

- 1 Struktura molekul
- 2 Přejchody
- 3 Za hranicemi Bornovy-Oppenheimerovy aproximace**
- 4 Optická emisní spektroskopie (nejen) plazmatu
- 5 Fotoluminiscence
- 6 Fotoluminiscenční diagnostika
- 7 Laserem indukovaná fluorescence plazmatu

Jemná struktura

Moment hybnosti molekuly ve stavu $^1\Sigma$ odpovídá rotaci.

U ostatních stavů dochází k interakci mezi rotací, orbitálním momentem elektronů a spinem elektronů.

- Spin-orbitální interakce: Závisí na Λ a Σ , štěpí energiové hladiny na $2S + 1$ komponent.

$$\Delta E = hc A \Lambda \Sigma$$

Neuplatňuje se u Σ stavů ($\Lambda = 0$) ani singletů ($S = \Sigma = 0$).

- Spin-rotační interakce: Také štěpí hladiny na $2S + 1$ komponent, posun mezi komponentami závisí na rotačním čísle.
- Interakce orbitálního a rotačního pohybu: Λ -zdvojení.
Dva stavy s opačnou orientací průmětu Λ mohou mít různou energii.

Hyperjemná struktura: interakce s jaderným spinem.

Hundovy případy

Hundův případ a

- Spin-orbitální vazba je silnější než spin-rotační
- Dobrá kvantová čísla: Λ , S , Σ ,
 $\Omega = \Lambda + \Sigma$, $J = \Omega + R$.

$$E_{rot} = B J(J + 1)$$

- nemusí existovat stav s $E_{rot} = 0$
(to platí i pro případ b).
- výběrové pravidlo na změnu rotace
 $\Delta J = 0, \pm 1$.

Hundův případ b

- Vazba na rotaci je silnější než spin-orbitální
- Častý pro Σ stavy ($\Lambda = 0$, bez spin-orbitální interakce)
- Dobrá kvantová čísla: Λ , S , $N = \Lambda + R$,
 $J = N + S$.
- Stavy se místo kvantového čísla J často označují kvantovým číslem N .
- K rotační energii se přidává energie spin-rotačního štěpení (komponenty $N - S, N - S + 1, \dots, N + S$).

Může se stát, že pro nízká J převažuje spin-orbitální vazba (a), zatímco pro vysoká J téhož vibronického stavu převažuje spin-rotační vazba (a Hundův případ b).

Existují Hundovy případy a – e.

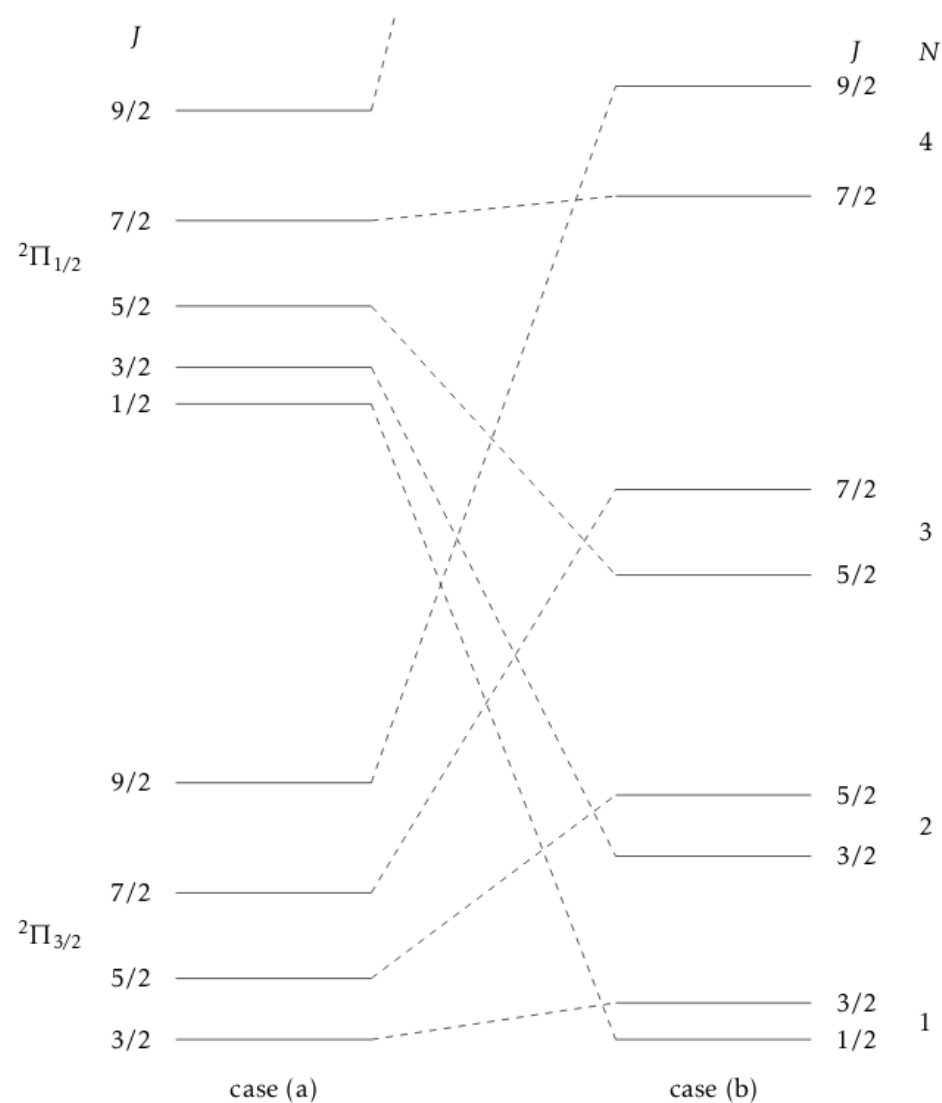
Hundovy případy

Hundův případ a

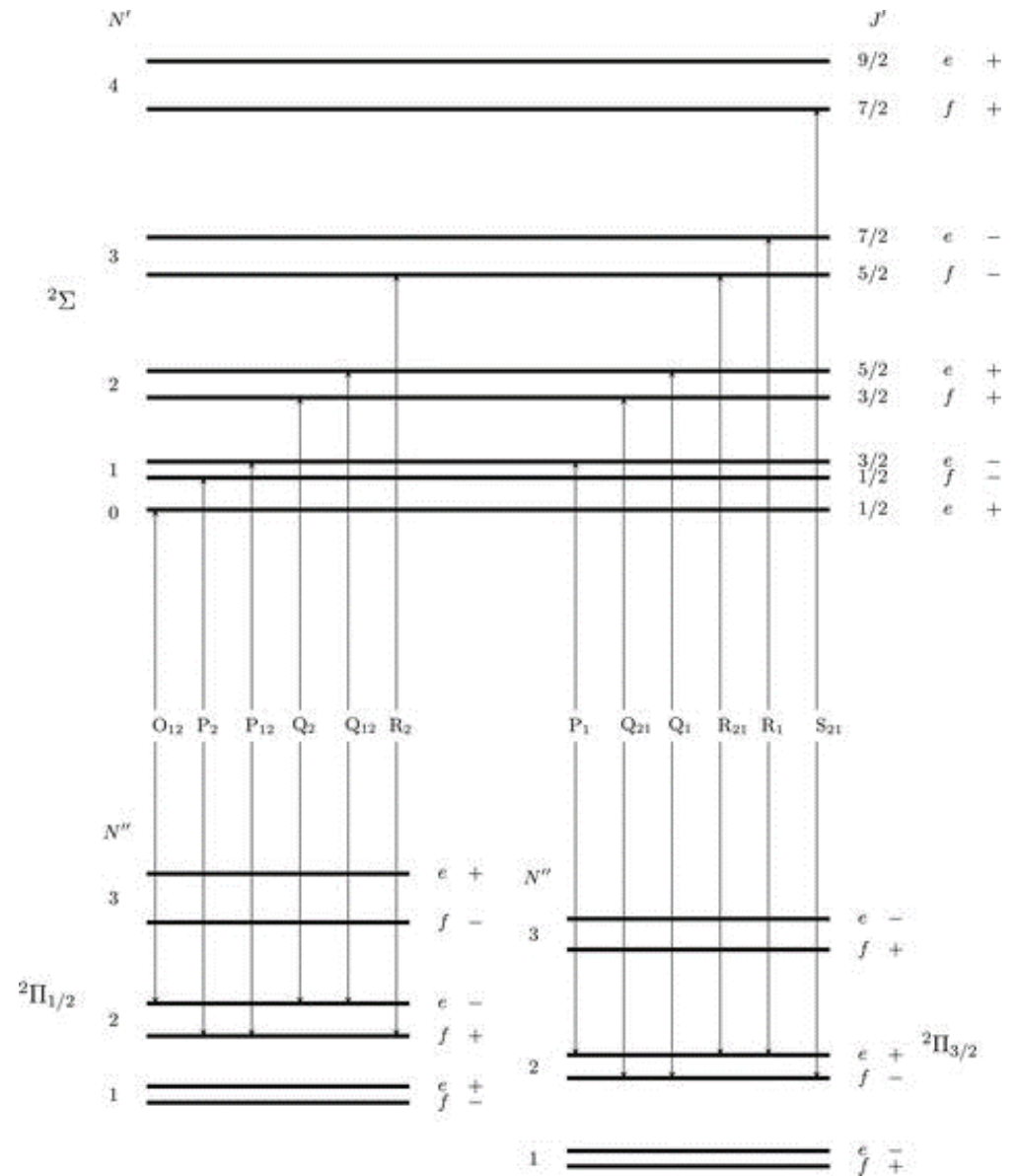
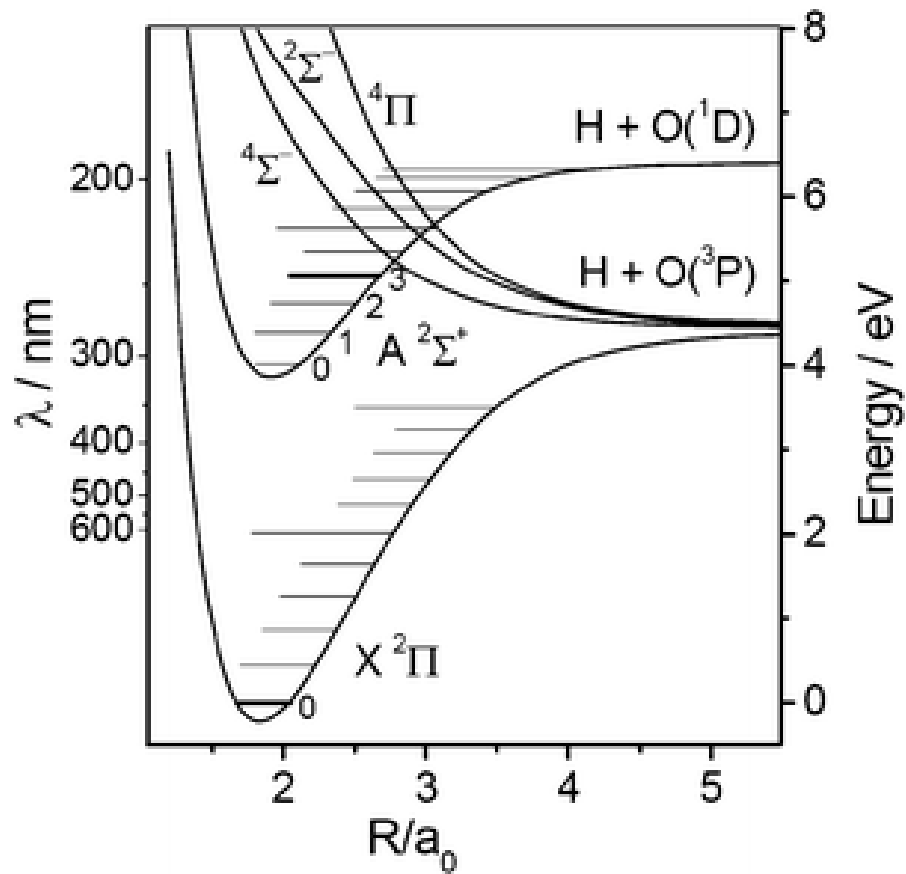
$$\begin{aligned}\Lambda & \\ \Omega &= \Lambda + \Sigma \\ J &= \Omega + R \\ E_{rot} &= BJ(J + 1)\end{aligned}$$

