance (intenzity) na frekvenci (vlnočtu). Po vytvoření grafu, který tento vztah zobrazuje, následuje proložení Gaussovy křivky přes samotnou absorpční čáru. Použitím této metody se získá plocha absorpční čáry, její šířka v polovině výšky, vlnočty středu absorpční čáry a poloha základní čáry na ose y.



Obr. 9 – Absorpční čára. Červeně zobrazen vlnočty absorpční čáry, modře šířka čáry v polovině výšky, šedě plocha (intenzita) čáry.

Dalšímu zpracování dat dochází v libovolném tabulkovém programu. Zde byl vybrán program Open Office Calc. Pro výpočet teploty je potřeba do tohoto programu přenést informaci o vlnočtu měřené absorpční čáry a její šířce.

Pro tuto šířku absorpční čáry platí:

$$w = \nu_0 \frac{2\sqrt{R}}{c} \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

kde w je šířka absorpční čáry, ν_0 je střed absorpční čáry, R je plynová konstanta, T je teplota, M je molární hmotnost, c je rychlost světla.

Pomocí tohoto vztahu je možné zjistit hledanou translační teplotu:

$$T = M \cdot \frac{c^2}{4R} \cdot \left(\frac{w}{\nu_0} \right)^2 \quad (5)$$

kde w je šířka absorpční čáry, ν_0 je střed absorpční čáry, R je plynová konstanta, T je teplota, M je molární hmotnost, c je rychlost světla. Molární hmotnost vody je $18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Šířka absorpční čáry i její intenzita je známá z analýzy prostřednictvím Gaussova fitu. Tento výpočet proběhl pro každý sken.

Pro každý tlak jsou změřeny tři skeny při $\tilde{\nu}_1 = 7226,02 \text{ cm}^{-1}$ a další tři při $\tilde{\nu}_2 = 7273 \text{ cm}^{-1}$. Pro každou takovou trojici byl proveden aritmetický průměr teplot, který mohl být posléze použit k sestavení výsledných grafů. Obdobným způsobem byla získávána i průměrná intenzita – jednalo se totiž také o aritmetický průměr ploch změřených absorpčních čar. Při každém daném tlaku byl spočítán poměr intenzit mezi para absorpční čarou a ortho absorpční čarou:

$$\frac{\text{průměrná intenzita při } \tilde{\nu}_2}{\text{průměrná intenzita při } \tilde{\nu}_1} = \text{poměr intenzit} \quad (6)$$

Tento poměr intenzit udává změnu v populacích molekul zkoumaných nukleárních spinových izomerů. Výsledky byly následně vyneseny v závislosti na zjištěné průměrné teplotě. Pokud by mělo být potvrzeno tvrzení ETH Zürich, pak by tyto poměry závisely nejen na teplotě v expanzi, ale také na míře klastrování.

3.2 URČENÍ TEORETICKÝCH HODNOT POMĚRŮ ORTHO/PARA

Aby bylo možné zajistit spolehlivý závěr je potřeba provést porovnání naměřených výsledků s teoretickými hodnotami. Ty lze zjistit pomocí Boltzmanova rozdělení z rovnice (1). Pravděpodobnost, že se molekula nachází ve zkoumaném stavu, vychází z rovnice:

$$P_j(T) = \frac{g_j e^{-\frac{E_j}{k_B T}}}{Q(T)} \quad (7)$$

kde g_j je degenerace stavu, E_j je energie rotační hladiny, k_B je Boltzmannova konstanta ($k_B = 1.380\,6488 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$), T je teplota a $Q(T)$ je partiční funkce.

Partiční funkce vyjadřuje součet všech stavů o Boltzmanových faktorů $P_j(T)$:

$$Q_{eq}(T) = \sum g_j e^{-\frac{E_j}{k_B T}} \quad (8)$$

Zmíněná degenerace stavu g_j udává kolik různých stavů má stejnou energii. Zde se rotační degenerace se řídí vztahem:

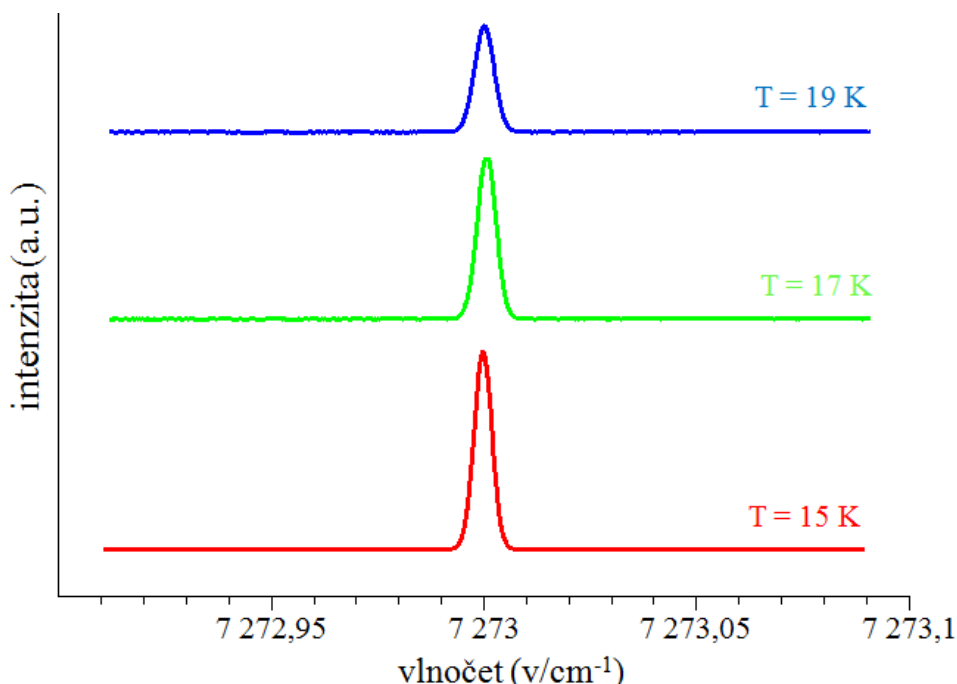
$$g_j = \sum (2J + 1) \quad (9)$$

kde J je rotační hladina. Lze tak zjistit, tuto hodnotu pro zkoumané stavy. Pro para stav $0_{0,0}$ je $g_j = 1$ a pro ortho stav $1_{0,1}$ je $g_j = 3$.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY

Při těchto spektroskopických měření je možné pozorovat klíčový fakt, a to, že se snižující se teplotou v expanzi se stávají spektrální čáry pro nejnižší rotační stavy intenzivnější. To lze vidět na Grafu 1. Zde je při vyšší teplotě 19 K absorpční čára téměř o polovinu menší než čára v týchž podmínkách, avšak při teplotě 15 K. To je způsobeno sestupováním čím dál většího množství molekul do nejnižšího rotačního stavu, který je pozorován.

