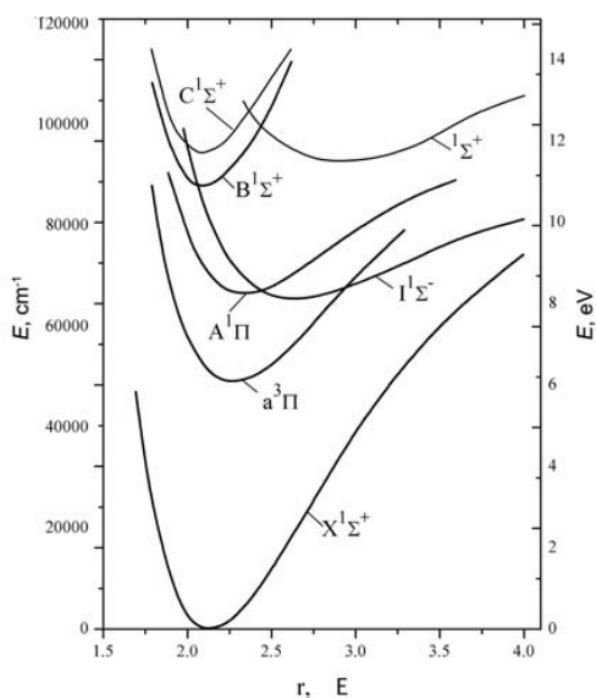


# F7100 Diagnostické metody 1

## Molekulová spektroskopie – cvičení 2024

### 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 2024:** 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.) 8.10. cvičení nebude – místo něj proběhne pokračování přednášky. První cvičení proběhne 15.10., druhé (delší) 22.10.

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. orbitaly  $\pi_{u,2p_{x,y}}$  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. Ze znalosti rotační konstanty spočítejte délku molekuly CO (v různých stavech).
5. 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   |

6. 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.
7. Pro přechod  $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$  odhadněte energie a vlnové délky fotonů jednotlivých vibračních pásů. (Výsledek znázorněte i graficky.)
8. 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.
9. 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.
- P. Vytvořte graf spektra přechodu  $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$  pro vibrační teplotu 2 000 K a rotační teplotu 300 K. Předpokládejme, že rozšíření každé spektrální čáry 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. Ochkin: Spectroscopy of Low Temperature Plasma, Wiley, 2009.*

*(Hodnoty pro přechody  $8 \rightarrow 0$  a  $11 \rightarrow 0$  jsou pravděpodobně překlep, realističtější hodnoty jsou  $1 \cdot 10^{-5}$ .)*

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     | $\frac{J'-1}{2} = \frac{J''}{2}$   |