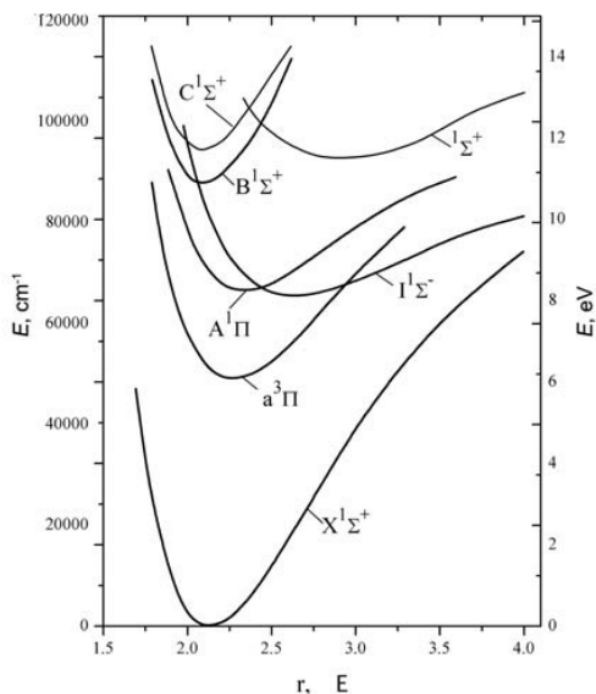


F7100 Diagnostické metody 1

Molekulová spektroskopie – cvičení 2022

Spektrum oxidu uhelnatého



	T_e/cm^{-1}	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	$D_e/10^{-6} \text{cm}^{-1}$	r/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 2022: 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.) 27.9. cvičení nebude – místo něj proběhne pokračování přednášky. První cvičení proběhne 4.10., druhé (delší) 11.10.

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 a disociační energii 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 energie 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 měřeného spektra přechodu $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ pro vibrační teplotu 2 500 K a rotační teplotu 400 K. Předpokládejme, že přístrojovou funkci spektrometru lze popsat Gaussovým rozdělením s FWHM 50 GHz. Ostatní rozšíření spektrálních čar můžete zanedbat.

Poznámka: V tomto cvičení je možné zanedbat Λ -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 Λ -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. Ochkin: 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	$\frac{J'-1}{2} = \frac{J''}{2}$