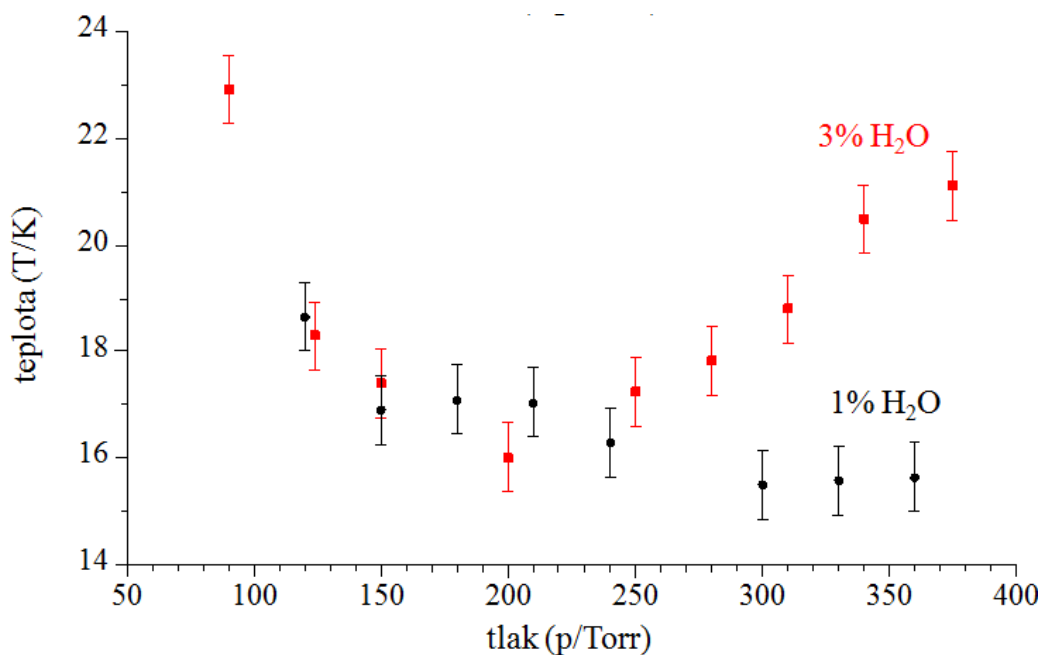


Graf 2 – Porovnání intenzit absorpčních čar dle teploty v expanzi.

Během expanze se teplota plynu snižuje, zároveň však množství vodní páry zůstává vysoké a proto dochází k supersaturaci. Díky tomu, že toto množství vodní páry je vyšší oproti její syté koncentraci při stejné teplotě, dochází ke shlukování molekul vody a nastává klastrování. Na získaných grafech to lze pozorovat zvýšením teploty při vyšších tlacích. Ty jsou měřeny v torrech, protože se zde využívá pouze malých hodnot tlaku.

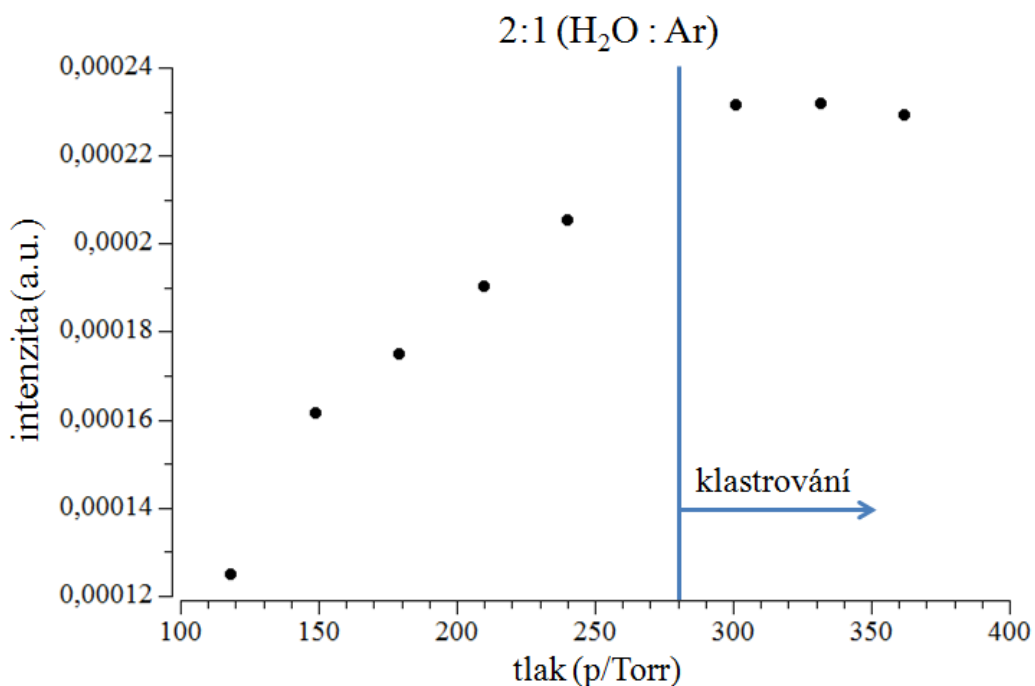
Tlaková závislost teploty v expanzi byla změřena pro dvě různé koncentrace vody v expandujícím plynu. Na Grafu 2 vidíme, že v rozmezí tlaků 70 – 200 Torr teplota s rostoucím tlakem klesá pro obě koncentrace podobně. Při tlaku kolem 200 Torr nastává však změna. Začíná klastrování a uvolňovaná kondenzační energie zvyšuje celkovou teplotu v expanzi. U měření pro koncentraci 3% H₂O se ukazuje, že teplota plynu při klastrování se

značně zvyšuje s rostoucím tlakem. V druhém případě, pro 1% koncentraci vody, vidíme, že tak výrazné zvýšení teploty nenastává, ale vlivem klastrování alespoň tato teplota dále neklesá.