Hundův případ b

$$\begin{aligned}\Lambda & \\ N &= \Lambda + R \\ J &= N + S \\ E_{rot} &= BN(N + 1)\end{aligned}$$



OH: spin-rotační vazba a Λ -zdvojení



- 1 Struktura molekul
- 2 Přejchody
- 3 Za hranicemi Bornovy-Oppenheimerovy aproximace
- 4 Optická emisní spektroskopie (nejen) plazmatu**
- 5 Fotoluminiscence
- 6 Fotoluminiscenční diagnostika
- 7 Laserem indukovaná fluorescence plazmatu

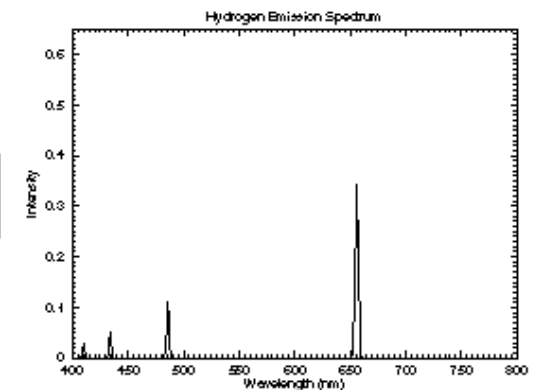
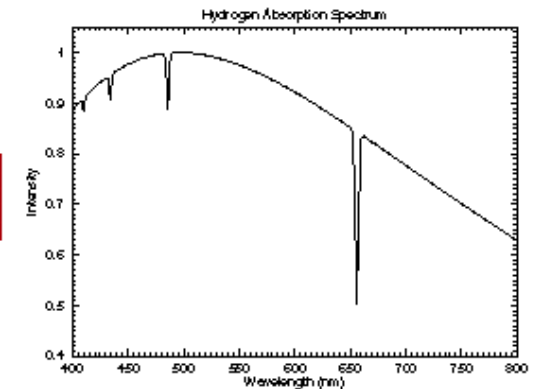
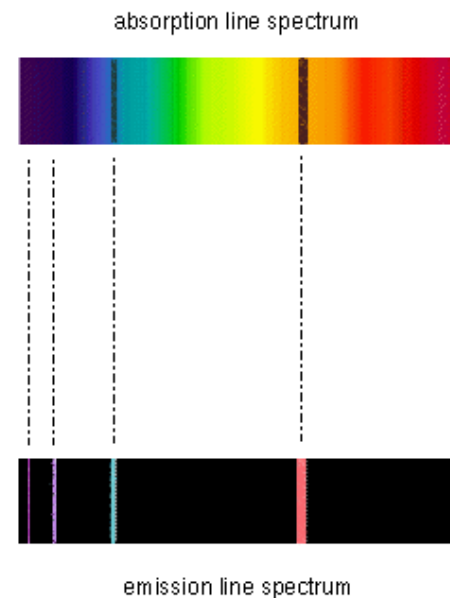
Optická emisní spektroskopie

Optická spektroskopie:

- absorpční
- emisní
- kombinace:
 - fotoluminiscence
 - reabsorpce

Rozptyl:

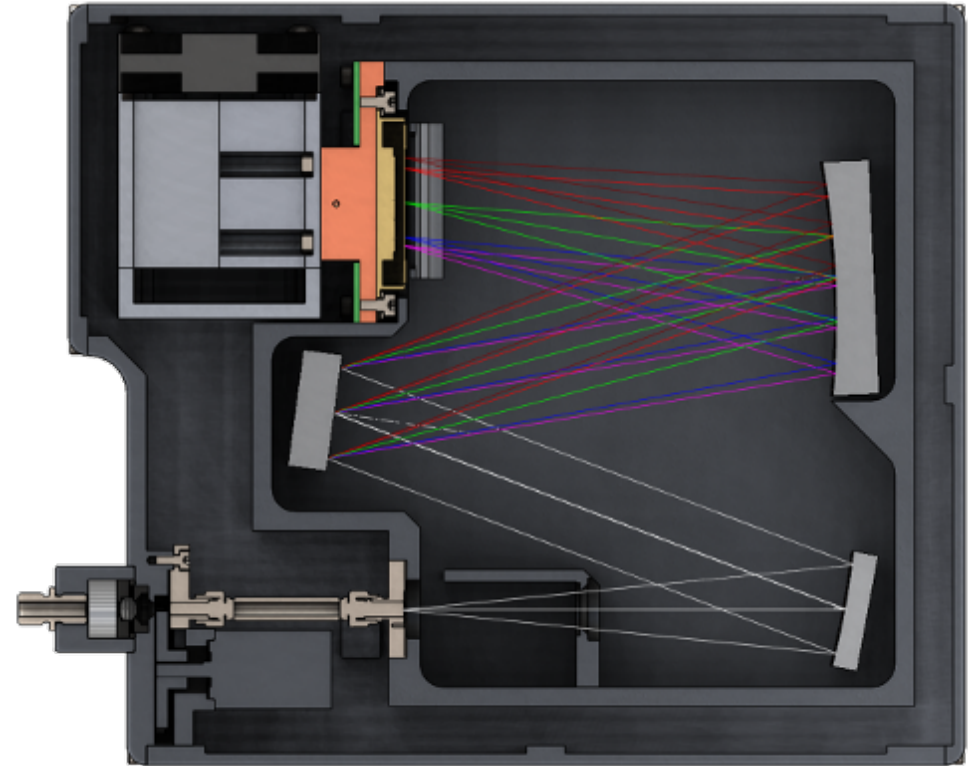
- Mie (limity: Rayleigh, geometrický)
- Raman
- Thomson
- ...



Spektrometr

Součásti spektrometru:

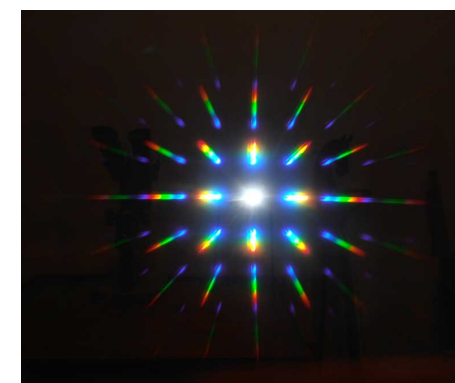
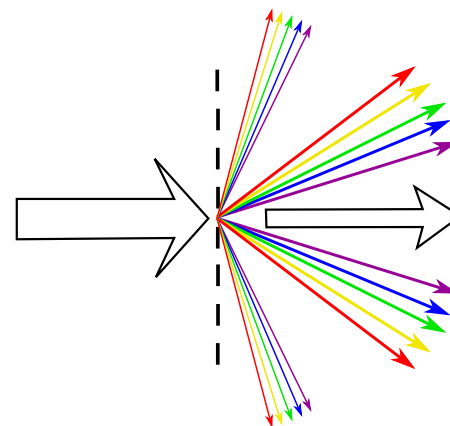
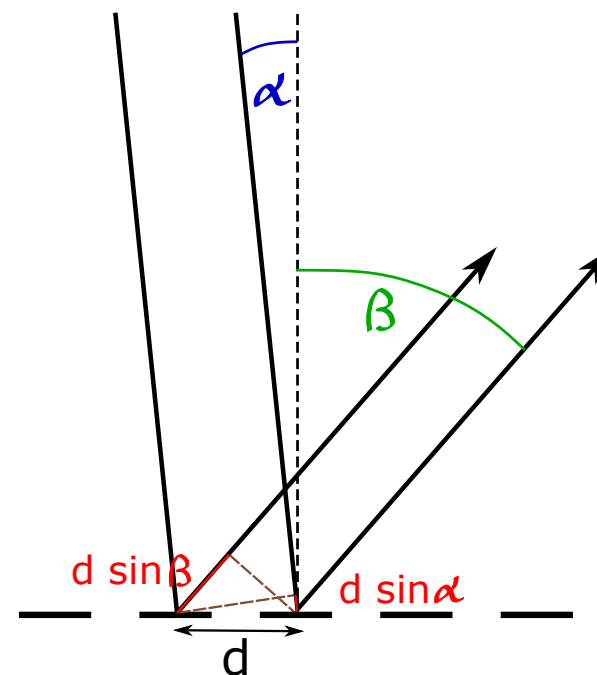
- vstupní štěrba
- zrcadlo
- disperzní prvek
 - mřížka
 - hranol
- zrcadlo
- detektor
 - CCD
 - ICCD
 - fotonásobič
 - ...



