

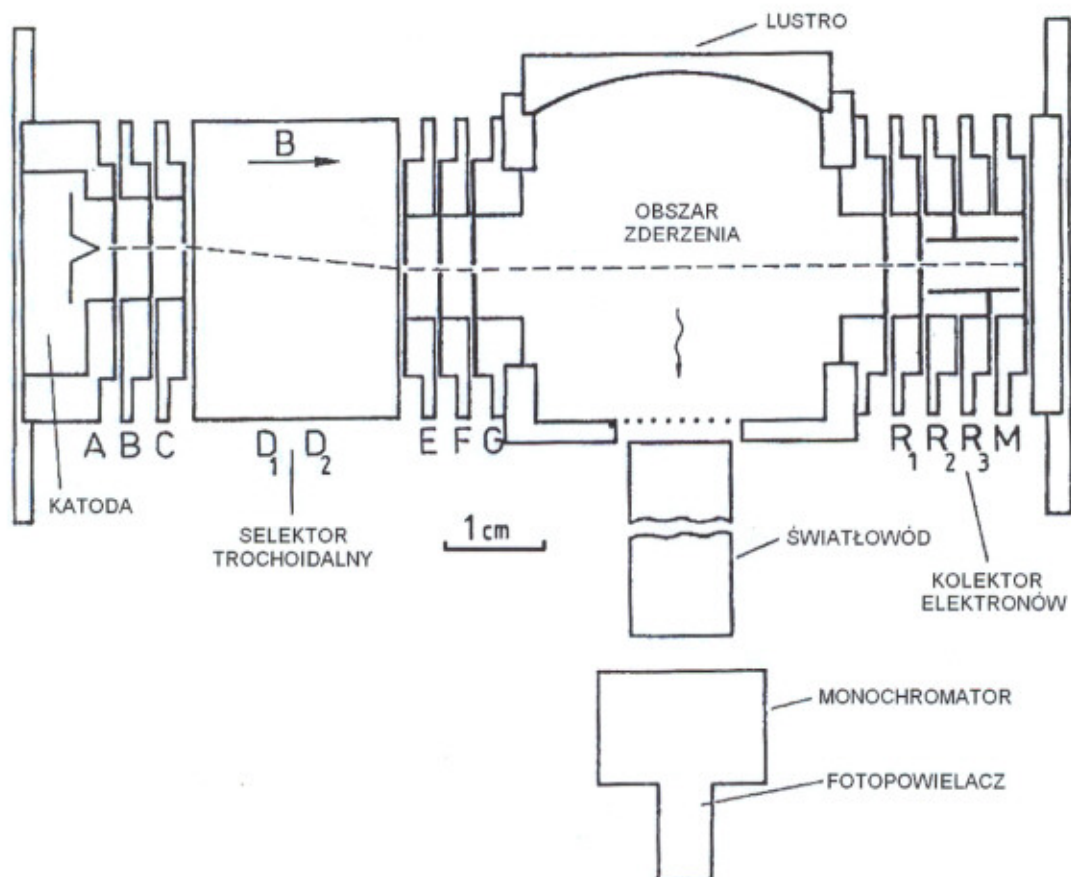
## WYZNACZANIE STAŁYCH SPEKTROSKOPOWYCH STANÓW WZBUDZONYCH CZĄSTECZKI AZOTU.

### 1. Wstęp.

Celem ćwiczenia było wyznaczenie na podstawie danych doświadczalnych stałych spektroskopowych stanów wzbudzonych cząsteczki azotu.

Podczas ćwiczenia obojętne cząsteczki azotu  $N_2$  bombardowane były wiązką elektronów. Powodowało to (wg [1]) wzbudzenie tripletowego stanu azotu  $C^3\Pi_u$ , który rozpadał się kaskadowo  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$  do stanu metastabilnego  $A^3\Sigma_u^+$ . Przejście  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$  jest stosunkowo silnym źródłem światła z zakresu widzialnego; jest to fluorescencja.

Pomiaru wykonane zostały przy pomocy spektrometru zderzeń elektronowych, którego schemat przedstawia rys.1 (wg [1]).



rys. 1. Schemat spektrometru zderzeń elektronowych.

