

F5060 Atomová a molekulová spektrometrie
příklady do cvičení

Zdeněk Navrátil

6. října 2016

Optická mřížka a spektrometr

1. Odvoďte podmínku pro maximum interference na optické mřížce na průchod a na odraz pro obecný směr dopadajícího svazku.
2. Odvoďte vztahy pro úhlovou disperzi $\frac{d\beta}{d\lambda}$, lineární disperzi $\frac{dx}{d\lambda}$ a reciprokou lineární disperzi $\frac{d\lambda}{dx}$ optické mřížky.
3. Určete reciprokou lineární disperzi mřížky na FHR 1000 s hustotou 3600 čar/mm. Jaký spektrální rozsah v nm odpovídá velikosti jednoho pixelu CCD o rozměru $26 \mu\text{m}$?
4. Ukažte, že podmínku pro maximum interference na optické mřížce lze vyvodit z interferenčního faktoru intenzity.
5. Ukažte, že hlavní maxima mřížkového faktoru rostou s N^2 , kde N je počet vrypů.
6. Odvoďte vztah pro rozlišovací schopnost mřížky $\mathcal{R} = mN$. Rozlišovací schopnost je definována $\mathcal{R} = \lambda/\Delta\lambda$, kde $\Delta\lambda$ je rozdíl vlnových délek čar, které mřížka právě rozliší. Ukažte, že stejný výsledek obdržíme, pokud bychom uvažovali difrakci na celé mřížce jako na otvoru.
7. Spočítejte rozlišení $\Delta\lambda$ dle Rayleighova kritéria pro FHR 1000, mřížku 3600 čar/mm s šířkou 110 mm a první řád.
8. Ukažte, že v monochromátoru s konstantním deviačním úhlem $2K$ je vlnová délka přímo úměrná sinu úhlu natočení difrakční mřížky ϕ . [1]

Bohrův model atomu vodíku

9. Zopakujte Bohrův postup pro odvození vlnočtu spektrálních čar atomu vodíku.
10. Převed'te Balmerův vzorec $\lambda = 364,6 \frac{n^2}{n^2-4}$ nm do tvaru, ve kterém je vlnočtet roven rozdílu spektrálních termů. Objasněte pojem Balmerova série. $R_\infty = 10\,973\,731,568\,508(65) \text{ m}^{-1}$
11. Ukažte, že Bohrův přístup v sobě obsahuje Rydbergův-Ritzův kombinační princip. Užijte jej pro výpočet vlnové délky spektrální čáry vodíku L_β . Vlnové délky L_α a H_α jsou 121,57 nm a 656,28 nm. $102,57 \text{ nm}$
12. Ukažte, že kinetickou energii systému jádro + elektron lze rozdělit na pohyb těžiště a pohyb virtuální částice o redukované hmotnosti $\mu_e = \frac{m_j m_e}{m_j + m_e}$.

13. Porovnejte Rydbergovu konstantu pro vodík a deuterium. Najděte rozdíl vlnových délek H_α a D_α . Jsou rozdíly ve vlnových délkách přechodů měřitelné? $\Delta E/E = 3E-4, 0.179 \text{ nm}$
14. Pomocí Bohrova vzorce odhadněte energie excitovaných stavů pozitronia. Doby života singletového stavu (parapozitronia) a tripletového stavu (ortopozitronia) jsou 124 ps a 142 ns.
15. Ukažte, že Pickeringova série (1896), nazývaná též „additional hydrogen lines“ nebo přechody proto-vodíku a připisovaná vodíku s poločíselnými kvantovými čísly, je výsledkem atomových přechodů v jiném plynu. Pozorované přechody byly $4/2-5/2$ (1012.4 nm), $4/2-7/2$ (541.2 nm) a $4/2-9/2$ (452.2 nm). Proč nebyly pozorovány přechody $4/2-6/2$ a $4/2-8/2$? Nakreslete Grotrianův diagram.
16. Určete ionizační energii atomu vodíku, je-li vlnová délka přechodu $L\alpha$ 121,5 nm a hrana Balmerovy série je 365 nm. Vysvětlete pojem Balmerův skok (*Balmer jump*), viz obr. 1. [5, 3.6]
17. Ve spektrech hvězd se pozice Balmerova skoku posouvá k delším vlnovým délkám za vyššího tlaku a kompletní série tak není pozorována. Určete, jaké nejvyšší kvantové číslo n můžeme očekávat na Slunci, je-li koncentrace atomů vodíku rovna 10^{17} cm^{-3} . [4, s. 33]
18. Kvantum světla vznikající mezi dvěma nejnižšími hladinami v He^+ vytrhuje elektron ze základního stavu atomu H. Určete rychlost elektronu mimo mateřský atom. Pracujte s vlnočty čar. [5, 3.11], $3 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$
19. Vyjádřete změnu vlnové délky fotonu, která je způsobena zpětným rázem atomu vodíku, který foton vyzářil. [5, 3.9a]
20. Jakou rychlostí se atom vodíku pohybuje při zpětném rázu, když vyzáří foton čáry $L\alpha$? Porovnejte rychlost s rychlostí tepelného pohybu. [5, 3.9b], $3.2 \text{ m s}^{-1} \times \approx 2000 \text{ m s}^{-1}$
21. Vypočtěte velikost Dopplerova posuvu vlnové délky fotonu vyzářeného atomem. Využijte zákony zachování energie a impulzu. Řešte nerelativisticky. Odhadněte Dopplerův posuv u atomu vodíku, který se pohybuje tepelným pohybem. Jak se bude výsledek lišit u molekuly N_2 ? [5, 3.8]
22. O vysoce excitovaných atomech se říká, že jsou ve vysokých Rydbergovských stavech. (Rydbergovské stavy mají závislost na energii $1/n^2$.) Tyto atomy mají zvláštní vlastnosti a jsou v posledních letech objektem zájmu např. radioastronomie a astrofyziky. Pro atomy vodíkového typu určete vztah pro vzdálenost sousedních ladin. Pro $n = 100$ spočtěte průměrný poloměr, geometrický průřez a ionizační energii. Může srážka s jiným atomem vlivem tepelného pohybu atom ionizovat? [3, 13.22], $\Delta E = 4,29 \cdot 10^{-24} \text{ J} = 0,216 \text{ cm}^{-1}$; $R_{100} = 529 \text{ nm}$; $I_{100} = 10,97 \text{ cm}^{-1}$

