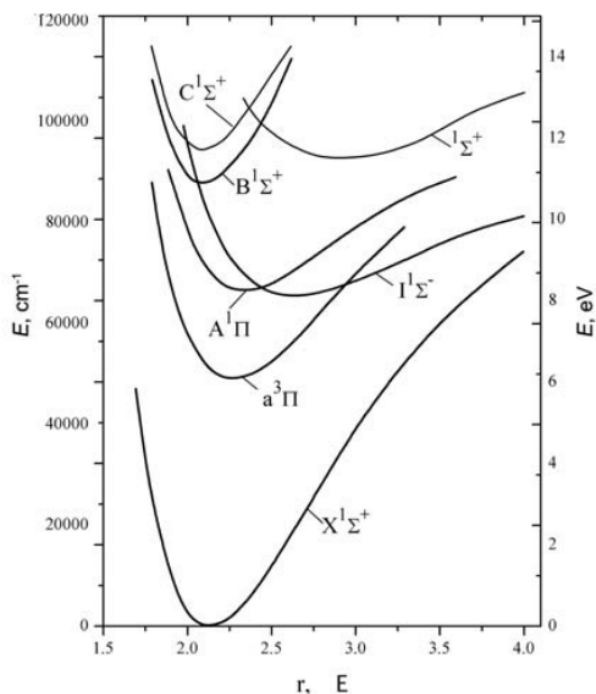


# F7100 Diagnostické metody 1

## Molekulová spektroskopie – cvičení 2021

### Spektrum oxidu uhelnatého



	$T_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$B/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e/\text{cm}^{-1}$	$D_e/10^{-6} \text{cm}^{-1}$	$r/\text{nm}$
$X^1\Sigma^+$	0	2 169.81	13.288	1.931	0.018	6.12	0.1128
$a^3\Pi$	48 686.7	1 743.41	14.36	1.691	0.019	6.36	0.1206
$A^1\Pi$	65 075.7	1 518.2	19.4	1.611	0.023	7.33	0.1235
$B^1\Sigma^+$	86 945.2	2 112.7	15.2	1.961	0.026	7.1	0.1120

*Spektroskopické konstanty a vzdálenost jader ( $r$ ) vybraných stavů molekuly CO. Převzato z databáze NIST (<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C630080&Mask=1000>) a z knihy V.N. Ochkin, S. Kittell: *Spectroscopy of Low Temperature Plasma*, Wiley, 2009.*

**Organizace cvičení molekulové spektroskopie 2021:** Závěrečný příklad P je povinný pro všechny studenty – každý příklad odevzdá a otestuje. Ostatní příklady si studenti rozdělí, připraví doma a řešení předvedou v rámci cvičení. (Většina těchto příkladů je přípravou na povinný příklad P.) 5.10. cvičení nebude – místo něj proběhne pokračování přednášky. První cvičení proběhne 12.10., druhé (delší) 19.10.

1. Pomocí molekulových orbitalů nakreslete nebo napište elektronovou konfiguraci třech stavů molekuly CO:  $X^1\Sigma^+$ ,  $A^3\Pi$ ,  $A^1\Pi$ . (Pořadí MO v molekule CO je podobné jako v molekule  $N_2$ , tj. orbitály  $\pi_{u,2p_{x,y}}$  mají nižší energii než orbital  $\sigma_{g,2p_z}$ .)

2. Spočítejte energie jednotlivých vibračních a rotačních hladin molekuly CO v elektronovém stavu  $B^1\Sigma^+$ .

3. Odhadněte počet vibračních hladin stavu  $A^1\Pi$ .

4. Spočítejte rozdělení molekul CO ve stavu  $B^1\Sigma^+$  mezi jednotlivé hladiny pro tři následující dvojice vibrační a rotační teploty:

$T_v/K$	$T_r/K$
300	300
2 000	300
2 000	2 000

5. Určete, na které elektronové stavy bude molekula CO ( $B^1\Sigma^+$ ) s velkou pravděpodobností zářivě přecházet. Odhadněte energii a vlnovou délku fotonů těchto elektronových přechodů.

6. Pro přechod  $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$  odhadněte energie a vlnové délky fotonů jednotlivých vibračních pásů. (Výsledek znázorněte i graficky.)