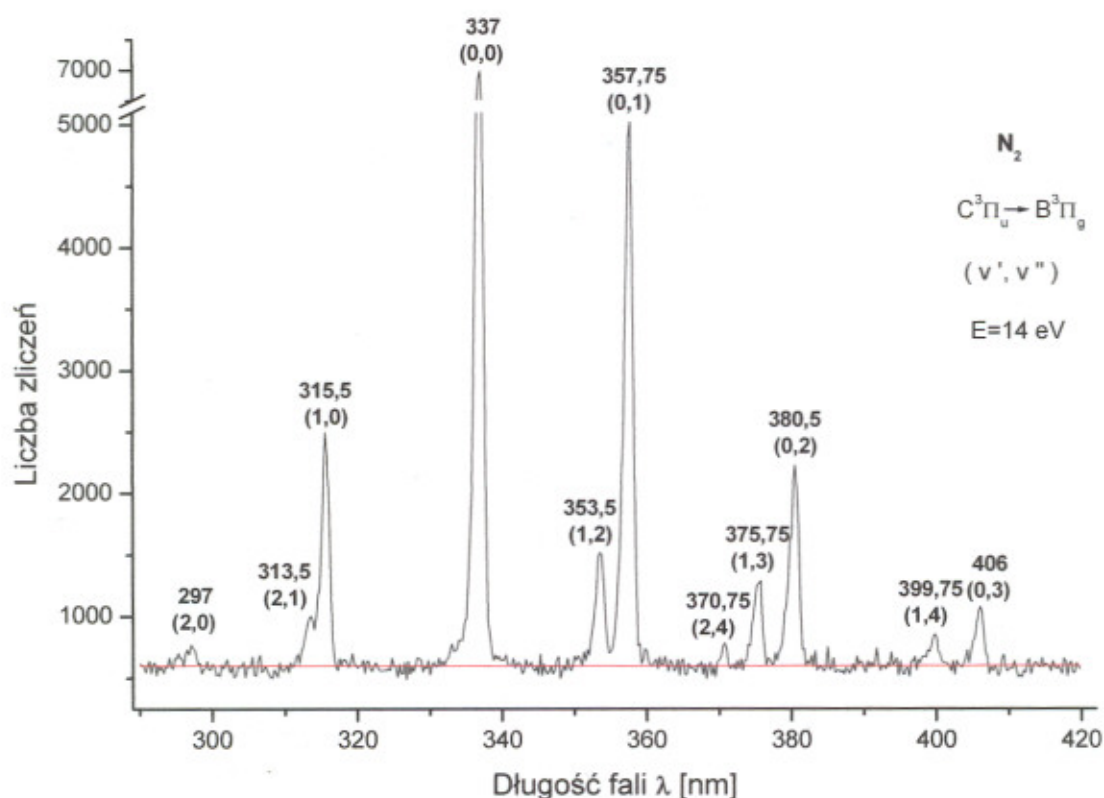
Spektrometr może pracować w dwóch modach ([2]). W pierwszym, dla danej energii elektronów zmienia się długość fali, dla której zachodzi detekcja widma emisyjnego cząsteczek azotu. W drugim, długość fali detekcji jest stała i równa linii przejścia, natomiast zmienia się energię padających elektronów. W ten sposób można zmierzyć funkcję wzbudzenia poziomu oscylacyjnego danego stanu.

W trakcie doświadczenia wykonane zostały dwa rodzaje pomiarów: pomiar widma emisyjnego oraz pomiar funkcji wzbudzenia.

## 2. Pomiar widma fluorescencji azotu.

Widmo fluorescencyjne rejestrowane było dla ustalonej wartości energii wiązki elektronów, wynoszącej w naszym przypadku 14 eV. Elektrony bombardując cząsteczki azotu, powodują ich wzbudzenie do stanu  $C^3\Pi_u$ , z którego następuje emisja do stanu  $B^3\Pi_g$ . Widmo rejestrowane było dla długości fali emitowanych fotonów od 290 nm do 420 nm z krokiem równym, wynoszącym 0,25 nm. W celu uzyskania dobrej rozdzielczości rejestrowanego widma użyto szczeliny wejściowej monochromatora o szerokości 0,25 mm.

Rys. 2. ilustruje zarejestrowane widmo. Piki obrazujące przejścia pomiędzy odpowiednimi stanami oscylacyjnymi obu stanów energetycznych cząsteczki zostały oznaczone na podstawie instrukcji dołączonej do ćwiczenia ([1]). Na wykresie zaznaczono odpowiednie przejścia oraz odpowiadające im długości fali. Czerwona linia na wykresie obrazuje poziom przyjęty za linię szumów.