23. Nejdouhovlnnější rezonanční přechody iontu Li^{2+} mají vlnčet $740\,747, 877\,924$ a $925\,933\text{ cm}^{-1}$. Určete jeho ionizační energii. [3, 13.3], 122,5 eV
24. Ukažte, že světlo přirozené intenzity představuje pro atom jen slabou poruchu. Interakci světla s atomem (tj. např. absorpci záření) lze potom řešit poruchovým počtem. Návod: spočítejte intenzitu elektrického pole v základním stavu atomu vodíku a porovnejte ji s elektrickým polem záření s iradancí slunečního světla. Solární konstanta je 1362 W/m^2 . [6], $10 \times 5 \cdot 10^9\text{ V/cm}$

Víceelektronové atomy, stínění náboje jádra

Term víceelektronového atomu je udáván ve tvaru

$$T_n = \frac{RZ_{\text{eff}}^2}{n^2} = \frac{R(\zeta + p)^2}{n^2} = \frac{R(Z - \sigma)^2}{n^2},$$

kde efektivní náboj jádra $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$, σ je zastiňovací parametr. $\zeta = Z - (N - 1)$ udává efektivní náboj při plném stínění, N je počet elektronů, p je penetrační parametr. Alternativní Rydbergův přístup využívaný u atomů s jedním valenčním elektronem zavádí tzv. kvantový defekt δ_{nl} :

$$T_n = \frac{R\zeta^2}{(n^*)^2} = \frac{R\zeta^2}{(n - \delta_{nl})^2},$$

n^* je efektivní hlavní kvantové číslo.

25. Série čar ve spektru neutrálního litia, vznikající mezi stavy $1s^2 2p^1 \text{ } ^2\text{P}$ a $1s^2 n d^1 \text{ } ^2\text{D}$, nalezneme na vlnových délkách $610,36, 460,29, 413,23\text{ nm}$. Orbitaly d jsou hydrogenické. Navíc víme, že stav ^2P leží $670,78\text{ nm}$ nad základním stavem $1s^2 2s^1 \text{ } ^2\text{S}$. Určete ionizační energii neutrálního atomu litia. [3, 13.4], 5,39 eV
26. Jsou známy ionizační potenciály tří členů izoelektronové řady¹: Li (5,38 eV), Be^+ (17,0 eV) a B^{2+} (35,6 eV). Určete hlavní kvantové číslo základních stavů všech tří členů a hodnotu zastiňovací konstanty. [5, 4.2], $n = 2, \sigma = 1,78$, též [2, s. 71]
27. Určete výšku prvního excitovaného stavu $3p \text{ } ^2\text{P}^o$ sodíku nad základním stavem $3s \text{ } ^2\text{S}$ a vlnovou délku rezonančního přechodu. Při teplotě plazmatu 3000 K a tlaku 15 kPa určete koncentraci atomů v excitovaném stavu. Statistické váhy horního a dolního stavu jsou rovny 6 a 2. tab. 4

Kvantově-mechanický model atomu vodíku

Střední hodnota veličiny $\langle x \rangle = \int x |\Psi|^2 d^3\vec{r}$. Vlnová funkce $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$.

¹ Atomy se stejným počtem elektronů N a různým protonovým číslem Z .

orbital	n	l	$R_{n,l}(r)$
1s	1	0	$2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2s	2	0	$\frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \rho/2) e^{-\rho/4}$
2p	2	1	$\frac{1}{2^{5/2} 3^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/4}$

$$\rho = \frac{2Zr}{a_0}, \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

orbital	l	m_l	$Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$
s	0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
p	1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$
p	1	± 1	$\mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
d	2	0	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
d	2	± 1	$\mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$
d	2	± 2	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$

Síla čáry

$$S = S_{if} = S_{fi} = \sum_{m_f} \sum_{m_i} |\langle f | e\vec{r} | i \rangle|^2 = \sum_{m_f} \sum_{m_i} |\langle f | ex | i \rangle|^2 + |\langle f | ey | i \rangle|^2 + |\langle f | ez | i \rangle|^2 \quad (1)$$

Pravděpodobnost spontánního přechodu

$$A_{21} = \frac{1}{g_2} \frac{16\pi^3 \nu^3}{3\epsilon_0 hc^3} S. \quad (2)$$

Intenzita spektrální čáry (koeficient emise)

$$I_{21} = \frac{1}{4\pi} A_{21} N_2 h\nu, \quad [I_{21}] = \text{W m}^{-3} \text{sr}^{-1}, \quad (3)$$

N_2 je koncentrace stavu 2.