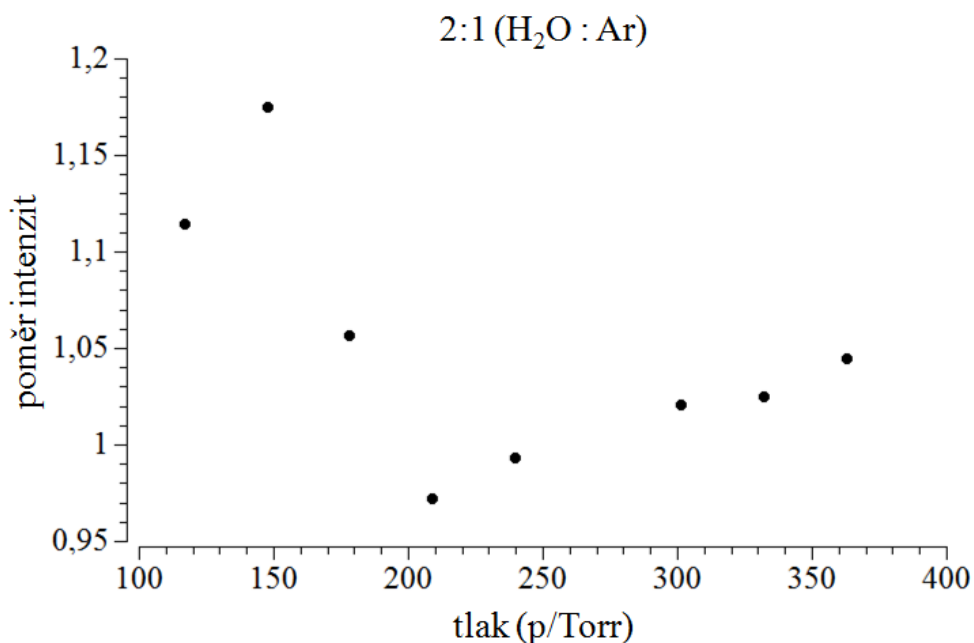
Graf 3 – Závislost průměrné teploty plynu v expanzi na tlaku. Porovnání dvou koncentrací vody v celkovém obsahu plynu.

Vliv klastrování lze vidět také na Grafu 3 znázorňujícím závislost intenzity na tlaku. Zde při poměru mokrého ramene k suchému 2:1 pozorujeme klastrování nad 270 Torr. Dochází k poklesu intenzity absorpční čáry vlivem tohoto klastrování, protože ubývá množství volné vodní páry. Pokud by nedocházelo k tvorbě klastrů, intenzita by se nadále lineárně zvyšovala. Modrá čára vyznačuje mezni tlak, nad kterým se klastrování výrazně projevuje.



Graf 4 – Závislost intenzity na tlaku. Modře vyznačen úsek, za kterým začíná docházet ke klastrování.

U Grafu 4 se již dostáváme k samotným poměrům ortho a para spinových nukleárních izomerů H₂O v supersonické expanzi. Naměřené hodnoty se pohybují pouze kolem poměru 0,95 – 1,25. Neukazují tak žádné významné změny v závislosti na tlaku, a tudíž nelze předpokládat, že dochází ke konverzi izomerů. Pro dokázání tohoto předpokladu byly použity spočítané teoretické hodnoty pro tyto dva sledované případy a porovnány s naměřenými hodnotami.

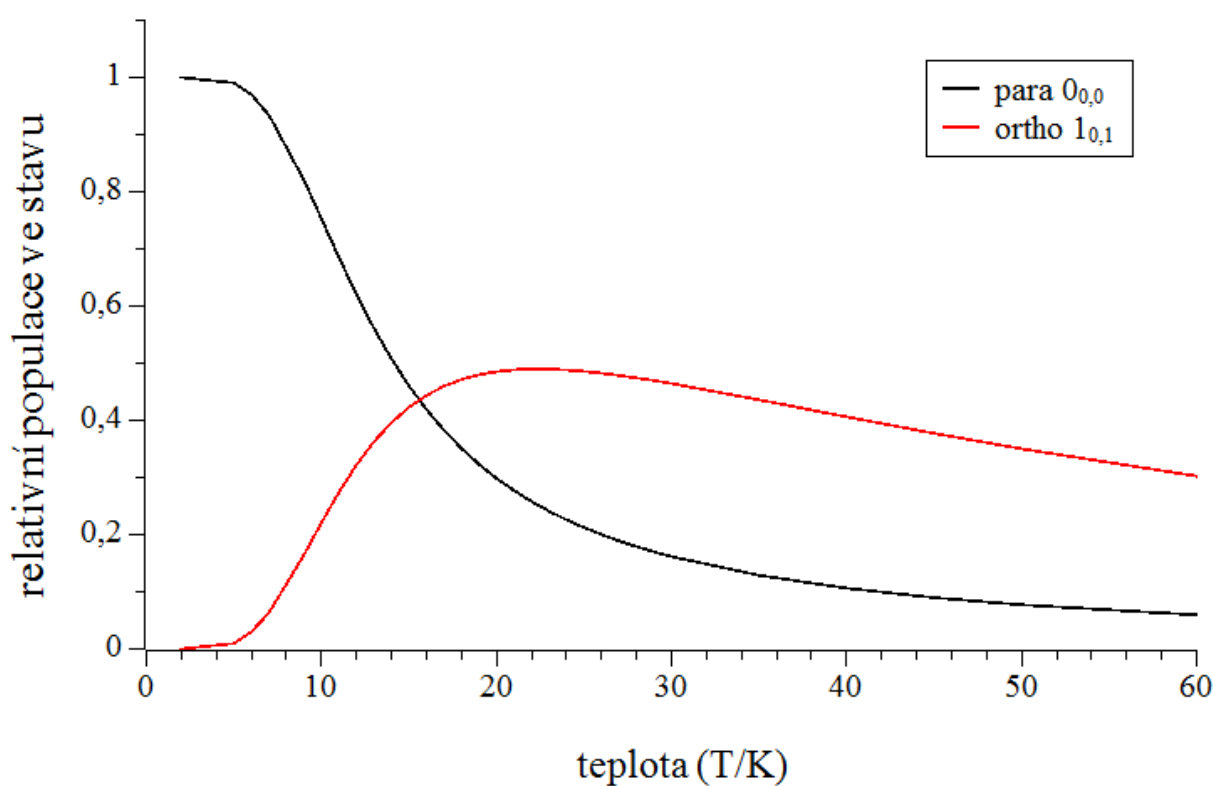


Graf 5 - Závislost poměru intenzit na tlaku.

4.2 POROVNÁNÍ S TEORETICKÝMI HODNOTAMI

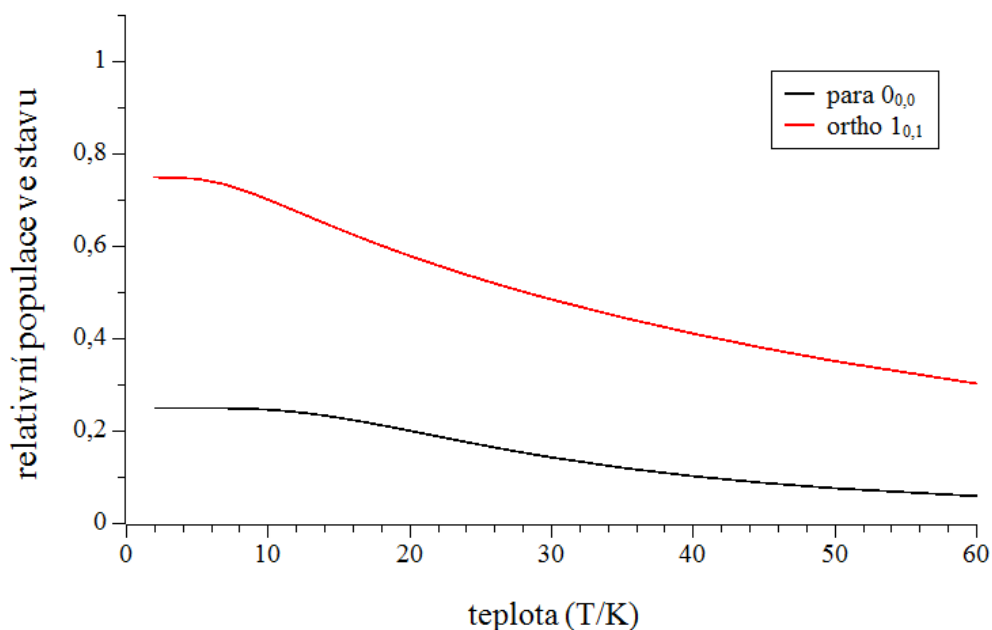
Podle uvedených vztahů v kapitole 3.1 je možné ověřit klíčové porovnání mezi populacemi nukleárních spinových izomerů. Nejprve se zaměřím na případ, při kterém probíhá konverze.

