

Atomová a molekulová spektroskopie

Zdeněk Navrátil, Antonín Brablec

Ústav fyzikální elektroniky Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity, Brno

Tato prezentace nepokrývá přednášku v úplnosti. V řadě míst jen poskytuje doplňkové tabulky a grafy.

Osnova

- 1 Úvod
 - Organizace výuky
 - Historický vývoj
 - Základní poznatky
- 2 Atomová spektroskopie
 - Atom vodíku
 - Atom helia
 - Víceelektronové atomy
 - Alkalické kovy
 - Další prvky
 - Zářivé procesy
 - Vnější pole
- 3 Molekulová spektroskopie
 - UV/VIS spektra
 - IR spektra
 - Teorie struktury molekuly a molekulových spekter

Organizace výuky

- přednáška (Navrátil, Brablec)
- cvičení (Brablec, Navrátil)
- praktická část v laboratoři (Slavíček)

Zaměření předmětu (IS)

Cíle Na konci kurzu budou studenti chápat základy atomové a molekulární fyziky, tak aby je bylo možné využít k diagnostice plazmatu pomocí optické emisní spektroskopie. Praktické dovednosti studenti získají v laboratoři při měření typických spekter a při řešení vybraných problémů z atomové a molekulární spektroskopie.

Osnova Základy teorie struktury atomů ● atomy s jedním elektronem - Schrodingerova rovnice pro atomy 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 interakce energetických hladin v systémech se dvěma elektrony ● atomy s mnoha elektrony - aproximace centrálním polem, LS vazba, odchylky od čisté LS vazby, polohová interakce ● radiační přechody a výběrová pravidla - časově závislé poruchy, elektromagnetická interakce, dipólová aproximace, výběrová pravidla pro dipólové přechody, výběrová pravidla a multiplety v LS vazbě zakázané přechody Struktura atomů a atomová spektra ● systémy s jedním elektronem - alkalické kovy, spektrální série, další systémy s jedním elektronem ● systémy se dvěma elektrony - systémy v základním stavu s^2 , systémy v základním stavu p^2 , vzácné plyny ● komplexní atomy ● interpretace spekter ● vnitřní excitace a autoionizace ● izoelektronové sekvence ● atomová struktura a periodická tabulka prvků ● jaderné efekty - hyperjemná struktura, izotopy ● vliv vnějších polí - Zeemanův a Starkův efekt Analýza atomových spekter ● pozorování, empirické vztahy, termy, určování ionizační energie, databáze spektrálních čar a energetických hladin Struktura molekul ● Born-Oppenheimerova aproximace ● elektronová energie dvouatomových molekul - symetrické vlastnosti symetrických orbitálů, obecná struktura dvouatomových molekul, elektronové stavy ● vibrační a rotační energie dvouatomových molekul polyatomární molekuly Molekulární spektra ● pravděpodobnost přechodu a výběrová pravidla pro dvouatomové molekuly ● rotační a vibrační spektra dvouatomových molekul ● elektronová spektra - Hundova vazba, Franck - Condonův princip. Přednášky jsou doplněny laboratorním cvičením a řešením typických problémů z atomové a molekulární spektroskopie.

Metody hodnocení Účast na laboratorních cvičení, jakož i na řešení příkladů, je povinná. Předmět je ukončen klasickou ústní zkouškou.

Požadavky k ukončení předmětu

- zkouška
- 80% účast na cvičení
- účast na praktické části, vypracování protokolu z měření
- diskuze nad protokolem z měření, 2 otázky

Literatura

fyzika atomů a molekul

- A. Thorne, U. Litzen, S. Johansson. *Spectrophysics, Principles and Applications*. Springer, 1999.
- P. Atkins & J. de Paula. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 2006.
- I. I. Sobelman. *Atomic Spectra and Radiative Transitions*. Springer-Verlag, 1992.
- G. Herzberg. *Molecular spectra and molecular structure. 1. Spectra of diatomic molecules*. D. Van Nostrand Company Inc, 1950.
- W. S. Struve. *Fundamentals of Molecular spectroscopy*. John Wiley and Sons, 1986.
- J. Tennysson. *Astronomical Spectroscopy, An Introduction to the Atomic and Molecular Physics of Astronomical Spectroscopy*. Imperial College Press, 2005.

spektrometry

- J. F. James. *Spectrograph Design Fundamentals*. Cambridge University Press, 2009.
- C. Palmer. *Diffraction Grating Handbook (7th edition)*. Richardson Gratings, Newport Corporation, 2014.

optická diagnostika plazmatu

- G. V. Marr. *Plasma spectroscopy*. Elsevier Publishing Company, 1968
- H.-J. Kunze. *Introduction to Plasma Spectroscopy*. Springer-Verlag, 2009.
- R. Griem. *Spectral line broadening by plasma*. Academic Press, 1974

Newtonův experiment

Newton, 1664/1666

- 1 barvy nevznikají odrazem a lomem, ale jsou vlastností světla
- 2 bílé světlo je složené z různých barev tvořících duhu
- 3 spektrální světlo už nelze rozložit
- 4 barva těles je určena schopností odrážet druhy světla

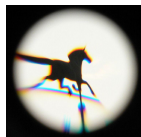
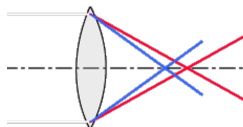
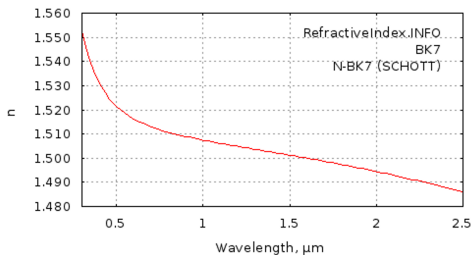
předchůdci:

- Maurolycus, 1575 (rozklad)
- Jan Marek Marci, 1648
Thaumantias - O duze nebeské a o povaze, původu a příčinách jejich zjevných barev – Jednotlivým barevným paprskům při lomu světla na skleněném hranolu náležejí různé úhly lomu, tyto paprsky při dalších průchodu prismaticem už nelze dělit.



Chromatická vada a disperze

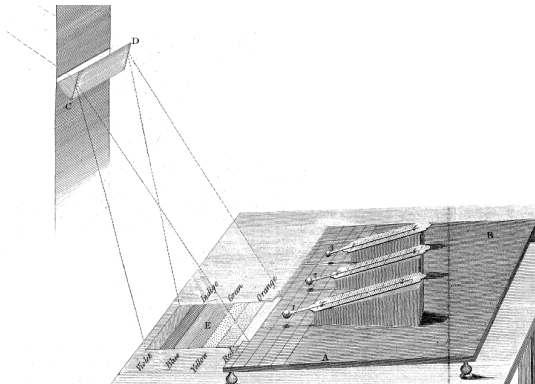
- zač. 17. stol – chromatická vada čočkových dalekohledů
- vlnová disperze – světlo různých barev se šíří látkou různě rychle
- ohnisková délka čoček se liší pro různé vlnové délky



$$1/f = (n/n_0 - 1)(1/r_1 + 1/r_2)$$

Objev UV a IR záření ve spektru Slunce

- Herschel, 1800 – objev IR záření

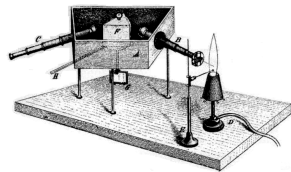


- Ritter, 1801 – objev UV záření – černání proužků namočených do $\text{AgCl}/\text{AgNO}_3$ v UV části spektra Slunce

Plamenová spektrometrie – spektrální analýza

Bunsen, Kirchhoff, 1859

- k rozlišení sodíku × draslíku Bunsen filtroval barvy barevnými skly
- Kirchhof navrhl použít hranol
- svými experimenty položili základy spektrální analýzy:



„V současnosti Kirchhoff a já děláme na práci, která nám nedá spát... Kirchhoff udělal podivuhodný, naprosto nečekaný objev nalezení příčiny temných čar v slunečním spektru ... takže můžeme určit složení slunce a stálic... Látky na zemi mohou být zjištěny touto metodou stejně snadno jako na Slunci, takže jsem schopen detekovat lithium ve dvaceti gramech mořské vody.“ (Bunsen, 1859)

Plamenová spektrometrie

- měli předchůdce (J Herschel, 1822; Talbot, 1834 – Li × Sr)
- rozpoznali význam objevu – spektrum jako „fingerprint“ prvku
- možnost objevit nové prvky
 - cesium (1860), rubidium (1861)
 - objev helia ve spektru protuberance při zatmění Slunce (Jansen, 1868)

Spektra chladných plynů

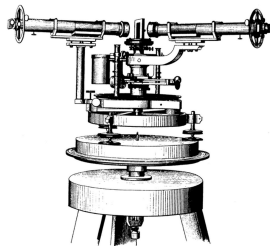
- vývoj zdroje VN – Ruhmkorffův induktor (patent 1851)
- vývoj technologie získávání vakua
 - Geisler, 1857 – rtuťová vývěva (lepší vakuum)
 - výbojové trubice „Geislerky“
- Plücker, Hittorf, Geisler – pozorování spektra vodíku



Měření vlnových délek

Angström, 1868 – první tabulky vlnových délek čar ve slunečním spektru. Používal spektroskop s transmisí mřížkou.

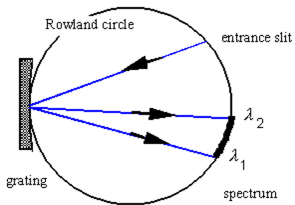
Čára	Angström [Å]	NIST [Å]
H _α	6562,1	6562,79*
H _β	4860,72	4861,35*
D	5895,13	5895,924237
D	5889,12	5889,950954
	dalších 1000 ...	



* záleží na komponentách (spin-orbitální interakce, Lambův posuv)

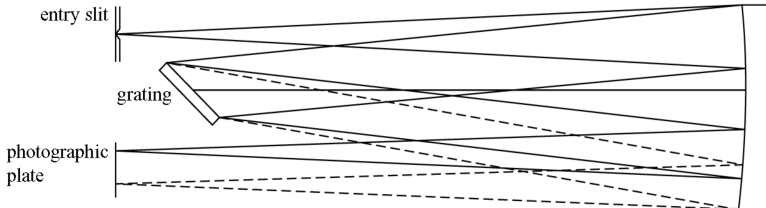
Měření vlnových délek

- Rowland, 1882 – první achromatický spektrograf:
 - konkávní mřížka, běžně 573 vr/mm, rozměr až 15 cm
 - montáž Rowlandovy kružnice
 - záznam spektra na fotografické desce
- Rowland, 1888 – atlas *Photographic Map of a Normal Solar Spectrum*, později korigován podle interferometrických měření



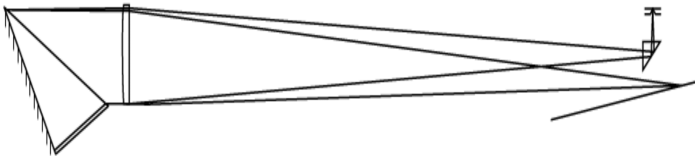
Další vývoj monochromátorů – Ebert-Fastie

- Ebert, 1889 – achromatický spektrograf s jedním sférickým zrcadlem, realizujícím kolimátor i dalekohled, a rovinnou mřížkou
- složitá justace, vady: sférická vada a astigmatismus
- paprsky dopadající na zrcadlo se nepřekrývají, maska mezi oběma plochami zrcadla
- Fastie – zakřivené štěrby



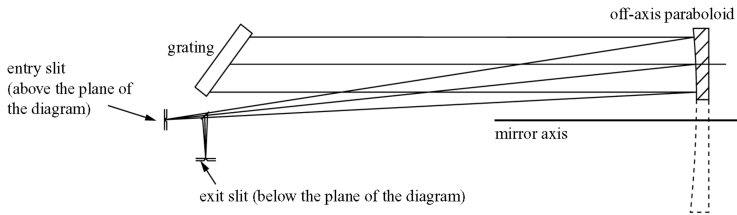
Littrow

- Littrowova podmínka $\alpha = \beta$ (dopadající a difraktovaný paprsek mají stejný směr až na orientaci)
- parabolické *off-axis* zrcadlo



Littrow

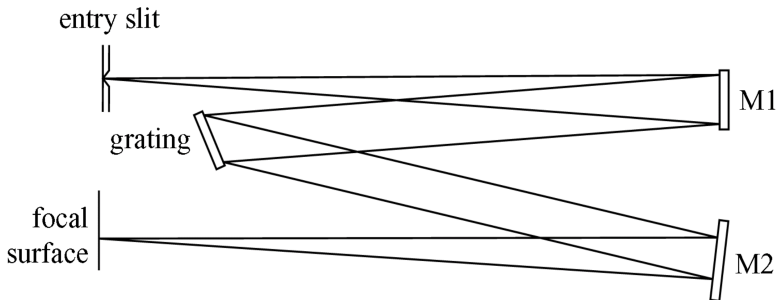
- Littrowova podmínka $\alpha = \beta$ (dopadající a difraktovaný paprsek mají stejný směr až na orientaci)
- parabolické *off-axis* zrcadlo



Czerny-Turner

Czerny-Turner, 1930

- stále sférická vada, astigmatismus
- jednodušší justáž
- korekce toroidními zrcadly, asymetrický design
- koma (mimoosové p.) je korigována v nultém řádu



Další vývoj – detektory

- fotoelektrické detektory s U/I výstupem
 - fotodioda, fotonka, fotonásobič (1934)
 - linearita, bohaté možnosti záznamu, extrémní citlivost
- plošné detektory CCD (1969), PDA, ICCD, EMCCD, EMICCD – kombinace výhod
- využití výpočetní techniky (skenování bez sinové montáže, zpracování měřených dat)
- miniaturizace (+cena, +pohodlnost, +průmyslové využití, –univerzálnost, –rozlišení, ...)