Spektrometr – mřížka

Součásti spektrometru:

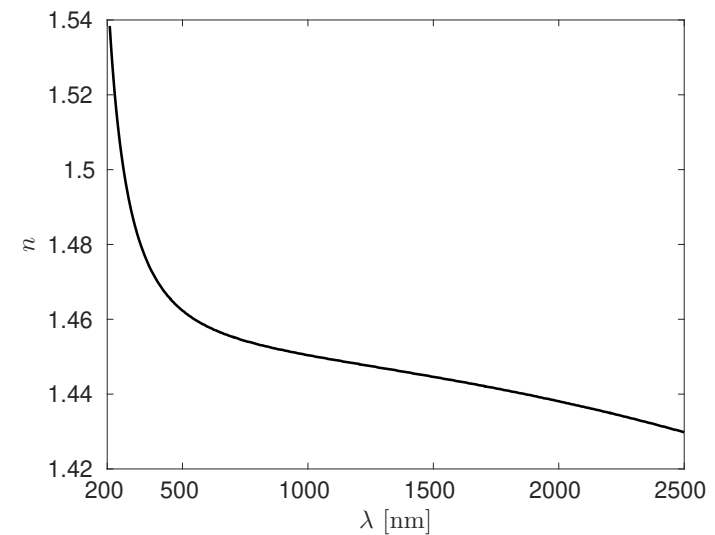
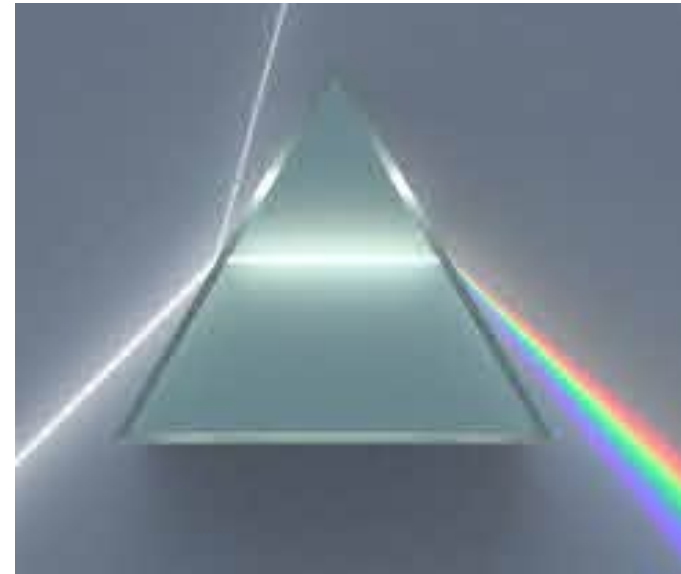
- vstupní štěrba
- zrcadlo
- disperzní prvek
 - mřížka , $m\lambda = d(\sin \beta - \sin \alpha)$
 - hranol
- zrcadlo
- detektor
 - CCD
 - ICCD
 - fotonásobič
 - ...



Spektrometr – hranol

Součásti spektrometru:

- vstupní štěrba
- zrcadlo
- disperzní prvek
 - mřížka
 - hranol
- zrcadlo
- detektor
 - CCD
 - ICCD
 - fotonásobič
 - ...



Spektrometr – detektor

Součásti spektrometru:

- vstupní štěrba
- zrcadlo
- disperzní prvek
 - mřížka
 - hranol
- zrcadlo
- detektor
 - CCD
 - ICCD
 - fotonásobič
 - ...

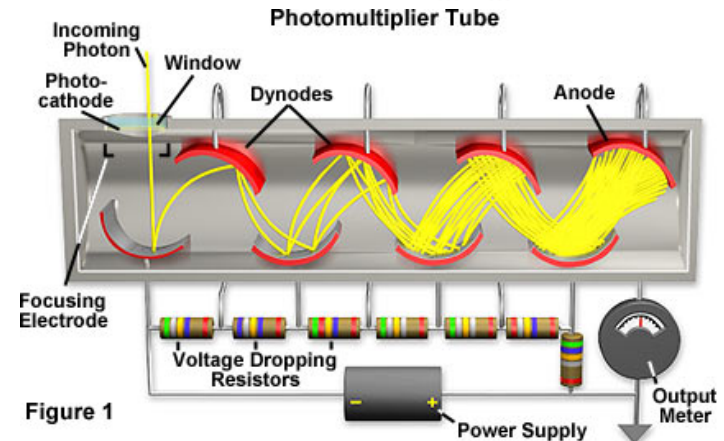
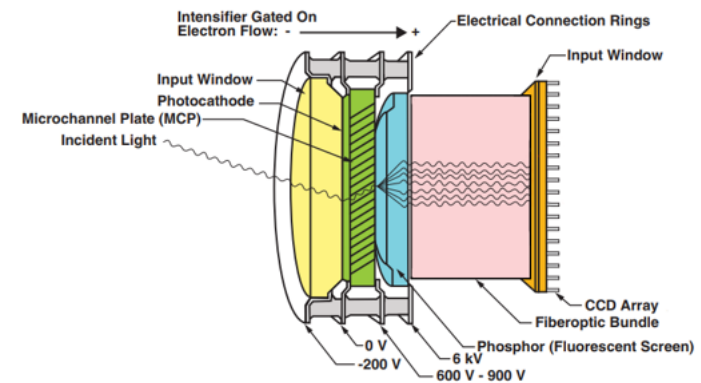
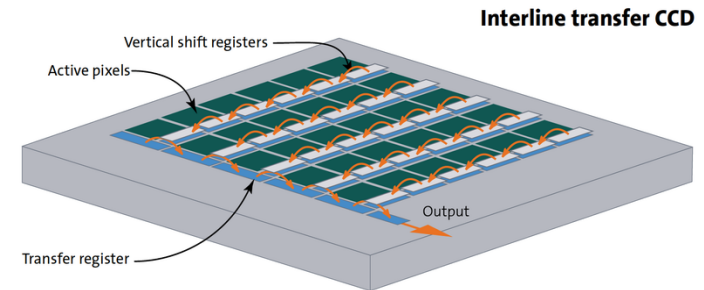
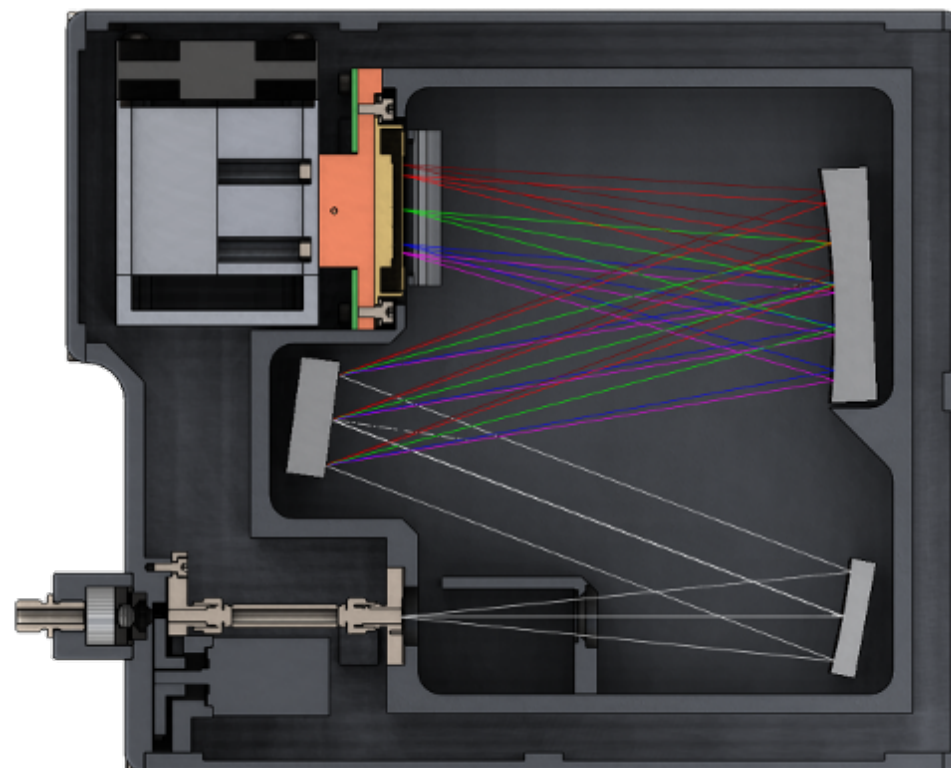


Figure 1

Spektrometr

Součásti spektrometru:

- vstupní štěrba
- zrcadlo
- disperzní prvek
 - mřížka
 - hranol
- zrcadlo
- detektor
 - CCD
 - ICCD
 - fotonásobič
 - ...

