

# Atomová a molekulární spektroskopie

*přednáška – podzim 2016*

A. Brablec

Ústav fyzikální elektroniky  
PřF MU v Brně  
Kotlářská 2, 61137 Brno  
Česká republika

## Literatura

- [1] G. V. Marr, *Plasma spectroscopy*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam - London - New York, 1968
- [2] A. Thorne, U. Litzen, S. Johansson, *Spectrophysics, Principles and Applications*, Springer, 1999
- [3] R. Griem, *Spectral line broadening by plasma*, Academic Press, New York and London, 1974
- [4] J. M. Vaughan, *The Fabry - Perot interferometer*, IOP Publishing, Bristol, 1989
- [5] A. N. Zajdel, G. V. Ostrovskaja, *Lazernyje metody isledovanija plazmy*, Nauka, Leningrad, 1997
- [7] J. Tennysson, *Astronomical Spectroscopy, An Introduction to the Atomic and Molecular Physics of Astronomical Spectroscopy*, Imperial College Press, 2005

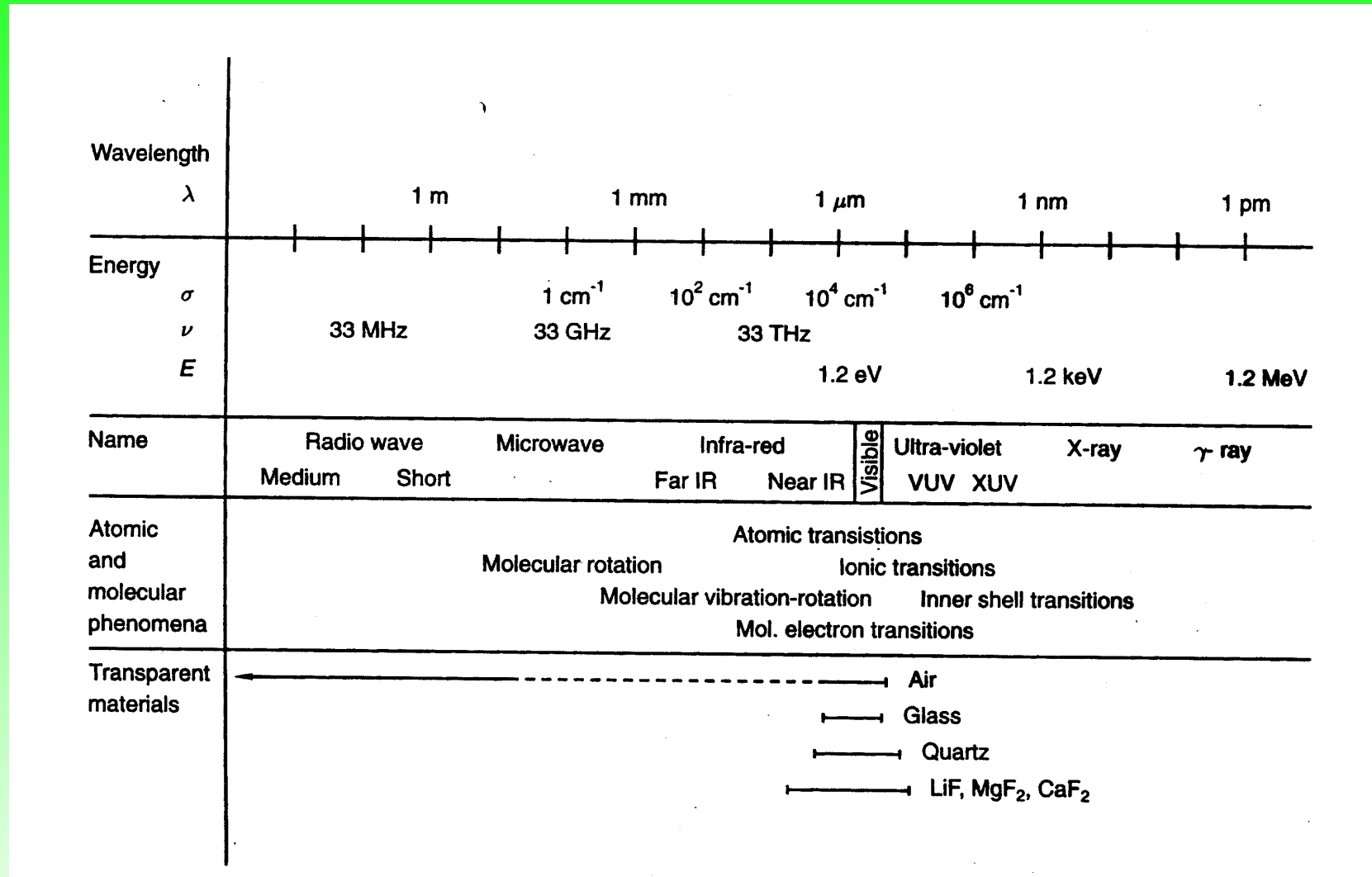
## Požadavky k zápočtu

- účast na přednáškách
- účast na laboratorním cvičení (vede doc P. Slavček) - vypracování protokolu, rozprava nad výsledky měření
  - základní vlastnosti mřížkového spektrometru
  - měření emisních spekter vybraných výbojů
  - identifikace spekter (případně určování parametrů plazmatu)
- účast na cvičení - počítání typických příkladů z atomové a molekulární spektroskopie (vede dr. Z. Navrátil)

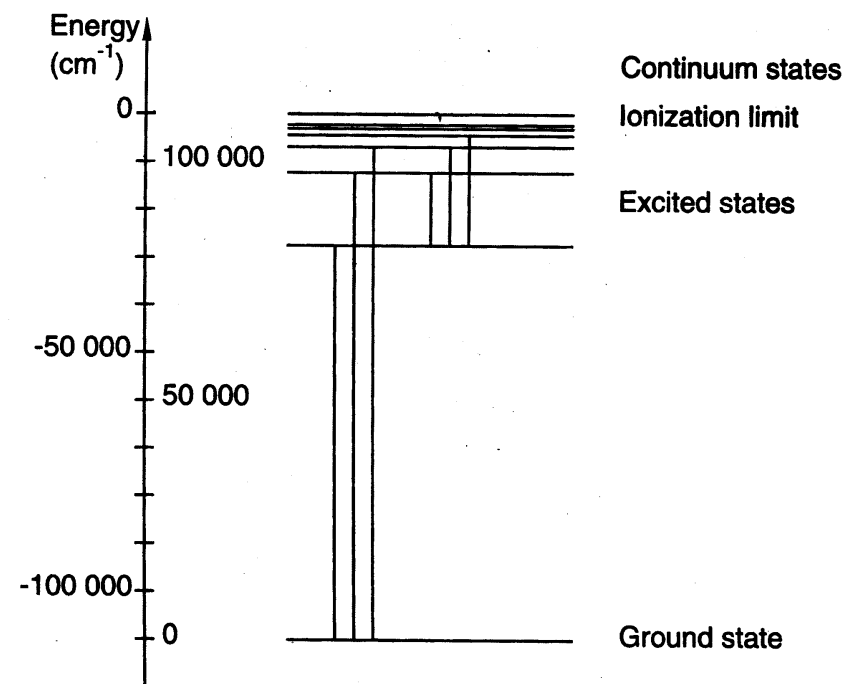
# 1 Úvod

- situace na přelomu 19. a 20. století - klasická fyzika - záření černého tělesa - čarové spektrum
- 1900 - Planck, kvantování energie, aby vysvětlil rozdělení spojitého záření
- 1913 - Bohrov model atomu vodíku, Rutherfordovy experimenty
- Fraunhofer - začátek 19. století, měření indexu lomu, hledání spojitého zdroje světla
- Bunsen, Kirchhoff - spektrální čáry jsou charakteristické pro jednotlivé prvky - spektrální analýza, identifikace Fraunhoferových čar (existují ve vesmíru jiné prvky než na Zemi? )
- pokračování rozvoje atomové a molekulární spektroskopie, kvantová elektrodynamika, nasazení počítačů, výpočet komplikovaných struktur
- speciální obor - astronomická spektroskopie, Hubbleův teleskop
- co se zjišťuje - poloha čar a molekulárních pásů, pravděpodobnosti přechodu, tvar spektrálních čar a molekulárních pásů (složení plazmatu, koncentrace a teplota jednotlivých složek, stupeň nabuzení, ....)

# 1.1 Elektromagnetické spektrum



## 1.2 Spektrální čáry a energiové hladiny



**Fig. 1.2.** Energy level diagram of the hydrogen atom (with fine structure omitted). The energy unit is  $\text{cm}^{-1}$  (Sect. 1.5).

## 2 Základy teorie struktury atomů

**atomy s jedním elektronem** Schrodingerova rovnice, pro atom s jedním elektronem, kvantová čísla a vlnová funkce, hustota pravděpodobnosti, elektronový spin a jemná struktura

**atomy se dvěma elektrony** Schrodingerova rovnice pro atomy se dvěma elektrony, Pauliho princip, výměnná interakce, obecná teorie energiových hladin v systémech se dvěma elektrony

**atomy s mnoha elektrony** aproximace polem centrálních sil, LS vazba, odchylky od čisté LS vazby, polohová interakce

**radiační přechody a výběrová pravidla** časové závislé poruchy, elektromagnetická interakce, dipólová interakce, výběrová pravidla pro dipólové přechody, výběrová pravidla a multiplety v LS vazbě

**zakázané přechody**

## 2.1 Atomy s jedním elektronem

- systém jádro s nábojem  $+Ze$  a 1 elektronem  $e^-$  (kromě vodíku také  $\text{He}^{+1}$ ,  $\text{Li}^{+2}$ , ...)
- z planetární mechaniky je známo, že se popis takové soustavy zjednoduší zavedením redukované hmotnosti  $\mu = m_e M / (m_e + M)$
- Schrodingerova rovnice pro atomy s jedním elektronem  $H\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$
- $H$  je Hamiltonův operátor,  $E$  jsou vlastní hodnoty energie,  $\Psi$  je vlnová funkce, fyzikální smysl má hustota pravděpodobnosti
- pro Coulombův potenciál  $(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r})\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$
- symetrie problému - přechod ke sférickým souřadnicím:  $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$
- $\frac{r}{R(r)} \frac{d^2}{dr^2}(rR(r)) + \alpha = \frac{2\mu r^2}{\hbar^2}(E - V(r))$   
 $(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2})Y(\theta, \phi) = -\alpha Y(\theta, \phi)$
- substituce  $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$
- $(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2})\Theta(\theta) = \alpha\Theta(\theta), \quad \frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2} = -m^2\Phi(\phi)$
- řešení jen pro  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \alpha = l(l+1), l = 0, 1, 2, \dots, l \geq |m|$

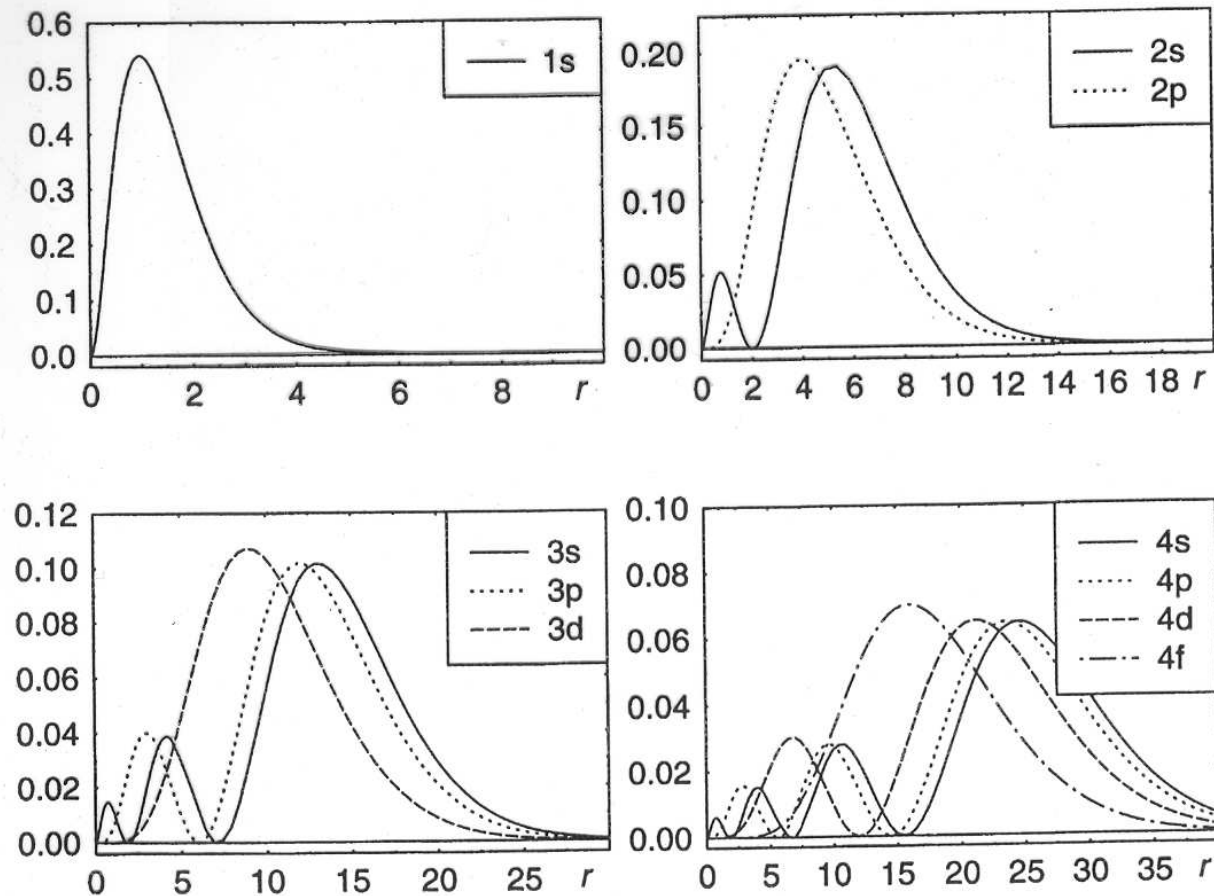


- $Y_{lm}(\theta, \phi)$  sférické harmoniky, nejsou funkcí potenciální energie a jsou vlastní funkce čtverce úhlového momentu s vlastními hodnotami  $\sqrt{l(l+1)}\hbar$  (kvantování), průmět do  $z$  je také kvantován -  $m\hbar$
- řešení  $R_{nl}(r)$ , vlastní hodnoty energie (pro  $E < 0$ )  