Rydbergova formule (1890)

- spektra různých atomů jsou různě složitá (Fe × alkalické kovy)
- spektrální čáry prvku lze rozdělit do tzv. spektrálních sérií s klesající vzdáleností a intenzitou čar
- závislost vlnočtu n na čísle čáry m je typu

$$n = n_0 - N_0 / (m + \mu)^2 \quad \mu - \text{kvantový defekt}$$

- konstantní člen n_0 určité série má stejnou hodnotu jako první proměnný člen jiné série, tedy

$$n/N_0 = 1/(m_1 + \mu_1)^2 - 1/(m_2 + \mu_2)^2$$

- Balmerův vztah (1885) pro vodík je speciálním případem

$$\lambda = 364,6 \frac{n^2}{n^2 - 1} \text{ nm} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{4}{364,6} \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right] \text{ nm}^{-1}.$$

Rydbergův-Ritzův kombinační princip (1908)

- Vlnočet čáry tedy může být zapsán jako rozdíl dvou „spektrálních termů“

$$\tilde{\nu} = T' - T'',$$

- součet vlnočtů dvou spektrálních čar může být roven frekvenci jiné spektrální čáry

$$\tilde{\nu}_3 = \tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_2.$$

- objev Paschenovy série, 1908
- objev Lymanovy série, 1914

Vodík

- Rutherfordův model atomu (1911) – malé hmotné jádro, rozlehlý obal s elektrony
- nekompatibilita pozorování a klasické fyziky:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$E = T + V = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

- Bohr (1912):

$$mrv = n\hbar, n = 1, 2, 3, \dots \rightarrow r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e Z e^2} n^2 = \frac{a_0}{Z} n^2$$

↓

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{h^2 \epsilon_0^2} = -hcRZ^2 \frac{1}{n^2}$$

$$\frac{1}{\lambda} = RZ^2 \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

Bohrovy postuláty, 1913

nevysvětlitelnost spekter z pohledu klasické fyziky (viz Úvod do fyziky mikrosvěta)

- 1 *Mezi myslitelnými pohybovými stavy atomového systému existuje řada tzv. stacionárních stavů, které, navzdory tomu, že pohyb částic v těchto stavech do značné míry zachovává zákony mechaniky, mají zvláštní, mechanicky nevysvětlitelnou stabilitu, takovou, že každá trvalá změna pohybu systému musí být realizována plným přechodem z jednoho stacionárního stavu do druhého.*
- 2 *Zatímco na rozdíl od klasické elmg. teorie atom ve stacionárních stavech nezáří, proces přechodu mezi dvěma stacionárními stavy může být doprovázen emisí elmg. záření, které bude mít stejné vlastnosti, jako by bylo vysláno podle klasické teorie nabitou částicí harmonicky kmitající s konstantní frekvencí. Tato frekvence v není jednoduše odvoditelná z pohybu částic atomu, ale je daná vztahem*

$$h\nu = E' - E'',$$

kde h je Planckova konstanta a E' , E'' jsou hodnoty energie atomu v obou stacionárních stavech, které představují počáteční a koncový stav radičního procesu.

N. Bohr, Nobelovská přednáška, 1922

Modely atomu

- Bohrov model – první model dobře vysvětlující *jen některé* zákonitosti ve spektru atomu vodíku
- ad-hoc kvantování – Bohrova kvantová podmínka $mrv = n\hbar$ realizuje 1. B.P.
- představa elektronu obíhajícího kolem jádra po kruhové dráze je nesprávná
- další vývoj spektroskopie je úzce svázán s vývojem kvantové mechaniky a vyšších teorií a numerických metod
- aplikace spektroskopie

Osnova

1 Úvod

- Organizace výuky
- Historický vývoj
- **Základní poznatky**

2 Atomová spektroskopie

- Atom vodíku
- Atom helia
- Víceelektronové atomy
- Alkalické kovy
- Další prvky
- Zářivé procesy
- Vnější pole

3 Molekulová spektroskopie

- UV/VIS spektra
- IR spektra
- Teorie struktury molekuly a molekulových spekter

Optická spektroskopie

Spektroskopické metody studují záření a částice v závislosti na jejich energii.

- ▷ optická spektroskopie – „světlem“ je UV + VIS + IR
- ▷ různé spektrální oblasti se rozlišují vlnovou délkou λ nebo vlnočtem $\tilde{\nu}$
- ▷ energie fotonu $E = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu}$

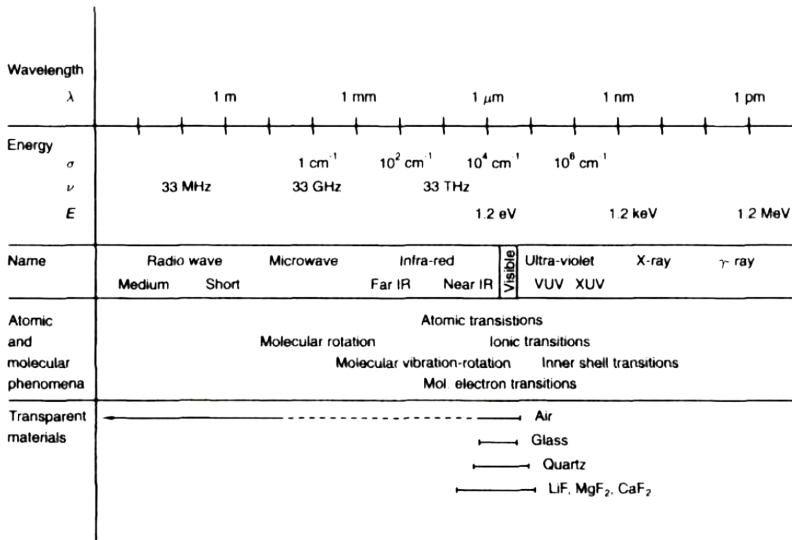
jsou i jiné spektroskopie:

- rádiová, rtg spektroskopie – elmg. záření v jiných oblastech
- hmotnostní spektroskopie – hmotnost (a náboj) částic
- elektronová spektroskopie – energie elektronů
- ◇ emisní
- ◇ absorpční

Optická spektroskopie

- VIS: používání zejména mřížkových monochromátorů X teorie, X MIR
- nedestruktivní a neinvazivní (v případě emisní OES)
- dovoluje vzdálené měření
- záření ale musí projít optickou trasou (např. přes plazma, může být absorbováno)
- lze použít na extrémně rychlé signály ps až fs
- lze použít na slabé signály – čítáme fotony
- lze detekovat extrémně nízké koncentrace (SMS)

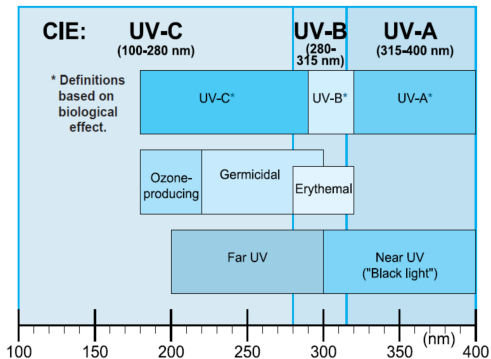
Elektromagnetické spektrum



Elektromagnetické spektrum

extreme UV (XUV)	10 – 120 nm
vacuum UV (VUV)	< 200 nm
far UV (FUV)	120 – 200/300 nm
near UV	200/300 – 400 nm
VIS	400 – 800 nm
NIR	800 nm – 2 μm
MIR	2 – 20 μm
FIR	20 μm – 100 μm

CIE dělení UV



ve spektroskopii se prakticky nepoužívá

Co lze zjistit pomocí OS?

- chemické složení, přítomnost a koncentrace částic (neutrálních atomů, molekul, iontů, ...)
- teplota
 - neutrálního plynu (kinetická teplota Maxwellova rozdělení)
 - iontů, elektronů
 - excitační (teplota nabuzení, Boltzmannova rozdělení)
 - Sahova
- rozdělovací funkce elektronů
- tlak
- elektrické pole, magnetické pole
- rychlost pohybu
- teoretické principy a vlastnosti hmoty

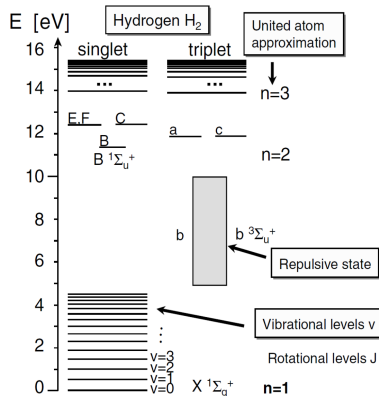
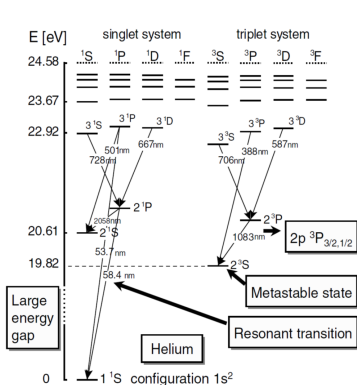
Co je potřeba znát

- Energiové hladiny a jejich struktura
- Přechody mezi nimi, vlnové délky, pravděpodobnosti přechodu

Teoretické modely pro výpočet

- kvantová mechanika,
- statistická fyzika,
- fyzika plazmatu, . . .

Grotrianův diagram

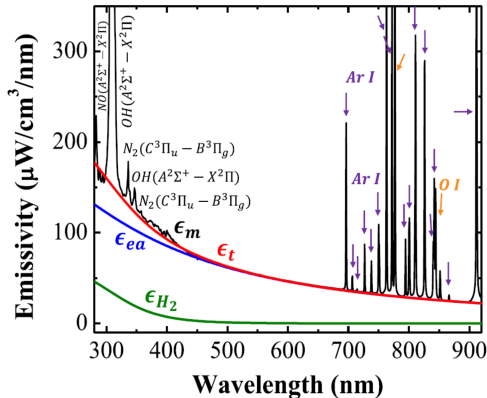


● [http:](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)

[//physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)

Druhy spekter

- čarová spektra – „line“
- pásová spektra – „band“
- spojitá spektra – „continuum“



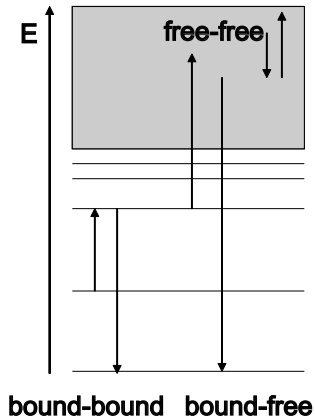
Zdroje světla

- termální zdroje (světlo v rovnováze s látkou)
 - spojitě spektrum
 - spíše neodráží vnitřní strukturu
- netermální, „chladné“ zdroje – svítí na principu luminiscence
 - vyzařuje nad rámec svého tepelného vyzařování, energie na vyzařování je získávána jinými procesy než zahřátím
 - čarové, pásové, spojitě spektrum
 - většinou odráží vnitřní strukturu

Druhy luminiscence

- Fotoluminiscence
- Elektroluminiscence
 - Katodoluminiscence
- Triboluminiscence
- Sonoluminiscence
- Radioluminiscence
- Termoluminiscence
- Chemoluminiscence
 - Bioluminiscence

b-b, b-f a f-f přechody



Čarová spektra

- atomové čáry (b-b přechody)
- rotační molekulové čáry

čáry mají nenulovou šířku a specifický profil podle zdroje rozšíření

Čarová spektra

- ukázky H, He pro různé koncentrace elektronů
- jemná struktura, dublety, triplety
- vliv rozlišení

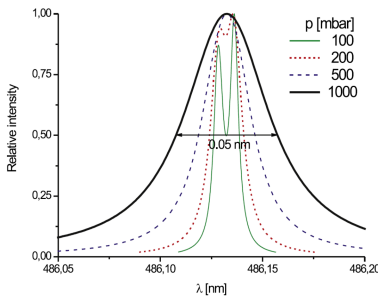
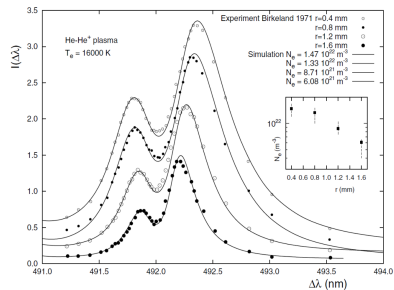
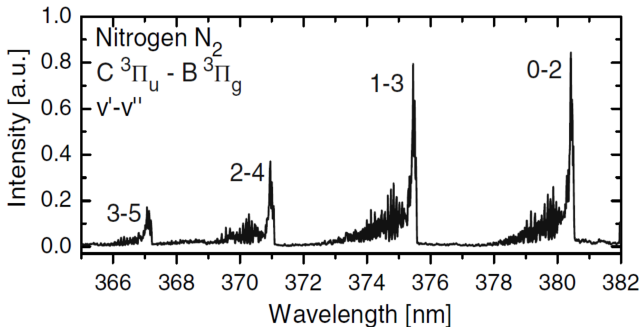


Fig. 9. The VdW profiles of the H_{β} line in argon at $T_e = 800$ K at different pressures.