28. Které veličiny a kvantová čísla používáme pro popis excitovaných stavů atomu vodíku? Jak spolu souvisí?

29. Určete nejpravděpodobnější vzdálenost r^* elektronu od jádra atomu vodíkového typu ve stavu
a) 1s, b) 2s, c) 2p. $r^* = \frac{a_0}{Z}, (3 \pm \sqrt{5}) \frac{a_0}{Z}, \frac{4a_0}{Z}$

30. Určete střední vzdálenost $\langle r \rangle_{1,0}$ elektronu od jádra atomu vodíkového typu ve stavu 1s. Použijte integrál $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$. $\langle r \rangle_{n,l} = n^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\} \frac{a_0}{Z}$

31. Ukažte, že při dipólovém přechodu se musí změnit parita vlnové funkce.

32. Jak musíme transformovat sférické souřadnice, aby kartézské souřadnice byly invertovány?

33. Ověřte, že pro stavy vodíku 1s, 2s, 2p a 3d se se změnou $\Delta l = \pm 1$ mění parita vlnové funkce.

34. Spočítejte sílu čáry S a Einsteinův koeficient spontánní emise A pro vodíkovou čáru $L\alpha$. Stanovte též radiační dobu života horního stavu, neurčitost jeho energie a přirozené rozšíření $L\alpha$.

$$S = 3,33 e^2 a_0^2, \quad A = 6,26 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}, \quad \tau = 1,6 \text{ ns}, \quad \Delta\lambda = 4,8 \cdot 10^{-6} \text{ nm}, \quad \text{viz též tab. 4.}$$

Spektrální termy, značení stavů

Russellovo-Saundersovo (LS) značení je založeno na Russellově-Saundersově vazbě orbitálních a spinových momentů hybnosti. Spin-orbitální interakce je slabá a proto má vliv až na celkové orbitální a spinové momenty hybnosti od všech elektronů:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i, \quad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i, \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$L = |l_1 - l_2| \dots |l_1 + l_2|, \quad S = |s_1 - s_2| \dots |s_1 + s_2|, \quad J = |L - S| \dots |L + S|.$$

K hodnotám L , S , J se přiřazuje term tvaru ^{2S+1}L a hladina $^{2S+1}L_J$, kde $2S + 1$ je multiplicita stavu, udávající pro $L > S$ počet hladin. Místo čísla L se obdobně jako u jednoelektronových stavů používají symboly S, P, D, F...

Racahovo značení používá přechodové vazebné schéma jK . Nejprve se sčítají momenty hybnosti stejných druhů \vec{l}_i , \vec{s}_i pouze od elektronů jádra se vznikem celkového orbitálního \vec{L} , spinového \vec{S} a výsledného \vec{J}_c momentu hybnosti jádra. Vektor \vec{J}_c se následně skládá s orbitálním momentem hybnosti vnějšího elektronu \vec{l}_{ext} za vzniku přechodového vektoru \vec{K} a přičtením spinového momentu hybnosti vnějšího elektronu \vec{s}_{ext} vznikne celkový moment hybnosti \vec{J} . V běžném způsobu zápisu skládání momentů hybnosti

$$\{ \langle [(l_1, \dots, l_i)L, (s_1, \dots, s_i)S] J_c, l_{\text{ext}} \rangle K, s_{\text{ext}} \} J. \quad (4)$$

Hladina je v Racahově značení potom popsána výrazem

$$1s^2 \dots nl_c^i ({}^{2S+1}L_{J_c}) n'l_{\text{ext}} [K]_J. \quad (5)$$

Část popisující slupku se někdy vynechává. Stav s hodnotou $J_c = 1/2$ tvoří u argonu, neonu tzv. čárkovaný systém, stavy s $J_c = 3/2$ systém nečárkovaný.

Paschenovo značení používané běžně u vzácných plynů je čistě empirické. Nejnižší excitované stavy s (např. stavy 3s u atomu neonu, 4s u argonu) jsou popsány symboly $1s_2 \dots 1s_5$, nejnižší p stavy $2p_1 \dots 2p_{10}$ atd. Stav konfigurace d však mohou být popsány kromě 3d i čárkovanými 3s. Stav jsou číslovány od vyšší energie k energii nižší, a tak si značení mezi jednotlivými vzácnými plyny nemusí odpovídat.

Hundova pravidla pro energii termů v rámci jedné konfigurace Pokud je to možné, elektrony zůstávají nespárované (mají rovnoběžné spiny).

1. Nejnižší energii má stav s nejvyšší spinovou multiplicitou.
2. Ze stavů se stejnou multiplicitou má nejnižší energii stav s nejvyšším orbitálním momentem hybnosti.
3. Pro stavy příslušné stejnému termu je v normálním případě nejnižší stav s nejmenším J ; v inverzním případě stav s největším J . Normální případ nastává, když slupka je zaplněna méně než z poloviny, je-li zaplněna více než z poloviny, jde o inverzní případ.

Povolené termy ekvivalentních elektronů Termy povolené Pauliho vylučovacím principem pro systémy s ekvivalentními elektrony (stejně n , l) mají sudý součet $L + S$. [4, s. 66].

35. Najděte možné hodnoty \vec{J} a jeho orientace pro jednoelektronový atom s elektronem ve stavu s $l = 1$.

36. Najděte LS term základního stavu atomu helia. [3, s. 64], 1S_0

37. Najděte LS termy excitovaných stavů atomu helia konfigurace $1s 2s$. [3, s. 64], $^1S_0, ^3S_1$

38. Najděte LS termy excitovaných stavů atomu helia konfigurace $1s 2p$.

39. Najděte LS term základního stavu atomu argonu. Konfigurace základního stavu argonu je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. 1S_0

40. Najděte LS termy stavů konfigurace $1s^2 2s^2 2p^1 3p^1$ atomu uhlíku C I. Stanovte, které termy skutečně existují.

41. Najděte LS termy stavů základní konfigurace $1s^2 2s^2 2p^2$ atomu uhlíku C I. Stanovte, které termy skutečně existují. Nakreslete schéma, ze kterého bude patrná vzájemná poloha hladin.

42. Najděte LS termy čtyř nejnižších excitovaných stavů atomu neonu. Konfigurace jeho základního stavu je $1s^2 2s^2 2p^6$.

