1 Struktura molekul

2 Přechody

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.

Interakce popsány **Hundovými případy** a – e.

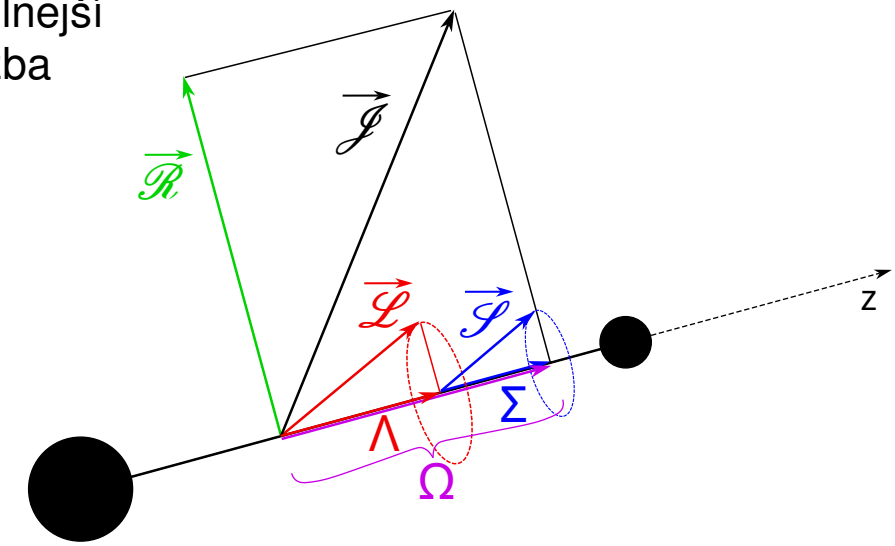
Hyperjemná struktura: interakce s jaderným spinem.

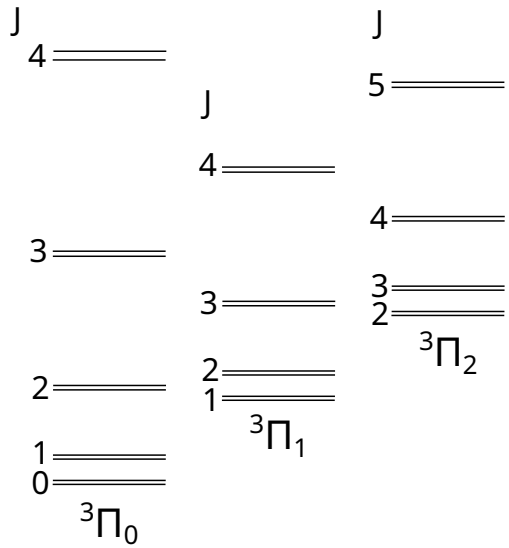
Hundův případ a

- Pokud je elektrostatická vazba ($\vec{\mathscr{L}}$ na osu z) silnější než spin-orbitální vazba a ta je silnější než vazba spin-rotační.
- Dobrá kvantová čísla: Λ, S, Σ, $\Omega = \Lambda + \Sigma$, $J = \Omega + R$.
- Spin-orbitální interakce: $2S + 1$ komponent, ${}^{(2S+1)}\Lambda_{\Omega}$.
-

$$
\begin{aligned}
\vec{\mathscr{O}} &= \vec{\mathscr{L}} + \vec{\mathscr{S}}, \qquad \mathscr{O}_z = \hbar\Omega \\
\vec{\mathscr{J}} &= \vec{\mathscr{O}} + \vec{\mathscr{R}}, \qquad \vec{\mathscr{R}} \perp \vec{z} \\
\mathscr{J}^2 &= \mathscr{O}_z^2 + \mathscr{R}^2 + 2\,\vec{\mathscr{R}} \cdot \vec{\mathscr{O}}_\perp + \mathscr{O}_\perp^2 \\
J(J+1) &= \Omega^2 + R(R+1) + \frac{\mathscr{O}_\perp^2}{\hbar^2} + \frac{2\,\vec{\mathscr{R}} \cdot \vec{\mathscr{O}}_\perp}{\hbar^2} \\
E_{rot\,0} &= hcB\left[J(J+1) - \Omega^2 - \frac{\mathscr{O}_\perp^2}{\hbar^2} - \frac{2\,\vec{\mathscr{R}} \cdot \vec{\mathscr{O}}_\perp}{\hbar^2}\right] \\
E_{rot} &\approx hcB\,J(J+1)
\end{aligned}
$$

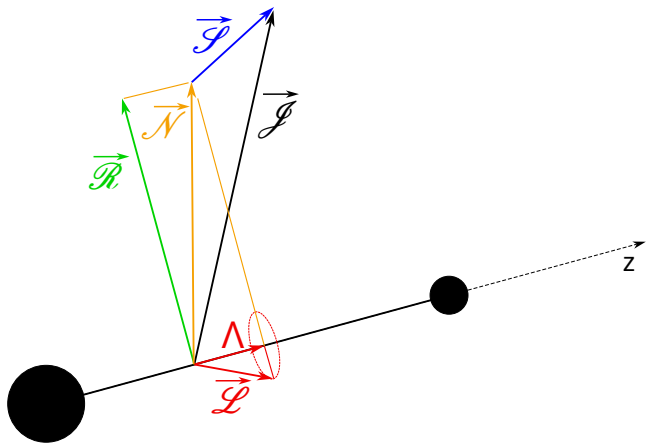
- $J \geq \Omega$, nemusí existovat stav s $J = 0$ a $E_{rot} = 0$
- Λ-zdvojení

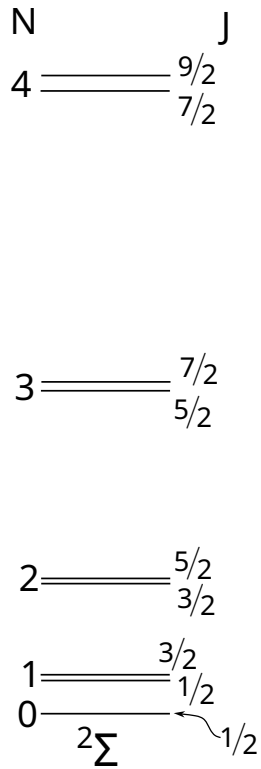




Hundův případ b

- Pokud je vazba na rotaci silnější, než spin-orbitální vazba.
  Je-li orbitální moment hybnosti elektronů nenulový, je jeho vazba na osu z v tomto případě silnější, než vazby na rotaci.
- Častý pro Σ stavy ($\Lambda = 0$, bez spin-orbitální interakce).
- Dobrá kvantová čísla: Λ, $N = \Lambda + R$, S, $J = N + S$.
- Stavy se místo kvantového čísla J často označují kvantovým číslem N.
- $$E_{rot} = hcB\,N(N+1)$$
- K rotační energii se přidává energie spin-rotačního štěpení ($2S+1$ komponent: $J = N - S$, $N - S + 1$, $\ldots$, $N + S$).