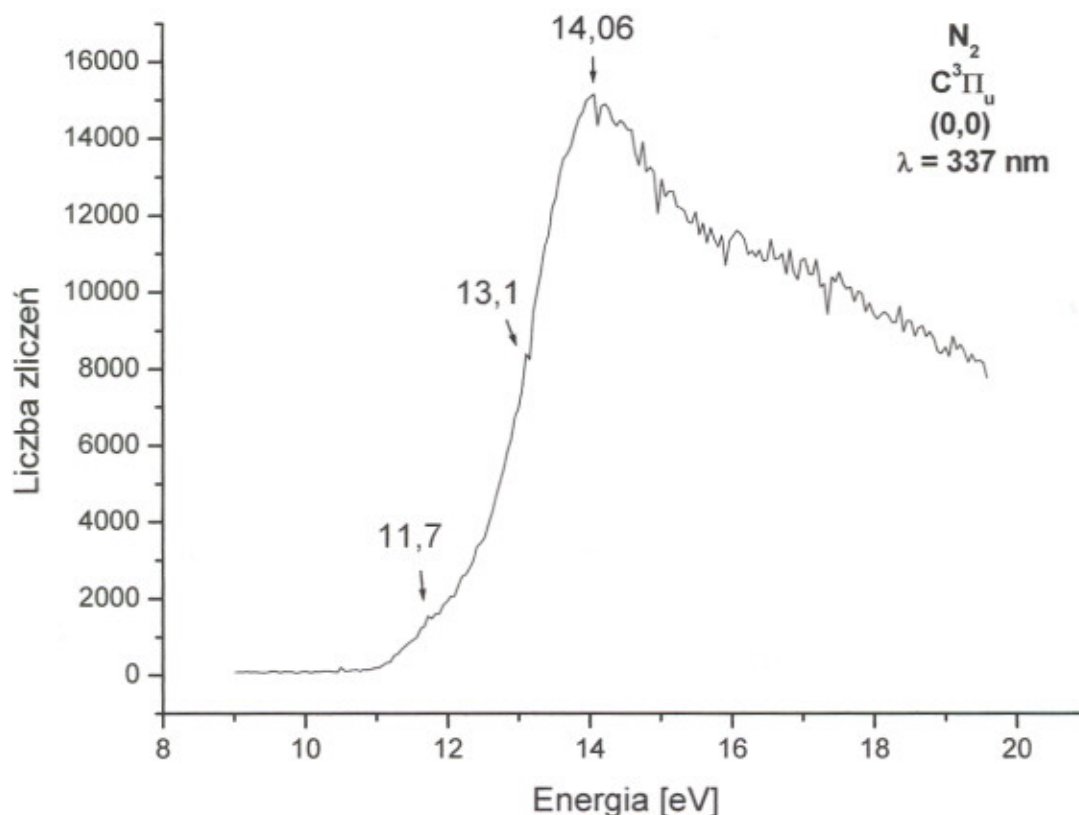


rys. 2. Widmo fluorescencji azotu.

### 3. Pomiar funkcji wzbudzenia poziomu oscylacyjnego $v = 0$ stanu $C^3\Pi_u$

Funkcja wzbudzenia poziomu oscylacyjnego  $v = 0$  stanu  $C^3\Pi_u$  została zmierzona dla fali odpowiadającej przejściu (0,0) o długości 337nm, dla energii padających elektronów z zakresu od 9 eV do 19,57 eV, z krokiem równym, wynoszącym 53 meV. Szczelina użyta w trakcie pomiaru miała szerokość 1 mm. Otrzymaną w ten sposób funkcję wzbudzenia skali-browano tak, aby jej maksimum wystąpiło dla energii 14,06eV (wg [1]).

Poniższy rysunek przedstawia otrzymaną w ten sposób krzywą:



rys. 3. Funkcja wzbudzenia poziomu oscylacyjnego  $v = 0$  stanu  $C^3\Pi_u$ .

Na wykresie zaznaczone zostały widoczne zmiany przebiegu, mogące świadczyć o występowaniu stanów rezonansowych.