Řešení: konfigurace $1s^2 2s^2 2p^5 3s$:

$$L = |1 - 0| \dots 1 + 0 = 1$$

$$S = |1/2 - 1/2| \dots 1/2 + 1/2 = 0, 1$$

$$J = 0, 1, 2$$

Celkem dostaneme čtyři termy $^1P_1, ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$.

43. Najděte v Racahově značení termy čtyř nejnižších excitovaných stavů atomu neonu.

Řešení: konfigurace $1s^2 2s^2 2p^5 3s$:

$$L = 1, \quad S = 1/2$$

$$J_c = |1 - 1/2| \dots 1 + 1/2 = 1/2, 3/2$$

$$K = J_c = 1/2, 3/2$$

$$J = |J_c - 1/2| \dots J_c + 1/2 = 0, 1 \text{ a } 1, 2$$

Celkem dostaneme čtyři termy:

$$^2P_{1/2}3s[1/2]_0, ^2P_{1/2}3s[1/2]_1$$

$$^2P_{3/2}3s[3/2]_1, ^2P_{3/2}3s[3/2]_2.$$

Výměnná a spin-orbitální interakce

Konstanta spinorbitální interakce pro čistě Coulombovské pole je rovna

$$\zeta_{nl} = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3 l(l + \frac{1}{2})(l + 1)}, \quad (6)$$

α je konstanta jemné struktury $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$. Rozštěpení hladin atomu vodíku při započtení relativistické korekce a spin-orbitální interakce (bez Lambova posuvu) nezávisí na l , ale pouze na j .

$$\Delta E = \alpha^2 \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{j + 1/2} \right) \frac{Z^4}{n^3} \text{Ry}$$

-
44. Ukažte, že požadavek nerozlišitelnosti elektronů vede na antisymetrickou či symetrickou prostorovou vlnovou funkci. Napište obě funkce v orbitalové reprezentaci.
 45. Napište kompletní vlnové funkce (se spinovou a prostorovou částí) singletového a tripletového stavu dvouelektronového atomu v orbitalové aproximaci. Funkce srovnajte s možnými hodnotami spinových kvantových čísel S a M_S .
 46. Ukažte, že neexistuje tripletový základní stav helia $1s^2\ ^3S$. Pomůcka: Napište kompletní vlnovou funkci včetně prostorové a spinové části a ukažte, že pro daný stav je prostorová funkce rovna nule.
 47. Ukažte pomocí poruchové teorie, že tripletový stav v dvouelektronovém atomu leží níže než singletový díky výměnné interakci. [2, s. 30]
 48. Odvoďte vztah pro energii spin-orbitální interakce.
 49. Stanovte konstantu spinorbitální interakce ζ_{nl} pro rozštěpení rezonančních dubletů atomů alkalicích kovů (Li, Na, K, Rb, Cs). Hodnoty vlnových délek najdete v tabulce 3. Jak závisí na atomovém čísle?
 50. Spočítejte rozštěpení hladin vodíku pro $n = 2$ a $l = 0, 1$ díky spin-orbitální interakci, výsledek porovnejte s obrázkem 6. Jsou rozdíly ve vlnových délkách přechodů měřitelné? Čím?
 51. Odvoďte vztah mezi vektorem momentu hybnosti \vec{l} nabitě částice o náboji q obíhající po kruhové dráze a jejím magnetickým momentem $\vec{\mu}$.
 52. Porovnejte jemnou a hyperjemnou strukturu spektrálních čar. Uvažte rozdíly mezi μ_S a μ_L .

Atom ve vnějším poli

Magnetické pole

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_{\parallel J} &= -g_J \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J}, \quad \mu_B = 9,274\,009\,15(23) \cdot 10^{-24} \text{JT}^{-1} \\ g_J &= 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \\ \Delta E_B &= -\vec{\mu}_{\parallel J} \vec{B} = g_J \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J} \vec{B} = g_J \frac{\mu_B}{\hbar} J_z B = g_J \mu_B M_J B\end{aligned}$$

Výběrová pravidla

$$\begin{aligned}\Delta M_J &= 0, \pi - \text{komponenty} \\ \Delta M_J &= \pm 1, \sigma - \text{komponenty}\end{aligned}$$

53. Odvoďte výše uvedený vztah pro Landého faktor g_J .

54. Nakreslete, jak se rozštěpí spektrální čára v magnetickém poli, která odpovídá přechodu mezi následujícími singletovými stavy:

- a) $^1D \rightarrow ^1P$,
- b) $^1F \rightarrow ^1D$

55. Vypočítejte, na kolik komponent se rozpadnou dvě čáry D sodíkového dubletu v magnetickém poli. [5, 5.6]; 4 a 6

56. Určete, jaké vlnové délky budou mít komponenty spektrální čáry kadmia $3^1D_2 \rightarrow 2^1P_1$. Vlnová délka přechodu bez přítomnosti magnetického pole je 643,847 nm.

Molekulová spektra

V dvouatomové molekule je symetrie určena mezijadernou osou. Na rozdíl od atomu orbitální moment hybnosti zde není zachovávající se veličinou a je silně vázán k mezijaderné ose. Zachovává se ale průmět orbitálního momentu hybnosti do směru jaderné osy (směr z), popsany pro jeden elektron kvantovým číslem m_l . U nerotující molekuly jsou stavy s opačným $m_l <> 0$ degenerované, zavádí se tedy nové kvantové číslo

$$\lambda = |m_l|.$$

Jednoelektronové molekulové orbitály se pak značí $\sigma, \pi, \delta, \phi$ pro $\lambda = 0, 1, 2, 3$.

