

# Struktura a spektra atomů

## C4020 Pokročilá fyzikální chemie

1. P. Atkins: Fyzikální chemie, Kapitola 9
2. M. Hollas: Modern Spectroscopy, Kapitola 7.1 (Atomic Spectroscopy)
3. Ira Levine: Quantum Chemistry, Kapitola 11 (Many-Electron Atoms), 4 (Angular Momentum), 10 (Electron Spin)

Dominik Heger

- Hybnost (momentum)  $p=mv$
- Moment setrvačnosti (moment of inertia)  $I=mr^2$
- Moment hybnosti (angular momentum)  $L = r \times p$



Houpačka (see-saw (z Franc. ci-ça (tady-tam)), teeter-totter) 2

# Moment hybnosti

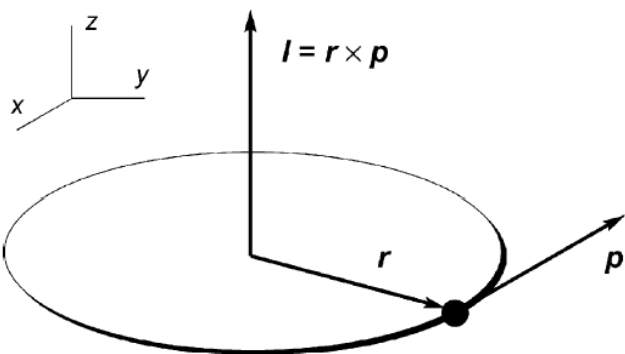
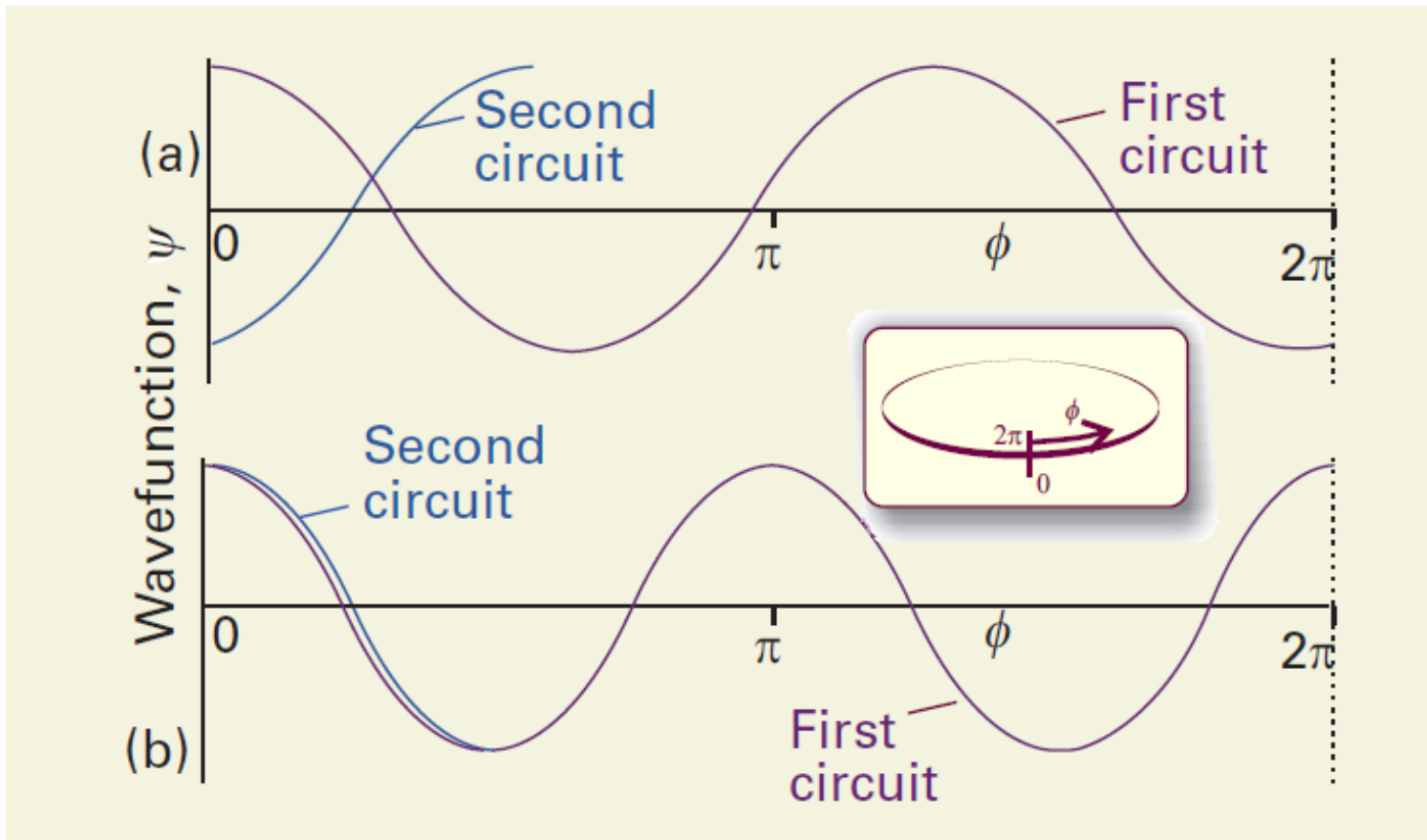