Graf 5 ukazuje, že do teploty 32 K by byl v podstatě zachován rovnovážný poměr 3:1 mezi izomery. S klesající teplotou se však tento poměr mění, až při teplotě 12,5 K by byly téměř stejným dílem zastoupeny jak para, tak i ortho izomery. Během dalšího snižování teploty dochází ke strmému úbytku ortho izomeru. Na druhou stranu zároveň přibývá para izomer. Při nejnižších teplotách, jak je znázorněno, veškeré molekuly jsou v para stavu.



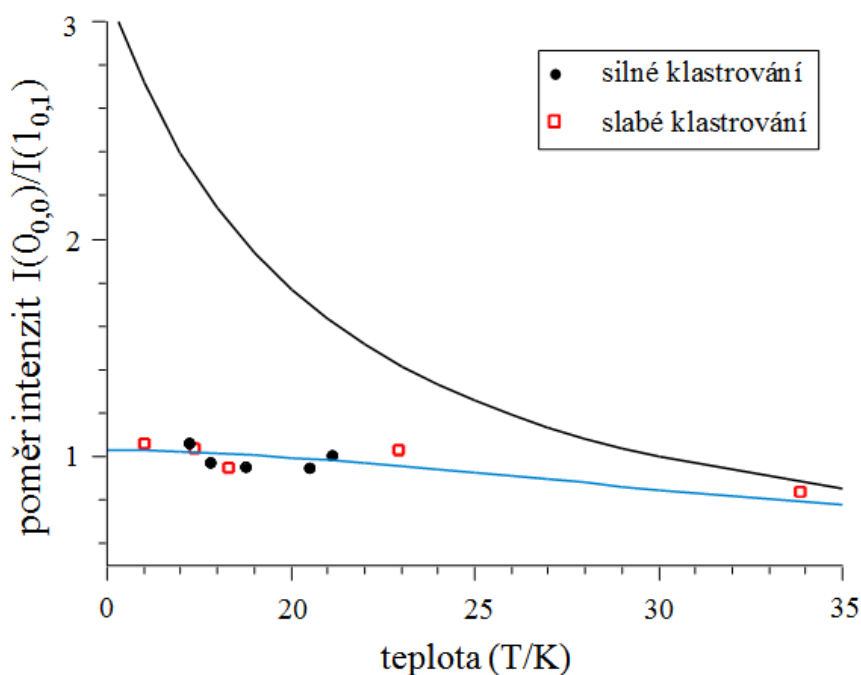
Graf 6 - Příklad probíhání konverze mezi izomery. Zde by při 12,5 K bylo v expanzi stejné množství ortho i para izomeru. S klesající teplotou by populace para izomeru byla zastoupena veškerými molekulami.

Druhý případ, kdy ke konverzi nedochází a zachovává se rovnovážný poměr mezi izomery, je znázorněn na Grafu 6. Zde je vidět, že s klesající teplotou čím dál větší množství molekul sestupuje do těchto nejnižších stavů. Navzdory snižující se teplotě, se poměr mezi nukleárními spinovými izomery podle předpovědi stále zachovává.



Graf 7 – Příklad zachování rovnovážného stavu populací 3:1.

Pro srovnání mezi teorií a experimentem je praktické použít poměr intenzit pro nejnižší para a ortho absorpční čáry. Na Grafu 7 jsou proloženy teoretické poměry mezi izomery pro oba případy. Zároveň jsou zakresleny z naměřených dat získané poměry mezi izomery při vysokých tlacích, kdy docházelo k silnému klastrování a poměry při nízkých tlacích, při níž bylo klastrování slabé. Jak lze z tohoto porovnání vidět, naměřené hodnoty pro tyto koncentrace odpovídají křivce znázorňující zachování poměrů mezi izomery. Tyto výsledky tedy nepotvrzují pozorování a tvrzení zmiňované práce z ETH Zürich.



Graf 8 - Porovnání poměrů intenzit při klastrování (černě) a zachování rovnovážného poměru (modře) a naměřenými hodnotami.

5 ZÁVĚR

Tato práce zkoumá konverzi nukleárních spinových izomerů v molekule vody H_2O . Reaguje tak na práci z ETH Zürich, která tvrdí, že při nízkých teplotách a za podmínek klastrování v supersonické expanzi dochází ke spinové konverzi mezi nukleárními spinovými izomery vody - para a ortho, přičemž para izomer při určitých podmínkách ve zkoumaném vzorku vody převládá.

Výsledky byly získávány na dvou absorpčních čarách. Jednalo se o čáru na vlnočtu $7\,273\text{ cm}^{-1}$ pro para izomer a o čáru na vlnočtu $7\,226,02\text{ cm}^{-1}$ pro ortho izomer. Do vakuové komory byl přiváděn štěrbinovou tryskou vzorek tvořen různými poměry nosného plynu a vodní páry, který byl nastavován průtokem. Jednak ze suchého ramena obsahujícího pouze argon a jednak z mokrého ramena napouštěcí linky, který obsahoval také argon, avšak nasycený vodní parou.

Pro analýzu dat byly použity programy SpectraCalibrate03, QtiPlot a Open Office Calc. Prostřednictvím Gaussova fitu bylo možné zjistit specifika změřených absorpčních čar, díky němuž bylo dále možné určit teplotu v expanzi, intenzitu čáry a v neposlední řadě i poměry obou spinových nukleárních izomerů H_2O . Zjištěné koncentrace při různých podmínkách expanze se výrazně nemění a množství para i ortho izomeru zůstává přibližně stále stejné. Dle teoretických výpočtů by se při stále se zvyšujícím tlaku koncentrace ortho izomeru měla blížit nule. Tato změna by byla zcela patrná, avšak v této práci není pozorována. Pro lepší znázornění výsledků je použito teoretických křivek pro oba případy, které jsou zaneseny v grafu společně se získanými výsledky. Zjištěné koncentrace nukleárních spinových izomerů v molekule vody neodpovídají tvrzení z ETH Zürich a zachovává se stále mezi nimi rovnovážný poměr 3:1.