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

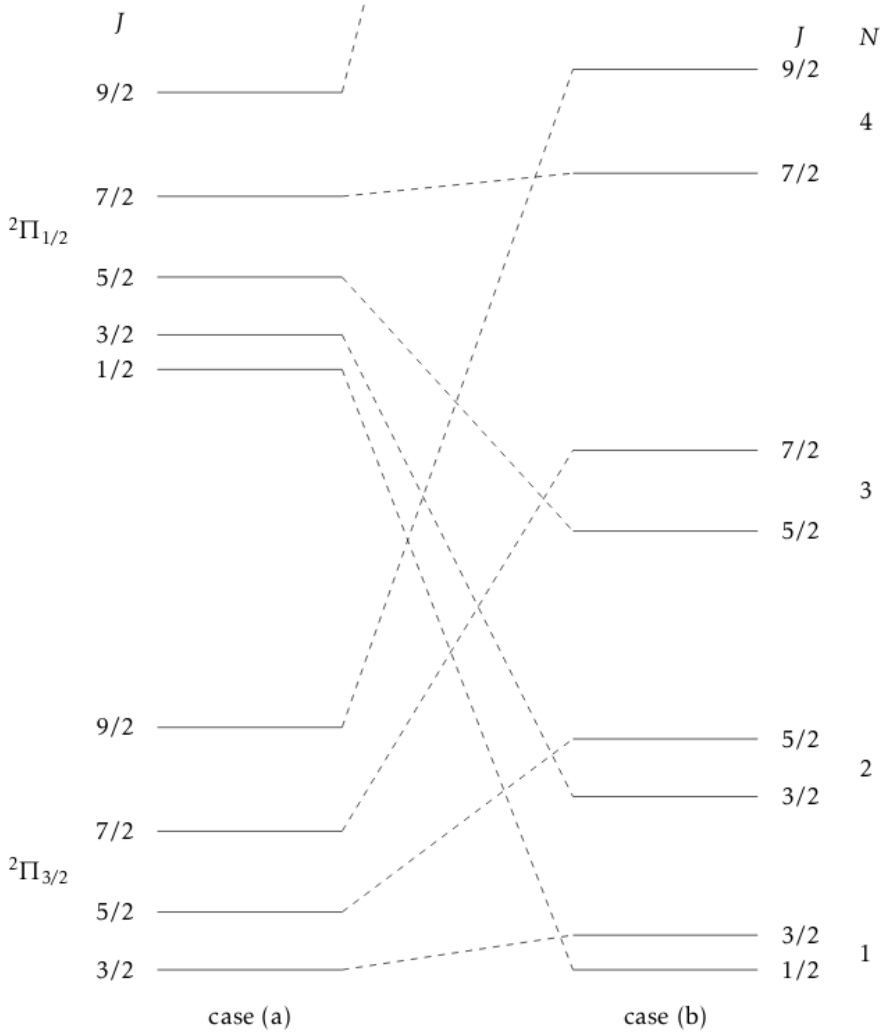
Hundovy případy a, b pro stav $^2\Pi$

Hundův případ a

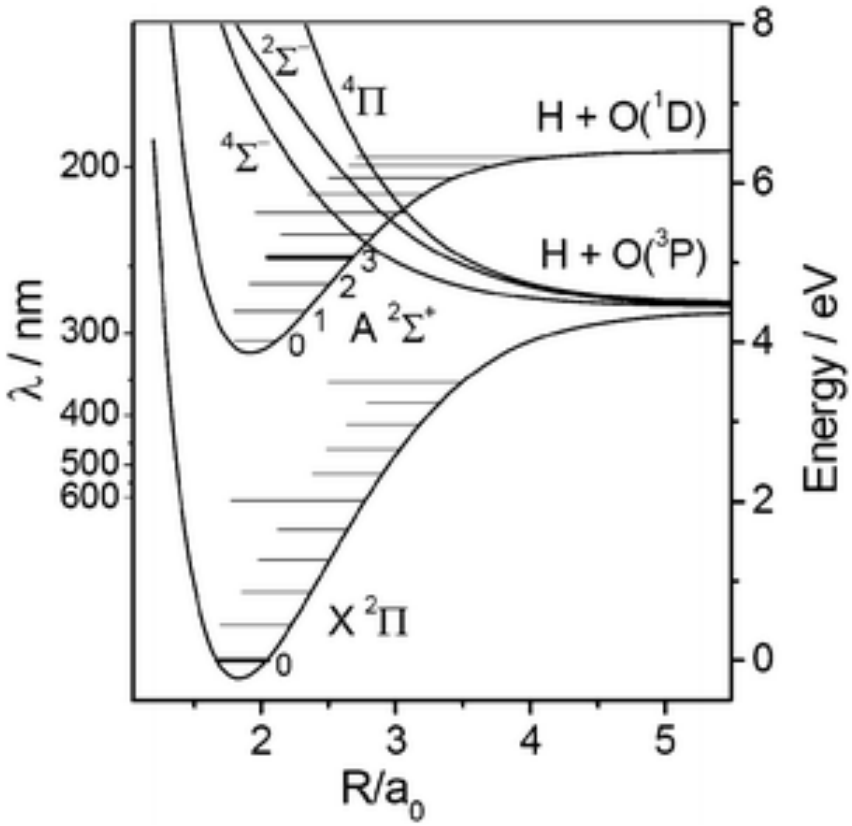
$$
\begin{aligned}
&\Lambda \\
\Omega &= \Lambda + \Sigma \\
J &= \Omega + R \\
E_{rot} &= B\,J(J+1)
\end{aligned}
$$

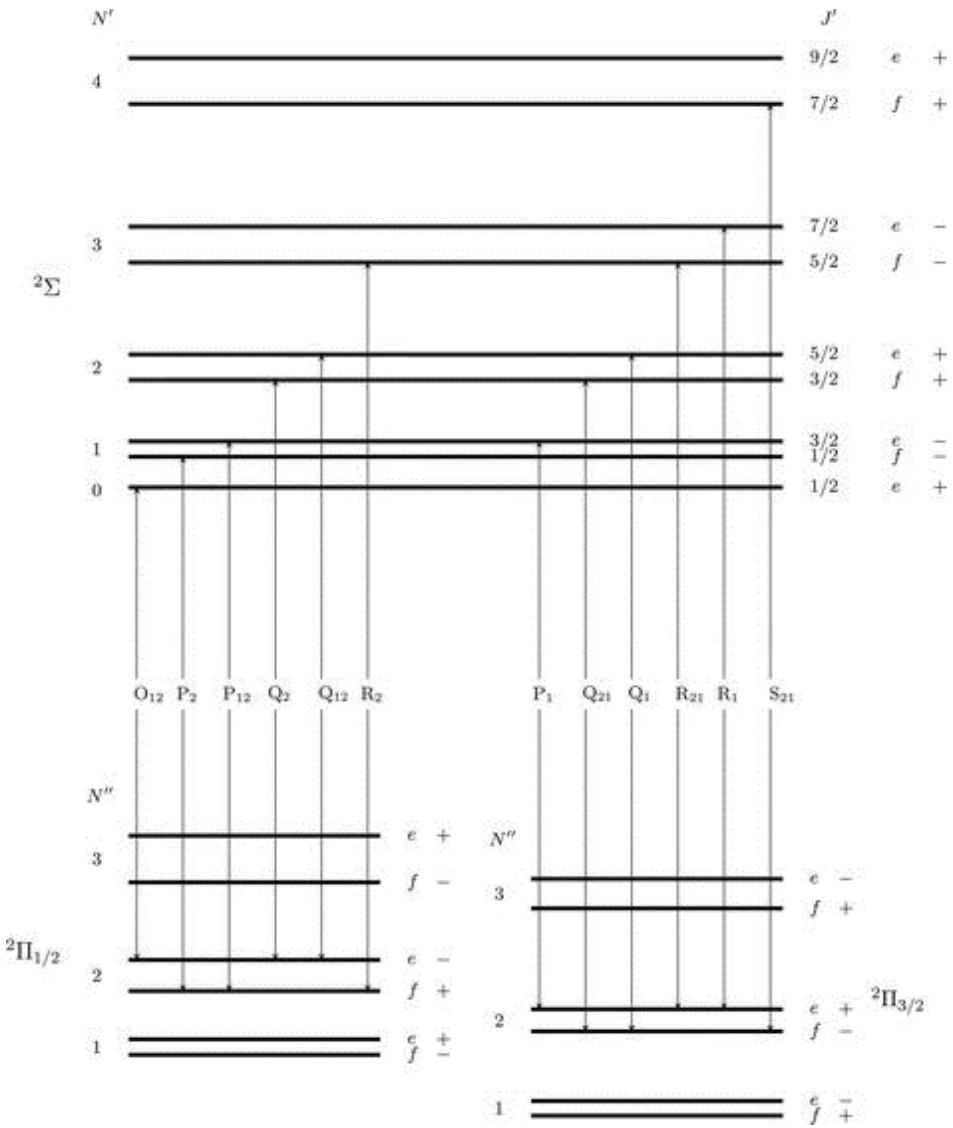
Hundův případ b

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



OH: vazba spin-orbitální, spin-rotační i Λ-zdvojení





1 Struktura molekul

2 Přechody

3 Za hranicemi Bornovy-Oppenheimerovy aproximace

4 Optická emisní spektroskopie (nejen) plazmatu

5 Fotoluminiscence

6 Fotoluminiscenční diagnostika

7 Laserem indukovaná fluorescence plazmatu

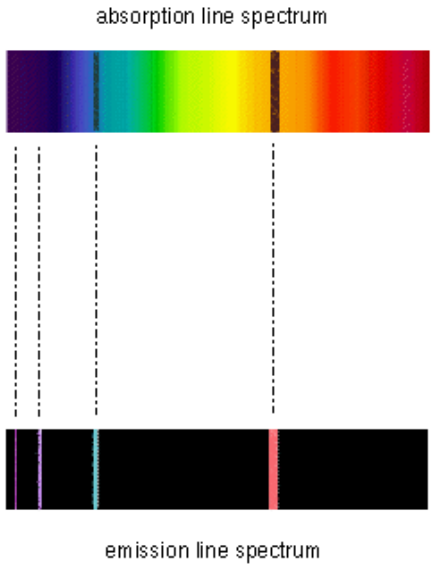
Optická emisní spektroskopie

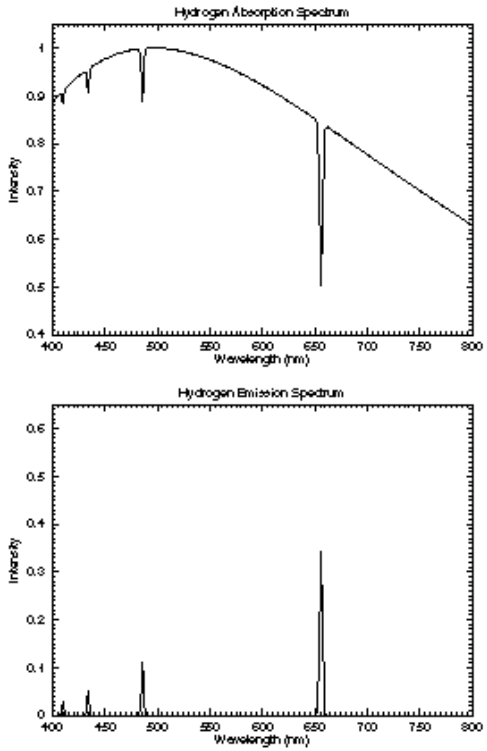
Optická spektroskopie:

- absorpční
- emisní
- kombinace:
  - fotoluminiscence
  - reabsorpce

Rozptyl:

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

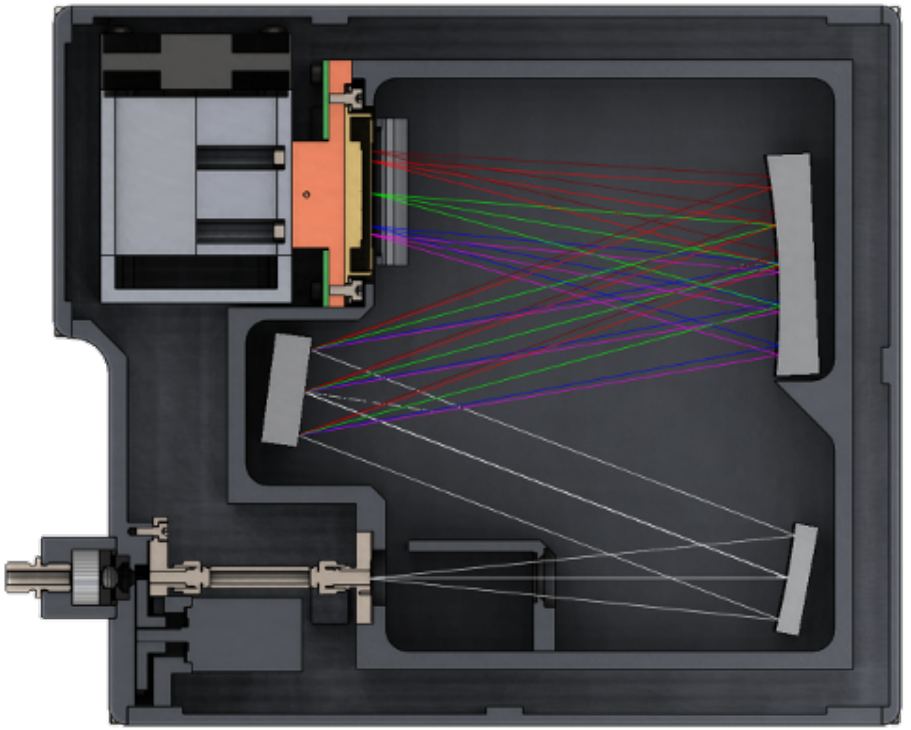




Spektrometr

Součásti spektrometru:

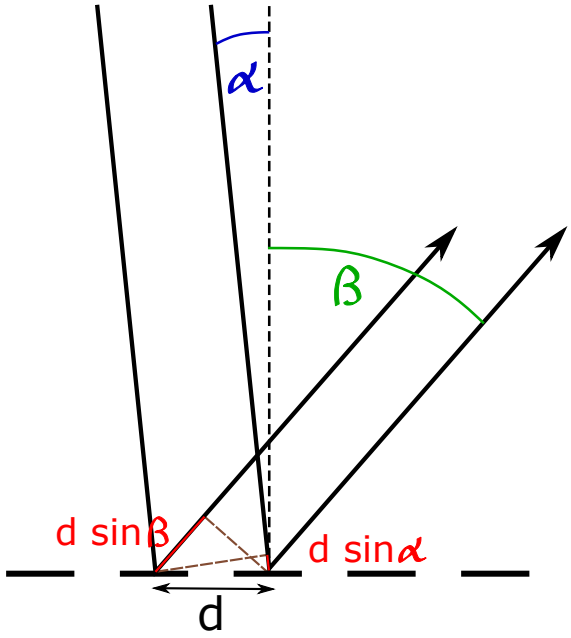
- vstupní štěrbina
- zrcadlo
- disperzní prvek
  - mřížka
  - hranol
- zrcadlo
- detektor
  - CCD
  - ICCD
  - fotonásobič
  - ...

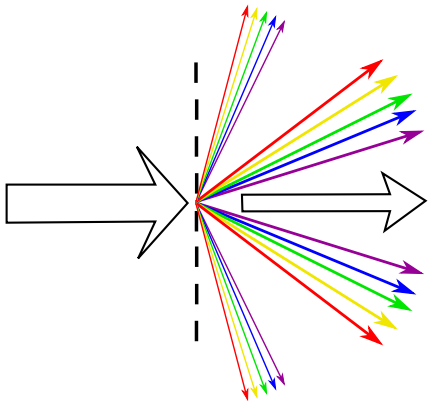


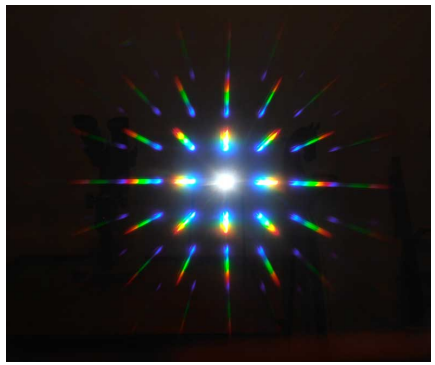
Spektrometr – mřížka

Součásti spektrometru:

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



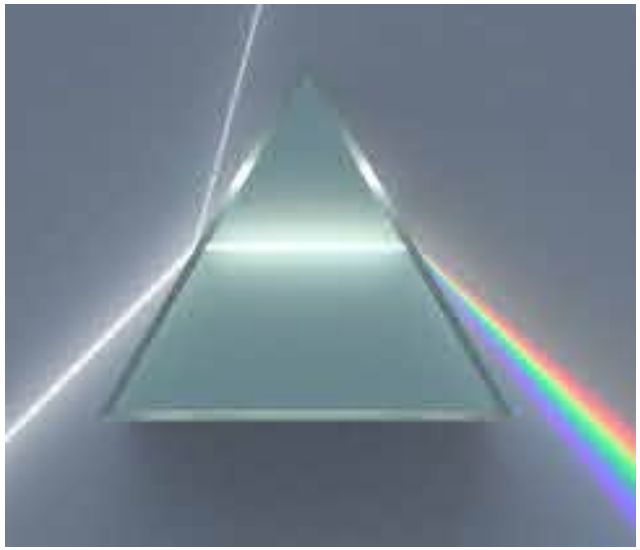


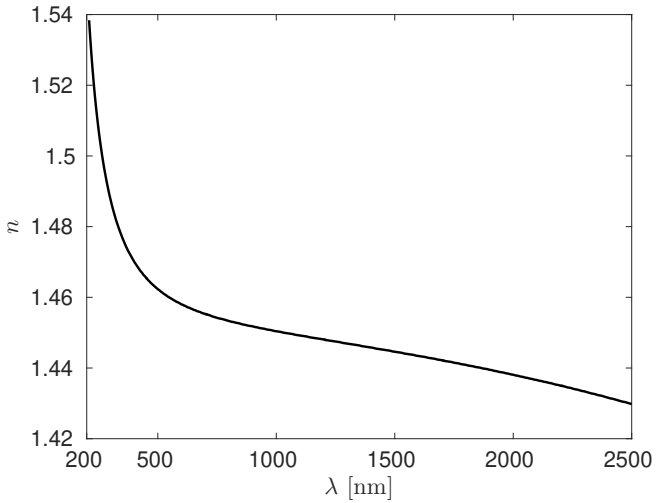


Spektrometr – hranol

Součásti spektrometru:

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

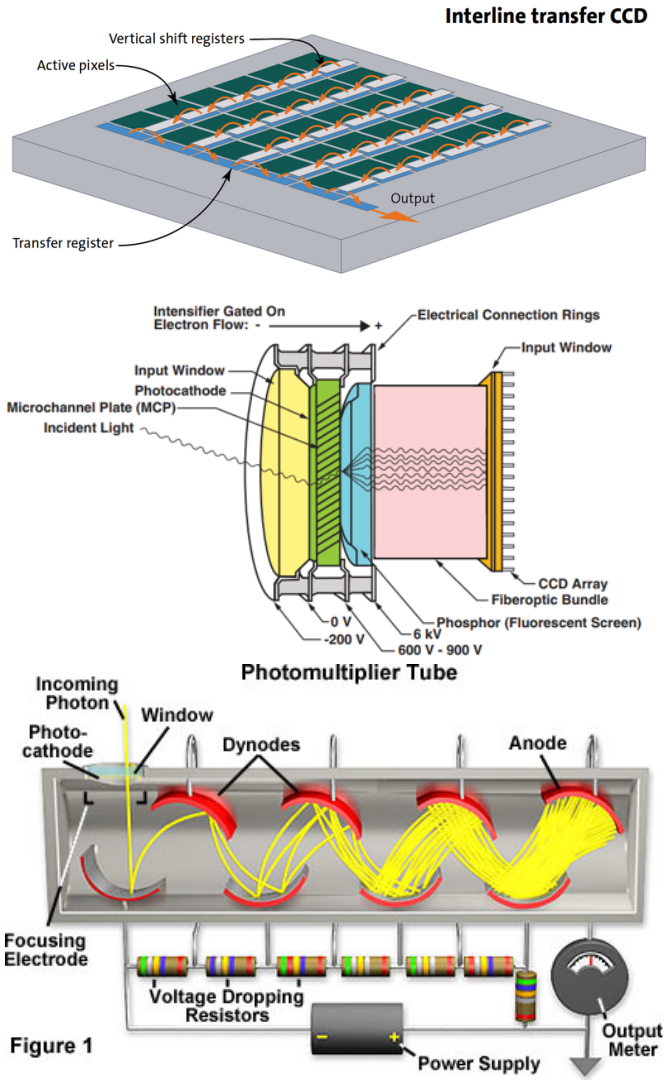




Spektrometr – detektor

Součásti spektrometru:

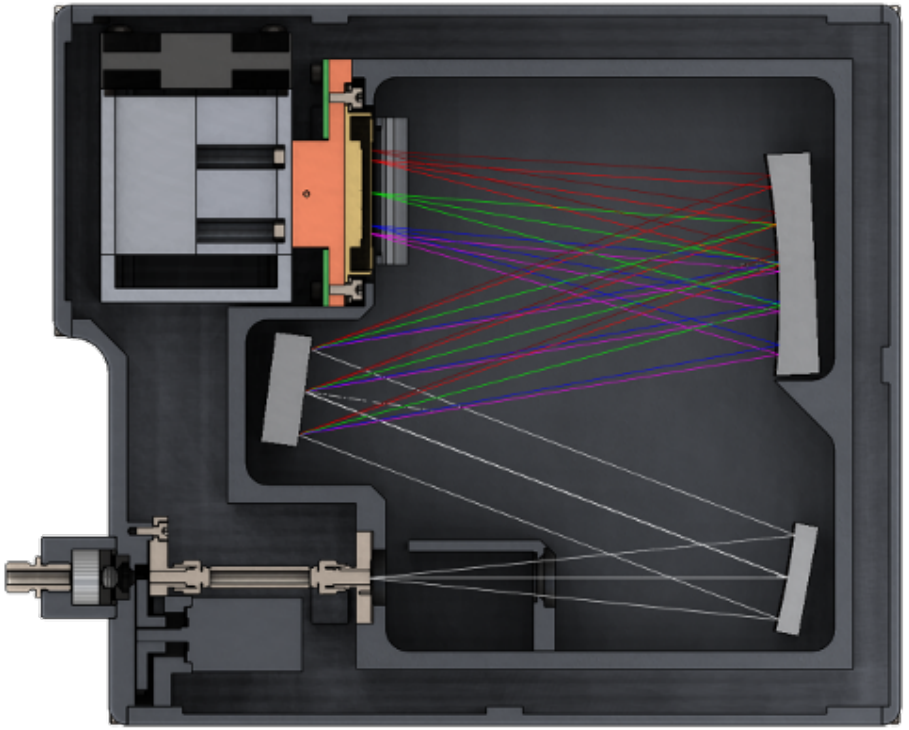
- vstupní štěrbina
- zrcadlo
- disperzní prvek
  - mřížka
  - hranol
- zrcadlo
- detektor
  - CCD
  - ICCD
  - fotonásobič
  - …



Spektrometr

Součásti spektrometru:

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

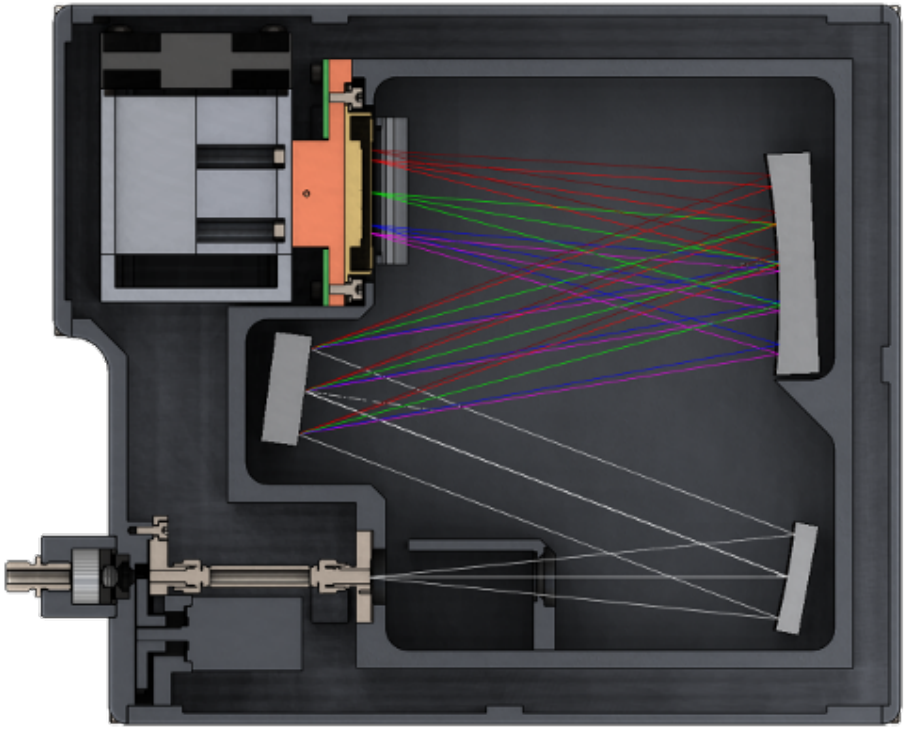


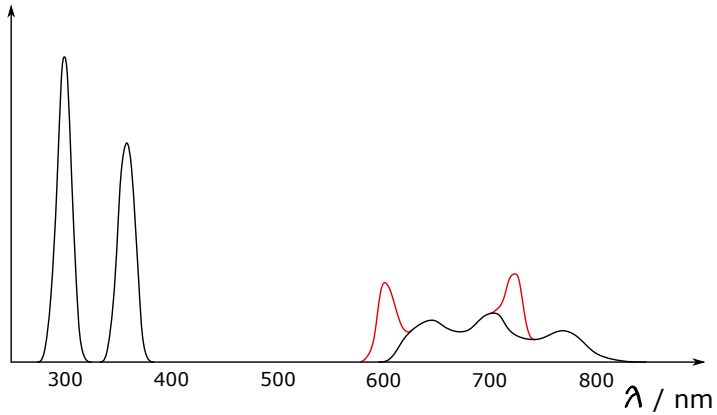
- spektrální rozsah, spektrální rozlišení
- citlivost, SNR, dynamický rozsah
- časové rozlišení, možnost synchronizace
- ...

Spektrometr

Součásti spektrometru:

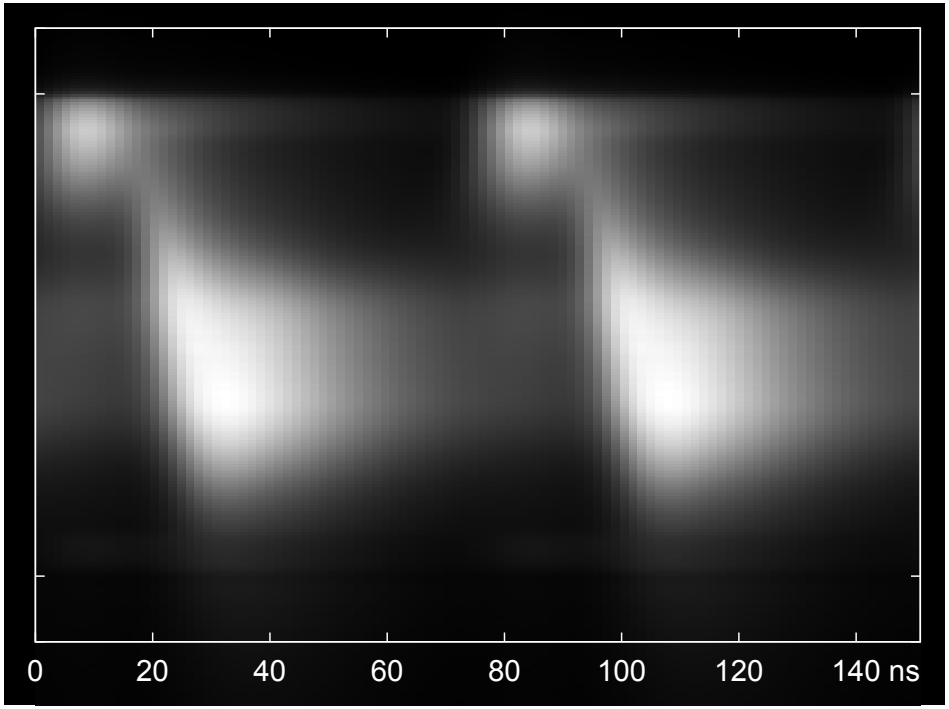
- vstupní štěrbina
- zrcadlo
- disperzní prvek
  - mřížka
  - hranol
- zrcadlo
- detektor
  - CCD
  - ICCD
  - fotonásobič
  - ...