Figure 1.11 Angular momentum  $l$  of a mass point running on a circular orbit

# Proč je rotace kvantovaná?

Příklad pro pohyb částice na kružnici



# Rotace částice po kružnici

$$L = r \times p$$

$$p\lambda = h$$

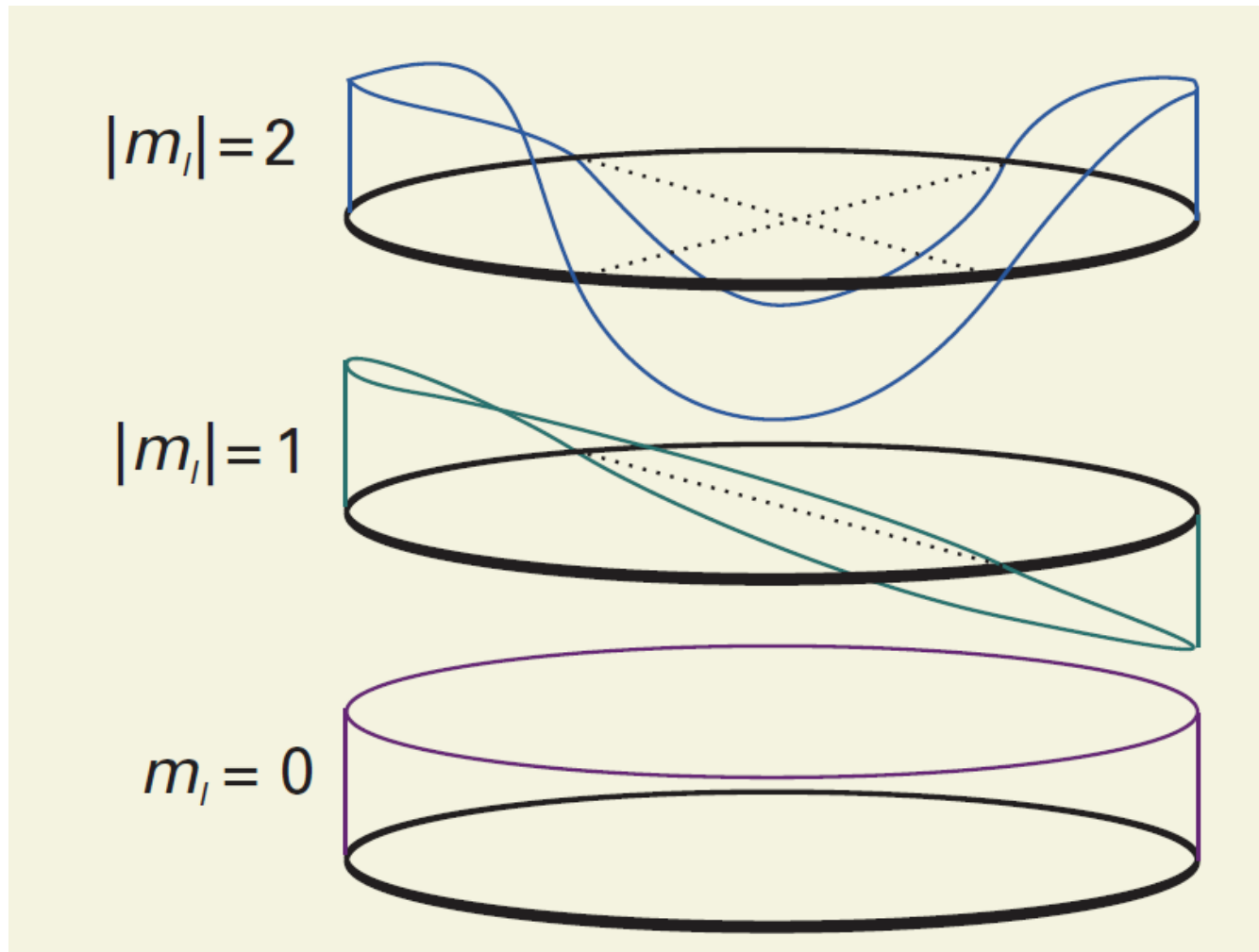
$$L = r \times \frac{h}{\lambda}$$

$$n\lambda = 2\pi r$$

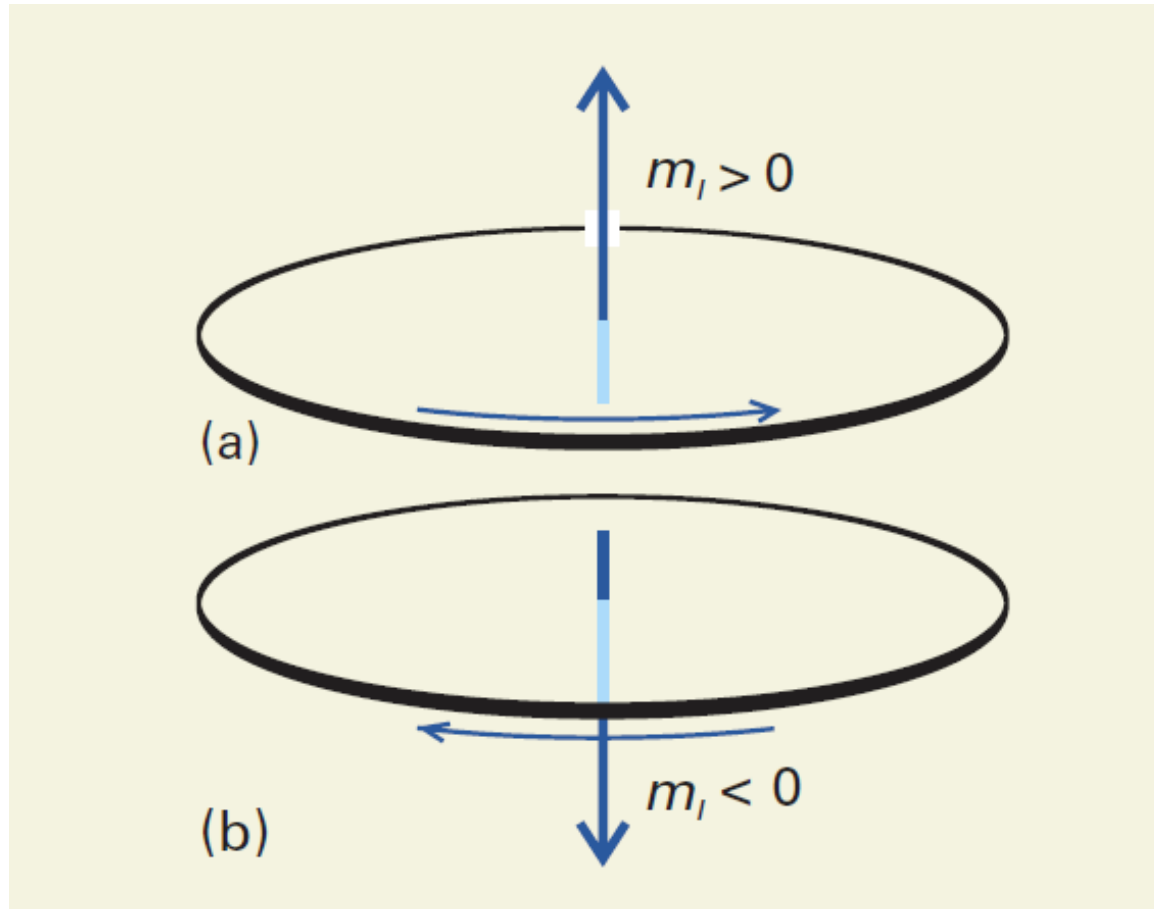
$$L = m_l \hbar, \text{ where } m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$E = \frac{L^2}{2I} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I}$$

# 3D znázornění vyhovující vlny na kruhu



# Znaménko $m_l$ určuje směr $L$



# Rotace ve trojrozměrném prostoru, částice na kouli

Z řešení Schroedingerovy rovnice vychází akceptovatelné vlnové funkce charakterizované dvěma kvantovými čísly:

**Kvantové číslo orbitálního momentu hybnosti  $l$ .**

$$l = 0, 1, 2, \dots$$

**Magnetické kvantové číslo  $m_l$ .**

$$m_l = l, l - 1, \dots, 0, \dots, -l.$$

$$E = l(l + 1) \frac{\hbar^2}{2I}, l = 0, 1, 2, \dots$$

Srovnáním s:

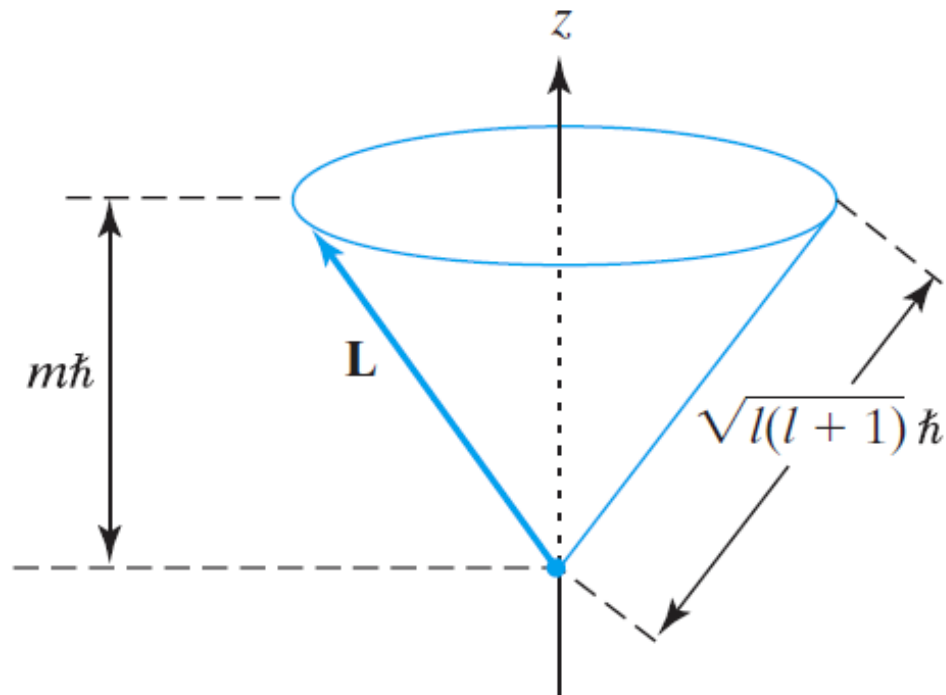
$$E = \frac{L^2}{2I}.$$

Dostáváme, pro velikost orbitálního momentu hybnosti:

$$|L| = \sqrt{l(l + 1)} \hbar, l = 0, 1, 2, \dots$$

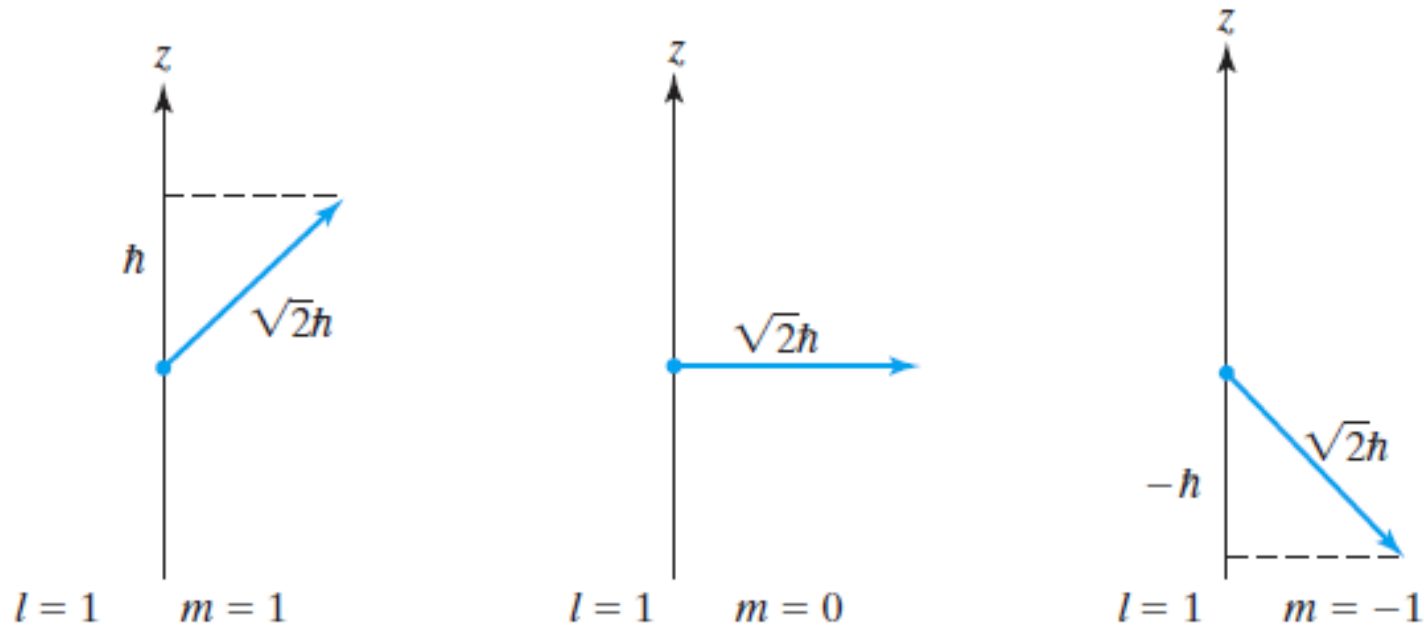


# Vektorová interpretace momentu hybnosti $\mathbf{L}$ , ve vztahu k $l$ a $m_l$



**FIGURE 5.6** Orientation of  $\mathbf{L}$ .

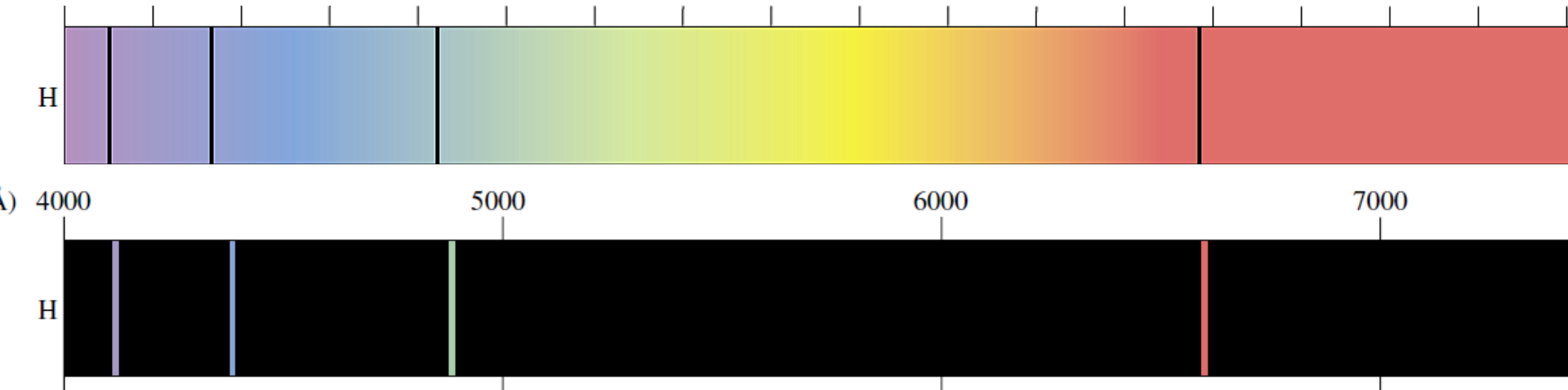
# Vektorová interpretace momentu hybnosti $L$ , ve vztahu k $l$ a $m_l$