6 PŘEHLED ZNAČEK A SYMBOLŮ

značka	název	jednotka
ETH Zürich	Spolková vysoká technická škola v Curychu (Eidgenössische Technische Hochschule Zürich)	
S	spin	
k_B	Boltzmanova konstanta	$k_B = 1,3806488 \cdot 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
V	vibrační kvantové číslo	
J	rotační kvantové číslo	
K	rotační kvantové číslo	
E	energie	J
N	počet částic na jednotku objemu	částice $\cdot \text{m}^{-3}$
c	rychlost světla	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
M_a	Machovo číslo	
I	celkový spin	
$\bar{\nu}$	vlnčet	m^{-1}
T	teplota	K
p	tlak	Torr
M	molární hmotnost	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
h	Planckova konstanta	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$
k (v)	absorpční koeficient	m^{-1}
f	frekvence	s^{-1}
I	intenzita	$\text{W} \cdot \text{m}^2$
g_i	degenerace stavu	

7 BIBLIOGRAFIE

BANWELL, C a Elaine M MCCASH. *Fundamentals of molecular spectroscopy*. 4th ed. New York: McGraw-Hill, c1994, xii, 308 p. ISBN 00-770-7976-0.

GEREOVÁ, Katarína, Miloš CABALA, ŠKODA, Petr BLUMENTRIT, Jan STEFFL a Martin SETVÍN. Elastická a neelastická srážka. Povrch [online]. Praha: Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, 2004 [cit. 2014-01-12]. Dostupné z: <http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/s4r/povrch/register/ElastickaNeelasticka.html>

JANEČEK, Ivan, René KALUS a Daniel HRIVŇÁK. SPEKTRA MOLEKUL. *Multimediální učební text Katedry fyziky Přírodovědecké fakulty Ostravské Univerzity: Kvantová, atomová a jaderná fyzika* [online]. Ostrava, 2004 - 2006 [cit. 2014-01-12]. Dostupné z: http://artemis.osu.cz/mmfyz/am/am_6_5.htm

JANEČEK, Ivan a kol. KATEDRA FYZIKY PŘÍRODOVĚDECKÉ FAKULTY OSTRAVSKÉ UNIVERZITY. Multimediální učební text Katedry fyziky Přírodovědecké fakulty Ostravské Univerzity: SPEKTRA MOLEKUL [online]. 2004-2006 [cit. 16.1.2014]. Obrázek ve formátu gif. Dostupné z: http://artemis.osu.cz/mmfyz/am/am_6_5_soubory/image012.gif

KUBÁČEK, Pavel a Zdena MICHALIČKOVÁ. Rotační a vibrační spektra. *Základy fyzikální chemie* [online]. Brno: Masarykova univerzita, 2011 [cit. 2014-01-12]. Dostupné z: http://is.muni.cz/do/rect/el/estud/prif/js11/fyz_chem/web/fotony/rot_vib.htm

MANCA TANNER, Carine, Martin QUACK a David SCHMIDIGER. Nuclear Spin Symmetry Conservation and Relaxation in Water ($1\text{H}\ 2\ 16\text{O}$) Studied by Cavity Ring-Down (CRD) Spectroscopy of Supersonic Jets. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2013-10-03, vol. 117, issue 39, s. 10105-10118. DOI: 10.1021/jp400958f. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp400958f>

MIANI, Andrea a Jonathan TENNYSON. Can ortho–para transitions for water be observed?. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 2004, vol. 120, issue 6, s. 2732- [cit. 2013-12-22]. DOI: 10.1063/1.1633261. Dostupné z: <http://link.aip.org/link/JCPSA6/v120/i6/p2732/s1>

MUMMA, M. J., H. P. LARSON a H. A. WEAVER. The ortho/para ratio of water vapor in Comet Halley. *In ESA Proceedings of the 20th ESLAB Symposium on the Exploration of*

Halley's Comet [online]. 1986, č. 1 [cit. 2014-01-12]. DOI: 1986ESASP.250a.341M.

Dostupné z: <http://adsabs.harvard.edu/full/1986ESASP.250a.341M>

PARDANAUD, Cédric, Anne-Marie VASSEROT, Xavier MICHAUT a L. ABOUAF-MARGUIN. Observation of nuclear spin species conversion inside the 1593cm⁻¹ structure of H₂O trapped in argon matrices: Nitrogen impurities and the H₂O. *Journal of Molecular Structure*. 2008, vol. 873, 1-3, s. 181-190. DOI: 10.1016/j.molstruc.2007.03.023. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022286007002517>

SVOBODA, Vít. *Studium overtonových vibračních spekter N-H vazeb vybraných molekul v supersonických expanzích*. Praha, 2013. 66 s. Bakalářská. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Vedoucí práce Doc. RNDr. Petr Slaviček, Ph.D.

TIKHONOV, V. I. Separation of Water into Its Ortho and Para Isomers. *Science*. 2002, vol. 296, issue 5577, s. 2363-2363. DOI: 10.1126/science.1069513. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1069513>

VOTAVA, Ondřej. ÚSTAV FYZIKÁLNÍ CHEMIE JAROSLAVA HEYROVSKÉHO AKADEMIE VĚD. *Praktikum pro studenty VŠCHT: Overtonová spektroskopie chladných molekul v supersonickém molekulárním paprsku*. 1. vyd. Praha, 2013.