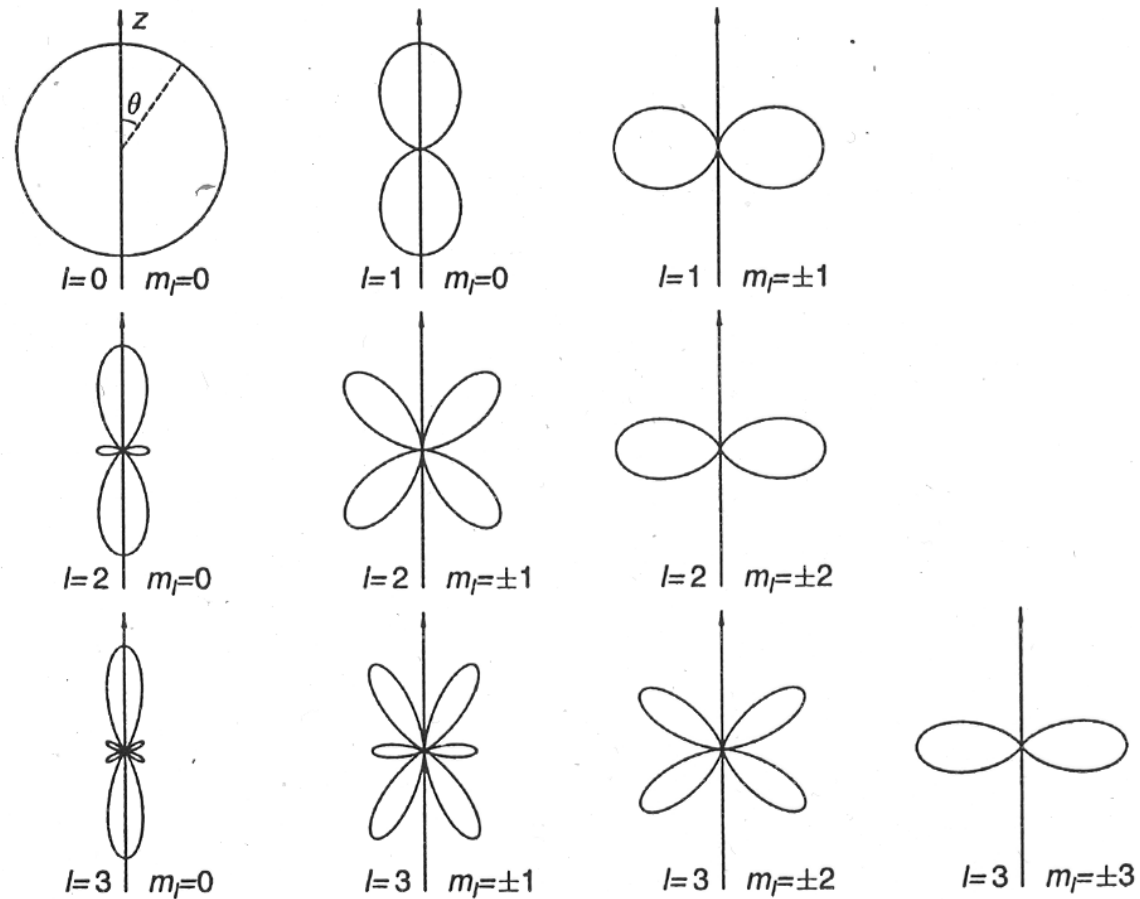
$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{e^4 \mu}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} = -R_M \frac{Z^2}{n^2}, R_M = R_\infty \frac{M}{M+m_e}, R_M \text{ známo z experimentů}$$
- $n = 1, 2, 3, \dots$  hlavní kv. číslo, z radiální funkce, popisuje energii v určitém stavu, Bohrův model atomu
- $l = 0, 1, 2, n-1$ , (z historických důvodů s, p, d, f, g, h) vedlejší (orbitální) kv. číslo
- $m = -l, \dots, +l$ , tj.  $2l+1$  různých stavů, magnetické kvantové číslo
- pokud  $E_n$  závisí jen na  $n$ , pak počet možných stavů s touto energií dostaneme jako  

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \text{ (degenerace } E_n \text{ je } n^2)$$
- velikost úhlového momentu  $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ , projekce úhlového momentu  $l\hbar$  lze určit jen do vybraného směru
- $\Psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ ,  $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$  (Bohrův magneton)

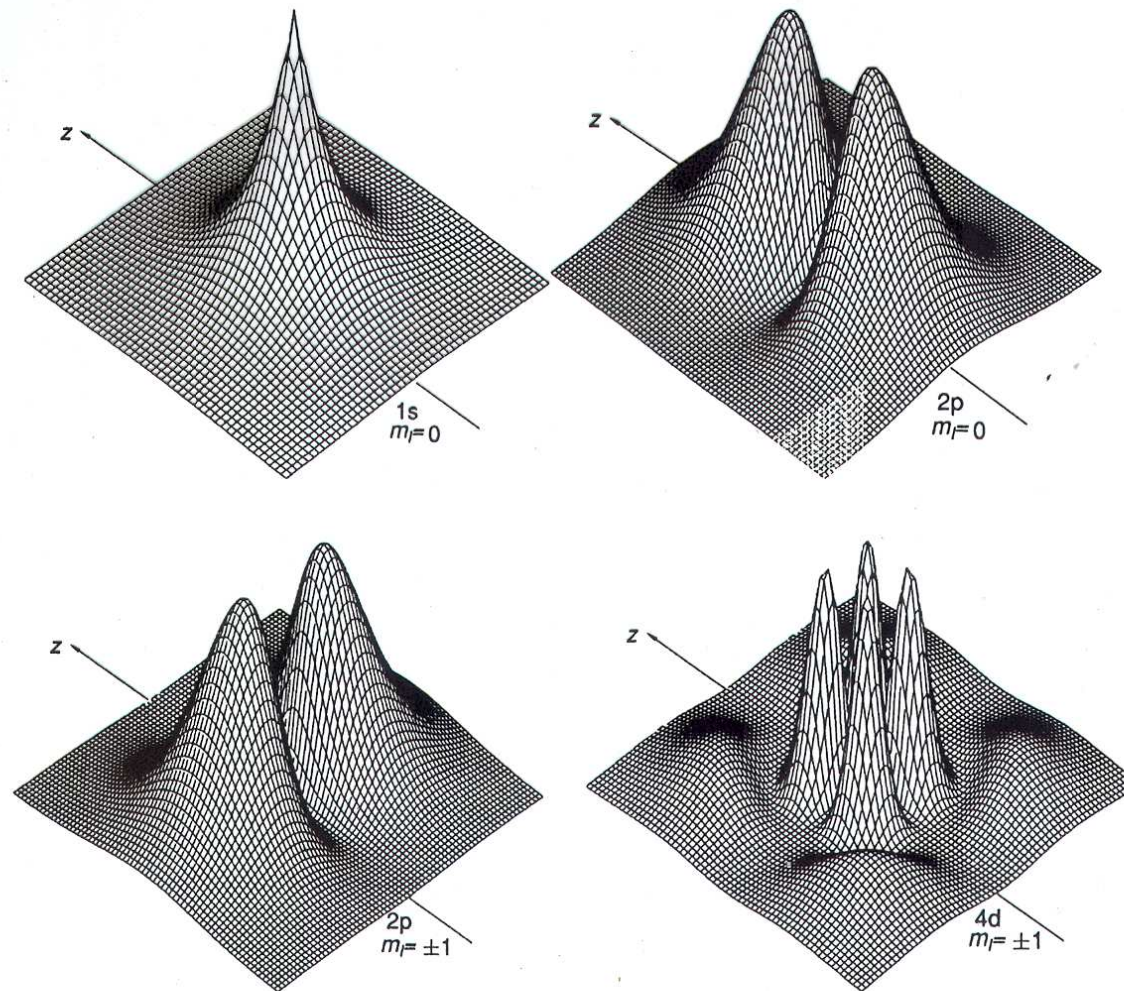
- $|\Psi(r, \theta, \phi)|^2 dV$  pravděpodobnost, že electron najdeme v  $dV$
- $r^2 |R_{nl}|^2 dr$  pravděpodobnost, že electron najdeme v  $r, r + dr$



**Fig. 2.4.** Radial hydrogenic probability densities  $r^2 |R_{nl}(r)|^2$ . The distance from the nucleus is shown in units of the Bohr radius  $a_0 = 0.05$  nm. Note the different scales.



**Fig. 2.5.** Polar diagrams of the angular probability density as a function of  $\theta$ . The length of the line from the origin to the curve at a particular value of  $\theta$  is proportional to  $|\Theta_{lm}(\theta)|^2$ . The probability distributions are rotationally symmetric about the  $z$  axis.



**Fig. 2.6.** The probability of finding the electron at different positions in a plane through the  $z$  axis for different values of  $n$ ,  $l$  and  $m_l$ . The wave functions are not normalized, but scaled to give approximately the same apparent height of the highest "probability mountains".

- rozštěpení čar v nehomogenním magnetickém poli (Stern - Gerlachův pokus)  $\longrightarrow$  vlastní úhlový moment (spin), souvislost s relativistickou kvantovou mechanikou (Dirac)
- jako pro orbitální moment  $\sqrt{s(s+1)}\hbar$ , ale pro elektron je spinové kv. číslo  $s = 1/2$ , pro průmět do vybraného směru  $m_s\hbar$  ( $m_s = \pm 1/2$ )
- elektronový stav je popsán 4 kv. čísly  $n, l, m_l, m_s$  a jeho degenerace je  $2n^2$
- vliv spinu  $\longrightarrow$  analogicky s klas. magnetickým momentem je spinový mag. moment (spojeno s představou rotujícího nabitého tělesa)  $\vec{\mu} = g_s \frac{e}{2m_e} \vec{s}$  a jeho průmět do osy  $z$  je  $(\vec{\mu})_z = -g_s \mu_B m_s$ ,  $\mu_B$  Bohrov magneton
- pohybující se náboj  $Ze$  generuje magnetické pole  $\vec{B}_l$  úměrné orbitálnímu úhlovému momentu  $\vec{l}$  a tedy potenciální energie elektronu v mag. poli je  $E_{so} = -\vec{\mu}_s \vec{B}_l = C \vec{l} \vec{s}$  ( $C$  klasicky z Biot-Savartova zákona, lépe relativisticky), vlastně  $C_{nl}$
- výsledný úhlový moment  $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ ,  $\vec{j}^2 = \vec{l}^2 + \vec{s}^2 + 2\vec{l}\vec{s}$  a  $E_{so} \approx j(j+1) + l(l+1) - s(s+1)$ ,  $j = l \pm s = l \pm 1/2$

- vlastní hodnoty celkového úhlového momentu  $\vec{j}^2$  je  $j(j + 1)\hbar$ , pro průmět  $j_z$  jsou  $m_j\hbar$ , kde  $m_j = j, -j + 1, \dots, +j$
- místo reprezentace  $n, l, m_l, m_s$  lze použít reprezentaci  $n, l, j, m_j$  a energie závisí jen na  $n, j$
- Lambův posuv - malý rozdíl mezi stavy o stejném  $j$ , ale různém  $l$  (vysvětluje kvantová elektrodynamika - interakce mezi elektronem a kvantovaným elektromagnetickým polem)

## 2.2 Atomy se dvěma elektrony

- $$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r_{12}}$$
- aproximace - 2 jednoelektronové funkce  $\Psi_{a,b}(r_1, r_2) = \Psi_a(r_1)\Psi_b(r_2)$ ,  

$$E = -RZ^2\left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2}\right)$$
- Pauliho princip  $\Psi_{a,b} = \Psi_a(1)\Psi_b(2)$ ,  $\Psi_{b,a}(r_1, r_2) = \Psi_b(1)\Psi_a(2)$ , 2 elektrony se musí lišit alespoň v jednom kv. čísle, výměnná degenerace

- 1 elektron - spin +1/2 ("nahoru") nebo -1/2 ("dolu"), možné hodnoty projekce spinového momentu hybnosti  $M_S \hbar$  pro 2 elektrony (výsledný možný spin)  
 $M_S = 1/2 + 1/2 = 1$ ,  $M_S = -1/2 - 1/2$  a  $M_S = 0$ , vztah mezi  $\vec{S}$  a  $S$  je  
 $|\vec{S}| = \hbar \sqrt{S(S+1)}$ , kde  $S = 0$  (singlet,  $M_S = 0$ ),  $1$  (triplet)
- základní stav He a He-podobných atomů:  $n = 1$ ,  $l = 0$ ,  $m_l = 0$  a tedy musí být vždy  $m_s = 1/2$ ,  $M_s = -1/2$  a  $M_S = 0$ ,  $S = 0$  - singlet, zatímco ostatní stavy mohou být jak singlety tak triplety
- výměnná interakce - vliv poruchového členu  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$ ,  $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ , pokud ho zanedbáme, pak je řešení rovno součinu jednoelektronových funkcí a  
 $E = -RZ^2 \left( \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right)$ , jinak kombinace vlnových funkcí jako důsledek Pauliho principu  
 $E' = \int (\Psi_a(1)\Psi_b(2))^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \Psi_a(1)\Psi_b(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$   
 $\pm \int |\Psi_a(\vec{r}_1)|^2 |\Psi_b(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ , + pro  $S = 0$ , -  $S = 1$ , He správné pouze kvaliatativně, souhlas - jiný tvar poruchy

32

## 2. Basic Atomic Theory

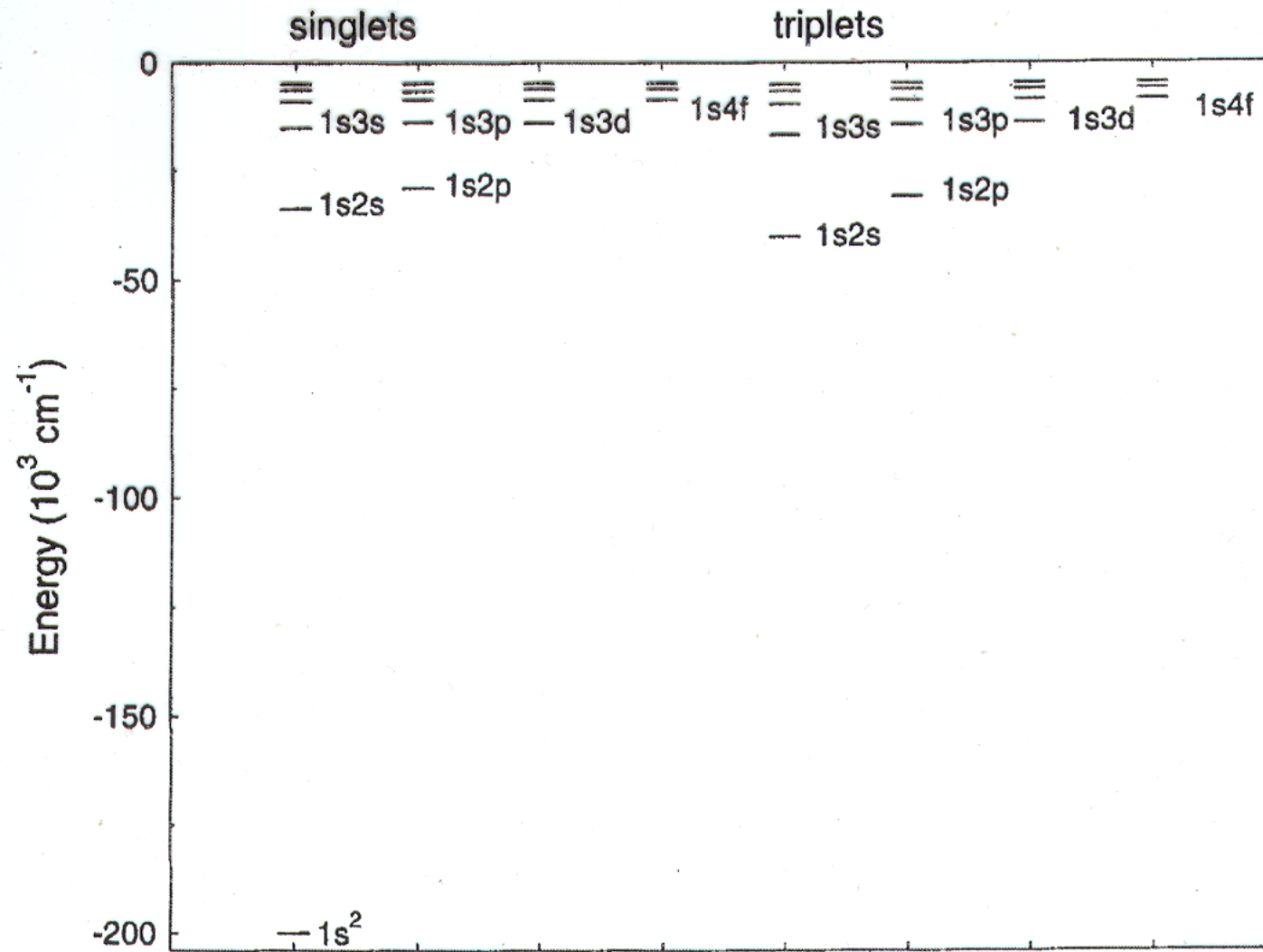


Fig. 2.9. The energy level structure of He.