Pásová spektra

- kondenzované systémy (ovlivňování mezi atomy)
- molekulová spektra měřená při nižším rozlišení
- neurčitý pojem



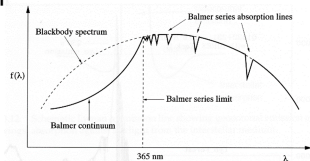
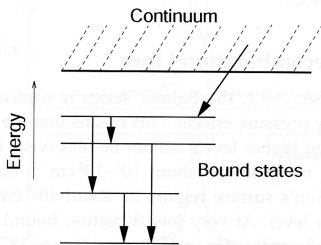
Spojité spektra

- termální zdroje
- ff přechody (brzdné záření/bremsstrahlung)
- fb přechody (radiální rekombinace)
- přechod do repulzivního stavu molekuly

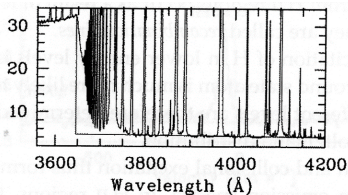
fb přechody

- fotoionizace z vázaného stavu
- radiční rekombinace (málo pravděpodobná)
- Př. $H^* + h\nu \rightarrow H^+ + e^-$

T



fotoionizace



fotorekombinace

Závěry

- plejáda struktur ve spektrech je velmi bohatá (od úzkých čar ke kontinuu)
- potřeba přizpůsobit instrumentaci, zejména rozsah a rozlišení
- většinou vidíme jen část spektra
 - přechody mezi nejnižšími hladinami často ve VUV
 - přechody mezi horními hladinami v IR
 - čistě vibrační a rotační přechody v IR a MW
- z poloh (vln. délek), tvaru a intenzit lze určit mnoho o zdroji záření
- omezení rozsahu použití metod
- potřeba znalosti chování atomu/molekuly
- tento předmět x diagnostické metody

Osnova

- 1 Úvod
 - Organizace výuky
 - Historický vývoj
 - Základní poznatky
- 2 Atomová spektroskopie**
 - **Atom vodíku**
 - Atom helia
 - Víceelektronové atomy
 - Alkalické kovy
 - Další prvky
 - Zářivé procesy
 - Vnější pole
- 3 Molekulová spektroskopie
 - UV/VIS spektra
 - IR spektra
 - Teorie struktury molekuly a molekulových spekter

Legendreovy polynomy

asociované Legendreovy polynomy

$$P_l^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l$$

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots \quad m = -l, \dots, l$$

normalizace vlnové funkce

$$\Theta_{lm_l}(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m_l)!}{2(l+m_l)!}} P_l^{m_l}(\cos \theta)$$

Kulové funkce /spherical harmonics/

$$Y_{lm_l}(\phi, \theta) = \Theta_{lm_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi)$$

$$\Phi_{m_l}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\phi}$$

$$Y_{lm_l}(\phi, \theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m_l)!}{4\pi(l+m_l)!}} P_l^{m_l}(\cos\theta) e^{im_l\phi}$$

Příklady

P_l^m	$P(x)$	$P(\cos\theta)$	$\Theta(\theta)$
P_0^0	1	1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
P_1^0	x	cos θ	$\sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$
P_1^1	$-(1-x^2)^{1/2}$	-sin θ	$-\sqrt{\frac{3}{4}} \sin \theta$

l	m_l	$Y_{lm_l}(\theta, \phi)$
0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$
	± 1	$\mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	± 1	$\mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$
	± 2	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$
3	0	$\left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
	± 1	$\mp \left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta e^{\pm i\phi}$
	± 2	$\left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$
± 3	$\mp \left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$	

Kulové funkce /spherical harmonics/

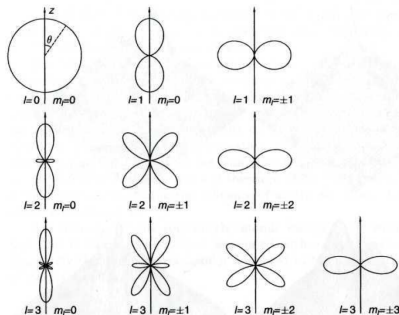
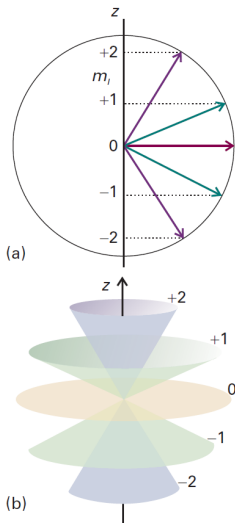


Fig. 2.5. Polar diagrams of the angular probability density as a function of θ . The length of the line from the origin to the curve at a particular value of θ is proportional to $|\Theta_{lm}(\theta)|^2$. The probability distributions are rotationally symmetric about the z axis.

Radialní část vlnové funkce atomu vodíku

asociované Laguerreho polynomy

$$L_n^m(x) = (-1)^m \frac{n!}{(n-m)!} e^x x^{-m} \frac{d^{n-m}}{dx^{n-m}} e^{-x} x^n$$

Radiální vlnová funkce

- $R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!2n}} \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{3/2} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) e^{-\rho/2}$
- $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$
- $\rho = \frac{2Zr}{na_0}$
- $\int_0^\infty R^2(r)r^2 dr = 1$

Radialní část vlnové funkce atomu vodíku

Orbital	n	l	$R_{n,l}$
1s	1	0	$2 \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2s	2	0	$\frac{1}{8^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$
2p	2	1	$\frac{1}{24^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$
3s	3	0	$\frac{1}{243^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} (6 - 6\rho + \rho^2) e^{-\rho/2}$
3p	3	1	$\frac{1}{486^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} (4 - \rho) \rho e^{-\rho/2}$
3d	3	2	$\frac{1}{2430^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$

Radialní část vlnové funkce atomu vodíku

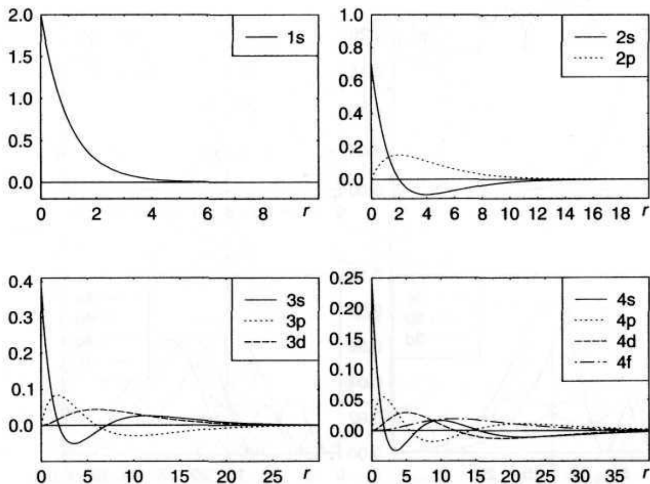


Fig. 2.3. Radial hydrogenic wave functions $R(r)$. The figures are drawn for $Z = 1$ and the unit of length equal to the Bohr radius $a_0 = 0.05$ nm. Note the different scales.

Radialní část vlnové funkce atomu vodíku

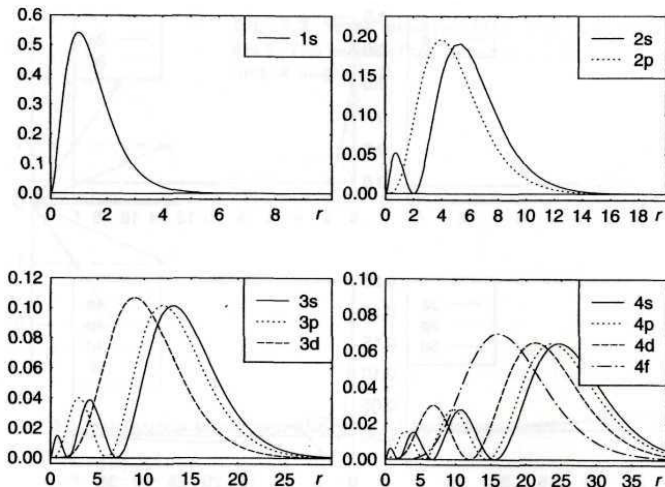


Fig. 2.4. Radial hydrogenic probability densities $r^2 |R_{nl}(r)|^2$. The distance from the nucleus is shown in units of the Bohr radius $a_0 = 0.05$ nm. Note the different scales.

Momenty hustoty pravděpodobnosti

$$\langle r^k \rangle = \int_0^{\infty} R_{nl}^2(r) r^{k+2} dr$$

$$\langle r \rangle = \frac{1}{2} [3n^2 - l(l+1)] \frac{a_0}{Z}$$

$$\langle r^2 \rangle = \frac{n^2}{2} [5n^2 + 1 - 3l(l+1)] \frac{a_0^2}{Z^2}$$

$$\langle r^3 \rangle = \frac{n^2}{8} [35n^2(n^2 - 1) - 30n^2(l+2)(l-1) + 3(l+2)(l+1)l(l-1)] \frac{a_0^3}{Z^3}$$

$$\langle r^{-1} \rangle = \frac{1}{n^2} \frac{Z}{a_0}$$

$$\langle r^{-2} \rangle = \frac{1}{n^3(l+1/2)} \frac{Z^2}{a_0^2}$$

$$\langle r^{-3} \rangle = \frac{1}{n^3(l+1)(l+1/2)l} \frac{Z^3}{a_0^3}$$

Kvantová čísla

- hlavní kvantové číslo $n = 1, 2, 3, \dots$
 - vedlejší, orbitální, kvantové číslo $l = 0 \dots n - 1$: s, p, d, f, ...
 - magnetické kvantové číslo $m_l = -l \dots l$
 - spinové číslo $s = 1/2$
 - magnetické spinové číslo $m_s = \pm 1/2$
-
- radiální část vlnové funkce závisí na n, l
 - energie E_n je ale pro všechna l stejná (nezávisí na l v Coulombovském poli)
 - úhlová část závisí na l, m_l , je stejná pro sféricky symetrická pole $U(r)$
 - l udává kvadrát orbitálního momentu hybnosti \vec{L} , $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$
 - m_l udává průmět \vec{L} do směru z , $L_z = m_l \hbar$
 - s udává kvadrát spinového momentu hybnosti \vec{S} , $S^2 = \hbar^2 s(s+1)$
 - m_s udává průmět \vec{S} do směru z , $S_z = m_s \hbar$

Energiové hladiny

- energie stavu ψ_{nlm_l}

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = -hcR_H Z^2 \frac{1}{n^2}$$

- vakuový vlnčet jako rozdíl dvou termů

$$h\nu = E_n - E_m$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_0} = RZ^2 \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

- hmotnostní posuv Rydbergovy konstanty

$$R_H = \frac{\mu_H}{m_e} R_\infty, \quad R_\infty = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 10973731,568160(21) \text{ m}^{-1}$$

- Rydbergova energie $hcR_\infty = 13,6 \text{ eV} \times \text{energie v cm}^{-1}$

Jemná struktura hladin vodíku (vliv H_{SO} a T')

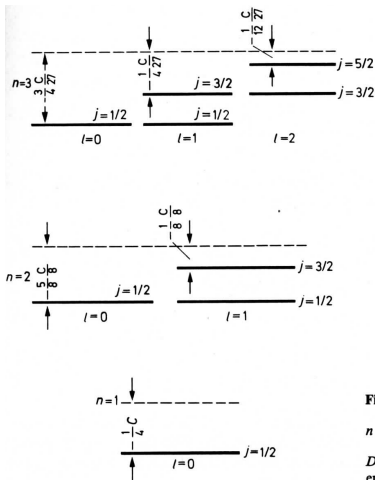


Fig. 1.3. Fine structure of levels

$$n = 1, 2, 3. \quad C = 1/2 a^3 Z^4 \left(\frac{m e^4}{\hbar^2} \right).$$

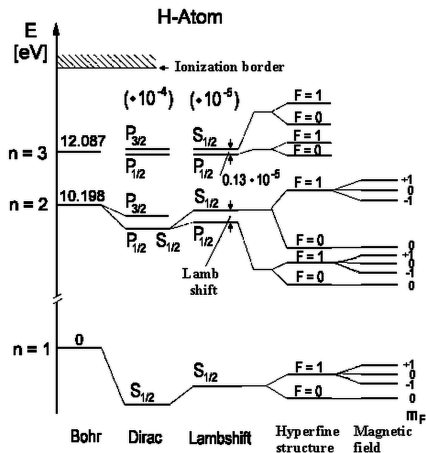
Dashed lines correspond to the energy given by (1.6)

nesprávně zakreslená vzdálenost hladin způsobená spin-orbitální interakcí

Energie excitovaných stavů vodíku – Lambův posuv

Configuration	Term	J	Level (cm ⁻¹)	Level Splittings (cm ⁻¹)
1s	² S	1/2	0.0000000000	
2p	² P ^o	1/2	82 258.9191133	82 258.9191133
		3/2	82 259.2850014	0.3658881
2s	² S	1/2	82 258.9543992821	-0.3306021
2			82 259.158	0.204
3p	² P ^o	1/2	97 492.211200	15 233.053
		3/2	97 492.319611	0.108411
3s	² S	1/2	97 492.221701	-0.097910
3			97 492.304	0.082
3d	² D	3/2	97 492.319433	0.015
		5/2	97 492.355566	0.036133
4p	² P ^o	1/2	102 823.8485825	5 331.493016
		3/2	102 823.8943175	0.0457350
4s	² S	1/2	102 823.8530211	-0.0412964
4d	² D	3/2	102 823.894250	0.041229
		5/2	102 823.9094871	0.015237

Finální rozštěpení stavů atomu vodíku



$s_{1/2}$ 0, 1 – přechod 21 cm

Osnova

- 1 Úvod
 - Organizace výuky
 - Historický vývoj
 - Základní poznatky
- 2 Atomová spektroskopie
 - Atom vodíku
 - **Atom helia**
 - Víceelektronové atomy
 - Alkalické kovy
 - Další prvky
 - Zářivé procesy
 - Vnější pole
- 3 Molekulová spektroskopie
 - UV/VIS spektra
 - IR spektra
 - Teorie struktury molekuly a molekulových spekter

Helium

$$E = T + V = \frac{p_1^2}{2m_e} + \frac{p_2^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_1|} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + H_{\text{so}}$$

- neseparovatelný hamiltonián
- zanedbání smíšeného členu vede k dvojitému atomu vodíkového typu (He^+) se dvěma neinteragujícími elektrony; energie základního stavu $\sim -109 \text{ eV}$ (30 eV odchylka)
- poruchový počet: $\Delta E = J \pm K$
- silná porucha

He: $1s2s$ $2K = 6421 \text{ cm}^{-1}$, průměrná energie -35200 cm^{-1} , největší spin-orbit je $\approx 1 \text{ cm}^{-1}$ u $1s2p$.