Stav molekuly je popsán termovým symbolem

$$^{2S+1}\Lambda,$$

kde celkové spinové číslo S získané podobným způsobem jako u atomu (spin je slabě vázán k ose) a Λ udává průmět celkového orbitálního momentu hybnosti (který se opět nezachovává) \vec{L} do směru osy

$$\Lambda = \sum_i \lambda_i.$$

Místo hodnoty $\Lambda = 0, 1, 2, 3 \dots$ píšeme $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi \dots$

Termový symbol může být doplněn dalšími indikátory symetrie vlnové funkce (horní index $+/-$ pro stavy Σ , dolní index g/u pro molekuly se středovou symetrií).

Průmět \vec{S} do směru osy je vektor $\vec{\Sigma}$. Průmět celkového elektronického momentu hybnosti do směru mezijaderné osy je

$$\vec{\Omega} = \vec{\Lambda} + \vec{\Sigma}.$$

Rotující molekula má navíc moment hybnosti rotace, značí se většinou \vec{R} nebo \vec{N} . Výsledný moment hybnosti J je pak součtem

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{R}.$$

Jeho průmět do směru osy je stále $\vec{\Omega}$.

Rotační a vibrační termy a konstanty

$$F(v) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 \dots$$

$$B_v = B_e - \alpha_e(v+1/2) + \gamma_e(v+1/2)^2 \dots$$

$$D_v = D_e - \beta_e(v+1/2) \dots$$

$$G(v) = \omega_e(v+1/2) - \omega_e x_e(v+1/2)^2 + \omega_e y_e(v+1/2)^3 \dots$$

57. Odvod'te vztah pro vlastní frekvenci netlumeného harmonického oscilátoru tvořeného dvěma hmotnými body o hmotnostech m_1 a m_2 spojených vazbou o tuhosti k .

58. Stanovte vibrační frekvence molekul OH a OD a určete vzdálenost vibračních hladin. Potenciál vazby HO-H je dán závislostí

$$V(r - r_0) = \frac{1}{2} k_2 (r - r_0)^2 + \frac{1}{6} k_3 (r - r_0)^3, \quad k_2 = 870,7 \text{ N/m}, k_3 = -0.614 \times 10^{14} \text{ N/m}^2 [11].$$

Určete též vlnovou délku záření, které by bylo tímto oscilátorem absorbováno. Může molekula absorbovat záření vibracemi i na jiných frekvencích?

$$\omega_{OH} = 3737,761 \text{ cm}^{-1}, \lambda_{OH} = 2,67 \mu\text{m}$$

59. Odvod'te vztah pro energii tuhého rotátoru tvořeného dvěma hmotnými body o hmotnostech m_1 a m_2 ve vzdálenosti r_0 od sebe. Předpokládejte kvantování momentu hybnosti rotace molekuly. Ukažte, že rotační hladiny se při vzrůstajícím rotačním čísle R od sebe vzdalují.

60. Stanovte vzdálenost nejnižších rotačních hladin molekuly OH v základním stavu $X^2\Pi$. Rovnovážná délka vazby 0.96966 \AA . Určete též vlnovou délku záření, které by bylo absorbováno při rotačním přechodu $\Delta R = 1$.

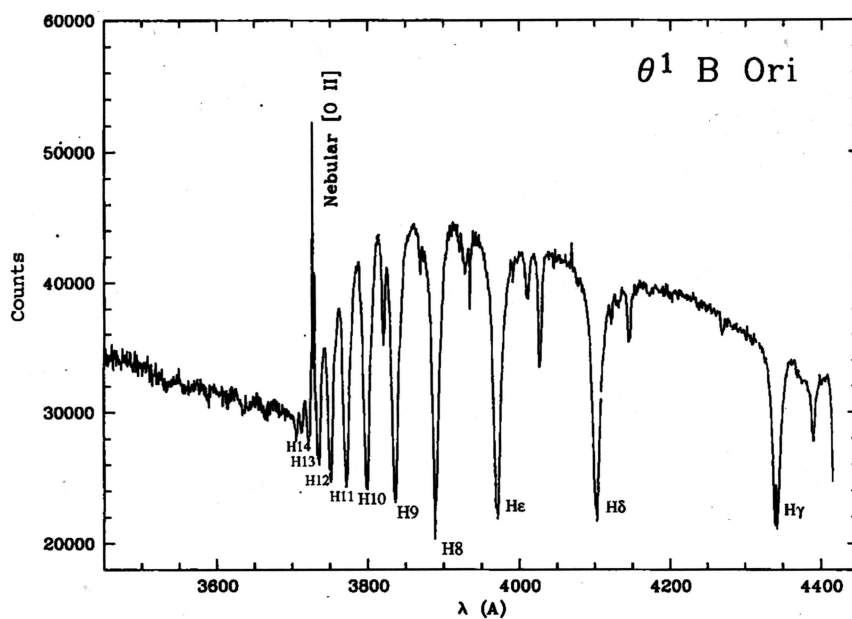
$$B = 18.910 \text{ cm}^{-1} \text{ asi spatne vysledek}$$

61. Metodou LCAO zkonstruuje dva nejnižší molekulové orbitály H_2^+ . Vysvětlete, proč v základním stavu existují molekuly H_2^+ , H_2 , He_2^+ , ale ne He_2 .
62. Napište term základního stavu molekuly H_2^+ . Výsledek porovnejte s tabulkami [8].
63. Najděte všechny možné typy elektronových termů dvouatomové molekuly, jejíž neuzavřená elektronová podslupka obsahuje
- jeden σ a jeden δ elektron,
 - jeden σ , jeden π a jeden δ elektron,
- [5, 8.4]
64. Stanovte teplotu, při které je střední kinetická energie translačního pohybu dvouatomových molekul rovna jejich rotační energii v prvním nabuzeném rotačním stavu. Vypočtěte tuto teplotu pro H_2 a O_2 . [5, 8.1]; 117 K a 2,76 K
65. Vypočtěte poměr molekul NO excitovaných do prvního ($v = 1$) a druhého ($v = 2$) vibračního stavu při teplotě plynu 300 K a 3000 K. Vypočtěte totéž pro rotační stavy. Vibrační stavy jsou nedegenerovány, rotační stavy mají statistickou váhu $2J + 1$. [5, 8.8]