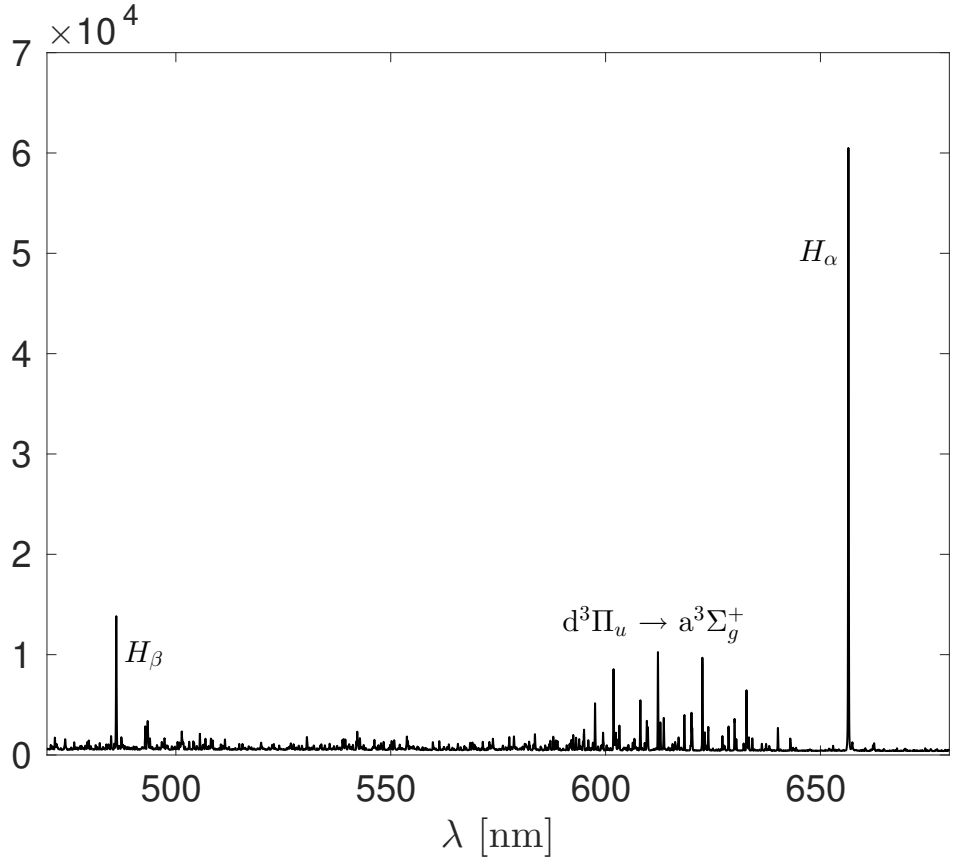
OES – využití v plazmatu

- Přítomnost částic, koncentrace a prostoročasové rozložení excitovaných částic



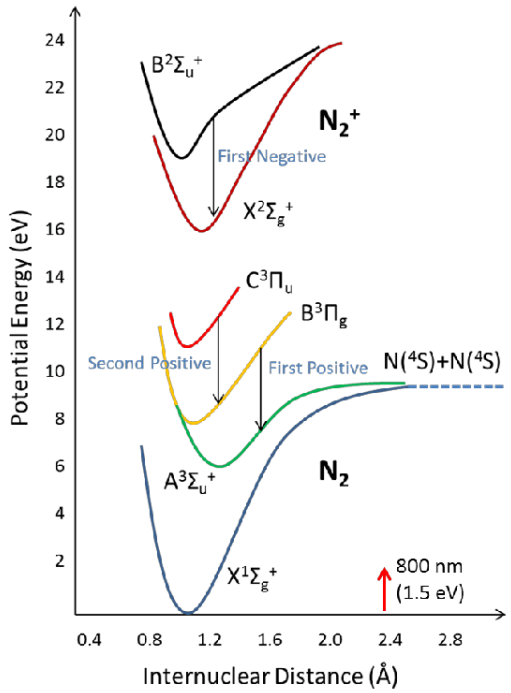
OES – využití v plazmatu

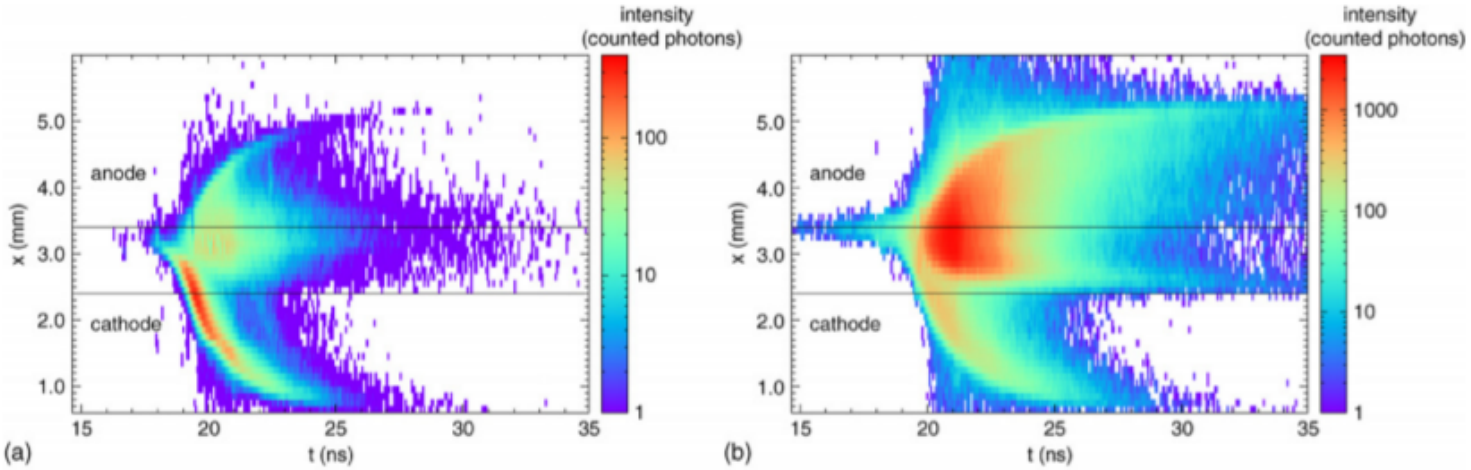
- Přítomnost částic, koncentrace a prostoročasové rozložení excitovaných částic
- Při použití modelů i koncentrace částic v základním stavu
  - absolutní měření intenzity
  - srovnání s jinou čarou, aktinometrie