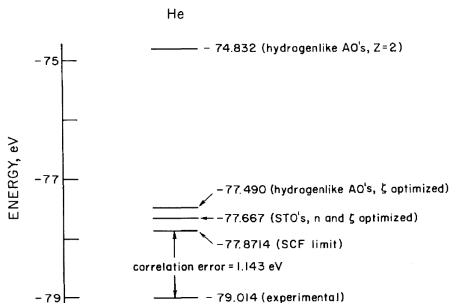
Helium – aplikace variačních metod

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_e} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Variační teorém pro energii základního stavu systému s úplným \hat{H}

$$E_0 \leq \int \psi^* \hat{H} \psi dV,$$

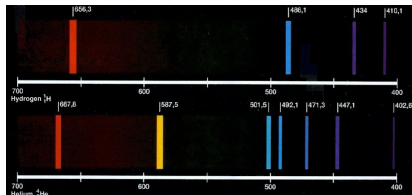
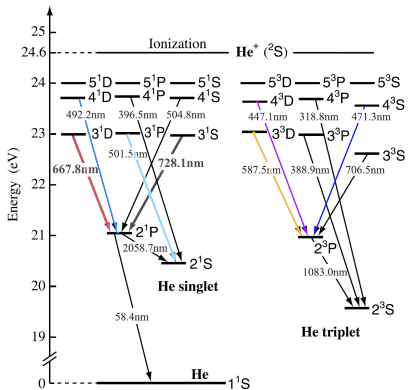
kde ψ je libovolná vlnová normovaná funkce.



energie na odtržení obou elektronů, $I_1 = 24.587$ eV, $I_2 = 54.418$ eV.

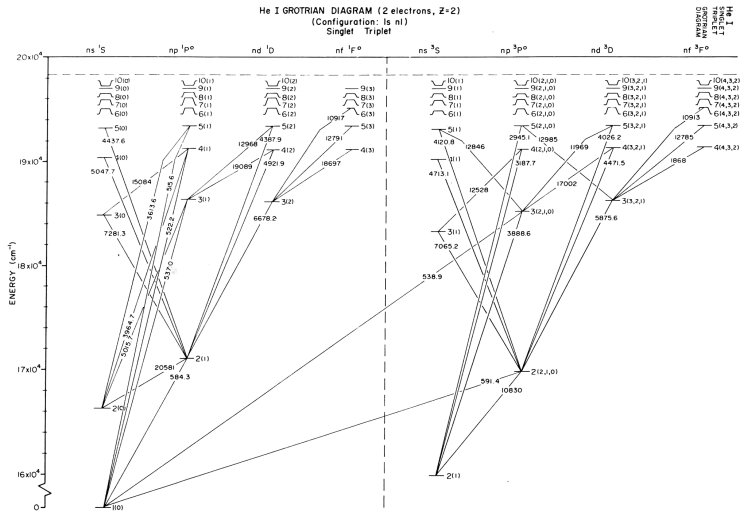
- $\psi_{100}(r_1)\psi_{100}(r_2)$,
 $\psi_{100}(r_i) = Ne^{-Zr_i/a_0}$
- $\psi_S(r_i) =$
 $Nr_i^{n-1}e^{-\zeta r_i} Y_{lm}(\phi_i, \theta_i)$
- $\zeta_1, \zeta_2, [\psi_{S1}(1)\psi_{S2}(2) +$
 $\psi_{S1}(2)\psi_{S2}(1)]\chi^o(1,2)$
- + kombinace radiálních funkcí v ψ_S
- + kombinace úhlových funkcí v ψ_S

Helium



- parahelium ($S=0$)
- orthohelium ($S=1$)

Helium



Osnova

- 1 Úvod
 - Organizace výuky
 - Historický vývoj
 - Základní poznatky
- 2 Atomová spektroskopie
 - Atom vodíku
 - Atom helia
 - **Víceelektronové atomy**
 - Alkalické kovy
 - Další prvky
 - Zářivé procesy
 - Vnější pole
- 3 Molekulová spektroskopie
 - UV/VIS spektra
 - IR spektra
 - Teorie struktury molekuly a molekulových spekter

Metoda self-konzistentního centrálního pole

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 nl celkový orbitální a spinový je 0 (sféricky symetrická hustota rozdělení - struktura slupek vede k periodicitě prvků)

Zanedbání tangenciálního pole vede ke změně pouze radiální části – úhlovou část dále popisují kulové funkce.

Hartreeova-Fockova metoda

- Hartreeovy-Fockovy rovnice

$$f_1 \psi_{a,\sigma}(1) = \varepsilon \psi_{a,\sigma}(1)$$

- Fockův operátor (sumace přes stavy – střední pole)

$$f_1 = h_1 + \sum_j \{2J_j(1) - K_j(1)\}$$

- *core* hamiltonián (zobecnění pro molekulu)

$$h_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_n \frac{Z_n e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_{ni}}$$

- Coulombův operátor J

$$J_j(1) \psi_a(1) = \int \psi_j^*(2) \psi_j(2) \left(\frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_{12}} \right) \psi_a(1) d\tau_2$$

- výměnný operátor K

$$K_j(1) \psi_a(1) = \int \psi_j^*(2) \psi_a(2) \left(\frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_{12}} \right) \psi_j(1) d\tau_2$$

Výsledky HF metody pro helium

úhlová část je stejná, liší se řešení RSR

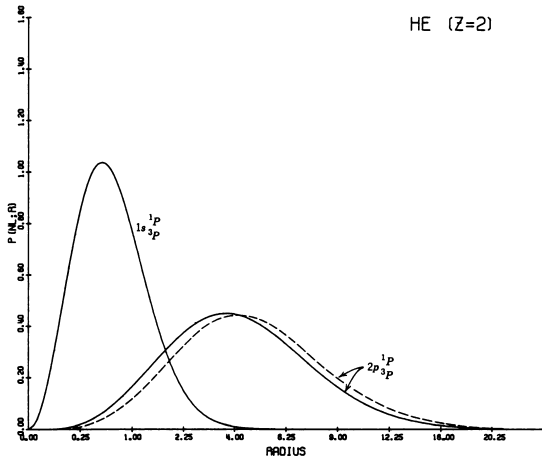


FIGURE 2-7 Plot showing the similarity of $1P$ and $3P$ Hartree-Fock radial functions for He $1s2p$.

Výsledky HF metody pro helium

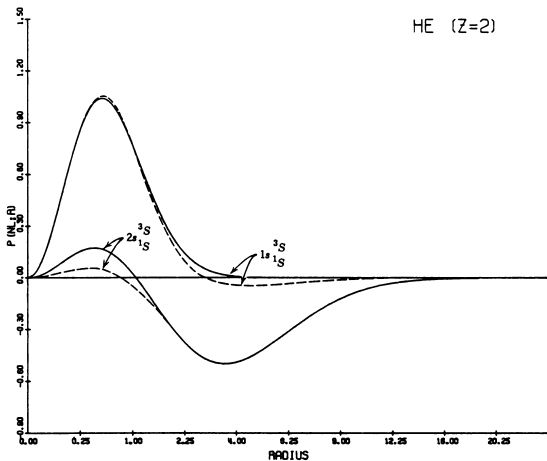


FIGURE 2-8 Plot showing the difference in $1s$ and $3s$ Hartree-Fock radial functions $P(1s; r)$ and $P(2s; r)$ in He $1s2s$.

LS vazba

- metoda aproximace centrálním polem – energie je daná konfigurací $n_1 l_1 n_2 l_2 n_3 l_3 \dots$
- nezapočítané části:
 - necentrální elektrostatická interakce

$$H_{es} = \sum_{i=1}^N \left[-V(r_i) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_i|} \right] + \sum_{i<j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_{ij}|}$$

- spin-orbitální interakce

$$H_{so} = \sum_{i<j=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \vec{s}_i$$

- postupné řešení poruchovým počtem
- u prvků s malým Z je $E_{es} \gg E_{so}$ – tzv. LS vazba (Russel-Saunders coupling, LS/RS coupling)

LS vazba

- malá s-o interakce mezi \vec{l}_i, \vec{s}_i umožňuje existenci vektorů \vec{L}, \vec{S} :

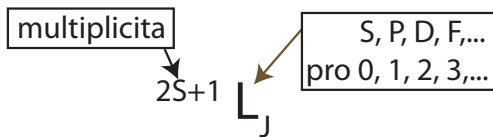
$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i, \quad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i, \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

- kvantová čísla L, M_L, S, M_S, J, M_J :

$$|\vec{L}|^2 = \hbar^2 L(L+1), L_z = M_L \hbar, |\vec{S}|^2 = \hbar^2 S(S+1), S_z = M_S \hbar$$

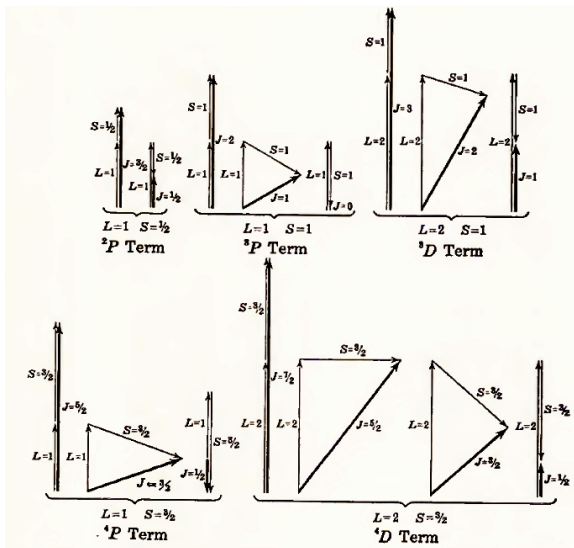
$$L = |l_1 - l_2| \dots |l_1 + l_2|, \quad S = |s_1 - s_2| \dots |s_1 + s_2|, \quad J = |L - S| \dots |L + S|$$

- LS term $^{2S+1}L \times$ hladina $^{2S+1}L_J \times$ stav $LSJM_J$



- $2S + 1$ udává pro $L > S$ počet hladin.

L, S, J



LS vazba

- příspěvek k energii

$$E_{\text{es}}(LS) = \sum f_k F^k + \sum g_k G^k$$

Slaterovy integrály úhlové a radiální části přímé a výměnné interakce

- závislost $E_{\text{es}}(L)$ je dána rozdílnou elektrostatickou interakcí při různé orientaci \vec{l}_i
- vliv S přes symetrii funkce (výměnná interakce)
- spin-orbitální interakce (magnetického charakteru) je mezi \vec{L} , \vec{S}
- energie je tedy dána $n_1 l_1 n_2 l_2 \dots {}^{2S+1}L_J$

LS vazba – konfigurace pd

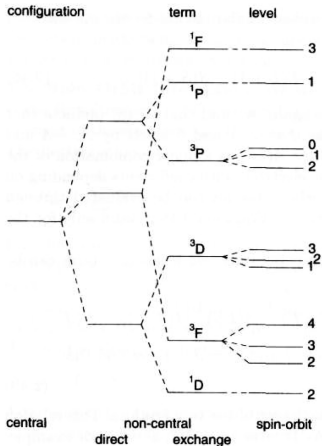
Struktura termu konfigurace pd

L	S	$2S + 1$	LS -term	E_{es}^a
3	1	3	3F	$F_0 + 2F_2 - 6G_1 - 3G_3$
3	0	1	1F	$F_0 + 2F_2 + 6G_1 + 3G_3$
2	1	3	3D	$F_0 - 7F_2 + 3G_1 - 21G_3$
2	0	1	1D	$F_0 - 7F_2 - 3G_1 + 21G_3$
1	1	3	3P	$F_0 + 7F_2 - G_1 - 63G_3$
1	0	1	1P	$F_0 + 7F_2 + G_1 + 63G_3$

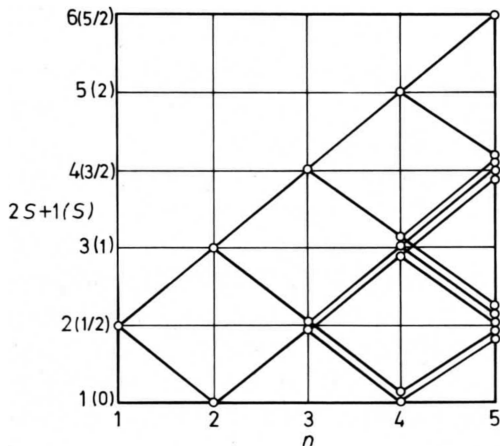
^a The F_k and G_k integrals of the table are related to the F^k and G^k of (2.44) in the following way: $F_2 = F^2/35$; $G_1 = G^1/15$; $G_3 = G^3/490$. This kind of notation, which avoids repeating common factors of the angular coefficients, is often used.

členy F – přímá – druh termu (P, D, F)

členy G – výměnná – singlet/triplet



Multiplicita termů



- přidání elektronu zvedne či sníží multiplicitu o 1
- jeden elektron – dublety, dva elektrony – singlety a triplety, ...