Reference

- [1] Palmer C., Loewen E. (2014) *Diffraction Grating Handbook*. Newport.
- [2] Thorne A., Litzén U. a Johansson S. (1999) *Spectrophysics. Principles and Applications*. Berlin – Heidelberg – New York: Springer-Verlag.
- [3] Atkins P. W. (1999) *Physical Chemistry*. Oxford University Press.
- [4] Tennyson J. (2005) *Astronomical spectroscopy*. Imperial College Press.
- [5] Janča J. *Cvičení z atomové fyziky*. UJEP Brno.
- [6] Struve W. S. (1987) *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. Wiley & Sons.
- [7] Houden J. T. (1970) *NBS Monograph 115 The Calculation of Rotational Energy Levels and Rotational Line Intensities in Diatomic Molecules* <http://physics.nist.gov/Pubs/Mono115/cover.html>
- [8] NIST Chemistry WebBook. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [9] NIST Atomic Spectra Database. <http://webbook.nist.gov/asd/>
- [10] Flame Photometry.
- [11] Bernardi F., Schlegel H. B and Wolfe S. (1976) *Journal of Molecular Structure* **35** 149

Tabulky a grafy k příkladům



Obrázek 1: Spektrum hvězdy Θ^1 B Ori s absorpcí na Balmerově sérii. Převzato z [4].

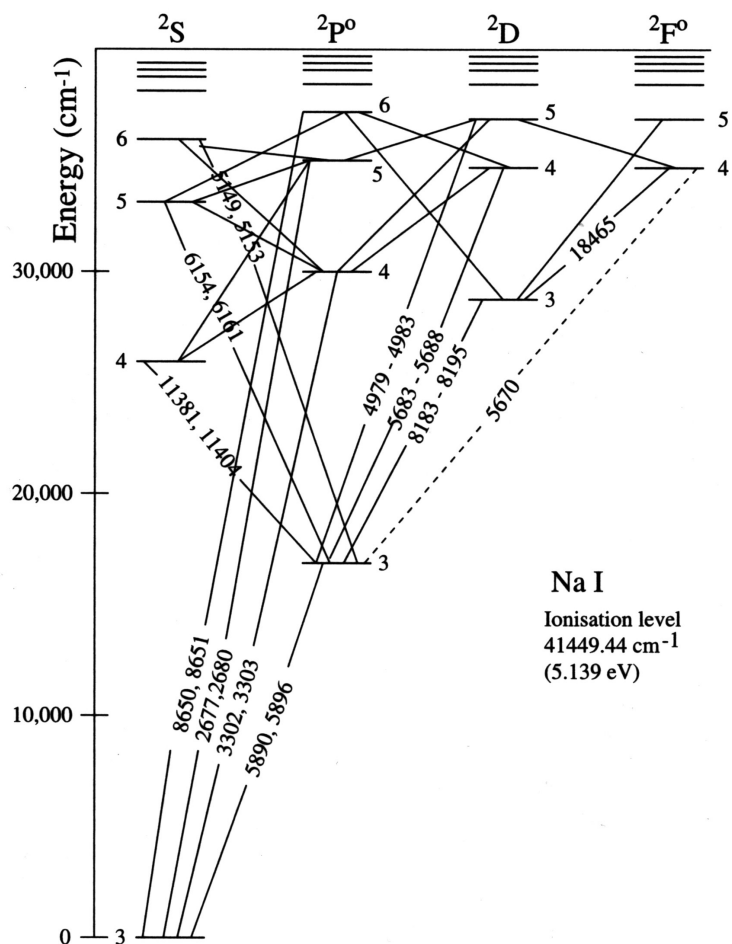
	H							He
1s	1							1.6875
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1s	2.6906	3.6848	4.6795	5.6727	6.6651	7.6579	8.6501	9.6421
2s	1.2792	1.9120	2.5762	3.2166	3.8474	4.4916	5.1276	5.7584
2p			2.4214	3.1358	3.8340	4.4532	5.1000	5.7584
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
1s	10.6259	11.6089	11910	13.5754	14.5578	15.5409	16.5239	17.5075
2s	6.5714	7.3920	8.2136	9.0200	9.8250	10.6288	11.4304	12.2304
2p	6.8018	7.8258	8.9634	9.9450	10.9612	11.9770	12.9932	14.0082
3s	2.5074	3.3075	4.1172	4.9032	5.6418	6.3669	7.0683	7.7568
3p			4.0656	4.2852	4.8864	5.4819	6.1161	6.7641

Data: E. Clementi and D.L. Raimondi, *Atomic screening constants from SCF functions*. IBM Res. Note NJ-27 (1963).

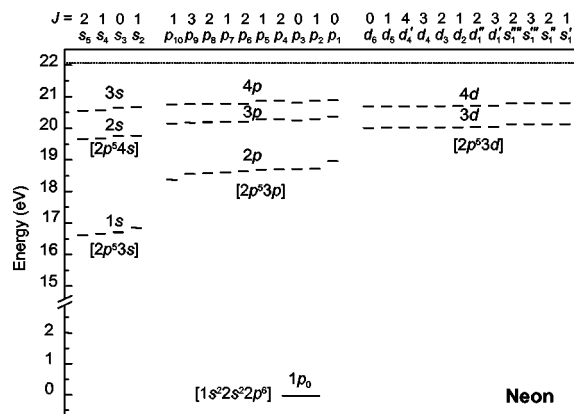
Tabulka 1: Odstínění jaderného náboje neutrálních atomů. Tabulka udává hodnoty efektivního náboje jádra $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$.