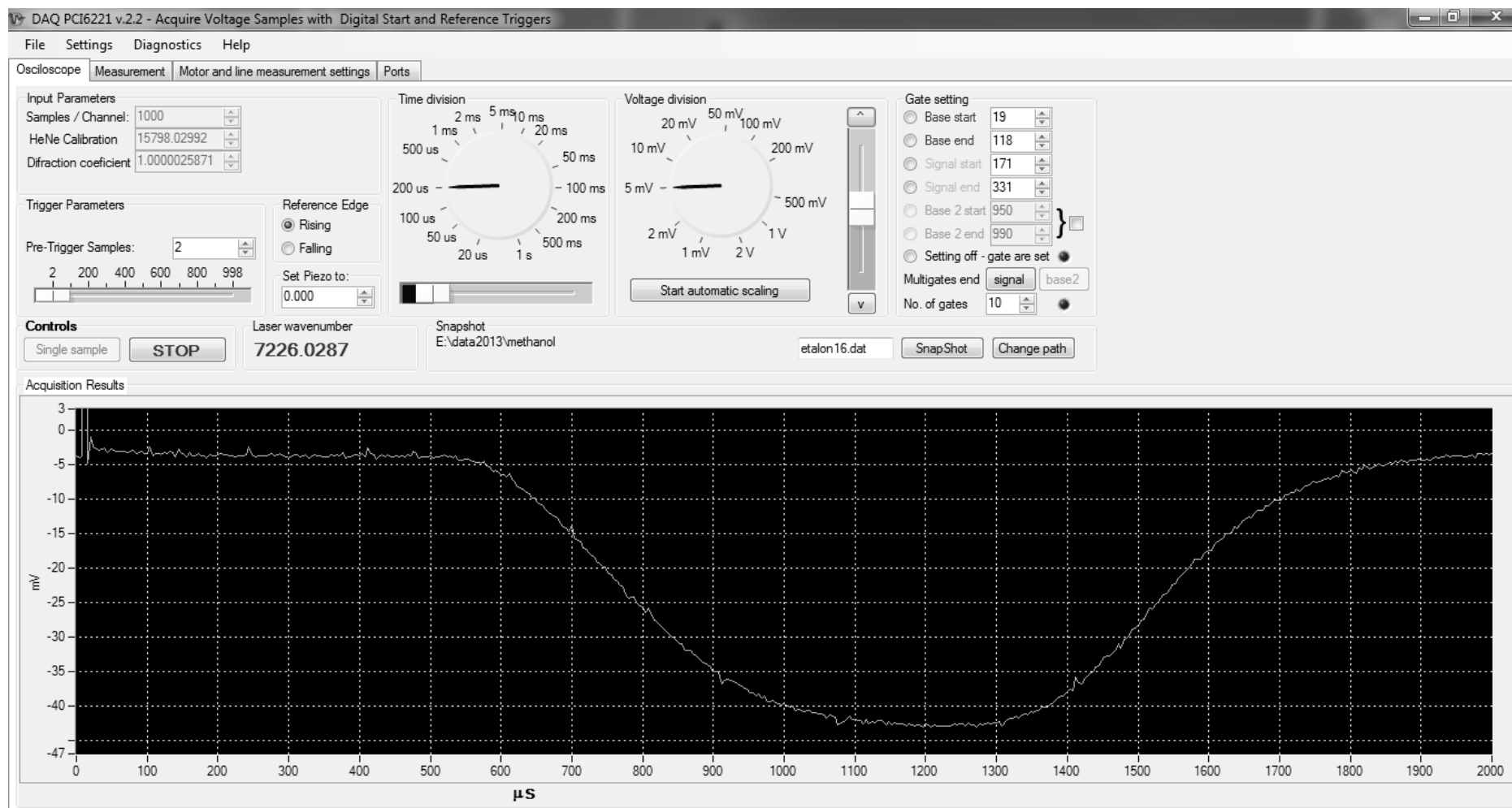
8 PŘEHLED OBRÁZKŮ

Obr. 1 – Obsazení energetických hladin	8
Obr. 2 – Obecné spektrum kvantových stavů v molekule.....	9
Obr. 3 – Energetické hladiny nukleárních spinových izomerů H ₂ O	10
Obr. 4 – Lambertův – Beerův zákon	12
Obr. 5 – Celkové schéma sestavy.....	15
Obr. 6 – Fotografie vakuové komory	16
Obr. 7 – Schéma dvouramenné napouštěcí linky.....	18
Obr. 8 – Schéma tříramenné napouštěcí linky.	19
Obr. 10 – Absorpční čára	25

9 PŘEHLED GRAFŮ

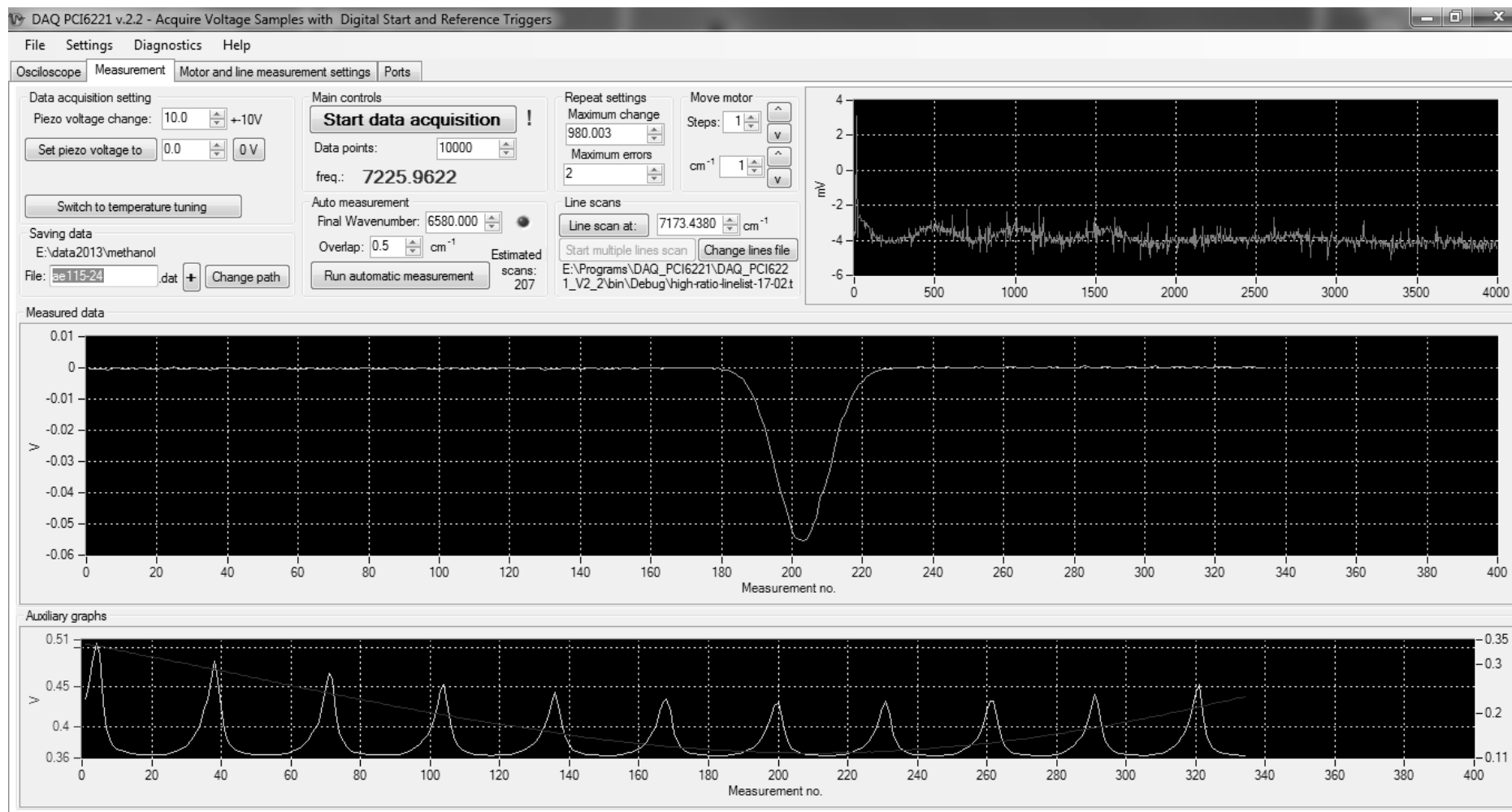
Graf 1 – Tříramenná napouštěcí linka – závislost intenzity na průtoku.....	21
Graf 2 – Porovnání intenzit absorpčních čar dle teploty v expanzi.	28
Graf 3 – Závislost průměrné teploty plynu v expanzi na tlaku	29
Graf 4 – Závislost intenzity na tlaku	30
Graf 5 - Závislost poměru intenzit na tlaku.....	30
Graf 6 - Příklad probíhání konverze mezi izomery	31
Graf 7 – Příklad zachování rovnovážného stavu populací 3:1.	32
Graf 8 - Porovnání poměrů intenzit při klastrování	32