# Záření a absorpce atomu vodíku

(příklad jednoelektronového atomu)

1. **Pozorování:** Anders Jonas Ångström (1814-1874, Švédsko)

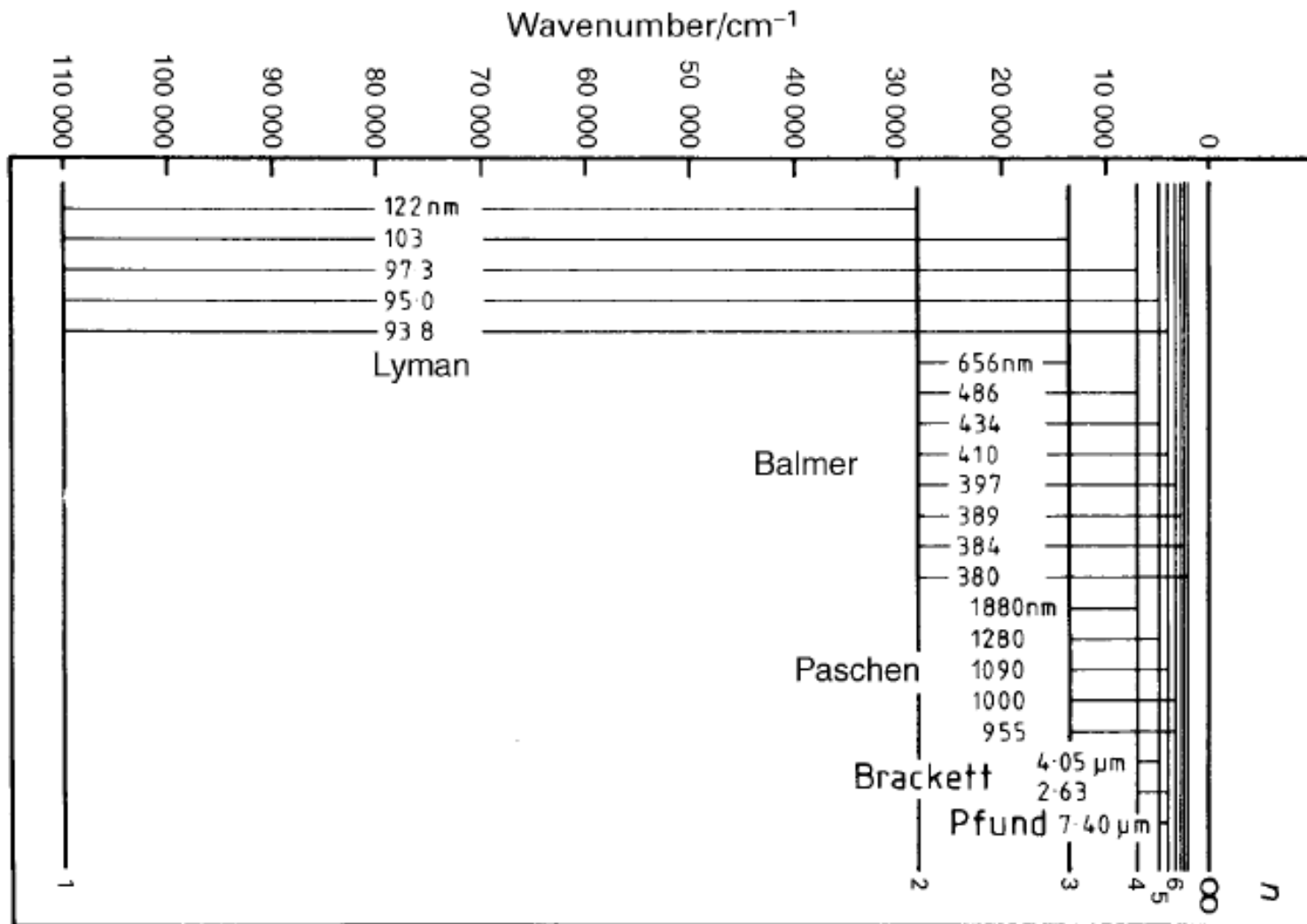


2. **Matematické vysvětlení:** Johann Jakob Balmer (1825-1898, Lausen, Švýcarsko)

$$\lambda = h \times \left( \frac{n^2}{n^2 - m^2} \right); h = 3645 \frac{\text{mm}}{10^7}; m = 2;$$

3. **Fyzikálně-chemický význam:** Niels Bohr (1885-1962, Dánsko)

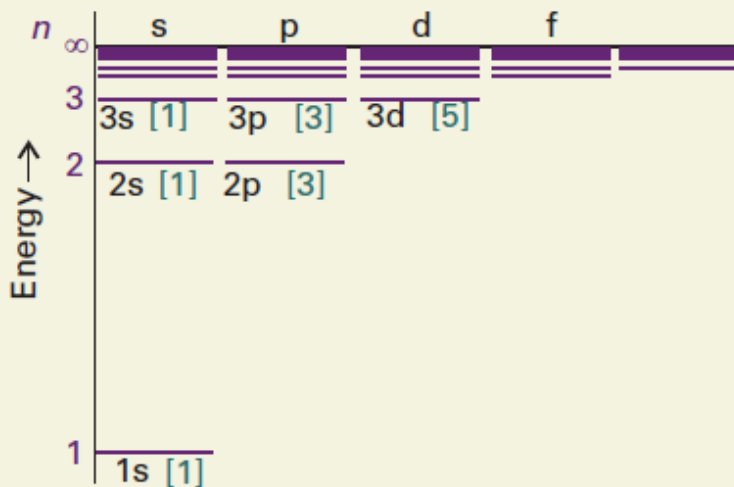
# Atom vodíku - pozorování



**Figure 1.1** Energy levels (vertical lines) and observed transitions (horizontal lines) of the hydrogen atom, including the Lyman, Balmer, Paschen, Brackett and Pfund series