### 4. Wyznaczanie długości fali obserwowanych linii widmowych.

Poniższa tabela przedstawia wartości długości fali obserwowanych linii przejść widocznych na rys.2. Wartości zostały odczytane z wykresu z dokładnością 0,25nm. W tabeli widnieje także liczba falowa przejścia  $\bar{\nu}$ , wyznaczona za pomocą zależności:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (1)$$

gdzie:

$\lambda$  - długość fali.

Tabela 1. Długości fali emitowanych i odpowiadające im liczby falowe przejść.

Przejście	$\lambda$ [nm]	$\bar{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]
(2,0)	297,00	33670,03
(2,1)	313,50	31897,93
(1,0)	315,50	31695,72
(0,0)	337,00	29673,59
(1,2)	353,50	28288,54
(0,1)	357,75	27952,48
(2,4)	370,75	26972,35
(1,3)	375,75	26613,44
(0,2)	380,50	26281,21
(1,4)	399,75	25015,63
(0,3)	406,00	24630,54

## 5. Wyznaczanie stałych spektroskopowych $\omega_e$ i $x_e\omega_e$ stanów wzbudzonych $C^3\Pi_u$ i $B^3\Pi_g$ cząsteczki azotu.

Do wyznaczenia stałych spektroskopowych należy posłużyć się wzorem określającym liczbę falową przejścia pomiędzy stanami oscylacyjnym dwóch stanów elektronowych (wg [4]):

$$\bar{\nu}_{obs\ v'\ v''} = [T_e^I + G'(v')] - [T_e^{II} + G''(v'')] \quad (2)$$

gdzie:

$T_e^I, T_e^{II}$  - termy elektronowe poszczególnych stanów (odpowiednio:  $C^3\Pi_u$  - górny;  $B^3\Pi_g$  - stan dolny);

$G'(v'), G''(v'')$  - termy oscylacyjne poszczególnych stanów (odpowiednio  $C^3\Pi_u, B^3\Pi_g$ );

$v', v''$  - oscylacyjne liczby kwantowe.

Term oscylacyjny można zapisać w przybliżeniu oscylatora harmonicznego jako:

$$G(v) = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - x_e \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + y_e \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (3)$$

gdzie:

$x_e, y_e$  - stałe anharmoniczności;

$\omega_e$  - częstość drgań odniesiona do odległości równowagowej.

Ze względu na to, że poprawka drugiego rzędu jest bardzo mała, do obliczeń wystarczy wziąć dwa pierwsze wyrazy. Podstawiając do wzoru (2), otrzymano:

$$\bar{\nu}_{obs\nu'\nu''} = \bar{\nu}_{00} + \nu'\omega'_e - \nu''\omega''_e - \nu'(\nu'+1)x'_e\omega'_e + \nu''(\nu''+1)x''_e\omega''_e \quad (4)$$

gdzie:

$\bar{\nu}_{00}$  - liczba falowa przejścia czysto elektronowego  $\nu' = 0 \rightarrow \nu'' = 0$ , dana za pomocą:

$$\bar{\nu}_{00} = T_e^1 - T_e^1 + \left( \frac{\omega'_e}{2} - \frac{x'_e\omega'_e}{4} \right) - \left( \frac{\omega''_e}{2} - \frac{x''_e\omega''_e}{4} \right) \quad (5)$$

Korzystając z wyznaczonych w punkcie 4 wartości liczb falowych przejść możemy obliczyć wartości stałych  $\omega_e$  i  $x_e\omega_e$  stanów  $C^3\Pi_u$  i  $B^3\Pi_g$ .

Do obliczenia stałych stanu dolnego  $B^3\Pi_g$  korzystam z przejść (0,0), (0,1), (0,2), (0,3).