Povolené termy ekvivalentních elektronů

- Ne všechny termy jsou povolené pro ekvivalentní elektrony, některé porušují Pauliho vylučující princip.
- Ekvivalentní elektrony mají stejné hodnoty n, l .
- Povolené termy mají sudý součet $L+S$.

l^k	Terms	N
s	2S	1
s^2	1S	1
p, p^5	2P	1
p^2, p^4	$^1S, ^1D$	3
p^3	$^2P, ^2D$	3
	3P	
	4S	
d, d^9	2D	1
d^2, d^8	$^1S, ^1D, ^1G$	5
d^3, d^7	$^2P, ^2D, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H$	8
d^4, d^6	$^1S, ^1S, ^1D, ^1D, ^1F, ^1G, ^1G, ^1I$	16
d^5	$^2S, ^2P, ^2D, ^2D, ^2D, ^2F, ^2F, ^2G, ^2G, ^2H, ^2I$	16
	$^3P, ^3F$	
	$^4P, ^4F$	
	$^3P, ^3P, ^3D, ^3F, ^3F, ^3G, ^3H$	5D
	$^4P, ^4D, ^4F, ^4G$	6S

Odchyly od LS vazby

- spinorbitální interakce jako porucha

$$E_{LSJ}^{(1)} = \langle \gamma L S J | H_{so} | \gamma L S J \rangle,$$

$$E_{LSJ}^{(1)} = \frac{1}{2} A(LS) [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)],$$

A je kombinací ζ_{nl} od elektronů

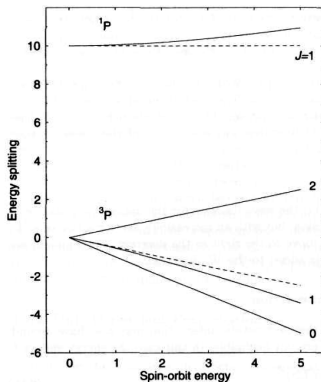
- Landého intervalové pravidlo (test LS vazby?)

$$\Delta E(J, J-1) = A(LS)J$$

- korekce druhého řádu

$$E_{LSJ}^{(2)} = \sum_{L'S'} \frac{|\langle \gamma L S J | H_{so} | \gamma L' S' J \rangle|^2}{E - E'}$$

$A > 0$ normální případ (min. energie pro min. J); $A < 0$ inverzní případ (min. energie pro max. J)
LS vazba je dobrou aproximací pro He (viz interkombinační přechody), ale Landého pravidlo nefunguje



Odpovídající značení hladin

HeI

Configuration	Term	J	Level (eV)
1s ²	1S	0	0.00000000
1s2s	3S	1	[19.81961468]
1s2s	1S	0	[20.61577496]
1s2p	3p ^o	2	[20.96408703]
		1	[20.96409651]
		0	[20.96421899]
1s2p	1P ^o	1	[21.21802284]
1s3s	3S	1	[22.71846655]
1s3s	1S	0	[22.92031749]
1s3p	3p ^o	2	[23.00707327]
		1	[23.00707600]
		0	[23.00710955]

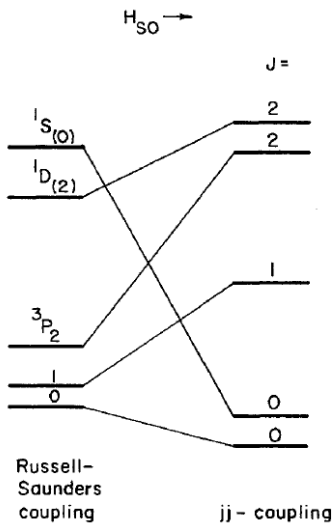
PdI

Configuration	Term	J	Level (eV)
4d ¹⁰	1S	0	0.00000000
4d ⁹ (² D _{5/2})5s	2 ^{[6} / ₂]	3	0.8138506
		2	0.9615006
4d ⁹ (² D _{3/2})5s	2 ^{[3} / ₂]	1	1.2514955
		2	1.4533191
4d ⁹ 5s ²	3F	4	3.1121565
		3	3.4980613
		2	3.6837080
4d ⁹ (² D _{5/2})5p	2 ^{[3} / ₂] ^o	2	4.2240148
		1	4.4858322
4d ⁹ 5s ²	3P	2	4.3446234
		1	4.6971067
4d ⁹ (² D _{5/2})5p	2 ^{[7} / ₂] ^o	3	4.3954187
		4	4.4544978

PbI

Configuration	Term	J	Level (eV)
6s ² 6p ²	(¹ / ₂ , ¹ / ₂)	0	0.00000000
6s ² 6p ²	(³ / ₂ , ¹ / ₂)	1	0.96946500
		2	1.32047226
6s ² 6p ²	(³ / ₂ , ³ / ₂)	2	2.66042789
		0	3.65342130
6s ² 6p7s	(¹ / ₂ , ¹ / ₂) ^o	0	4.33447618
		1	4.37505820
6s ² 6p7p	(¹ / ₂ , ¹ / ₂)	1	5.32123356
		0	5.50500869
6s ² 6p7p	(¹ / ₂ , ³ / ₂)	1	5.53899227
		2	5.55565298
6s ² 6p(² P ^o _{1/2})6d	2 ^{[6} / ₂] ^o	2	5.63423508
		3	5.74402257

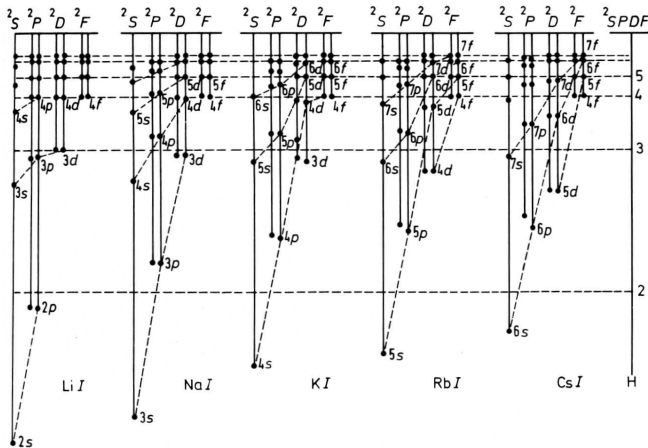
Přechod od LS k jj vazbě



Osnova

- 1 Úvod
 - Organizace výuky
 - Historický vývoj
 - Základní poznatky
- 2 Atomová spektroskopie
 - Atom vodíku
 - Atom helia
 - Víceelektronové atomy
 - Alkalické kovy
 - Další prvky
 - Zářivé procesy
 - Vnější pole
- 3 Molekulová spektroskopie
 - UV/VIS spektra
 - IR spektra
 - Teorie struktury molekuly a molekulových spekter

Alkalické kovy



- vliv n a vysoce excitované Rydbergovy stavy
- vliv l – penetrace do oblasti jádra

Aproximace energie, kvantový defekt

- efektivní náboj $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$, zastiňovací parametr σ , penetrační parametr ρ

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

$\zeta = Z - (N - 1)$ udává efektivní náboj při plném stínění

$\zeta(\text{X I}) = 1, \zeta(\text{X II}) = 2, \dots$

- kvantový defekt

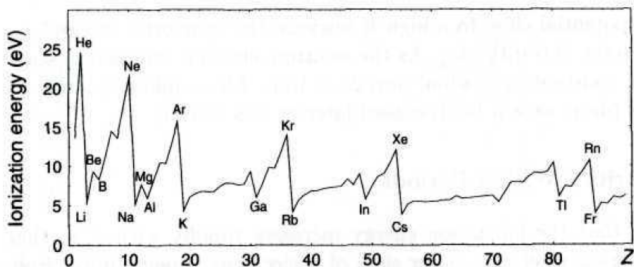
$$T_n = -\frac{R\zeta^2}{n^{*2}} = -\frac{R\zeta^2}{(n - \delta)^2}$$

Table 3.1. The Ritz formula for the $np^2P_{1/2}$ series in Na I^a . Energies in cm^{-1} .

n	3	4	5	6	7	8
W_{obs}	16956.172	30266.99	35048.38	37296.32	38540.18	39298.35
T	24493.27	11182.45	6409.06	4153.12	2909.26	2151.09
n^*	2.116648	3.132589	4.137851	5.140258	6.14159	7.14238
δ	0.883352	0.867411	0.862149	0.859742	0.85841	0.85762
T_{Ritz}	24493.27	11182.45	6409.06	4153.11	2909.27	2151.10

^a The Ritz formula: $\delta = 0.8554092 + 0.112453t + 0.048139t^2 + 0.03999t^3$.
 $t = T/R_{\text{Na}}$; $R_{\text{Na}} = 109734.69 \text{ cm}^{-1}$; $W_{\text{lim}} = 41449.44 \text{ cm}^{-1}$, $T = W_{\text{lim}} - W_{\text{obs}}$.

Ionizační energie



- „spodní“ elektrony v obalu relativně dobře snižují el. pole jádra, vnější elektron je pak slabě vázán

Plamenová spektrometrie

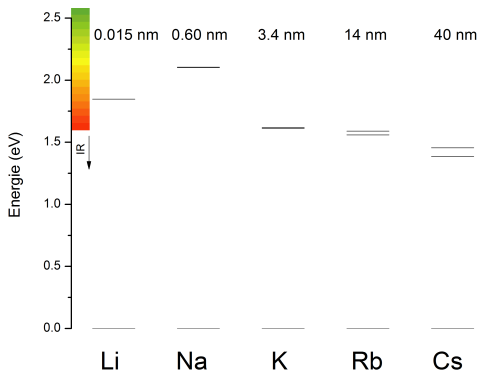
směs	Teplota (K)	Použití
vzduch – propan	1930	Cd, Cu, Ag, Pb, Zn, alkalické kovy
vzduch – acetylen	2300	většina, vysoká teplota pro alkalické kovy
vzduch – vodík	2045	As, Se v UV
oxid dusný – acetylen	2750	V, Ti, Zr, Ta
kyslík – acetylen	3100	

Table 7.1: Fraction of atoms in the excited states of different elements at various temperatures

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}

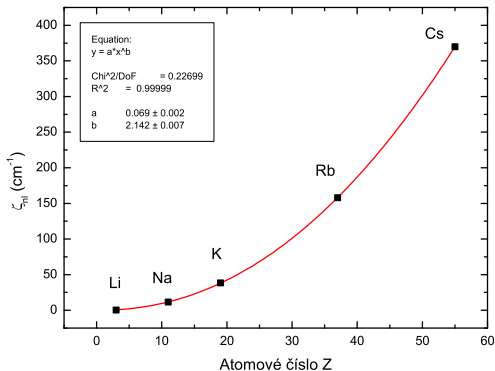
jen jedna čára:
 Na 3p – 2,1 eV, 4s – 3,2 eV,
 pro T = 1930 K:
 $e^{[-(3,2-2,1)/kT]} = 10^{-3}$

Rozštěpení rezonančních dubletů alkalických kovů



- $\Delta E_{LSJ} = \frac{1}{2}A(L, S)[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$
- stejné termy všech rezonančních dubletů
 $ns\ ^2S_{1/2} - np\ ^2P_{1/2}, np\ ^2P_{3/2}$
- rozdílná hodnota konstanty $A(L, S)$

Rozštěpení rezonančních dubletů alkalických kovů

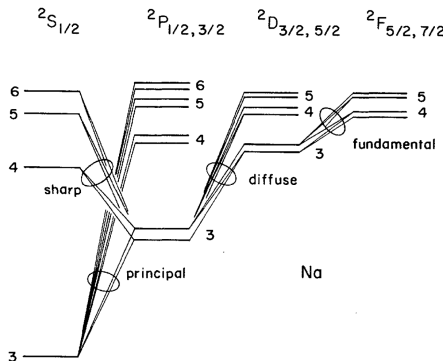


Opakování: pro Coulombovské pole

$$\zeta_{nl} \propto \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle,$$

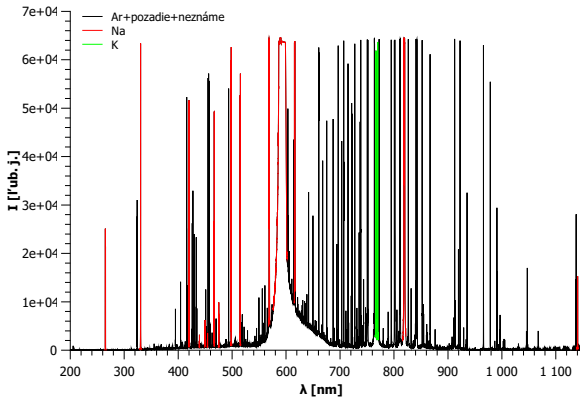
$$\zeta_{nl} = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3 l(l + \frac{1}{2})(l + 1)}$$

Spektrální série alkalických kovů



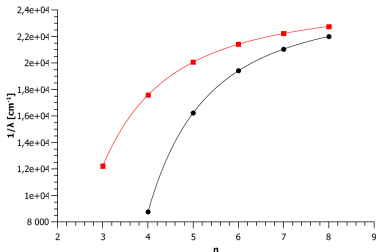
p – *principal* – dublety $3s \ ^2S_{1/2} - 3p \ ^2P_{1/2,3/2}$, i v absorpci, zužují se
s – *sharp* – dublety $3p \ ^2P_{1/2,3/2} - ns \ ^2S_{1/2}$, stejně vzdálené jako čára D
d – *diffuse* – triplety $3p \ ^2P_{1/2,3/2} - nd \ ^2D_{3/2,5/2}$, „*compound doublet*“
f – *fundamental* – triplety $3d \ ^2D_{3/2,5/2} - nf \ ^2F_{5/2,7/2}$, Rydbergovské termy

Termová analýza s a d série sodíku



Termová analýza s a d série sodíku

$$\tilde{\nu} = R_M 1^2 \left[\frac{1}{(3 - \delta_p)^2} - \frac{1}{(n - \delta_x)^2} \right] = A - \frac{B}{(n - \delta_x)^2}$$



konštanty	<i>s. sharp</i>	<i>s. diffuse</i>	
A	24467(18) cm ⁻¹	24485(6) cm ⁻¹	
δ_p	0,897	0,873	0,883 [23]
$R_M(B)$	108 202 cm ⁻¹	110 701 cm ⁻¹	¹ 109 735 cm ⁻¹
δ_s	1,379(9)	-	1,373 [23]
δ_d	-	-0,004(4)	0,012 [23]

