

Diplomová práce

# Časově rozlišená Fourierova spektroskopie krátce žijících částic

**Bc. Petr Kubelík**

Vedoucí práce: Doc. RNDr. Svatopluk Civiš, CSc.



Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta, Katedra fyzikální a makromolekulární chemie



Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, v. v. i.  
Akademie věd České republiky



Fyzikální ústav Akademie věd České republiky, v. v. i.

Praha 2008

## Poděkování

Rád bych poděkoval svému školiteli Doc. RNDr. Svatoplukovi Civišovi, CSc. za jeho užitečné a věcné připomínky k realizaci této práce a především za jeho přátelský přístup a trpělivost. Dále pak Prof. Kentaro Kawaguchimu za odborné konzultace.

Svým kolegům Mgr. Martinu Ferusovi, Jaroslavu Cihelkovi, PhD., Ireně Matulkové, PhD. a Bc. Kristýně Sovové děkuji za spolupráci a vytvoření příjemného pracovního prostředí.

Můj dík patří i mé rodině a mé přítelkyni Alžbětě za všestrannou a silnou podporu během mého studia.

Ve Vraném nad Vltavou 16.8.2008

# Obsah

<b>1 Úvod</b>	<b>7</b>
<b>2 Teoretický úvod</b>	<b>9</b>
2.1 Časově rozlišená FT spektroskopie . . . . .	9
2.2 Elektrický výboj v plynech . . . . .	11
2.3 Srážkový a radiační přenos energie . . . . .	13
2.4 Spektroskopické stanovení distribučních teplot . . . . .	15
2.5 Spektroskopie radikálu CN . . . . .	16
2.6 Detekce radikálu CN . . . . .	18
<b>3 Experimentální část</b>	<b>20</b>
3.1 Použité chemikálie . . . . .	20
3.1.1 Příprava dikyanu . . . . .	20
3.2 Instrumentace . . . . .	21
3.2.1 Výbojová cela . . . . .	21
3.2.2 Spektrometr . . . . .	22
3.3 Měření a zpracování spekter . . . . .	23
<b>4 Výsledky a diskuse</b>	<b>25</b>
4.1 Rozbor spekter . . . . .	25
4.2 Analýza spektra radikálu CN . . . . .	29
4.3 Doby života excitovaných stavů . . . . .	38
4.4 Stanovení distribučních teplot excitovaného plynu . . . . .	40
4.5 Dynamika vzniku a zániku meziproductů a jejich energeticky excitovaných stavů ve výboji . . . . .	44
<b>5 Závěr</b>	<b>52</b>
<b>Literatura</b>	<b>53</b>
<b>Přílohy</b>	<b>i</b>

# Předmětová slova

spektrometrie, radikál CN

## Klíčová slova

časově rozlišená FT spektrometrie, molekulární parametry radikálu CN,  
doutnavý výboj

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval pod vedením Doc. RNDr. Svato-  
pluka Civiše, CSc. samostatně a veškerou použitou literaturu jsem řádně citoval.



## Seznam použitých zkratek a symbolů

$v'$	vibrační kvantové číslo horního stavu energetického přechodu
$v''$	vibrační kvantové číslo dolního stavu energetického přechodu
$J'$	rotační kvantové číslo horního stavu energetického přechodu
$J''$	rotační kvantové číslo dolního stavu energetického přechodu
$FT$	spektroskopie s Fourierovou transformací
$N_i$	populace energetického stavu $i$
$A_{ij}$	Einsteinův koeficient spontánní emisivity
$t$	čas
$\tau$	doba života energetického stavu
$\tau_{rad}$	radiální doba života energetického stavu
$h$	Planckova konstanta
$\nu$	vlnčet
$k_i$	rychlostní konstanta reakce $i$
*	označení excitovaného stavu částice
$I_{em}$	intenzita emisní spektrální linie
$S_J$	síla oscilátoru
$E_u$	energie horního stavu energetického přechodu
$k$	Boltzmannova konstanta
$T_{rot}$	rotační teplota
$T_{vib}$	vibrační teplota
$T_{exc}$	excitační teplota
$FC$	Franck-Condonův faktor
$g_i$	degenerace energetického stavu $i$
$\Lambda$	kvantové číslo orbitálního momentu
F1, F2	označení spinového komponentu
FPGA	čip programovatelných logických polí
AD	analogový-digitální převodník
I	elektrický proud
U	elektrické napětí
p	tlak
$\nu_{exp}$	experimentálně získaný vlnčet středu spektrální linie
$\nu_{NIST}$	vlnčet středu spektrální linie získaný z databáze NIST
$I_{rel}$	relativní intenzita elektromagnetického záření
$I_{abs}$	absolutní intenzita elektromagnetického záření

$SNR$	poměr signálu a šumu
$w$	statistická váha
$A$	konstanta spin-orbitálního štěpení energetických hladin
$B$	rotační konstanta
$D$	konstanta centrifugální distorze
$d$	odchylka experimentální hodnoty od modelového výpočtu
$\gamma$	konstanta spin-rotační interakce
$p, q$	konstanty $\Lambda$ -štěpení energetických hladin
$E$	energie vibračně-elektronické hladiny
$e^-$	elektron

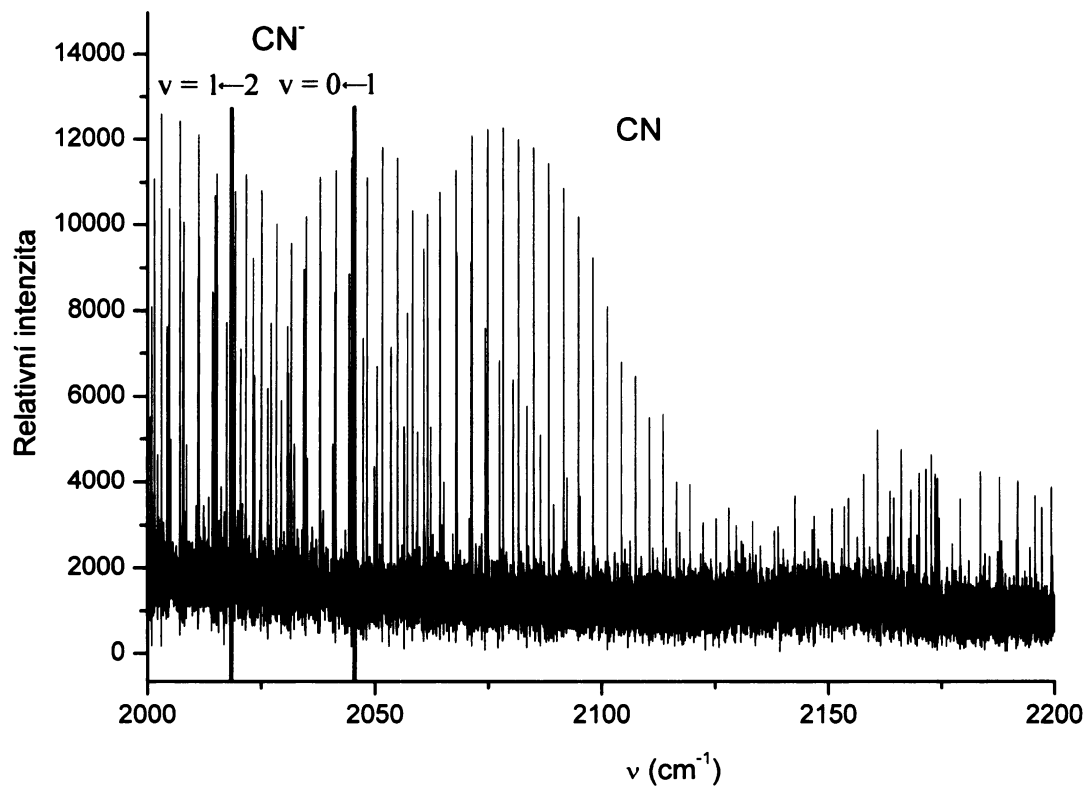
# 1 Úvod

Spektroskopie je jednou z významných fyzikálně chemických metod. Vedle možnosti kvalitativní a kvantitativní analýzy vzorku poskytuje informace o struktuře látek, termodynamických vlastnostech pozorovaného systému i kinetice chemických reakcí. Její úloha je nezastupitelná v případech, kdy není možné odebrat z analyzovaného prostředí vzorek. Příkladem může být astronomický výzkum, který využívá analýzu záření přicházejícího z vesmírného prostoru.

Rozsáhlou oblastí aplikací je vysoce (spektrálně) rozlišená spektroskopie částic, které nelze připravit, jako stabilní chemické látky. Jsou to částice velmi reaktivní, které při vzájemných srážkách (nebo srážkách s jinými částicemi) zanikají. Vysoce rozlišená spektroskopie umožňuje získat velmi přesné molekulární parametry těchto částic [1]. Ty jsou pak nepostradatelné například pro jejich identifikaci v různých vesmírných objektech. Pole uplatnění takto získaných dat je však mnohem širší. Příkladem může být studium atmosféry naší i vzdálených planet, mechanismů chemických reakcí apod.

Motivací této práce byl pokus o detekci aniontu  $\text{CN}^-$  ve směsi helia a dikyanu ( $\text{C}_2\text{N}_2$ ). Vysoce rozlišené rotačně-vibrační spektrum tohoto aniontu se doposud nepodařilo proměřit (nedávno bylo publikováno spektrum rotační [2]). K tomu, aby mohlo být spektrum  $\text{CN}^-$  identifikováno, je nutná detailní znalost spekter vznikajících při rozkladu prekursoru použitého pro syntézu  $\text{CN}^-$  (dikyanu). Ukázalo se, že v oblasti, kde byly kvantově mechanickými výpočty předpovězeny rotačně-vibrační pásy  $\text{CN}^-$  [3–5] se objevují i rotačně-vibrační a ro-vibronické pásy (systém přechodů A–X) radikálu CN (viz. obr. 1). Aby bylo možné zmíněné pásy ze spektra eliminovat, bylo nutné je podrobně analyzovat a jejich spektrální linie přiřadit odpovídajícím energetickým přechodům. Hlavním cílem této práce je analyzovat sekvenci spektrálních pásů energetických přechodů  $\text{A}^2\Pi-\text{X}^2\Sigma^+$   $v = 0-3, 1-4, 2-5, 3-6, 4-7, 5-8$  a  $6-9$  radikálu  $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  vznikajícího během elektrického výboje ve směsi dikyanu a helia. Studium samotného radikálu CN má značný význam v astronomii, astrochemii, ale například i chemii spalovacích procesů atd. I přes to, že radikál CN je spektroskopicky poměrně dobře prostudován, nebyly molekulární parametry stavu  $\text{A}^2\Pi$  pro  $v = 5$  a  $6$  dosud publikovány.

Dalším tématem této práce je kvalitativní popis procesů probíhajících ve výboji, jejichž studium časově rozlišená spektroskopie umožnila.



Obr. 1: Rotačně-vibrační pás radikálu CN. Červenými čarami jsou vyznačeny vypočtené pozice středů spektrálních pásů aniontu  $\text{CN}^-$  [5].



## 2 Teoretický úvod

### 2.1 Časově rozlišená FT spektroskopie

Při výzkumu kinetiky nejrůznějších chemických a fyzikálních procesů (např. chemických reakcí) je z experimentálního hlediska hlavním cílem získat závislost pozorované veličiny (např. koncentrace určité chemické látky) na čase. V průběhu mnoha let byla vyvíjena řada experimentálních (časově rozlišených) metod, založených na nejrůznějších spektroskopických principech [6]. Využívá se zde měření jak v absorpčním tak i v emisním uspořádání. V infračervené oblasti se aplikují tři odlišné instrumentální přístupy: 1) laserové spektrometry, 2) difrakční mřížkové spektrometry, 3) interferometry (spektroskopie s Fourierovou transformací (dále jen FT spektroskopie)). Hlavními výhodami FT spektroskopie je vysoká vlnočtová správnost a možnost záznamu spektra v širokém spektrálním rozsahu. Techniky časově rozlišené FT spektroskopie lze rozdělit do čtyř skupin [7]:

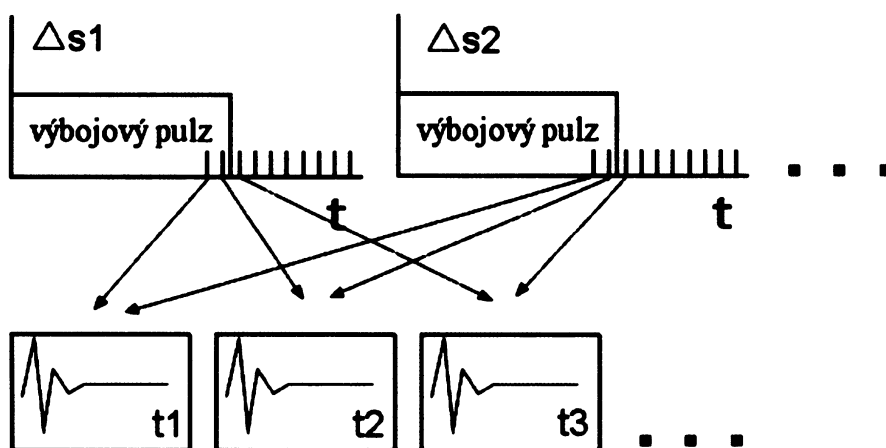
- FT spektroskopie s rychlým skenováním (rapid (či ultrarapid) scanning FT)
- FT spektroskopie s asynchronním skenováním.
- Step-scan metoda
- FT spektroskopie se synchronizovaným skenováním.

Metoda FT spektroskopie s rychlým skenováním se od tří zbývajících značně odlišuje. Studované změny systému v čase odpovídají mnohem delším časovým intervalům než je doba jednoho skenu (pohyb zrcadla interferometru od nulového do maximálního dráhového rozdílu), který je realizován speciální technikou umožňující tuto dobu výrazně zkrátit. Metoda dosahuje časového rozlišení v řádu milisekund. Zbývajících tři metody pracují v režimu, kdy doba trvání jednoho skenu mnohonásobně převyšuje dobu trvání studovaného procesu. Z principu FT spektroskopie jasně vyplývá, že takováto metoda s časovým rozlišením musí využívat speciální režim záznamu dat. Budeme-li totiž chtít zaznamenávat spektrum v časových intervalech kratších než je doba jednoho skenu stejným způsobem jako v případě FT spektroskopie časově nerozlišené, dojde k proměření pouze určité části interferogramu. V dalším časovém úseku pak bude proměřena část jiná. Nelze tedy převést celý interferogram na spektrum odpovídající určitému času měření. Možným řešením, které tento problém odstraní, je opakované buzení emise vzorku společně s opakovaným záznamem dat řízeným speciálními algoritmy. Předpokládá se, že proces způsobený excitací je reprodukovatelný a opakovatelný. Z požadavku opakované excitace vzorku plynou i určitá omezení na zdroj tohoto energetického buzení. Musí se jednat o systém

s dostatečně rychlou odezvou na spouštěcí signál, časový průběh excitace by měl být ostře ohraničen a v neposlední řadě musí být technicky proveditelná přesná synchronizace s ostatními operacemi při měření (např. záznamem interferogramu). V praxi se k tomuto účelu často používají laserové pulzy nebo elektrický výboj.

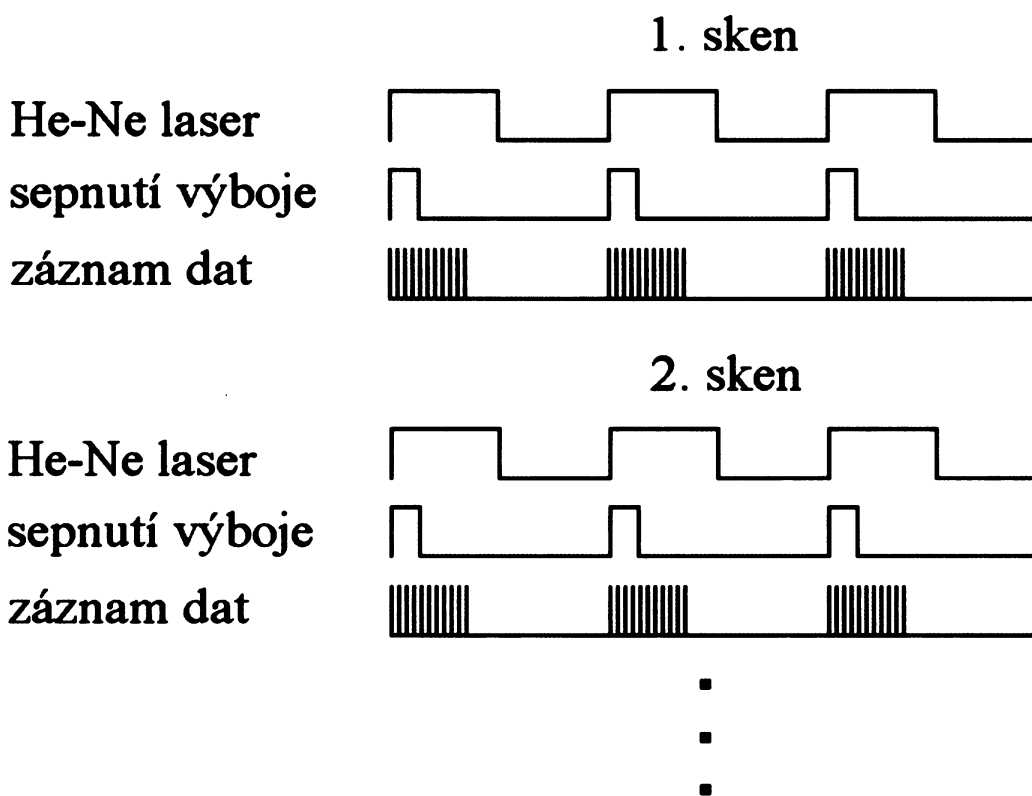
V dalším textu budou stručně vyloženy základní principy měření používané u tzv. step-scan metody a metody se synchronizovaným skenováním. Oba přístupy dosahují časového rozlišení v řádu mikrosekund. V případě step-scan metody se zrcadlo interferometru pohybuje po krocích. Během doby, kdy se zrcadlo nachází v určité pozici se po krátké excitaci vzorku zaznamená sekvence časově posunutých signálů z detektoru. Zrcadlo se posune o určitý dráhový rozdíl a proces excitace a záznamu dat z detektoru se opakuje. Tímto způsobem je dosaženo posunu zrcadla o požadovaný dráhový rozdíl. Opakováním takového skenování dochází ke kumulaci signálu a tím ke zvyšování poměru signálu a šumu. Roztříděním dat podle dráhového rozdílu a času, kdy byly proměřeny, získáme sadu časově posunutých interferogramů (viz. obr. 2), které můžeme snadno pomocí Fourierovy transformace převést na časově závislá spektra.

Druhou možností instrumentálního uspořádání je metoda synchronizovaného skenování. Princip je podobný jako u metody step-scan s tím rozdílem, že zrcadlo interferometru se pohybuje kontinuálně. To vyžaduje přesnou synchronizaci excitace, záznamu intenzity emise a polohy zrcadla interferometru. Řídícím signálem celého procesu měření jsou obdélníkové pulzy vytvořené elektronickou úpravou signálu, který vzniká



Obr. 2: Způsob vytvoření časově posunutých interferogramů z proměřených dat.  $\Delta s_1$  a  $\Delta s_2$  (...  $\Delta s_n$ , kde  $n$  je počet posunutí zrcadla interferometru) značí polohy zrcadla interferometru, úsečky na časové ose schématu značí čas záznamu signálu detektoru,  $t_1$ ,  $t_2$  a  $t_3$  (...  $t_m$ , kde  $m$  je celkový počet časově posunutých interferogramů) je označení pro interferogramy odpovídající určitému času měření (počítanému od spuštění výbojového pulzu).

interferencí záření vysoce frekvenčně stabilizovaného He-Ne laseru uvnitř spektrometru. Frekvence pulzů je pak určena rychlostí pohybu zrcadla interferometru. V okamžiku, kdy signál He-Ne laseru vytváří náběžnou hranu pulzu, dojde k excitaci vzorku (např. vložím odpovídajícího napětí na elektrody výbojové cely a zapálením elektrického výboje). Současně nebo s přesně definovaným zpožděním se zaznamená sada hodnot signálu detektoru s definovaným časovým odstupem (obr. 3). Výsledkem měření je sada časově posunutých interferogramů, které lze pomocí Fourierovy transformace převést na spektra.

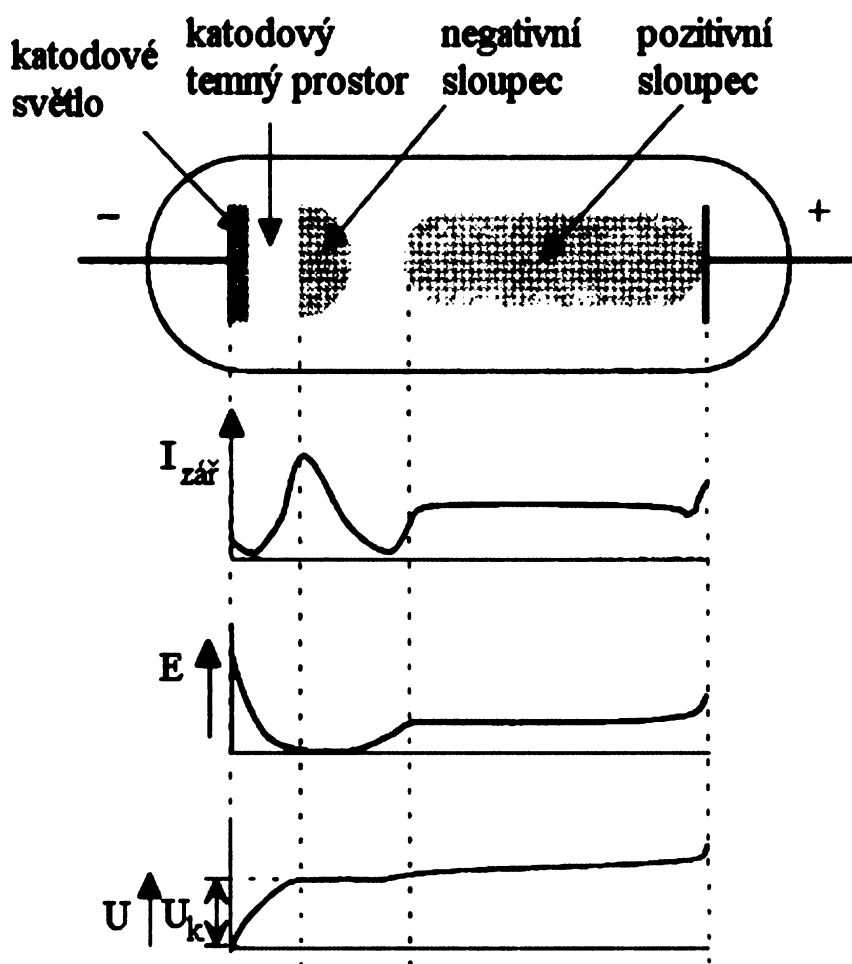


Obr. 3: Způsob synchronizace měření a záznamu experimentálních hodnot používané u metody kontinuálního skenování.

## 2.2 Elektrický výboj v plynech

Elektrický výboj byl použit pro buzení emise elektromagnetického záření. Z těchto důvodů je nutné uvést základní informace o elektrickém výboji v plynech. Vlivem elektrického napětí (řádově stovky až tisíce voltů) dojde k emisi elektronů z katody a urychlení elektronů nacházejících se v plynu. Srážkami těchto elektronů s elektricky neutrálními atomy

dochází k jejich excitaci nebo ionizaci a emisi dalších elektronů. Srážky s urychlenými elektrony však nejsou jediným mechanismem ionizace plynu. Další možností je tzv. Penningova ionizace [8]. Dochází k ní při srážkách neutrálních částic s atomy (především s lehčími vzácnými plyny) v excitovaném metastabilním stavu. Za vyšších tlaků je tento proces z hlediska ionizace dokonce významnější než srážky s elektrony [9]. V závislosti na experimentálním uspořádání a fyzikálních podmínkách rozlišujeme několik druhů výboje. Zde zmíníme pouze tzv. výboj doutnavý. Vzniká vložení dostatečně vysokého napětí na elektrody umístěné v plynu o nízkém tlaku. Schéma popisující doutnavý výboj ve skleněné trubici a jeho strukturu je zobrazeno na obr. 4. Pro spektroskopické aplikace se velmi často využívá tzv. pozitivního sloupce, což je excitovaný, částečně ionizovaný a poměrně homogenní plyn, který vyplňuje větší část výbojové trubice.



Obr. 4: Schéma doutnavého výboje (převzato z [10]).  $I_{zář}$  je intenzita záření,  $E$  intenzita elektrického pole,  $U$  elektrické napětí a  $U_k$  katodový potenciál.

## 2.3 Srážkový a radiační přenos energie

Budeme-li pozorovat populaci energeticky excitovaných částic po určitou dobu po jejich excitaci, shledáme, že zastoupení těchto částic v pozorovaném souboru se s postupujícím časem snižuje, až dosáhne koncentrace, která odpovídá termodynamicky rovnovážnému stavu. Takovýto proces zde budeme nazývat energetická relaxace. Mechanismů, kterými může energeticky obohacená částice ztrácet energii je několik. Může docházet k:

- a) vyzáření veškeré nebo jen části přebytečné energie
- b) přenesení veškeré nebo části energie na jinou částici při vzájemné srážce
- c) disociaci molekuly nebo vytvoření vazby s jinou kolidující částicí
- d) ionizaci

Jediným z výše uvedených procesů, který lze přímo sledovat pomocí emisní infračervené spektroskopie je proces a). Všechny zmíněné procesy jsou ve vztahu kompetice. Převažují-li v systému některý z těchto dějů, je to vždy na úkor dějů zbývajících [11]. Jejich poměrný vliv na celkovou relaxaci excitovaného plynu se odvíjí od jeho fyzikálních a chemických charakteristik jako je např. teplota, tlak, chemické složení atd. Nejjednodušším modelem, který lze pro popis energetické relaxace použít, je úbytek excitovaných stavů exponenciálou prvního řádu

$$N_i = N_i e^{A_{ij}t}, \quad (1)$$

který odpovídá rychlostní rovnici v diferenciálním tvaru

$$dN_i/dt = -N_i A_{ij}, \quad (2)$$

kde  $N_i$  je označení populace částic ve stavu  $i$  a  $A_{ij}$  Einsteinův koeficient spontánní emisivity, který v rovnicích (1) a (2) vystupuje na místě rychlostní konstanty. Pomocí Einsteinova koeficientu spontánní emisivity můžeme definovat tzv. dobu života  $\tau_i$  excitovaného stavu  $i$ .

$$\tau_i = 1/A_{ij} \quad (3)$$

Rovnice (3) však platí pouze pro imaginární dvou hladinový systém (systém, který může nabývat pouze dvou diskretních hodnot energie). V reálných systémech je obvykle dovoleno více typů energetických přechodů, které nutně ovlivňují dobu života výchozího stavu. Pro vytvoření korektního modelu je nutné uvažovat všechny tyto přechody. Rovnici (3) je proto nutné přepsat na

$$\tau_i = 1/\sum_j A_{ij} \quad \text{pro všechny povolené přechody s } E_j < E_i, \quad (4)$$

kde  $E_i$  a  $E_j$  je označení pro energie horní ( $i$ ) a dolní ( $j$ ) hladiny přechodu. Podmínka  $E_j < E_i$  v rovnici (4) souvisí se skutečností, že radiační přechody probíhají pouze z energeticky vyšších na energeticky nižší stavy. Tento model popisuje systémy, které podléhají zářivé relaxaci bez účasti srážek. Podobným podmínkám se blíží pouze plyny za velmi nízkého tlaku. V praxi lze dobu života určitého excitovaného stavu určit pomocí experimentálně získané závislosti intenzity emise na čase. Získaná data můžeme zpracovat tzv. integrální metodou, která se zakládá na fitování experimentálních výsledků na model získaný integrací rychlostní rovnice, ve které vystupuje (na místo  $A_{ij}$  jako v rovnici (1)) doba života  $\tau_i$ . V reálných systémech však můžeme za určitých podmínek pozorovat jevy, které nelze takto jednoduchým modelem popsat s dostatečnou přesností a je třeba zavést modely složitější. Příkladem je tzv. zhášení emise vlivem srážkové deexcitace. Zhášení emise lze popsat reakčním schématem



kde  $A$  je pozorovaná částice a  $Q$  částice způsobující kolizní zhášení (horní index  $*$  označuje energetickou excitaci). Pokud vyjádříme radiační relaxaci jako

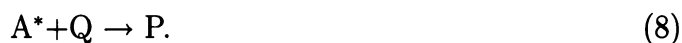


kde  $h\nu$  je vyzářené kvantum elektromagnetického záření, můžeme snadno odvodit rychlostní rovnici vyhasínání excitovaných stavů

$$d[A^*]/dt = -k_1[A^*] - (k_2)[A^*][Q], \quad (7)$$

kde  $[A^*]$  je koncentrace excitovaných částic,  $t$  je čas a  $[Q]$  koncentrace částic způsobujících kolizní zhášení.

Ke snižování populace sledovaných excitovaných stavů však kromě přenosu energie během srážky přispívají i chemické reakce (vytvoření vazby s kolizním partnerem, disociace molekuly či ionizace). Tyto děje jsou spojeny se zánikem vlastní pozorované molekuly a tedy i uvažovaného energetického stavu. Výše zmíněná reakční schémata tedy můžeme rozšířit o další odpovídající chemickým reakcím energeticky vzbuzených částic:



$Q$  je v tomto případě druhý reaktant a  $P$  je označení reakčních produktů. Rovnici (7) lze přepsat na

$$d[A^*]/dt = -k_1[A^*] - (k_2 + k_3)[A^*][Q]. \quad (9)$$

Z rovnice (9) je zřejmé, že rychlostní konstanty  $k_2$  a  $k_3$  nelze analýzou experimentálně získaných časových závislostí koncentrace  $[A^*]$  oddělit a je nutné je zahrnout do jediné

efektivní konstanty kolizního zhášení excitovaných stavů. Z výše uvedeného je patrné, že kinetický popis energetické relaxace v plynech (obzvláště při vyšším tlaku) je často poměrně složitý a pro různé systémy se může značně lišit.