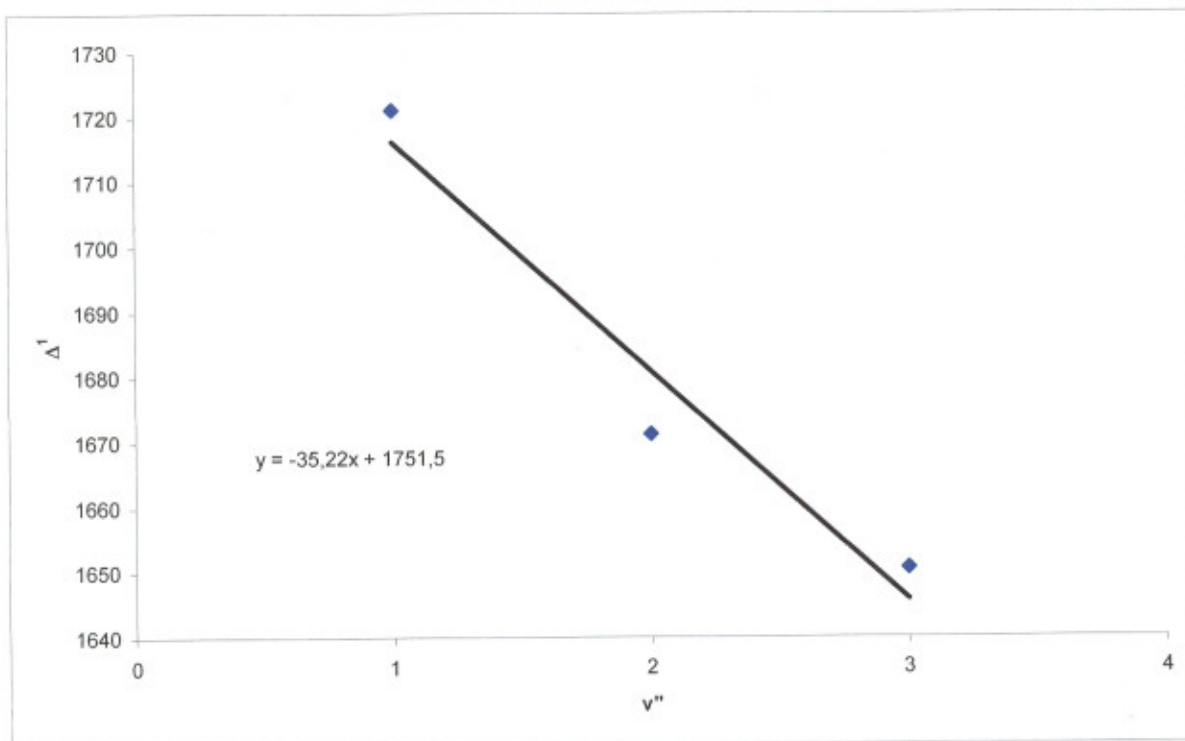
Podstawiam wartości do wzoru (4):

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_{obs00} &= \bar{\nu}_{00} = 29673,59cm^{-1} \\ \bar{\nu}_{obs01} &= \bar{\nu}_{00} - \omega''_e + 2x''_e\omega''_e = 27952,48cm^{-1} \\ \bar{\nu}_{obs02} &= \bar{\nu}_{00} - 2\omega''_e + 6x''_e\omega''_e = 26281,21cm^{-1} \\ \bar{\nu}_{obs03} &= \bar{\nu}_{00} - 3\omega''_e + 12x''_e\omega''_e = 24630,54cm^{-1} \end{aligned}$$

Odejmując stronami odpowiednie wyrażenia otrzymuję:  $\Delta_{\nu''} = \omega_e'' - 2(\nu''+1)x_e''\omega_e''$

$$\begin{aligned} \Delta_1^1 &= \bar{\nu}_{obs00} - \bar{\nu}_{obs01} = \omega''_e - 2x''_e\omega''_e = 1721,11cm^{-1} \\ \Delta_2^1 &= \bar{\nu}_{obs01} - \bar{\nu}_{obs02} = \omega''_e - 4x''_e\omega''_e = 1671,27cm^{-1} \\ \Delta_3^1 &= \bar{\nu}_{obs02} - \bar{\nu}_{obs03} = \omega''_e - 6x''_e\omega''_e = 1650,67cm^{-1} \end{aligned}$$

Można teraz wykreślić otrzymane różnice w funkcji liczby oscylacyjnej  $\nu''$ . Przedstawia to rys. 4:



rys. 4. Wyznaczanie stałych spektroskopowych stanu  $B^3\Pi_g$ .

Współczynnik kierunkowy prostej jest równy podwojonej wartości stałej  $x''_e\omega''_e$ . Za-  
tem:

$$x''_e \omega''_e = 17,61 \text{ cm}^{-1}$$

Wyraz wolny równy jest stałej  $\omega''_e$ :

$$\omega''_e = 1751,5 \text{ cm}^{-1}$$

Analogicznie postępuję obliczając stałe dla stanu  $C^3\Pi_u$ . W tym przypadku korzystam z linii (0,0), (1,0), (2,0)