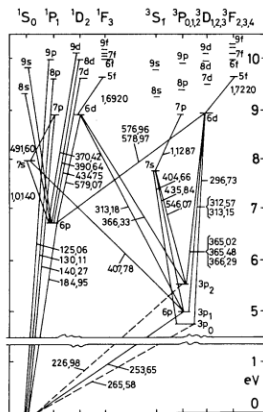
Rozštěpení s a d série

sharp	λ_1 [nm]	λ_2 [nm]	$1/\lambda_1$ [cm^{-1}]	$1/\lambda_2$ [cm^{-1}]	$1/\lambda_2 - 1/\lambda_1$ [cm^{-1}]
4s → 3p	1138,2	1140,4	8786,03	8768,94	17,09
5s → 3p	615,5	616,2	16245,95	16228,68	17,26
6s → 3p	514,9	515,4	19420,06	19403,05	17,01
7s → 3p	474,8	475,2	21062,45	21045,18	17,27
8s → 3p	454,2	454,5	22018,06	22000,94	17,11
diffuse	λ_1 [nm]	λ_2 [nm]	$1/\lambda_1$ [cm^{-1}]	$1/\lambda_2$ [cm^{-1}]	$1/\lambda_2 - 1/\lambda_1$ [cm^{-1}]
3d → 3p	818,4	819,6	12218,80	12201,49	17,31
4d → 3p	568,3	568,9	17595,21	17577,73	17,48
5d → 3p	498,0	498,4	20081,48	20064,54	16,94
6d → 3p	466,5	466,9	21436,25	21419,26	16,99
7d → 3p	449,5	449,9	22245,69	22228,51	17,18
8d → 3p	439,1	439,5	22771,53	22754,23	17,31

Osnova

- 1 Úvod
 - Organizace výuky
 - Historický vývoj
 - Základní poznatky
- 2 Atomová spektroskopie
 - Atom vodíku
 - Atom helia
 - Víceelektronové atomy
 - Alkalické kovy
 - Další prvky
 - Zářivé procesy
 - Vnější pole
- 3 Molekulová spektroskopie
 - UV/VIS spektra
 - IR spektra
 - Teorie struktury molekuly a molekulových spekter

Rtuť



$Z = 80$, konfigurace základního stavu $KL MN 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$

- silná spin-orbitální interakce u dolních stavů
- silné interkombinační přechody

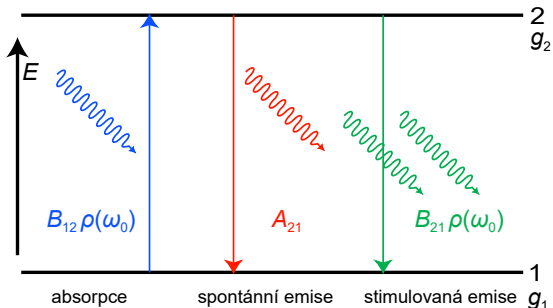
Další prvky

Viz Thorne, U. Litzen, S. Johansson. *Spectrophysics, Principles and Applications*. Springer, 1999.

Osnova

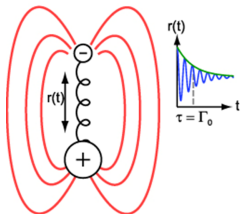
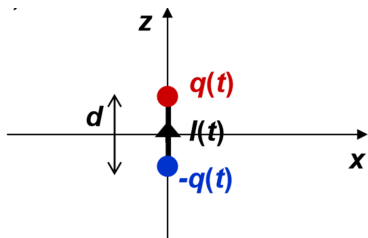
- 1 Úvod
 - Organizace výuky
 - Historický vývoj
 - Základní poznatky
- 2 Atomová spektroskopie
 - Atom vodíku
 - Atom helia
 - Víceelektronové atomy
 - Alkalické kovy
 - Další prvky
 - **Zářivé procesy**
 - Vnější pole
- 3 Molekulová spektroskopie
 - UV/VIS spektra
 - IR spektra
 - Teorie struktury molekuly a molekulových spekter

Zářivé procesy



Radiační procesy v modelu dvouhladinového atomu. Přidružené výrazy udávají počty přechodů za sekundu.

Klasická představa – Herztův oscilující dipól



- elektrický dipólový moment $P = q \cdot d$
- ztráta energie za jednotku času (emitovaný výkon)

$$\mathcal{P} = \frac{P^2 \omega_0^4 \mu_0}{12\pi c}$$

- pružnou vazbu lze vidět v Taylorově rozvoji efektivního potenciálu $V_{\text{ef}}(r)$

Jak spočteme dipólový moment?

- pro směr x vždy vážíme výraz $-ex$ pravděpodobností dané hodnoty a sčítáme

$$P_x = \int (-ex) |\Psi_i|^2 dV$$

$$P_x = \int (-ex) \Psi_i \Psi_i^* dV$$

- stejně i pro y, z

$$P_y = \int (-ey) \Psi_i \Psi_i^* dV$$

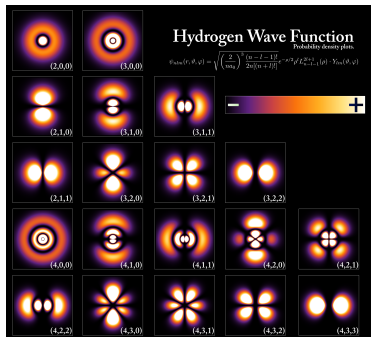
$$P_z = \int (-ez) \Psi_i \Psi_i^* dV$$

Dipólový moment atomu

- výsledek je vždy nula!
- atom nemá permanentní dipólový moment

$$P_x = P_y = P_z = 0$$

- jednoduché vysvětlení: symetrie grafů
- obecné vysvětlení: sudost $|\Psi_i|^2$

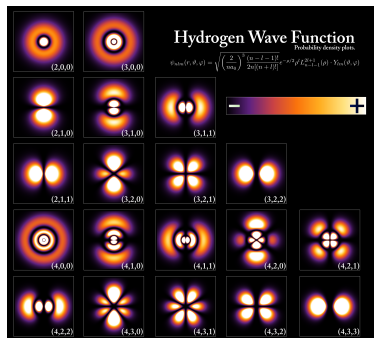


Dipólový moment atomu

- výsledek je vždy nula!
- atom nemá permanentní dipólový moment

$$P_x = P_y = P_z = 0$$

- jednoduché vysvětlení: symetrie grafů
- obecné vysvětlení: sudost $|\Psi_i|^2$
- atom ve stac. stavu neemituje ani neabsorbuje záření – 1. Bohrův postulát



Pravděpodobnost přechodu

- Atomy ale září i absorbují světlo.
- Dopadající foton (při absorpci) má elektromagnetické pole, které je pro atom poruchou („narušením soukromí“)
- Řešení SR bez pole (stacionární stavy) není řešením SR s polem.
- silné elektrické pole v atomu \times slabé pole fotonu – slabá porucha
- atom na vnější elektrické pole může reagovat různě dle typu poruchy
 - statická poruchy (stálé pole) – posun hladin (Starkův jev)
 - časově závislá porucha (vysokofrekvenční pole) – přeskok do jiného stavu

Pravděpodobnost přechodu

Časově závislá porucha $\hat{W}(t')$:

$$\hat{H} = \begin{cases} \hat{H}_0 + \hat{W}(t'), & 0 \leq t' \leq t \\ \hat{H}_0, & t' < 0, t' > t. \end{cases} \quad (1)$$

Řešení časové Schrödingerovy rovnice ve formě lineární kombinace stacionárních stavů $\phi_k(\vec{r})$ neporušeného hamiltoniánu \hat{H}_0 :

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t'} \quad (2)$$

lze vyjádřit

$$\psi(\vec{r}, t') = \sum_k c_k(t') \phi_k(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t'}. \quad (3)$$

Hledáme koeficienty $c_k(t')$ měnící se s působením poruchy. Jestliže $|c_k(t')|^2$ má význam pravděpodobnosti nalezení systému ve stavu $\phi_k(\vec{r})$ v čase t' a systém byl na počátku (v čase $t' = 0$) ve stavu ϕ_i , potom $|c_f(t)|^2$ má význam pravděpodobnosti přechodu systému ze stavu ϕ_i do stavu ϕ_f .

Pravděpodobnost přechodu

První porucha (jednofotonové procesy)

$$i\hbar \frac{dc_f(t')}{dt'} = \langle f | \hat{W} | i \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_f - E_i)t'}. \quad (4)$$

Při slabém působení pole má rovnice řešení


$$c_{fi}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle f | \hat{W}(t') | i \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_f - E_i)t'} dt'. \quad (5)$$

Pravděpodobnost přechodu systému ze stavu ϕ_i do stavu ϕ_f je

$$|c_{fi}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \langle f | \hat{W}(t') | i \rangle e^{\frac{i}{\hbar}(E_f - E_i)t'} dt' \right|^2. \quad (6)$$

$$\hat{H}(t) = \frac{1}{2m_e} (\hat{\vec{p}} + e\hat{\vec{A}})^2 + V(\vec{r}), \quad (7)$$

$$\hat{W}(t) = \frac{e}{m_e} \hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{p}}, \quad (8)$$

$\hat{\vec{A}}$ – vektorový potenciál pole, $\hat{\vec{p}}$ hybnost elektronu, 

Pravděpodobnost přechodu I

Vektorový potenciál \vec{A} rovinné elektromagnetické vlny o frekvenci ω má tvar (\vec{q} je vlnový vektor)

$$\vec{A}(t) = \frac{\vec{A}_0}{2} [e^{i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{r})} + e^{-i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{r})}]. \quad (9)$$

Aproximace dipólového záření

$$e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} = 1 - i\vec{q} \cdot \vec{r} - \frac{(\vec{q} \cdot \vec{r})^2}{2} \approx 1, \quad |\vec{q}| = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (10)$$

Vyjádříme vektorový potenciál pomocí hustoty energie vlny (lineárně polarizované ve směru jednotkového vektoru \vec{e}^0)

$$\vec{A}_0 = \sqrt{\frac{2\rho}{\epsilon_0 \omega^2}} \vec{e}^0 \quad (11)$$

Pravděpodobnost přechodu II

Dohromady po integraci přes t' dostaneme pro $t \gg 1/\omega_0$ vztah

$$|c_{fi}(t)|^2 = \frac{2}{\epsilon_0 \hbar^2 \omega_0^2} |\langle f | \frac{e}{m_e} \hat{p} \cdot \vec{e}^0 | i \rangle|^2 \rho(\omega) \frac{\sin^2[\frac{1}{2}(\omega - \omega_0)t]}{(\omega - \omega_0)^2}. \quad (12)$$

$\omega_0 = \frac{1}{\hbar}(E_f - E_i)$. Po vyjádření operátoru \hat{p} a rozšíření na nepolarizované záření je pravděpodobnost přechodu rovna

$$|c_{fi}(t)|^2 = \frac{2}{3\epsilon_0 \hbar^2} |\langle f | e\vec{r} | i \rangle|^2 \rho(\omega) \frac{\sin^2[\frac{1}{2}(\omega - \omega_0)t]}{(\omega - \omega_0)^2}. \quad (13)$$

Dipólový moment přechodu – shrnutí

- z poruchové teorie lze odvodit, že přeskok do jiného stavu závisí na výrazech

$$R_x^{if} = \langle f | -ex | i \rangle = \int (-ex) \Psi_i \Psi_f^* dV$$

$$R_y^{if} = \langle f | -ey | i \rangle = \int (-ey) \Psi_i \Psi_f^* dV$$

$$R_z^{if} = \langle f | -ez | i \rangle = \int (-ez) \Psi_i \Psi_f^* dV$$

$$S_{if}^2 = |R_x^{if}|^2 + |R_y^{if}|^2 + |R_z^{if}|^2$$

- musíme tedy vzít součin různých stavů (něco jako geometrický průměr obou stavů)
- tyto výrazy jsou pro $\Delta l = \pm 1$ nenulové a lze z nich vypočítat pravděpodobnost přechodu – Einsteinův koeficient B

Einsteinův koeficient B I

Při spojitě rozložené energii mezi určitý rozsah frekvencí $\Delta\omega$ je pravděpodobnost přechodu dána

$$|c_{fi}(t)|^2 = \frac{2S}{3\varepsilon_0\hbar^2 g_i} \int_{\omega_0 - \frac{\Delta\omega}{2}}^{\omega_0 + \frac{\Delta\omega}{2}} \rho(\omega) \frac{\sin^2[\frac{1}{2}(\omega - \omega_0)t]}{(\omega - \omega_0)^2} d\omega.$$

Pokud $t \gg 1/\Delta\omega$, lze zlomek v integrandu nahradit Diracovou delta-funkcí

$$\delta(\omega - \omega_0) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{2}{\pi} \frac{\sin^2[\frac{1}{2}(\omega - \omega_0)t]}{(\omega - \omega_0)^2 t}.$$

Dostaneme tak výraz

$$|c_{fi}(t)|^2 = \frac{\pi}{3\varepsilon_0\hbar^2} \frac{S}{g_i} t \int_{\omega_0 - \frac{\Delta\omega}{2}}^{\omega_0 + \frac{\Delta\omega}{2}} \rho(\omega) \delta(\omega - \omega_0) d\omega,$$

Einsteinův koeficient B II

Po integraci

$$|c_{fi}(t)|^2 = \frac{\pi}{3\varepsilon_0 \hbar^2} \frac{S}{g_i} t \rho(\omega_0).$$

Pravděpodobnost přechodu roste s dobou trvání poruchy.
Konstantní podíl

$$B_{if} = |c_{fi}(t)|^2 / t / \rho(\omega_0) = \frac{\pi}{3\varepsilon_0 \hbar^2} \frac{S}{g_i}$$

se nazývá Einsteinovým koeficientem B přechodu.

$$[B] = \text{m}^3 \text{HzJ}^{-1} \text{s}^{-1}$$

Einsteinův koeficient B

absorpce $i = 1, f = 2$	stimulovaná emise $i = 2, f = 1^1$
$B_{12} = \frac{\pi}{3\epsilon_0\hbar^2} \frac{S}{g_1}$	$B_{21} = \frac{\pi}{3\epsilon_0\hbar^2} \frac{S}{g_2}$

Mezi koeficienty B tedy platí

$$B_{12} = \frac{g_2}{g_1} B_{21}.$$

Rychlost absorpčního procesu v určitém místě lze tedy stanovit z koeficientu B_{12} a z hustoty záření ve středu spektrální čáry v tomto místě:

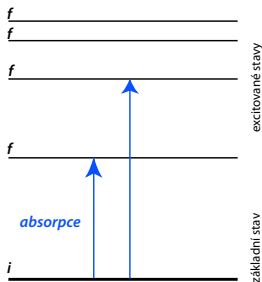
$$B_{12}\rho(\omega_0)$$

¹Dvouhadinový atom: 1 – dolní stav, 2 – horní stav. U Einsteinových koeficientů je index počátečního stavu na prvním místě.