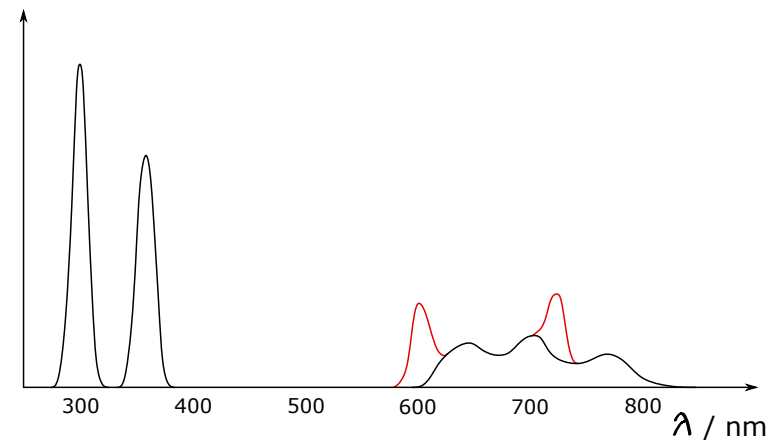
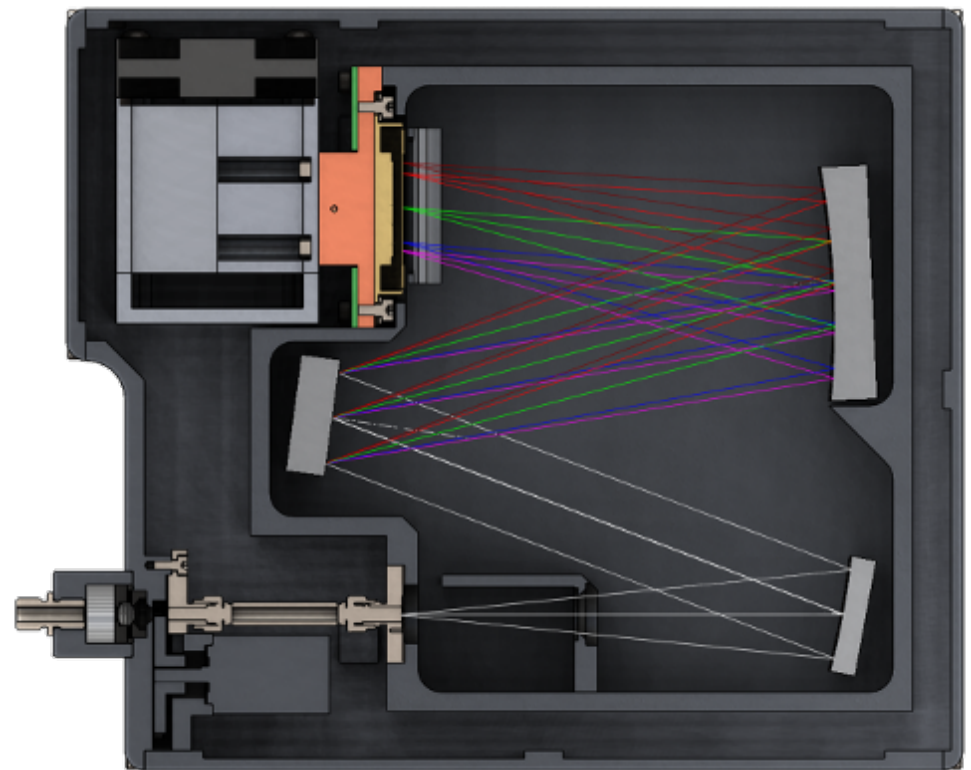


- spektrální rozsah, spektrální rozlišení
- citlivost, SNR, dynamický rozsah
- časové rozlišení, možnost synchronizace
- ...

Spektrometr

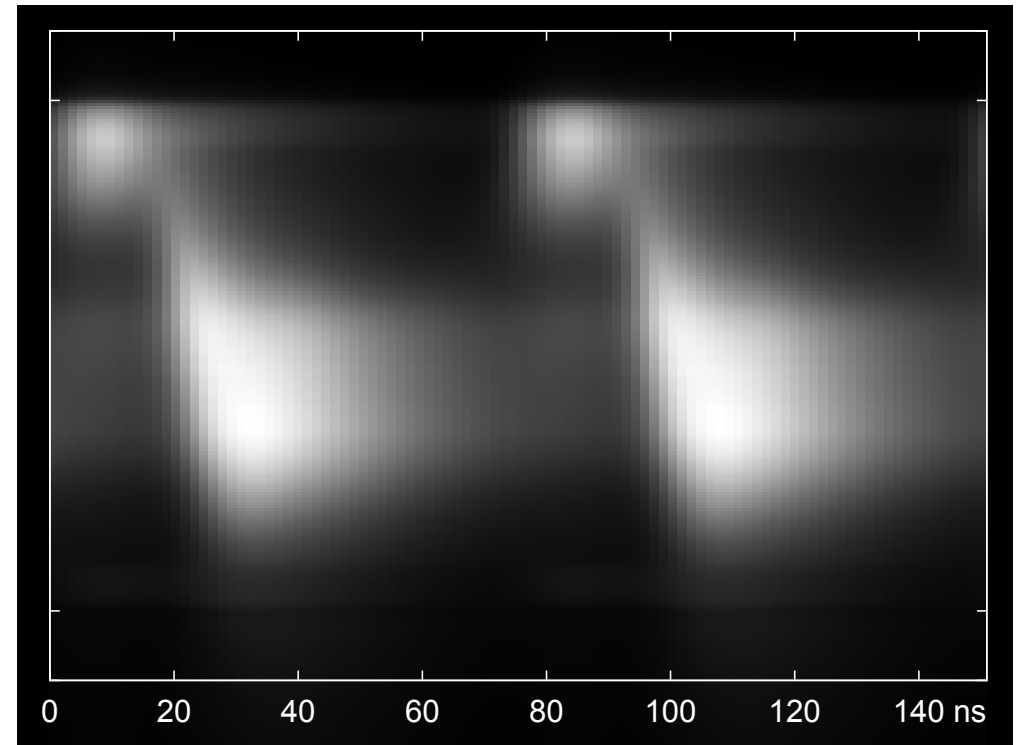
Součásti spektrometru:

- vstupní štěrba
- zrcadlo
- disperzní prvek
 - mřížka
 - hranol
- zrcadlo
- detektor
 - CCD
 - ICCD
 - fotonásobič
 - ...