- He: 1s2s singlet, 1s2p triplet , struktura se opakuje pro 1snl (liší se vzdáleností hladin)

### 2.3 Atomy s mnoha elektrony

- $$H = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i<j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) (\vec{l}_i \vec{s}_i),$$
 spin-orbitální interakci nelze zanedbat
- aproximace centrálním polem - každý elektron se pohybuje nezávisle na ostatních v poli jádra a ostatních elektronů, toto pole je symetrické (rozdělení na radiální a tangenciální složku),
- $$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(r_i) \right) \Psi(\vec{r}_i) = \epsilon_i \Psi(\vec{r}_i)$$
- nerelativistická jednočásticová aproximace, energie závisí na n, obsazení slupek  $2(2l + 1)$  ( $nl$   $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  - s, p, d, f, ... - 2, 6, 10, 14), obsazení slupky n1 celkový orbitální a spinový je 0 (sféricky symetrická hustota rozdělení - struktura slupek vede k periodicitě prvků)

- systém s mnoha elektrony: pole  $V(r_i)$  je tvořeno  $N - 1$  elektrony, iterace (self-konsistentní metoda - 1928 Hatree, Hartree - Fockova metoda)
- LS vazba: necentrální elektrostatická interakce - řeší se jako porucha centrálního

$$\text{pole } H_{es} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} - V(r_i) \right) + \sum_{i<j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon r_{ij}}$$

řešení závisí na  $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$  a  $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$ ,  $|\vec{L}| = \hbar\sqrt{L(L+1)}$ ,  $|\vec{S}| = \hbar\sqrt{S(S+1)}$ ,

projekce  $\hbar M_L$ ,  $\hbar M_S$ ,  $\sum \vec{l}_i$  a  $\sum \vec{s}_i$  jen pro elektrony mimo obsazené slupky obecně  $E_{es}(LS) = \sum f_k F^k + \sum g_k G^k$ ,  $f_k, g_k$  přímá a výměnná interakce (úhlová část),  $F^k$  a  $G^k$  Slaterovy integrály (radiální části)

spin-orbitální interakce  $H_{so} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i)(\vec{l}_i \vec{s}_i)$ ,  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ,

$J = L + S, \dots, |L - S|$ ,  $|\vec{J}| = \hbar\sqrt{J(J+1)}$ , degenerace  $g = 2J + 1$  (nezávisí na  $M_J$ ) - porucha 1. řádu

- vazba LS se uplatní u lehkých prvků (necentrální interakce  $\gg$  SO), vazba jj u těžkých prvků, odchylky od čisté LS vazby, značení termů  $^{2S+1}L$ , kde  $L = S, D, F, \dots$

## 2.4 Radiační předchody a výběrová pravidla

- zářivé přechody mezi stacionárními stavy lze studovat jako interakci mezi atomem a elmg polem
- absorpce + stimulovaná emise  $\longrightarrow$  lze vysvětlit pomocí semiklasického přístupu (klasická teorie elmg pole + kvantová teorie atomu)  $\longrightarrow$  Hamiltonián s poruchou
- spontánní emise  $\longrightarrow$  jen pomocí kvantové elektrodynamiky QED (naštěstí existují Einsteinovy vztahy pro přepočítání mezi těmito přechody, což obvykle vystačí pro praktické aplikace)

- časově závislá Schrodingerova rovnice

$$H_0 \Psi^0 = i\hbar \frac{\partial \Psi^0}{\partial t} \longrightarrow \Psi_n^0(\vec{r}, t) = \Psi_n(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar}, \quad H_0 \Psi_n = E_n \Psi_n$$

- v čase  $t = 0$  zapneme malou časově závislou poruchu  $H = H_0 + H'(t)$ , tedy

$$H \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \longrightarrow \Psi(\vec{r}, t) = \sum_k c_k \Psi_k(\vec{r}) e^{-iE_k t/\hbar}, \quad \text{kde } \Psi_k, E_k \text{ charakterizuje}$$

stacionární stav,  $c_k$  pravděpodobnost, že systém nalezneme v čase  $t$  ve stavu  $k$

- přechod ze stavu  $i$  do stavu  $f$ :  $i\hbar \frac{dc_f}{dt} = \langle \Psi_f | H' | \Psi_i \rangle e^{i\omega_{fi} t}$ ,  $|E_f - E_i| = \hbar\omega_{fi}$

lze určit známeli explicitní tvar vlnové funkce v těchto stavech a závislost  $H$  na čase

- elmg interakce pro jeden foton  $H' = \frac{e}{m} \vec{A} \vec{p}$ , kde  $A = A_0 (e^{i(\omega t - \vec{k} \vec{r})} + e^{-i(\omega t - \vec{k} \vec{r})})$ ,  
 $|\Omega_0| = 2\omega |A_0|$ ,  $\Omega_0(\omega - fi)$ , hustota energie na jednotku frekvence  $\rho = \epsilon_0 \Omega_0^2 / 2$
- $|c_f(t)|^2 = \frac{\rho(\omega fi)}{2\epsilon_0 \hbar^2 \omega_{fi}^2} \langle \Psi_f | \frac{e}{m} \vec{e} \vec{p} e^{i\vec{k} \vec{r}} | \Psi_i \rangle^2 \frac{\sin^2(\omega_{fi} - \omega)t/2}{((\omega_{fi} - \omega)/2)^2}$   
 $|c_f(t)|^2 = \frac{\pi \rho(\omega fi)}{\epsilon_0 \hbar^2 \omega_{fi}^2} \langle \Psi_f | \frac{e}{m} \vec{e} \vec{p} e^{i\vec{k} \vec{r}} | \Psi_i \rangle^2 t$
- dipólová aproximace  $e^{i\vec{k} \vec{r}} = 1 + i\vec{k} \vec{r} + \dots = 1$  pro optické přechody

ve směru osy x:

$$\vec{e} \vec{p} = p_x \mathbf{a} \quad |c_f(t)|^2 = \frac{\pi \rho(\omega fi)}{\epsilon_0 \hbar^2 \omega_{fi}^2} \langle \Psi_f | \frac{e}{m} p_x | \Psi_i \rangle^2 t$$

$$\langle \Psi_f | \frac{e}{m} p_x | \Psi_i \rangle = \omega_{fi}^2 \langle \Psi_f | e x | \Psi_i \rangle$$

pravděpodobnost přechodu ze stavu  $f$  do  $i$  za jednotku času pro 1 elektron

$$P_{if} |c_f(t)|^2 / t = \frac{\pi \rho(\omega fi)}{3\epsilon_0 \hbar^2} S_{if}$$

$$S_{if} = \langle \Psi_f | \frac{e}{m} p_x | \Psi_i \rangle = | \langle f | e x | i \rangle |^2 + | \langle f | e y | i \rangle |^2 + | \langle f | e z | i \rangle |^2$$

lze spočítat pokud známe vlnové funkce

- výběrová pravidla při dipólové aproximaci  $\langle f | e\vec{r} | i \rangle = e \int \Psi_f^* \vec{r} \Psi_i d\vec{r}$ , kde  $\vec{r}$  je lichá funkce a tedy  $\Psi_f^* \Psi_t$  musí mít lichou paritu a tedy koncový a počáteční stav musí mít opačnou paritu

parita závisí na  $\sum l$  a tedy  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta m_l = 0, \pm 1$

více elektronové atomy  $\Delta J = 0, \pm 1$ , ale  $J = 0 \longrightarrow J = 0$  nejsou dovoleny

čistá  $LS$  vazba:

$$\Delta S = 0 \text{ (platí vždy pro čistou } LS)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1, \text{ ale } J = 0 \longrightarrow J = 0 \text{ nejsou dovoleny}$$

$$\Delta L = 0, \pm 1, \text{ ale } L = 0 \longrightarrow L = 0 \text{ nejsou dovoleny}$$

- statistické sumy  $g = 2J + 1$  a relativní intensity komponent jsou tabelovány
- zakázané čáry podle výběrových pravidel - metastability (uplatní se další členy rozvoje), přenos energie na jinou částici srážkou, solární korona - pravděpodobnost de-excitace srážkou je nízká

## 3 Atomová struktura a spektra atomů

### 3.1 Atomy s jedním elektronem

- $n = 1$  Lymanova série,  $n = 2$  Balmerova série,  $n = 3$  Lymanova série,  $n = 4$  Paschenova série, ...

$m \longrightarrow n = 2$  Balmerova série  $m = 3, 4, 5, \dots$  ( $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, \dots$ )

- vodíkupodobné atomy  $\text{He}^{+1}, \text{Li}^{+2}, \dots$  ( $Z = 2, 3, \dots$ ), isoelektronová struktúra
- jiné značení: neutrální vodík H I,  $\text{He}^{+1}$  je He II,  $\text{Li}^{+2}$  je Li III, .... H I /  $Z^2$
- alkalické kovy - zaplněná slupka + 1 volný elektron , Li, Na, K, Rb, Cs

Na: rezonanční čáry, Fraunhoferův dublet 589.6 nm a 589.0 nm

$\Delta n = 0$  ,  $3s \ ^2S_{1/2} - 3p \ ^2P_{1/2}$ ,  $3s \ ^2S_{1/2} - 3p \ ^2P_{3/2}$

- spektrální série - zákonitosti ve struktúře spekter (formule Balmerova, Rydberova, Ritzova ...)  $\longrightarrow$  kvantová poruchová teorie QDT

Ritzova formule pro vodíkupodobné ionty  $T_n = R_M Z^2 / n^2$

- pro  $N$  elektronů  $\xi = Z - (N - 1)$ ,  $\xi = 1$  pro neutrály,  $\xi = 2$  pro jedenkrát nabitý atom, ...
- $T_n = \frac{R_M(\xi+p)^2}{n^2}$ ,  $p$  charakterizuje nedokonalost stínícího efektu jádra (není dokonalé)
- $T_n = \frac{R_M(Z-s)^2}{n^2}$ ,  $s = N - 1 - p$ ,  $s$  stínící parametr
- $T_n = \frac{R_M\xi^2}{(n-\delta)^2}$ ,  $n^* = n - \delta = N - 1 - p$ ,  $\delta$  kvantová porucha, Ritzova formule  
 $\delta = \alpha + \beta T_n + \gamma T_n^2, \dots$ , pro vodík a  $l \geq 3$  je  $n^* \approx n$
- další jednoelektronové konfigurace  $s^2$ ,  $p$  elektron je volný: B I, Al I, Ga I, ... ale také C II, N, III

### 3.2 Atomy se dvěma elektrony

- $s^2$  základní konfigurace, He I  $1s^2 S_0$ , excitace 1 elektron  $\longrightarrow 1snl$  s termy  $^1L, ^3L$   
 vytváří systém He II - vodíkupodobný systém, podobné chování se pozoruje u alkalických zemin Be, Mg, Cs, Sr, Ba  
 podobně Zn, Cd, Hg v základním stavu  $s^2 \ ^1S, (n-1)d^{10}ns^2$  např. Zn I  $3d^{10}4s^2$
- základní konfigurace  $p^2$  C, Si, Ge, Sn, Pb

- vzácné plyny He I, ale také Ne, Ar, Kr, Xe, Rn (základní konfigurace je  $np^6$ , excitace 1 elektronu  $np^5n'l$ ),  $p^6$  je stabilní (nutná velká energie pro excitaci) - rezonanční čáry jsou v daleké UV oblasti

### 3.3 Komplexní atomy

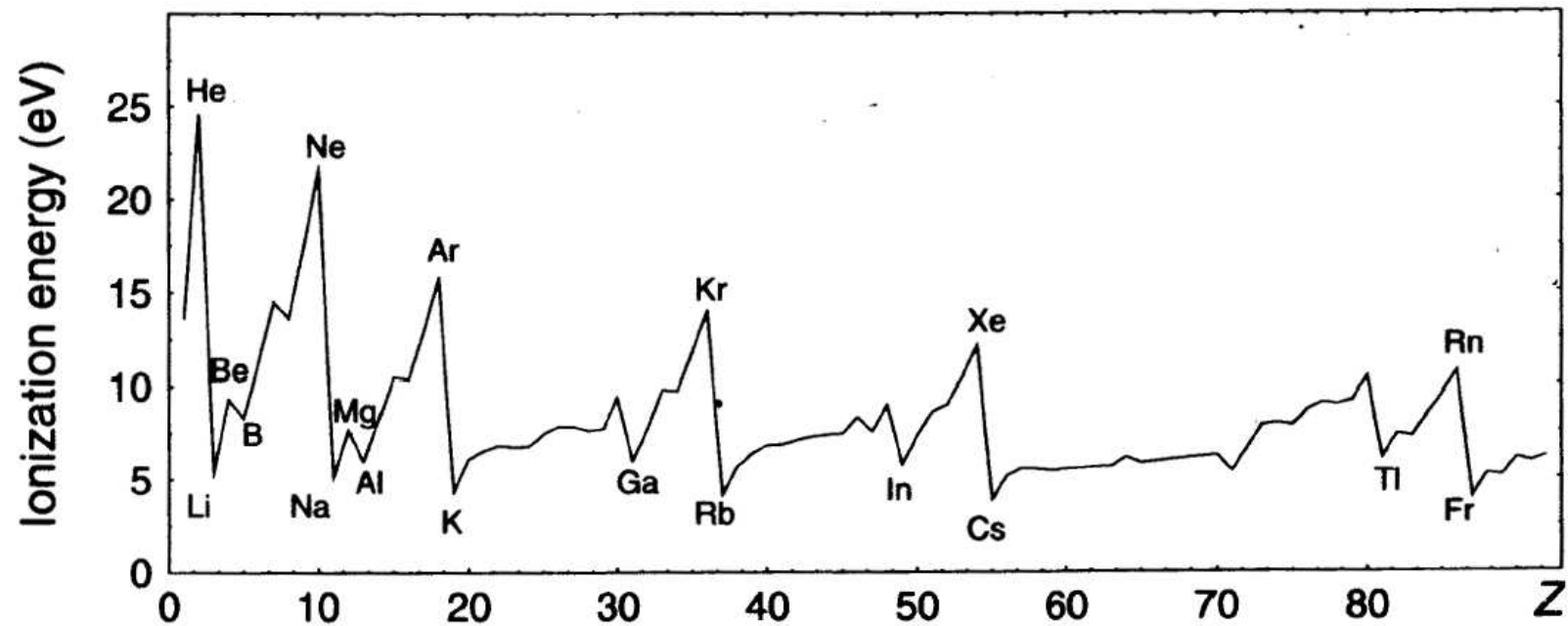
- dosud jednoduché systémy, siglety a triplety, komplikace - z vnitřní zaplněné slupky vytrhneme elektron
- systémy s více termy, které se překrývají
- přechodné prvky: vazebná energie  $n$  a  $n + 1$  elektronů je přibližně stejná, Fe, Pd, Pt, Zr
- lanthanoidy ( $Z=55 - 71$ ) a aktinoidy ( $Z > 89$ ), např. Gd I 24662 možných termů s 78222 hladinami (ovšem jen minimální počet přechodů byl pozorován experimentálně)