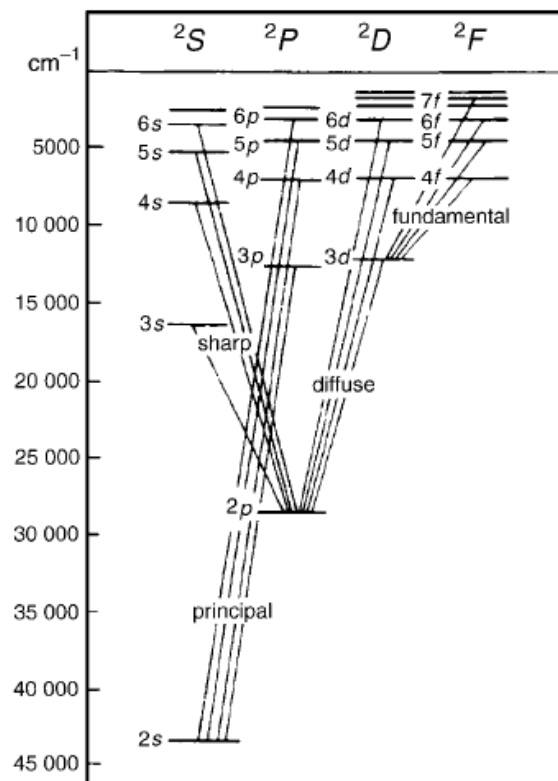
# Víceelektronové interakce způsobí rozštěpení hladin o stejném $n$ ale různém $l$

Atom vodíku



**Fig. 4.7** The energy levels of the hydrogen atom showing the subshells and (in square brackets) the numbers of orbitals in each subshell. In hydrogenic atoms, all orbitals of a given shell have the same energy.

Atom lithia



**Figure 7.6** Grotrian diagram for lithium

# Atomový orbital

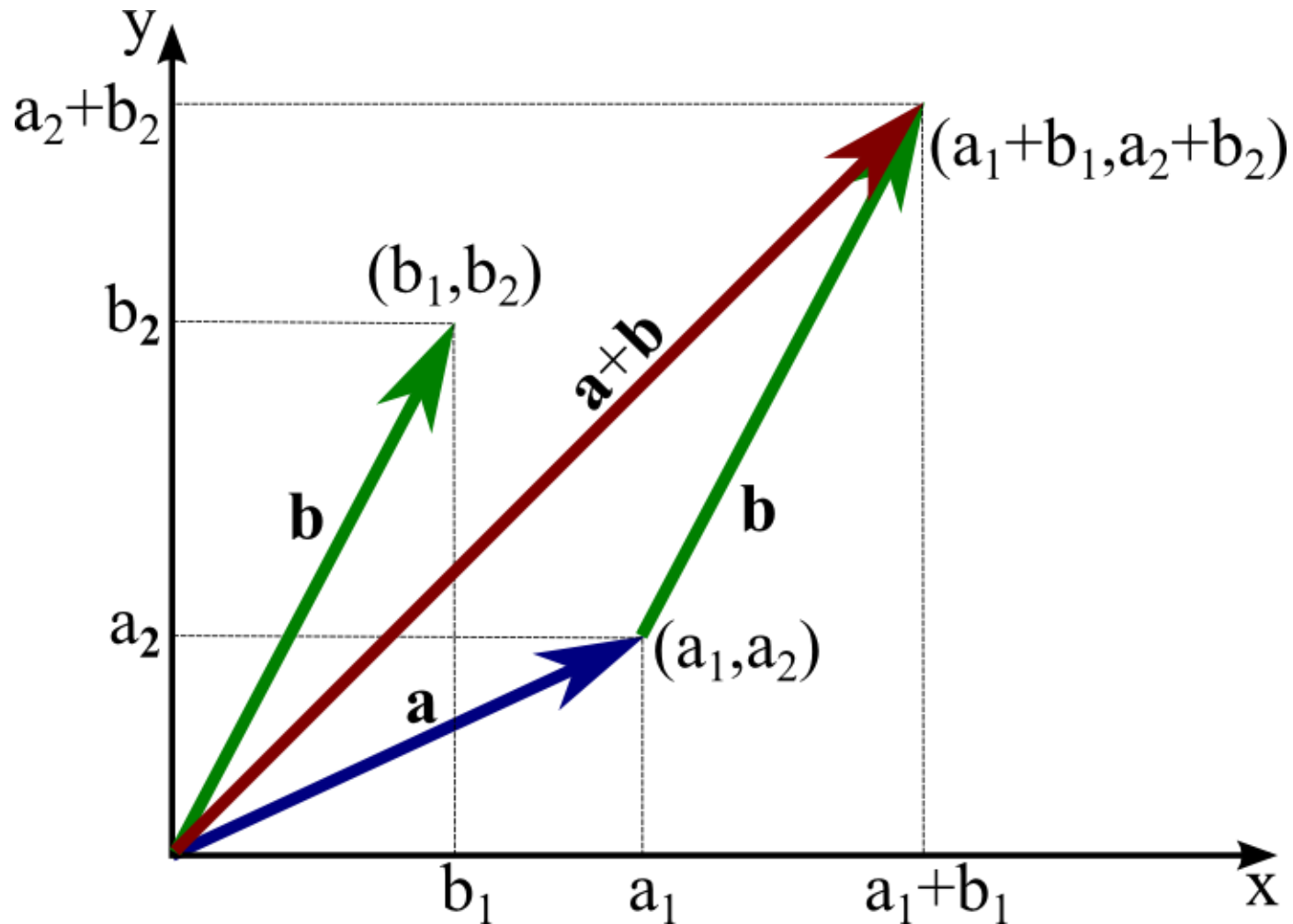
- Jednoelektronová vlnová funkce
- Všechny orbitaly se stejným hlavním kvant. číslem  $n$  tvoří tzv. slupku:

$$\begin{array}{cccc} n = & 1 & 2 & 3 & 4 \dots \\ & K & L & M & N \dots \end{array}$$

- Orbitaly se stejným hlavním kvantovým číslem, ale rozdílnými vedlejšími kvantovými čísly tvoří tzv. podslupky:

$$\begin{array}{ccccccc} l = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \dots \\ & s & p & d & f & g & h & i \dots \end{array}$$

# Sčítání (magnetických) vektorů



# Orbitální moment hybnosti pro atomy s více elektrony

Celkový orbitální moment hybnosti atomu s  $n$  elektrony je dán jako vektorový součet orbitálních momentů hybností jednotlivých elektronů:

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^n \mathbf{L}_i$$

$$|\mathbf{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

Neb elektronová vlnová funkce splňuje vztah:

$$\hat{L}^2\psi = l(l+1)\hbar^2\psi$$

Kvantové číslo celkového orbitálního momentu hybnosti vzniklého součtem dvou momentů hybnosti může nabývat hodnot:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$

Kódování pro  $L$ :

$L$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
letter	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	<i>I</i>	<i>K</i>	<i>L</i>



# Celkový orbitální moment hybnosti ( $L$ ) pro atom

Př. 1: uhlíku v excitovaném stavu s elektronovou konfigurací:  
 $1s^2 2s^2 2p^1 3d^1$ .