PŘÍLOHA A



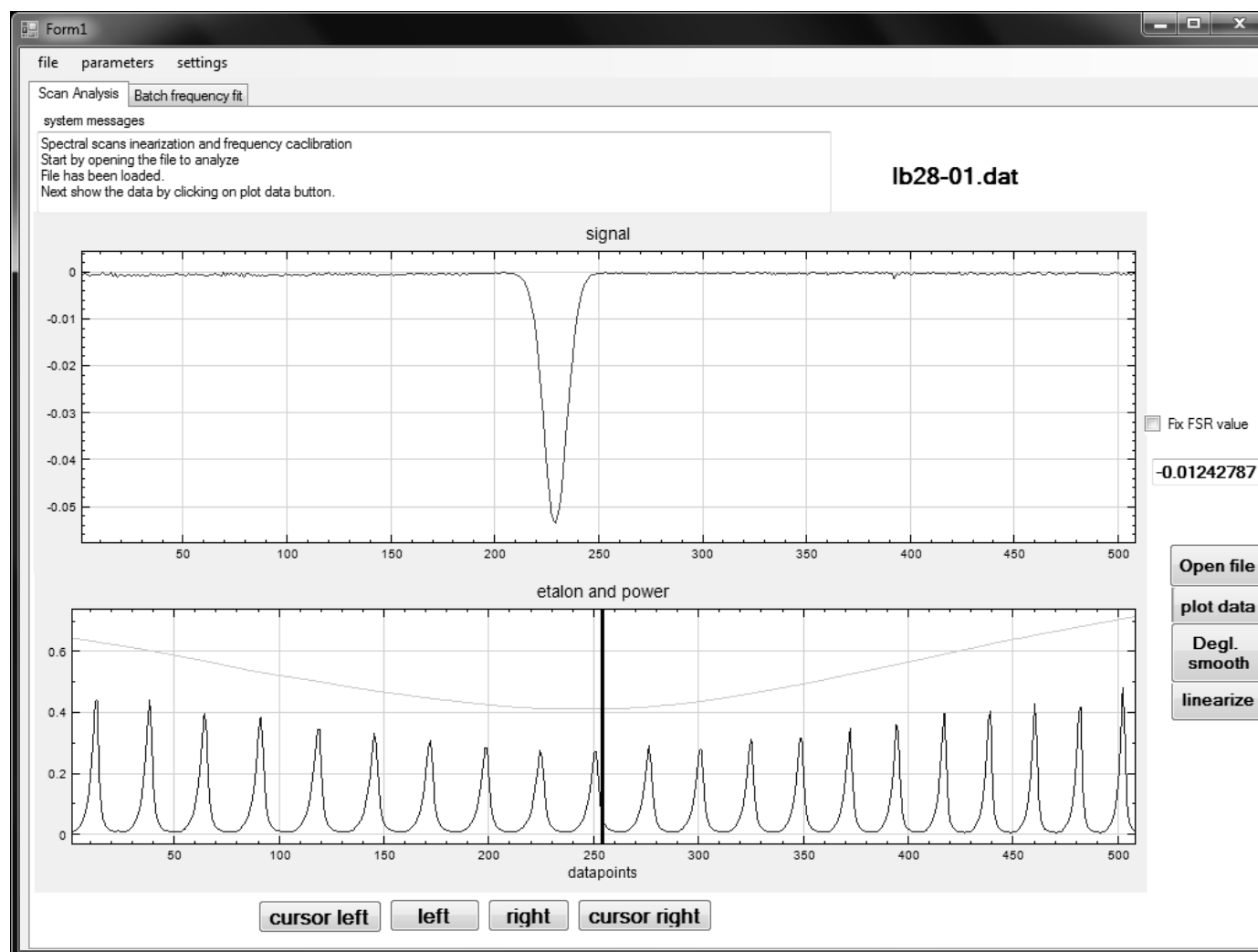
Obrázek 1 – DAQ PCI 6221 – osciloskop. Časový průběh absorpčního signálu zobrazený osciloskopem. Laser je nastavený na střed absorpční čáry. Toto je první fáze před spuštěním skenu. Je zde potřeba nastavit pozadí a měřený úsek.