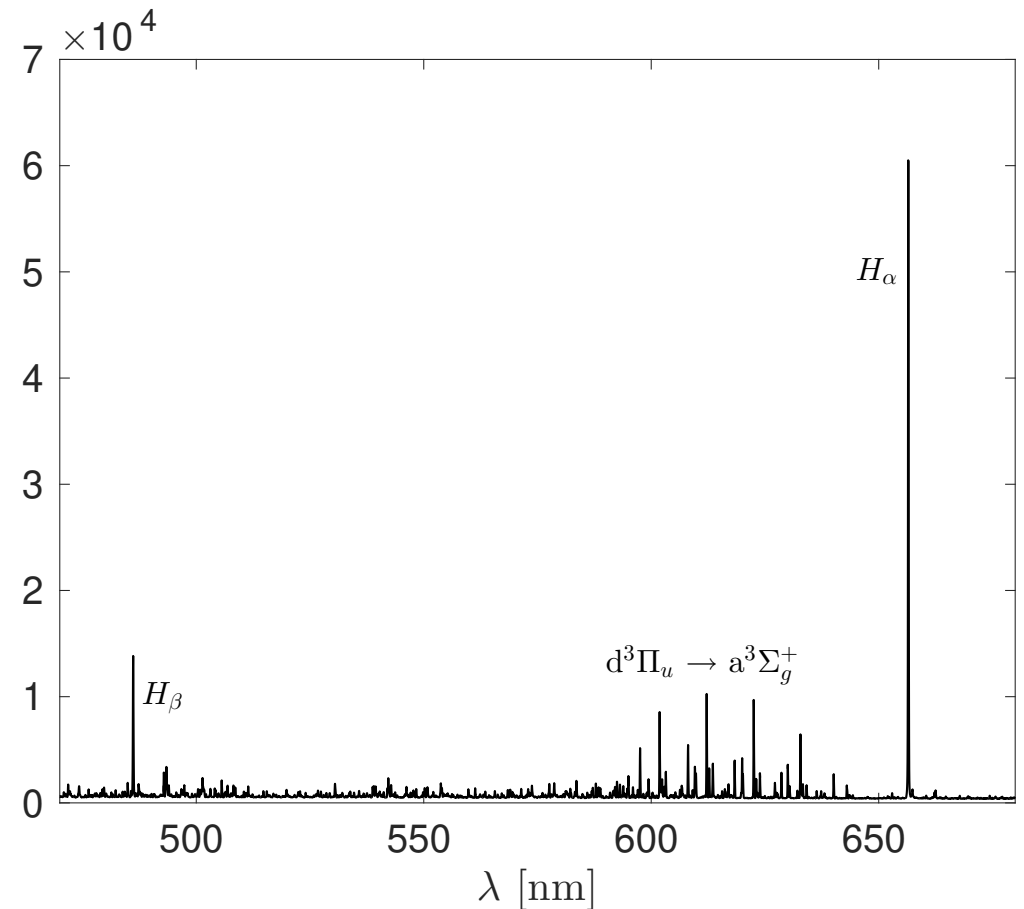
OES – využití v plazmatu

- Přítomnost částic, koncentrace a prostoročasové rozložení excitovaných částic



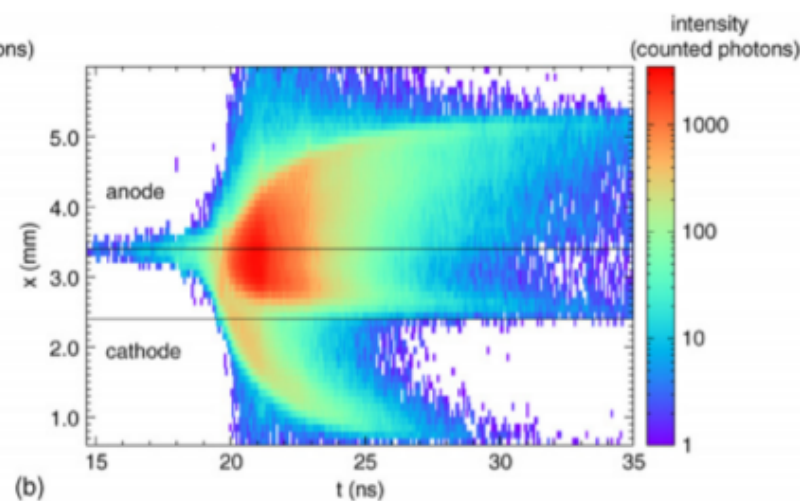
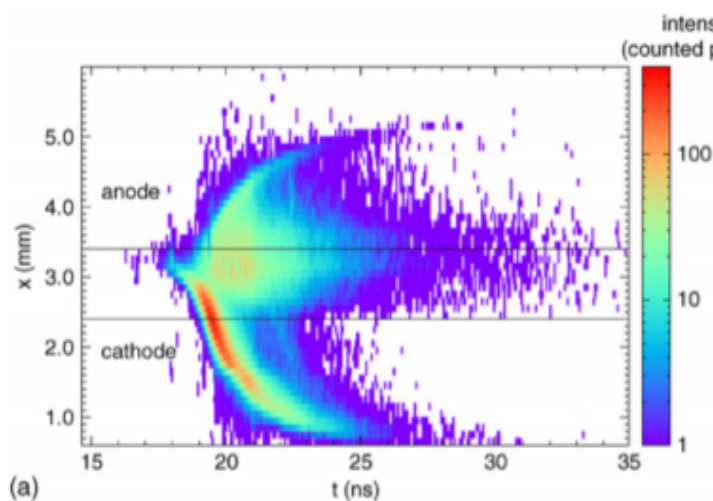
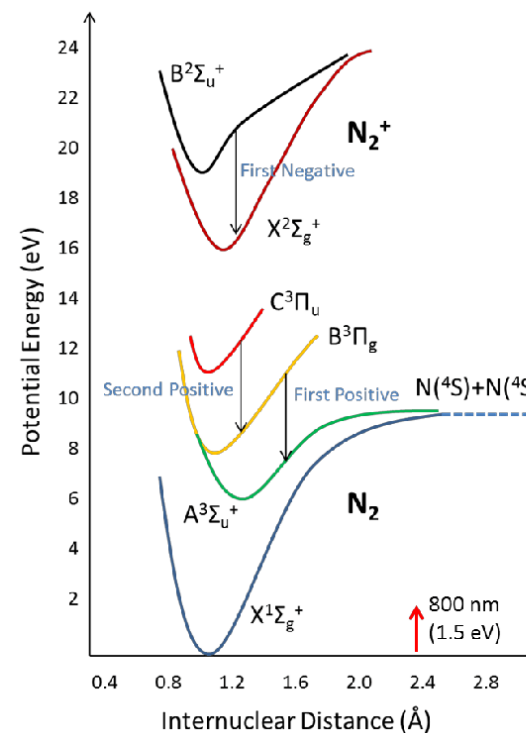
OES – využití v plazmatu

- Přítomnost částic, koncentrace a prostorově časové rozložení excitovaných částic
- Při použití modelů i koncentrace částic v základním stavu
 - absolutní měření intenzity
 - srovnání s jinou čarou, aktinometrie



OES – využití v plazmatu

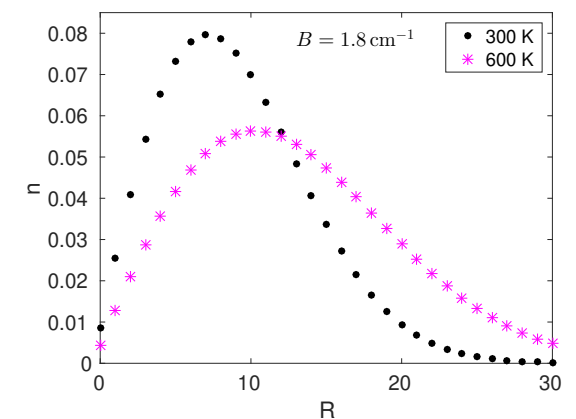
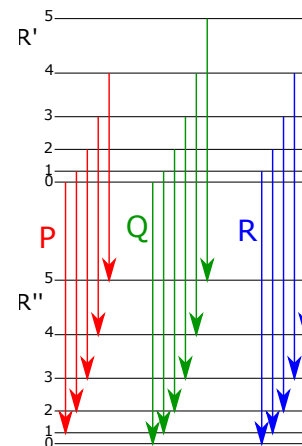
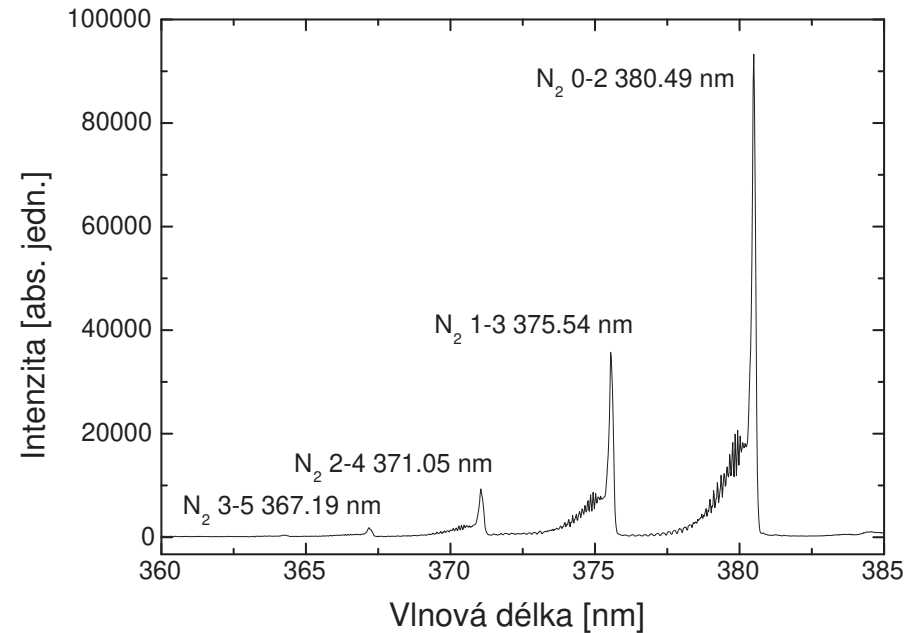
- Přítomnost částic, koncentrace a prostorčasové rozložení excitovaných částic
- Při použití modelů i koncentrace částic v základním stavu
- Energie elektronů, intenzita elektrického pole



OES – využití v plazmatu

- Přítomnost částic, koncentrace a prostoročasové rozložení excitovaných částic
- Při použití modelů i koncentrace částic v základním stavu
- Energie elektronů, intenzita elektrického pole
- Rotační teplota

$$n_{e,v,R} \propto g_n (2R + 1) e^{-\frac{E_{rot}}{kT_{rot}}}$$

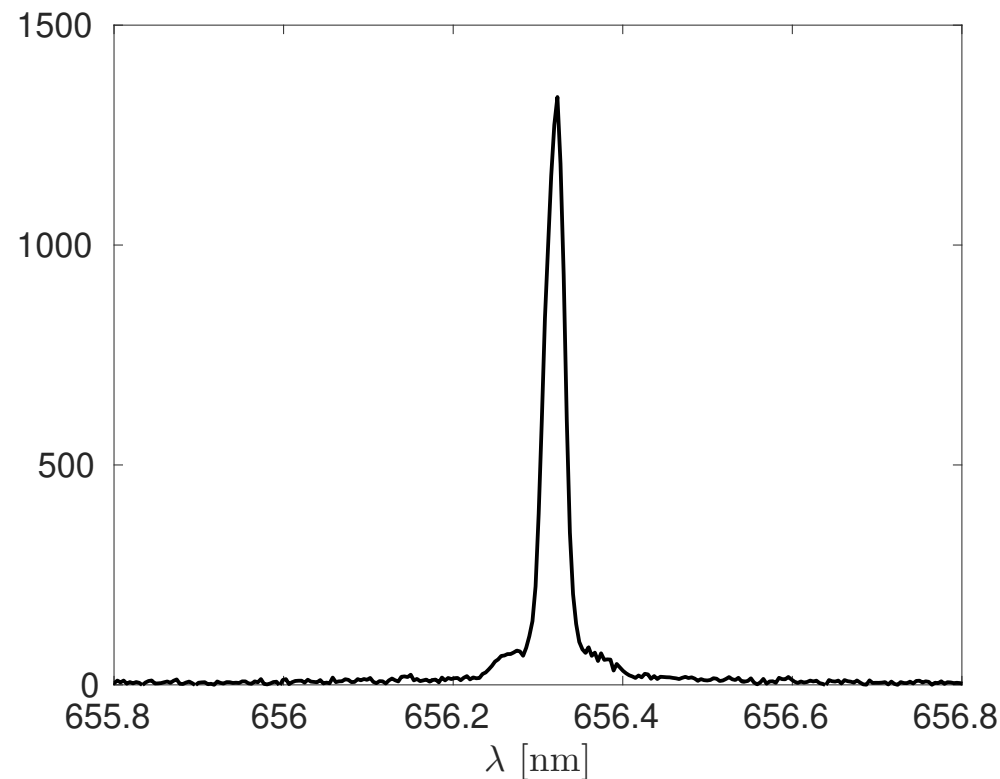


OES – využití v plazmatu

- Přítomnost částic, koncentrace a prostorčasové rozložení excitovaných částic
- Při použití modelů i koncentrace částic v základním stavu
- Energie elektronů, intenzita elektrického pole
- Rotační teplota
- Profil spektrální čáry

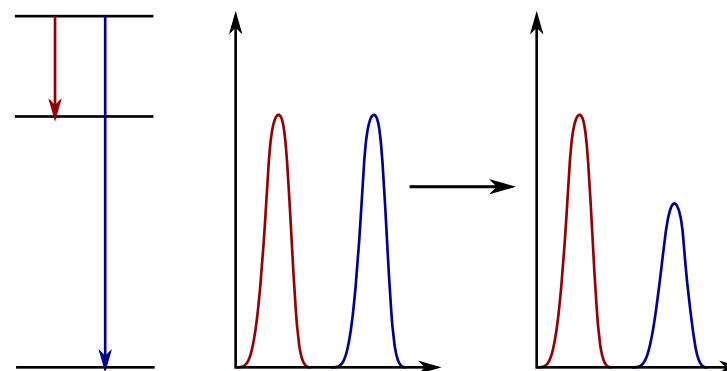
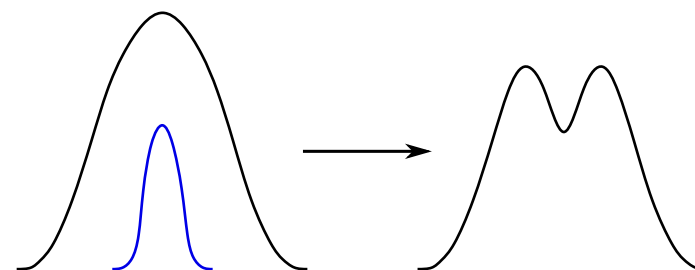
(Voigtův profil: konvoluce Gaussova a Lorentzova profilu. Realita může být komplikovanější.)