OES – využití v plazmatu

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

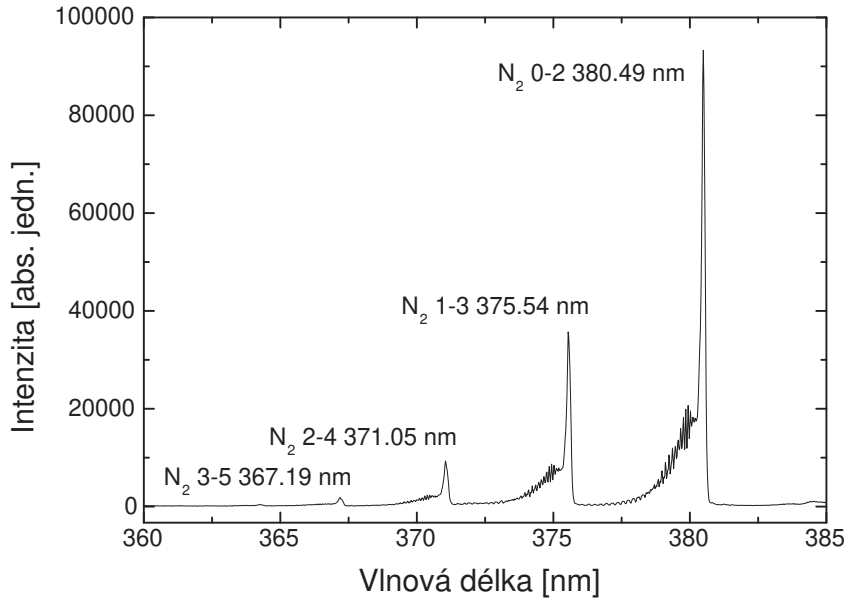


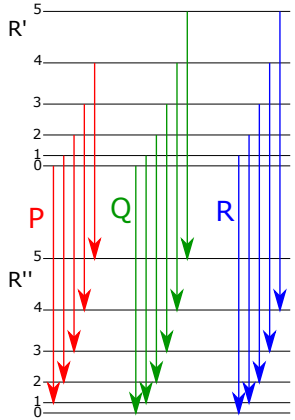


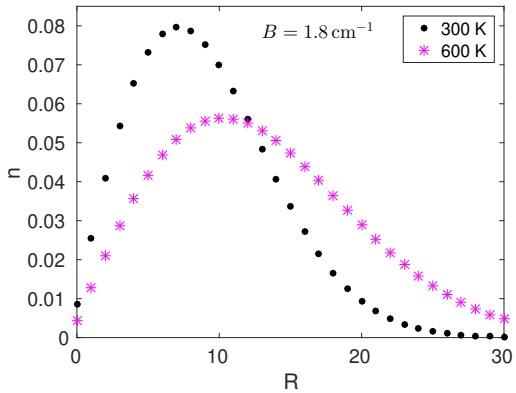
OES – využití v plazmatu

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

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



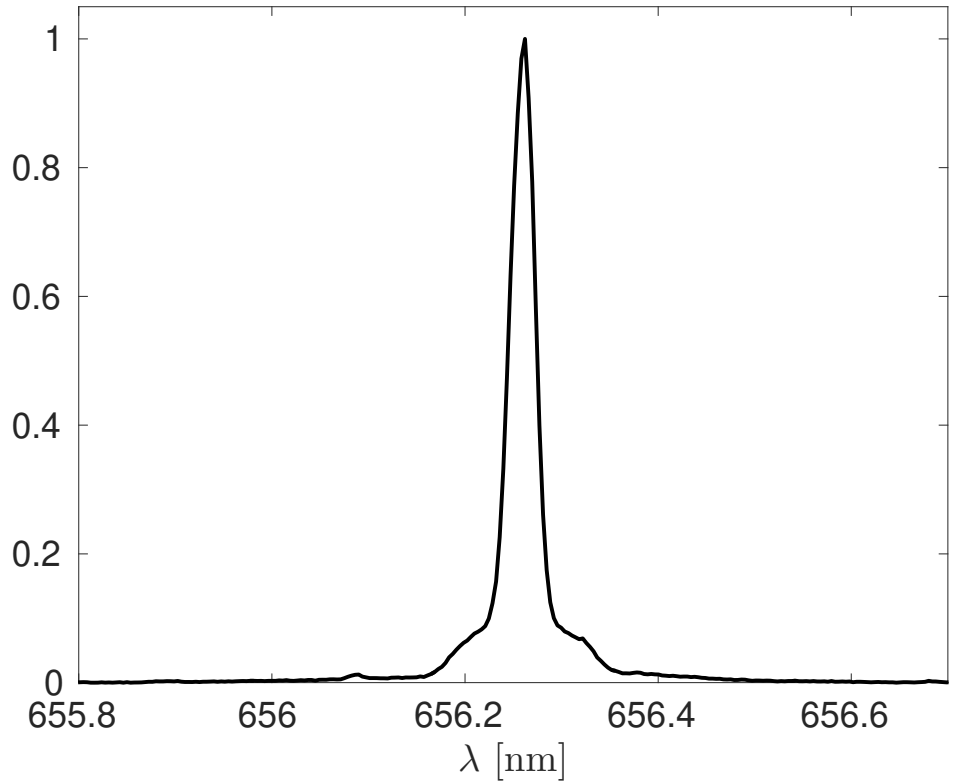




OES – využití v plazmatu

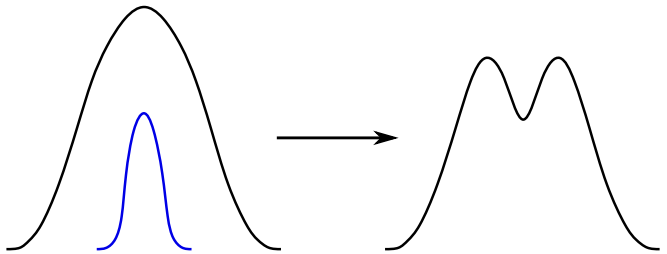
- Přítomnost částic, koncentrace a prostoročasové rozložení excitovaných částic
- Při použití modelů i koncentrace částic v základním stavu
- Energie elektronů, intenzita elektrického pole
- Rotační teplota
- Profil spektrální čáry

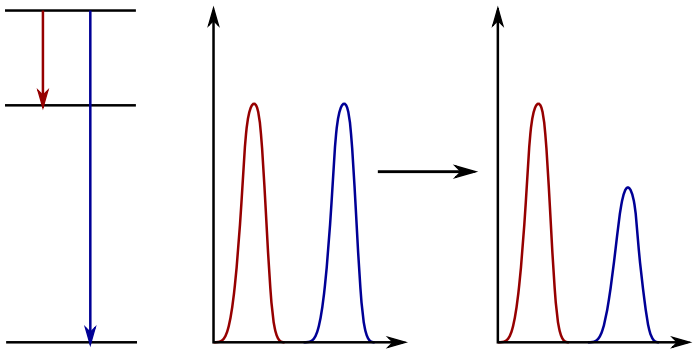
  (Voigtův profil: konvoluce Gaussova a Lorentzova profilu. Realita může být komplikovanější.)
  - koncentrace elektronů (rozšíření, Starkův jev), nebo jiných okolních částic (rozšíření)
  - teplota částic (rozšíření, Dopplerův jev)
  - elektrické pole (štěpení, Starkův jev)
  - magnetické pole (štěpení, Zeemanův jev)



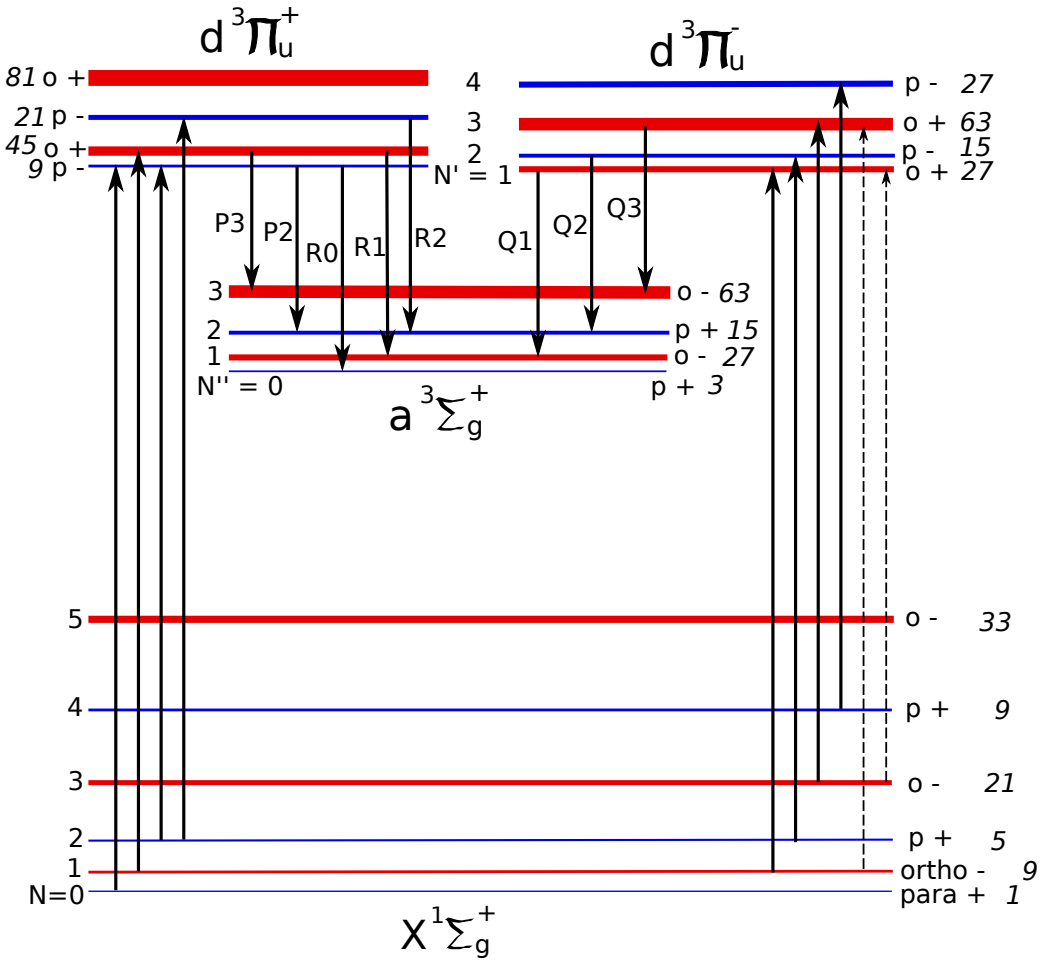
OES – využití v plazmatu

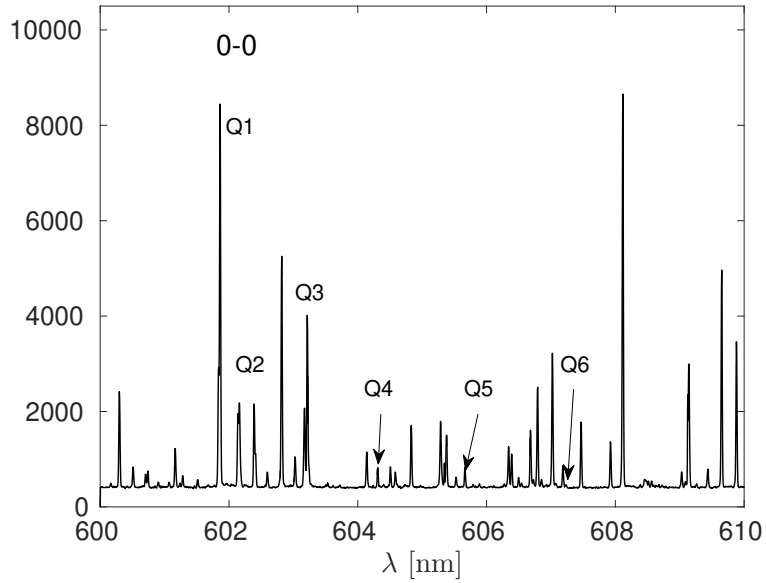
- Přítomnost částic, koncentrace a prostoročasové rozložení excitovaných částic
- Při použití modelů i koncentrace částic v základním stavu
- Energie elektronů, intenzita elektrického pole
- Rotační teplota
- Profil spektrální čáry
- Samoabsorpce – koncentrace spodních stavů
- . . .
- neinvazivní a jednoduchá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





