

Fyzikální praktikum 3

# Molekulová spektra

Petr Vašina, Tomáš Hoder

# 1 Úvod

Optická emisní spektroskopie patří mezi neinvazivní metody studia zářících objektů. Aplikací optické emisní spektroskopie ve fyzice plazmatu lze získat, při zajištění platnosti určitých předpokladů, například teplotu plynu či koncentraci částic (elektronů, excitovaných částic, dokonce i částic v základním stavu). Při práci se spektrometrem nijak nezasahujeme do studovaného jevu, pouze snímáme intenzitu záření emitovaného studovaným objektem - získáváme optické emisní spektrum. Volné atomy vyzařují světlo ve formě kvant (fotonů) stimulovanými nebo spontánními přechody elektronů v elektronovém obalu atomu z vyšších energiových hladin na hladiny nižší. Spektrum atomárního plynu (argon, železo) je tvořeno množstvím spektrálních čar, kdy každá z nich odpovídá přechodu elektronu mezi dvěma přesně definovanými energiovými hladinami. Spektrum výboje s obsahem molekulárních plynů je tvořeno (uvážíme-li omezenou rozlišovací schopnost spektrometru) pásovými strukturami - spektrálními pásy. Tyto pásy vzniknou vzájemným překryvem čar odpovídajících přechodům mezi energiovými hladinami, které jsou tvořeny elektronovými, vibračními a také rotačními příspěvky. Z intenzit spektrálních čar lze pak spočítat jednotlivé teploty: excitační, vibrační (informace o populačních mechanismech) a rotační. Protože rotační kvanta jsou velmi malá, dochází velmi efektivně k nastolení rovnováhy mezi populací rotačních stavů a tepelným pohybem neutrálních částic. Proto rotační teplota (tedy teplota charakterizující nabuzení rotačních stavů) měřená v plazmatu je přibližně rovna teplotě translační a tedy skutečné teplotě neutrálního plynu v plazmatu.

## 2 Teorie

### 3 Kvantový popis stavu dvouatomové molekuly

#### 3.1 Klasifikace elektronových stavů

U volného atomu lze stav jeho elektronového obalu popsat pomocí kvantových čísel  $L$ ,  $S$  a  $J$  vzniklých složením momentů  $l$ ,  $s$  a  $j$  příslušejících všem elektronům v elektronovém obalu atomu.

S každým elektronem pohybujícím se v elektronovém obalu atomu, respektive molekuly, je spojen magnetický moment. Magnetickou interakcí mezi spinovými a orbitálními momenty hybností jednotlivých elektronů v obalu dochází k jejich vzájemnému provázání. Aproximací této spin-orbitální interakce je tkz. Russell-Saundersova spin-orbitální vazba nebo i dalších typy vazeb.

Pro popis elektronového obalu dvouatomových molekul lze použít analogie volného atomu s Russell-Saundersovou vazbou. Orbitální a spinové momenty, které přísluší jednotlivým elektronům v molekule, se vážou do výsledného orbitálního  $L$  a spinového  $S$  momentu celé molekuly. Pokud jsou náboje jader malé, vektory  $L$  a  $S$  se kvantují do směru elektrického pole jimi vytvářeného a spin-orbitální vazba je velmi slabá.

Výsledný orbitální moment elektronů vykonává precesní pohyb kolem mezijaderné osy a průmět tohoto momentu do jejího směru může nabývat pouze hodnot  $\Lambda\hbar$ .

Kvantové číslo  $\Lambda$  může nabývat hodnot

$$\Lambda = 0, 1, 2, \dots \quad (1)$$

Všechny elektronové stavy s  $\Lambda > 0$  jsou dvojnásobně degenerované, což odpovídá dvěma možným směrům rotace momentu hybnosti při zachování jeho průmětu do mezijaderné osy.