- koncentrace elektronů (rozšíření, Starkův jev), nebo jiných okolních částic (rozšíření)
- teplota částic (rozšíření, Dopplerův jev)
- elektrické pole (štěpení, Starkův jev)
- magnetické pole (štěpení, Zeemanův jev)

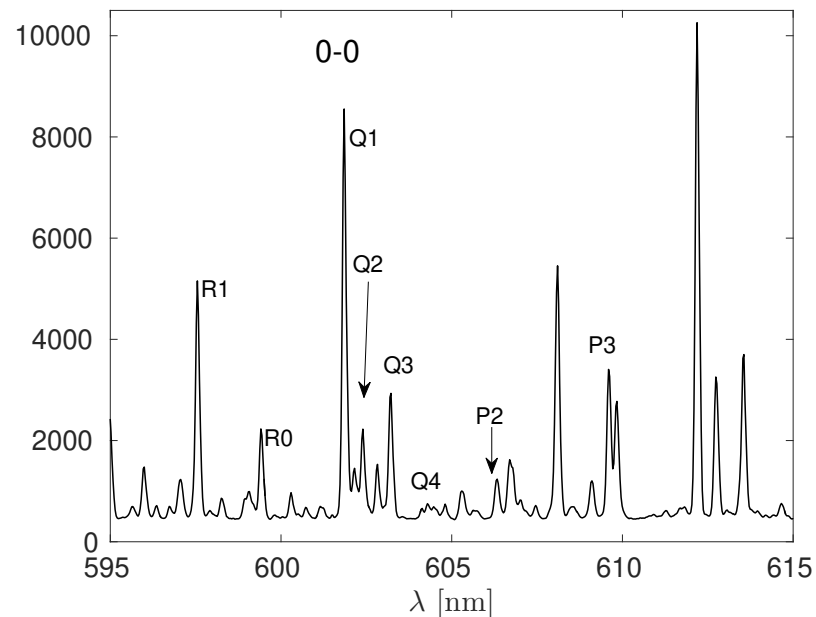
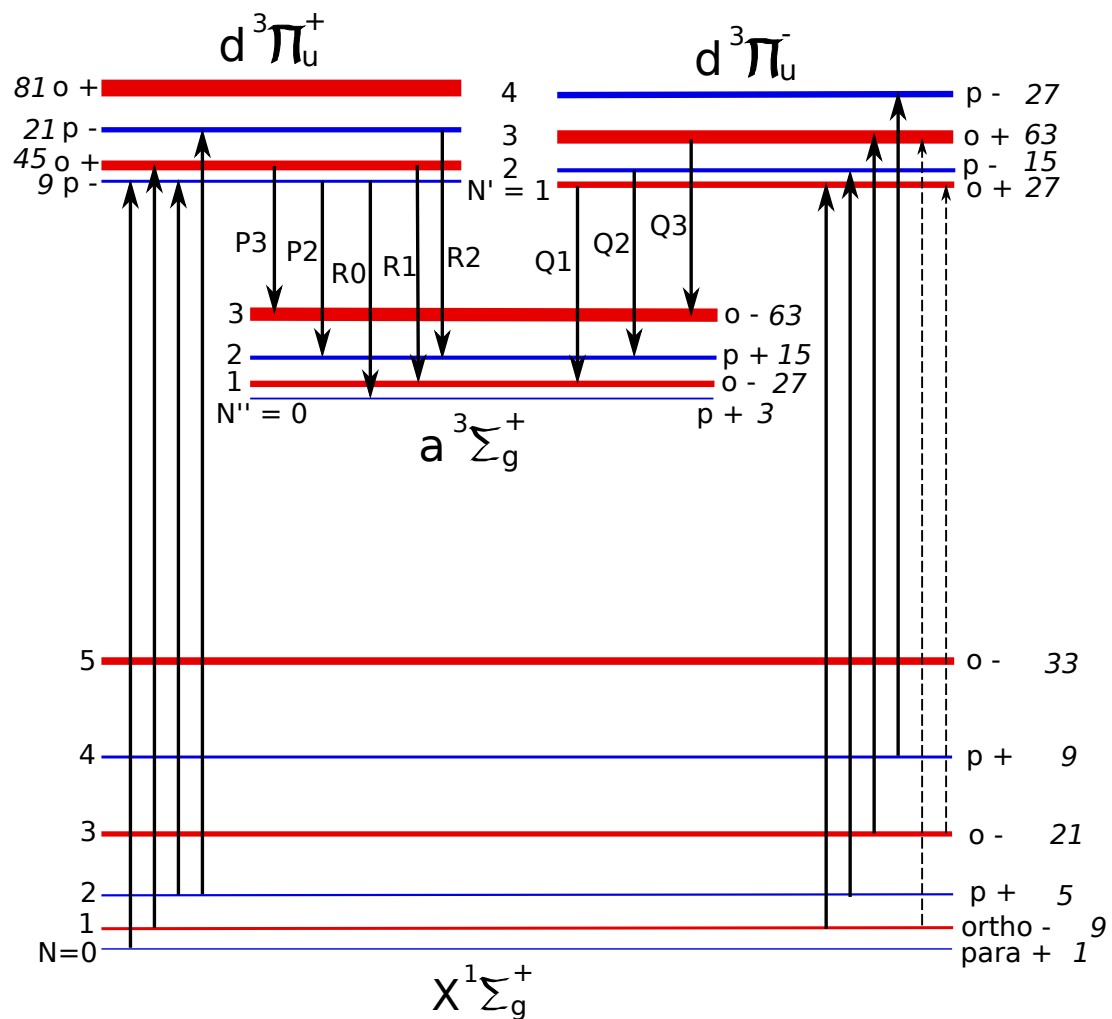


OES – využití v plazmatu

- Přítomnost částic, koncentrace a prostorové rozložení excitovaných částic
- Při použití modelů i koncentrace částic v základním stavu
- Energie elektronů, intenzita elektrického pole
- Rotační teplota
- Profil spektrální čáry
- Samoabsorpce – koncentrace spodních stavů
- ...
- neinvazivní a jednoduchá metoda
- vysoká citlivost pro excitované stavy
- přímá informace jen o excitovaných stavech