## 2.4 Spektroskopické stanovení distribučních teplot

Pomocí spektroskopických metod lze kromě informace o kvalitě a kvantitě látek získat i termodynamické charakteristiky celého pozorovaného systému. Významnou součástí takovýchto aplikací je i spektroskopické stanovení teploty [13–16]. Předností je především možnost bezdotekového měření, které lze s výhodou aplikovat např. při stanovení velmi vysokých teplot nebo teplot velmi vzdálených (např. vesmírných) objektů [12]. Existují však i jistá omezení. Tím pravděpodobně nejvýznamnějším je předpoklad, že v systému, jehož teplotu stanovujeme, odpovídá rozdělení četnosti povolených energetických stavů rozdělení Boltzmannovu.

Teplota je nejčastěji vnímána jako veličina související s kinetickou energií (přesněji rozdělením kinetické energie) částic (kinetická teplota). Určitým rozdělením je však možné popsat i energetické stavy, které souvisejí s jinými pohyby částic než je pouhá translace. Jedná se např. o vibrace, rotaci, ale i různé elektronické stavy lze popsat rozdělením četností. Vyjdeme-li z předpokladu, že rozdělení četností energetických stavů v určitém systému je rozdělením Boltzmannovým, potom pokud jsme schopni určit relativní četnosti alespoň několika různých energetických stavů (experimentálně), můžeme systému přisoudit hodnotu teploty. Podle toho jaké druhy energetických hladin zvolíme, hovoříme např. o teplotě rotační, vibrační nebo excitační. U systémů s různými druhy částic je možné stanovit několik různých hodnot určité distribuční teploty odpovídající právě určitému druhu částice. Tyto hodnoty se mohou vzájemně lišit (např. translační teplota elektronů bývá zpravidla mnohem vyšší než translační teplota iontů a neutrálních atomů).

Rotační teplotu lze stanovit z rotační struktury excitovaných elektronických a vibračních stavů. Prvním krokem při výpočtu je definovat vztah pro relativní intenzitu emisních linií určitého spektrálního pásu. Pro výpočet rotačních teplot v této práci byl použit vztah:

$$I_{em} = c_1 \nu^3 S_J e^{-\frac{E_u}{kT_{rot}}}, \quad (10)$$

kde  $I_{em}$  je experimentálně získaná intenzita emisní linie,  $c_1$  konstanta,  $\nu$  vlnčet středu spektrální linie,  $S_J$  síla oscilátoru a  $\exp(-E_u/(kT_{rot}))$  je tzv. Boltzmannův faktor, kde  $E_u$  značí energii horního energetického stavu přechodu,  $k$  Boltzmannovu konstantu a  $T_{rot}$

rotační teplotu [13]. Úpravou tohoto vztahu získáme:

$$\ln \frac{I_{em}}{S_J \nu^3} = -\frac{1}{kT_{rot}} E_u. \quad (11)$$

Konstanta  $c_1$  nemá na další výpočet vliv, proto ji můžeme vypustit. Vynesemím levé strany rovnice proti  $E_u$  získáme lineární závislost jejíž směrnice je rovna  $-1/kT_{rot}$ . Směrnicí určíme metodou nejmenších čtverců a snadno pak dopočítáme rotační teplotu  $T_{rot}$ .

V případě výpočtu vibrační teploty postupujeme obdobně. Vztah pro hodnotu intenzity emisních linií je definován takto:

$$I_{em} = c_1 \nu^3 FC e^{-\frac{E_u}{kT_{vib}}}, \quad (12)$$

kde  $T_{vib}$  je vibrační teplota a  $FC$  Franckův-Condonův faktor. Dále postupujeme analogickou úpravou jako v případě rotační teploty.

Teplota excitační popisuje distribuci četnosti různých elektronických stavů. Vztah pro relativní intenzitu emisní linie elektronického přechodu je následující:

$$I_{em} = g_i A_{ij} e^{-\frac{E_u}{kT_{exc}}}, \quad (13)$$

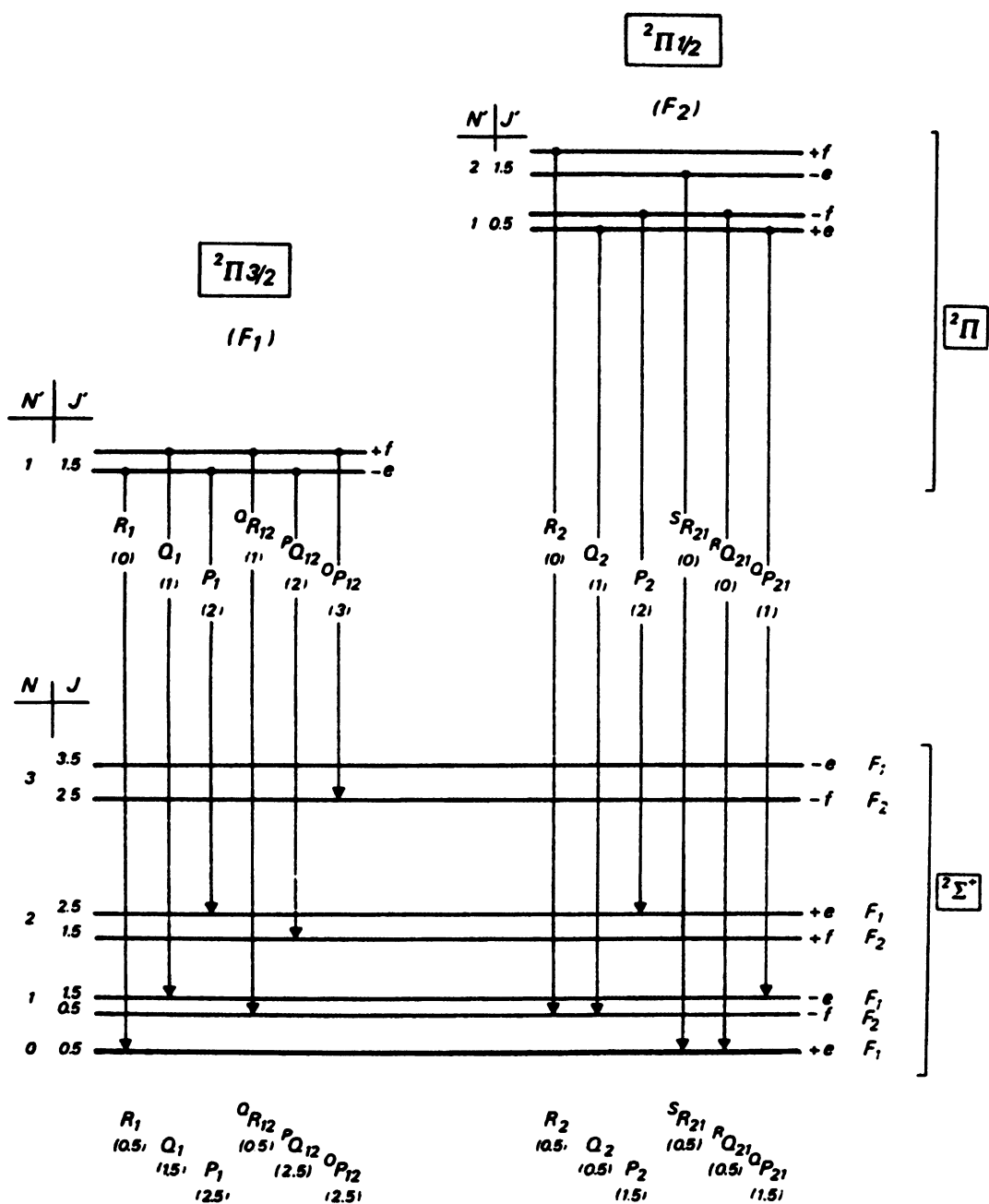
kde  $T_{exc}$  je excitační teplota,  $g_i$  stupeň degenerace výchozí energetické hladiny přechodu a  $A_{ij}$  Einsteinův koeficient spontánní emisivity. Excitační teplota se v některých případech může blížit kinetické teplotě elektronů.

## 2.5 Spektroskopie radikálu CN

Radikál CN je ze spektroskopického hlediska poměrně dobře popsán. V průběhu dlouhodobého výzkumu se stal jakýmsi spektroskopickým modelem, často používaným pro různé teoretické aplikace. Disociační energie CN je přibližně 7,72 eV [17]. Jeden nespárovaný elektron způsobuje vysokou reaktivitu CN. Výchozí informací pro odvození spektroskopických vlastností CN radikálu jsou jeho elektronové konfigurace. Následující výčet uvádí několik možných elektronových konfigurací CN a jim příslušející spektroskopické termy [18]:

$4\sigma^2 5\sigma 1\pi^4$	$X^2\Sigma^+$
$4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^3$	$A^2\Pi$
$4\sigma 5\sigma^2 1\pi^4$	$B^2\Sigma^+$
$4\sigma^2 1\pi^4 2\pi$	$D^2\Pi$
$4\sigma^2 5\sigma 1\pi^3 2\pi$	$E^4\Sigma^+, F^2\Delta, J^2\Delta, \Sigma^+$
$4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^2 2\pi$	$H^2\Pi, G^2\Pi$





Obr. 5: Různé typy přechodů mezi energetickými hladinami radikálu CN (převzato z [20]).

Práce se zabývá především energetickými přechody mezi stavy  $A^2\Pi$  a  $X^2\Sigma^+$ , proto zde přechody mezi jinými stavy nebudou zmiňovány. Přesné odvození struktury rotačních hladin je popsáno v literatuře (např. [13,19]) a zde provedeno nebude. Zmíníme pouze typy možných přechodů mezi rotačně-vibračními hladinami stavů  $A^2\Pi$  a  $X^2\Sigma^+$ . Na obr. 5 je schéma těchto přechodů zobrazeno. Můžeme zde jasně vidět, že spektrální pásy přechodů mezi  $A^2\Pi$  a  $X^2\Sigma^+$  jsou tvořeny dvanácti větvemi v obr. 5 označenými  $P_1, Q_1, R_1, P_2, Q_2, R_2$  (tzv. hlavní větve pásu, pro které platí:  $\Delta N = \Delta J$ ) a  $P_{12}, Q_{12}, R_{12}, P_{21}, Q_{21}$

a  $R_{21}$  (tzv. satelitní větve pásu, pro které platí:  $\Delta N \neq \Delta J$ ). Intenzita linií těchto satelitních větví se vzrůstajícím  $N$  rychle klesá. Poměrně vysoký počet pozorovaných větví je důsledkem více násobného štěpení energetických hladin. U stavu  $X^2\Sigma^+$ , jehož orbitální moment je nulový, nemůže docházet ke spin-orbitální interakci. Štěpení hladin je zde způsobeno interakcí spin-rotací. V případě stavu  $A^2\Pi$  pozorujeme tzv.  $\Lambda$ -štěpení vyvolané interakcí celkového orbitálního momentu a rotace molekuly. Velikost tohoto štěpení narůstá se zvyšující se rychlostí celkové rotace molekuly (se vzrůstajícím kvantovým číslem  $J$ ). Pozorujeme ho pouze u stavů s kvantovým číslem  $\Lambda > 0$  (hladiny těchto stavů jsou degenerovány). U stavu  $A^2\Pi$  se dále uplatňuje interakce spin-orbitální, která štěpí energetické hladiny na dvě komponenty obvykle označované F1 a F2 (viz např. [13]). Znalost typů energetických přechodů, jejichž spektrální linie můžeme očekávat ve spektru, je velmi důležitá při spektrální analýze. Kromě samotného fitování spektra může být užitečná např. i při ověřování správnosti přiřazení kvantových čísel pozorovaných spektrálních linií.

## 2.6 Detekce radikálu CN

Radikál CN byl jedna z prvních dvouatomových částic, jejichž spektrum bylo intenzivně zkoumáno. Od prvních experimentů s CN bylo do dnešních dnů publikováno mnoho prací zabývajících se touto problematikou. Velký zájem vědců o radikál CN plyne hned z několika skutečností. CN má poměrně bohatou a složitou strukturu energetických hladin. S tím je spojeno i velké množství možných energetických přechodů. Takto složitý systém poskytuje mnoho námětů pro nejrůznější spektroskopické výzkumy. Dalším příspěvkem k významu radikálu CN je jeho výskyt v různých vesmírných objektech (hvězdách, kometách, molekulárních mračnecích atd. [21]). Tato vlastnost zvyšuje význam CN pro astronomii a astrochemii.

Výzkum CN zahrnoval nejrůznější experimentální techniky a přístupy. Měření bylo prováděno např. v plamenech [20, 22], elektrických výbojích [23–26], v průběhu různých chemických reakcí [27] nebo v laserem excitovaných plynech [28]. Kromě četných experimentálních prací byla publikována i řada teoretických studií [29, 30]. Možnost využití CN v různých aplikacích výzkumu však často vyžaduje znalost přesných strukturních a spektroskopických parametrů (např. pozic spektrálních linií, molekulárních parametrů atd.). Jednou z nejvýznamnějších oblastí výzkumu radikálu CN se proto stala analýza jeho spektra s cílem přinášet stále přesnější a úplnější spektroskopická data. Následující přehled shrnuje výsledky některých publikovaných prací. Podrobněji jsou rozebrány pouze rotačně-vibrační přechody stavu  $X^2\Sigma^+$  a ro-vibronické přechody mezi stavy  $A^2\Pi$  a  $X^2\Sigma^+$ .

### Studium CN v základním stavu ( $X^2\Sigma^+$ )

Detailní analýza rotačně-vibračních pásů  $v = 1-0$  až  $v = 9-8$  byla provedena v práci [31], která na základě měření emisních spekter elektrického výboje ve směsi dikyanu a helia (ve spektrální oblasti  $1800$  až  $2200\text{ cm}^{-1}$ ) přinesla kromě vlnočtů  $355$  emisních linií CN také redukci spektra na Dunhamovy koeficienty. Rotačně-vibračními pásy CN se však zabývá řada dalších prací (např. [32–35]).

### Studium ro-vibronických přechodů CN mezi stavy $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$

Přechody mezi vibračními hladinami stavů  $A^2\Pi$  a  $X^2\Sigma^+$  tvoří systém spektrálních pásů, které významně zasahují do infračervené oblasti. Rozsáhlý seznam literatury týkající se spektroskopie radikálu CN je uveden v přehledových člancích (např. [18]). Velmi důkladná analýza infračerveného systému radikálu CN byla provedena např. D. Cerným a kol. [20]. Jako zdroj emise zde byl použit plamen vznikající při hoření acetyleny s oxidem dusným. Vysoce rozlišené spektrum bylo zaznamenáno v rozsahu  $4000$  až  $11000\text{ cm}^{-1}$ . Bylo analyzováno  $14$  spektrálních pásů ( $\Delta v = +1, 0, -1$  a  $-2$ ). Dále jsou uvedeny molekulární parametry stavů  $X^2\Sigma^+$  ( $v = 0-4$ ) a  $A^2\Pi$  ( $v = 0-4$ ).

Vibrační hladiny energeticky blízkých elektronických stavů se často prolínají a může dojít k jejich interakci. Takto porušené energetické hladiny se nacházejí i ve stavech  $A^2\Pi$  a  $X^2\Sigma^+$ . A. J. Kotlar a kol. [29] provedl podrobnou analýzu spektroskopických dat z různých zdrojů a publikoval Dunhamovy koeficienty pro stavy  $A^2\Pi$  a  $X^2\Sigma^+$ , při jejichž výpočtu byly uvažovány energetické poruchy hladin. Rozsáhlou analýzu  $27$  spektrálních pásů systému  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  (ve spektrální oblasti  $16570-22760\text{ cm}^{-1}$ ) provedl C. V. V. Prasad a P. F. Bernath [36]. Pro spektrální pásy systémů  $A-X$ ,  $B-A$  a  $B-X$  byly stanoveny Franck-Condonovy koeficienty. Další práce věnované této problematice jsou např. [26, 37–41].

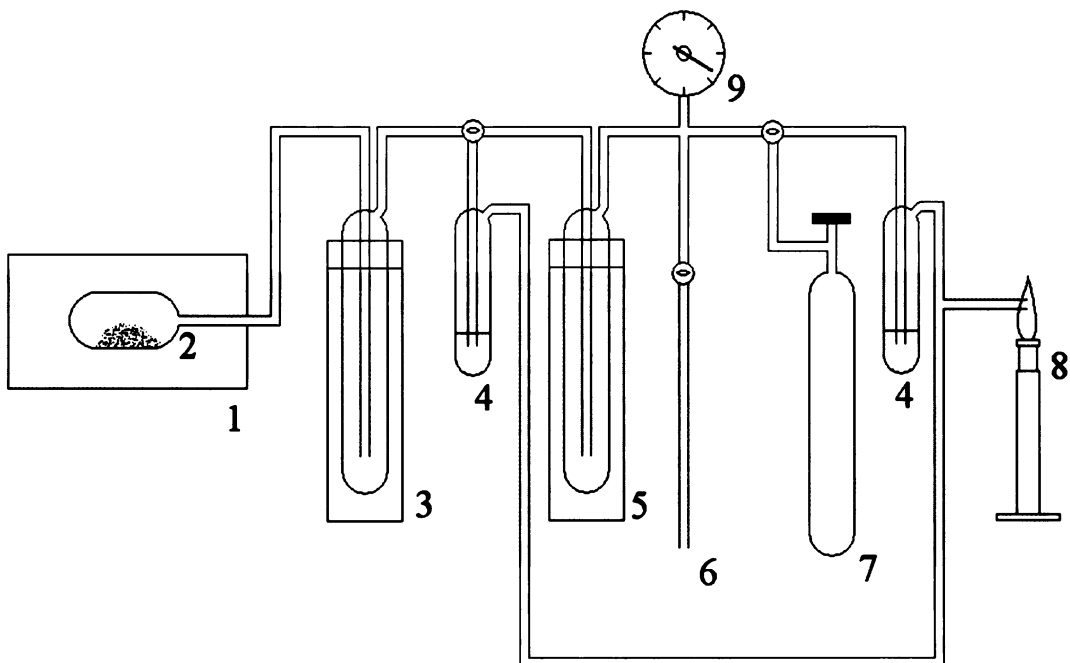
### 3 Experimentální část

Pro získání časově rozlišených emisních spekter výboje ve směsi helia a dikyanu byla použita metoda časově rozlišené infračervené FT spektroskopie se synchronizovaným skenováním (viz. kapitola Teoretický úvod). Experimentální část práce se skládala z přípravy dikyanu, přípravy radikálu CN ve výbojové cele a měření jeho infračerveného časově rozlišeného spektra.

#### 3.1 Použité chemikálie

Jako nosný plyn ve výbojové cele bylo použito helium čistoty 5.0. Výrobce byla firma Messer.

##### 3.1.1 Příprava dikyanu



Obr. 6: Aparatura pro přípravu dikyanu:

1–elektrická pec

2–skleněná cela

3–vymrazovací nádoba chlazená ledem a NaCl

4–promývačka se silikonovým olejem

5–vymrazovací nádoba chlazená kapalným dusíkem

6–vývod k rotační vývěvě

7–zásobní tlaková láhev

8–kahan

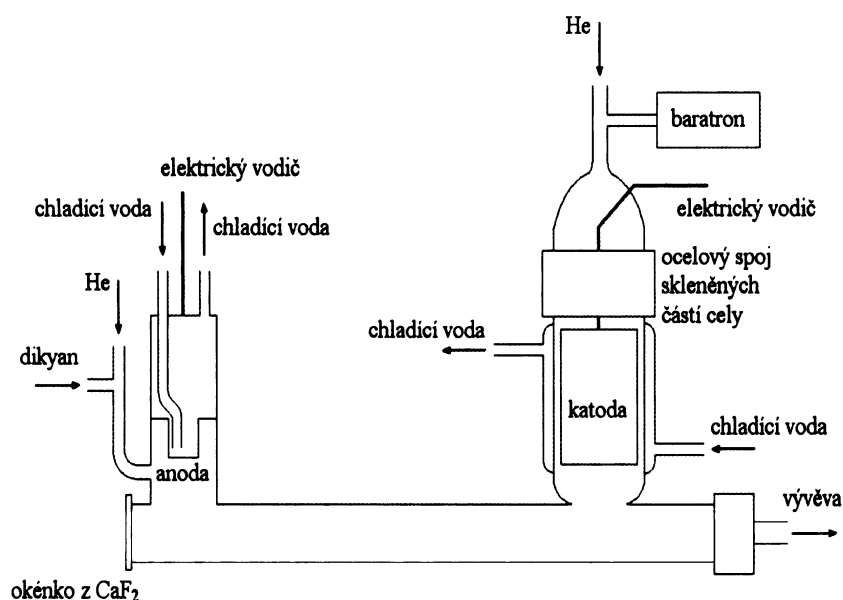
9–tlakoměr

Dikyan je stálý plyn. Teplota tání je 245,27 K a teplota varu 251,95 K [42]. Molekula je lineární. S kyslíkem hoří jedním z nejteplejších plamenů. Dikyan ( $C_2N_2$ ) byl připraven tepelným rozkladem kyanidu stříbrného. Ten byl získán vysrážením z nasyceného roztoku  $AgNO_3$  ( $\geq 99\%$  Sigma Aldrich) s částečným přebytkem 78% roztoku KCN ( $\geq 97\%$  Sigma Aldrich).  $AgCN$  byl několikrát propláchnut vodou, zfiltrován a sušen při přibližně  $100^\circ C$  po dobu pěti hodin. Kyanid stříbrný byl vpraven do skleněné cely, která byla následně připojena k vakuové aparatuře (viz. obr. 6). Aparatura byla evakuována na tlak přibližně 0,5 Torr. Měření tlaku bylo zajištěno tlakoměrem PREMA. Cela s  $AgCN$  byla postupně zahřívána v elektrické peci na teplotu přibližně  $400^\circ C$ . Vyvíjený plyn byl nejprve zbavován nečistot (např. vody) ve vymrazovací nádobě chlazené směsí ledu a  $NaCl$ . Poté byl vymražen do nádoby chlazené kapalným dusíkem. Přibližně po dvou hodinách byla elektrická pec odstraněna a dikyan byl předestilován do zásobní tlakové láhve.

## 3.2 Instrumentace

### 3.2.1 Výbojová cela

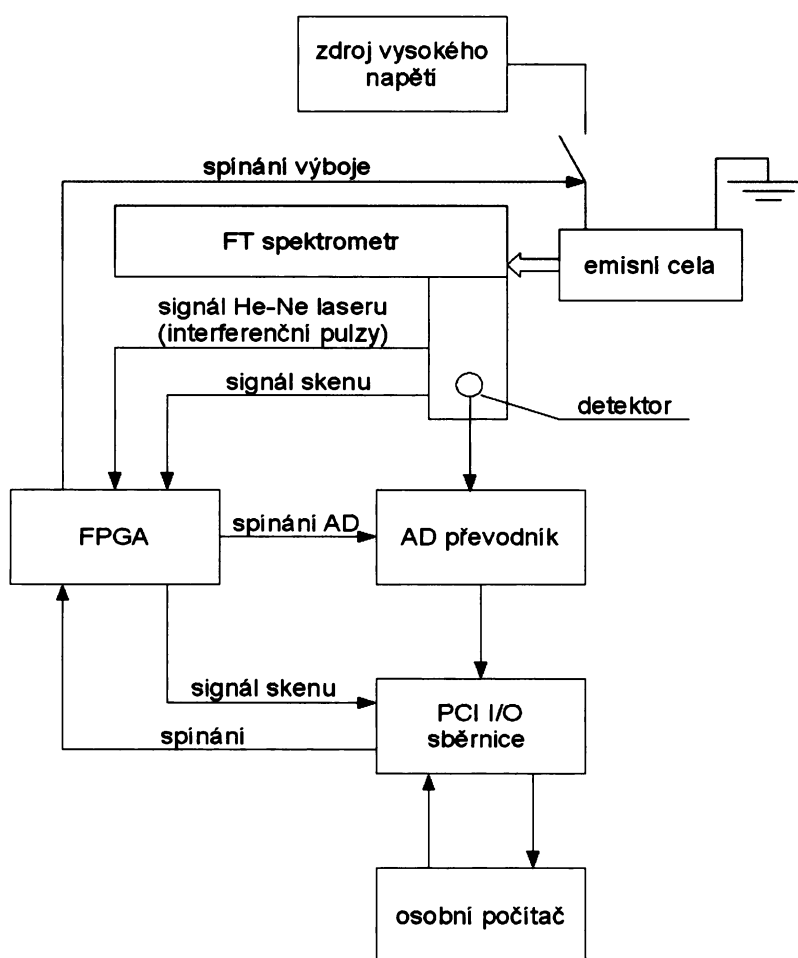
Skleněná výbojová cela (obr. 7) o délce 15 cm a vnitřním průměru 1 cm byla upravena pro měření spekter v pozitivním sloupci. Na elektrody chlazené proudem vody bylo vkládáno vysoké stejnosměrné napětí jehož hodnotu bylo možné nastavit pomocí reostatu.



Obr. 7: Výbojová cela pro přípravu a měření spekter radikálu CN.

Generování obdélníkových pulzů napětí bylo zajištěno spínačem HTS 81 (Behlke electronic GmbH, Německo). Během měření byla do cely kontinuálně přiváděna směs helia a dikyanu. Reakční produkty byly odčerpávány vývěvou. Tlak v systému byl kontrolován pomocí manometru TPG 261 (Pfeiffer, Německo) s rozsahem měření od 120 mbar do  $10^{-3}$  mbar. Cela byla opatřena okénkem z  $\text{CaF}_2$ , které je propustné pro elektromagnetické záření v požadované spektrální oblasti.

### 3.2.2 Spektrometr



Obr. 8: Schéma zapojení elektronických prvků řídicích časově rozlišené měření spekter.

Měření spekter bylo prováděno na spektrometru Bruker IFS 120 HR. Jedná se o přístroj založený na principu Michelsonova interferometru. Při optimálních podmínkách měření dosahuje spektrálního rozlišení až  $0,0035 \text{ cm}^{-1}$ . Při měření byl použit polovodičový detektor (InSb) a dělič paprsku z  $\text{CaF}_2$ . Pro získání časově rozlišených emisních spekter

byl spektrometr upraven a rozšířen o další prvky. Schéma zapojení jednotlivých elektronických prvků zajišťujících časově rozlišené měření je znázorněno na obr. 8. Hlavním řídicím prvkem je procesor FPGA (Field Programmable Gate Array, typ ACEX 1K, Altera, USA). Tento procesor zajišťuje synchronizaci záznamu dat a vkládání napěťových pulzů na elektrody výbojové cely v závislosti na signálu vnikajícího interferencí záření He-Ne laseru. Signál z detektoru je zpracován AD převodníkem ADC 4322, Analogic, USA. Proměřené interferogramy jsou ukládány na pevný disk osobního počítače. Nastavení podmínek experimentu (např. časové rozlišení) je umožněno pomocí programu Altera.

### 3.3 Měření a zpracování spekter

Po nastavení parametrů měření pomocí programů OPUS (spektrální rozlišení, spektrální rozsah záznamu spektra) a Altera (časové rozlišení, doba začátku záznamu spektra vzhledem k okamžiku zapálení výboje) byl do výbojové cely zaveden proud směsi helia s dikyanem. Obsah cely byl zároveň odčerpáván vývěvou. Pomocí ventilů byl nastaven požadovaný tlak. Napětí vkládané na elektrody bylo nastaveno pomocí reostatu. Po spuštění měření byl celý proces řízen automaticky. Přehled experimentálních podmínek všech měření je uveden v tab. 1. Na údaje této tabulky bude často odkazováno v kapitole **Výsledky a diskuse**.

Získané interferogramy byly Fourierovou transformací převedeny na spektra pomocí programu OPUS. Stejný program byl použit i pro další případné úpravy spektra jako je například vlnočtová kalibrace. Výstupem měření byla matice časově posunutých spekter, která mohla být dále zpracována pomocí vhodného tabulkového procesoru. Při konstrukci časových závislostí intenzity emise byla požadovaná část spektra interpolována metodou spline. Jako intenzita spektrální linie v určitém čase byla vzata hodnota odpovídající maximu proložené funkce v dané (úzké) spektrální oblasti.

Tab. 1: Experimentální parametry měření

sp.	sp. rozs. ( $\text{cm}^{-1}$ )	sp. rozl. ( $\text{cm}^{-1}$ )	offset ( $\mu\text{s}$ )	čas. k. ( $\mu\text{s}$ )	š. p. ( $\mu\text{s}$ )	I (mA)	U (V)	$p_{\text{He}}$ (Torr)	$p_{\text{C}_2\text{N}_2}$ (mTorr)
1	2000 – 4000	0.025	35	1	40	200	1800	5.5	50
2	2000 – 7500	0.070	35	1	30	50	1800	10	příměs
3	2000 – 7500	0.070	20	2	15	50	1800	10	příměs
4	2000 – 7500	0.070	30	2	25	100	1800	10	příměs
5	1800 – 4000	0.070	30	2	25	200	1800	10	příměs
6	1700 – 4000	0.070	3	3	20	50	1800	4	příměs
7	1700 – 4000	0.070	3	3	20	50	1800	4	příměs
8	1700 – 7800	0.070	3	3	20	50	1800	4	příměs
9	1800 – 2300	0.070	1	12	30	10	1800	4	40
10	1800 – 2300	0.070	1	12	30	10	1800	2	40

sp.-označení spektra

sp. rozs.-spektrální rozsah měření

sp. rozl.-spektrální rozlišení

offset–doba mezi zapálením výboje a začátkem záznamu spektra

čas. k.-časový krok (doba mezi záznamem jednotlivých experimentálních bodů interferogramu)

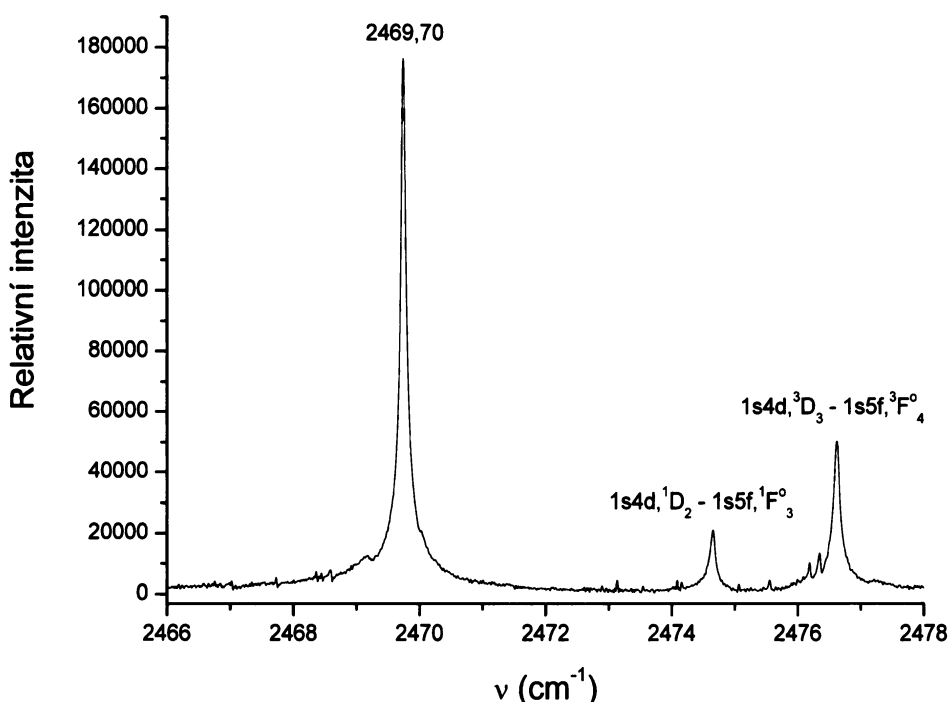
š. p.-šířka výbojového pulzu



## 4 Výsledky a diskuse

### 4.1 Rozbor spekter

Ve spektrech výboje směsi helia s dikyanem se podařilo identifikovat celkem 6 různých částic: He, C, N, CN, C<sub>2</sub> a He<sub>2</sub>. Helium, které bylo použito při experimentu jako nosný plyn, bylo zastoupeno ve všech spektrech. Intenzita linií helia většinou značně převyšovala intenzity linií ostatních pozorovaných částic. Kromě vysoké intenzity vykazovaly spektrální linie helia i značné rozšíření (obr. 9), které se u linií jiných (především dvouatomových) částic nevyskytovalo. Identifikované spektrální linie helia shrnuje tab. 2.