### 3.4 Interpretace a pochopení pozorovaných spekter



### 3.5 Vnitřní excitace a autoionizace

### 3.6 Atomární struktura a periodická tabulka



**Fig. 3.9.** Ionization energies of neutral atoms.

### 3.7 Jaderné efekty

- hyperjemná struktura: interakce s jaderným spinem, magnetický dipólový moment

$\vec{\mu}_I = g_I \frac{e}{2m_p} \vec{I}$ , elektrické kvadrupólové inetrakce - elektrické pole jádra není symetrické

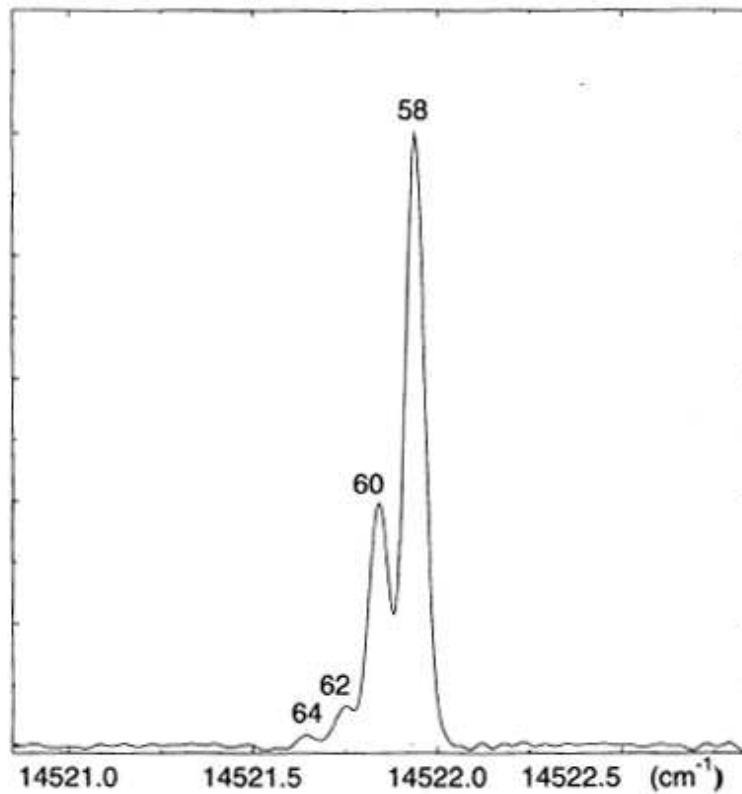


Fig. 3.13. Isotope shift in Ni II.

- izotopický efekt - uplatní se u lehkých atomů, hmotnostní defekt (normální, specifický - pro více elektronů), objemový posuv - jádra izotopů zabírají různý objem (malá velikost)
- pro  $H_\alpha, D_\alpha$  0.179 nm

### 3.8 Vliv vnějších polí

- Zeemanův efekt - vnější magnetické pole

LS vazba:  $\Delta E_B = g_L \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J} \cdot \vec{B}$ , kde  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ,  $\vec{J} \cdot \vec{B} = J_z B$ ,  $J_z = M_J \hbar$ ,

$M_J = J, J - 1, \dots - J$  a tedy  $\Delta E_B = g_L \mu_B B M_J$

$2J + 1$  subhladin pro dipólové přiblížení

Landeho faktor  $g_L$  je funkcí J, L, S:

$$g_L = 1 + \frac{J(j+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

výběrová pravidla:

$\Delta M_J = \pm 1$ ,  $\sigma$  komponenty (kolmo k  $B$ )

$\Delta M_J = 0$ ,  $\pi$  komponenty (rovnoběžně s  $B$ )

normální Zeemanův efekt -  $S = 0$ ,  $J = L$  a tedy  $g_L = 1$ , 1  $\pi$  komponenta pro

$\Delta M_J = 0$  jako pro  $B = 0$ ,  $2\sigma$  komponenty vzdálené  $\pm\mu_B B$  - vlastně normální Zeemanův triplet (lze vysvětlit klasicky - neuvažuje se spin)

anomální Zeemanův efekt - bere se v úvahu spin

když převáží interakce s vnějším polem nad LS interakcí - Paschen - Backův efekt - rotace  $\vec{L}$  a  $\vec{S}$  přímo kolem  $\vec{B}$ , malý posuv (rf oblast)

- Starkův efekt - interakce s vnějším elektrickým polem (lineární - lineární funkce intensity el. pole, kvadratický - kvadratická funkce intensity el. pole), lineární Starkův efekt u vodíku - degenerace  $l$  u stavů se stejnou energií (stejně  $n$ ), rozštěpení na  $n - 1$  hladin se vzdáleností úměrné intenzitě el. pole a  $n$ , pro  $H_\beta$  je rozštěpení několik  $\text{cm}^{-1}$  a pole řádu  $10^5 \text{ V/cm}$  (použití ve spektroskopii)

## 4 Analýza atomárních spekter

### 4.1 Pozorování

význam přístrojového vybavení

### 4.2 Predikce

teoretické modely nejsou ještě dostatečně přesné pro dostatečně přesnou identifikaci spekter

- semiempirické vztahy
- ab-initio metody: model bez znalosti konkrétního systému, fitování parametrů

### 4.3 Analýza termů v praxi

vhodný software

- databáze NIST: <http://physics.nist.gov> databáze, Kurucz: <http://cfa.harward.edu/amp/data/amdata.html>, <http://www.pmp.uni-hannover.de/projekte/kurucz/sekur.html>
- software: <http://plasma-gate.weizmann.ac.il>

## 5 Struktura molekul

odpudivé a přitažlivé síly  $\longrightarrow$  molekula

### 5.1 Born - Oppenheimerova (BO) aproximace

- další stupně volnosti - dvouatomová molekula: 3 (pohyb těžiště) + 1 vibrace (kolem osy procházející jádry) + 2 vibrace (kolem osy kolmé k ose procházející jádry)  $\longrightarrow$  kromě elektronových hladin dostaneme vibrační a rotační hladiny, které jsou také kvantovány

- dvouatomová molekula:  $H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{ee} + V_{eN}$ , kde

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{R_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_B} \nabla_{R_B}^2, T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{r_i}^2, V_{NN} = \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_A - R_B|},$$

$$V_{ee} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}, V_{eN} = -\sum_i \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_A|} - \sum_i \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_B|},$$

- BO aproximace - jádro je mnohem těžší než elektrony a tedy se pohybují mnohem pomaleji než lehké elektrony  $\longrightarrow$  Schr. rovnici lze řešit pro fixní hodnoty  $\vec{R}_A, \vec{R}_B$  a sledovat změnu vlastních hodnot řešení jako funkce  $\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$ , pak  $T_N = 0$  a  $V_{NN}$  je určité číslo a  $H_{el} = T_e + V_{ee} + V_{eN}$

- řešení - separace:  $\Psi = \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}) \times \chi_N(\vec{R}_A, \vec{R}_B)$ ,  $\Psi_e$  parametricky závisí na  $\vec{R}$ ,  
 $H_{el}\Psi_e = E_e\Psi_e$ , kde  $E_e(R)$
- Další zjednodušení:  $\chi_n = \Psi_V\Psi_r$ , pak  $\longrightarrow \Psi = \Psi_e\Psi_V\Psi_r$ ,  $E = E_e + E_V + E_r$ ,  
 přičemž  $E_e \gg E_V \gg E_r$
- typické hodnoty:  $E_e \approx$  několik eV,  $E_V \approx$  desetiny eV,  $E_r \approx E_V/100$  eV
- omezení BO aproximace - kolabuje, když různé elektronové konfigurace jsou blízké
- $\Psi_e$  není totožné s vlnovou funkcí pro izolované atomy

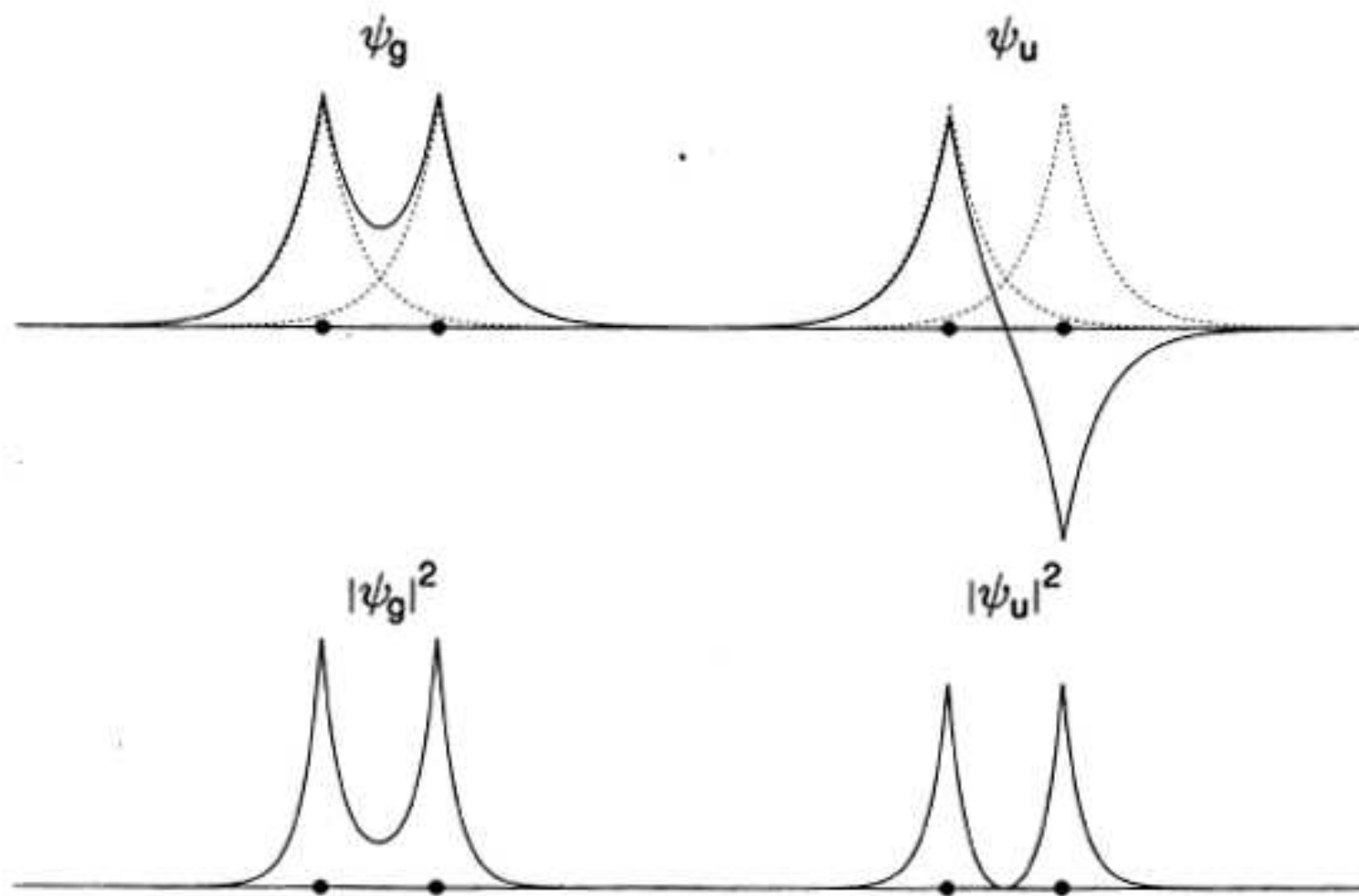
## 5.2 Elektronová konfigurace dvouatomových molekul

pro reálný výpočet  $\Psi$  nelze u molekul použít aproximaci centrálním polem

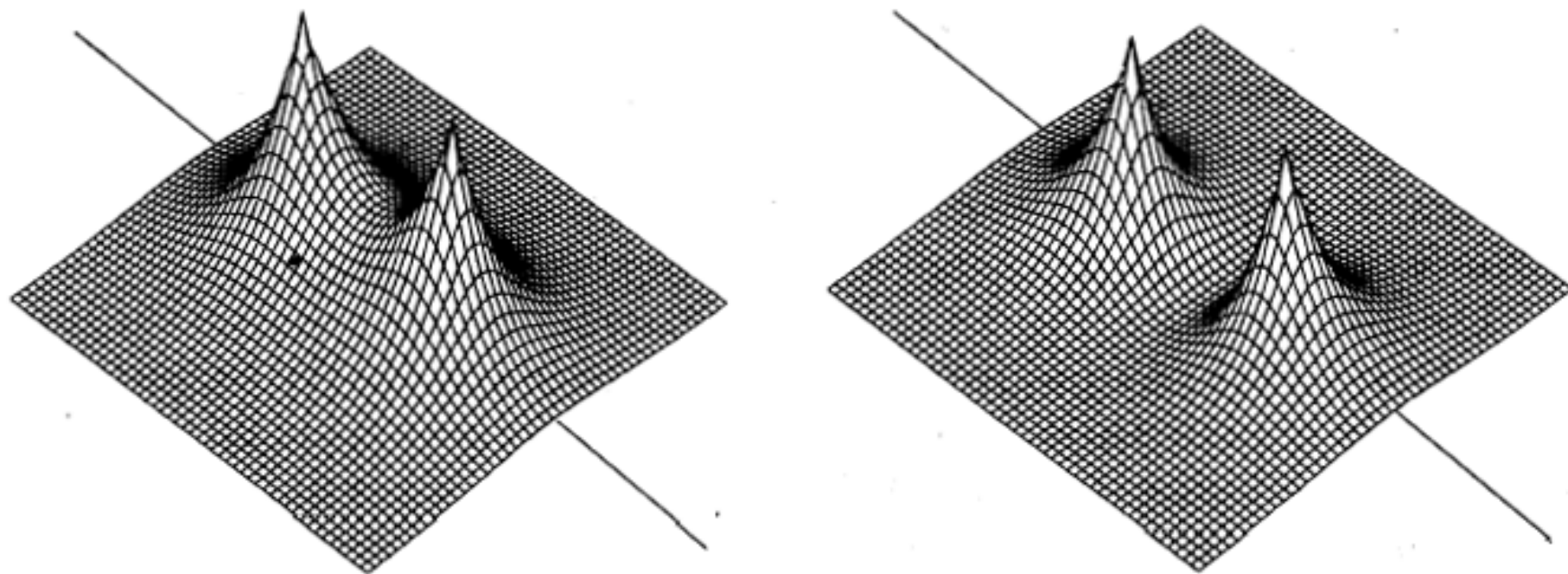
- představa molekulárních orbitálů (volný elektron, mimo uzavřenou slupku, se pohybuje po uzavřené dráze, která patří oběma jádrům), výsledek u dvouatomové molekuly je dán jako lineární kombinace atomárních orbitálů: metoda **LCAO**, elektronová hustota je invariantní vůči výměně elektronů (kombinace přitažlivých a odpudivých orbitálů)