Pro stavy s  $\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$  volíme v analogii s volným atomem termové označení  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma, \dots$

Vazba magnetického momentu  $S$  do mezijaderné osy není na rozdíl od předchozího případu způsobena elektrickým polem mezi jádry atomů v molekule, ale polem magnetickým, které vytváří pohybující se elektrony v elektronovém obalu. Výsledný spinový moment pak vykonává precesi kolem mezijaderné osy a jeho průměty do této osy mohou nabývat pouze hodnot  $\Sigma\hbar$ . Kvantové číslo  $\Sigma$  je analogické kvantovému číslu  $s$  pro volný atom a může nabývat pouze hodnot

$$\Sigma = S, S - 1, \dots, -S \quad (2)$$

Celkový počet orientací spinového momentu hybnosti molekuly odpovídá multiplicitě stavu, tj. hodnotě  $2S+1$ . Tento údaj je vyznačen levým horním indexem nad termovým symbolem energiového stavu, např.  $^3\Pi$ .

Průmět celkového momentu hybnosti vzniklého spin-orbitální interakcí do mezijaderné osy nabývá hodnot  $\Omega\hbar$ , kde kvantové číslo  $\Omega$  nabývá hodnoty

$$\Omega = \Lambda + \Sigma. \quad (3)$$

Jestliže  $\Lambda=1, \Sigma=1, 0, -1$ , pak  $\Omega=2, 1, 0$ , což bývá značeno  $^3\Pi_2, ^3\Pi_1$  a  $^3\Pi_0$ . Vlivem spin-orbitální interakce se stavy příslušející různé hodnotě  $\Omega$  energiově liší. Důsledkem toho je, že výše uvedený stav  $^3\Pi$  bude triplet.

Energiové stavy volného atomu lze popsat pomocí kvantových čísel  $L, S$  a  $J$ , což analogicky odpovídá kvantovým číslům  $\Lambda, \Sigma$  a  $\Omega$  dvouatomové molekuly. Soubor těchto tří kvantových čísel však není dostatečný k popisu elektronového stavu molekuly a k zavedení výběrových pravidel. Je nutno ještě dodat jednu (pro heteronukleární molekulu), respektive dvě (pro homonukleární molekulu), charakteristiky týkající se symetrie elektronové vlnové funkce  $\psi_e$ .

Pro dvouatomovou molekulu je nutné stanovit, zda je  $\psi_e$  symetrická, respektive antisymetrická, vzhledem k libovolné rovině, ve které leží mezijaderná osa. Symetrické stavy jsou značeny pravým horním indexem  $+$ , stavy antisymetrické indexem  $-$ . Tyto symboly se užívají jen pro  $\Sigma$  stavy, stavy s  $\Lambda > 0$  jsou vždy dvojnásobně degenerované v tomto smyslu.

Pro homonukleární molekulu je nutné stanovit, zda je  $\psi_e$  středově symetrická, respektive antisymetrická, vzhledem k hmotnému středu molekuly. Symetrické stavy jsou značeny pravým dolním indexem  $g$ , stavy antisymetrické indexem  $u$ .

### 3.2 Výběrová pravidla

Volný atom nabuzený do vyššího energiového stavu než je stav základní může relaxovat zpět do základního stavu vyzářením jednoho nebo více fotonů. Změna stavu elek-

n	Výběrové pravidlo	Příklady přechodů	
		povolených	zakázaných
1	$\Delta\Lambda = 0, \pm 1$	$\Sigma - \Sigma, \Pi - \Sigma, \Delta - \Pi$	$\Delta - \Sigma, \Phi - \Pi, \Phi - \Sigma$
2	$\Delta S = 0$	${}^3\Sigma - {}^3\Sigma, {}^3\Pi - {}^3\Sigma$	${}^3\Sigma - {}^1\Sigma, {}^3\Pi - {}^1\Sigma$
3	$+\nleftrightarrow -, +\leftrightarrow +, -\leftrightarrow -$	$\Sigma^+ - \Sigma^+, \Sigma^- - \Sigma^-$	$\Sigma^+ - \Sigma^-, \Sigma^- - \Sigma^+$
4	$g\leftrightarrow u, u\nleftrightarrow u, g\nleftrightarrow g$	$\Sigma_u^+ - \Sigma_g^+, \Pi_g - \Sigma_u^+$	$\Sigma_g^+ - \Sigma_g^+, \Pi_u - \Sigma_u^-$

Tabulka 1: Výběrová pravidla pro samovolný přechod elektronu z jednoho kvantového stavu do druhého odvozená v dipólové aproximaci pro Hundův typ vazby  $a$  v dvouatomové molekule.

tronového obalu při současném vyzáření fotonu se děje podle výběrových pravidel, které určují pravděpodobnost každého z mnoha možných přechodů.