Obr. 9: Emisní linie He I (experimentální parametry viz. spektrum č. 1 tab. 1). Linie označená 1s4d, <sup>3</sup>D<sub>3</sub> - 1s5f, <sup>3</sup>F<sub>4</sub> je překryvem šesti energetických přechodů He I (uvedené označení náleží přechodu s nejvyšším koeficientem emisivity).

Identifikace byla provedena (stejně jako v případě uhlíku a dusíku) na základě dat získaných ze spektrální databáze NIST [43]. Vzhledem k tomu, že se jedná o přechody z vysoce excitovaných hladin, dochází často k překryvům několika energetických přechodů, což se ve spektru projeví jako velmi intenzivní a rozšířená emisní linie.

Dalšími pozorovanými atomárními liniemi byly linie uhlíku a dusíku, které vznikaly postupnou disociací dikyanu ve výboji. Zvláštností byla rozdílná intenzita spektrálních

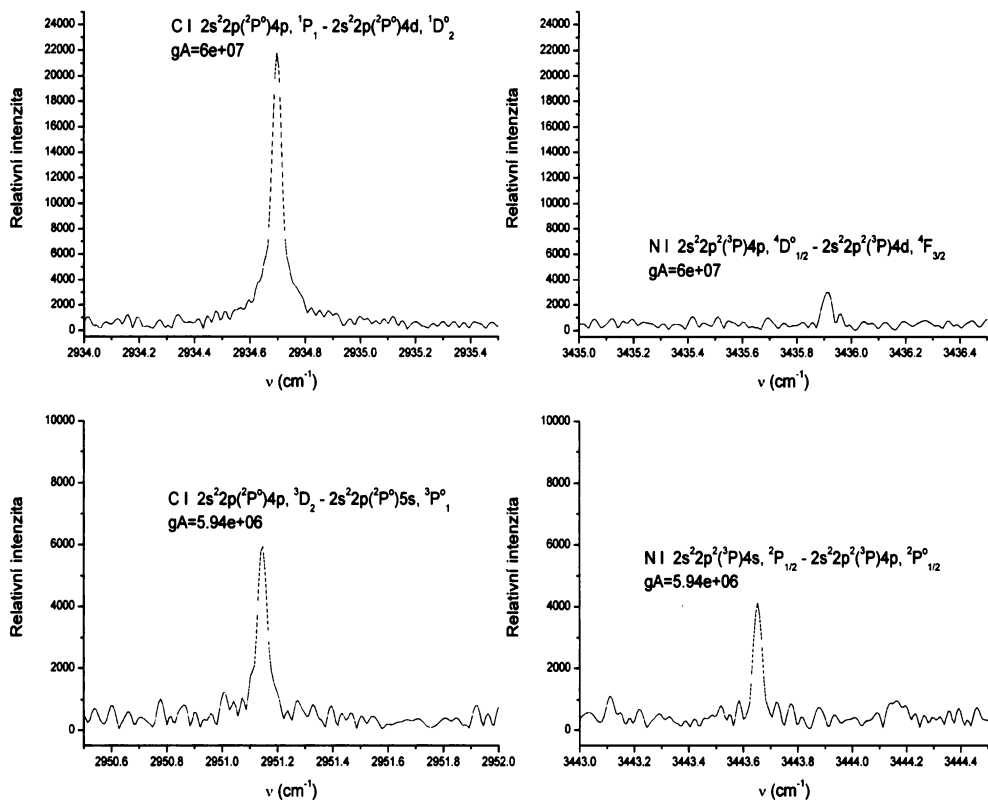
Tab. 2: Emisní linie He identifikované v oblasti 2000–2500  $\text{cm}^{-1}$ 

$\nu_{exp}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{NIST}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	dolní energetický stav	horní energetický stav
2476,62	2476,6448	1s4d, $^3D_3$	1s5f, $^3F_2^{\circ}$
	2476,6436	1s4d, $^3D_2$	1s5f, $^3F_2^{\circ}$
	2476,6404	1s4d, $^3D_3$	1s5f, $^3F_4^{\circ}$
	2476,6373	1s4d, $^3D_3$	1s5f, $^3F_3^{\circ}$
	2476,6361	1s4d, $^3D_2$	1s5f, $^3F_3^{\circ}$
	2476,6251	1s4d, $^3D_1$	1s5f, $^3F_2^{\circ}$
2474,66	2474,6751	1s4d, $^1D_2$	1s5f, $^1F_3^{\circ}$
2469,74			
2425,56	2425,5781	1s4p, $^1P_1^{\circ}$	1s5d, $^1D_2$
2356,24	2356,2669	1s4d, $^3D_1$	1s5p, $^3P_0^{\circ}$
	2356,2300	1s4d, $^3D_2$	1s5p, $^3P_1^{\circ}$
	2356,2266	1s4d, $^3D_3$	1s5p, $^3P_2^{\circ}$
	2356,2254	1s4d, $^3D_2$	1s5p, $^3P_2^{\circ}$
	2356,2115	1s4d, $^3D_1$	1s5p, $^3P_1^{\circ}$
	2356,2069	1s4d, $^3D_1$	1s5p, $^3P_2^{\circ}$
2328,07	2328,0623	1s3s, $^3S_1$	1s3p, $^3P_0^{\circ}$
2327,78	2327,7912	1s3s, $^3S_1$	1s3p, $^3P_1^{\circ}$
	2327,7697	1s3s, $^3S_1$	1s3p, $^3P_2^{\circ}$
2129,96	2129,9505	1s4p, $^3P_2^{\circ}$	1s5s, $^3S_1$
	2129,9415	1s4p, $^3P_1^{\circ}$	1s5s, $^3S_1$

$\nu_{exp}$  je experimentálně stanovený vlnčet spektrální linie

$\nu_{NIST}$  je vlnčet linie získaný ze spektrální databáze NIST [43]

linií uhlíku a dusíku (byly porovnávány spektrální linie s podobnou hodnotou součinu  $gA_{ij}$ , kde  $g$  je degenerace výchozí hladiny přechodu a  $A_{ij}$  je Einsteinův koeficient spontánní emisivity). Ačkoli jsou oba atomy v dikyanu zastoupeny ve stejném poměru a v případě uhlíku lze navíc předpokládat výraznější depozice na stěnách cely, jeho emisní linie vykazovali vyšší intenzitu než linie dusíku (viz. obr. 10). Identifikované přechody uhlíku a dusíku shrnují tab. 3 a 4.



Obr. 10: Porovnání intenzit emisních linií uhlíku a dusíku (experimentální parametry viz. spektrum č. 1 v tab. 1).

Tab. 3: Emisní linie C identifikované v oblasti  $2000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{exp} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{NIST} (\text{cm}^{-1})$	dolní energetický stav	horní energetický stav
2494,35	2494,37	$2s^2 2p(2P^\circ) 4p, {}^3P_1$	$2s^2 2p(2P^\circ) 4d, {}^3D_1^\circ$
2494,00	2494,09	$2s^2 2p(2P^\circ) 4p, {}^3P_2$	$2s^2 2p(2P^\circ) 4d, {}^3D_2^\circ$
2493,64	2493,64	$2s^2 2p(2P^\circ) 3d, {}^3D_2^\circ$	$2s^2 2p(2P^\circ) 4p, {}^3D_2$
2488,94	2489,02	$2s^2 2p(2P^\circ) 3d, {}^3D_1^\circ$	$2s^2 2p(2P^\circ) 4p, {}^3D_1$
2447,03	2447,05	$2s^2 2p(2P^\circ) 4p, {}^3P_2$	$2s^2 2p(2P^\circ) 5s, {}^3P_2^\circ$
2222,59	2222,57	$2s^2 2p(2P^\circ) 4s, {}^1P_1^\circ$	$2s^2 2p(2P^\circ) 4p, {}^1P_1$
2107,44	2107,52	$2s^2 2p(2P^\circ) 4p, {}^1D_2$	$2s^2 2p(2P^\circ) 5s, {}^1P_1^\circ$

$\nu_{exp}$  je experimentálně stanovený vlnčet spektrální linie

$\nu_{NIST}$  je vlnčet linie získaný ze spektrální databáze NIST [43]

Tab. 4: Emisní linie N identifikované v oblasti 2000 - 2500  $\text{cm}^{-1}$

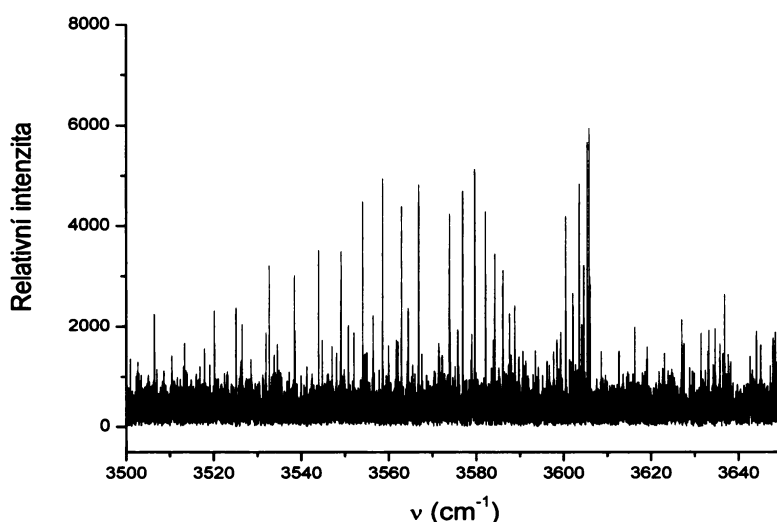
$\nu_{exp}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{NIST}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	dolní energetický stav	horní energetický stav
2475,56	2475,55	$2s^22p^2(3P)4p, ^2P_{3/2}^o$	$2s^22p^2(^3P)5s, ^2P_{3/2}$
2372,43	2372,42	$2s^22p^2(3P)3d, ^2F_{5/2}$	$2s^22p^2(^3P)4p, ^2D_{3/2}^o$
2371,74	2371,75	$2s^22p^2(3P)3d, ^2F_{7/2}$	$2s^22p^2(^3P)4p, ^2D_{5/2}^o$
2177,35	2177,34	$2s^22p^2(3P)3d, ^4P_{3/2}$	$2s^22p^2(^3P)4p, ^4P_{5/2}^o$
2102,89	2102,86	$2s^22p^2(3P)3d, ^4F_{9/2}$	$2s^22p^2(^3P)4p, ^4D_{7/2}^o$
2019,45	2019,46	$2s^22p^2(3P)3d, ^4D_{7/2}$	$2s^22p^2(^3P)4p, ^4P_{5/2}^o$

$\nu_{exp}$  je experimentálně stanovený vlnčet spektrální linie

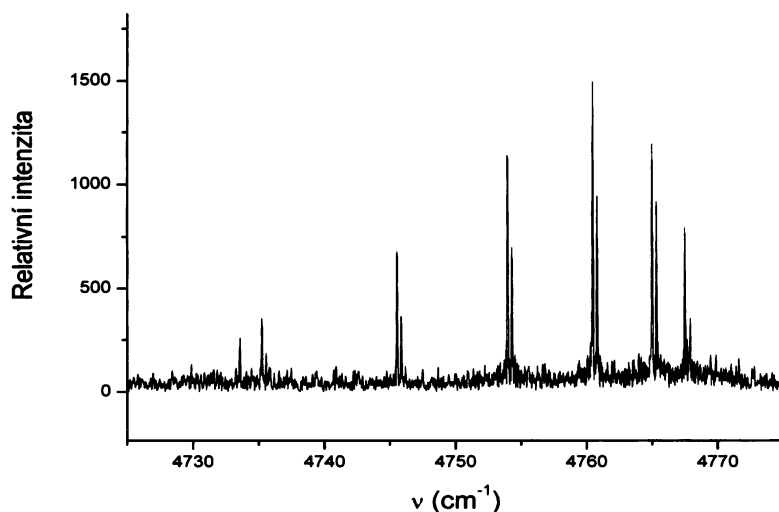
$\nu_{NIST}$  je vlnčet linie získaný ze spektrální databáze NIST [43]

Ve spektru byly pozorovány rotačně-vibrační i ro-vibronické spektrální pásy radikálu CN. Pásy  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$   $v = 0-3, 1-4, 2-5, 3-6, 4-7, 5-8$  a  $6-9$  byly analyzovány (viz. kapitola Analýza spektra radikálu CN). Ostatní ro-vibronické pásy CN ( $v = 0-1, 0-2, 1-2, 1-3$ ) byly identifikovány s použitím literatury [20].

Emisní linie radikálu  $C_2$  se vyskytovaly pouze v některých spektrech. Identifikovány byly pásy:  $B^1\Delta_g - A^1\Pi_u$   $v=0-0$  [44] (obr. 11),  $A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$   $v=0-1$ . Spektrum radikálu  $C_2$  bylo v porovnání s CN poměrně málo intenzivní. Ve spektrech č. 3 a 4 byly



Obr. 11: Část ro-vibronického pásu  $B^1\Delta_g - A^1\Pi_u$   $v = 0 - 0$  radikálu  $C_2$  (experimentální parametry viz. spektrum č. 1 tab. 1)



Obr. 12: Emisní linie pásu  $b^3\Pi_g - a^3\Sigma_u^+$   $v = 0-0$  molekuly  $\text{He}_2$  (experimentální parametry viz. spektrum č. 3 tab. 1).

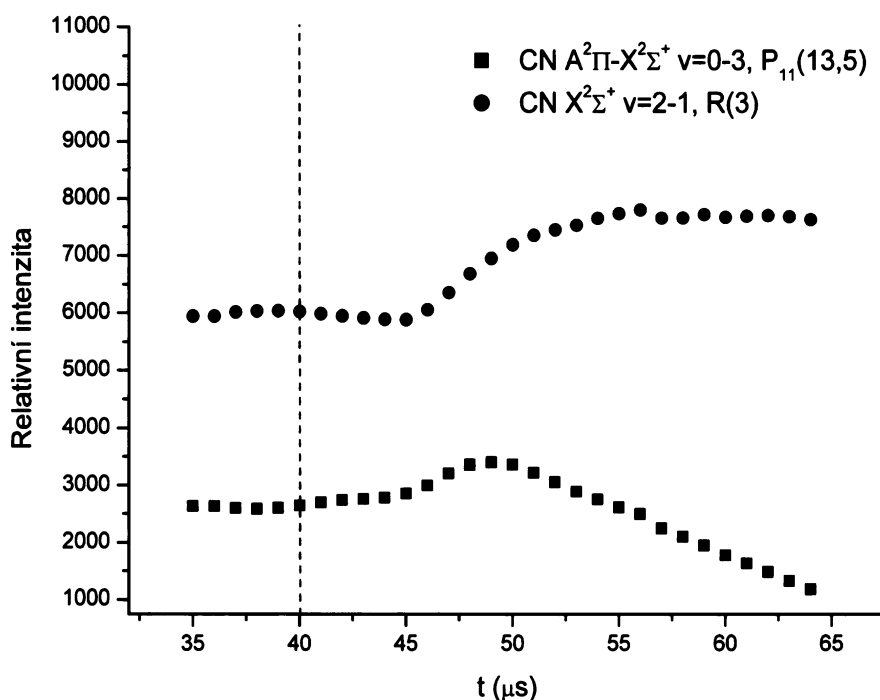
identifikovány poměrně intenzivní spektrální linie molekuly  $\text{He}_2$ . Ve spektru č. 2 byly tyto linie jen málo intenzivní a ve spektru č. 8 se nevyskytovaly vůbec. Byly pozorovány linie pásu  $b^3\Pi_g - a^3\Sigma_u^+$   $v = 0-0$  (obr. 12) identifikované na základě literatury [45].

Přestože byl dikyan přidáván do výbojové cely jako výchozí látka jeho spektrální pásy nebyly identifikovány v žádném z proměřených spekter.

## 4.2 Analýza spektra radikálu CN

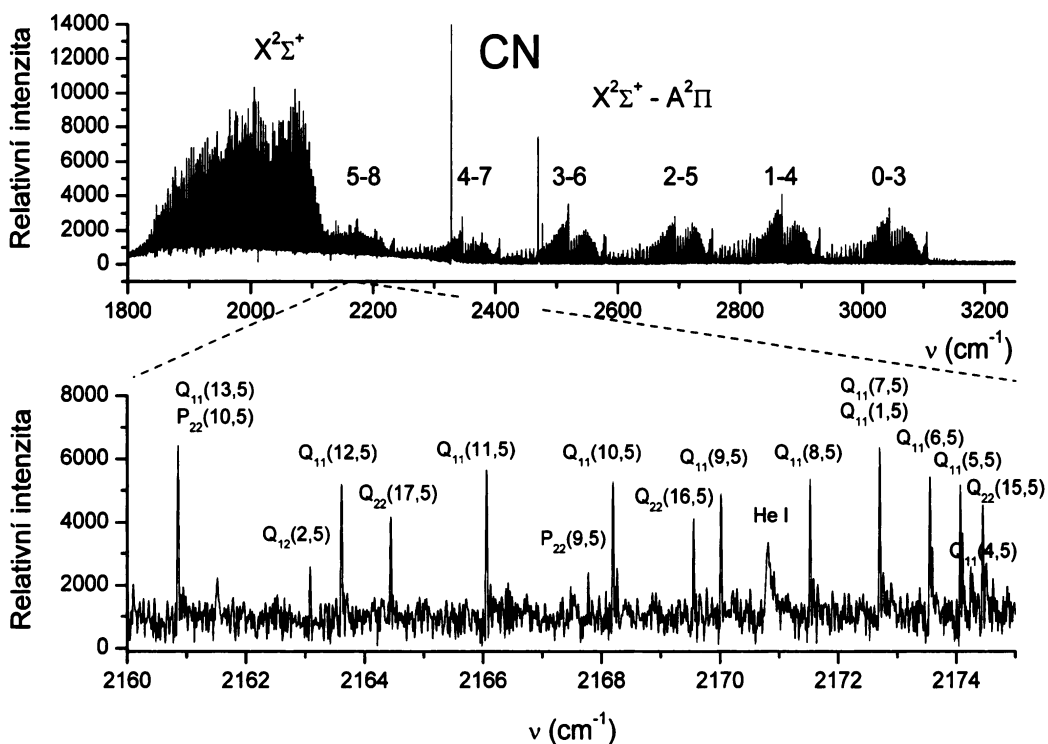
Byly analyzovány ro-vibronické pásy ve spektrální oblasti 2000 až 3200  $\text{cm}^{-1}$ . Jedná se o energetické přechody stavů  $A^2\Pi$  a  $X^2\Sigma^+$  mezi vibračními hladinami 0–3, 1–4, 2–5, 3–6, 4–7, 5–8 a 6–9. V blízkosti se nachází také velmi intenzivní rotačně-vibrační pásy CN (přibližně 1700 až 2100  $\text{cm}^{-1}$ ) [31], kterými jsou ro-vibronické pásy částečně překryty (především pásy 5–8 a 6–9). Vysoké spektrální rozlišení, kterého bylo dosaženo (0,025  $\text{cm}^{-1}$ ), umožňuje analyzovat i rotační strukturu pozorovaných (částečně překrytých) pásů. V praxi se však můžeme při vyhodnocování spektra setkat se značnými obtížemi. Například pokud se ve spektru některé rotačně-vibrační linie překryjí, není možné určit jejich vlnčet s dostatečnou přesností a obvykle je nutné takové spektrální linie z analýzy vyjmout. Husté spektrum překrytých pásů ztěžuje orientaci při přiřazování linií jejich energetickým přechodům. Tento problém vzniká především v případech, kdy má analyzované spektrum složitější strukturu a přitom nejsou k dispozici dostatečně přesné molekulové parametry, aby bylo možné získat odpovídající predikci spekter výpočtem.

Zmíněné negativní jevy byly částečně potlačeny časovým oddělením rotačně-vibračních a ro-vibronických pásů použitím časově rozlišené spektroskopie. Rotačně-vibrační pás se však ve spektru pro jeho poměrně dlouhou dobu života ( $\sim 100\mu\text{s}$ ) zcela potlačit nepodařilo. Pro analýzu bylo vybráno spektrum č. 1 (viz. tab. 1) se spektrálním rozlišením  $0,025\text{ cm}^{-1}$ . Konkrétně spektrum naměřené  $9\mu\text{s}$  po ukončení výbojového pulzu. Toto spektrum mělo největší poměr signálu a šumu pro analyzované pásy. Časová závislost intenzity emise ro-vibronického přechodu v porovnání s přechodem rotačně-vibračním je znázorněna na obr. 13. Zatímco ro-vibronický přechod dosahuje v emisi maxima



Obr. 13: Časová závislost intenzity emise ro-vibronického přechodu v porovnání s přechodem rotačně-vibračním. Červená přerušovaná čára označuje ukončení  $40\mu\text{s}$  výbojového pulzu.

před ukončením měření, intenzita rotačně-vibrační emisní linie poměrně rychle narůstá a vyhasínání vibračně excitovaných stavů v tomto spektru vůbec nepozorujeme. Vlnčet použitého spektra byl zkalibrován na 10 hodnot vlnčetů rotačně-vibračních přechodů CN získaných z literatury [31]. Dodatečné numerické úpravy spektra (kalibrace, postzerofilling) byly prováděny pomocí programu OPUS. Celkový přehled spektra použitého pro analýzu ukazuje obr. 14. Lze zde zřetelně rozlišit 6 ro-vibronických pásů a jeden



Obr. 14: Celkový přehled spektra radikálu CN použitého pro analýzu s výřezem pásu 5-8.

shluk splývajících rotačně-vibračních pásů. Pás  $A^2\Pi(v = 6) - X^2\Sigma^+(v = 9)$  nelze na obrázku 14 rozeznat, protože je překrytý rotačně-vibračními pásy. Vlastní analýza spektra (analýza vlnočtů spektrálních linií) byla prováděna fitováním experimentálně získaných hodnot vlnočtů na hodnoty vypočtené pomocí standardních Hamiltoniánů [46] pro stavy  $A^2\Pi$  a  $X^2\Sigma^+$  metodou nejmenších čtverců. Jednalo se tzv.  $R^2$  Hamiltoniány, které při analýze spekter CN použili i Cerny [20] a Kotlar [29]. Program použitý při fitování umožňoval přiřadit jednotlivým spektrálním liniím statistickou váhu a tím kontrolovat jejich vliv na hodnoty výsledných molekulárních parametrů. Jednotlivým liniím ze spektra byly ve fitu přiděleny statistické váhy podle následujících pravidel:

pro pásy 0-3, 1-4, 2-5, 3-6, 4-7 a 5-8:

$$\begin{aligned} SNR \geq 5 & \quad w = 1 \\ 5 > SNR \geq 3 & \quad w = 0,3 \\ 3 > SNR \geq 2 & \quad w = 0,1 \end{aligned}$$

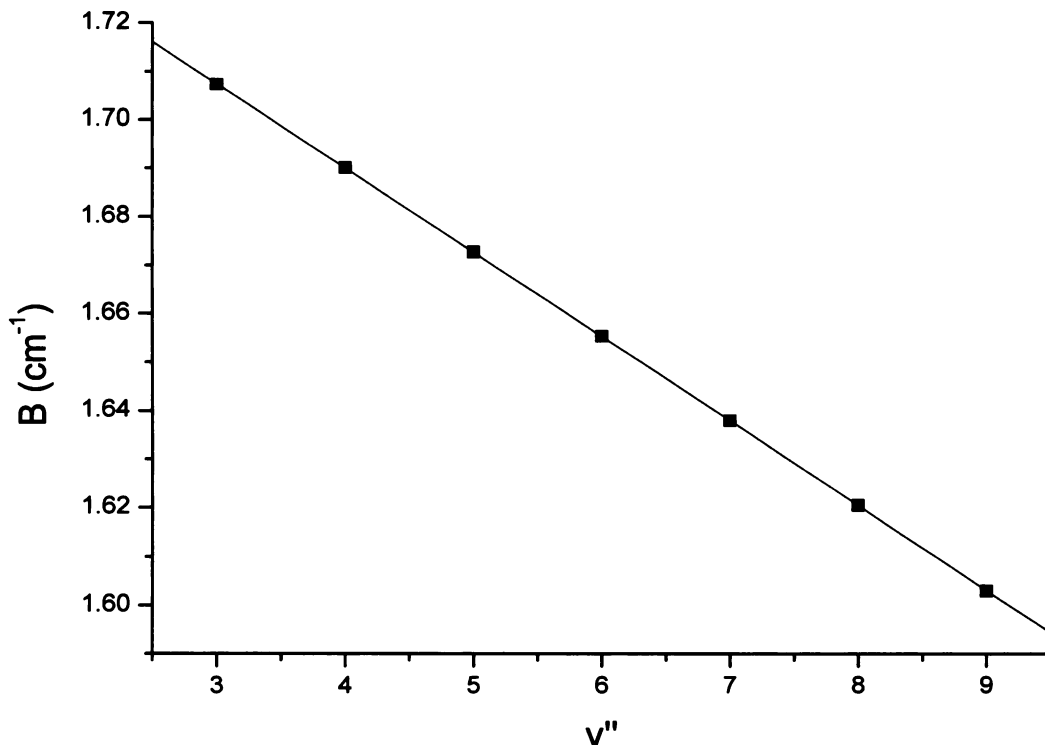
pro pás 6-9:

$$\begin{aligned} SNR \geq 4 & \quad w = 1 \\ 4 > SNR \geq 3 & \quad w = 0,3 \\ 3 > SNR \geq 2 & \quad w = 0,1, \end{aligned}$$

kde  $w$  je statistická váha určující poměrný vliv experimentální hodnoty (vlnočtu linie), které je přiřazena, na výsledné molekulární parametry.  $SNR$  označuje poměr signálu a šumu daného spektra. Byl získán výpočtem podle následujícího vztahu:

$$SNR = I_{rel} \left( 3 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (I_{abs\ i} - r)^2}{N - 1}} \right)^{-1}, \quad (14)$$

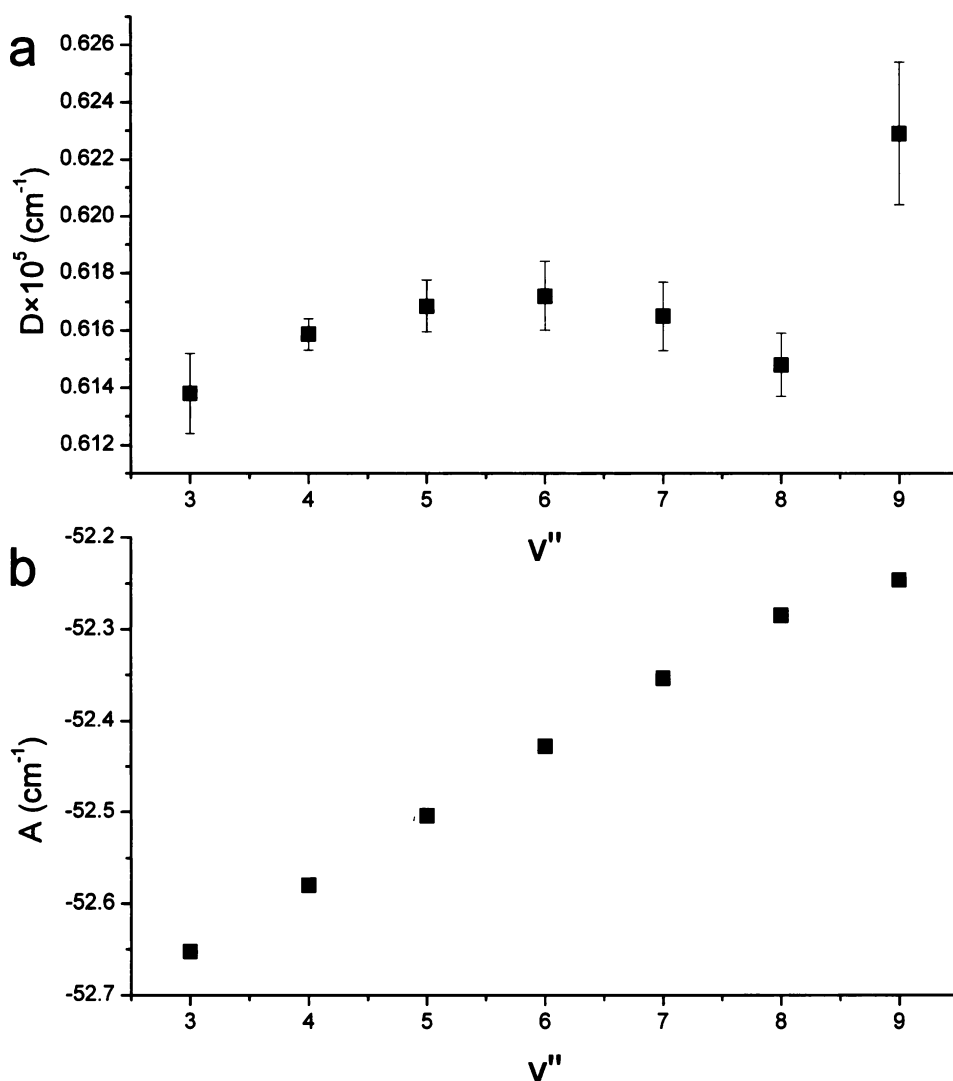
kde  $I_{rel}$  je relativní intenzita definovaná jako výška linie vzhledem k lokálnímu minimum (lokální minimum je definováno jako nejnižší hodnota  $I_{abs\ i}$  v intervalu mezi pozorovanou linií a nejbližší alespoň stejně intenzivní linií),  $I_{abs\ i}$  je absolutní intenzita (velikost signálu, vystupujícího z detektoru),  $r$  je průměrná hodnota absolutních intenzit,  $N$  je počet hodnot  $I_{abs\ i}$ , ze kterých byla určena hladina šumu. Pro výpočet hladiny šumu (je rovna závorce ve vztahu (14)) byly použity hodnoty  $I_{abs\ i}$  z 5 částí spektra bez spektrálních linií. Překrytým liniím, liniím s  $SNR < 2$  a liniím, které se svým vlnočtem výrazně lišily od predikce byla přiřazena statistická váha  $w = 0$  nebo byly z analýzy úplně vyřazeny. Jako první byly analyzovány pásy s nejnižšími vibračními kvantovými čísly (0–3, 1–4...). Pro vytvoření predikce spektra pásů 0–3, 1–4, 2–5, 3–6 a 4–7 byly pro stav  $A^2\Pi$  použity molekulární parametry z literatury [20]. Pro pásy 5–8 a 6–9 pak molekulární parametry



Obr 15: Závislost rotační konstanty  $B$  na vibračním čísle stavu  $X^2\Sigma^+$ .



získané z Dunhamových koeficientů publikovaných Kotlarem [29]. Molekulární parametry stavu  $X^2\Sigma^+$  byly rovněž převzaty z literatury [38] a během výpočtu byly drženy konstantní. Postupná analýza sekvence spektrálních pásů umožnila odhadnout hodnoty rotační konstanty pro pásy 5–8 a 6–9 (které dosud nebyly publikovány) pomocí extrapolace konstant pásů s nižšími vibračními čísly. Tento postup poskytoval vedle publikovaných prací cenná vstupní data při fitování. Obr. 15 znázorňuje závislost rotační konstanty B na vibračním čísle stavu  $X^2\Sigma^+$  (hodnoty byly získány fitováním). Ostatní molekulární parametry nevykazovaly jednoznačný trend nebo byla chyba parametru získaného extrapolací příliš vysoká. Proto jejich extrapolace nebyla možná.