Př.: Rotační teplota H_2





Za vysokého tlaku

$$I_j \propto A_{d-a,\,0-0,\,j-j} \left[\mathrm{H}_{2,\,d,0,N'}\right]$$

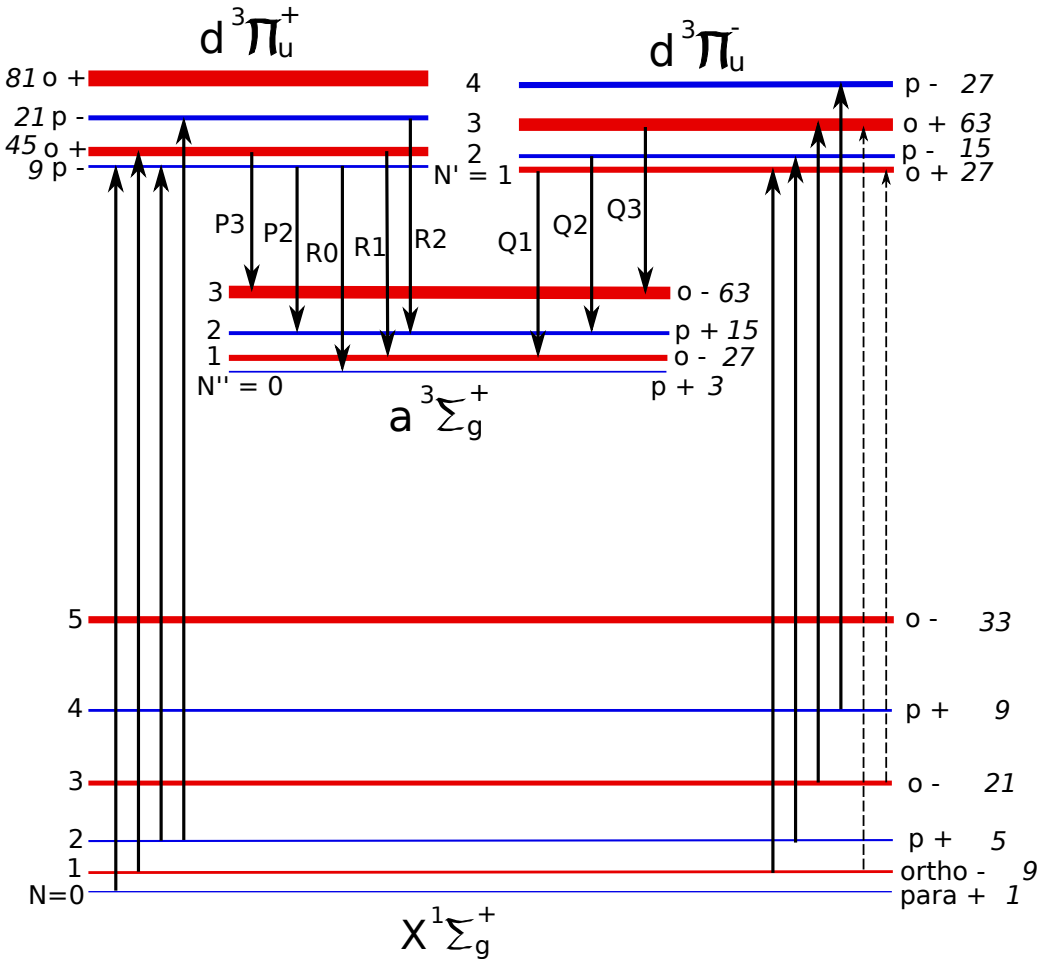
$$\left[\mathrm{H}_{2,\,d,0,N'}\right] \propto 3\, g_{sj} \left(2N'+1\right) \mathrm{e}^{-\frac{E_{N'}}{kT}}$$

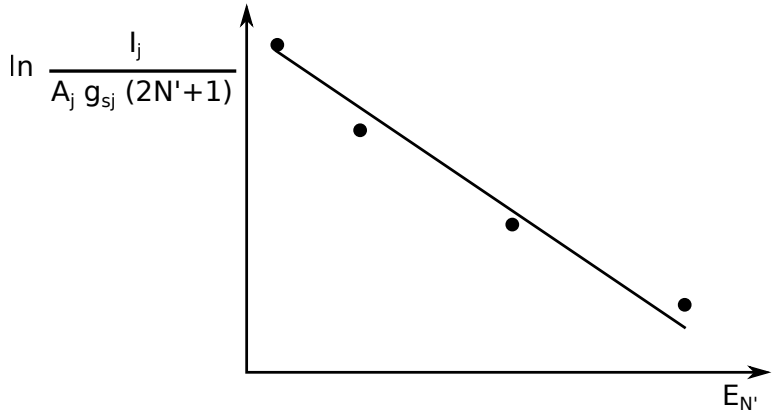
$$E_{N'} = hcB' N'(N'+1) - hcD' N'^2 (N'+1)^2$$

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

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

Př.: Rotační teplota H_2





Za vysokého tlaku

$$I_j \propto A_{d-a,\,0-0,\,j-j} \left[\mathrm{H}_{2,\,d,0,N'}\right]$$

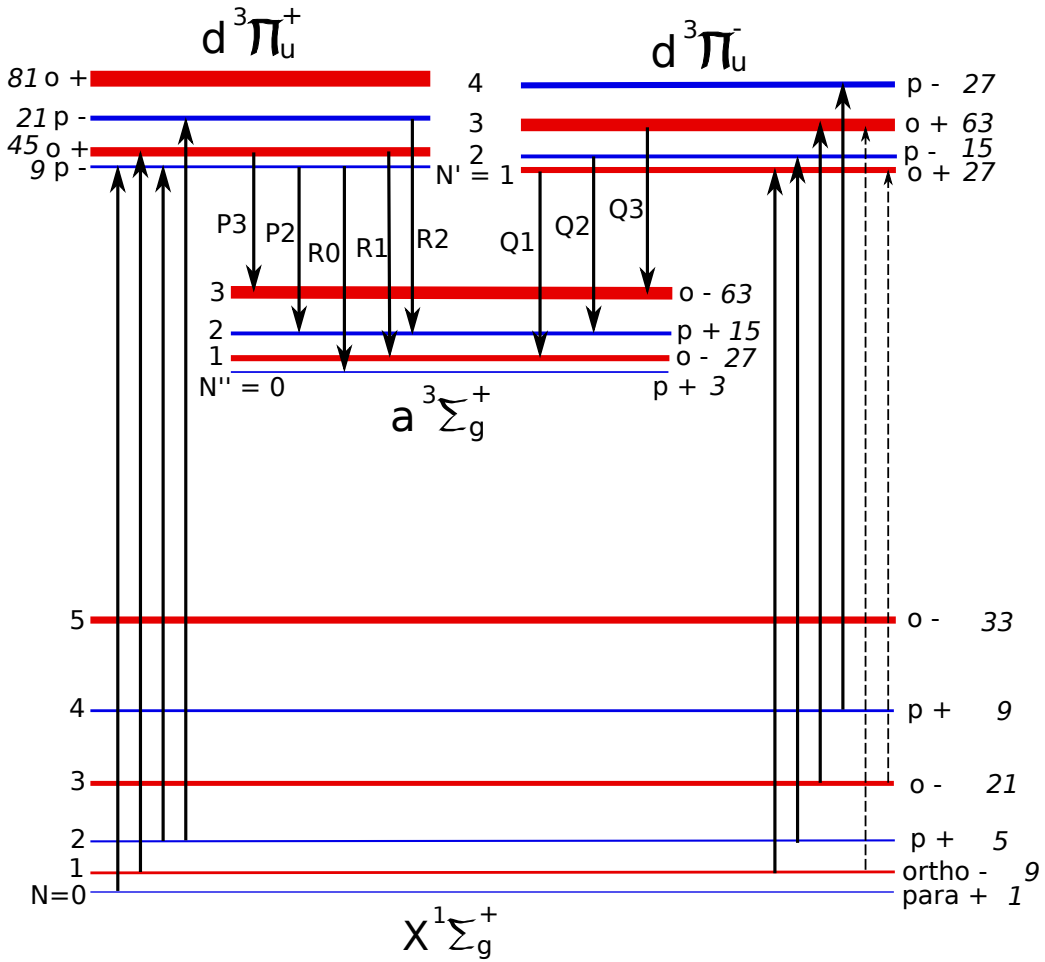
$$\left[\mathrm{H}_{2,\,d,0,N'}\right] \propto 3\, g_{sj} \left(2N'+1\right) \mathrm{e}^{-\frac{E_{N'}}{kT}}$$

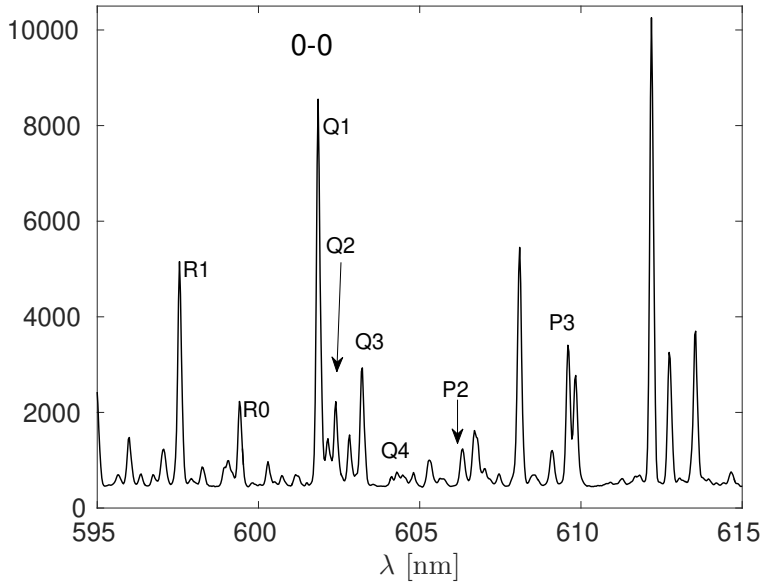
$$E_{N'} = hcB' N'(N'+1) - hcD' N'^2 (N'+1)^2$$