- Heitler-Londonova metoda (valenční vazba) - výsledná vlnová funkce je rovna součinu vlnových funkcí pro izolované atomy + výměnný člen (představuje vazbu)
- obě metody vyžadují další modifikace - členy, které např. zahrnou stínění, ... MO je v zásadě koncepčně jednodušší a hodí se např. pro  $H_2^+$
- $H_2^+$  - použije se metoda LCAO: pro velké  $R$  je elektron lokalizován buď v A nebo B, v základním stavu 1s je jednoduchý atomární orbitál  $\Phi_{1s}(r_A)$  nebo  $\Phi_{1s}(r_B)$ , pro malé  $R$ , kdy vzniká molekula je elektron sdílen a molekulární orbitál by měl být symetrický k A a B - s ohledem na náboj odpovídají dvě lineární kombinace
 
$$\Psi_g(r, R) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_{1s}(r_A) + \Phi_{1s}(r_B)) \quad \Psi_u(r, R) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_{1s}(r_A) - \Phi_{1s}(r_B))$$
- další postup - hledání rovnovážné hodnoty  $R$  (dosud  $R$  vystupoval jako parametr): počítá se celková energie pro vazební potenciál  $E_g$  a odpuzivý potenciál  $E_u$ , např. disociační energie (nutné pro roztržení molekuly)  $D = 2.79$  eV, rovnovážná hodnota  $R_0 = 0.106$  nm, kde  $D, R_0$  jsou parametry Morseho potenciálu
 
$$V = D \times (1 - e^{\beta x})^2, \text{ kde } x = R - R_0$$

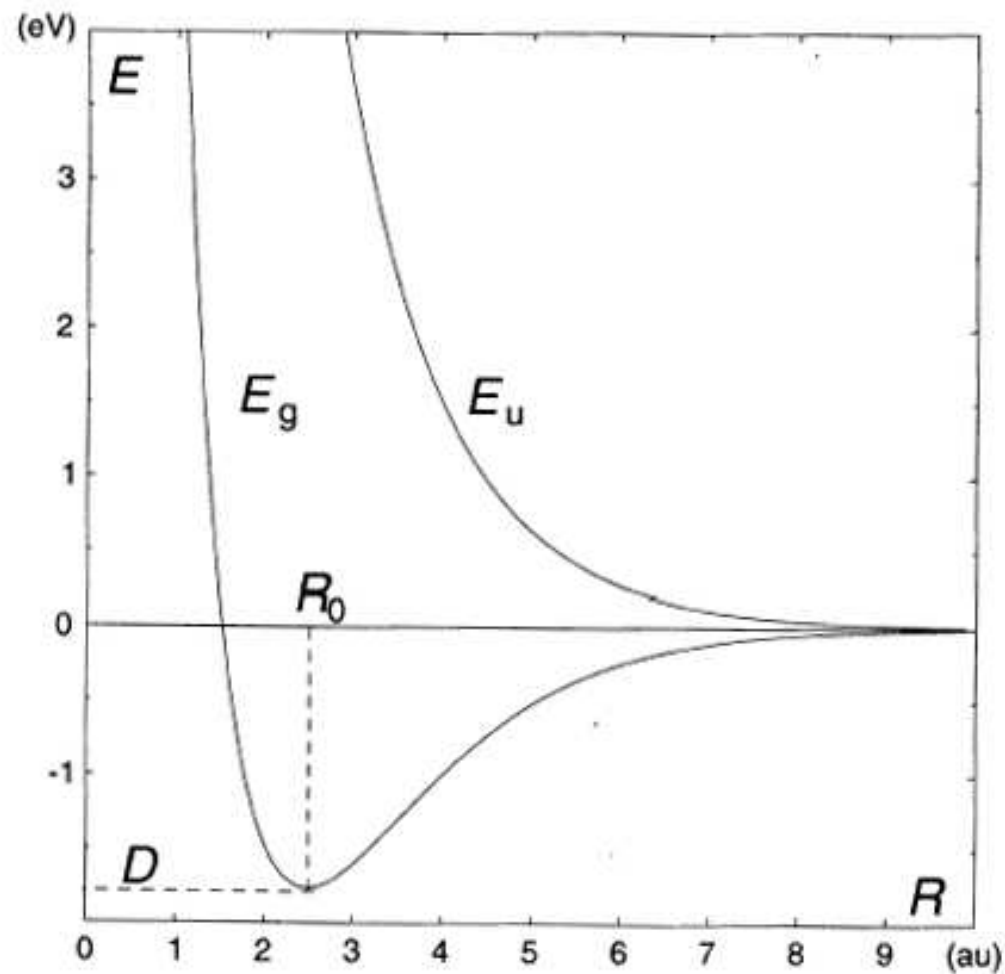




**Fig. 5.2.** Wave functions and charge densities along the molecular axis for the 1s state in the molecular hydrogen ion.



**Fig. 5.3.** Two-dimensional diagrams of the charge density of the 1s bonding (left) and antibonding states in  $H_2^+$ . Note the difference in charge density in the region between the protons.



**Fig. 5.4.** The electronic potential energy curves for the bonding and antibonding states in  $H_2^+$ . The distance between the protons is given in atomic units, au (the Bohr radius).  $1 \text{ au} \approx 0.05 \text{ nm} = 0.5 \text{ \AA}$ .

- symetrické vlastnosti molekulárních orbitálů - další rozdíl mezi atomy a molekulami je v tom, že molekuly mají definovaný směr - osa symetrie → obvykle se ztotožňuje s osou v experimentu, pak přitažlivá síla mezi atomy má charakter Zeemanova efektu → precese kolem vybrané osy a je třeba definovat nové číslo  $\lambda = |m_l|$ , kde  $m_l$  je projekce v jednoelektronové aproximaci,  $\lambda = \sigma, \pi, \delta, \dots$  (0, 1, 2, ...) udává směr precese (dvojnásobná degenerace)  
pro  $H_2^+$  jsou orbitály  $\sigma_g 1s$  a  $\sigma_u^* 1s$  (\* "nevazebný" orbitál), atomový orbitál 2p vytvoří 6 molekulárních orbitálů  $\sigma_g 2p, \sigma_u 2p, \pi_g 2p, \pi_u^* 2p$ , atd.
- obecná struktura dvouatomových molekul - také platí Pauliho vylučovací princip (každý orbitál může obsahovat max. 2 elektrony lišící se spinem), po zaplnění orbitálů s nejnižší vazební energií musí už další valenční elektron přejít do antivazebního orbitálu
- pro molekulu  $H_2$  je nejnižší orbitál  $\sigma_g$  s opačným spinem → vzniká stabilní molekula  $H_2$ ,  $He + He - 2$  další elektrony →  $\sigma_u^* 1s$  a tedy efektivní vazební síla je 0 a tedy He je monoatomární plyn

- homonukleární molekula (stejné atomy) mají symetrické vlastnosti  $\longrightarrow$  neexistuje permanentní dipólový moment  
heteronukleární molekula (NaCl) - asymetrické rozdělení náboje  $\longrightarrow$  existuje permanentní dipólový moment
- čistě kovalentní vazba (sdílení elektronů)  
čistě iontová vazba (lokalizování elektronů)
- Označování elektronových stavů v molekule - místo elektronových orbitálů  $\lambda$  se zavede výsledné kvantové číslo  $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ , resp.  $\Sigma, \Pi, \Delta$   
v molekule bez rotace je výsledný spin  $S$  (axiální složka je  $\Sigma$ ), který se skládá s  $\Lambda$  jako  $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$  ( $\Sigma$  má  $2S + 1$  stavů)  
 $S = 0$  singlety  $^1\Sigma, ^1\Pi, \dots$  pro  $\Lambda = 0, 1, \dots$   
 $S = 1$  triplety  $\Lambda = 1, \Sigma = -1, 0, 1 \rightarrow \Omega(0, 1, 2)$ , tj.  $^3\Pi_0, ^3\Pi_1, ^3\Pi_2$   
komplikace u molekulárních orbitálů
- homonukleární molekula je symetrická, ale  $\Psi$  může být symetrická i antisymetrická, např. pro excitovaný stav molekuly  $H_2$  dostaneme  $^1\Sigma_g, ^1\Sigma_u, ^1\Pi_u, ^3\Sigma_g, ^3\Sigma_u, ^3\Pi_u$

- heteronukleární molekula - také existuje osa, rovina symetrie  $\rightarrow \Psi$  je  $+\Psi$  nebo  $-\Psi$ , stavy  $\Sigma$  však nejsou degenerovány  $\Sigma^+$  nebo  $\Sigma^-$
- označení:  $X$  základní stav,  $A, B, C$  excitovaný stav se stejnou multiplicitou,  $a, b, c$  excitovaný stav s různou multiplicitou k základnímu stavu

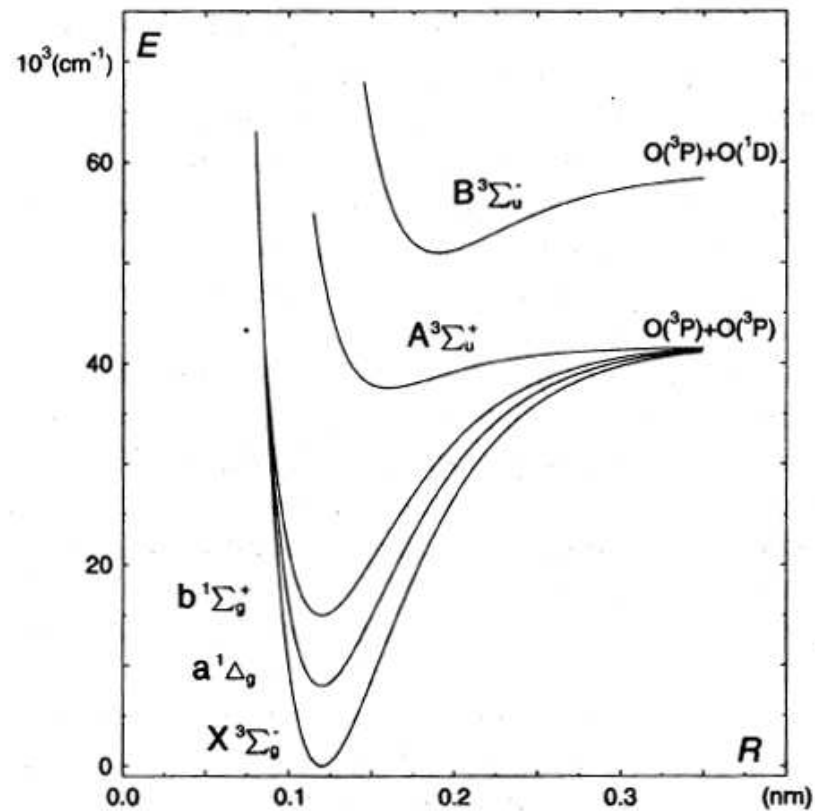
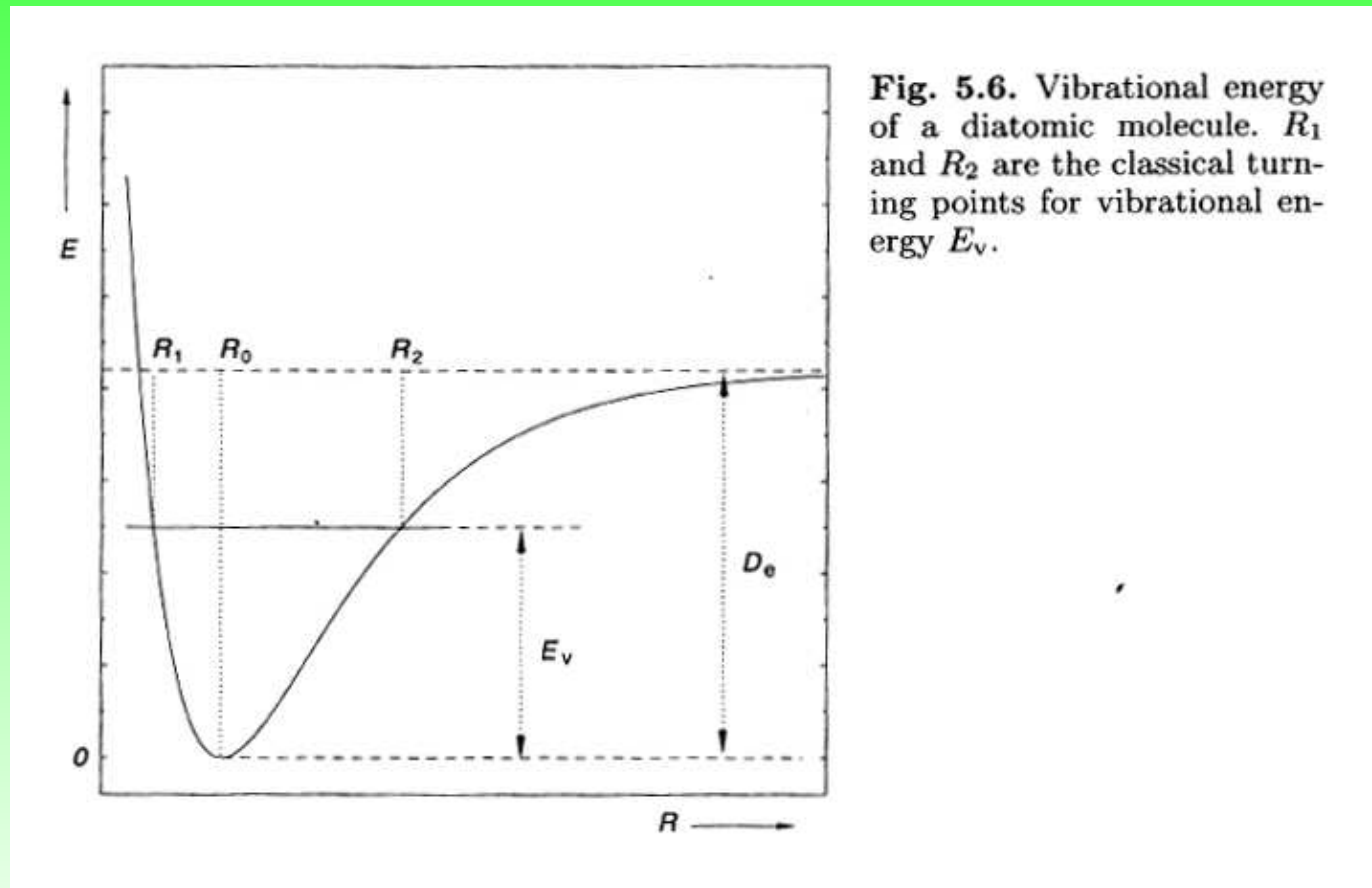
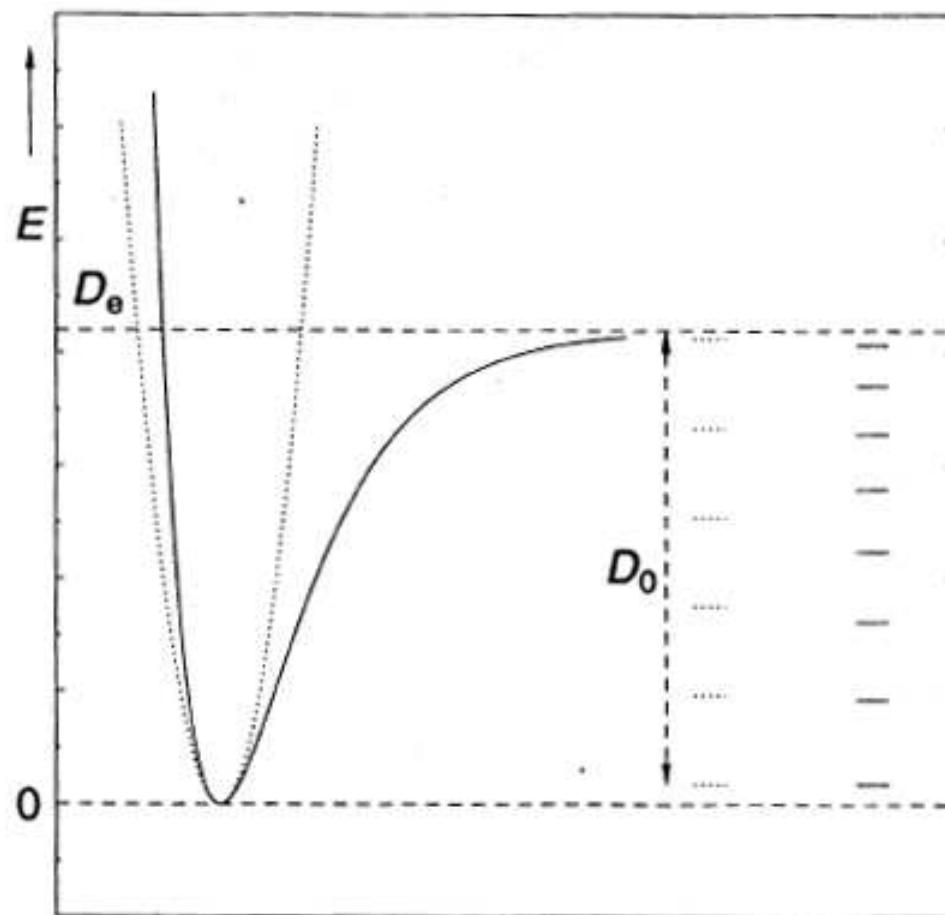


Fig. 5.5. The lowest electronic states of O<sub>2</sub>.