Dipólové přechody – absorpce a stimulovaná emise

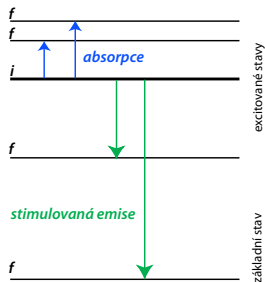
působením poruchy – prolétávajícího fotonu – elektron může přeskóčit do libovolného stavu, který má výrazy R_x^{if} , R_y^{if} , R_z^{if} nenulové

Elektron v základním stavu



- může skočit jen nahoru, pohltí foton (absorpce)

Elektron v excitovaném stavu



- může přejít i do nižšího stavu, stimulovaná emise

Einsteinův koeficient spontánní emise A

- Spontánní emise nastává samovolně bez nutné přítomnosti elektrického pole.
- Vysvětluje kvantování pole – stimulovaná emise fluktuacemi vakua
- Vztahy mezi koeficienty lze snadno odvodit v termodynamické rovnováze (Einstein)

$$A_{21} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} B_{21} \quad (17)$$

tedy

$$A_{21} = \frac{\omega^3}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} \frac{S}{g_2}. \quad (18)$$

Dipólový moment

$$\vec{\mu} = \sum_{i=0}^N q_i \vec{z}_i = Ze\vec{z}_n - \sum_{i=1}^N e\vec{z}_i = (Z - N)e\vec{z}_n - \sum_{i=1}^N e(\vec{z}_i - \vec{z}_n)$$

$$\vec{\mu} = (Z - N)e\vec{z}_n - e \sum_{i=1}^N \vec{r}_i$$

$$R_e = \langle \psi_f | \vec{\mu} | \psi_i \rangle = \overbrace{\langle \psi_f | (Z - N)e\vec{z}_n | \psi_i \rangle}^{=0} - \langle \psi_f | e \sum_{i=1}^N \vec{r}_i | \psi_i \rangle$$

$$\psi_i = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \cdot \dots \cdot \phi_N(\vec{r}_N)$$

$$\psi_f = \phi_1'(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \cdot \dots \cdot \phi_N(\vec{r}_N)$$

$$R_e = -e \langle \psi_f | \sum_{i=1}^N \vec{r}_i | \psi_i \rangle = -e \langle \phi_1'(\vec{r}_1) | \vec{r}_1 | \phi_1(\vec{r}_1) \rangle$$

Při dipólovém přechodu pouze jeden elektron může změnit stav.

Zakázané přechody

Kvadrupólové přechody (přechody E2)

$$\langle \psi_f | Q | \psi_i \rangle \neq 0$$

Výběrová pravidla

$$\begin{aligned} \Delta J &= 0, \pm 1, \pm 2 & (J + J') &\geq 2 \\ \Delta L &= 0, \pm 1, \pm 2 & L = 0 \rightarrow L' = 0 &\text{zakázáno} \\ \Delta S &= 0 \end{aligned}$$

Magnetické přechody (přechody M1)

$$\langle \psi_f | \vec{L} | \psi_i \rangle \neq 0$$

Výběrová pravidla

$$\begin{aligned} \Delta J &= 0, \pm 1 & J = 0 \rightarrow J' = 0 &\text{zakázáno} \\ \Delta L &= 0, \pm 1 \\ \Delta S &= 0 \end{aligned}$$

Osnova

- 1 Úvod
 - Organizace výuky
 - Historický vývoj
 - Základní poznatky
- 2 Atomová spektroskopie
 - Atom vodíku
 - Atom helia
 - Víceelektronové atomy
 - Alkalické kovy
 - Další prvky
 - Zářivé procesy
 - Vnější pole
- 3 Molekulová spektroskopie
 - UV/VIS spektra
 - IR spektra
 - Teorie struktury molekuly a molekulových spekter

Zeemanův jev

Magnetický moment atomu

$$\vec{\mu}_J = -\frac{e}{2m_e} (g_L \vec{L} + g_S \vec{S}).$$

Efektivní magnetický moment atomu

$$\vec{\mu}_{\parallel J} = -g_J \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J}.$$

Landého faktor

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

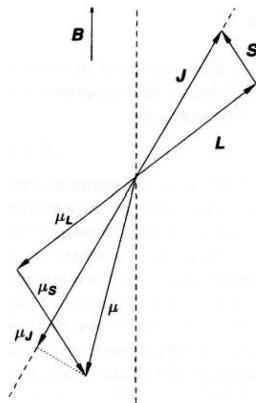
Bohrův magneton

$$\mu_B = 9,274\,009\,15(23) \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$$

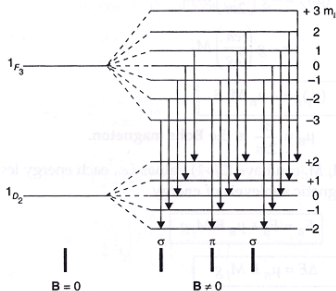
Příspěvek k energii stavu s M_J

$$\Delta E_B = -\vec{\mu}_{\parallel J} \vec{B} = g_J \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J} \vec{B} = g_J \frac{\mu_B}{\hbar} J_z B = g_J \mu_B M_J B$$

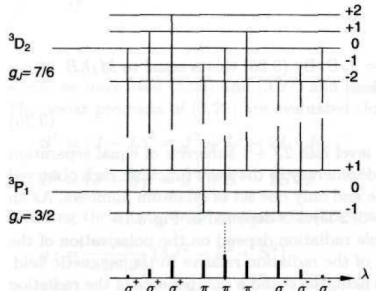
μ elektrický \times magnetický moment!



Zeemanův jev



normální Zeemanův jev



anomální Zeemanův jev

Výběrová pravidla

$$\Delta M_J = 0 \quad \pi \text{ přechody}$$

$$\Delta M_J = \pm 1 \quad \sigma \text{ přechody}$$

silné pole: Paschenův-Backův jev

Starkův jev

Dle závislosti na poli

- $\Delta E \propto \mathcal{E}$ – lineární Starkův jev (atom vodíku, silné pole)
- $\Delta E \propto \mathcal{E}^2$ – kvadratický Starkův jev (ostatní prvky)

Dle frekvence pole

- DC Starkův jev
- vysokofrekvenční Starkův jev – od mikrovlnné oblasti, satelitní čáry $\pm \hbar\omega_{\mathcal{E}}$

Kvadratický Starkův jev

Energie dipólu v elektrickém poli ($\sum_i q_i = 0$)

$$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{E}} = e \sum \vec{r}_i \cdot \vec{\mathcal{E}}$$

Zvolíme pole \mathcal{E} ve směru z:

$$W = -\mu_z \mathcal{E} = e z \mathcal{E}$$

Poruchová teorie

- porucha prvního řádu, dipólový moment atomu je nulový

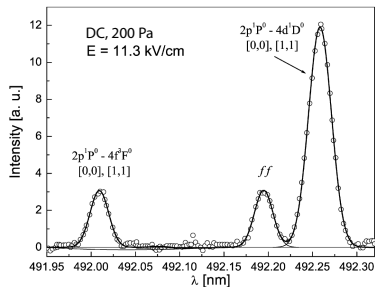
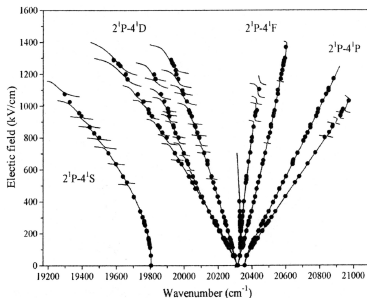
$$E_{\gamma JM}^{(1)} = \langle \gamma JM | \mu_z | \gamma JM \rangle = 0$$

- porucha druhého řádu

$$E_{\gamma JM}^{(2)} = \sum_{\gamma' J'} \frac{|\langle \gamma JM | \mu_z | \gamma' J' M \rangle|^2}{E_{\gamma J} - E_{\gamma' J'}} \mathcal{E}^2$$

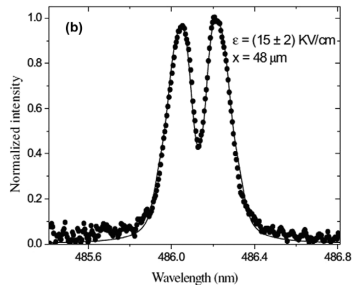
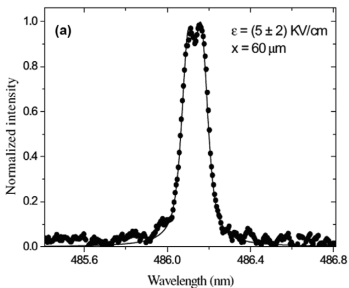
$$E_{\gamma JM}^{(2)} = (\alpha + \beta M^2) \mathcal{E}^2$$

Starkův jev v heliu

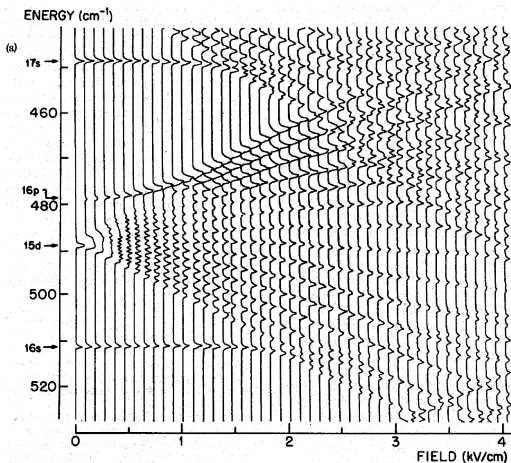


- s růstem intenzity el. pole dochází k přechodu z kvadratického na lineární Starkův jev (degen)
- odpuzování hladin
- citlivost roste s n
- zakázané čáry, ff (field-free) čára

Starkův jev u vodíku



Starkův jev u Rydbergových stavů sodíku



Starkův jev u Rydbergových stavů sodíku

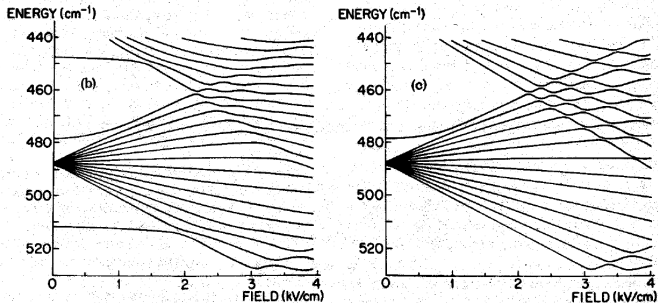


FIG. 1. Stark structure of Na. (a) Experimental excitation curves for Rydberg states of Na in the vicinity of $n = 15$. A tunable laser was scanned across the energy range displayed (vertical axis). The zero of energy is the ionization limit. A signal generated by ionizing the excited atoms appears as horizontal peaks. Scans were made at increasing field strengths (92 V/cm increment) and are displayed at the corresponding field values. Both $|m|=0$ and 1 states are present. Arrows identify zero-field position of levels $n1$. (b) Calculated energy levels for the $|m|=0$ states displayed above. (c) Calculated energy levels for the $|m|=1$ states displayed above.

Vysokofrekvenční Starkův jev

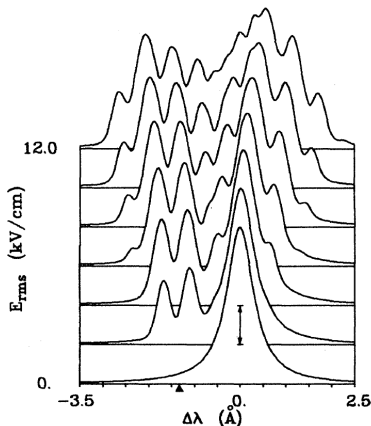


FIG. 2. Calculated Stark profiles in the vicinity of the 4922-Å spectral line of He I for the case of no magnetic field and a linearly polarized electric field of frequency 1.17 cm^{-1} and for various electric field strengths, all for direction of observation perpendicular to \vec{E} . Each profile is the result of folding the theoretical line spectrum with an instrument function of FWHM of 0.2 Å and is shown plotted logarithmically; a single decade is shown in the figure by a double-ended arrow. $\Delta\lambda = 0$ is the unperturbed position of the allowed line $4^1D \rightarrow 2^1P$; \blacktriangle denotes the unperturbed position of the forbidden transition $4^1F \rightarrow 2^1P$.