Př.: Rotační teplota H₂



Za vysokého tlaku

$$I_j \propto A_{d-a, 0-0, j-j} [\text{H}_2, d, 0, N']$$

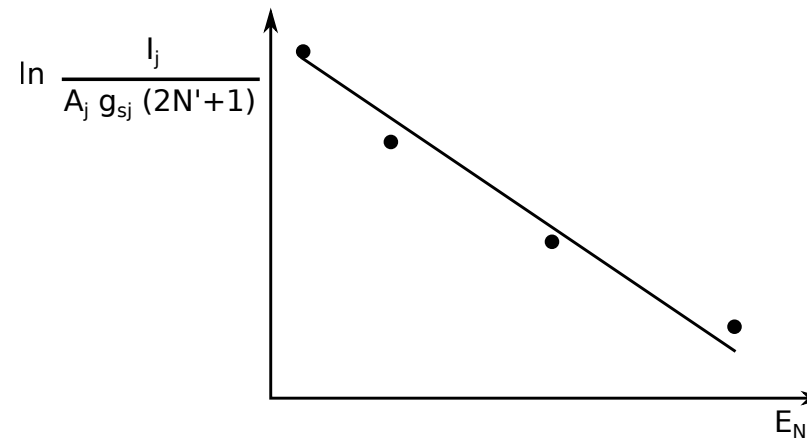
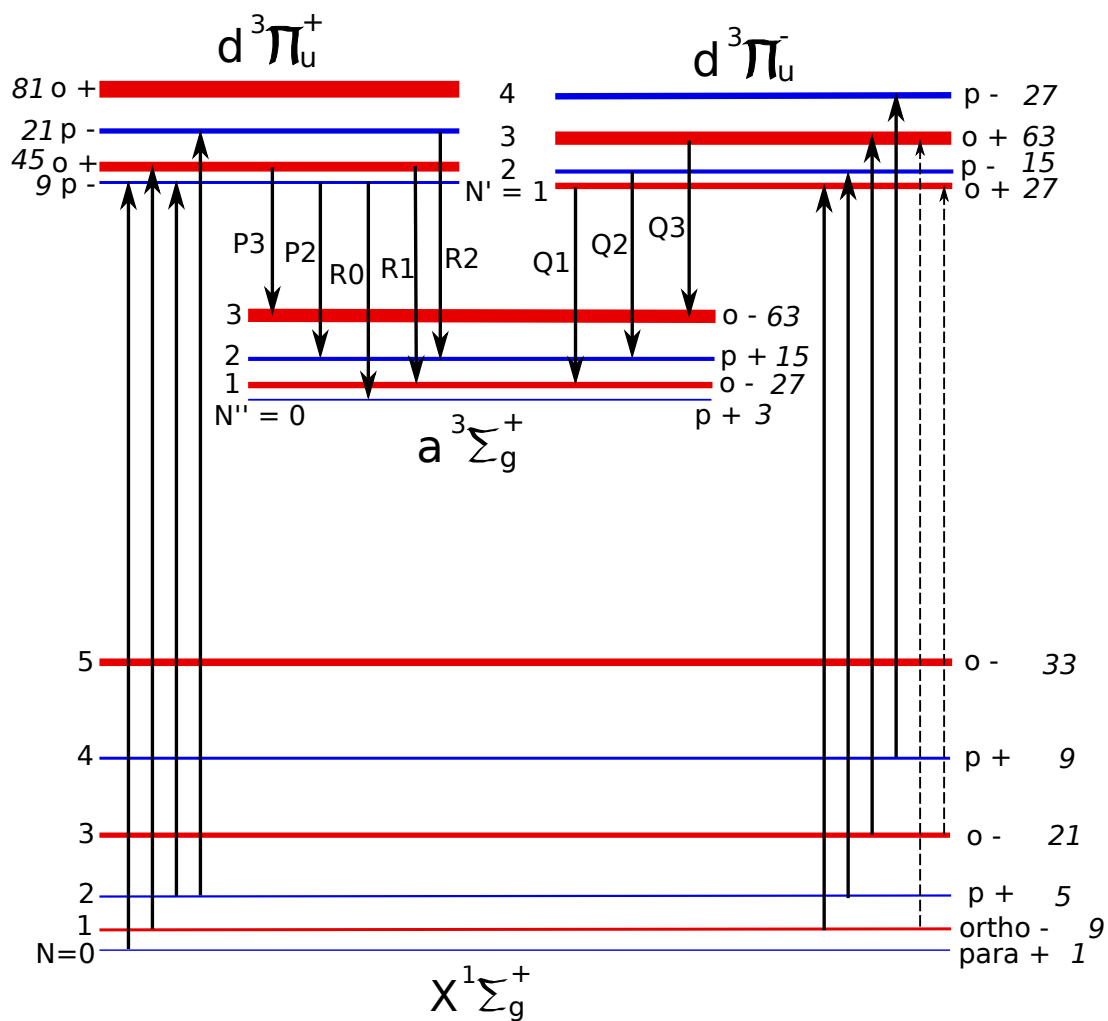
$$[\text{H}_2, d, 0, N'] \propto 3 g_{sj} (2N' + 1) e^{-\frac{E_{N'}}{kT}}$$

$$E_{N'} = hcB' N'(N' + 1) - hcD' N'^2(N' + 1)^2$$

$$B'_{d,0} = 30.36 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_{X,0} = 60.85 \text{ cm}^{-1}$$

Př.: Rotační teplota H₂



Za vysokého tlaku

$$I_j \propto A_{d-a, 0-0, j-j} [H_2, d, 0, N']$$

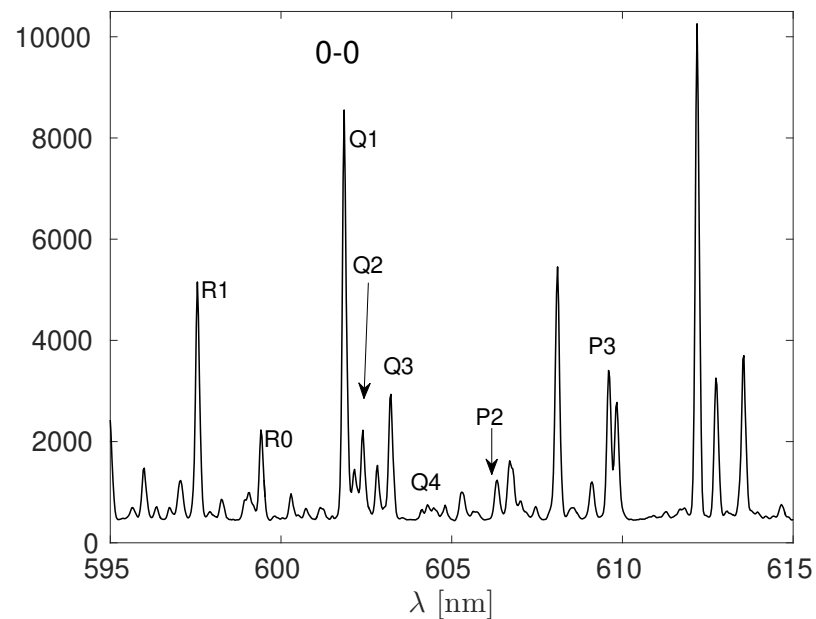
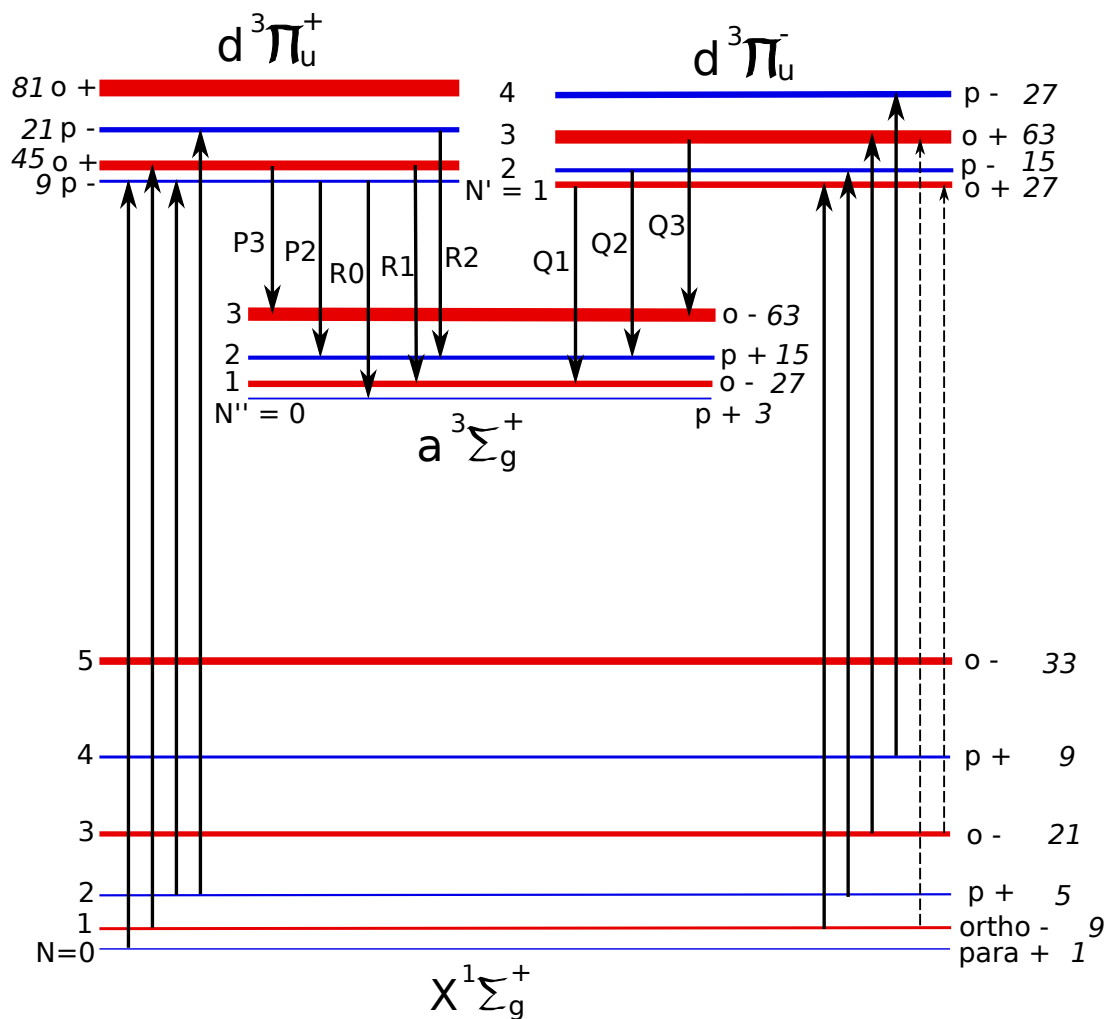
$$[H_2, d, 0, N'] \propto 3 g_{sj} (2N' + 1) e^{-\frac{E_{N'}}{kT}}$$

$$E_{N'} = hcB' N'(N' + 1) - hcD' N'^2 (N' + 1)^2$$

$$B'_{d,0} = 30.36 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_{X,0} = 60.85 \text{ cm}^{-1}$$