l		$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = \infty$
0	s	1.373	1.357	1.353	1.351	1.348
1	p	0.883	0.867	0.862	0.857	0.855
2	d	0.012	0.013	0.014	0.014	0.015
3	f	—	0.000	0.000	0.000	0.000

Tabulka 2: Kvantový defekt δ_{nl} stavů atomu sodíku



Obrázek 3: Grotrianovský diagram atomu sodíku



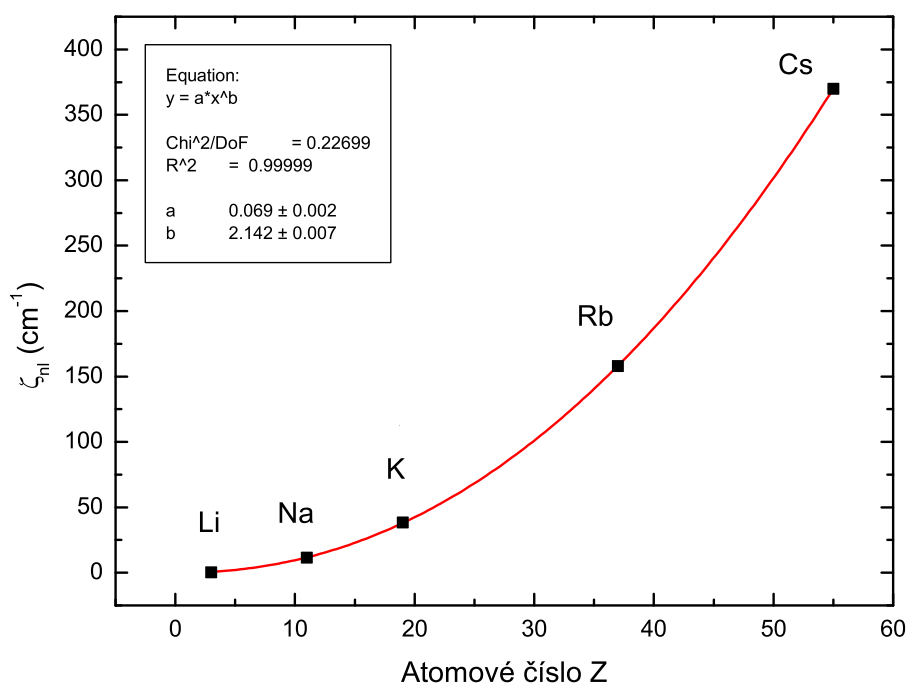
Obrázek 2: Schéma energiových hladin atomu neonu v Paschenově značení. Konfigurace jsou uvedeny v závorkách. Převzato z práce [Chilton 2000].

Element	Emission Line (λ nm)	Temperature °Kelvin		
		2000	3000	4000
Sodium	589	1×10^{-5}	6×10^{-4}	4×10^{-3}
Potassium	767	1.7×10^{-4}	3.8×10^{-3}	1.8×10^{-2}
Lithium	670	4.4×10^{-5}	1.5×10^{-5}	9.4×10^{-3}
Calcium	422	1×10^{-7}	4×10^{-7}	6×10^{-4}
Magnesium	285	3.4×10^{-11}	1.5×10^{-7}	1×10^{-5}

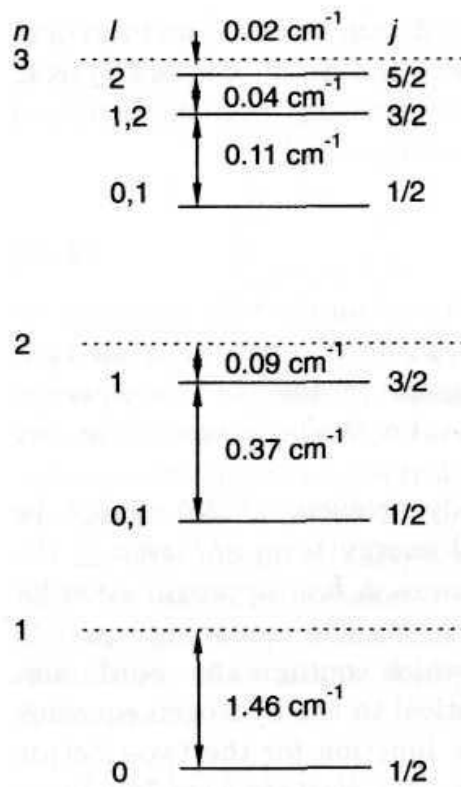
Obrázek 4: Poměr koncentrace atomů v rezonančních stavech alkalických kovů při plamenové spektroskopii [10].

prvek	přechod	λ_0 (nm)		E (cm^{-1})	
		$^2S_{1/2} - ^2P_{3/2}$	$^2S_{1/2} - ^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$	$^2P_{1/2}$
Li	$1s^2 2s - 1s^2 2p$	670.961	670.976	14 904.00	14 903.66
Na	$2p^6 3s - 2p^6 3p$	589.1583264	589.7558147	16 973.36619	16 956.17025
K	$3p^6 4s - 3p^6 4p$	766.7008906	770.1083536	13 042.896027	12 985.185724
Rb	$4p^6 5s - 4p^6 5p$	780.2414	794.9789	12 816.545	12 578.950
Cs	$5p^6 6s - 5p^6 6p$	852.34727589	894.592960021	11 732.3071041	11 178.26815870