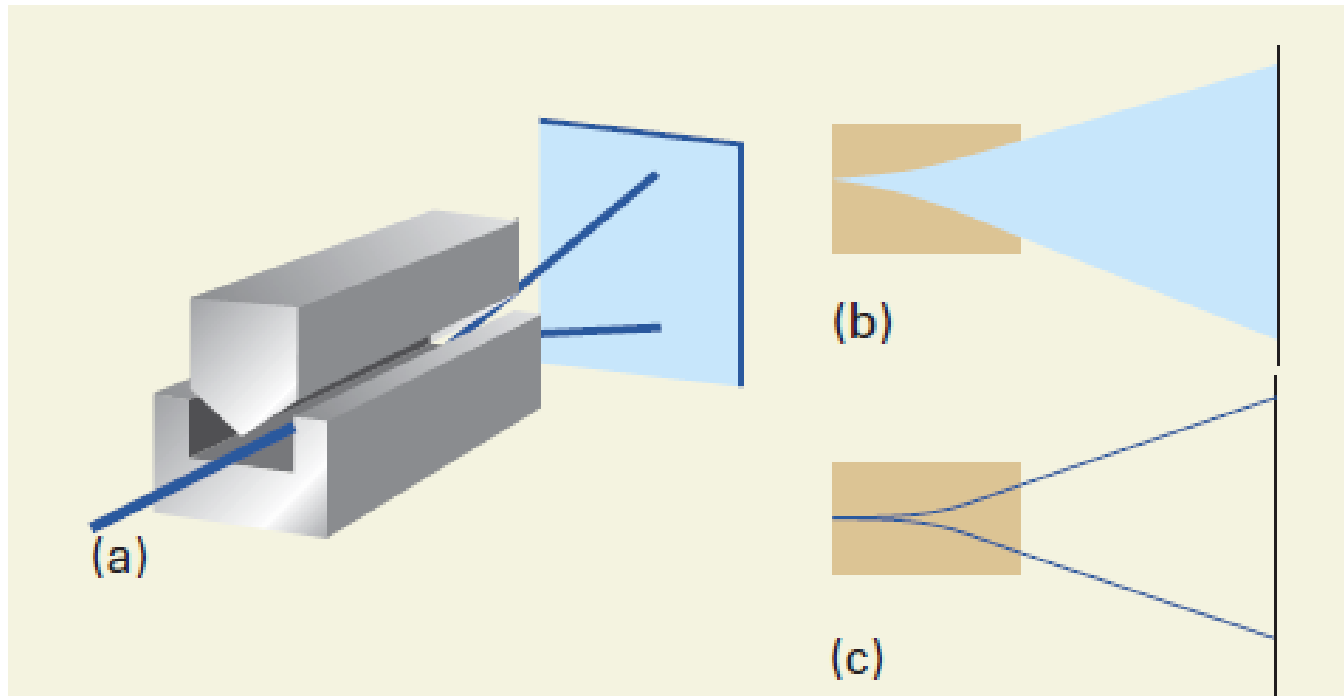
Jaké jsou možné hodnoty  $L$ ?

$$L = 3, 2, 1 \text{ (F, D, P)}$$

Př. 2: Ag:  $KLM 4s^2 4d^{10} 5s^1$

# Stern-Gerlach experiment (1921)

## „Prostorové kvantování“

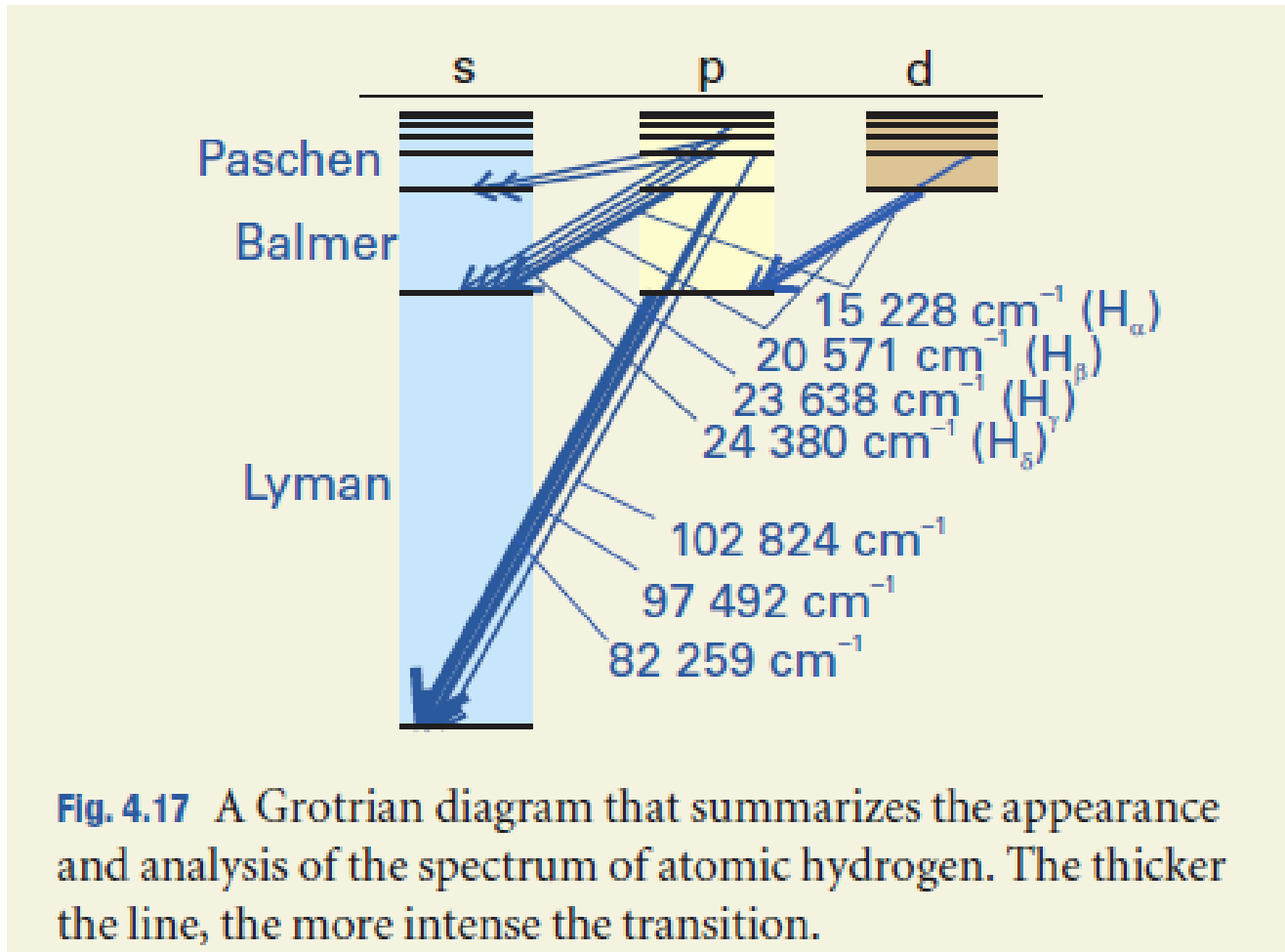


**Fig. 3.15** (a) The experimental arrangement for the Stern–Gerlach experiment: the magnet provides an inhomogeneous field. (b) The classically expected result. (c) The observed outcome using silver atoms.