Př.: Rotační teplota H₂



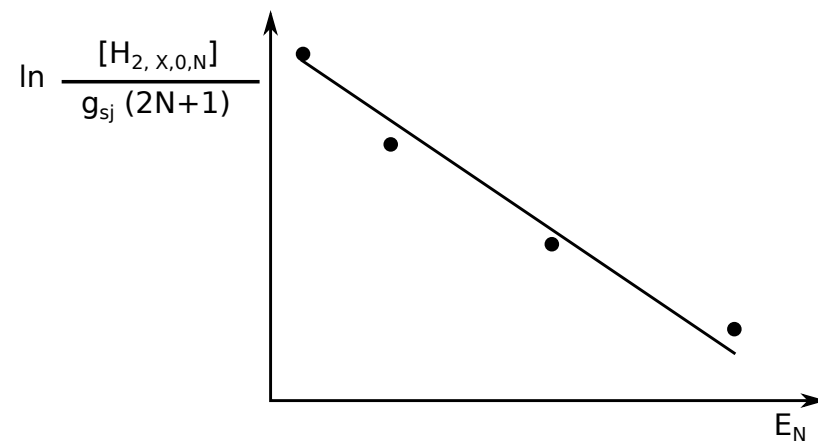
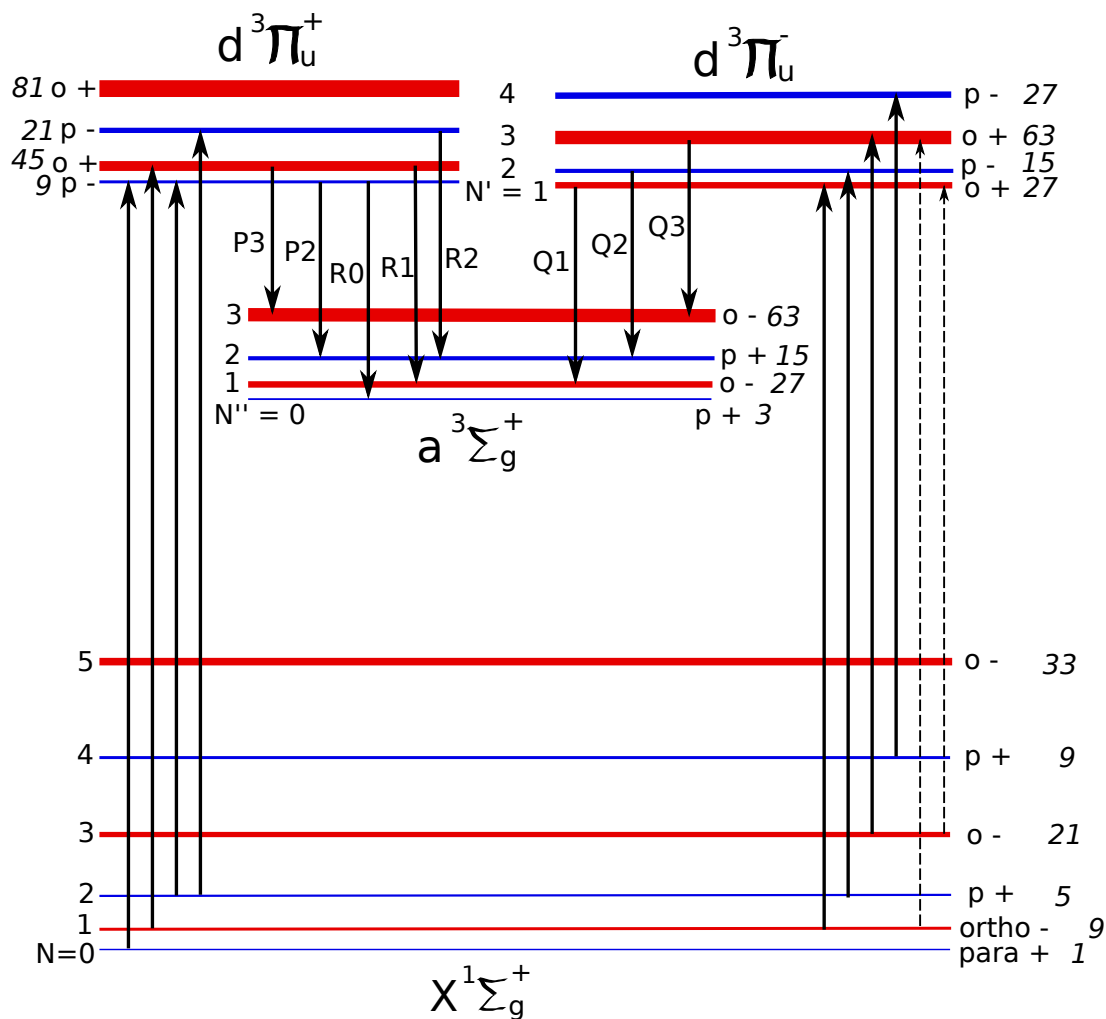
Za nízkého tlaku

$$I_j \propto \eta_j \sum_N R_{X \rightarrow d, 0 \rightarrow v', N \rightarrow N'} [H_2, X, 0, N]$$

$$[H_2, X, 0, N] \propto g_s (2N + 1) e^{-\frac{E_N}{kT}}$$

relat. R	$N' = 1$	2	3	4
$N = 0$		0.3		0.03
1	1		0.19	
2		0.98		0.16
3	0.08		0.98	

Př.: Rotační teplota H₂



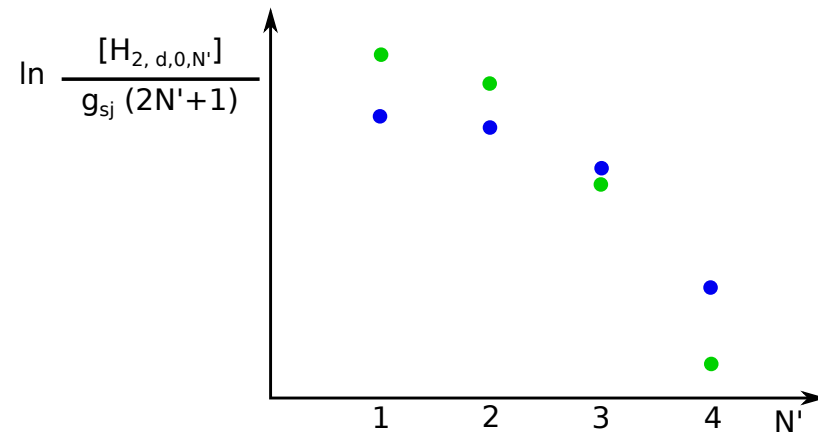
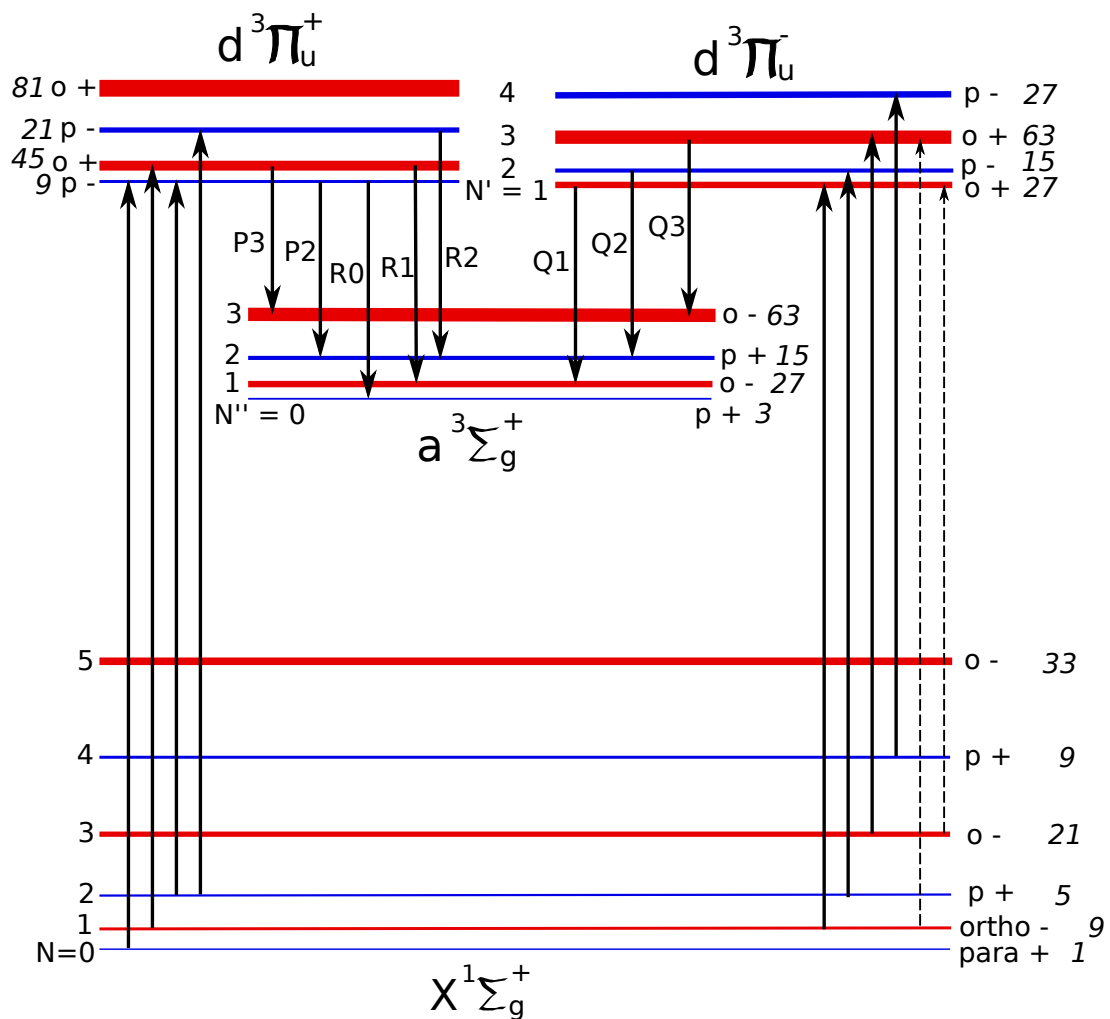
Za nízkého tlaku

$$I_j \propto \eta_j \sum_N R_{X \rightarrow d, 0 \rightarrow v', N \rightarrow N'} [H_2, X, 0, N]$$

$$[H_2, X, 0, N] \propto g_s(2N+1) e^{-\frac{E_N}{kT}}$$

relat. R	N' = 1	2	3	4
N = 0		0.3		0.03
1	1		0.19	
2		0.98		0.16
3	0.08		0.98	

Př.: Rotační teplota H₂



$$B'_{d,0} = 30.36 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_{X,0} = 60.85 \text{ cm}^{-1}$$

$$E \approx hcBN(N+1)$$

relat. R	$N' = 1$	2	3	4
$N = 0$		0.3		0.03
1	1		0.19	
2		0.98		0.16
3	0.08		0.98	

Jak se bude lišit rotační rozdělení stavu $d^3 \pi_u^-$ za nízkého a vysokého tlaku?