Výběrová pravidla, platná pro změnu stavu elektronového obalu dvouatomové molekuly, odvozená v dipólové aproximaci, jsou uvedena i s příklady povolených a zakázaných přechodů v tabulce 1.

Platnost výběrového pravidla 2 v tabulce 1 klesá s nárůstem jaderného náboje molekuly. Například triplet-singuletový přechod je přísně zakázán pro molekulární vodík, kdežto například zakázaný přechod  $a^3\Pi - X^1\Sigma^+$  molekuly CO je již slabě pozorovatelný.

## 4 Spektrum dvouatomové molekuly

### 4.1 Dvouatomová molekula jako vibrující rotátor

Celkovou energii dvouatomové molekuly lze rozdělit na energii mechanickou a energii vnitřní. Mechanickou energií rozumíme součet kinetické energie translačního pohybu a energie potenciální. Do energie vnitřní řadíme mimo jiné energii spojenou se stavem elektronového obalu molekuly, energii rotační a energii vibrační. Energie spojená s rotací a vibrací molekuly je na rozdíl od energie kinetické kvantována.

Je-li zanedbatelná interakce mezi vibrací a rotací, energie molekuly  $E$  v daném elektronově-vibračně-rotačním stavu lze rozložit do součtu jednotlivých energií příslušejících elektronovému stavu ( $E_e$ ), vibračnímu stavu ( $E_v(v)$ ) a rotačnímu stavu ( $E_r(N)$ )

$$E = E_e + E_v(v) + E_r(N) \quad (4)$$

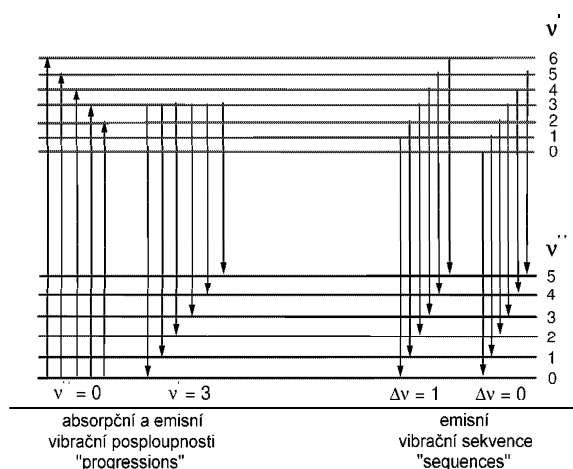
Vibrační energie dvouatomové molekuly je úměrná vibračnímu kvantovému číslu  $v$ , které nabývá nezáporných celočíselných hodnot. Pro vibrační energii  $v$  v aproximaci anharmonického vibrátoru platí vztah

$$E_v(v) = hcG_v = hc[\omega_e(v + \frac{1}{2}) - x_e\omega_e(v + \frac{1}{2})^2 + y_e\omega_e(v + \frac{1}{2})^3 \dots] \quad (5)$$

V této rovnici vibrační vlnové číslo  $\omega_e$ , konstanty anharmonicity  $x_e, y_e$  a tedy i vibrační term  $G_v$  závisí na elektronovém stavu vibrující molekuly.

n	Výběrové pravidlo	Příklady přechodů	
		povolených	zakázaných
1	$\Delta v$ neomezeno	$\Pi(v = 3) - \Pi(v = 1)$	-
2	$\Delta N = 0, \pm 1$	$\Sigma(N = 9) - \Sigma(N = 10)$	$\Pi(N = 5) - \Sigma(N = 2)$

Tabulka 2: Výběrová pravidla pro změnu rotačního a vibračního kvantového čísla při současném samovolném elektronově-vibračně-rotačním přechodu.



Obrázek 1: Princip vzniku vibračních posloupností a sekvencí.