7. Spočítejte energie a vlnové délky fotonů jednotlivých rotačních čar přechodu  $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ . Pro vybraný vibrační přechod ukažte graf závislosti energie fotonů na kvantovém čísle zahrnujícím rotaci molekuly.

8. Spočítejte intenzity jednotlivých rotačních čar přechodu  $B^1\Sigma^+, v' = 0 \rightarrow A^1\Pi, v'' = 1$ . Vykreslete spektrum tohoto pásu a závislost intenzity jednotlivých rotačních čar na rotační energii horního stavu ( $B^1\Sigma^+$ ). Předpokládejte  $T_r = 300$  K.

9. Jakým způsobem se rozšíří každá spektrální čára studovaného přechodu, pokud pochází z kladného sloupce nízkotlakého stejnosměrného plazmatu s translační teplotou plynu 300 K a pokud zářivá doba života CO ( $B^1\Sigma^+$ ) je zhruba 21.8 ns?

P. Vytvořte graf spektra přechodu  $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$  pro vibrační teplotu 2000 K a rotační teplotu 300 K a pro reálné spektrální šířky jednotlivých rotačních čar. Parametry plazmatu jsou stejné jako v předchozím případě. Předpokládejme, že přístrojovou funkci spektrometru lze popsat Gaussovým rozdělením s FWHM 50 GHz.

**Poznámka:** V tomto cvičení je možné zanedbat  $\Lambda$ -zdvojení hladin stavu  $A^1\Pi$ . Toto zdvojení nevede ke zvýšení počtu spektrálních čar (díky výběrovým pravidlům může každá rotační hladina stavu  $B^1\Sigma^+$  zářivě přejít na pouze jednu  $\Lambda$ -komponentu konkrétní rotační hladiny stavu  $A^1\Pi$ ), vede pouze k drobnému posunu energie fotonů.

**Table D.6** Franck–Condon factors for  $B^1\Sigma-A^1\Pi$  transition.

$v' \setminus v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	8.9-2	1.82-1	2.1-1	1.83-1	1.34-1	8.71-2	6.21-2	2.94-2	1.59-2	8.35-3	4.29-3	2.17-3	1.09-3
1	2.5-1	1.76-1	3.04-2	4.2-3	5.21-2	9.55-2	1.07-1	9.31-2	7.01-2	4.78-2	3.05-2	1.85-2	1.08-2
2	3.09-1	8.33-3	7.1-2	1.17-1	5.21-2	2.65-3	1.13-2	4.51-2	7.04-2	7.68-2	6.87-2	5.42-2	
3	2.19-1	8.32-2	1.23-1	2.69-3	4.34-2	5.22-2	9.61-3	1.36-3	2.03-2	4.37-2			
4	9.77-2	2.32-1	1.87-3	9.68-2	6.58-2	2.5-4	3.38-2	6.58-2	8.55-2				
5	2.84-2	2.02-1	1.05-1	6.93-2	1.59-2	8.49-2	3.58-2	1.2-4					
6	5.4-3	9.01-2	2.28-1	1.15-2	1.12-1	5.61-3	3.96-2	6.57-2					
7	6.5-4	2.32-2	1.62-1	1.74-1	8.82-3	8.19-2	4.7-2						
8	5	3.52-3	5.64-2	2.13-1	8.86-2	5.66-2							
9	0	3-4	1.06-2	1.02-1	2.25-1								
10	0	1-5	1.06-3	2.38-2									
11	5	5.02-3											

*Franck-Condonovy faktory pro přechod  $CO B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ .*

*Převzato z V.N. Ochkina: Spectroscopy of Low Temperature Plasma, Wiley, 2009.*

*(Hodnoty pro přechody  $8 \rightarrow 0$  a  $11 \rightarrow 0$  jsou pravděpodobně překlep.)*

Hönl-Londonovy faktory (obsahují i degeneraci horního stavu) pro emisi  $^1\Sigma(J') \rightarrow ^1\Pi(J'')$  jsou:

Větev	$S_{J',J''}$
P	$\frac{J'+2}{2} = \frac{J''+1}{2}$
Q	$J + \frac{1}{2}$
R	$\frac{J'-1}{2} = \frac{J''}{2}$