PŘÍLOHA B

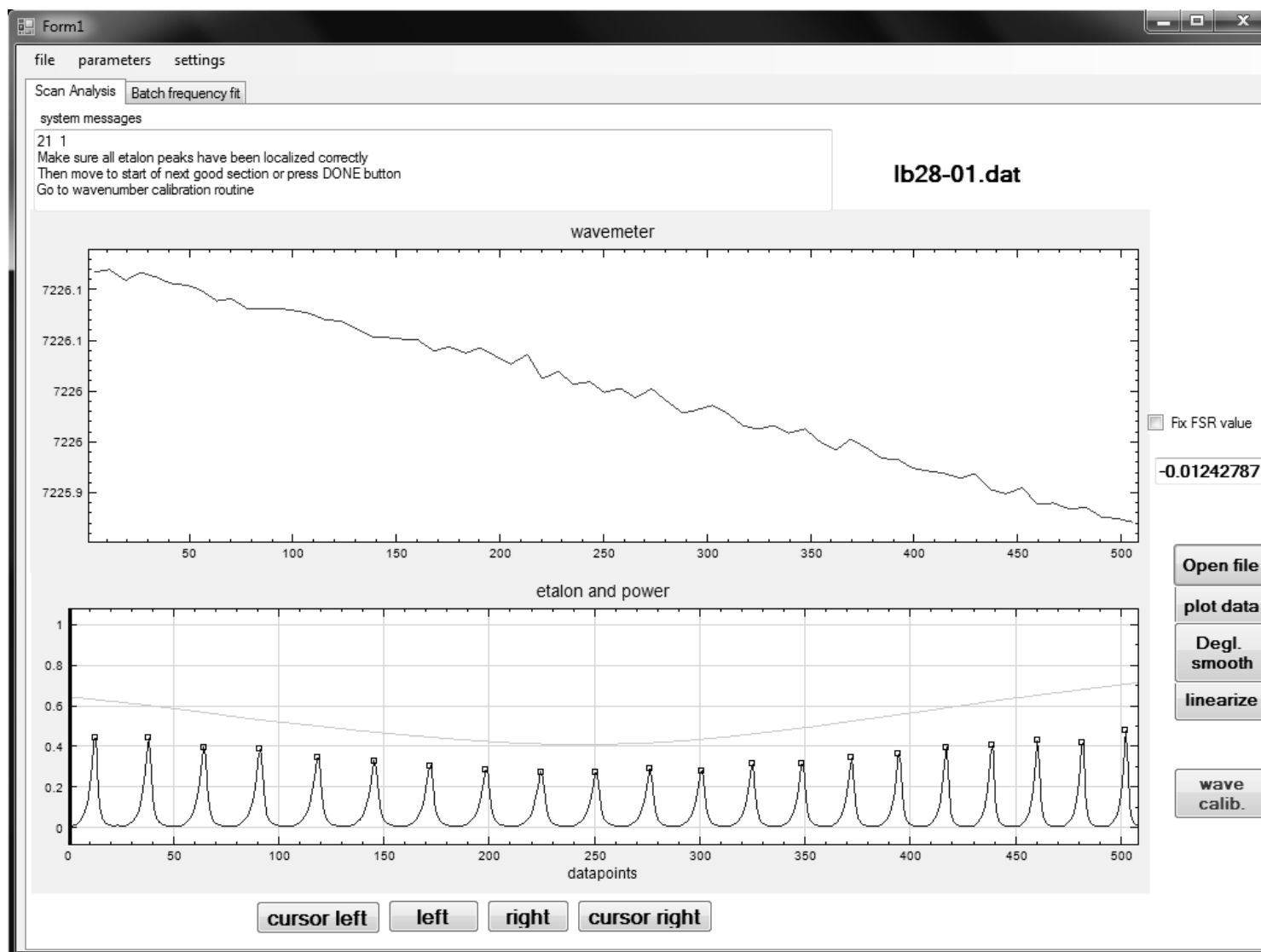


Obrázek 2 – DAQ PCI 6221 – Průběh laserového skenu. Levý horní roh obsahuje nástroje pro nastavení pieza. Pravý horní roh obsahuje osciloskopový signál. Prostřední část zobrazuje absorpci v průběhu měření. Dolní část zobrazuje intenzitu laseru a signál z etalonu.

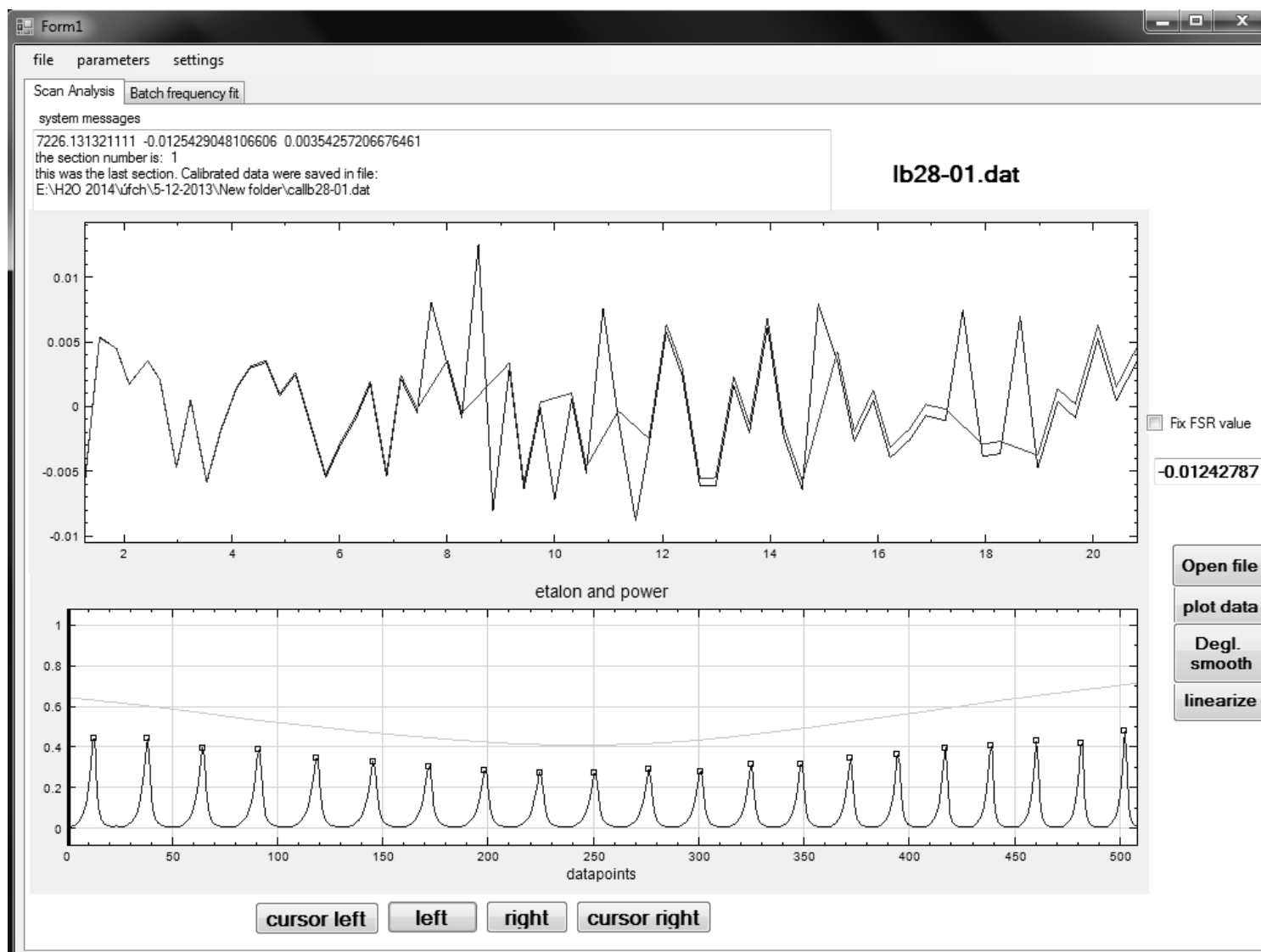
PŘÍLOHA C



Obrázek 3 – DataCalibrate03 - první krok kalibrace. Data jsou vložena do programu a ten následně vykreslí absorpční čáru, intenzitu laseru a etalonový signál.



Obrázek 4 – DataCalibrate03 – druhý krok kalibrace. Jsou vybrány vrcholy etalonového signálu, které jsou následně linearizovány s datovými body.



Obrázek 5 – DataCalibrate03 – třetí krok kalibrace. Konečná vlnová kalibrace.