Rotační energie dvouatomové molekuly je úměrná rotačnímu kvantovému číslu  $N$ , které stejně jako  $v$  nabývá nezáporných celočíselných hodnot. Pro rotační energii  $v$  v aproximaci netuhého rotátoru platí vztah

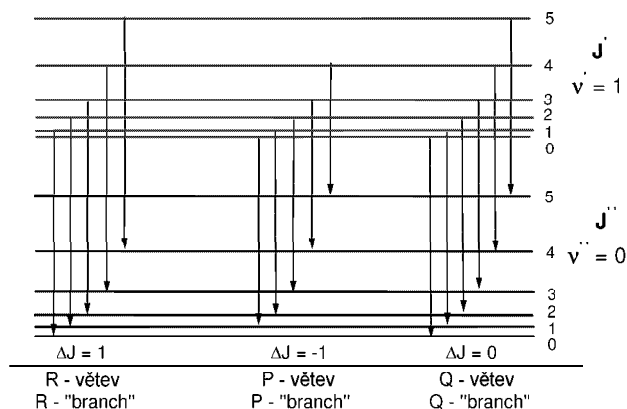
$$E_r(N) = hc[B_v N(N+1) - D_e N^2(N+1)^2 + \dots] \quad (6)$$

kde  $B_v$  a  $D_e$  jsou rotační konstanty příslušející danému elektronovému stavu molekuly. Jelikož však střední mezijaderná vzdálenost, a tedy i střední moment setrvačnosti molekuly, roste se vzrůstajícím vibračním kvantovým číslem  $v$ , budou i rotační konstanty závislé na vibračním stavu molekuly. Pro rotační konstantu  $B_v$  lze psát vztah

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) \quad (7)$$

kde  $B_e$  a  $\alpha_e$  jsou tabelované spektroskopické konstanty závislé na elektronovém stavu molekuly.

Relaxace elektronového obalu molekuly spontánním přechodem elektronu z vyššího stavu do nižšího energetického stavu se děje podle výběrových pravidel popsaných

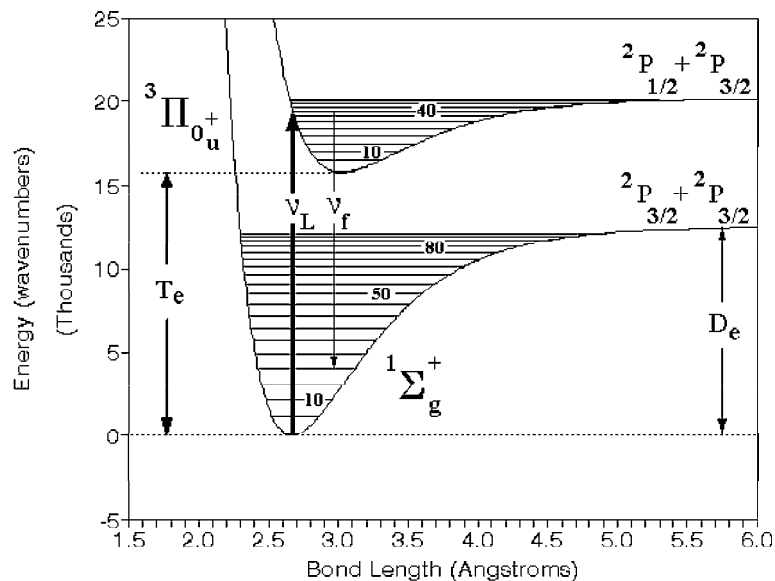


Obrázek 2: Princip vzniku rotačních R, P a Q větví pro případ, kdy  $J=N$ .

v tabulce 1. Na základě této tabulky lze předpovědět možné nižší elektronové stavy pro libovolný stav vyšší. Při elektronové relaxaci se však může měnit i rotační a vibrační stav molekuly. Výběrová pravidla pro tento jev jsou popsána i s příklady v tabulce 2. Ve spektru pak pozorujeme místo klasických atomových čar molekulové rotačně-vibrační pásy, v kterých lze při dobré rozlišovací schopnosti spektrometru odlišit tzv. vibrační sekvence, vibrační posloupnosti (v anglickém originále progression) a rotační R, P a Q větve. Fyzikální princip jejich vzniku je naznačen na obrázcích 1 a 2.