Obr 16: Závislost centrifugálně distorzní konstanty D (a) a konstanty spin-orbitálního štěpení A (b) na vibračním čísle stavu  $X^2\Sigma^+$ . V grafu (b) jsou odchylky konstanty A vůči hodnotám samotné konstanty zanedbatelné, proto zde nejsou graficky znázorněny.

Pás 6–9 vykazoval značné odchylky v trendech, kterým podléhaly pásy s nižšími vibračními kvantovými čísly (obr. 16). Pro ostatní parametry byla použita jako zdroj vstupních dat fitu literatura, která se však u některých parametrů také mírně odlišovala. Tím bylo značně ztíženo přiřazení několika prvních spektrálních linií pásu 6–9. Jako první proto byly přiřazovány spektrální linie vyskytující se v hlavě pásu. Tato struktura je ve spektru poměrně dobře patrná i v případě malé relativní intenzity. Následné zpřesnění parametrů umožňuje přiřadit další spektrální linie. Molekulární parametry získané redukcí spektra jsou uvedeny v tab. 6. Výsledné přiřazení linií pásu 6–9 shrnuje tab. 5 (přiřazení pásů 0–3, 1–4, 2–5, 3–6, 4–7 a 5–8 je uvedeno v dodatku.)

Tab. 5: Analyzované energetické přechody pásu  $A^2\Pi v = 6 - X^2\Sigma^+ v = 9$

přechod <sup>a</sup>	exp (cm <sup>-1</sup> )	d <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	w	přechod <sup>a</sup>	exp (cm <sup>-1</sup> )	d <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	w
R <sub>22</sub> (18,5)	2223,309	0,000	0,1	Q <sub>21</sub> (5,5)	2061,542	-0,007	0,1
R <sub>22</sub> (22,5)	2212,481	-0,009	0,1	Q <sub>21</sub> (6,5)	2062,165	0,004	0,1
P <sub>11</sub> (8,5)	1973,846	0,001	0,1	Q <sub>21</sub> (7,5)	2062,587	-0,001	0,1
P <sub>11</sub> (9,5)	1969,200	-0,006	0,1	Q <sub>21</sub> (9,5)	2062,868	0,003	0,0
P <sub>11</sub> (10,5)	1964,247	0,002	0,1	Q <sub>21</sub> (10,5)	2062,704	-0,001	0,1
P <sub>11</sub> (11,5)	1958,962	-0,003	0,1	Q <sub>22</sub> (4,5)	2043,434	0,002	0,1
P <sub>11</sub> (12,5)	1953,375	0,001	0,1	Q <sub>22</sub> (5,5)	2040,765	-0,001	0,0
P <sub>11</sub> (13,5)	1947,476	0,002	0,1	Q <sub>22</sub> (6,5)	2037,913	-0,007	0,3
P <sub>11</sub> (14,5)	1941,274	0,005	0,1	Q <sub>22</sub> (7,5)	2034,894	0,005	0,3
P <sub>11</sub> (16,5)	1927,962	-0,002	0,1	Q <sub>22</sub> (8,5)	2031,666	-0,006	0,0
P <sub>11</sub> (17,5)	1920,865	-0,006	0,1	Q <sub>22</sub> (9,5)	2028,249	-0,011	0,1
P <sub>11</sub> (19,5)	1905,822	0,001	0,1	Q <sub>22</sub> (10,5)	2024,651	0,000	0,3
P <sub>12</sub> (3,5)	1978,202	-0,006	0,1	Q <sub>22</sub> (11,5)	2020,845	0,004	1,0
P <sub>21</sub> (6,5)	2040,729	-0,001	0,1	Q <sub>22</sub> (12,5)	2016,824	-0,002	0,1
P <sub>21</sub> (7,5)	2037,874	-0,004	0,0	Q <sub>22</sub> (13,5)	2012,598	-0,001	0,3
P <sub>22</sub> (3,5)	2034,405	-0,006	0,1	Q <sub>22</sub> (14,5)	2008,161	0,001	0,3
P <sub>22</sub> (5,5)	2022,692	0,003	0,1	Q <sub>22</sub> (15,5)	2003,503	0,000	0,3
P <sub>22</sub> (8,5)	2003,776	-0,001	0,1	Q <sub>22</sub> (16,5)	1998,624	-0,002	0,1

<sup>a</sup>v popisu energetických přechodů je P, Q a R označení větve pásu, dolní indexy 1 a 2 značí spinové komponenty stavu  $A^2\Pi$  a  $X^2\Sigma^+$ . Číslo v závorkách je kvantové číslo J stavu  $X^2\Sigma^+$ .

<sup>b</sup>d značí odchylku: experimentální hodnota – výpočet

Tab. 5 pokračování

přechod <sup>a</sup>	exp (cm <sup>-1</sup> )	d <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	w	přechod <sup>a</sup>	exp (cm <sup>-1</sup> )	d <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	w
P <sub>22</sub> (9,5)	1997,115	0,012	0,0	Q <sub>22</sub> (17,5)	1993,523	-0,002	0,3
P <sub>22</sub> (10,5)	1990,235	-0,002	0,1	Q <sub>22</sub> (19,5)	1982,641	-0,004	0,1
P <sub>22</sub> (11,5)	1983,173	0,000	0,1	Q <sub>22</sub> (22,5)	1964,587	-0,003	0,1
P <sub>22</sub> (12,5)	1975,909	0,000	0,1	R <sub>11</sub> (4,5)	2020,243	0,004	0,1
P <sub>22</sub> (13,5)	1968,441	0,002	0,1	R <sub>11</sub> (6,5)	2025,793	0,002	0,1
P <sub>22</sub> (16,5)	1944,761	-0,003	0,1	R <sub>11</sub> (7,5)	2028,071	0,000	0,1
P <sub>22</sub> (17,5)	1936,431	-0,008	0,0	R <sub>11</sub> (8,5)	2030,025	0,001	0,3
Q <sub>11</sub> (2,5)	2002,445	0,009	0,0	R <sub>11</sub> (9,5)	2031,666	0,007	0,3
Q <sub>11</sub> (4,5)	2003,103	-0,001	0,1	R <sub>11</sub> (11,5)	2033,982	0,000	0,1
Q <sub>11</sub> (5,5)	2002,931	0,006	0,0	R <sub>11</sub> (12,5)	2034,675	-0,004	0,1
Q <sub>11</sub> (6,5)	2002,410	0,000	0,3	R <sub>11</sub> (14,5)	2035,156	-0,009	0,0
Q <sub>11</sub> (7,5)	2001,561	-0,002	0,0	R <sub>11</sub> (15,5)	2034,962	0,002	0,1
Q <sub>11</sub> (8,5)	2000,388	0,000	0,3	R <sub>11</sub> (16,5)	2034,459	-0,002	0,3
Q <sub>11</sub> (9,5)	1998,893	0,002	1,0	R <sub>11</sub> (17,5)	2033,667	-0,003	0,1
Q <sub>11</sub> (10,5)	1997,079	0,003	0,1	R <sub>11</sub> (18,5)	2032,593	0,002	0,1
Q <sub>11</sub> (11,5)	1994,952	0,004	0,1	R <sub>11</sub> (21,5)	2027,638	-0,001	0,1
Q <sub>11</sub> (12,5)	1992,507	-0,002	1,0	R <sub>12</sub> (1,5)	2002,445	-0,005	0,0
Q <sub>11</sub> (13,5)	1989,766	-0,001	0,3	R <sub>12</sub> (5,5)	2002,445	-0,001	0,0
Q <sub>11</sub> (14,5)	1986,723	0,000	1,0	R <sub>12</sub> (7,5)	2000,434	-0,002	0,1
Q <sub>11</sub> (15,5)	1983,379	-0,003	1,0	R <sub>12</sub> (8,5)	1998,940	-0,004	0,0
Q <sub>11</sub> (16,5)	1979,748	0,000	1,0	R <sub>12</sub> (10,5)	1995,014	0,003	0,1
Q <sub>11</sub> (17,5)	1975,822	-0,001	0,1	R <sub>22</sub> (5,5)	2062,200	0,002	0,3
Q <sub>11</sub> (18,5)	1971,613	0,003	0,1	R <sub>22</sub> (6,5)	2062,632	0,002	0,1
Q <sub>11</sub> (19,5)	1967,118	0,006	0,1	R <sub>22</sub> (7,5)	2062,868	-0,004	0,0
Q <sub>11</sub> (20,5)	1962,337	0,007	0,3	R <sub>22</sub> (8,5)	2062,920	0,002	0,0
Q <sub>12</sub> (3,5)	1989,108	-0,002	0,3	R <sub>22</sub> (9,5)	2062,766	0,001	0,1
Q <sub>12</sub> (4,5)	1985,816	0,002	0,1	R <sub>22</sub> (10,5)	2062,409	0,003	0,1
Q <sub>12</sub> (5,5)	1982,182	0,003	0,1	R <sub>22</sub> (11,5)	2061,837	-0,001	0,1
Q <sub>12</sub> (6,5)	1978,202	-0,006	0,1	R <sub>22</sub> (13,5)	2060,065	0,005	0,1
Q <sub>21</sub> (4,5)	2060,744	-0,011	0,1				

<sup>a</sup>v popisu energetických přechodů je P, Q a R označení větve pásu, dolní indexy 1 a 2 značí spinové komponenty stavu A<sup>2</sup>Π a X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>. Číslo v závorkách je kvantové číslo J stavu X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>.

<sup>b</sup>d značí odchylku: experimentální hodnota – výpočet

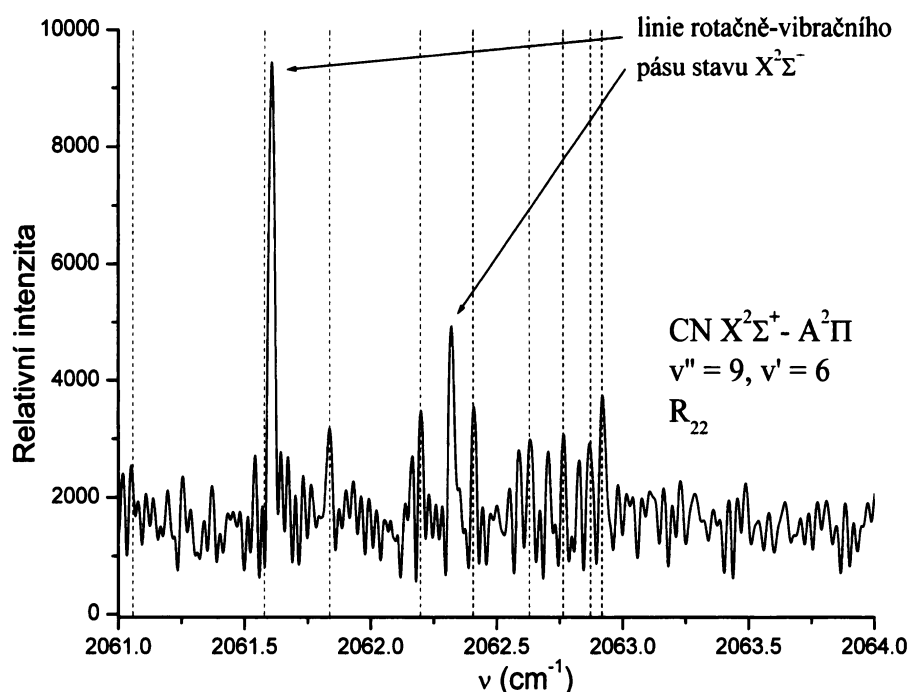
Tab. 6: Molekulární parametry stavu A<sup>2</sup>Π radikálu CN<sup>a</sup>

v	B	D × 10 <sup>5</sup>	A	γ × 10 <sup>2</sup>	p × 10 <sup>2</sup>	q × 10 <sup>3</sup>	E <sup>b</sup>	
0	Tato práce	1.7073240(67)	0.6138(14)	-52.6527(11)	0.043(10)	0.7997(87)	-0.3893(47)	9117.38522(63)
	Cerny a kol. <sup>c</sup>	1.7073145(43)	0.61497(13)	-52.65010(68)	-	0.8409(42)	-0.38961(52)	9117.39268(35)
	Kotlar a kol. <sup>d</sup>	1.707265(10)	0.61323(31)	-52.6503(24)	0.718	0.842(5)	-0.3892(13)	9117.3960(58)
1	Tato práce	1.6900552(35)	0.61586(55)	-52.58005(79)	0.0461(68)	0.7965(57)	-0.4006(23)	10905.09623(45)
	Cerny a kol.	1.6900415(44)	0.61613(13)	-52.57602(98)	-	0.8400(34)	-0.39772(95)	10905.10365(53)
	Kotlar a kol.	1.689991(13)	0.61417(35)	-52.5817(39)	0.705	0.855(14)	-0.3994(30)	10905.106(17)
2	Tato práce	1.6727354(51)	0.61685(91)	-52.50384(86)	0.0461(81)	0.7852(65)	-0.3995(32)	12667.23408(56)
	Cerny a kol.	1.6727238(49)	0.61746(18)	-52.50026(194)	-	0.8347(58)	-0.4084(21)	12667.24425(105)
	Kotlar a kol.	1.672664(21)	0.61534(42)	-52.5131(61)	0.692	0.845(14)	-0.4070(44)	12667.245(41)
3	Tato práce	1.6553646(70)	0.6172(12)	-52.4279(12)	0.043(10)	0.7776(98)	-0.4105(49)	14403.79203(69)
	Cerny a kol.	1.6553535(100)	0.61877(66)	-52.4289(54)	-	0.858(25)	-0.4160(56)	14403.8029(31)
	Kotlar a kol.	1.655285(35)	0.61675(53)	-52.4445(85)	0.679	0.920(49)	-0.4065(100)	14403.800(82)
4	Tato práce	1.6379343(71)	0.6165(12)	-52.3538(14)	0.076(11)	0.763(11)	-0.4146(45)	16114.75768(78)
	Cerny a kol.	1.637902(29)	0.6166(22)	-52.3705(155)	-	0.759(34)	-0.4112(69)	16114.7716(96)
	Kotlar a kol.	1.637852(53)	0.61841(66)	-52.376(11)	0.666	0.751(55)	-0.4104(105)	16114.76(15)
5	Tato práce	1.6204664(59)	0.6148(11)	-52.28462(94)	0.1046(94)	0.7491(74)	-0.4274(34)	17800.11813(71)
	Kotlar a kol.	1.620366(75)	0.62031(81)	-52.307(14)	0.653	0.751(30)	-0.4032(47)	17800.10(25)
6	Tato práce	1.603009(11)	0.6229(25)	-52.2461(18)	0.265(18)	0.775(14)	-0.4625(63)	19459.8615(11)
	Kotlar a kol.	1.60283(10)	0.62245(99)	-52.239(17)	0.640	0.744(52)	-0.4069(93)	19459.81(40)

<sup>a</sup>cm<sup>-1</sup>, čísla v závorkách představují standardní odchylky odpovídající posledním dvěma číslicím hodnoty parametru.

<sup>b</sup>počítáno od energetické hladiny v = 0 stavu X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>, <sup>c</sup> [20], <sup>d</sup> [38]

Standardní odchylka fitu byla rovna  $0,0009 \text{ cm}^{-1}$ , což odpovídá použitému spektrálnímu rozlišení  $0,025 \text{ cm}^{-1}$ . Po redukci 801 spektrálních linií na molekulární parametry, bylo možné pomocí těchto parametrů predikovat pozice všech proměřených linií poměrně přesně. Shodu predikce s experimentem ukazuje obr. 17 na části pásu 6–9.



Obr 17: Část spektra v oblasti hlavy ro-vibronického pásu 6–9. Přerušované červené linie označují vlnočty analyzovaných spektrálních přechodů vypočítané pomocí nafitovaných molekulárních parametrů. Kromě spektrálních linií příslušejících pásu 6-9 se v obrázku vyskytují i linie rotačně-vibračního pásu CN.

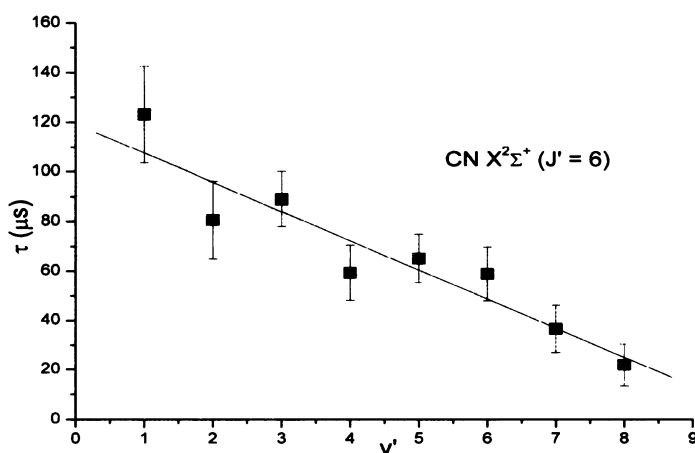
Zatímco přechody příslušející větvím  $P_{11}$ ,  $Q_{11}$ ,  $R_{11}$ ,  $P_{22}$ ,  $Q_{22}$ ,  $R_{22}$  byly poměrně intenzivní a jejich vlnočty se dobře shodovaly s predikcí, přechody větví  $P_{12}$ ,  $Q_{12}$ ,  $R_{12}$ ,  $P_{21}$ ,  $Q_{21}$ ,  $R_{21}$  se v některých případech od predikce mírně odchylovaly. To mohlo být způsobeno poruchami energetických hladin způsobenými vzájemnou interakcí stavů  $A^2\Pi$  a  $X^2\Sigma^+$ , které v této analýze nebyly uvažovány. Molekulární parametry získané v této práci jsou v poměrně dobré shodě s dříve publikovanými daty [20, 29] (viz. tab. 6). Na rozdíl od Cerneho, který použil ve svém výpočtu konstantu  $A_J$  (korekční parametr konstanty spin-orbitálního štěpení  $A$ ) zde byla použita konstanta  $\gamma$  popisující spin-rotační interakci.

### 4.3 Doby života excitovaných stavů

Jednou z významných experimentálních hodnot, získaných pomocí časově rozlišené emisní spektroskopie, je doba života  $\tau_i$  excitovaného stavu  $i$  (definice a způsob výpočtu z experimentálních dat byl uveden v kapitole **Teoretický úvod**). Doby života energetických stavů byly získány proložení naměřené závislosti intenzity emise na čase exponenciální funkcí prvního řádu. Popis relaxace některých excitovaných stavů exponenciálou prvního řádu však není přesný. V některých případech dochází k značnému odchýlení experimentálních hodnot od proložené funkce. Tato odchylka je pravděpodobně způsobena četnými srážkami excitovaných atomů a molekul, jejichž emisi pozorujeme. Důsledkem je nezářivý přenos energie mezi kolidujícími částicemi a tím i změny v populaci jednotlivých energetických stavů. Mechanismus relaxace se tak stává složitější a nelze jej popsat

Tab. 7: Doby života stavu  $X^2\Sigma^+$  radikálu CN

$v'$	$\tau(\mu s)$
1	$123 \pm 19,5$
2	$80 \pm 15,6$
3	$89 \pm 11,0$
4	$59 \pm 11,2$
5	$65 \pm 9,8$
6	$58 \pm 10,9$
7	$36 \pm 9,6$
8	$21 \pm 8,6$



Obr 18: Doby života vibračně excitovaných hladin stavu  $X^2\Sigma^+$  s horním rotačním kvantovým číslem  $J' = 6$

kinetickou rovnicí prvního řádu, která je typická pro zářivou relaxaci. I přes větší výpočetní chybu však tento postup poskytuje při vhodné volbě použitých experimentálních dat cenné informace o pozorovaném systému. Experimentálně získané doby života některých excitovaných stavů shrnují tab. 7, 8 a 9 (hodnoty v tab. 7 byly získány zpracováním spektra č. 9, v tab. 8 a 9 pak spektra č. 7 (viz. tab. 1)). Pro porovnání jsou zde uvedeny i hodnoty radiční doby života odpovídajících energetických hladin získané z literatury. Na první pohled je zřejmé, že různé excitované hladiny různých částic se svými experimentálně získanými rychlostmi vyhasínání více či méně liší od rychlostí vyhasínání čistě radičních. Tato skutečnost odpovídá již zmíněnému předpokladu rychlé srážkové

Tab. 8: Doby života energetického stavu  $A^2\Pi$  radikálu CN

$\Omega$	$v'$	$\tau(\mu\text{s})$	$\tau_{\text{rad}}(\mu\text{s})$				
			[47]	[48]	[49]	[50]	[51]
1/2	0	$5,88 \pm 0,60$	$8,50 \pm 0,45$	–	14,2	–	–
1/2	1	$5,18 \pm 0,47$	$8,02 \pm 0,55$	–	11,6	–	$7,29 \pm 0,2$
1/2	2	$5,34 \pm 0,55$	$6,67 \pm 0,60$	$6,96 \pm 0,3$	10,2	$3,83 \pm 0,5$	$7,05 \pm 0,3$
1/2	3	$7,20 \pm 0,62$	$5,50 \pm 0,45$	$5,09 \pm 0,2$	9,0	$4,05 \pm 0,4$	$6,95 \pm 0,3$
1/2	4	$7,18 \pm 0,54$	$4,70 \pm 0,23$	$3,83 \pm 0,2$	8,0	$3,98 \pm 0,4$	$6,58 \pm 0,4$
1/2	5	$6,45 \pm 0,41$	$4,30 \pm 0,85$	$3,38 \pm 0,2$	7,4	$4,20 \pm 0,4$	$7,40 \pm 0,4$
1/2	6	$7,64 \pm 0,49$	–	$2,26 \pm 0,2$	6,8	$4,35 \pm 0,4$	$6,45 \pm 0,4$

Tab. 9: Doby života atomárních energetických stavů

atom	výchozí energetický stav	$\tau(\mu\text{s})$	$\tau_{\text{rad}}(\mu\text{s})$ [52]
He I	1s5d, $^1D_2$	$5,11 \pm 0,76$	0,0721
He I	1s5s, $^1S_0$	$4,47 \pm 0,37$	0,1500
N I	$2s^22p^2(^3P)4d$ , $^4F_{7/2}$	$2,97 \pm 0,42$	0,0972
N I	$2s^22p^2(^3P)5s$ , $^2P_{3/2}$	$5,87 \pm 0,48$	0,0204
C I	$2s^22p(^2P^\circ)4d$ , $^1D_2^\circ$	$8,00 \pm 0,96$	0,0617
C I	$2s^22p(^2P^\circ)4d$ , $^3F_3^\circ$	$5,98 \pm 0,84$	0,1240

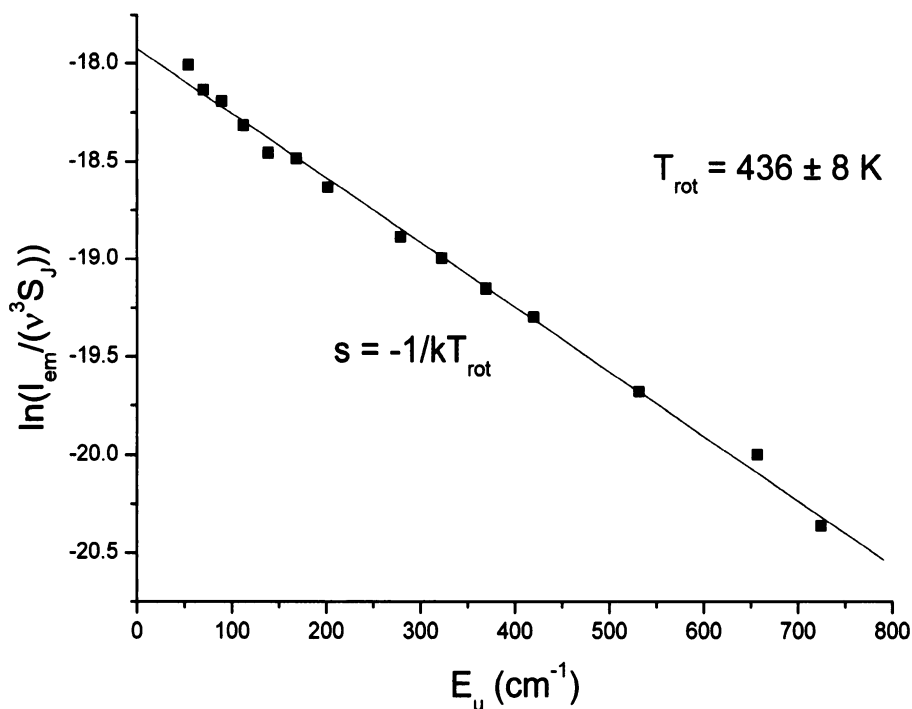
relaxace a excitace. V takovém případě závisí rychlost a průběh snižování intenzity emise v čase především na srážkovém mechanismu transportu energie, teplotě a tlaku. Předpokládejme, že pozorovaná relaxace je z větší části řízena srážkami. Potom bude pravděpodobně docházet k velmi rychlé redistribuci energie mezi různými energetickými stavy různých částic. Důsledkem toho je i opakovaná srážková excitace částic. Pozorovatelným projevem tohoto procesu je prodloužení dob života excitovaných stavů oproti dobám života čistě radiačním (bez vlivu srážek). Takovýto trend nejlépe dokládají doby života excitovaných atomů (He, C a N), jejichž radiační doby života jsou až o 2 řády kratší než námi naměřené hodnoty (viz. tab. 9). U radikálu CN lze předpokládat obdobný mechanismus. Zde se však doby života excitovaných stavů liší od radiačních dob života jen málo (tab. 8). Rychlost celkové energetické relaxace plynu ve výbojové cele pravděpodobně odpovídá rychlosti radiačního vyhasínání excitovaných stavů radikálu CN. Radiačními dobami života různých vibračních hladin stavu  $A^2\Pi$  se zabývala řada autorů [47–51, 53]. Publikované výsledky se však často značně odlišují. V některých případech se autoři

neshodují ani v trendu závislosti radiační doby života na vibračním kvantovém čísle dané energetické hladiny. Radiační doby života jsou v tab. 8 uvedeny pouze pro vytvoření přibližné představy o jejich hodnotách a z hlediska přesnosti měření je nelze porovnávat s hodnotami získanými v této práci.

Doby života různých vibračně excitovaných hladin stavu  $X^2\Sigma^+$  vykazovaly přibližně lineární závislost na vibračním kvantovém čísle (obr. 18). U stavu  $A^2\Pi$  tento trend pozorován nebyl. Časový průběh relaxace a tedy i experimentálně získané hodnoty doby života excitovaných stavů jsou silně závislé na radiačně-kolizním mechanismu deexcitace energeticky vzbuzených stavů.