### 5.3 Vibrační energie dvouatomových molekul

- Morseho potenciál  $V = D_e \times (1 - e^{-\beta x})^2$ , kde  $x = R - R_0$  a pro malé  $x$  je  $V = D_e \beta^2 x^2 \rightarrow k = 2D_e/\beta^2$ ,  $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2D_e}{\mu}} \beta$ ,  $E_v = h\nu_0(v + 1/2)$ ,  
 $G(v) = \omega_e(v + 1/2)$ ,  $G(v) = \omega_0(v + 1/2) - x_e \omega_e(v + 1/2)^2$





**Fig. 5.7.** Potential energy curves and energy levels for a parabolic potential (*dotted*) and the Morse potential (*solid lines*).  $D_0$  is the dissociation energy. The zero-point energy and the spacing between the levels are greatly exaggerated for clarity – in a real case a larger number of levels appear in the region where the parabola and the Morse curve coincide.



## 5.4 Rotační energie dvouatomových molekul

- klasicky  $I = \mu R_0^2$ ,  $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ ,  $L = I\omega$ , energie  $\frac{L^2}{2I}$
- pro tuhý rotátor  $V = V(R)$  pro  $R = R_0$  připomíná atom vodíku s úhlovým momentem  $\sqrt{J(J+1)}\hbar$  a energií  $E_r = \frac{1}{2I}J(J+1)\hbar^2$ ,  $F(J) = BJ(J+1)$ ,  
 $B = \frac{\hbar^2}{2Ihc} 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$
- opravy: pro větší hodnoty  $J$ :  $F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$ ,  $D = \frac{4B^3}{\omega_e^2}$   
 vlivem vibrací není  $B$  konstantní:  $B_v = B_0 + \alpha_e(v + 1/2) + \gamma_e(v + 1/2)^2$ ,  
 $F(J) = B_v(J+1)J + D_v J^2(J+1)^2$
- úhlový moment zde pochází jen z jádra, ve skutečnosti úhlový moment elektronů není 0. Tedy výsledný úhlový moment: rotace + orbitální + spin. Existují různé způsoby jak je skládat.

## 5.5 Polyatomární molekuly

- $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  .... volba souřadného systému, výpočet charakteristických frekvencí  
 $E_k = h\nu_k(v_k + 1/2)$ , speciální software: Gaussian

## 6 Molekulární spektra

klasifikace - jen rotační, rotačně vibrační, elektron rotačně vibrační

### 6.1 Pravděpodobnost přechodu, výběrová pravidla

- jako u dipólového přechodu  $P_{if} \approx | \langle f | e\vec{r} | i \rangle |^2$
- dipólový moment dvouatomové molekuly  $\mu = \sum q_i r_i + \sum q_j R_j = \mu_e + \mu_N$
- $R_{if} = \langle \Psi_f | \mu | \Psi_i \rangle$  s  $P_{if} \approx |R_{if}|$
- BO aproximace  $\Psi = \psi_e(r, R) \Psi_v(R) \Psi_r(\theta, \vartheta)$ ,  $R = R_1 - R_2$   

$$R_{if} = \int \Psi_e'^* \Psi_v'^* \Psi_r'^* \mu \Psi_e'' \Psi_v'' \Psi_r'' dr dR d\Omega =$$

$$\int \Psi_e'^* \Psi_v'^* \mu \Psi_e'' \Psi_v'' dr dR \int \Psi_r'^* \Psi_r'' \sin \theta d\theta d\vartheta$$
- čistě rotační spektrum:  $\Psi_e' = \Psi_e''$ ,  $\Psi_v' = \Psi_v''$ , uplatní se jen kulové funkce  
 $\rightarrow J'' = J' \pm 1, M'' = M', M' \pm 1$
- vibrační přechody  $\Psi_e' = \Psi_e'' = \Psi_e$ ,  $R_{if} = \int \Psi_v'^* \mu_N \Psi_v'' dR$   
 rozvoj  $\mu_N \rightarrow R_{if} = \left( \frac{d\mu_N}{dR} \right)_{R_0} \int \Psi_v'^* (R - R_0) \Psi_v'' dR$ ,  $\Delta v = \pm 1, (\pm 2, \pm 3, \dots)$ ,  
 molekula musí mít dipólový moment, který se mění s  $R$

- elektronické přechody  $R_{if} = R_{if}^e \langle v' | v'' \rangle$ , kde  $R_{if}^e = \int \Psi_e' \mu_e \Psi_e'' dr$  je elektronový přechod (dipólový moment),  $\langle v' | v'' \rangle = \int \Psi_v'^* \Psi_v'' dR$  vibrační přechodový integrál (souvislost s Franck-Condonovým principem), není nutný permanentní dipólový moment na rozdíl od čistého rotačního a vibračního spektra

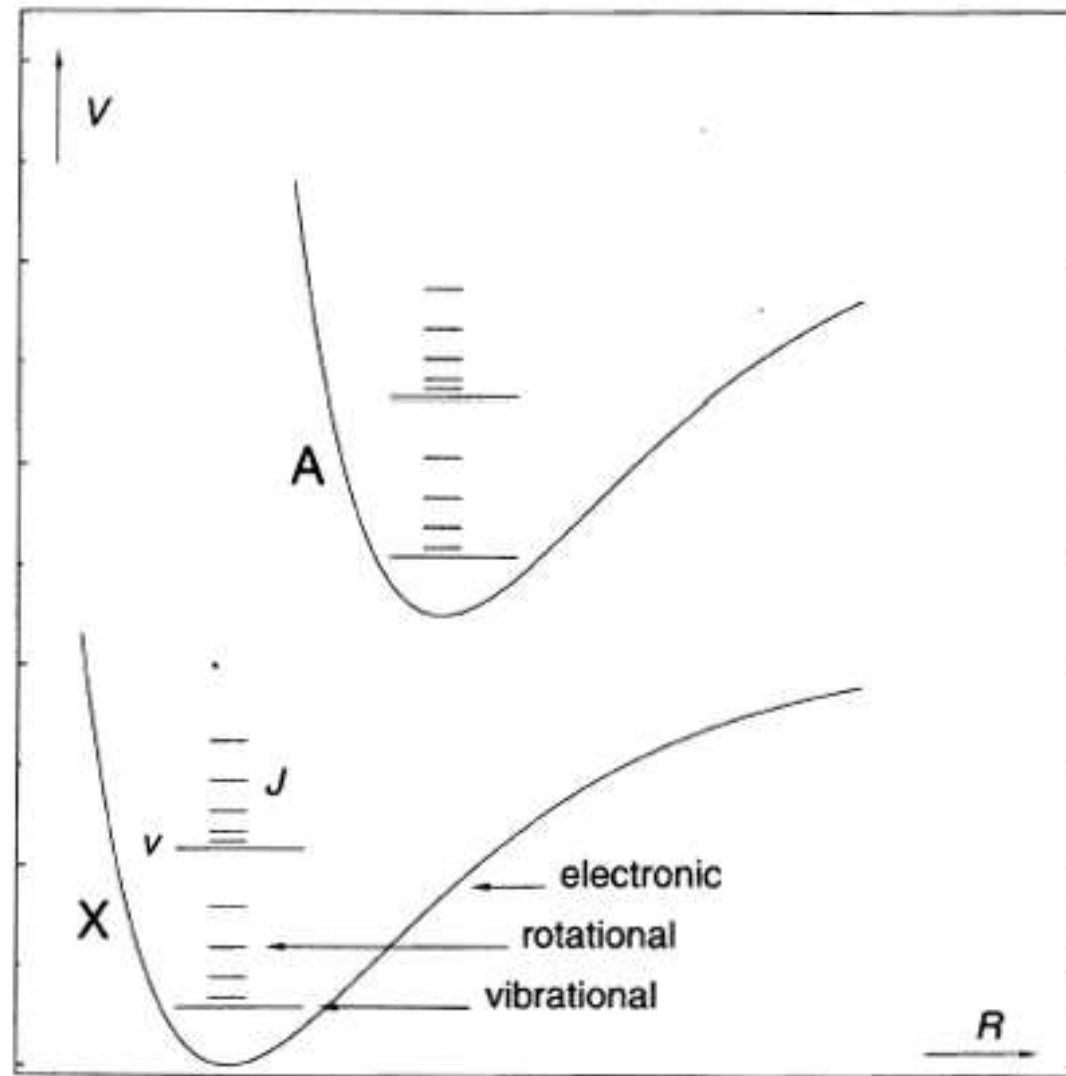
## 6.2 Rot. a vibrační spektrum dvouatomových molekul

- rotační spektrum - molekula má permanentní dipólový moment ( $\Delta J = \pm 1$ ), homonukleární molekuly - nemají čistě rotační spektrum (rotační čáry lze určit z jemné struktury elektronového spektra nebo pomocí Ramanovy spektroskopie)
- heteronukleární molekula jako tuhý rotátor:

$$\sigma(J + 1, J) = F(J') - F(J'') = 2B(J + 1) - \text{mikrovlny,}$$

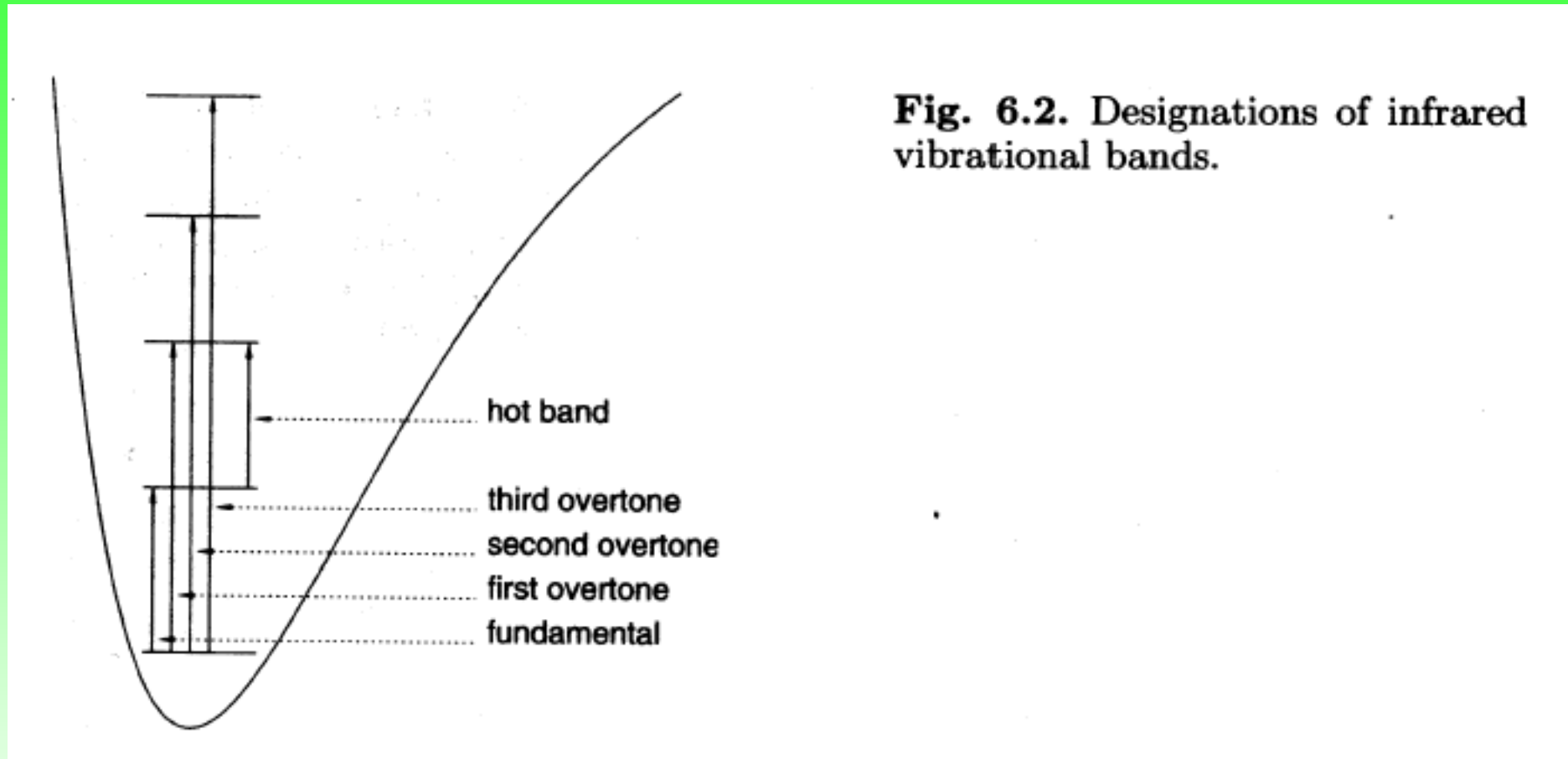
oprava (lineární přiblížení)

$$\sigma(J + 1, J) = F(J') - F(J'') = 2B(J + 1) - 4D(J + 1)^3$$

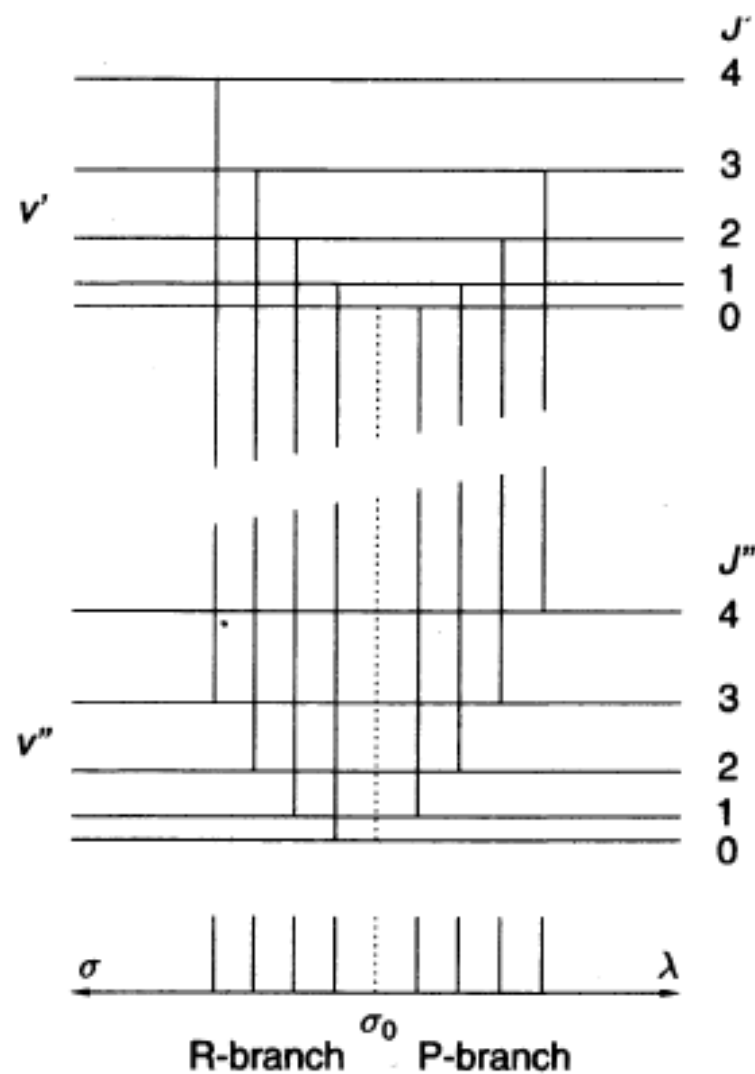


**Fig. 6.1.** A schematic diagram of molecular structure. The splittings between both vibrational and rotational levels are greatly exaggerated.