## 4.2 Interpretace potenciálových křivek molekul

Na obrázku 3 jsou vyobrazeny dvě potenciálové křivky příslušející dvěma stavům molekuly  $I_2$ . Stav  $^1\Sigma$  je stavem základním, stav  $^3\Pi$  je nejnižším stavem excitovaným. Již při prvním pohledu na potenciálové křivky a jejich popis pomocí spektrálních termů je zřejmé, že stav  $^3\Pi$  je metastabilní, protože je porušeno výběrové pravidlo  $\Delta S = 0$ . V potenciálových křivkách bývají obvykle vyznačeny pouze vibrační stavy, stavy rotační se nevyznačují. Je vidět, že potenciálová křivka základního i excitovaného stavu nemá tvar paraboly, při jejím výpočtu byl tedy použit model anharmonického oscilátoru. Základnímu stavu molekuly  $I_2$  přísluší více než 80 vibračních stavů. Energie  $D_e$  je disociační energie základního stavu. Pokud je tato energie dodána molekule  $I_2$ , energie jejích vibrací je již tak velká, že se molekula roztrhne na dva atomy - disociuje - a vznikají dva atomy I ve stavech  $^2P_{3/2}$ . Pro disociaci molekuly  $I_2$  v excitovaném stavu  $^3\Pi$  je třeba menší energie, tento excitovaný stav se disociuje tak, že vzniknou dva atomy I ve stavech  $^2P_{3/2}$  a  $^2P_{1/2}$ . Z potenciálových křivek lze ale určit i mnohem více. Například se znalostí Franck-Condonova principu lze určit, do jakých vibračních



Obrázek 3: Potenciálové křivky molekuly I<sub>2</sub>

stavů bude probíhat přednostně excitace nárazem elektronu, jaké přechody budou ve spektru nejvýraznější atd.

### 4.3 Intenzita rotační čáry

Rotační kvanta jsou mnohem menší než vibrační a elektronová, a proto současně s nabuzením vibračních stavů jsou nabuzovány i stavy rotační. Intenzita rotační čáry je dána následující rovnicí 8.

$$I_{n''v''J''}^{n'v'J'} = C_{n''v''}^{n'v'} \tilde{\nu}^4 S_{J'J''} e^{-\frac{B_{v'} N'(N'+1)hc}{kT}} \quad (8)$$

$I_{n''v''J''}^{n'v'J'}$  je intenzita spektrální čáry,  $B_{v'}$  je rotační konstanta pro horní vibrační stav,  $N'$  je rotační kvantové číslo horního stavu.  $J'$  je kvantové číslo pro celkový moment hybnosti. Pro případ, který bude řešen v praxi platí  $N' = J' - 1/2$ . V molekulové spektroskopii se používá jak  $J'$  tak  $N'$ , v některých pracích jsou dokonce tyto dvě rozdílné kvantové čísla zaměňována, což vede k chybám při vyhodnocování měřených dat.  $C$  je konstanta, která má stejnou hodnotu pro všechny rotační čáry v téže větvi,  $\tilde{\nu}^4$  je vlnčet uvažované rotační čáry,  $S_{J'J''}$  je Hönl-Londonův intenzitní faktor daného přechodu,  $k$  je Boltzmannova konstanta,  $h$  Planckova konstanta,  $c$  rychlost světla a  $T$  je hledaná teplota. Logaritmováním vztahu 8 pak dostaneme lineární závislost  $\ln \frac{I_{n''v''J''}^{n'v'J'}}{\tilde{\nu}^4 S_{J'J''}}$

na  $N'(N' + 1)$ , tzv. pyrometrickou přímkou 9.

$$\ln \frac{I_{n''v''j''}^{n'v'j'}}{\tilde{\nu}^4 S_{j'j''}} = -\frac{B_{v'}hc}{kT} N'(N' + 1) + konst \quad (9)$$

Rotační teplotu lze pak určit ze směrnice této pyrometrické přímky.

$N'$	$J'$	$S_{j'j''}$	$\lambda[\text{nm}]$
1	3/2	0.563	307,843
2	5/2	1.065	307.996
4	9/2	2.100	308.326
5	11/2	2.640	308.512
6	13/2	3.160	308.733

Tabulka 3: Rotační kvantová čísla, intenzitní faktory a vlnové délky vybraných spektrálních čar ze spektra radikálu OH.

## 5 Úkol

Určete z naměřeného molekulového spektra radikálu OH rotační teplotu.