#### 4.4 Stanovení distribučních teplot excitovaného plynu

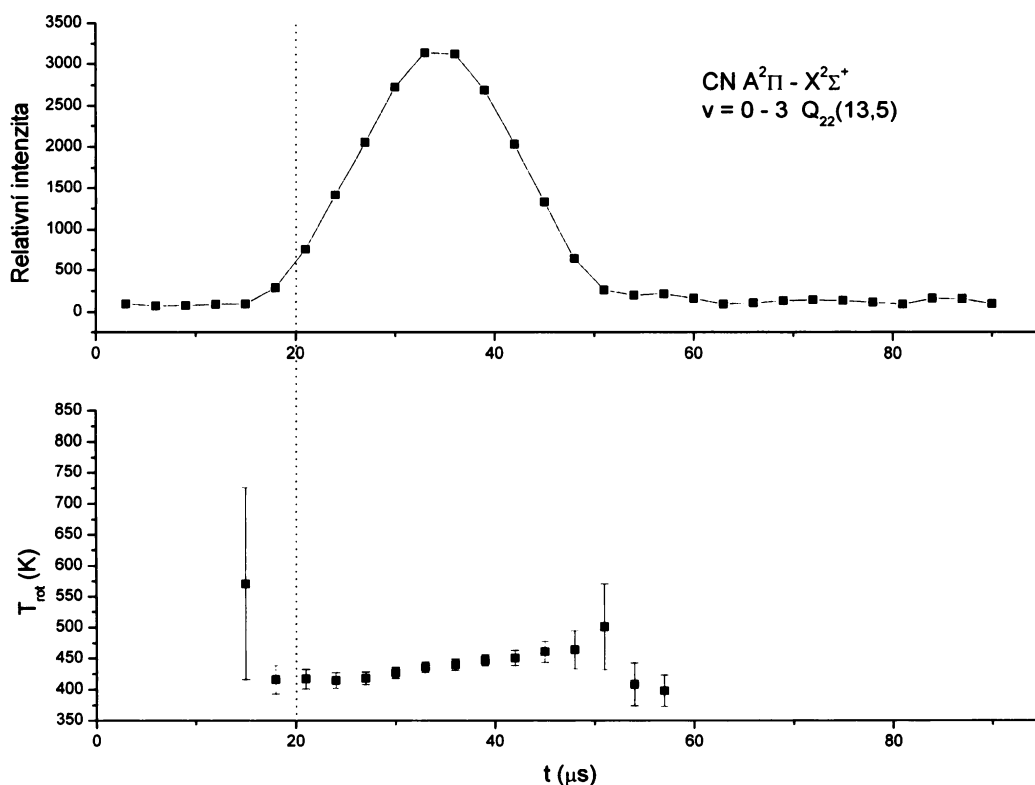
Metodou pyrometrické přímky byly stanoveny rotační a vibrační teplota radikálu CN a excitační teplota He. Obr. 19 znázorňuje pyrometrickou přímku sestavenou pro výpočet rotační teploty CN v elektronickém stavu  $A^2\Pi$ . Analogicky bylo postupováno i při výpočtu ostatních distribučních teplot (viz. Teoretický úvod). Časově rozlišená spektroskopie zde byla s výhodou použita pro popis dynamiky sledovaného systému. Stanovená distribuční teplota nám poskytuje hned dvojí informaci o termodynamických poměrech



Obr. 19: Stanovení rotační teploty CN pomocí pyrometrické přímky.

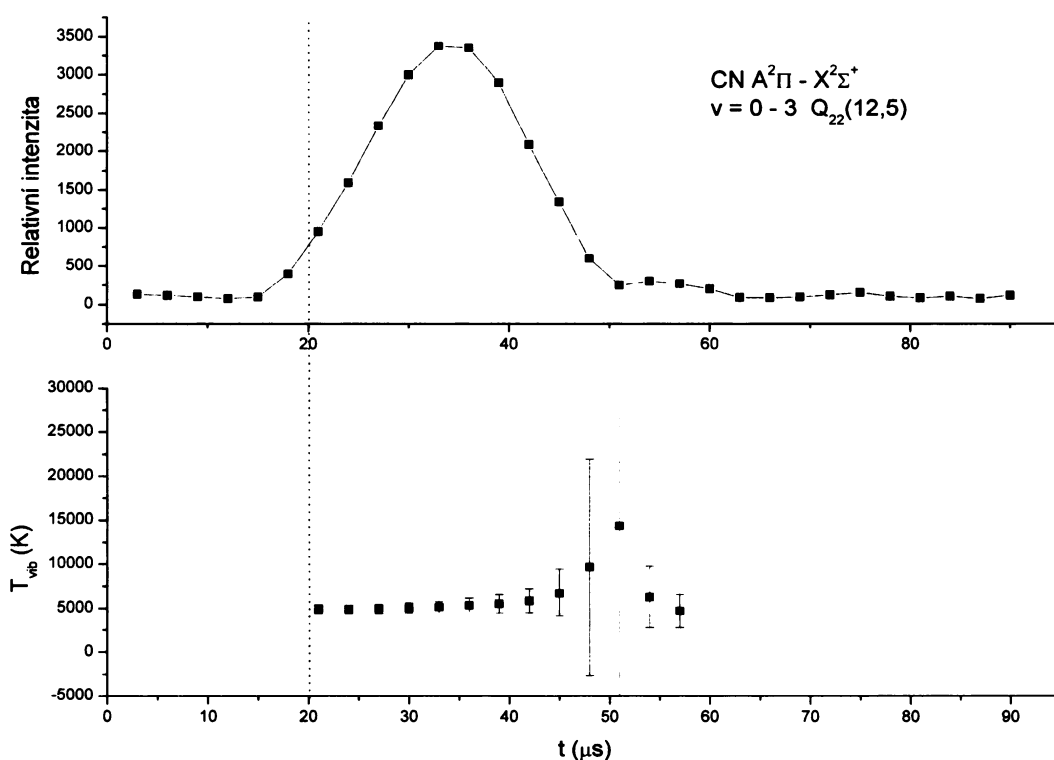


v průběhu vzniku a vyhasínání výboje. Je to samotná hodnota teploty, která vypovídá o míře energetické excitace plynu a odchylka této hodnoty, která nese informaci o tom, jak je systém vzdálen od termodynamické rovnováhy. Postup výpočtu totiž předpokládá Boltzmannovo rozdělení energie (typické pro termodynamickou rovnováhu) mezi jednotlivé dostupné energetické hladiny. Pokud toto rozdělení není dosaženo, dojde k nárůstu chyby stanovení teploty. Rotační teplota byla stanovena z intenzit 14ti ro-vibronických energetických přechodů větve  $Q_{22}$  pásu  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$   $v = 0-3$  radikálu CN. Tyto přechody byly zvoleny pro jejich poměrně vysokou intenzitu ve spektru. Hodnoty vrchního energetického stavu  $E_u$ , vlnočtu  $\nu$  a síly oscilátoru  $S_J$  byly získány v průběhu analýzy spektra CN. Časový vývoj rotační teploty v porovnání s časovým vývojem intenzity emise CN je znázorněn na obr. 20. Rotační teplota se během vzniku i zániku excitovaného stavu výrazně nemění. Zvýšené hodnoty chyby stanovení rotační teploty při vzniku a závěrečné fázi vyhasínání emise pravděpodobně souvisí s výraznějším vlivem šumu na intenzity pozorovaných spektrálních linií.



Obr. 20: Časový vývoj rotační teploty v porovnání s časovým vývojem intenzity emise CN. Pro stanovení bylo použito spektrum č. 7. (viz. tab. 1). Ukončení 20ti  $\mu\text{s}$  výboje je vyznačeno svislou přerušovanou čarou.

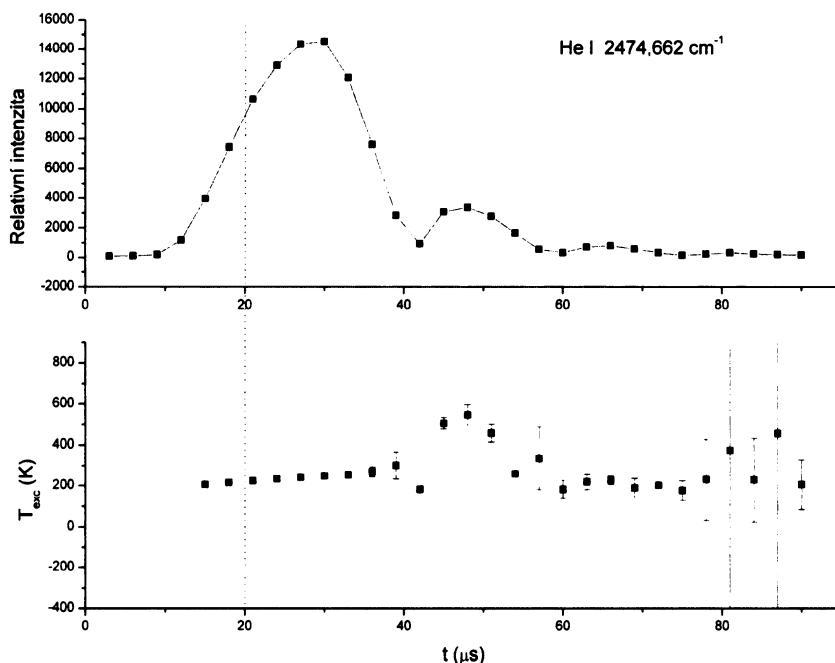
Vibrační teplota (obr. 21) vykazuje podobný trend jako teplota rotační. Zatímco rotační teplota se pohybovala v blízkosti 450 K, teplota vibrační přesahovala hodnotu 5000 K. Pro výpočet byly použity přechody  $Q_{22}(12,5)$  spektrálních pásů 0–3, 1–4, 2–5, 3–6, 5–8. Pás 6–9 nebyl pro tento účel použit pro jeho poměrně nízkou intenzitu. Pás 4–7 byl z výpočtu vyřazen, neboť vykazoval odchylky v intenzitě oproti ostatním pásům. Toto odchýlení mohlo být způsobeno absorpcí emise atmosférickým oxidem uhličitým mezi emisní celou a spektrometrem. Hodnoty Franck-Condonových koeficientů byly převzaty



Obr. 21: Časový vývoj vibrační teploty v porovnání s časovým vývojem intenzity emise CN. Pro stanovení bylo použito spektrum č. 7 (viz. tab. 1). Ukončení 20ti  $\mu\text{s}$  výboje je vyznačeno svislou přerušovanou čarou.

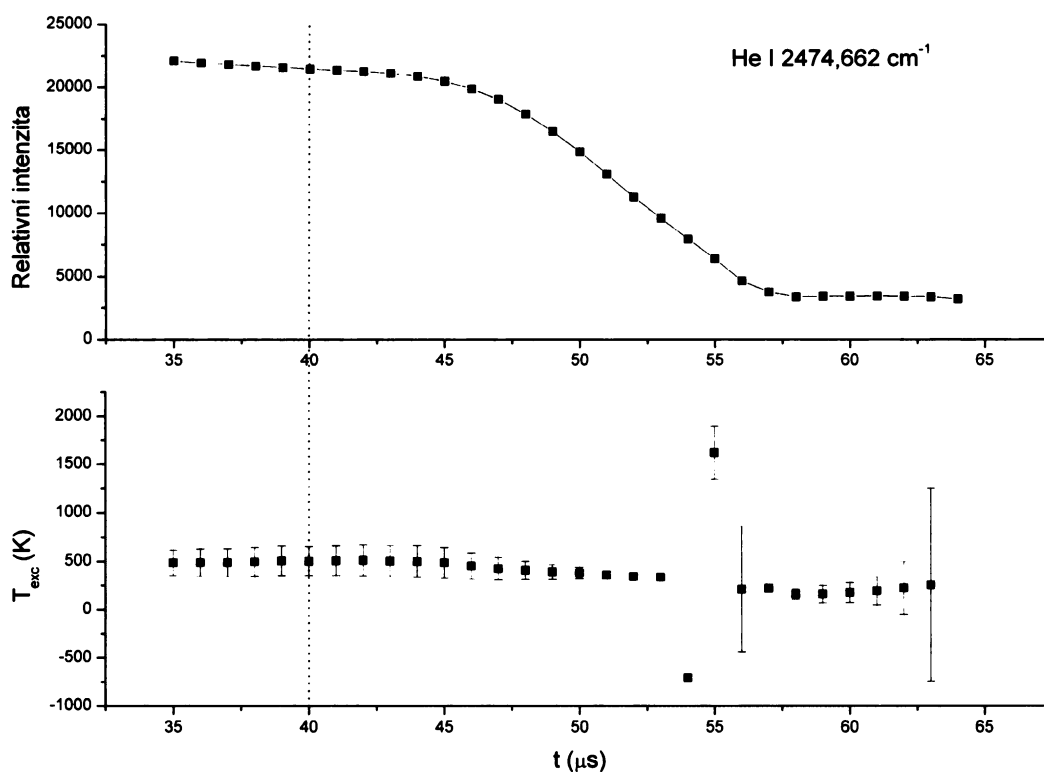
z literatury [36]. Excitační teploty byly stanoveny ze tří spektrálních linií He I ( $2170,801 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2425,578 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2474,675 \text{ cm}^{-1}$ ). Ve spektru bylo nalezeno větší množství spektrálních linií He I. Výpočet byl proveden za použití pouze tří nepřekrytých linií. Hodnoty Einsteinových koeficientů použitých při výpočtu byly převzaty z atomární spektrální databáze NIST [43].

Hodnota excitační teploty byla oproti očekávání poměrně nízká (pohybovala se



Obr. 22: Časový vývoj excitační teploty v porovnání s časovým vývojem intenzity emise He I ( $2474,662 \text{ cm}^{-1}$ ). Pro stanovení bylo použito spektrum č. 7 (viz. tab. 1). Ukončení 20ti  $\mu\text{s}$  výboje je vyznačeno svislou přerušovanou čarou.

přibližně v rozmezí 200 až 600 K). Stanovení excitační teploty z jiného spektra (spektrum č. 1) však poskytovalo hodnoty obdobné (přibližně 500 K (viz. obr. 22)). Stanovení excitačních teplot mohlo být ovlivněno faktem, že pro výpočet byly použity pouze energetické přechody, jejichž horní energetické hladiny byly vysoce excitovány a hodnotami energie si byly poměrně blízké. Výpočet tak byl proveden pouze na malém zlomku hodnot energií, které byly v systému skutečně obsazeny. Na obr. 22 si můžeme povšimnout opakovaného nárůstu emise He. Zatímco v průběhu prvního maxima emise He zůstává excitační teplota téměř konstantní, druhé (i nevýrazné třetí) maximum nápadně koreluje se vzrůstem excitační teploty. Tento jev se zatím nepodařilo zcela uspokojivě objasnit.



Obr. 23: Časový vývoj excitační teploty v porovnání s časovým vývojem intenzity emise He I ( $2474,662 \text{ cm}^{-1}$ ). Pro stanovení bylo použito spektrum č. 1 (viz. tab. 1). Ukončení  $40 \mu\text{s}$  výboje je vyznačeno svislou přerušovanou čarou.

#### 4.5 Dynamika vzniku a zániku meziproductů a jejich energeticky excitovaných stavů ve výboji

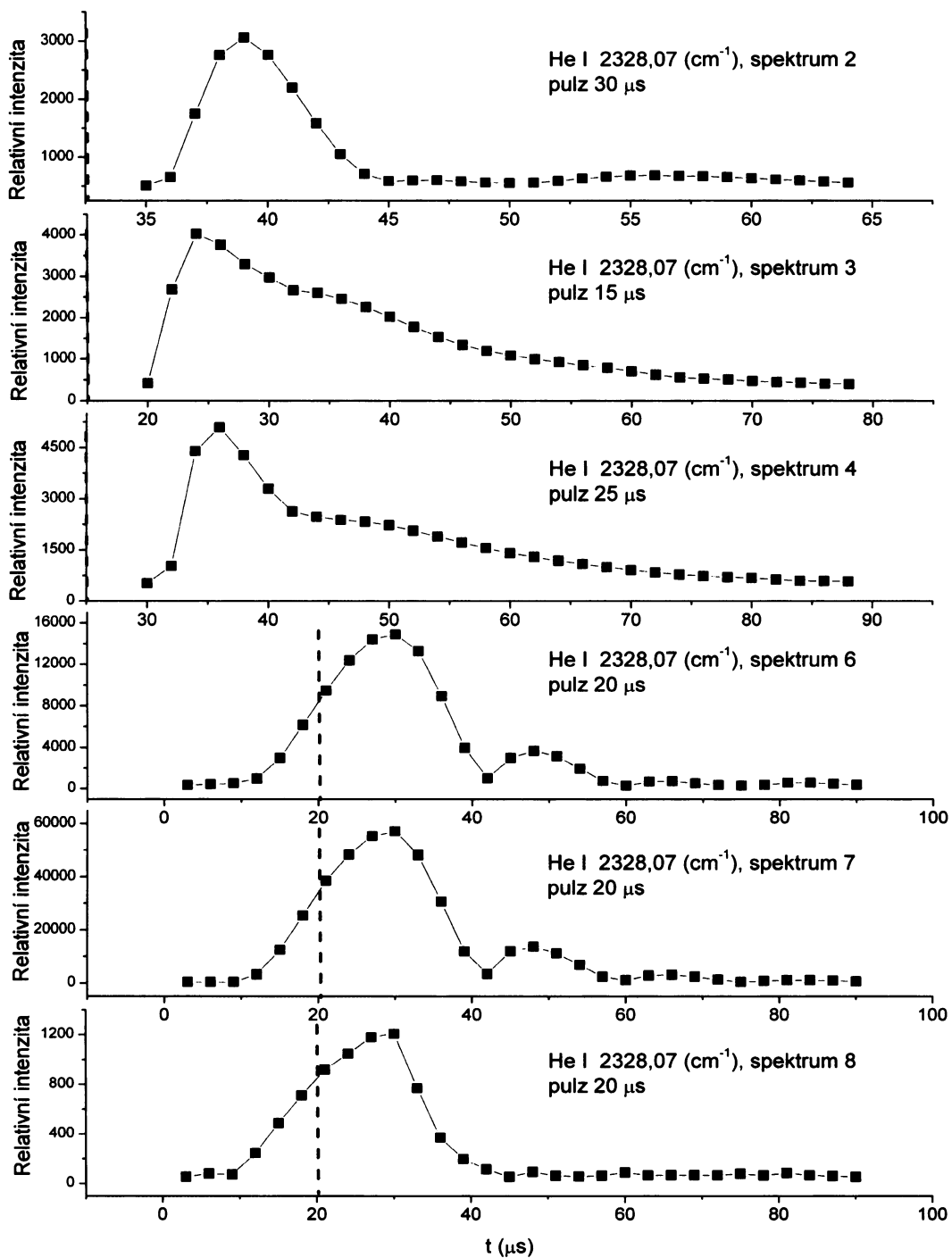
Vývoj intenzity jednotlivých spektrálních linií emisního spektra v čase je ovlivňován řadou faktorů. Mezi ty nejvýznamnější patří například pravděpodobnost přechodu mezi dvěma energetickými hladinami, tlak plynu v cele, se kterým úzce souvisí frekvence srážek atomů a molekul, distribuce částic mezi různé energetické stavy, složení plynu ve výbojové cele a z něho vyplývající chemické reakce, které zde mohou probíhat atd.

Detailní kvantitativní popis těchto dynamických dějů je značně problematický. Ztěžuje ho fakt, že zde nestačí sestavit rychlostní rovnice pouze pro popis změny koncentrací jednotlivých chemických látek (v tomto případě i částic s velice krátkou dobou života). V podobných vysoce excitovaných systémech musíme uvažovat i jednotlivé energetické stavy daných částic jako samostatná reagující individua. Důvody pro takovýto přístup

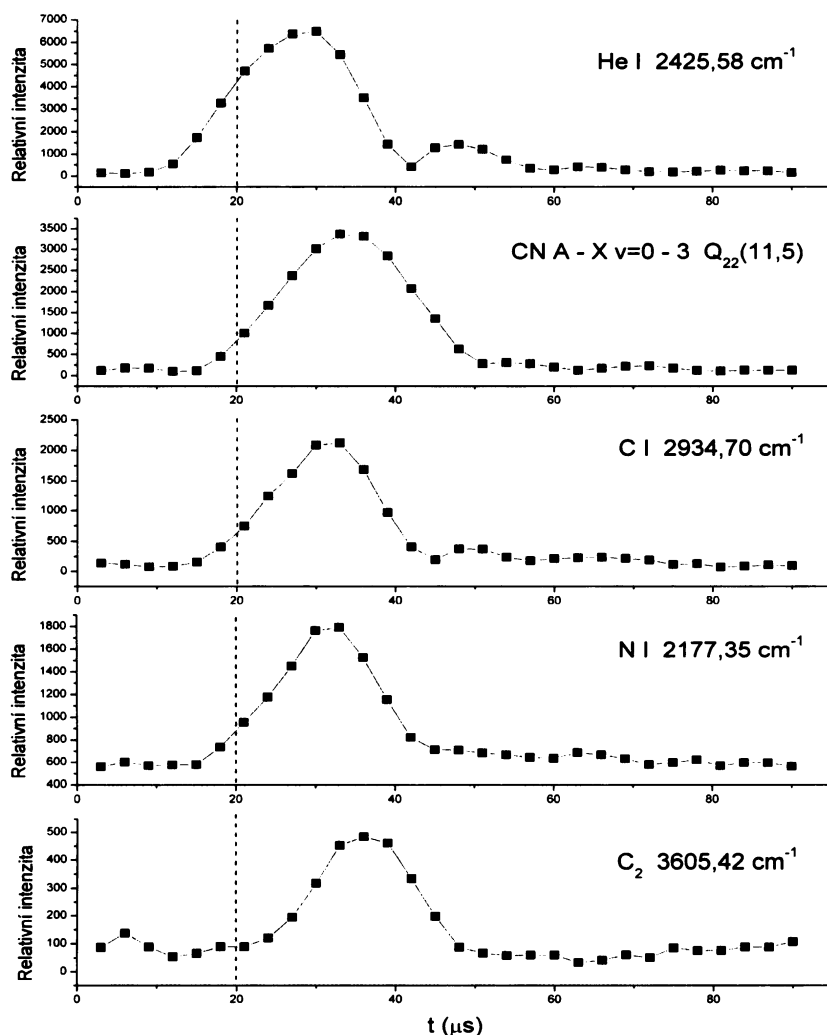
jsou dva: 1) částice nacházející se v různých excitovaných stavech mohou s rozdílnou pravděpodobností podstupovat různé reakce (myšleny jsou zde i děje jako např. zářivá a srážková relaxace nebo srážková excitace) [11], 2) pomocí emisní spektroskopie lze (prostřednictvím měření intenzity emise odpovídajícího energetického přechodu) pozorovat pouze zastoupení daných energetických stavů (přímou informaci o celkové koncentraci dané chemické látky není možné tímto způsobem získat). Dalším aspektem komplikujícím interpretaci experimentů prováděných ve výboji v pulzním uspořádání je fakt, že pozorovaný systém je obvykle vzdálen od termodynamické rovnováhy. Příčinou jsou rychlé změny podmínek v čase a při detailnějším pohledu i v prostoru. Důsledkem toho jsou i změny hodnot rychlostních konstant nejrůznějších procesů během experimentu. Vzhledem k značné složitosti výše zmíněného postupu se zde kvantitativním popisem dynamiky výboje a jeho vyhasínání nebudeme zabývat. Takovýto postup by vyžadoval vytvoření dostatečně přesného modelu s použitím poměrně vysokého počtu často neznámých parametrů.

Jeden z možných přístupů k takovému modelování je zahrnout různé energetické stavy částic do několika skupin s nimiž je v dalších výpočtech a úvahách nakládáno jako s jednotlivými přesně definovanými stavy [54]. Dalším užitečným zjednodušením je rozdělení výboje na několik časových úseků, které jsou definovány například hodnotou elektronové teploty (excitace, vyhasínání výboje). K těmto jednotlivým částem výboje lze přistupovat odděleně a předpokládat konstantní hodnoty rychlostních konstant závislých například na hustotě volných elektronů nebo elektronové teplotě [55]. V této práci byl uveden popis spíše kvalitativního charakteru bez nároku na vytvoření komplexního modelu výboje (tato problematika byla již dříve detailně rozpracována mnoha autory [56–59]). Cílem této kapitoly bylo popsat pouze nejdůležitější procesy probíhající ve výboji a uvést je do souvislosti s experimentálními daty.

Kromě časově rozlišených spekter, která jsou hlavním zdrojem informací při popisu výboje, musíme uvážit i vliv počátečních podmínek experimentu. A to především složení směsi plynů ve výbojové cele a její celkový tlak. Z hlediska složení směsi má velký význam použití helia jako nosného plynu. Pro helium je typická (v porovnání s ostatními vzácnými plyny) vysoká energie nejnižších excitovaných stavů, které jsou zároveň stavy metastabilními. Jsou proto významným rezervoárem energie systému, která se uvolňuje pouze srážkami s jinými částicemi (zářivá relaxace je zanedbatelná). Skutečností, že helium svým zastoupením ve směsi mnohonásobně převyšuje dikyan (viz. tab. 1), nabývají excitace a relaxace helia na významu z hlediska celkové energetické relaxace plynu. Příměs dikyanu zde má významnější vliv pravděpodobně pouze v případě snížení zápalného napětí výboje. To je způsobeno nižší ionizační energií dikyanu a tedy snazší ionizací srážkami



Obr. 24: Časové průběhy intenzity emisní linie helia s vlnočtem 2328,07 cm<sup>-1</sup> získané při různých měřeních. Experimentální parametry měření jsou shrnuty v tab. 1 (čísla spekter v obrázku odpovídají číslům v prvním sloupci tabulky).



Obr. 25: Časové závislosti emise He, CN, C, N a C<sub>2</sub> (spektrum č. 7 (viz. tab. 1)).

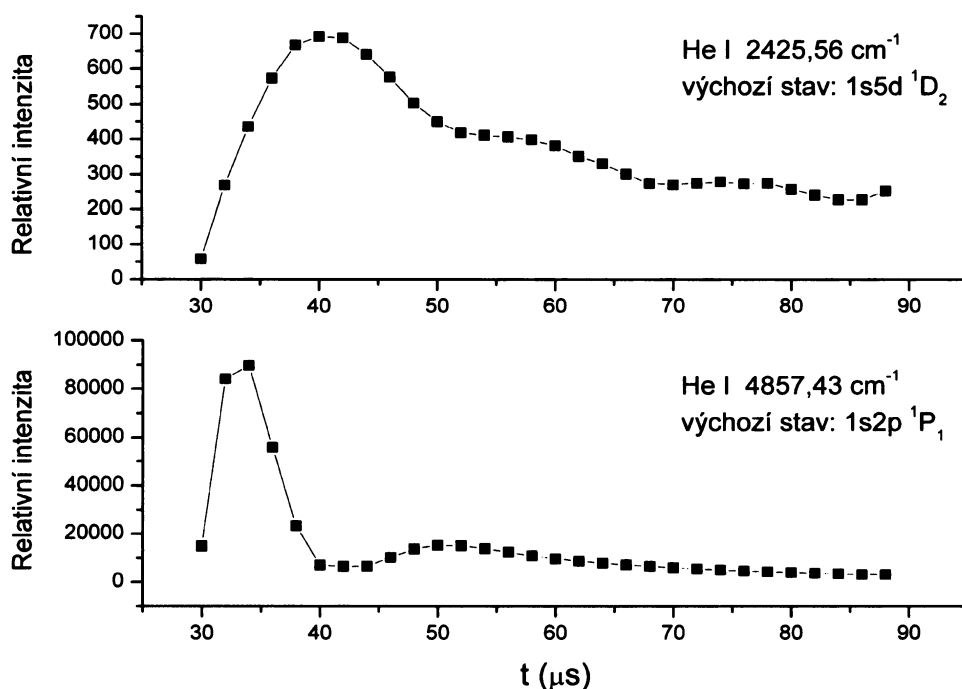
s elektrony a metastabilními stavy helia (tzv. Penningova ionizace). Ve spektrech bylo identifikováno celkem 6 různých částic (viz. kapitola **Rozbor spekter**). Porovnáme-li časové závislosti intenzity emise helia získané z různých měření, sledáme, že se navzájem výrazně liší a to i v případě podobných výchozích podmínek. Příkladem mohou být konverzní křivky spektrální linie helia ( $2328.07 \text{ cm}^{-1}$ ) pořízené ze spekter 2 a 3 (tato spektra se lišila pouze v době trvání elektrického výboje) (obr. 24). Zatímco linie ve spektru 3 vykazuje monotónní pokles intenzity, u linie ve spektru 2 je patrný nový nárůst intenzity emise, který nabývá maxima v čase  $22 \mu\text{s}$  po ukončení výboje. V případě spekter č. 7

a 8 (obr. 24) byly experimentální podmínky ponechány stejné. Konverzní křivky helia se však v těchto spektrech lišily.

Z průběhu konverzních křivek vybraných částic (obr. 25) lze odhadnout charakter možných fyzikálních a chemických dějů a na kvalitativní úrovni diskutovat některé reakční mechanismy. Obr. 25 znázorňuje časové závislosti emise některých pozorovaných částic (v určitém energetickém stavu). Jsou zde dobře patrné rozdíly v rychlosti excitace, relaxace i době, kdy určitý energetický stav dosahuje maxima svojí koncentrace.

Reakční mechanismus:

- prvním krokem je excitace helia srážkami s elektrony urychlenými elektrickým polem
- helium začne vyzařovat energii v podobě elektromagnetického záření a koncentrace metastabilních stavů začne narůstat
- srážkami s metastabilními stavy helia dochází k disociaci a excitaci dikyanu a produktů jeho rozkladu
- současně dochází ke srážkám metastabilních a excitovaných stavů helia a tím k částečné ionizaci plynu
- po ukončení výboje převáží rekombinační procesy a radiační relaxace, dojde ke snižování zastoupení excitovaných stavů



Obr 26: Časové závislosti intenzity emise linií helia pro různé energetické stavy (spektrum č. 4 (viz. tab. 1)).

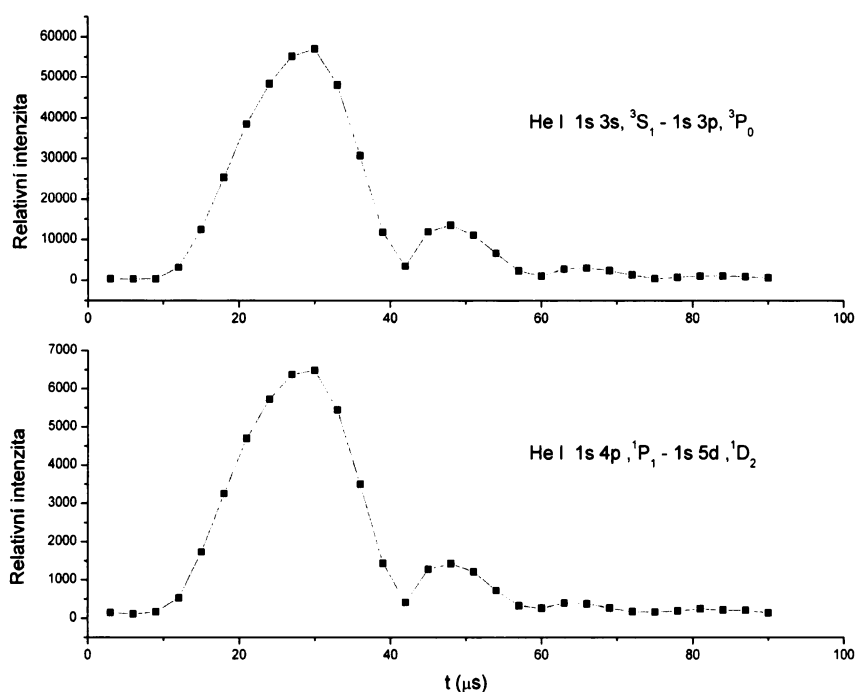


Proces a) lze popsat rovnicí



Kde  $\text{He}^*$  představuje excitované stavy včetně stavů metastabilních ( $2^1\text{S}_0$  a  $2^3\text{S}_1$ ). V rychlosti excitace helia do různých energetických stavů byly zaznamenány mírné rozdíly. Na konverzních křivkách lze tento jev pozorovat jako vzájemné časové posunutí maxim intenzity emise různých energetických přechodů helia (obr. 26).