**TABLE 11.2 Terms Arising from Various Electron Configurations**

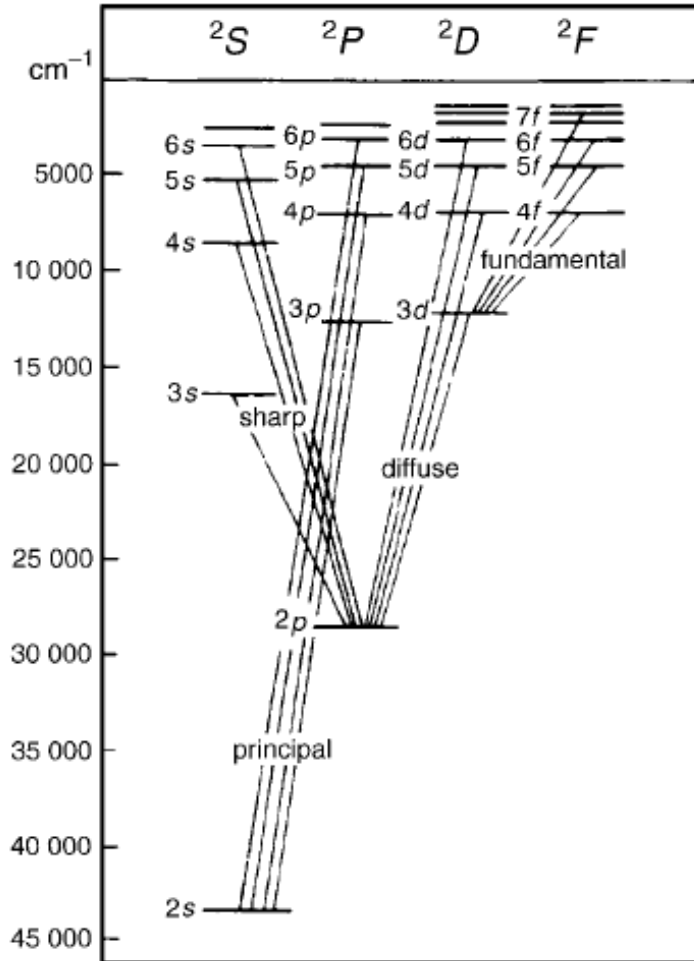
Configuration	Terms
<i>(a) Equivalent electrons</i>	
$s^2; p^6; d^{10}$	$^1S$
$p; p^5$	$^2P$
$p^2; p^4$	$^3P, ^1D, ^1S$
$p^3$	$^4S, ^2D, ^2P$
$d; d^9$	$^2D$
$d^2; d^8$	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
$d^3; d^7$	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D(2), ^2P$
$d^4; d^6$	$\left\{ \begin{array}{l} ^5D, ^3H, ^3G, ^3F(2), ^3D, ^3P(2) \\ ^1I, ^1G(2), ^1F, ^1D(2), ^1S(2) \end{array} \right.$
$d^5$	$\left\{ \begin{array}{l} ^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G(2) \\ ^2F(2), ^2D(3), ^2P, ^2S \end{array} \right.$
<i>(b) Nonequivalent electrons</i>	
$ss$	$^1S, ^3S$
$sp$	$^1P, ^3P$
$sd$	$^1D, ^3D$
$pp$	$^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$

# Elektronové přechody pro atom vodíku

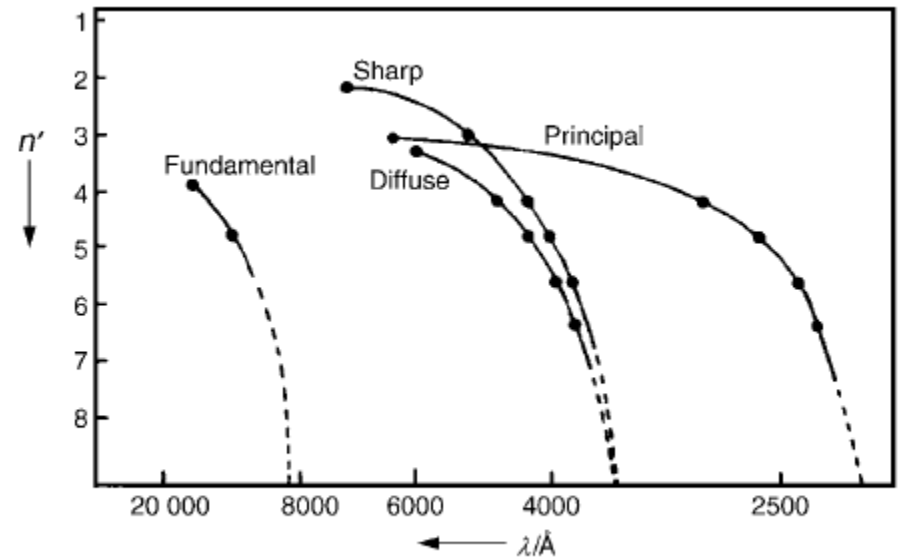


Chybné přechody v obr. 9.17 českého Atkinse!