- vibračně - rotační spektrum: čistě vibrační spektrum existuje jen u heteronukleárních molekul,  $\sigma = G(v' - G(v'')) = \omega_e$  výběrová pravidla  $\Delta v = \pm 1$ , ale také  $\pm 2, \pm 3, \dots$  a  $2\omega_e, 3\omega_3, \dots$



**Fig. 6.2.** Designations of infrared vibrational bands.



**Fig. 6.3.** Vibration-rotation band. The diagram is drawn for  $B'' \simeq B'$  so that the lines are almost equally spaced at  $2B'$  (or  $2B''$ ). The transition  $J' = 0 \leftrightarrow J'' = 0$  (shown *dotted*) is forbidden.

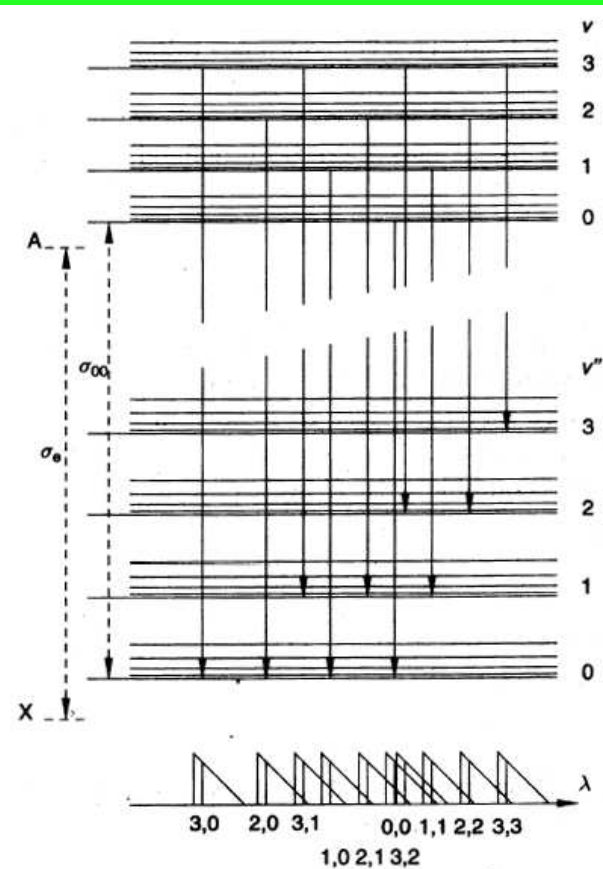
- $B_v = B_0 + \alpha_e(v + 1/2) + \gamma_e(v + 1/2)^2$ , označení  $B' = B_{v'}$ ,  $B'' = B_{v''}$ :  
 $\sigma = \sigma_0 + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2$  Fortratova parabola,  $m = 1, 2, 3, \dots$  R  
 větev,  $m = -1, -2, -3, \dots$  P větev,  $J' = J''$ ,  $\Delta J = 0$  Q větev
- pokud  $B' \approx B''$  pak  $\sigma = \sigma_0 + 2Bm$

### 6.3 Elektronová spektra dvouatomových molekul

- je třeba vzít v úvahu interakci různých momentů a orbitálů (obdoba vazeb LS, jj v atomech)  $\rightarrow$  Hundovy typy vazeb
  - dosud se zavedlo:
    - $\vec{\Lambda}$  úhlový moment podél osy symetrie
    - $\vec{S}$  spin ( $\vec{\Sigma}$  komponenta do této osy)
    - $\vec{\Omega}$  výsledný úhlový moment (není-li rotace pak  $\vec{\Omega} = \vec{\Lambda} + \vec{\Sigma}$ )
    - $\vec{J}$  výsledný úhlový moment (bez spinu)
    - $\vec{N}$  rotační úhlový moment
- nejdůležitější jsou typy a), b)

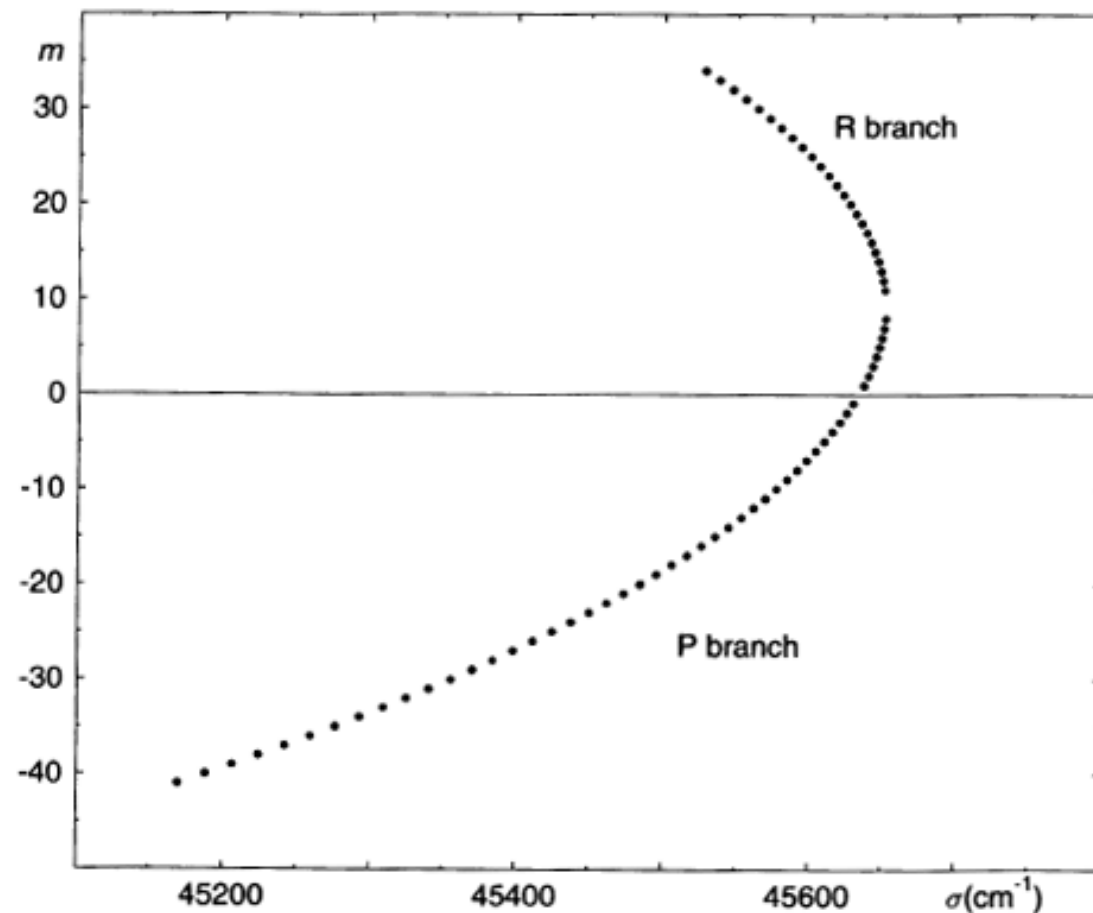
- typ a) skládají se momenty  $\vec{L}$  a  $\vec{S}$  a každá hodnota  $L$  degenerace  $2S + 1$ ,  $N$  je kolmý na osu symetrie a skládá se s  $\vec{L}$ , tj. každý elektronový term se rozštěpí na  $2S + 1$  podhladin (každá má rotační strukturu  $J = \Omega, \Omega + 1, \dots$ )
- typ vazby b)  $\vec{L}$  a  $\vec{N}$  do výsledného  $\vec{K}$  a ten se skládá s  $\vec{S}$ , tedy hladiny  $K$  nabývají hodnot  $\vec{L}, \vec{L} + 1, \dots$  a každá hladina se rozštěpí vlivem spinu, tedy pro  $S = 1/2$  je  $J = K \pm 1/2$ , pro  $\Sigma$  stav ( $\Omega = 0$ ) je  $K = N$
- vliv symetrie: symetrie  $\Psi_e$  má za následek, že existují funkce buď  $\Sigma^+$  anebo  $\Sigma^-$ , zatímco  $\Lambda \neq 0$  existují jak sym. tak nesym. funkce (většinou degenerované)  
 $\Psi_v$  je funkcí  $R \rightarrow$  není symetrie  
 $\Psi_r$  má stejnou symetrii jako orbitální úhlový moment, tj. výsledná vlnová funkce pro  $\Sigma^+$  stav je + pro sudé  $K$  a - pro liché  $K$  a naopak, tj. výsledná vlnová funkce pro  $\Sigma^-$  stav - pro sudé  $K$  a + pro liché  $K$ , stavy  $\Pi, \Delta$  mají jeden stav + a jeden stav -  
 pro každou rotační hladinu, homonukleární molekula - další možnosti
- elektronové přechody existují i v případě, že molekula nemá permanentní dipólový moment - rozdělení elektrického náboje mezi dva stavy





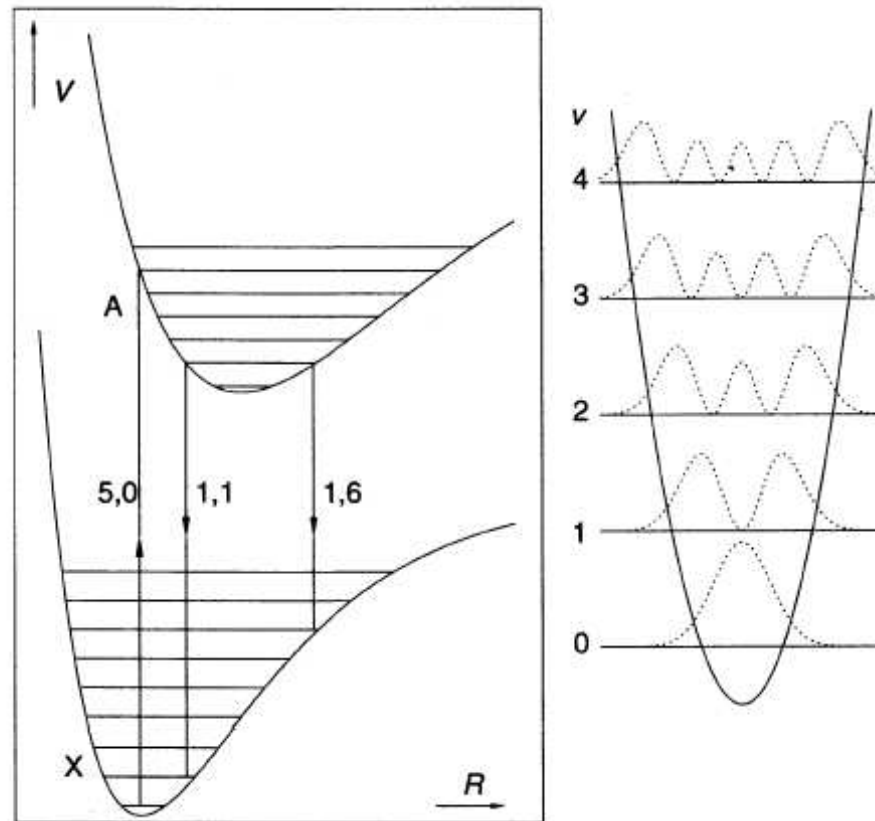
**Fig. 6.5.** Electronic transition giving rise to a band spectrum. Only the first few rotational levels for each vibrational state are shown, and their spacing is greatly exaggerated. In the schematic spectrum each band is shown as a triangle, roughly indicating the intensity distribution with the maximum at the band head. The vertical arrows, and the corresponding vertical lines in the schematic spectrum, show the band origins. The bands are formed by the rotational structure; they may extend a considerable distance from the origin and may overlap one another. The spectrum is drawn for  $\omega' < \omega''$ .

- Fortratova parabola - v okolí hlavy pásu je špatné rozlišení rot. čar



**Fig. 6.7.** Fortrat parabola for the band in Fig. 6.6. Note that a few points at the band head are missing, as some lines close to the band head cannot be resolved.