Doba života vyšších excitovaných stavů je poměrně krátká (řádově ns) [52]. Proto dochází vlivem zářivých přechodů k dalšímu zvýšení koncentrace metastabilních stavů. Ionizace plynu elektrony je významná především u výbojů v silně zředěných plynech [9]. Za vyšších tlaků je dominantní cestou vzniku iontů tzv. Penningova ionizace [8] probíhající za účasti metastabilních stavů He. Metastabilní energetické stavy He jsou velmi významnými rezervoáry energie v plynu. Metastabilní stavy neztrácejí energii vyzařováním energetických kvant, ale především srážkami s jinými částicemi, které jsou tímto způsobem excitovány. Z tohoto důvodu je význam metastabilních stavů pro celkovou energetickou relaxaci plynu klíčový. Kromě metastabilních stavů mohou jako rezervoár energie fungovat kationty  $\text{He}^+$ . Jejich energie se může uvolnit při tří částicové rekombinaci



Obr. 27: Oscilace intenzity emise singletového a tripletového stavu helia.

(obvykle se jedná o ion a dva elektrony) v podobě kinetické energie druhého elektronu. Při rekombinaci navíc mohou vznikat atomy v excitovaném stavu.

Časové závislosti intenzity emise helia vykazovaly v případě některých spekter dobře patrné oscilace (obr. 27). Pozorována byla až čtyři maxima. Jako vysvětlení byla zvažována možnost excitace helia do tripletového stavu na úkor stavu singletového a naopak. Na základě porovnání konverzních křivek stavů  $1s3p\ ^3P_0$  a  $1s5d\ ^1D_2$  však byla tato myšlenka zavržena, neboť, jak je patrné z obr. 27, jsou singletové a tripletové stavy populovány ve stejných časech shodně. Mechanismus těchto oscilací se zatím nepodařilo objasnit.

Ačkoli byl dikyan výchozí látkou přidávanou do výbojové cely, jeho spektrum nebylo pozorováno. Pravděpodobně zde docházelo k velmi rychlé disociaci při srážkách s excitovanými stavy helia. Tuto reakci popisuje rovnice (16).



Nárůst koncentrace excitovaných stavů CN pokračuje ještě určitou dobu po poklesu intenzity emise helia (obr. 25). To vysvětlujeme pokračující disociací  $\text{C}_2\text{N}_2$  při srážkách s heliem v metastabilním stavu, jehož koncentrace může narůstat ještě během poklesu koncentrace vyšších excitovaných stavů helia v důsledku zářivých přechodů na nejnižší (metastabilní) excitované hladiny. Předpoklad symetrické disociace dikyanu na dva radikály CN je posílen i faktem, že ve spektrech nebylo objeveno spektrum radikálu CCN, který by vznikal při postupném odštěpování atomů dusíku. Dalším krokem v rozkladu dikyanu je pravděpodobně disociace CN radikálu na uhlík a dusík:



Vzhledem k tomu, že energie, která se může při srážce s excitovaným (nejčastěji metastabilním) stavem helia uvolnit (v případě stavu  $2^1S_0$  je to přibližně 20,62 eV, u stavu  $2^3S_1$  pak 19,82 eV) převyšuje disociační energii radikálu CN (přibližně 7,72 eV [17]), mohou atomy vznikat přímo v excitovaných stavech. Jejich emisi proto můžeme pozorovat bezprostředně po vzniku bez potřeby další excitace.

Ke vzniku radikálu  $\text{C}_2$  může vést několik reakcí. První z nich je postupné odštěpování atomů dusíku z dikyanu. Tento mechanismus však vede přes radikál CCN, který (jak již bylo zmíněno) nebyl pozorován. Jiný možný mechanismus předpokládá vznik  $\text{C}_2$  z radikálu CN reakcí popsanou následující rovnicí:



Tento způsob vzniku by však předpokládal uplatnění obdobné reakce, při které by vznikala molekula  $N_2$  podle rovnice:



Molekula  $N_2$  přitom ve spektrech nebyla identifikována (stejně jako radikál CCN). (Zmíněný mechanismus rozkladu CN za vzniku  $N_2$  a  $C_2$  byl navržen na základě experimentu v šokové trubici [60]. Experimentální podmínky se tedy od podmínek ve výboji značně lišily.) Ve vysoce excitovaném plynu se pravděpodobně uplatňují oba mechanismy vzniku  $C_2$  (postupné odštěpování atomů dusíku z dikyanu i reakce CN s C). Na základě kvalitativního přístupu však nelze rozhodnout, který je dominantní.

Úplně odlišný mechanismus, který může rovněž vést k produktům CN a  $C_2$  je disociace dikyanu na atomy a jejich následná reakce. Tento mechanismus lze popsat rovnicemi:



kde X je částice odnášející přebytek energie při srážce reaktantů. Z obr. 25 je zřejmé, že CN i  $C_2$  dosahují své maximální koncentrace až v okamžiku, kdy se koncentrace excitovaných stavů C a N začíná snižovat. To by mohlo být způsobeno úbytkem C a N a zároveň tvorbou CN a  $C_2$  při výše zmíněných reakcích (rovnice (20)–(22)).

## 5 Závěr

Hlavním cílem této práce byla analýza spektra radikálu CN ve spektrální oblasti 2000–3000  $\text{cm}^{-1}$  s cílem přiřadit a identifikovat všechny linie v oblasti rotačně-vibračního spektra  $\text{CN}^-$ . Eliminací těchto linií ze spektra bude usnadněna identifikace a analýza spektra  $\text{CN}^-$ . Bylo analyzováno 7 ro-vibronických pásů  $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ :  $\text{A}^2\Pi-\text{X}^2\Sigma^+$   $v = 0-3$ ,  $1-4$ ,  $2-5$ ,  $3-6$ ,  $4-7$ ,  $5-8$  a  $6-9$ . Analýza přináší hodnoty molekulárních parametrů stavů  $\text{A}^2\Pi$   $v = 5$  a  $6$ , které doposud nebyly publikovány. Přispívá tak k doplnění spektroskopické charakterizace radikálu CN.

Kromě výše zmíněné analýzy byly stanoveny doby života některých energetických stavů radikálu CN, helia, uhlíku a dusíku za použitých experimentálních podmínek. Součástí práce bylo stanovení distribučních teplot excitovaného plynu v elektrickém výboji a diskuze některých chemických a fyzikálních procesů, které ve výboji mohou probíhat. Výstupy této části výzkumu mohou být užitečné při plánování dalších experimentů či konstrukci matematického modelu výboje.

## Literatura

- [1] HIROTA, E. Microwave and infrared spectra of free radicals and molecular ions. *Chemical Review* 1992, vol. 92, is. 1, s. 141–173.
- [2] GOTTLIEB, C. A., et al. The rotational spectrum of  $\text{CN}^-$ . *Journal of Chemical Physics* 2007, vol. 126, is. 19, article 191101.
- [3] ŠPIRKO, V., POLÁK, R. Potential energy function of  $\text{CN}^-$ . *Journal of Molecular Spectroscopy* 2008, vol. 248, is. 1, s. 77–80.
- [4] POLÁK, R., FIŠER, J. Multireference CI calculation of nuclear quadrupole coupling constants of  $\text{CN}^+$  and  $\text{CN}^-$ : rovibrational dependence. *Spectrochimica Acta Part A*. 2002, vol. 58, is. 9, s. 2029–2041.
- [5] LEE, J. T., DATEO, E. C. Accurate spectroscopic characterization of  $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$ ,  $^{13}\text{C}^{14}\text{N}^-$ , and  $^{12}\text{C}^{15}\text{N}^-$ . *Spectrochimica Acta Part A*. 1999, vol. 55, is. 3, s. 739–747.
- [6] LAUBEREAU, A., STOCKBURGER, M. Time-resolved vibrational spectroscopy. *Springer Proceedings in Physics*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1985.
- [7] KAWAGUCHI, K. et al. Time-resolved Fourier transform spectroscopy: Application to pulsed discharges. *Journal of Molecular Spectroscopy* 2005, vol. 232, is. 1, s. 1–13.
- [8] YENCHA, A. J. *Electron spectroscopy: Theory, techniques and applications*. Vol. 5. C. R. Brundle A. D. Baker. London: Academic Press, 1984.
- [9] FLÜGE, S. *Encyclopedia of physics: Gas discharges II*. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag, 1956
- [10] RICARD, A. *Reactive plasmas*. Paris: SFV, 1996.
- [11] SIMONS, J. P. *Photochemistry and spectroscopy*. London, New York, Sydney, Toronto: John Wiley & Sons Ltd., 1971
- [12] PILLAI, T. et al. Ammonia in infrared dark clouds. *Astronomy & Astrophysics* 2006, vol. 450, is. 2, s. 569–583.
- [13] HERZBERG, G. *Molecular spectra and molecular structure*. svazek 1.: Spectra of diatomic molecules. Malabar, Florida: Robert E. Krieger Publishing Company, 1989.
- [14] LAPWORTH, K. C. Spectroscopic temperature measurements in high temperature gases and plasmas. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. 1974 vol. 7, is. 6, s. 413–420.

- [15] PELLERIN, S. et al. Application of the (0,0) Swan band spectrum for temperature measurements. *Journal of Physics D-Applied Physics* 1996, vol. 29, is. 11, s. 2850–2865.
- [16] HORNKOHL, J. O. et al. Temperature-measurements from CN spectra in a laser-induced plasma. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 1991, vol. 46, is. 5, s. 405–411.
- [17] PRADHAN, A. D. et al. The dissociation-energy of CN and C<sub>2</sub> *Journal of Chemical Physics* 1994, vol. 101, is. 5, s. 3857-3861.
- [18] GORBAL, M. R., SAVADATTI M. I. Chemi-luminescent and other processes leading to the excitation of CN. *Chemical Reviews* 1982, vol. 82, is. 5, s. 527–540.
- [19] HOLLAS, J. M. *Modern Spectroscopy*. 3rd edition. Chichester: John Wiley & Sons, 1996.
- [20] CERNY, D. et al. Extensive analysis of the red system of the CN molecule with a high resolution fourier spectrometer. *Journal of Molecular Spectroscopy* 1978, vol. 73, is. 1, s. 154–167.
- [21] FRAY, N. et al. The origin of the CN radical in comets: A review from observations and models. *Planetary and Space Science* 2005, vol. 53, is. 12, s. 1243–1262.
- [22] GORBAL, M. R., SAVADATTI, M. I. Rotational structure of CN emission from active nitrogen flames. *Journal of Quantitative spectroscopy & Radiative Transfer* 1981, vol. 26, is. 5, s. 457–462.
- [23] KLISCH, E. et al. Laboratory rotational spectrum fo CN in the 1 THz region. *Astron. Astrophys.* 1995, vol. 304, is. 1, s. L5–L8.
- [24] SKATRUD, D. D. et al. The millimeter and submillimeter spectrum of CN in its first four vibrational states. *Journal of Molecular Spectroscopy* 1983, vol. 99, is. 1, s. 35–46.
- [25] BOGEY, M. et al. The millimeter wave spectrum of <sup>13</sup>CN in the excited vibrational states  $v \leq 9$ . *Chemical Physics* 1986, vol. 102, is. 1–2, s. 141–146.
- [26] REHFUSS, B. D. et al. Fourier transform UV, visible, and infrared spectra of supersonically cooled CN radical. *Journal of Molecular Spectroscopy* 1992, vol. 151, is. 2, s. 437–458.

- [27] ITO, H. et al. Emission spectrum of the  $\text{CN}(\text{B}^2\Sigma^+-\text{X}^2\Sigma^+)$  tail band system:  $\text{B}^2\Sigma^+ \sim {}^4\Pi$  perturbations in the  $\nu_B = 9, 12$ , and 17 levels. *Journal of Chemical Physics* 1992, vol. 96, is 6. , s. 4195–4204.
- [28] FISHER, W. H. et al. Photodissociation of ICN at 351, 337, and 308 nm. Rotational and vibrational energy disposal in  $\text{CN}(\text{X}^2\Sigma^+)$ . *Chemical Physics* 1983, vol. 82, is. 3, s. 443–457.
- [29] KOTLAR, A. J. et al. Analysis of perturbations in the  $\text{A}^2\Pi-\text{X}^2\Sigma^+$  "red" system of CN. *Journal of Molecular Spectroscopy* 1980, vol. 80, is. 1, s. 86–108.
- [30] SCHAEFER, H. F., HEIL T. G. Electronic structures and potential energy curves for the low-lying states of the CN radical. *Journal of Chemical Physics* 1971, vol. 54, is. 6, s. 2573–2580.
- [31] HORKÁ, V. et al. The infrared spectrum of CN in its ground electronic state. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 2004, vol. 69, is. 1, s. 73–89.
- [32] DAVIES, P. B., HAMILTON P. A. The infrared laser spectrum of the CN radical in its ground state. *Journal of Chemical Physics* 1982, vol. 76, is. 5, s. 2127–2128.
- [33] TREFFERS, R. R. Observations of the fundamental rotation-vibration band of CN. *The Astrophysical Journal* 1975, vol. 196, is. 3, s. 883–886.
- [34] HÜBNER, M. et al. Diode laser spectroscopy of the fundamental bands of  $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ ,  $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$  free radicals in the ground  ${}^2\Sigma^+$  electronic state. *Spectrochimica Acta Part A* 2005, vol. 61, is. 1–2, s. 57–60.
- [35] DAVIS, S. P. et al. CN vibration-rotation spectrum. *J. Opt. Soc. Am. B* 1991, vol. 8, is. 2, s. 198–200.
- [36] PRASAD, C. V. V., BERNATH, P. F. Fourier transform jet-emission spectroscopy of the  $\text{A}^2\Pi_i-\text{X}^2\Sigma^+$  transition of CN. *Journal of Molecular Spectroscopy* 1992, vol. 156, is. 2, s. 327–340.
- [37] LIU, Y. et al. Near-infrared spectrum of the  $\text{A}^2\Pi_i-\text{X}^2\Sigma^+$  (2,0) band of CN studied by concentration modulation laser spectroscopy. *Journal of Molecular Spectroscopy* 2001, vol. 205, is. 1, s. 16–19.
- [38] RAM, R. S. et al. Fourier transform emission spectroscopy of the  $\text{B}^2\Sigma^+-\text{X}^2\Sigma^+$  system of CN. *Journal of Molecular Spectroscopy* 2006, vol. 237, is. 2, s. 225–231.

- [39] YASUMATSU, H. et al. Production of vibrationally excited  $\text{CN}(\text{B}^2\Sigma^+)$  via superexcited ion-pair state of triatomic alkali-metal cyanides by  $\text{Ar}(\text{}^3\text{P}_{2,0})$  impact. *Journal of Physical Chemistry A* 1998, vol. 102, is. 37, s. 7217–7221.
- [40] FURIO, N. et al. Laser excitation of the overlapping  $\text{CN B-A}(8,7)$  and  $\text{B-X}(8,11)$  bands: The relative phase of the B–A and B–X transition moments. *Journal of Molecular Spectroscopy* 1989, vol. 134, is. 1, s. 199–213.
- [41] RICHARD, E. C. et al. Fourier transform UV/VIS emission spectroscopy of jet-cooled  $\text{CN}(\text{B}^2\Sigma^+)$ . *Chemical Physics Letters* 1989, vol. 157, is. 4, s. 295–299.
- [42] RUEHRWEIN, R. A., GIAUQUE, W. F. The Entropy of Cyanogen. Heat Capacity and Vapor Pressure of Solid and Liquid. Heats of Fusion and Vaporization. *Journal of the American Chemical Society* 1939, vol. 61, is. 10, s. 2940–2944.
- [43] *National Institute of Standards and Technology* [online]. 1995, April 2008 [cit. 2008-06-03]. Dostupný z WWW: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>.
- [44] DOUAY, M. et al. New observations of the  $\text{A}^1\Pi_u\text{-X}^1\Sigma_g^+$  transition (Phillips System) of  $\text{C}_2$ . *Journal of Molecular Spectroscopy* 1988, vol. 131, is. 2, s. 250–260.
- [45] ROGERS, S. A. et al. Fourier transform emission spectroscopy of the  $\text{b}^3\Pi_g\text{-a}^3\Sigma_u^+$  transition of  $\text{He}_2$ . *Molecular Physics* 1988, vol. 63, is. 5, s. 901–908.
- [46] ZARE, R. N. et al. Direct approach for reduction of diatomic spectra to molecular constants for construction of RKR potentials. *Journal of Molecular Spectroscopy* 1973, vol. 46, is. 1, s. 37–66.
- [47] TAHERIAN, M. R., SLANGER, T. G.  $\text{C}_2\text{N}_2$  photodissociation at 1576 Å. I.  $\text{CN}(\text{A}^2\Pi)$  radiative lifetimes, nascent vibrational distribution, and  $\text{C}_2\text{N}_2$  quenching. *Journal of Chemical Physics* 1984, vol. 81, is. 9, s. 3814.
- [48] LU, R. et al. Radiative lifetimes of the  $\text{CN}(\text{A}^2\Pi)$  electronic state. *The Astrophysical Journal* 1992, vol. 395, is. , s. 710–714.
- [49] SNEDDEN, C., LAMBERT, D. L. *ApJ* 1982, vol. 259, s. 381
- [50] DURIC, N. et al. The influence of collisional transfers and perturbations on measured A and B state lifetimes in CN. *Physica Scripta* 1978, vol. 18, is. 1, s. 39.
- [51] JEUNEHOMME M. Oscillator strength of the CN red system. *Journal of Chemical Physics* 1965, vol. 42, is. 12, s. 4086.



- [52] TOPbase [online]. 30-Nov-2004 [cit. 2008-06-02]. Dostupný z WWW: <http://cdsweb.u-strasbg.fr/topbase/topbase.html>.
- [53] KATAYAMA, D. H. et al. Radiative decay and radiationless deactivation in selectively excited CN. *Journal of Chemical Physics* 1979, vol. 71, is. 4, s. 1662–1669.
- [54] FUJIMOTO, T. A collisional-radiative model for helium and its applicatin to a discharge plasma. *Journal of Quantitative spectroscopy & Radiative Transfer* 1979, vol. 21, is. 5, s. 439–455.
- [55] PEATMAN, W. B., BARACH, J. P. Gross dynamics of a high pressure helium discharge. *Journal of Chemical Physics* 1973, vol. 58, is. 6, s. 2638–2647.
- [56] FEHÉR, M. et al. Infrared laser kinetic spectroscopy of the formation of CN ( $v = 0-8$ ) in discharge. *Chemical Physics* 1993, vol. 173, is. 2, s. 187–191.
- [57] FEHÉR, M. et al. Infrared laser kinetic spectroscopy in discharges: The CN radical ( $v = 0-7$ ). *Journal of Chemical Physics* 1993, vol. 98, is. 1, s. 316–320.
- [58] GOTO, M. Collisional-radiative model for the neutral helium in plasma revisited. *Journal of Quantitative spectroscopy & Radiative Transfer* 2003, vol. 76, is. 3–4, s. 331–344.
- [59] BOGAERTS, A. The glow discharge: an exciting plasma. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 1999, vol. 14, is. 9, s. 1375–1384.
- [60] SLACK, M. W., FISHBURNE, E. S. Kinetics and thermodynamics of the CN molecule. I. decomposition mechanism for CN molecules. *Journal of Chemical Physics* 1970, vol. 52, is. 11, s. 5830–5833.

# Přílohy

Analyzované energetické přechody spektrálních pásů  
 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = -3$ ) radikálu CN

$v''$	$v'$	přechod <sup>a</sup>	exp (cm <sup>-1</sup> )	d <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	w
3	0	P <sub>11</sub> (5,5)	3025,579	-0,001	0,1
3	0	P <sub>11</sub> (6,5)	3021,749	0,001	0,1
3	0	P <sub>11</sub> (7,5)	3017,573	0,006	0,1
3	0	P <sub>11</sub> (8,5)	3013,037	-0,005	0,3
3	0	P <sub>11</sub> (9,5)	3008,182	0,002	0,3
3	0	P <sub>11</sub> (10,5)	3002,988	0,003	0,3
3	0	P <sub>11</sub> (11,5)	2997,464	0,000	0,3
3	0	P <sub>11</sub> (12,5)	2991,621	0,000	0,0
3	0	P <sub>11</sub> (13,5)	2985,463	0,001	0,3
3	0	P <sub>11</sub> (14,5)	2978,992	-0,001	0,3
3	0	P <sub>11</sub> (15,5)	2972,218	0,002	0,1
3	0	P <sub>11</sub> (16,5)	2965,149	0,013	0,1
3	0	P <sub>11</sub> (18,5)	2950,093	0,006	0,0
3	0	P <sub>21</sub> (9,5)	3072,018	0,000	0,1
3	0	P <sub>22</sub> (5,5)	3062,099	0,000	0,1
3	0	P <sub>22</sub> (6,5)	3055,692	0,002	0,3
3	0	P <sub>22</sub> (7,5)	3049,110	0,004	0,1
3	0	P <sub>22</sub> (8,5)	3042,346	0,005	0,3
3	0	P <sub>22</sub> (9,5)	3035,386	-0,003	0,1
3	0	P <sub>22</sub> (10,5)	3028,248	0,000	0,1
3	0	P <sub>22</sub> (11,5)	3020,910	0,001	0,3
3	0	P <sub>22</sub> (12,5)	3013,366	-0,002	0,3
3	0	P <sub>22</sub> (13,5)	3005,620	-0,001	0,3
3	0	P <sub>22</sub> (14,5)	2997,666	0,002	0,1
3	0	P <sub>22</sub> (15,5)	2989,493	0,000	0,1
3	0	P <sub>22</sub> (16,5)	2981,100	-0,003	0,1
3	0	Q <sub>11</sub> (2,5)	3043,211	-0,002	0,3
3	0	Q <sub>11</sub> (3,5)	3043,764	-0,007	0,3
3	0	Q <sub>11</sub> (4,5)	3043,970	0,000	0,3
3	0	Q <sub>11</sub> (5,5)	3043,820	0,004	1,0
3	0	Q <sub>11</sub> (6,5)	3043,310	-0,003	1,0
3	0	Q <sub>11</sub> (7,5)	3042,466	0,001	1,0
3	0	Q <sub>11</sub> (8,5)	3041,279	0,000	1,0
3	0	Q <sub>11</sub> (9,5)	3039,765	0,003	1,0
3	0	Q <sub>11</sub> (10,5)	3037,913	-0,004	1,0

Analyzované energetické přechody spektrálních pásů  
 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = -3$ ) radikálu CN

$v''$	$v'$	přechod <sup>a</sup>	exp (cm <sup>-1</sup> )	d <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	w
3	0	Q <sub>11</sub> (11,5)	3035,750	0,001	1,0
3	0	Q <sub>11</sub> (12,5)	3033,266	0,000	1,0
3	0	Q <sub>11</sub> (13,5)	3030,469	-0,001	1,0
3	0	Q <sub>11</sub> (14,5)	3027,363	-0,002	1,0
3	0	Q <sub>11</sub> (15,5)	3023,958	-0,001	1,0
3	0	Q <sub>11</sub> (16,5)	3020,252	0,001	1,0
3	0	Q <sub>11</sub> (17,5)	3016,247	0,000	1,0
3	0	Q <sub>11</sub> (18,5)	3011,950	0,001	1,0
3	0	Q <sub>11</sub> (19,5)	3007,361	-0,001	0,3
3	0	Q <sub>11</sub> (20,5)	3002,489	0,003	0,3
3	0	Q <sub>11</sub> (21,5)	2997,317	-0,008	0,1
3	0	Q <sub>11</sub> (22,5)	2991,882	0,001	0,1
3	0	Q <sub>11</sub> (24,5)	2980,148	-0,003	0,1
3	0	Q <sub>11</sub> (25,5)	2973,873	0,004	0,1
3	0	Q <sub>12</sub> (3,5)	3029,093	0,002	0,1
3	0	Q <sub>12</sub> (4,5)	3025,615	-0,006	0,3
3	0	Q <sub>12</sub> (5,5)	3021,794	-0,006	0,1
3	0	Q <sub>12</sub> (6,5)	3017,628	-0,001	0,1
3	0	Q <sub>12</sub> (7,5)	3013,108	-0,008	0,1
3	0	Q <sub>21</sub> (7,5)	3104,771	0,008	0,0
3	0	Q <sub>21</sub> (9,5)	3105,330	-0,007	0,0
3	0	Q <sub>21</sub> (10,5)	3105,330	0,003	0,0
3	0	Q <sub>22</sub> (3,5)	3086,689	0,002	0,1
3	0	Q <sub>22</sub> (4,5)	3084,119	0,000	0,3
3	0	Q <sub>22</sub> (5,5)	3081,378	-0,001	0,3
3	0	Q <sub>22</sub> (6,5)	3078,463	-0,001	1,0
3	0	Q <sub>22</sub> (7,5)	3075,367	-0,001	1,0
3	0	Q <sub>22</sub> (8,5)	3072,083	-0,002	1,0
3	0	Q <sub>22</sub> (9,5)	3068,609	-0,001	1,0
3	0	Q <sub>22</sub> (10,5)	3064,938	0,000	0,0
3	0	Q <sub>22</sub> (11,5)	3061,063	0,000	1,0
3	0	Q <sub>22</sub> (12,5)	3056,982	0,000	1,0
3	0	Q <sub>22</sub> (13,5)	3052,692	0,003	1,0
3	0	Q <sub>22</sub> (14,5)	3048,178	-0,002	1,0
3	0	Q <sub>22</sub> (15,5)	3043,456	0,004	1,0

Analyzované energetické přechody spektrálních pásů

$A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = -3$ ) radikálu CN

$v''$	$v'$	přechod <sup>a</sup>	exp (cm <sup>-1</sup> )	d <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	w
3	0	Q <sub>22</sub> (16,5)	3038,498	-0,002	1,0
3	0	Q <sub>22</sub> (17,5)	3033,325	0,004	0,1
3	0	Q <sub>22</sub> (18,5)	3027,914	0,000	0,3
3	0	Q <sub>22</sub> (19,5)	3022,273	-0,001	0,3
3	0	Q <sub>22</sub> (20,5)	3016,399	0,000	0,3
3	0	Q <sub>22</sub> (21,5)	3010,287	-0,002	0,1
3	0	Q <sub>22</sub> (22,5)	3003,938	-0,001	0,1
3	0	R <sub>11</sub> (1,5)	3050,577	0,007	0,1
3	0	R <sub>11</sub> (2,5)	3054,807	0,004	0,3
3	0	R <sub>11</sub> (3,5)	3058,679	0,001	0,3
3	0	R <sub>11</sub> (4,5)	3062,194	-0,002	0,1
3	0	R <sub>11</sub> (5,5)	3065,367	0,002	0,3
3	0	R <sub>11</sub> (6,5)	3068,187	0,000	0,3
3	0	R <sub>11</sub> (7,5)	3070,670	0,000	0,3
3	0	R <sub>11</sub> (8,5)	3072,817	0,000	0,3
3	0	R <sub>11</sub> (9,5)	3074,632	-0,002	0,3
3	0	R <sub>11</sub> (10,5)	3076,130	0,002	0,3
3	0	R <sub>11</sub> (11,5)	3077,302	0,001	0,3
3	0	R <sub>11</sub> (12,5)	3078,160	0,001	0,3
3	0	R <sub>11</sub> (13,5)	3078,706	-0,001	0,3
3	0	R <sub>11</sub> (14,5)	3078,945	-0,003	0,3
3	0	R <sub>11</sub> (15,5)	3078,883	-0,002	0,3
3	0	R <sub>11</sub> (16,5)	3078,527	0,004	0,0
3	0	R <sub>11</sub> (17,5)	3077,862	-0,002	0,1
3	0	R <sub>11</sub> (18,5)	3076,912	0,002	0,1
3	0	R <sub>11</sub> (19,5)	3075,666	0,002	0,1
3	0	R <sub>11</sub> (20,5)	3074,128	-0,002	0,1
3	0	R <sub>11</sub> (21,5)	3072,310	0,002	0,1
3	0	R <sub>12</sub> (3,5)	3044,011	0,010	0,1
3	0	R <sub>12</sub> (8,5)	3039,834	0,006	0,1
3	0	R <sub>21</sub> (3,5)	3117,179	0,001	0,3
3	0	R <sub>22</sub> (4,5)	3103,469	-0,004	0,1
3	0	R <sub>22</sub> (5,5)	3104,238	0,001	0,1
3	0	R <sub>22</sub> (6,5)	3104,820	0,004	0,1
3	0	R <sub>22</sub> (7,5)	3105,201	-0,006	0,1

Analyzované energetické přechody spektrálních pásů  
 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = -3$ ) radikálu CN