## 6 Podrobný návod

1. V programu *Span 1.6* otevřete soubor \*.spc s naměřeným spektrem radikálu OH. Jedná se o přechod OH ( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ ). Program je volně ke stažení na <http://physics.muni.cz/~zdenek/span/>. Vzhledem k tomu, že naměřené emisní spektrum bývá často posunuto až o několik nanometrů, je pro správnou identifikaci čar třeba znát ještě něco navíc. V našem případě poslouží simulované spektrum radikálu OH programem *Lifbase 2.0*, kde zobrazeným spektrálním čarám přísluší správné vlnové délky.
2. Stáhněte program *Lifbase 2.0* (<http://www.sri.com/psd/lifbase/>) a spustěte jej. V okénku pro určení molekuly, jejíž spektrum chceme simulovat zadejte OH (A-X). Vlnové délky jsou udávány v angströmech, zadejte tedy simulovaný interval jako 3050Å až 3140Å. Použijte rozlišení 0.15Å, zaškrtněte okénko pro termalizovaný systém a spusťte simulaci zeleným tlačítkem. V simulovaném spektru pak určete (dle příslušných vlnových délek zapsaných v tabulce) spektrální čáry s rotačním kvantovým číslem 1, 2, 4, 5 a 6, které jsou potřebné pro výpočet teploty.
3. Srovnáním se simulovaným spektrem identifikujte výše uvedených pět spektrálních čar ve spektru naměřeném. Zpět v programu *Span 1.6* nejdříve nastavte molekulu, jejíž spektrum hledáme: Database → Select Molecules → OHr.



Mějte zaškrtnutou pouze tuto molekulu, přítomnost spekter dalších molekul nebo atomů by mohla být víc než matoucí. Označte vybranou spektrální čáru kliknutím myši a z nabídky ji přiřaďte správnou identifikaci. Výhodou je, že program *Span 1.6* udává v nabídce čar kvantová čísla  $J'$  (nezaměňovat s  $N'$ ), což práci velice usnadní. Máte-li identifikovánu minimálně jednu čáru, tak si další identifikaci můžete usnadnit tím, že posunete (opravíte) spektrum na správný interval vlnových délek: Spectrum  $\rightarrow$  Correct Wavelengths  $\rightarrow$  From Lines in Graph. Identifikujte zbývající čtyři čáry a opět opravte interval vlnové délky. Výsledek můžete ověřit přidáním tabelovaného spektra radikálu OH na pozadí: Graph  $\rightarrow$  Background  $\rightarrow$  Add...  $\rightarrow$  From database (minimum atomic and molecular line intensity = 0).

4. Z identifikovaného spektra určete intenzity vybraných pěti čar  $I_{n''\nu''J''}^{n'\nu'J'}$  s rotačními kvantovými čísly  $N'$ : 1, 2, 4, 5 a 6 (nebo  $J'$ : 3/2, 5/2, 9/2, 11/2 a 13/2). Jejich maximální hodnotu odečtete od hodnoty spektrálního pozadí. Odečtete také jejich vlnové délky a určete hodnoty vlnočtů  $\tilde{\nu}^4$ . Hodnota rotační konstanty pro horní vibrační stav je  $B_{\nu'} = 1696.6 \text{ m}^{-1}$ . Dle výše uvedených vztahů a za pomoci konstant uvedených v tabulce pak spočítejte rotační teplotu z pyrometrické přímky. Spočítanou hodnotu teploty ověřte výpočtem v programu *Span 1.6*: Analysis  $\rightarrow$  Temperature  $\rightarrow$  From Graph. Rozdíl ve stanovených teplotách může být způsoben použitím různých spektroskopických konstant, různou výchozí literaturou.

## 7 Literatura

1. U. Fantz: Basics of plasma spectroscopy, Plasma Source Sci. Technol. 15 (2006) S137
2. J. Janča a kolektiv, Obecná fyzika IV., 1989
3. P. Slavíček, Měření fyzikálních parametrů vysokofrekvenční plazmové trysky, Dizertační práce, 1999
4. Geoffrey V. Marr, Plasma spectroscopy, Elsevier, 1968
5. K.P. Huber, G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure - IV. constants of diatomic molecules, Van Nostrand, 1979