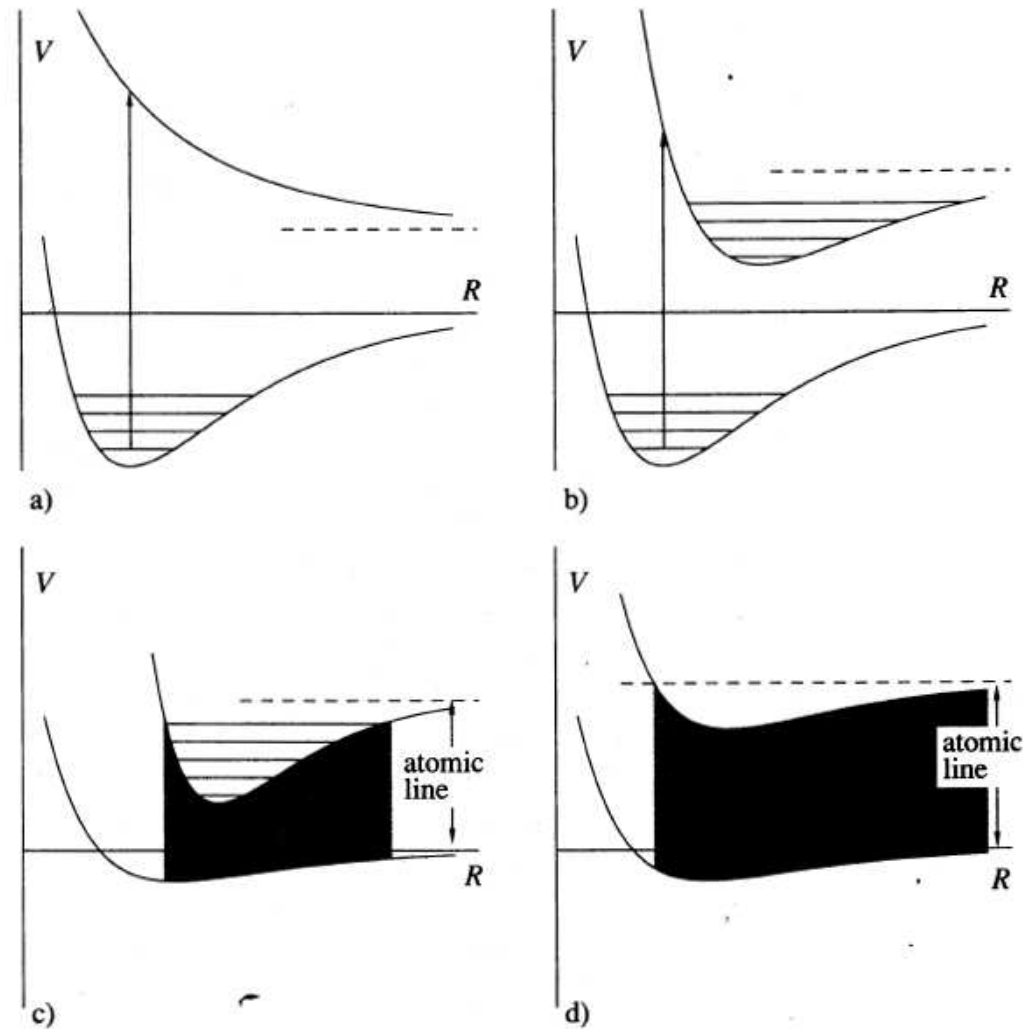
- Franck - Condonův princip - překryvové integrály mají maximum pro přibližně stejnou hodnotu  $R$  :  $I \approx |R_{if}^0 \langle v' | v'' \rangle|^2 = q_{v'v''} |R_{if}^0|^2$



**Fig. 6.8.** Illustration of the Franck-Condon principle. The diagram to the right shows the probability density  $|\psi|^2$  for the five lowest states of the simple harmonic oscillator.

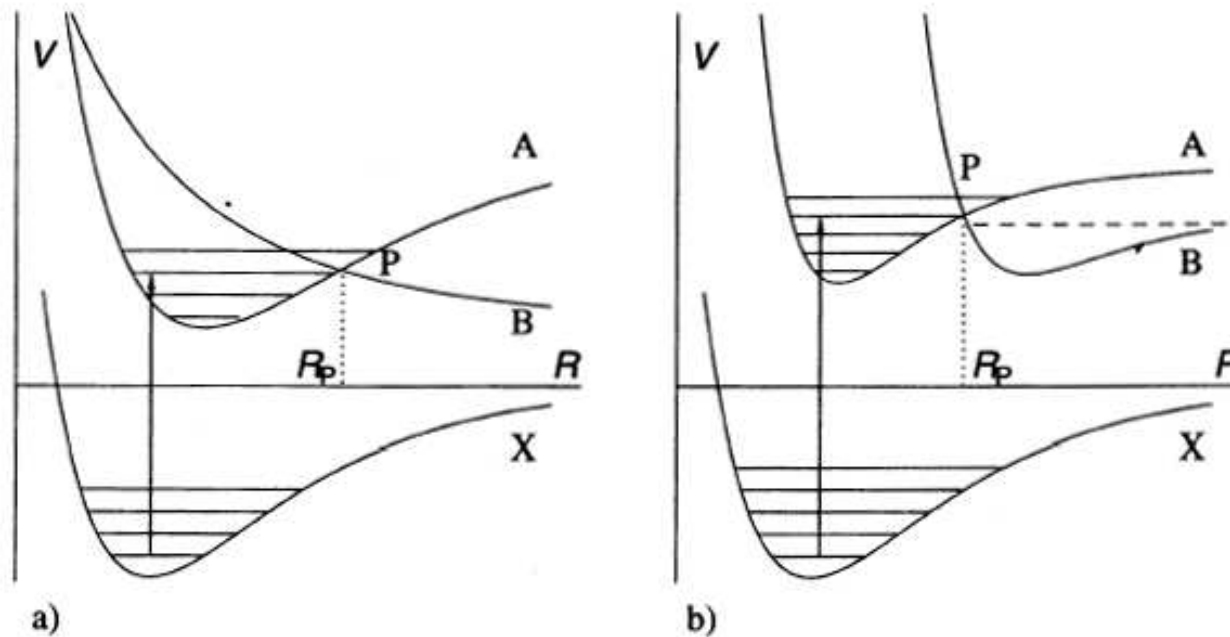
## 6.4 Poznámky ke spektrům dvouatomových molekul

- satelitní pásy - výběrová pravidla nejsou přesně splněna (detailní struktura - Herzberg)
- kolísání intensity a chybějící rotační čáry - nenulový spin jádra + výměna identických jader spolu s kvantovou statistikou a výběrovými pravidly
- Schumann - Rungeho pásy  $^{16}\text{O}_2$  s přechodem  $^3\Sigma_u^- \rightarrow ^3\Sigma_u^-$
- spojité spektrum - vzniká přechodem mezi disktrétními a spojitými stavy, jak emisní tak a absorpční spektra, atomová spektra jsou spojena s ionizací  $A \rightarrow A^+ + e^-$ , molekuly - kromě ionizace  $AB \rightarrow AB^+ + e^-$  také disociace  $AB \rightarrow A + B$ , Franck - Condon;v princip
- vznik spojitého spektra: a) vázaný dolní stav  $\rightarrow$  nestabilní horní stav, b) vázaný dolní stav  $\rightarrow$  stabilní horní stav do stavu nad disociační energii, c) nevázaný dolní stav  $\rightarrow$  vázaný horní stav, d) mezi nevázanými stavy, c) a d) vznik atomárních čar



**Fig. 6.9.** Continuous absorption: (a) from a bound lower state to an unstable upper state; (b) from a bound lower state to a bound upper state, above the dissociation energy; (c) from an unbound lower state to a bound upper state; (d) from an unbound lower state to an unbound upper state. In (c) and (d) the continuum is associated with an atomic transition in the isolated atom.

- predisociace - potenciál stabilního stavu protíná potenciál stavu B, který je buď nestabilní anebo má nižší disociační energii. Pak molekula může přejít nezářivým procesem do stavu B s následnou disociací



**Fig. 6.10.** Predissociation in the transition  $X \rightarrow A$ . State  $A$  is crossed by state  $B$  which is either (a) unstable or (b) has a lower dissociation energy.  $P$  is the energy at which  $A$  and  $B$  are degenerate.

## 6.5 Ramanova spektra

- molekuly, které nemají permanentní dipolový moment, nemají čisté vibrační nebo rotační spektrum, vlastnosti molekul lze studovat přes elektronové stavy anebo pomocí Ramanovy spektroskopie → Ramanův rozptyl (Rayleighův rozptyl, ...)
- $\hbar\omega - \hbar\omega_s = \Delta E$ ,  $\Delta E > 0$  Stokesovy čáry,  $\Delta E < 0$  Antistokesovy čáry
- Antistokesovy čáry jsou obecně slabší, protože původní hladina je výše než hladina, na kterou se vyzáří (menší hustota obsazení na vyšší hladině)
- dvoufotonový Ramanův rozptyl

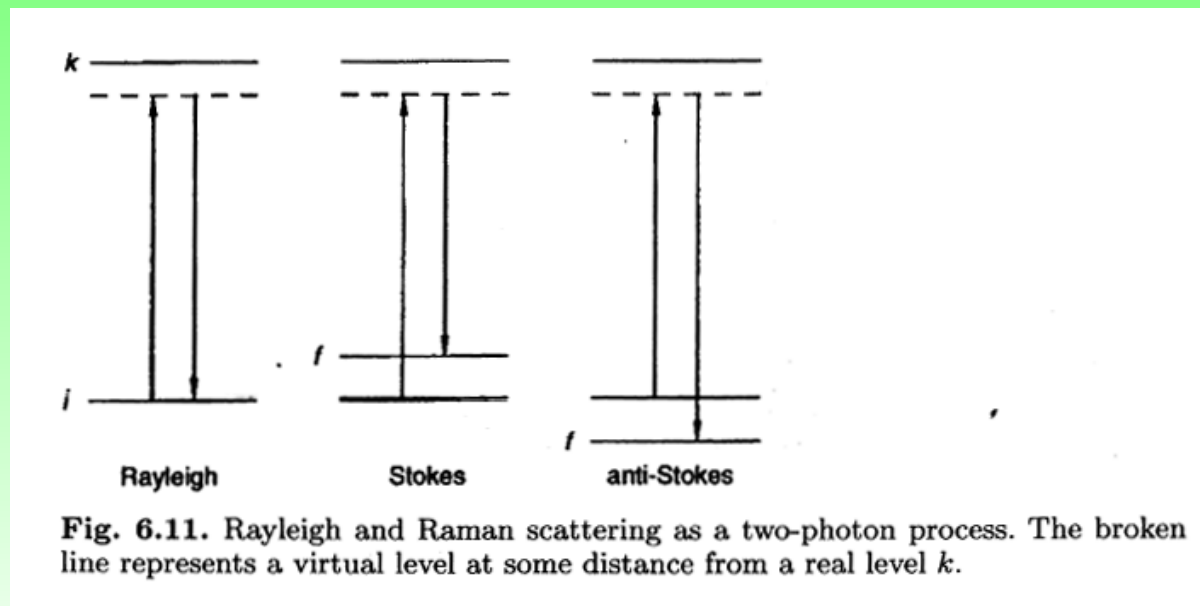


Fig. 6.11. Rayleigh and Raman scattering as a two-photon process. The broken line represents a virtual level at some distance from a real level  $k$ .

- vibračně rotační struktura Ramanova spektra,  $\omega''$  energie vibračního přechodu, výběrová pravidla jako pro dvoufotonový přechod  $\Delta J = 0, \pm 2, \Delta v = \pm 1$
- vzdálenost rotačních čar: Ramanovo spektrum  $4B$ , IR spektrum  $2B$
- experimentální problémy - malá intenzita rozptýleného světla ve srovnání s dopadajícím (Rayleighův rozptyl)

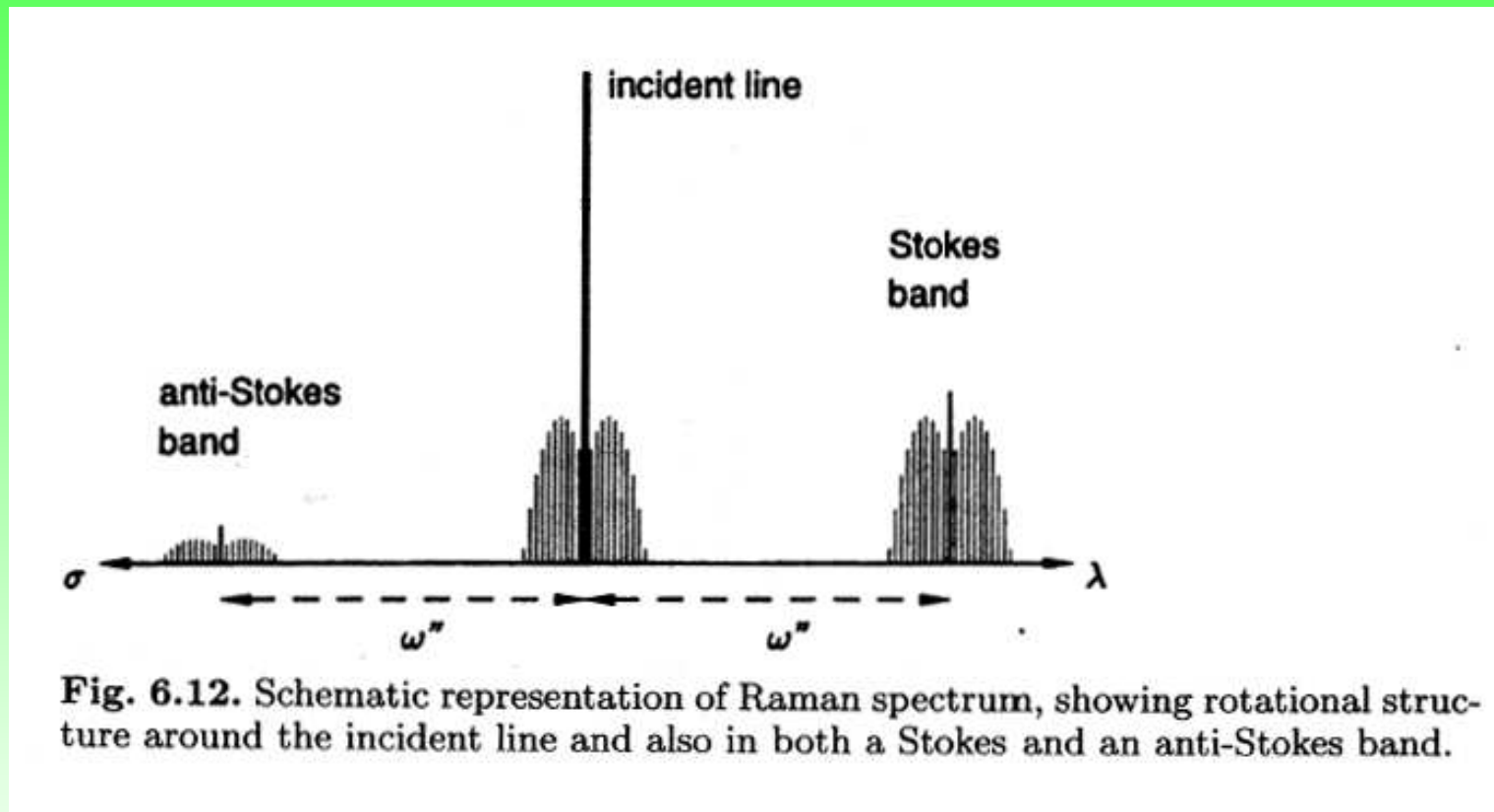


Fig. 6.12. Schematic representation of Raman spectrum, showing rotational structure around the incident line and also in both a Stokes and an anti-Stokes band.



## 6.6 Spektra víceatomových molekul

- rotační spektra - permanentní dipolový moment, lineární molekuly, symetrické lineární molekuly ( $\text{CO}_2$ ) jsou podobné homonukleárním molekulám - nemají permanentní dipolový moment,  $\text{NH}_3$  - rotace kolem osy symetrie má za následek změnu B. tj. rotační čáry jsou vzdáleny přibližně  $2B$  a každá čára je rozštěpena na  $J+1$  komponent
- vibrační spektra -  $3n-6$  vibračních módů, obecná pravidla se stanovují obtížně, existují však pravidla pro existenci vibračních pásů a dovolených přechodů pro důležité molekuly:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , OH, Ramanova a IR spektroskopie se vzájemně doplňují
- elektronová spektra - objevují se ve viditelné a ultrafialové oblasti, dovolené přechody jsou hlavně určeny symetrií molekuly
- důležitá spektra v pozemské atmosféře - ozón (Schumann - Rungeho systém - 220 nm), voda (OH - 300 nm), kyslík, dusík,  $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , ...
- databáze HITRAN: <http://www.hitran.com>