$v''$	$v'$	přechod <sup>a</sup>	exp (cm <sup>-1</sup> )	d <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	w
3	0	R <sub>22</sub> (8,5)	3105,403	-0,001	1,0
3	0	R <sub>22</sub> (9,5)	3105,403	0,002	1,0
3	0	R <sub>22</sub> (10,5)	3105,201	0,009	0,1
3	0	R <sub>22</sub> (11,5)	3104,771	-0,003	0,0
3	0	R <sub>22</sub> (12,5)	3104,142	0,000	0,1
3	0	R <sub>22</sub> (13,5)	3103,284	-0,006	0,1
3	0	R <sub>22</sub> (14,5)	3102,213	-0,002	0,3
3	0	R <sub>22</sub> (15,5)	3100,913	0,000	0,1
4	1	P <sub>11</sub> (7,5)	2842,106	-0,001	0,1
4	1	P <sub>11</sub> (8,5)	2837,616	-0,001	0,3
4	1	P <sub>11</sub> (9,5)	2832,790	0,000	0,3
4	1	P <sub>11</sub> (10,5)	2827,634	0,001	1,0
4	1	P <sub>11</sub> (11,5)	2822,149	-0,002	1,0
4	1	P <sub>11</sub> (12,5)	2816,349	0,001	0,0
4	1	P <sub>11</sub> (13,5)	2810,232	0,000	1,0
4	1	P <sub>11</sub> (14,5)	2803,805	0,001	1,0
4	1	P <sub>11</sub> (15,5)	2797,072	0,001	1,0
4	1	P <sub>11</sub> (16,5)	2790,037	0,001	1,0
4	1	P <sub>11</sub> (17,5)	2782,706	0,002	0,3
4	1	P <sub>11</sub> (18,5)	2775,081	0,004	0,3
4	1	P <sub>11</sub> (19,5)	2767,162	0,002	0,3
4	1	P <sub>11</sub> (20,5)	2758,952	-0,003	0,3
4	1	P <sub>11</sub> (21,5)	2750,466	0,001	0,3
4	1	P <sub>11</sub> (22,5)	2741,687	-0,005	0,3
4	1	P <sub>12</sub> (6,5)	2820,829	0,005	0,1
4	1	P <sub>21</sub> (7,5)	2902,754	-0,006	0,3
4	1	P <sub>21</sub> (8,5)	2899,656	-0,011	0,1
4	1	P <sub>22</sub> (4,5)	2892,821	-0,004	0,1
4	1	P <sub>22</sub> (5,5)	2886,631	-0,004	0,1
4	1	P <sub>22</sub> (6,5)	2880,271	-0,002	0,3
4	1	P <sub>22</sub> (7,5)	2873,736	0,001	0,3
4	1	P <sub>22</sub> (8,5)	2867,019	0,004	0,3
4	1	P <sub>22</sub> (10,5)	2853,013	0,001	0,3
4	1	P <sub>22</sub> (11,5)	2845,718	0,001	0,3
4	1	P <sub>22</sub> (12,5)	2838,223	0,002	0,3

Analyzované energetické přechody spektrálních pásů  
 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = -3$ ) radikálu CN

$v''$	$v'$	přechod <sup>a</sup>	exp (cm <sup>-1</sup> )	d <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	w
4	1	P <sub>22</sub> (13,5)	2830,520	0,001	0,3
4	1	P <sub>22</sub> (14,5)	2822,608	0,001	0,3
4	1	P <sub>22</sub> (15,5)	2814,480	-0,001	0,3
4	1	P <sub>22</sub> (16,5)	2806,137	0,001	1,0
4	1	P <sub>22</sub> (17,5)	2797,570	0,000	0,3
4	1	P <sub>22</sub> (18,5)	2788,781	0,001	0,3
4	1	P <sub>22</sub> (19,5)	2779,765	0,003	0,3
4	1	P <sub>22</sub> (20,5)	2770,516	0,001	0,0
4	1	P <sub>22</sub> (21,5)	2761,038	0,002	0,1
4	1	P <sub>22</sub> (27,5)	2699,204	0,000	0,3
4	1	Q <sub>11</sub> (1,5)	2866,627	0,007	0,1
4	1	Q <sub>11</sub> (2,5)	2867,537	0,007	0,0
4	1	Q <sub>11</sub> (3,5)	2868,073	-0,006	0,3
4	1	Q <sub>11</sub> (4,5)	2868,271	0,000	1,0
4	1	Q <sub>11</sub> (5,5)	2868,116	0,004	0,1
4	1	Q <sub>11</sub> (6,5)	2867,607	0,001	1,0
4	1	Q <sub>11</sub> (7,5)	2866,757	-0,001	1,0
4	1	Q <sub>11</sub> (8,5)	2865,573	-0,001	1,0
4	1	Q <sub>11</sub> (9,5)	2864,059	0,000	1,0
4	1	Q <sub>11</sub> (10,5)	2862,219	0,002	1,0
4	1	Q <sub>11</sub> (11,5)	2860,053	-0,003	1,0
4	1	Q <sub>11</sub> (12,5)	2857,577	-0,001	1,0
4	1	Q <sub>11</sub> (13,5)	2854,789	0,000	1,0
4	1	Q <sub>11</sub> (14,5)	2851,694	0,000	1,0
4	1	Q <sub>11</sub> (15,5)	2848,296	0,000	1,0
4	1	Q <sub>11</sub> (16,5)	2844,599	0,000	1,0
4	1	Q <sub>11</sub> (17,5)	2840,604	-0,001	1,0
4	1	Q <sub>11</sub> (18,5)	2836,319	-0,001	1,0
4	1	Q <sub>11</sub> (19,5)	2831,746	0,001	0,0
4	1	Q <sub>11</sub> (20,5)	2826,882	-0,001	1,0
4	1	Q <sub>11</sub> (21,5)	2821,735	-0,001	1,0
4	1	Q <sub>11</sub> (22,5)	2816,307	0,001	0,1
4	1	Q <sub>11</sub> (23,5)	2810,600	0,003	0,3
4	1	Q <sub>11</sub> (24,5)	2804,608	0,000	0,1
4	1	Q <sub>11</sub> (25,5)	2798,342	0,000	0,1

Analyzované energetické přechody spektrálních pásů  
 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = -3$ ) radikálu CN

$v''$	$v'$	přechod <sup>a</sup>	exp (cm <sup>-1</sup> )	d <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	w
4	1	Q <sub>11</sub> (26,5)	2791,808	0,007	0,1
4	1	Q <sub>11</sub> (27,5)	2784,987	0,001	0,1
4	1	Q <sub>12</sub> (2,5)	2856,631	0,007	0,1
4	1	Q <sub>12</sub> (3,5)	2853,542	0,003	0,1
4	1	Q <sub>12</sub> (4,5)	2850,096	-0,002	0,3
4	1	Q <sub>12</sub> (5,5)	2846,302	-0,004	0,3
4	1	Q <sub>12</sub> (6,5)	2842,166	-0,003	0,3
4	1	Q <sub>12</sub> (7,5)	2837,680	-0,009	0,3
4	1	Q <sub>21</sub> (3,5)	2925,564	-0,004	0,1
4	1	Q <sub>21</sub> (4,5)	2926,650	-0,002	0,0
4	1	Q <sub>21</sub> (5,5)	2927,558	-0,003	0,3
4	1	Q <sub>21</sub> (6,5)	2928,295	0,002	0,1
4	1	Q <sub>21</sub> (7,5)	2928,841	0,000	0,1
4	1	Q <sub>22</sub> (2,5)	2913,391	0,003	0,3
4	1	Q <sub>22</sub> (3,5)	2911,003	0,003	0,3
4	1	Q <sub>22</sub> (4,5)	2908,444	0,000	0,3
4	1	Q <sub>22</sub> (5,5)	2905,718	0,002	1,0
4	1	Q <sub>22</sub> (6,5)	2902,815	0,004	1,0
4	1	Q <sub>22</sub> (7,5)	2899,724	-0,001	1,0
4	1	Q <sub>22</sub> (8,5)	2896,452	0,000	1,0
4	1	Q <sub>22</sub> (9,5)	2892,986	-0,001	1,0
4	1	Q <sub>22</sub> (10,5)	2889,323	-0,001	1,0
4	1	Q <sub>22</sub> (11,5)	2885,460	0,000	1,0
4	1	Q <sub>22</sub> (12,5)	2881,387	-0,002	1,0
4	1	Q <sub>22</sub> (13,5)	2877,105	-0,001	0,0
4	1	Q <sub>22</sub> (14,5)	2872,606	-0,001	1,0
4	1	Q <sub>22</sub> (15,5)	2867,889	0,000	1,0
4	1	Q <sub>22</sub> (16,5)	2862,948	0,000	1,0
4	1	Q <sub>22</sub> (17,5)	2857,784	0,003	1,0
4	1	Q <sub>22</sub> (18,5)	2852,384	-0,001	1,0
4	1	Q <sub>22</sub> (19,5)	2846,759	0,002	0,3
4	1	Q <sub>22</sub> (20,5)	2840,894	-0,001	0,3
4	1	Q <sub>22</sub> (21,5)	2834,797	-0,001	0,3
4	1	Q <sub>22</sub> (22,5)	2828,462	0,001	0,3
4	1	Q <sub>22</sub> (23,5)	2821,883	-0,003	0,1



Analyzované energetické přechody spektrálních pásů

$A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = -3$ ) radikálu CN

$v''$	$v'$	přechod <sup>a</sup>	exp (cm <sup>-1</sup> )	d <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	w
4	1	Q <sub>22</sub> (24,5)	2815,070	0,001	0,1
4	1	Q <sub>22</sub> (26,5)	2800,709	0,003	0,1
4	1	Q <sub>22</sub> (29,5)	2777,323	-0,002	0,0
4	1	R <sub>11</sub> (1,5)	2874,818	0,001	0,1
4	1	R <sub>11</sub> (2,5)	2879,011	0,005	0,1
4	1	R <sub>11</sub> (3,5)	2882,834	-0,004	0,3
4	1	R <sub>11</sub> (4,5)	2886,319	0,002	0,3
4	1	R <sub>11</sub> (5,5)	2889,449	0,002	0,3
4	1	R <sub>11</sub> (6,5)	2892,234	0,000	1,0
4	1	R <sub>11</sub> (7,5)	2894,682	0,001	0,0
4	1	R <sub>11</sub> (8,5)	2896,797	0,001	1,0
4	1	R <sub>11</sub> (9,5)	2898,583	0,000	1,0
4	1	R <sub>11</sub> (10,5)	2900,047	0,001	1,0
4	1	R <sub>11</sub> (11,5)	2901,189	-0,001	0,3
4	1	R <sub>11</sub> (12,5)	2902,018	-0,002	1,0
4	1	R <sub>11</sub> (13,5)	2902,542	0,001	1,0
4	1	R <sub>11</sub> (14,5)	2902,754	-0,002	0,3
4	1	R <sub>11</sub> (15,5)	2902,664	-0,004	0,3
4	1	R <sub>11</sub> (16,5)	2902,282	0,001	0,3
4	1	R <sub>11</sub> (17,5)	2901,598	0,000	0,3
4	1	R <sub>11</sub> (18,5)	2900,626	0,005	0,3
4	1	R <sub>11</sub> (19,5)	2899,360	0,006	0,1
4	1	R <sub>11</sub> (20,5)	2897,800	0,002	0,1
4	1	R <sub>11</sub> (21,5)	2895,955	0,000	0,1
4	1	R <sub>11</sub> (30,5)	2866,716	-0,005	0,1
4	1	R <sub>12</sub> (3,5)	2868,309	0,007	0,3
4	1	R <sub>12</sub> (4,5)	2868,153	0,003	0,1
4	1	R <sub>12</sub> (7,5)	2865,644	0,012	0,1
4	1	R <sub>22</sub> (4,5)	2927,599	0,000	0,1
4	1	R <sub>22</sub> (5,5)	2928,336	-0,001	0,3
4	1	R <sub>22</sub> (6,5)	2928,898	0,006	0,1
4	1	R <sub>22</sub> (7,5)	2929,258	0,001	0,1
4	1	R <sub>22</sub> (8,5)	2929,434	0,005	0,3
4	1	R <sub>22</sub> (9,5)	2929,398	-0,002	0,1
4	1	R <sub>22</sub> (10,5)	2929,161	-0,005	0,3

Analyzované energetické přechody spektrálních pásů

$A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = -3$ ) radikálu CN

$v''$	$v'$	přechod <sup>a</sup>	exp ( $\text{cm}^{-1}$ )	$d^b$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	w
4	1	R <sub>22</sub> (11,5)	2928,723	0,000	0,3
4	1	R <sub>22</sub> (12,5)	2928,064	0,000	0,3
4	1	R <sub>22</sub> (13,5)	2927,185	-0,002	0,3
4	1	R <sub>22</sub> (14,5)	2926,084	-0,003	0,1
4	1	R <sub>22</sub> (15,5)	2924,759	-0,001	0,1
4	1	R <sub>22</sub> (16,5)	2923,200	-0,004	0,3
4	1	R <sub>22</sub> (17,5)	2921,416	0,001	0,1
4	1	R <sub>22</sub> (18,5)	2919,389	-0,002	0,1
4	1	R <sub>22</sub> (22,5)	2908,886	-0,004	0,1
5	2	P <sub>11</sub> (6,5)	2671,607	0,001	0,1
5	2	P <sub>11</sub> (7,5)	2667,492	0,001	0,1
5	2	P <sub>11</sub> (8,5)	2663,033	-0,003	0,3
5	2	P <sub>11</sub> (9,5)	2658,248	0,002	0,3
5	2	P <sub>11</sub> (10,5)	2653,120	-0,006	0,3
5	2	P <sub>11</sub> (11,5)	2647,685	0,001	0,3
5	2	P <sub>11</sub> (12,5)	2641,922	0,000	0,3
5	2	P <sub>11</sub> (13,5)	2635,845	-0,002	0,3
5	2	P <sub>11</sub> (14,5)	2629,461	-0,001	0,3
5	2	P <sub>11</sub> (15,5)	2622,774	0,001	0,3
5	2	P <sub>11</sub> (16,5)	2615,784	0,001	0,3
5	2	P <sub>11</sub> (17,5)	2608,498	0,000	0,3
5	2	P <sub>11</sub> (18,5)	2600,919	0,000	0,3
5	2	P <sub>11</sub> (19,5)	2593,048	-0,001	0,1
5	2	P <sub>11</sub> (20,5)	2584,901	0,008	0,1
5	2	P <sub>11</sub> (21,5)	2576,457	0,005	0,0
5	2	P <sub>11</sub> (22,5)	2567,726	-0,004	0,1
5	2	P <sub>11</sub> (24,5)	2549,455	0,005	0,1
5	2	P <sub>21</sub> (5,5)	2733,572	-0,001	0,1
5	2	P <sub>21</sub> (10,5)	2718,139	0,003	0,1
5	2	P <sub>22</sub> (5,5)	2712,010	-0,001	0,3
5	2	P <sub>22</sub> (6,5)	2705,700	0,003	0,1
5	2	P <sub>22</sub> (7,5)	2699,204	-0,001	0,3
5	2	P <sub>22</sub> (8,5)	2692,531	0,000	0,3
5	2	P <sub>22</sub> (9,5)	2685,666	-0,004	0,3
5	2	P <sub>22</sub> (10,5)	2678,619	0,001	0,3

Analyzované energetické přechody spektrálních pásů

$A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = -3$ ) radikálu CN

$v''$	$v'$	přechod <sup>a</sup>	exp (cm <sup>-1</sup> )	d <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	w
5	2	P <sub>22</sub> (11,5)	2671,368	-0,002	0,3
5	2	P <sub>22</sub> (12,5)	2663,922	0,003	0,3
5	2	P <sub>22</sub> (13,5)	2656,260	-0,003	0,3
5	2	P <sub>22</sub> (14,5)	2648,398	0,002	0,3
5	2	P <sub>22</sub> (15,5)	2640,315	0,000	0,3
5	2	P <sub>22</sub> (16,5)	2632,017	-0,001	0,1
5	2	P <sub>22</sub> (17,5)	2623,497	-0,001	0,3
5	2	P <sub>22</sub> (18,5)	2614,756	0,001	0,1
5	2	P <sub>22</sub> (19,5)	2605,786	0,000	0,1
5	2	P <sub>22</sub> (20,5)	2596,591	0,004	0,1
5	2	P <sub>22</sub> (21,5)	2587,164	0,006	0,0
5	2	Q <sub>11</sub> (1,5)	2691,796	0,005	0,1
5	2	Q <sub>11</sub> (2,5)	2692,678	-0,010	0,1
5	2	Q <sub>11</sub> (4,5)	2693,412	-0,002	0,3
5	2	Q <sub>11</sub> (5,5)	2693,256	0,005	1,0
5	2	Q <sub>11</sub> (6,5)	2692,743	0,001	1,0
5	2	Q <sub>11</sub> (7,5)	2691,894	-0,001	1,0
5	2	Q <sub>11</sub> (8,5)	2690,710	-0,001	1,0
5	2	Q <sub>11</sub> (9,5)	2689,198	0,000	0,0
5	2	Q <sub>11</sub> (10,5)	2687,363	0,002	1,0
5	2	Q <sub>11</sub> (11,5)	2685,205	0,000	1,0
5	2	Q <sub>11</sub> (12,5)	2682,732	-0,001	1,0
5	2	Q <sub>11</sub> (13,5)	2679,954	0,001	1,0
5	2	Q <sub>11</sub> (14,5)	2676,866	0,000	1,0
5	2	Q <sub>11</sub> (15,5)	2673,479	0,001	1,0
5	2	Q <sub>11</sub> (16,5)	2669,790	-0,001	1,0
5	2	Q <sub>11</sub> (17,5)	2665,812	0,002	1,0
5	2	Q <sub>11</sub> (18,5)	2661,537	0,000	1,0
5	2	Q <sub>11</sub> (19,5)	2656,975	0,000	1,0
5	2	Q <sub>11</sub> (20,5)	2652,126	-0,001	0,3
5	2	Q <sub>11</sub> (21,5)	2646,992	-0,002	0,3
5	2	Q <sub>11</sub> (22,5)	2641,577	-0,004	0,3
5	2	Q <sub>11</sub> (23,5)	2635,884	-0,003	0,1
5	2	Q <sub>11</sub> (24,5)	2629,909	-0,006	0,1
5	2	Q <sub>11</sub> (25,5)	2623,671	0,004	0,1

Analyzované energetické přechody spektrálních pásů  
 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = -3$ ) radikálu CN

$v''$	$v'$	přechod <sup>a</sup>	exp (cm <sup>-1</sup> )	d <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	w
5	2	Q <sub>11</sub> (26,5)	2617,144	0,000	0,1
5	2	Q <sub>11</sub> (27,5)	2610,349	0,001	0,1
5	2	Q <sub>12</sub> (3,5)	2678,835	0,005	0,1
5	2	Q <sub>12</sub> (4,5)	2675,417	0,000	0,3
5	2	Q <sub>12</sub> (5,5)	2671,652	-0,004	0,1
5	2	Q <sub>12</sub> (6,5)	2667,544	-0,007	0,1
5	2	Q <sub>12</sub> (7,5)	2663,097	-0,010	0,3
5	2	Q <sub>12</sub> (8,5)	2658,314	-0,014	0,1
5	2	Q <sub>21</sub> (2,5)	2749,345	-0,003	0,1
5	2	Q <sub>21</sub> (3,5)	2750,574	-0,006	0,1
5	2	Q <sub>21</sub> (4,5)	2751,637	-0,003	0,3
5	2	Q <sub>21</sub> (5,5)	2752,525	-0,002	0,3
5	2	Q <sub>21</sub> (6,5)	2753,236	0,001	0,1
5	2	Q <sub>21</sub> (7,5)	2753,755	-0,003	0,1
5	2	Q <sub>22</sub> (1,5)	2740,736	-0,001	0,0
5	2	Q <sub>22</sub> (2,5)	2738,531	0,004	0,3
5	2	Q <sub>22</sub> (3,5)	2736,156	0,003	0,3
5	2	Q <sub>22</sub> (4,5)	2733,610	0,000	1,0
5	2	Q <sub>22</sub> (5,5)	2730,894	0,000	1,0
5	2	Q <sub>22</sub> (6,5)	2728,002	0,002	1,0
5	2	Q <sub>22</sub> (7,5)	2724,925	0,000	1,0
5	2	Q <sub>22</sub> (8,5)	2721,661	0,000	1,0
5	2	Q <sub>22</sub> (9,5)	2718,208	0,002	1,0
5	2	Q <sub>22</sub> (10,5)	2714,554	-0,001	1,0
5	2	Q <sub>22</sub> (11,5)	2710,700	0,001	1,0
5	2	Q <sub>22</sub> (12,5)	2706,637	-0,001	1,0
5	2	Q <sub>22</sub> (13,5)	2702,366	0,000	1,0
5	2	Q <sub>22</sub> (14,5)	2697,876	-0,001	1,0
5	2	Q <sub>22</sub> (15,5)	2693,166	-0,005	1,0
5	2	Q <sub>22</sub> (16,5)	2688,243	0,002	1,0
5	2	Q <sub>22</sub> (17,5)	2683,085	-0,001	1,0
5	2	Q <sub>22</sub> (18,5)	2677,707	0,004	0,3
5	2	Q <sub>22</sub> (19,5)	2672,090	0,002	0,3
5	2	Q <sub>22</sub> (20,5)	2666,244	0,004	0,3
5	2	Q <sub>22</sub> (21,5)	2660,158	0,001	0,3

Analyzované energetické přechody spektrálních pásů  
 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = -3$ ) radikálu CN

$v''$	$v'$	přechod <sup>a</sup>	exp (cm <sup>-1</sup> )	d <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	w
5	2	Q <sub>22</sub> (22,5)	2653,839	0,003	0,1
5	2	Q <sub>22</sub> (23,5)	2647,271	-0,004	0,1
5	2	Q <sub>22</sub> (25,5)	2633,430	-0,002	0,1
5	2	R <sub>11</sub> (1,5)	2699,901	-0,004	0,3
5	2	R <sub>11</sub> (2,5)	2704,050	0,000	0,3
5	2	R <sub>11</sub> (3,5)	2707,840	0,000	0,3
5	2	R <sub>11</sub> (4,5)	2711,278	-0,001	0,3
5	2	R <sub>11</sub> (5,5)	2714,370	-0,002	1,0
5	2	R <sub>11</sub> (6,5)	2717,124	0,001	1,0
5	2	R <sub>11</sub> (7,5)	2719,539	0,002	1,0
5	2	R <sub>11</sub> (8,5)	2721,621	0,002	0,1
5	2	R <sub>11</sub> (9,5)	2723,374	0,001	1,0
5	2	R <sub>11</sub> (10,5)	2724,801	-0,005	1,0
5	2	R <sub>11</sub> (11,5)	2725,922	0,000	1,0
5	2	R <sub>11</sub> (12,5)	2726,727	0,002	1,0
5	2	R <sub>11</sub> (13,5)	2727,219	-0,001	1,0
5	2	R <sub>11</sub> (14,5)	2727,413	0,005	0,3
5	2	R <sub>11</sub> (15,5)	2727,297	0,000	0,3
5	2	R <sub>11</sub> (16,5)	2726,887	0,001	0,3
5	2	R <sub>11</sub> (17,5)	2726,175	-0,005	0,3
5	2	R <sub>11</sub> (18,5)	2725,183	0,002	0,3
5	2	R <sub>11</sub> (19,5)	2723,890	-0,003	0,3
5	2	R <sub>11</sub> (20,5)	2722,317	0,002	0,1
5	2	R <sub>11</sub> (21,5)	2720,450	-0,003	0,1
5	2	R <sub>12</sub> (2,5)	2693,256	0,004	0,1
5	2	R <sub>12</sub> (4,5)	2693,293	0,005	0,3
5	2	R <sub>12</sub> (7,5)	2690,779	0,011	0,1
5	2	R <sub>12</sub> (8,5)	2689,263	0,001	0,1
5	2	R <sub>12</sub> (12,5)	2680,053	0,010	0,1
5	2	R <sub>21</sub> (3,5)	2766,036	0,000	0,1
5	2	R <sub>21</sub> (4,5)	2770,516	-0,006	0,0
5	2	R <sub>21</sub> (6,5)	2778,954	0,000	0,1
5	2	R <sub>22</sub> (3,5)	2751,675	0,004	0,1
5	2	R <sub>22</sub> (4,5)	2752,564	0,000	0,1
5	2	R <sub>22</sub> (5,5)	2753,275	-0,003	0,3

Analyzované energetické přechody spektrálních pásů  
 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = -3$ ) radikálu CN

$v''$	$v'$	přechod <sup>a</sup>	exp ( $\text{cm}^{-1}$ )	$d^b$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	w
5	2	R <sub>22</sub> (6,5)	2753,809	0,001	0,3
5	2	R <sub>22</sub> (7,5)	2754,145	-0,004	0,3
5	2	R <sub>22</sub> (8,5)	2754,301	0,007	0,3
5	2	R <sub>22</sub> (9,5)	2754,238	-0,002	1,0
5	2	R <sub>22</sub> (10,5)	2753,980	-0,001	0,3
5	2	R <sub>22</sub> (11,5)	2753,514	0,001	1,0
5	2	R <sub>22</sub> (12,5)	2752,832	0,003	0,3
5	2	R <sub>22</sub> (13,5)	2751,929	0,002	0,3
5	2	R <sub>22</sub> (14,5)	2750,802	-0,001	0,3
5	2	R <sub>22</sub> (15,5)	2749,455	0,003	0,3
5	2	R <sub>22</sub> (16,5)	2747,870	-0,003	0,3
5	2	R <sub>22</sub> (17,5)	2746,061	0,000	0,1
5	2	R <sub>22</sub> (18,5)	2744,016	0,002	0,1
5	2	R <sub>22</sub> (19,5)	2741,731	0,001	0,1
6	3	P <sub>11</sub> (6,5)	2497,834	-0,002	0,1
6	3	P <sub>11</sub> (7,5)	2493,753	0,000	0,3
6	3	P <sub>11</sub> (8,5)	2489,328	-0,005	0,3
6	3	P <sub>11</sub> (9,5)	2484,576	-0,004	0,0
6	3	P <sub>11</sub> (10,5)	2479,504	0,006	1,0
6	3	P <sub>11</sub> (11,5)	2474,095	-0,001	0,3
6	3	P <sub>11</sub> (12,5)	2468,367	-0,008	0,3
6	3	P <sub>11</sub> (13,5)	2462,340	-0,002	0,0
6	3	P <sub>11</sub> (14,5)	2456,000	-0,001	1,0
6	3	P <sub>11</sub> (15,5)	2449,356	0,000	0,3
6	3	P <sub>11</sub> (16,5)	2442,415	0,004	0,3
6	3	P <sub>11</sub> (17,5)	2435,175	0,003	0,1
6	3	P <sub>11</sub> (19,5)	2419,819	0,001	0,1
6	3	P <sub>11</sub> (20,5)	2411,710	-0,001	0,1
6	3	P <sub>12</sub> (3,5)	2493,753	0,002	0,3
6	3	P <sub>12</sub> (5,5)	2480,204	0,008	0,1
6	3	P <sub>12</sub> (7,5)	2465,254	-0,003	0,0
6	3	P <sub>21</sub> (1,5)	2568,766	0,007	0,1
6	3	P <sub>21</sub> (6,5)	2556,904	-0,002	0,1
6	3	P <sub>22</sub> (4,5)	2544,364	0,003	0,1
6	3	P <sub>22</sub> (5,5)	2538,267	0,000	0,1

Analyzované energetické přechody spektrálních pásů

$A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = -3$ ) radikálu CN

$v''$	$v'$	přechod <sup>a</sup>	exp (cm <sup>-1</sup> )	d <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	w
6	3	P <sub>22</sub> (6,5)	2532,001	0,001	0,1
6	3	P <sub>22</sub> (7,5)	2525,552	-0,002	0,1
6	3	P <sub>22</sub> (8,5)	2518,928	0,001	0,3
6	3	P <sub>22</sub> (9,5)	2512,106	-0,007	0,3
6	3	P <sub>22</sub> (10,5)	2505,112	0,006	0,0
6	3	P <sub>22</sub> (11,5)	2497,907	0,004	0,3
6	3	P <sub>22</sub> (12,5)	2490,498	0,000	0,3
6	3	P <sub>22</sub> (13,5)	2482,891	0,003	0,3
6	3	P <sub>22</sub> (14,5)	2475,067	0,000	0,3
6	3	P <sub>22</sub> (15,5)	2467,029	-0,004	0,3
6	3	P <sub>22</sub> (16,5)	2458,781	0,000	0,3
6	3	P <sub>22</sub> (17,5)	2450,311	0,002	0,3
6	3	P <sub>22</sub> (18,5)	2441,616	0,002	0,1
6	3	P <sub>22</sub> (20,5)	2423,544	0,001	0,1
6	3	Q <sub>11</sub> (1,5)	2517,840	0,001	0,3
6	3	Q <sub>11</sub> (2,5)	2518,717	-0,008	0,1
6	3	Q <sub>11</sub> (3,5)	2519,263	0,007	1,0
6	3	Q <sub>11</sub> (4,5)	2519,434	-0,001	1,0
6	3	Q <sub>11</sub> (5,5)	2519,263	-0,005	1,0
6	3	Q <sub>11</sub> (6,5)	2518,758	0,001	0,0
6	3	Q <sub>11</sub> (7,5)	2517,908	0,000	1,0
6	3	Q <sub>11</sub> (8,5)	2516,724	-0,002	1,0
6	3	Q <sub>11</sub> (9,5)	2515,213	-0,003	0,0
6	3	Q <sub>11</sub> (10,5)	2513,382	-0,001	1,0
6	3	Q <sub>11</sub> (11,5)	2511,230	-0,002	1,0
6	3	Q <sub>11</sub> (12,5)	2508,767	-0,001	1,0
6	3	Q <sub>11</sub> (13,5)	2505,993	-0,002	1,0
6	3	Q <sub>11</sub> (14,5)	2502,916	-0,001	1,0
6	3	Q <sub>11</sub> (15,5)	2499,543	0,004	1,0
6	3	Q <sub>11</sub> (16,5)	2495,863	-0,001	1,0
6	3	Q <sub>11</sub> (17,5)	2491,895	0,000	1,0
6	3	Q <sub>11</sub> (18,5)	2487,636	0,001	1,0
6	3	Q <sub>11</sub> (19,5)	2483,088	0,002	1,0
6	3	Q <sub>11</sub> (20,5)	2478,257	0,004	0,0
6	3	Q <sub>11</sub> (21,5)	2473,139	0,002	0,3

Analyzované energetické přechody spektrálních pásů  
 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = -3$ ) radikálu CN