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

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

Př.: Rotační teplota H_2





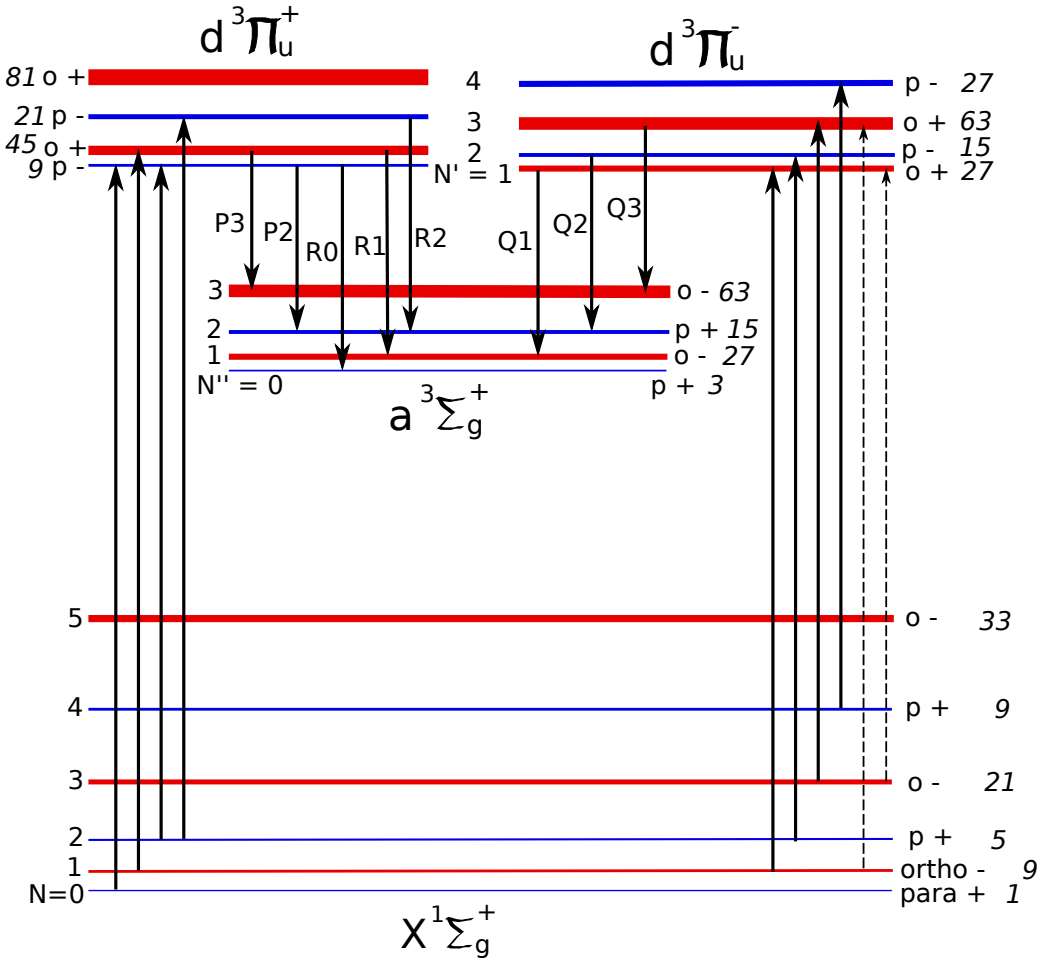
Za nízkého tlaku

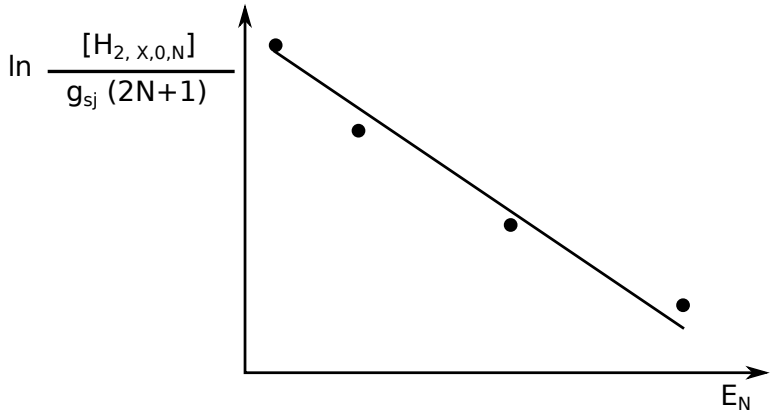
$$I_j \propto \eta_j \sum_N R_{X\to d,\,0\to v',\,N\to N'}\ \left[\mathrm{H_2},X,0,N\right]$$

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

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 H_2





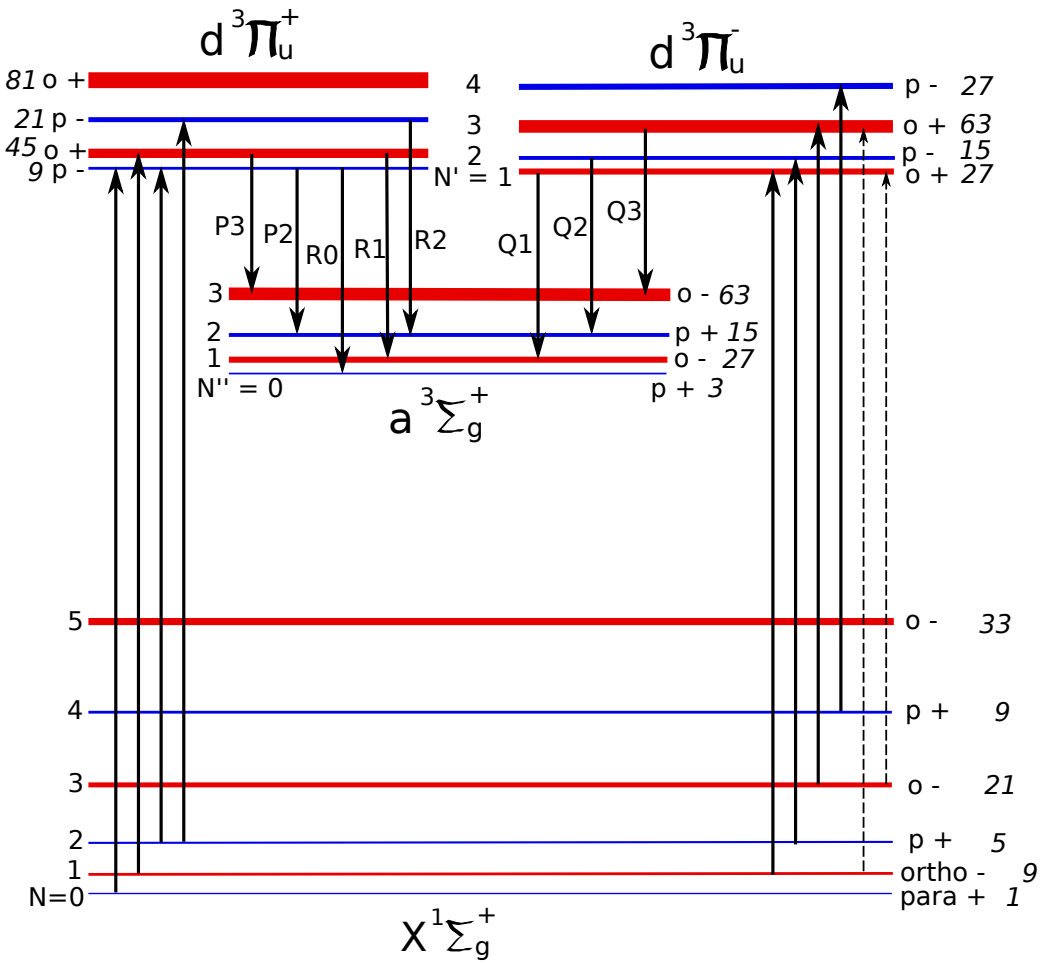
Za nízkého tlaku

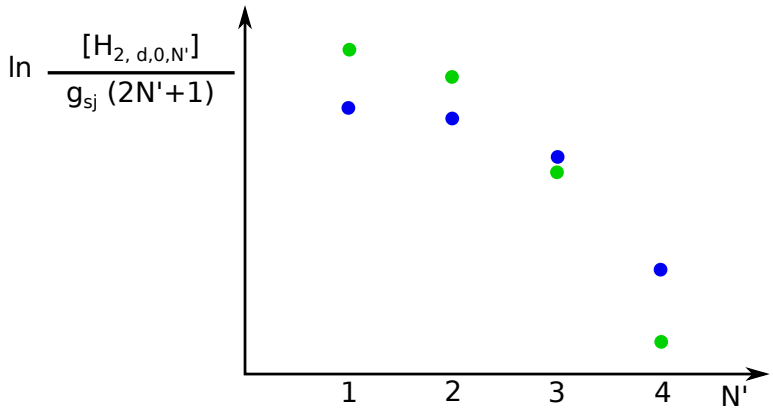
$$I_j \propto \eta_j \sum_N R_{X\to d,\,0\to v',\,N\to N'} \left[\mathrm{H}_2,\,X,0,N\right]$$

$$\left[\mathrm{H}_2,\,X,0,N\right] \propto g_s\,(2N+1)\,\mathrm{e}^{-\frac{E_N}{kT}}$$

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 H_2





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

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

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

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?