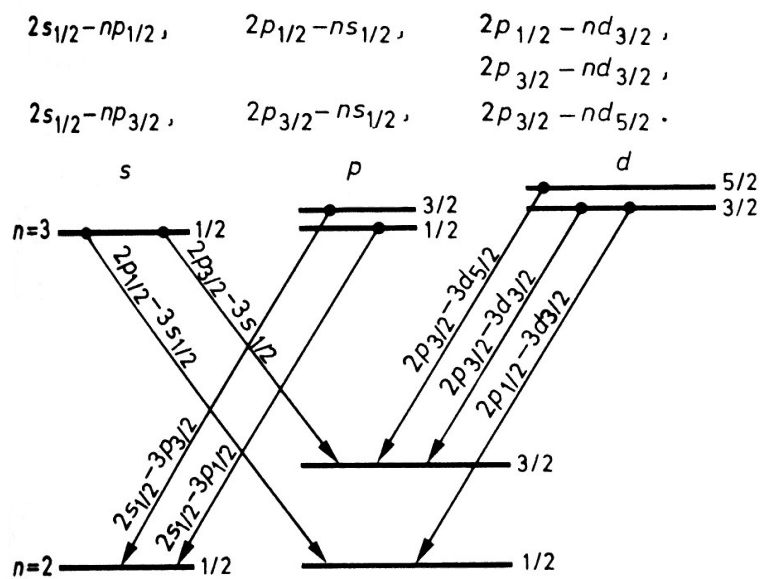
Tabulka 3: Pozorované vakuové vlnové délky rezonančních dubletů alkalických kovů. Ve vzduchu má sodíkový dublet D vlnové délky 588.9950943 a 589.5924237 nm. Zdroj <http://www.nist.gov/asd>.



Obrázek 5: Konstanta spin-orbitální interakce pro alkalické kovy a rezonanční hladiny termu np^2P .



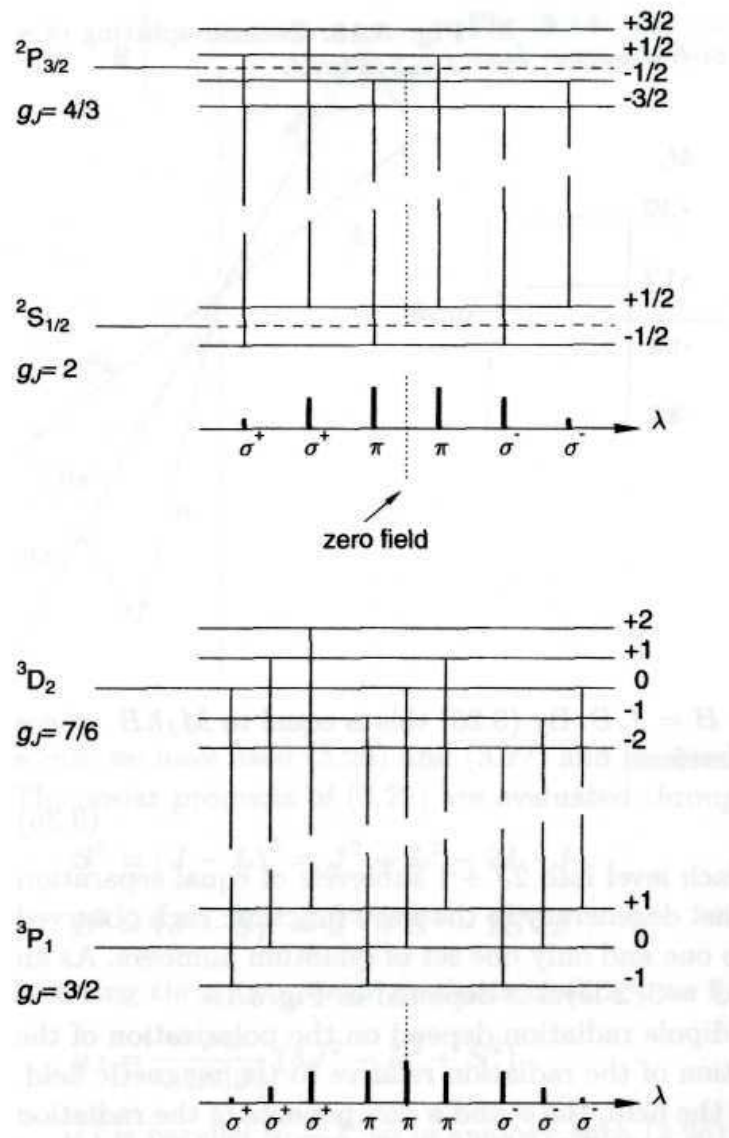
Obrázek 6: Skutečná struktura hladin vodíku pro $n = 1, 2, 3$ (bez Lambova posuvu). Nerelativistická hodnota je zobrazena tečkovaně. Měřítko se mění podle $1/n^2$.



Obrázek 7: Komponenty spektrální čáry H α .

Observed Wavelength Air (nm)	A_{ki} (s^{-1})	f_{ik}	S_{ik} (a.u.)	$\log(g_i f_{ik})$	Acc.	E_i (eV)	E_k (eV)	Lower Level Conf., Term, J	Upper Level Conf., Term, J	$g_i - g_k$	Type
121.56699	6.2648e+08	2.7760e-01	2.2220e+00	-0.25554	AAA	0.000000000000000	- 10.19885106866	1s 2S $1/2$	2p $^2P^o$ $3/2$	2 - 4	
121.56699	6.2649e+08	1.3881e-01	1.1110e+00	-0.55656	AAA	0.000000000000000	- 10.19880570432	1s 2S $1/2$	2p $^2P^o$ $1/2$	2 - 2	
121.56701	4.6986e+08	4.1641e-01	3.3331e+00	-0.07945	AAA	0.000000000000000	- 10.1988353	1s 2S $1/2$	2	2 -	
121.5673123130200	2.495e-06		3.323e-10		AAA	0.000000000000000	- 10.19881007922431	1s 2S $1/2$	2s 2S $1/2$	2 - 2	M1

Tabulka 4: Záznam pro $L\alpha$ v NIST ASD.



Obrázek 8: Anomální Zeemanův jev