$v''$	$v'$	přechod <sup>a</sup>	exp (cm <sup>-1</sup> )	d <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	w
6	3	Q <sub>11</sub> (22,5)	2467,732	-0,007	0,3
6	3	Q <sub>11</sub> (23,5)	2462,065	0,003	0,3
6	3	Q <sub>11</sub> (24,5)	2456,099	-0,010	0,3
6	3	Q <sub>11</sub> (25,5)	2449,885	0,006	0,3
6	3	Q <sub>12</sub> (3,5)	2505,006	0,007	0,1
6	3	Q <sub>12</sub> (4,5)	2501,615	0,000	0,3
6	3	Q <sub>12</sub> (6,5)	2493,802	-0,010	0,1
6	3	Q <sub>12</sub> (7,5)	2489,390	-0,012	0,1
6	3	Q <sub>21</sub> (1,5)	2573,879	-0,004	0,1
6	3	Q <sub>21</sub> (2,5)	2575,259	0,000	0,1
6	3	Q <sub>21</sub> (3,5)	2576,457	-0,012	0,0
6	3	Q <sub>21</sub> (5,5)	2578,367	-0,003	0,1
6	3	Q <sub>21</sub> (6,5)	2579,052	-0,002	0,1
6	3	Q <sub>21</sub> (8,5)	2579,855	-0,007	0,1
6	3	Q <sub>21</sub> (11,5)	2579,601	0,002	0,0
6	3	Q <sub>21</sub> (12,5)	2579,095	-0,003	0,0
6	3	Q <sub>22</sub> (2,5)	2564,547	0,002	0,0
6	3	Q <sub>22</sub> (3,5)	2562,187	0,003	0,3
6	3	Q <sub>22</sub> (4,5)	2559,653	0,000	0,3
6	3	Q <sub>22</sub> (5,5)	2556,946	-0,003	1,0
6	3	Q <sub>22</sub> (6,5)	2554,068	0,001	1,0
6	3	Q <sub>22</sub> (7,5)	2551,002	0,000	1,0
6	3	Q <sub>22</sub> (8,5)	2547,751	0,000	1,0
6	3	Q <sub>22</sub> (9,5)	2544,302	-0,003	0,0
6	3	Q <sub>22</sub> (10,5)	2540,662	-0,001	1,0
6	3	Q <sub>22</sub> (11,5)	2536,820	0,001	1,0
6	3	Q <sub>22</sub> (12,5)	2532,769	0,000	1,0
6	3	Q <sub>22</sub> (13,5)	2528,505	-0,002	1,0
6	3	Q <sub>22</sub> (14,5)	2524,030	0,000	1,0
6	3	Q <sub>22</sub> (15,5)	2519,338	0,003	1,0
6	3	Q <sub>22</sub> (16,5)	2514,417	-0,001	1,0
6	3	Q <sub>22</sub> (17,5)	2509,278	0,003	0,3
6	3	Q <sub>22</sub> (18,5)	2503,902	-0,003	0,3
6	3	Q <sub>22</sub> (19,5)	2498,299	-0,005	0,3
6	3	Q <sub>22</sub> (20,5)	2492,470	0,000	0,3



Analyzované energetické přechody spektrálních pásů  
 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = -3$ ) radikálu CN

$v''$	$v'$	přechod <sup>a</sup>	exp (cm <sup>-1</sup> )	d <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	w
6	3	Q <sub>22</sub> (21,5)	2486,404	0,003	0,3
6	3	Q <sub>22</sub> (22,5)	2480,099	0,003	0,3
6	3	Q <sub>22</sub> (23,5)	2473,550	-0,003	0,1
6	3	Q <sub>22</sub> (24,5)	2466,764	-0,005	0,1
6	3	Q <sub>22</sub> (25,5)	2459,744	0,000	0,0
6	3	R <sub>11</sub> (1,5)	2525,868	-0,002	0,1
6	3	R <sub>11</sub> (2,5)	2529,975	0,004	0,1
6	3	R <sub>11</sub> (3,5)	2533,720	0,001	0,1
6	3	R <sub>11</sub> (4,5)	2537,121	0,002	0,3
6	3	R <sub>11</sub> (5,5)	2540,173	-0,001	0,3
6	3	R <sub>11</sub> (6,5)	2542,890	0,002	0,3
6	3	R <sub>11</sub> (7,5)	2545,270	0,003	0,3
6	3	R <sub>11</sub> (8,5)	2547,316	-0,001	1,0
6	3	R <sub>11</sub> (9,5)	2549,039	-0,002	1,0
6	3	R <sub>11</sub> (10,5)	2550,441	-0,003	0,3
6	3	R <sub>11</sub> (11,5)	2551,532	0,001	0,3
6	3	R <sub>11</sub> (12,5)	2552,304	-0,003	1,0
6	3	R <sub>11</sub> (13,5)	2552,769	-0,005	0,3
6	3	R <sub>11</sub> (14,5)	2552,939	0,001	0,3
6	3	R <sub>11</sub> (15,5)	2552,809	0,009	0,3
6	3	R <sub>11</sub> (16,5)	2552,368	0,002	0,3
6	3	R <sub>11</sub> (17,5)	2551,636	-0,002	0,1
6	3	R <sub>11</sub> (18,5)	2550,619	0,002	0,1
6	3	R <sub>11</sub> (19,5)	2549,305	-0,002	0,1
6	3	R <sub>11</sub> (21,5)	2545,829	0,002	0,1
6	3	R <sub>12</sub> (3,5)	2519,474	0,009	0,1
6	3	R <sub>12</sub> (7,5)	2516,794	0,012	0,1
6	3	R <sub>12</sub> (8,5)	2515,283	0,005	0,1
6	3	R <sub>12</sub> (9,5)	2513,453	0,001	0,1
6	3	R <sub>22</sub> (3,5)	2577,543	0,007	0,0
6	3	R <sub>22</sub> (4,5)	2578,409	0,003	0,1
6	3	R <sub>22</sub> (5,5)	2579,095	-0,002	0,0
6	3	R <sub>22</sub> (6,5)	2579,601	-0,001	0,0
6	3	R <sub>22</sub> (7,5)	2579,920	0,003	0,1
6	3	R <sub>22</sub> (8,5)	2580,041	0,004	0,3

Analyzované energetické přechody spektrálních pásů  
 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = -3$ ) radikálu CN

$v''$	$v'$	přechod <sup>a</sup>	exp (cm <sup>-1</sup> )	d <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	w
6	3	R <sub>22</sub> (9,5)	2579,955	-0,004	0,1
6	3	R <sub>22</sub> (10,5)	2579,678	0,004	0,3
6	3	R <sub>22</sub> (11,5)	2579,180	0,000	0,1
6	3	R <sub>22</sub> (12,5)	2578,473	0,001	0,3
6	3	R <sub>22</sub> (13,5)	2577,543	-0,002	0,0
6	3	R <sub>22</sub> (14,5)	2576,391	-0,006	0,1
6	3	R <sub>22</sub> (15,5)	2575,022	-0,001	0,1
6	3	R <sub>22</sub> (16,5)	2573,417	-0,004	0,1
6	3	R <sub>22</sub> (17,5)	2571,585	-0,001	0,1
6	3	R <sub>22</sub> (19,5)	2567,209	-0,002	0,1
6	3	R <sub>22</sub> (21,5)	2561,877	-0,003	0,1
7	4	P <sub>11</sub> (7,5)	2320,921	-0,007	0,1
7	4	P <sub>11</sub> (8,5)	2316,540	-0,003	0,1
7	4	P <sub>11</sub> (9,5)	2311,827	0,000	0,3
7	4	P <sub>11</sub> (10,5)	2306,788	0,003	0,3
7	4	P <sub>11</sub> (11,5)	2301,424	0,002	0,3
7	4	P <sub>11</sub> (12,5)	2295,747	0,004	0,3
7	4	P <sub>11</sub> (13,5)	2289,757	0,004	0,1
7	4	P <sub>11</sub> (14,5)	2283,453	-0,003	0,1
7	4	P <sub>11</sub> (15,5)	2276,855	-0,002	0,1
7	4	P <sub>11</sub> (16,5)	2269,958	-0,001	0,1
7	4	P <sub>11</sub> (17,5)	2262,764	-0,002	0,3
7	4	P <sub>11</sub> (18,5)	2255,279	-0,004	0,1
7	4	P <sub>11</sub> (19,5)	2247,510	-0,002	0,1
7	4	P <sub>11</sub> (20,5)	2239,457	0,002	0,3
7	4	P <sub>11</sub> (21,5)	2231,122	0,007	0,1
7	4	P <sub>11</sub> (22,5)	2222,489	-0,007	0,1
7	4	P <sub>11</sub> (24,5)	2204,424	-0,003	0,1
7	4	P <sub>22</sub> (7,5)	2352,815	-0,003	0,1
7	4	P <sub>22</sub> (8,5)	2346,232	-0,006	0,0
7	4	P <sub>22</sub> (9,5)	2339,473	0,004	0,1
7	4	P <sub>22</sub> (10,5)	2332,516	0,008	0,3
7	4	P <sub>22</sub> (11,5)	2325,342	-0,009	0,0
7	4	P <sub>22</sub> (12,5)	2317,988	-0,004	0,1
7	4	P <sub>22</sub> (13,5)	2310,428	0,000	0,1

Analyzované energetické přechody spektrálních pásů

$A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = -3$ ) radikálu CN

$v''$	$v'$	přechod <sup>a</sup>	exp (cm <sup>-1</sup> )	d <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	w
7	4	P <sub>22</sub> (15,5)	2294,671	0,004	0,1
7	4	P <sub>22</sub> (16,5)	2286,467	0,004	0,1
7	4	P <sub>22</sub> (18,5)	2269,394	0,001	0,1
7	4	P <sub>22</sub> (19,5)	2260,519	-0,001	0,1
7	4	P <sub>22</sub> (20,5)	2251,422	0,002	0,1
7	4	P <sub>22</sub> (21,5)	2242,090	-0,001	0,1
7	4	P <sub>22</sub> (22,5)	2232,536	0,006	0,0
7	4	Q <sub>11</sub> (1,5)	2344,793	-0,005	0,1
7	4	Q <sub>11</sub> (2,5)	2345,681	0,009	0,1
7	4	Q <sub>11</sub> (3,5)	2346,192	-0,003	0,0
7	4	Q <sub>11</sub> (4,5)	2346,366	-0,002	0,3
7	4	Q <sub>11</sub> (5,5)	2346,192	-0,004	0,0
7	4	Q <sub>11</sub> (6,5)	2345,681	-0,001	1,0
7	4	Q <sub>11</sub> (7,5)	2344,831	-0,002	0,1
7	4	Q <sub>11</sub> (8,5)	2343,651	-0,002	1,0
7	4	Q <sub>11</sub> (9,5)	2342,145	-0,001	1,0
7	4	Q <sub>11</sub> (10,5)	2340,319	0,001	1,0
7	4	Q <sub>11</sub> (11,5)	2338,174	0,001	1,0
7	4	Q <sub>11</sub> (12,5)	2335,718	0,002	1,0
7	4	Q <sub>11</sub> (13,5)	2332,955	0,002	1,0
7	4	Q <sub>11</sub> (14,5)	2329,892	0,007	0,3
7	4	Q <sub>11</sub> (15,5)	2326,509	-0,008	0,3
7	4	Q <sub>11</sub> (16,5)	2322,849	-0,004	1,0
7	4	Q <sub>11</sub> (17,5)	2318,893	-0,004	1,0
7	4	Q <sub>11</sub> (18,5)	2314,650	-0,001	1,0
7	4	Q <sub>11</sub> (19,5)	2310,121	0,003	0,3
7	4	Q <sub>11</sub> (20,5)	2305,302	0,002	0,3
7	4	Q <sub>11</sub> (21,5)	2300,203	0,004	0,3
7	4	Q <sub>11</sub> (22,5)	2294,824	0,005	0,3
7	4	Q <sub>11</sub> (23,5)	2289,164	0,003	0,1
7	4	Q <sub>11</sub> (24,5)	2283,230	0,003	0,1
7	4	Q <sub>11</sub> (28,5)	2256,751	-0,006	0,1
7	4	Q <sub>12</sub> (2,5)	2335,087	0,002	0,1
7	4	Q <sub>12</sub> (3,5)	2332,082	0,003	0,1
7	4	Q <sub>12</sub> (5,5)	2325,011	-0,014	0,1

Analyzované energetické přechody spektrálních pásů  
 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = -3$ ) radikálu CN

$v''$	$v'$	přechod <sup>a</sup>	exp (cm <sup>-1</sup> )	d <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	w
7	4	Q <sub>21</sub> (2,5)	2402,086	0,003	0,1
7	4	Q <sub>21</sub> (3,5)	2403,264	-0,007	0,1
7	4	Q <sub>21</sub> (5,5)	2405,124	-0,002	0,1
7	4	Q <sub>21</sub> (7,5)	2406,262	0,001	0,1
7	4	Q <sub>21</sub> (10,5)	2406,518	-0,004	0,1
7	4	Q <sub>22</sub> (1,5)	2393,654	0,000	0,1
7	4	Q <sub>22</sub> (2,5)	2391,476	0,002	0,1
7	4	Q <sub>22</sub> (3,5)	2389,128	0,000	0,3
7	4	Q <sub>22</sub> (4,5)	2386,609	-0,001	0,3
7	4	Q <sub>22</sub> (5,5)	2383,917	-0,001	0,3
7	4	Q <sub>22</sub> (6,5)	2381,047	0,000	0,3
7	4	Q <sub>22</sub> (7,5)	2377,991	-0,003	0,3
7	4	Q <sub>22</sub> (9,5)	2371,317	-0,001	0,3
7	4	Q <sub>22</sub> (10,5)	2367,687	0,001	0,3
7	4	Q <sub>22</sub> (11,5)	2363,854	0,001	0,3
7	4	Q <sub>22</sub> (12,5)	2359,814	0,000	0,3
7	4	Q <sub>22</sub> (13,5)	2355,560	-0,002	0,3
7	4	Q <sub>22</sub> (14,5)	2351,096	-0,001	0,3
7	4	Q <sub>22</sub> (15,5)	2346,412	-0,002	0,0
7	4	Q <sub>22</sub> (16,5)	2341,509	0,000	0,3
7	4	Q <sub>22</sub> (17,5)	2336,383	0,004	0,3
7	4	Q <sub>22</sub> (18,5)	2331,029	0,006	0,3
7	4	Q <sub>22</sub> (19,5)	2325,430	-0,005	0,3
7	4	Q <sub>22</sub> (20,5)	2319,615	-0,003	0,3
7	4	Q <sub>22</sub> (21,5)	2313,562	-0,002	0,3
7	4	Q <sub>22</sub> (22,5)	2307,279	0,003	0,1
7	4	Q <sub>22</sub> (23,5)	2300,753	0,003	0,1
7	4	Q <sub>22</sub> (24,5)	2293,991	0,006	0,1
7	4	R <sub>11</sub> (1,5)	2352,745	-0,001	0,1
7	4	R <sub>11</sub> (3,5)	2360,507	-0,002	0,1
7	4	R <sub>11</sub> (5,5)	2366,883	-0,003	0,1
7	4	R <sub>11</sub> (6,5)	2369,562	-0,002	0,3
7	4	R <sub>11</sub> (7,5)	2371,913	0,003	0,3
7	4	R <sub>11</sub> (8,5)	2373,926	-0,001	0,3
7	4	R <sub>11</sub> (9,5)	2375,619	-0,001	0,1

Analyzované energetické přechody spektrálních pásů  
 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = -3$ ) radikálu CN

$v''$	$v'$	přechod <sup>a</sup>	exp (cm <sup>-1</sup> )	d <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	w
7	4	R <sub>11</sub> (10,5)	2377,000	0,006	0,3
7	4	R <sub>11</sub> (11,5)	2378,056	0,004	0,1
7	4	R <sub>11</sub> (12,5)	2378,802	0,001	0,1
7	4	R <sub>11</sub> (13,5)	2379,245	0,003	0,1
7	4	R <sub>11</sub> (14,5)	2379,381	0,000	0,1
7	4	R <sub>11</sub> (20,5)	2374,025	0,000	0,1
7	4	R <sub>12</sub> (2,5)	2346,232	0,015	0,1
7	4	R <sub>12</sub> (4,5)	2346,232	0,001	0,0
7	4	R <sub>12</sub> (5,5)	2345,722	-0,002	0,1
7	4	R <sub>12</sub> (8,5)	2342,209	0,003	0,1
7	4	R <sub>22</sub> (3,5)	2404,315	0,001	0,1
7	4	R <sub>22</sub> (5,5)	2405,825	-0,002	0,1
7	4	R <sub>22</sub> (6,5)	2406,311	0,003	0,1
7	4	R <sub>22</sub> (7,5)	2406,592	-0,006	0,0
7	4	R <sub>22</sub> (8,5)	2406,696	0,003	0,3
7	4	R <sub>22</sub> (9,5)	2406,592	0,003	0,0
7	4	R <sub>22</sub> (11,5)	2405,754	-0,006	0,1
7	4	R <sub>22</sub> (12,5)	2405,028	0,001	0,1
7	4	R <sub>22</sub> (13,5)	2404,073	-0,003	0,3
7	4	R <sub>22</sub> (14,5)	2402,904	-0,001	0,1
7	4	R <sub>22</sub> (15,5)	2401,506	-0,001	0,1
7	4	R <sub>22</sub> (16,5)	2399,880	-0,001	0,1
7	4	R <sub>22</sub> (17,5)	2398,022	-0,003	0,1
7	4	R <sub>22</sub> (19,5)	2393,605	-0,003	0,1
8	5	P <sub>11</sub> (5,5)	2156,743	0,001	0,1
8	5	P <sub>11</sub> (6,5)	2153,066	0,000	0,1
8	5	P <sub>11</sub> (8,5)	2144,699	-0,003	0,1
8	5	P <sub>11</sub> (10,5)	2135,019	-0,001	0,1
8	5	P <sub>11</sub> (11,5)	2129,692	-0,006	0,3
8	5	P <sub>11</sub> (12,5)	2124,062	0,000	0,1
8	5	P <sub>11</sub> (13,5)	2118,117	0,002	0,1
8	5	P <sub>11</sub> (15,5)	2105,311	0,001	0,1
8	5	P <sub>11</sub> (16,5)	2098,460	0,000	0,1
8	5	P <sub>11</sub> (18,5)	2083,883	0,001	0,1
8	5	P <sub>11</sub> (19,5)	2076,163	0,002	0,1

Analyzované energetické přechody spektrálních pásů

$A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = -3$ ) radikálu CN

$v''$	$v'$	přechod <sup>a</sup>	exp (cm <sup>-1</sup> )	d <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	w
8	5	P <sub>11</sub> (20,5)	2068,154	-0,001	0,1
8	5	P <sub>12</sub> (3,5)	2149,089	0,001	0,1
8	5	P <sub>12</sub> (4,5)	2142,623	0,012	0,3
8	5	P <sub>12</sub> (9,5)	2105,125	-0,003	0,1
8	5	P <sub>21</sub> (6,5)	2211,801	0,002	0,1
8	5	P <sub>21</sub> (12,5)	2191,774	0,008	0,1
8	5	P <sub>21</sub> (13,5)	2187,730	-0,003	0,1
8	5	P <sub>22</sub> (4,5)	2199,558	0,004	0,1
8	5	P <sub>22</sub> (5,5)	2193,561	0,003	0,1
8	5	P <sub>22</sub> (6,5)	2187,388	0,003	0,1
8	5	P <sub>22</sub> (7,5)	2181,038	0,003	0,3
8	5	P <sub>22</sub> (9,5)	2167,783	0,004	0,1
8	5	P <sub>22</sub> (10,5)	2160,860	-0,005	0,0
8	5	P <sub>22</sub> (11,5)	2153,759	0,004	0,1
8	5	P <sub>22</sub> (12,5)	2146,444	0,001	0,1
8	5	P <sub>22</sub> (13,5)	2138,924	-0,001	0,1
8	5	P <sub>22</sub> (14,5)	2131,202	0,003	0,0
8	5	P <sub>22</sub> (15,5)	2123,263	0,004	0,1
8	5	P <sub>22</sub> (16,5)	2115,106	0,003	0,1
8	5	P <sub>22</sub> (18,5)	2098,132	0,001	0,1
8	5	P <sub>22</sub> (21,5)	2070,979	-0,002	0,1
8	5	Q <sub>11</sub> (1,5)	2172,706	0,004	0,3
8	5	Q <sub>11</sub> (2,5)	2173,555	-0,011	0,1
8	5	Q <sub>11</sub> (3,5)	2174,070	-0,009	0,1
8	5	Q <sub>11</sub> (4,5)	2174,248	0,002	0,1
8	5	Q <sub>11</sub> (5,5)	2174,070	0,000	0,0
8	5	Q <sub>11</sub> (6,5)	2173,555	0,000	1,0
8	5	Q <sub>11</sub> (7,5)	2172,706	0,000	1,0
8	5	Q <sub>11</sub> (8,5)	2171,529	0,001	1,0
8	5	Q <sub>11</sub> (9,5)	2170,024	0,000	1,0
8	5	Q <sub>11</sub> (10,5)	2168,199	-0,002	1,0
8	5	Q <sub>11</sub> (11,5)	2166,065	0,001	1,0
8	5	Q <sub>11</sub> (12,5)	2163,616	0,001	1,0
8	5	Q <sub>11</sub> (13,5)	2160,860	0,000	1,0
8	5	Q <sub>11</sub> (14,5)	2157,804	0,001	1,0

Analyzované energetické přechody spektrálních pásů  
 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = -3$ ) radikálu CN

$v''$	$v'$	přechod <sup>a</sup>	exp (cm <sup>-1</sup> )	d <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	w
8	5	Q <sub>11</sub> (15,5)	2154,448	0,000	0,3
8	5	Q <sub>11</sub> (16,5)	2150,797	0,000	0,3
8	5	Q <sub>11</sub> (17,5)	2146,852	-0,002	0,3
8	5	Q <sub>11</sub> (18,5)	2142,623	-0,001	0,3
8	5	Q <sub>11</sub> (19,5)	2138,107	0,001	0,3
8	5	Q <sub>11</sub> (20,5)	2133,305	0,000	0,3
8	5	Q <sub>11</sub> (21,5)	2128,222	-0,001	0,3
8	5	Q <sub>11</sub> (22,5)	2122,864	0,002	0,1
8	5	Q <sub>11</sub> (23,5)	2117,225	0,001	0,1
8	5	Q <sub>11</sub> (24,5)	2111,306	-0,004	0,1
8	5	Q <sub>11</sub> (25,5)	2105,125	0,002	0,1
8	5	Q <sub>12</sub> (2,5)	2163,087	0,003	0,1
8	5	Q <sub>12</sub> (3,5)	2160,106	0,001	0,1
8	5	Q <sub>12</sub> (4,5)	2156,779	0,000	0,1
8	5	Q <sub>21</sub> (5,5)	2232,833	0,000	0,1
8	5	Q <sub>21</sub> (6,5)	2233,470	0,001	0,1
8	5	Q <sub>21</sub> (8,5)	2234,173	-0,006	0,0
8	5	Q <sub>21</sub> (9,5)	2234,238	-0,006	0,0
8	5	Q <sub>21</sub> (12,5)	2233,221	0,003	0,1
8	5	Q <sub>21</sub> (16,5)	2228,846	-0,001	0,1
8	5	Q <sub>22</sub> (2,5)	2219,357	0,002	0,1
8	5	Q <sub>22</sub> (3,5)	2217,021	-0,001	0,1
8	5	Q <sub>22</sub> (4,5)	2214,518	0,000	0,3
8	5	Q <sub>22</sub> (5,5)	2211,838	0,000	0,3
8	5	Q <sub>22</sub> (6,5)	2208,978	-0,001	0,3
8	5	Q <sub>22</sub> (7,5)	2205,937	0,000	1,0
8	5	Q <sub>22</sub> (8,5)	2202,706	-0,002	1,0
8	5	Q <sub>22</sub> (9,5)	2199,283	-0,001	1,0
8	5	Q <sub>22</sub> (10,5)	2195,663	-0,001	1,0
8	5	Q <sub>22</sub> (11,5)	2191,842	0,000	1,0
8	5	Q <sub>22</sub> (12,5)	2187,813	0,000	1,0
8	5	Q <sub>22</sub> (13,5)	2183,577	0,003	1,0
8	5	Q <sub>22</sub> (14,5)	2179,122	0,001	0,3
8	5	Q <sub>22</sub> (15,5)	2174,452	0,001	0,3
8	5	Q <sub>22</sub> (16,5)	2169,561	0,002	0,3

Analyzované energetické přechody spektrálních pásů  
 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = -3$ ) radikálu CN

$v''$	$v'$	přechod <sup>a</sup>	exp (cm <sup>-1</sup> )	d <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	w
8	5	Q <sub>22</sub> (17,5)	2164,446	0,002	0,3
8	5	Q <sub>22</sub> (18,5)	2159,105	0,003	0,1
8	5	Q <sub>22</sub> (19,5)	2153,529	-0,003	0,3
8	5	Q <sub>22</sub> (20,5)	2147,726	-0,002	0,3
8	5	Q <sub>22</sub> (21,5)	2141,692	-0,001	0,3
8	5	R <sub>11</sub> (1,5)	2180,570	0,002	0,3
8	5	R <sub>11</sub> (2,5)	2184,579	-0,001	0,3
8	5	R <sub>11</sub> (3,5)	2188,246	0,001	0,1
8	5	R <sub>11</sub> (4,5)	2191,563	-0,001	0,3
8	5	R <sub>11</sub> (5,5)	2194,545	0,001	0,3
8	5	R <sub>11</sub> (6,5)	2197,184	-0,003	0,3
8	5	R <sub>11</sub> (7,5)	2199,496	-0,003	0,0
8	5	R <sub>11</sub> (8,5)	2201,482	-0,001	0,3
8	5	R <sub>11</sub> (9,5)	2203,143	-0,002	0,3
8	5	R <sub>11</sub> (10,5)	2204,488	-0,002	0,3
8	5	R <sub>11</sub> (11,5)	2205,521	0,000	0,3
8	5	R <sub>11</sub> (12,5)	2206,242	-0,002	0,1
8	5	R <sub>11</sub> (13,5)	2206,657	-0,002	0,1
8	5	R <sub>11</sub> (14,5)	2206,775	0,000	0,3
8	5	R <sub>11</sub> (15,5)	2206,591	0,000	0,3
8	5	R <sub>11</sub> (16,5)	2206,111	-0,001	0,1
8	5	R <sub>11</sub> (17,5)	2205,338	-0,002	0,1
8	5	R <sub>11</sub> (18,5)	2204,273	-0,005	0,1
8	5	R <sub>11</sub> (19,5)	2202,926	-0,004	0,1
8	5	R <sub>11</sub> (21,5)	2199,376	-0,001	0,1
8	5	R <sub>11</sub> (22,5)	2197,184	0,006	0,3
8	5	R <sub>11</sub> (23,5)	2194,697	-0,001	0,1
8	5	R <sub>22</sub> (3,5)	2232,049	0,006	0,1
8	5	R <sub>22</sub> (4,5)	2232,864	-0,002	0,1
8	5	R <sub>22</sub> (5,5)	2233,509	0,001	0,1
8	5	R <sub>22</sub> (6,5)	2233,966	0,001	0,1
8	5	R <sub>22</sub> (7,5)	2234,238	0,007	0,0
8	5	R <sub>22</sub> (8,5)	2234,303	0,002	0,1
8	5	R <sub>22</sub> (9,5)	2234,173	0,002	0,0
8	5	R <sub>22</sub> (10,5)	2233,840	0,003	0,3



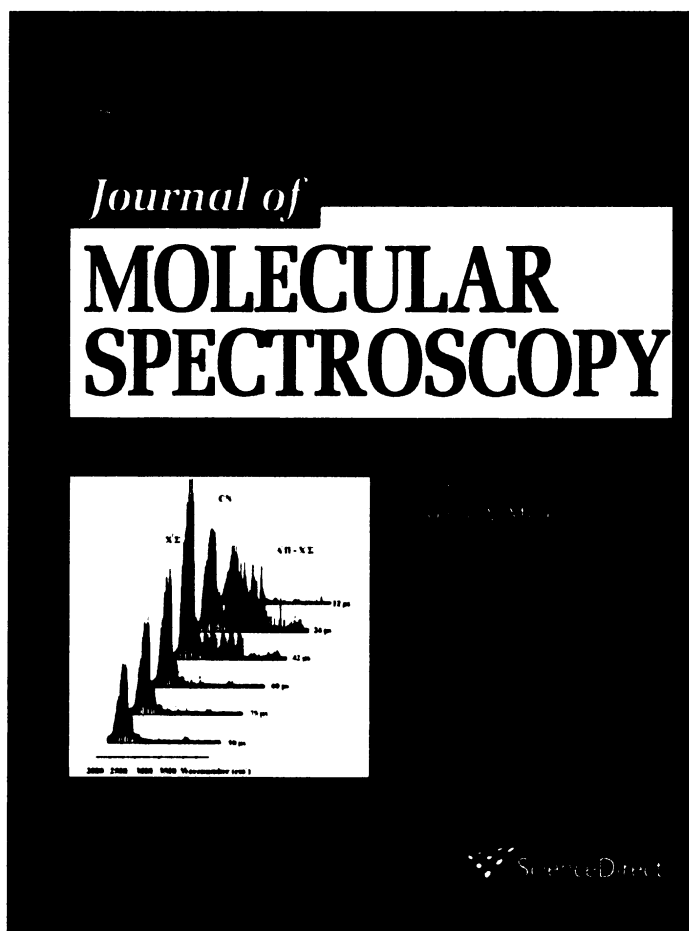
Analyzované energetické přechody spektrálních pásů  
 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  ( $\Delta v = -3$ ) radikálu CN

$v''$	$v'$	přechod <sup>a</sup>	exp (cm <sup>-1</sup> )	d <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	w
8	5	R <sub>22</sub> (11,5)	2233,297	0,003	0,3
8	5	R <sub>22</sub> (12,5)	2232,536	-0,001	0,0
8	5	R <sub>22</sub> (13,5)	2231,564	0,002	0,1
8	5	R <sub>22</sub> (14,5)	2230,370	0,003	0,3
8	5	R <sub>22</sub> (15,5)	2228,948	0,002	0,1
8	5	R <sub>22</sub> (16,5)	2227,297	-0,002	0,1
8	5	R <sub>22</sub> (18,5)	2223,309	0,000	0,1
8	5	R <sub>22</sub> (22,5)	2212,481	-0,009	0,1

<sup>a</sup>v popisu energetických přechodů je P, Q a R označení větve pásu, dolní indexy 1 a 2 značí spinové komponenty stavu  $A^2\Pi$  a  $X^2\Sigma^+$ . Číslo v závorkách je kvantové číslo J stavu  $X^2\Sigma^+$ .

<sup>b</sup>d značí odchylku: experimentální hodnota – výpočet.

Provided for non-commercial research and education use.  
Not for reproduction, distribution or commercial use.



**This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.**

**Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.**

**In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:**

**<http://www.elsevier.com/copyright>**