# Elektronové přechody v alkalických kovech

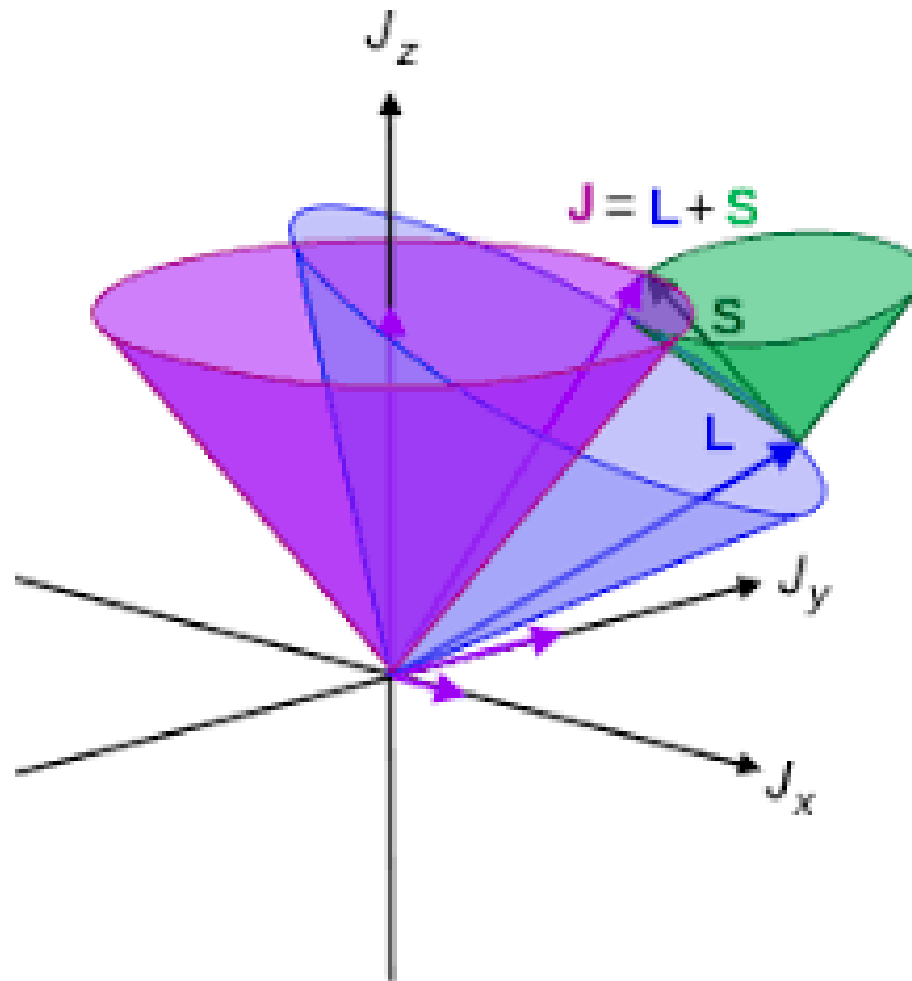


**Figure 7.6** Grotrian diagram for lithium

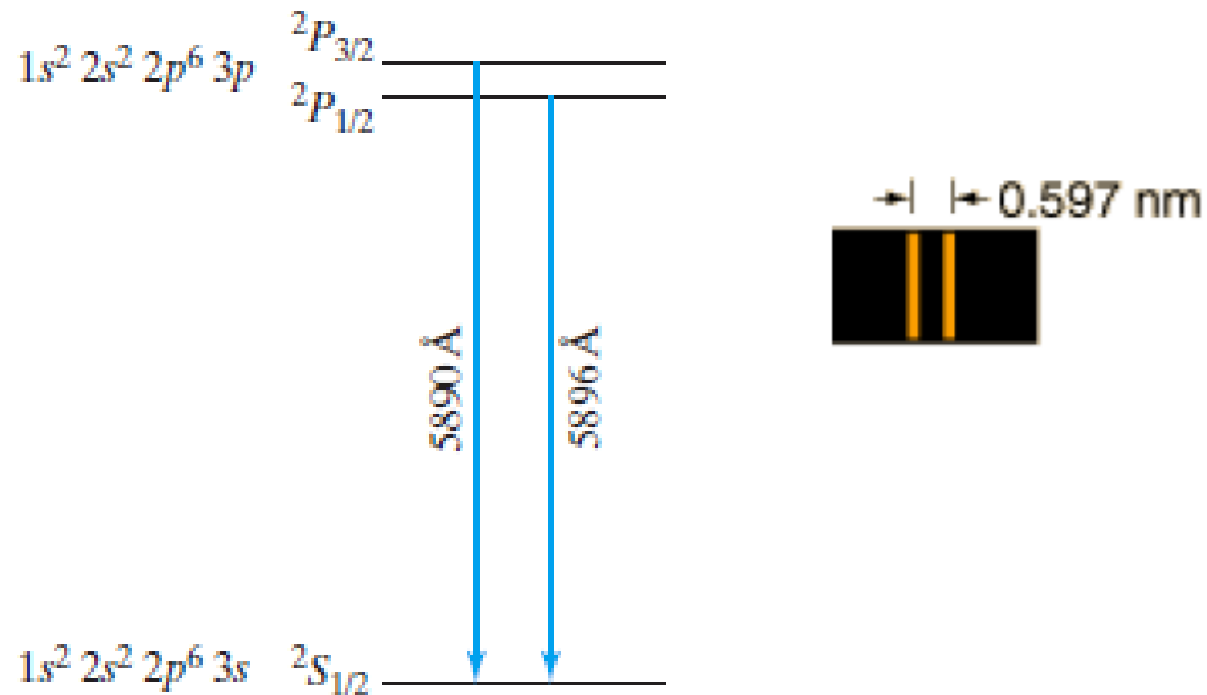


**Figure 7.5** Four series in the emission spectrum of lithium

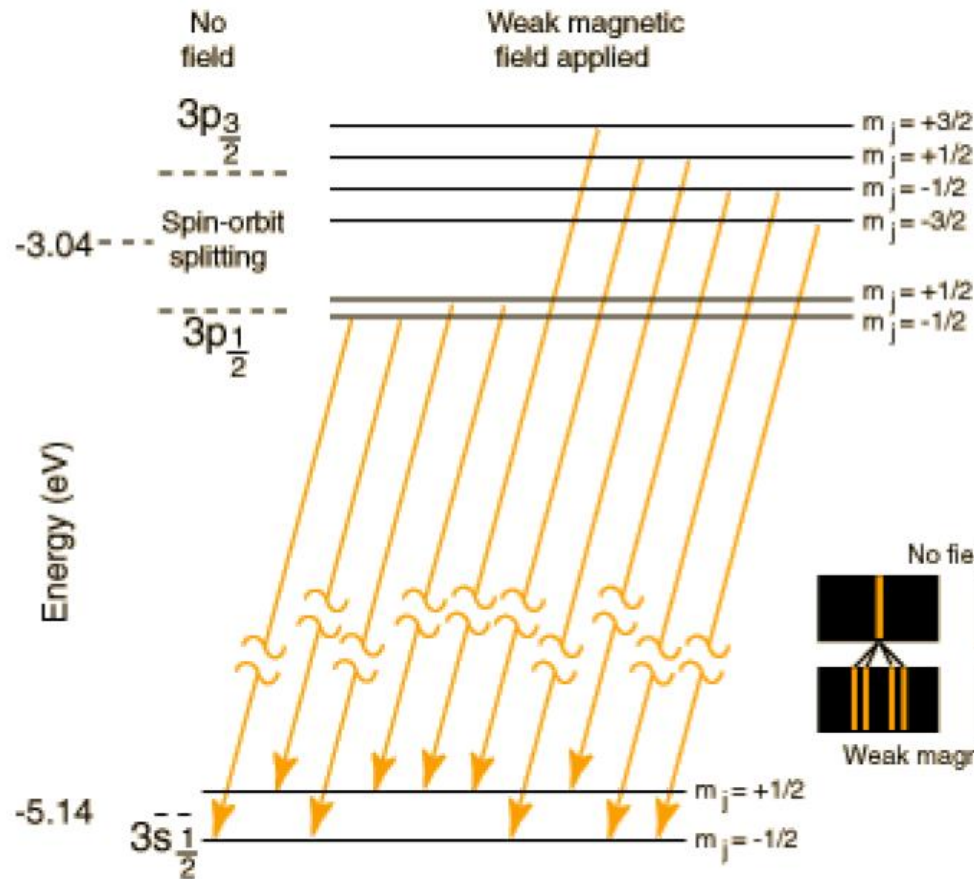
# Spin-orbitální interakce



# Spin-orbitální interakce



# Zeemanův efekt



Rozštěpení hladin působením vnějšího magnetického pole.



# Shrnutí