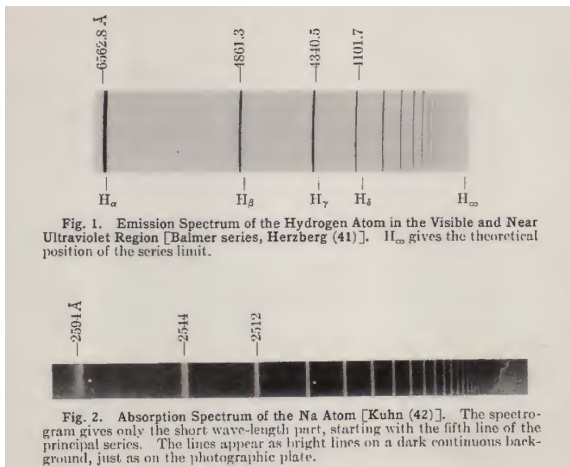
Další témata

- hmotnostní posun, objemový posun
- hyperjemná struktura spektrálních čar
- autoionizace
- spojitá spektra (ff přechody)

Osnova

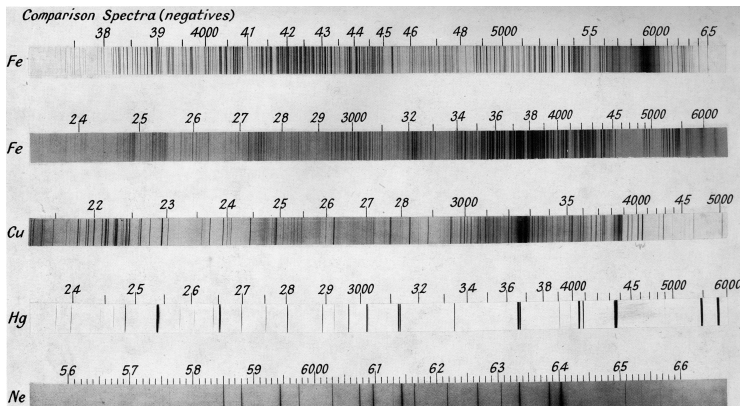
- 1 Úvod
 - Organizace výuky
 - Historický vývoj
 - Základní poznatky
- 2 Atomová spektroskopie
 - Atom vodíku
 - Atom helia
 - Víceelektronové atomy
 - Alkalické kovy
 - Další prvky
 - Zářivé procesy
 - Vnější pole
- 3 Molekulová spektroskopie
 - UV/VIS spektra
 - IR spektra
 - Teorie struktury molekuly a molekulových spekter

Spektra atomů v UV/VIS



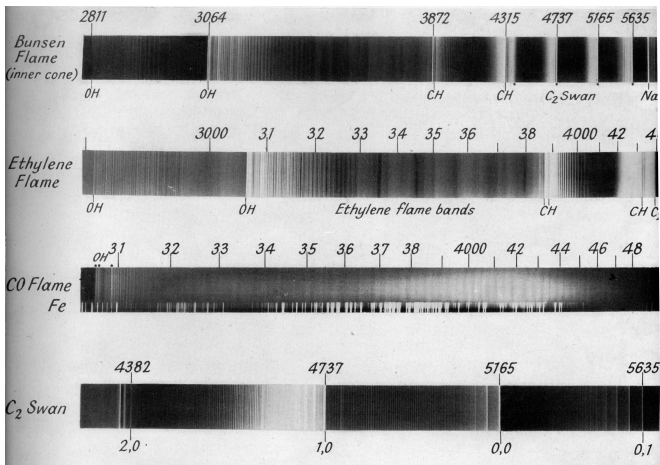
U jednoduchých atomů lze pozorovat série čar (přechodů na určitou hladinu) zakončených hranou (*series limit*).

Spektra atomů v UV/VIS

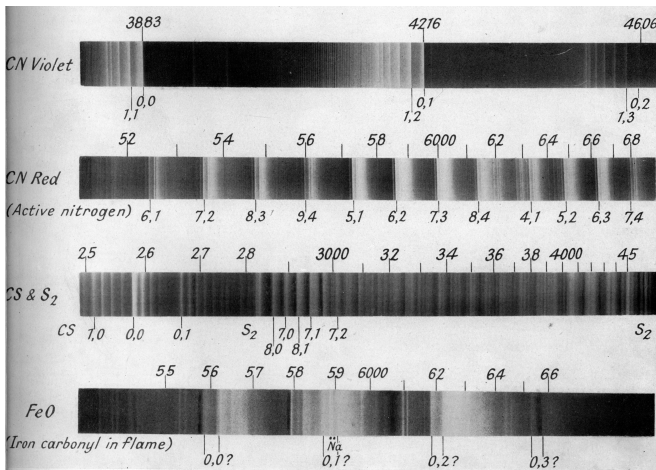


U složitějších atomů se v přehledovém emisním spektru většinou žádná pravidelnost nepozoruje.

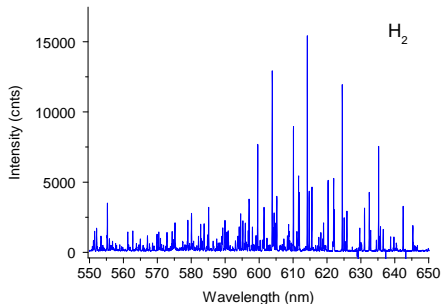
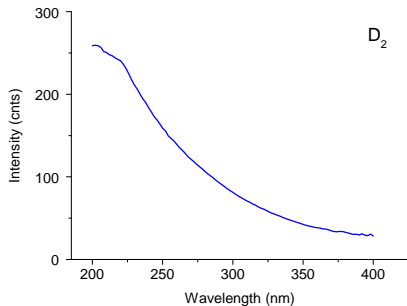
Emisní spektra molekul v UV/VIS



Emisní spektra molekul v UV/VIS



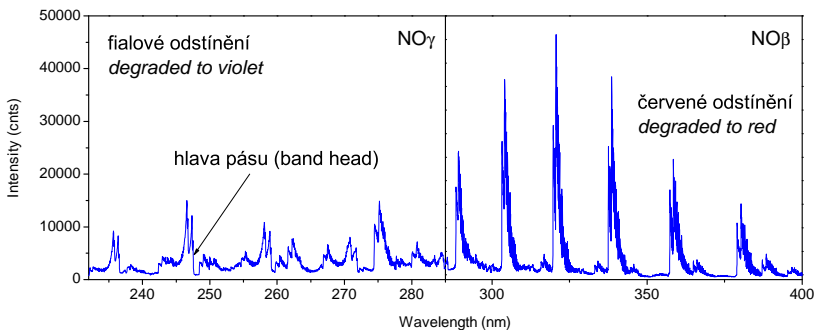
Slabě vyvinuté/nevyvinuté pásy



pásy nejsou přítomny nebo jsou nezřetelné

- 1 mnoho ostrých čar bez struktury – ‘*many line spectrum*’ – jako komplikované atomové spektrum
Př. H_2 , hydridy,...
- 2 spojitá spektra, kontinua
Př. H_2 , I_2 , NO_2 ,...

Vyvinutá pásová spektra



- ostrý nástup intenzity (hlava), pomalý pokles (odstínění)
- tvar pásu je ovlivněn rozlišením spektrometru
- odstínění se liší pro různé elektronické přechody/systémy, může se změnit i v rámci jednoho systému

Př. N_2 , NO, CO, CN, ...

Sekvence, progrese

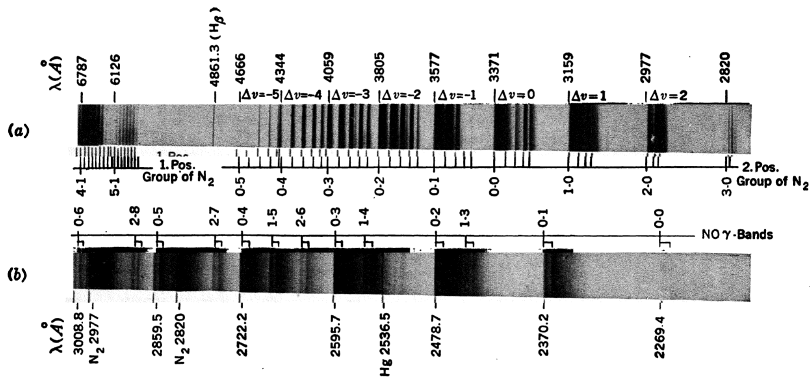
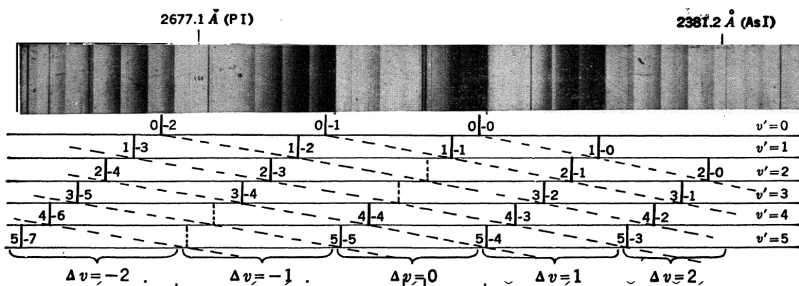


FIG. 8. Band Spectrum of an Air-Filled Geissler Tube. (a) Long-wavelength part. (b) Short-wavelength part. The latter is much more strongly exposed than the former.

- značení: v' – horní stav, v'' – dolní stav
- v'/v'' progrese: mění se jen jeden stav
- sekvence: $\Delta v = konst.$

Sekvence, progresse 2

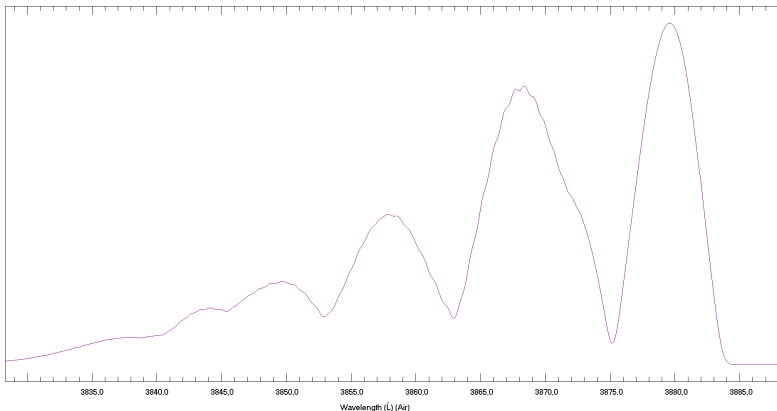


- v rámci atomové série se vzdálenost čar výrazně mění

×

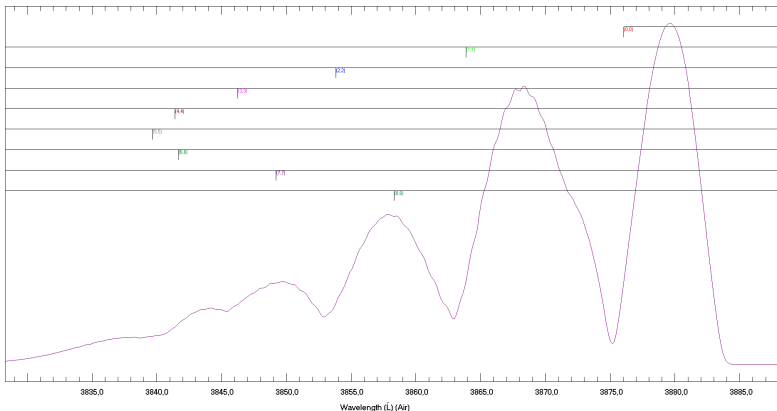
- v rámci progresse je vzdálenost prakticky stejná
- různé progresse po posunutí padnou na sebe
- pozice pásů lze popsat výrazem $\nu = \nu_{00} + (a'v' - b'v'^2) - (a''v'' - b''v''^2)$

Jemná struktura pásu



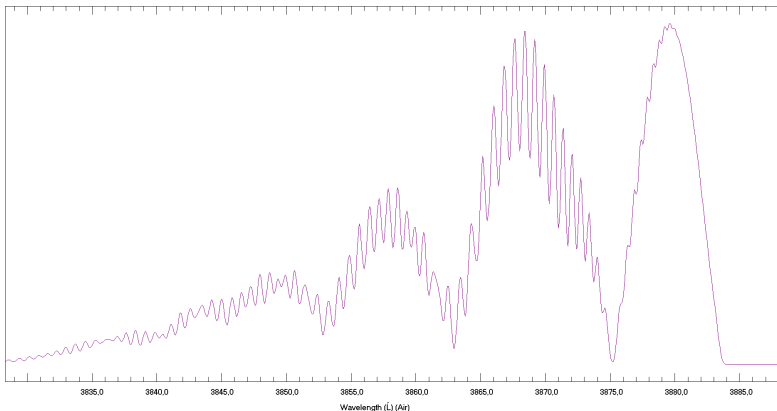
- při vysokém rozlišení se pás obvykle rozpadne na mnoho úzkých čar, uskupených do větví (P, Q, R)
- rozmístění čar je zcela pravidelné, přitom odlišné od rozmístění atomových čar v sérii
- vzdálenost čar se mění prakticky lineárně, a tedy $\tilde{\nu} = c + dm + em^2$, $m = 0$ se volí pro čáru, která chybí

Jemná struktura pásu



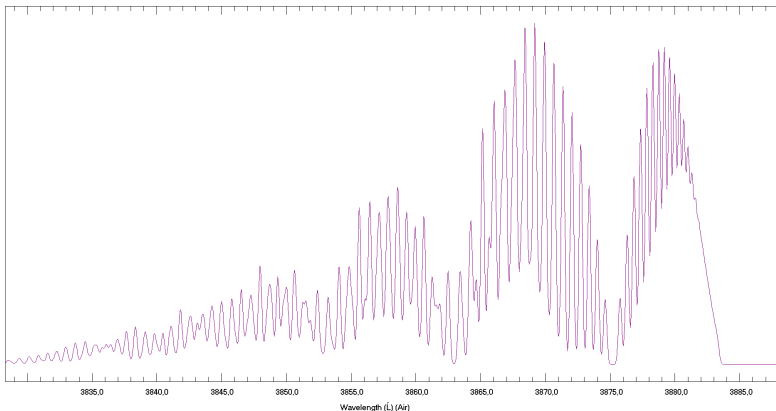
- při vysokém rozlišení se pás obvykle rozpadne na mnoho úzkých čar, uskupených do větví (P, Q, R)
- rozmístění čar je zcela pravidelné, přitom odlišné od rozmístění atomových čar v sérii
- vzdálenost čar se mění prakticky lineárně, a tedy $\tilde{\nu} = c + dm + em^2$, $m = 0$ se volí pro čáru, která chybí

Jemná struktura pásu



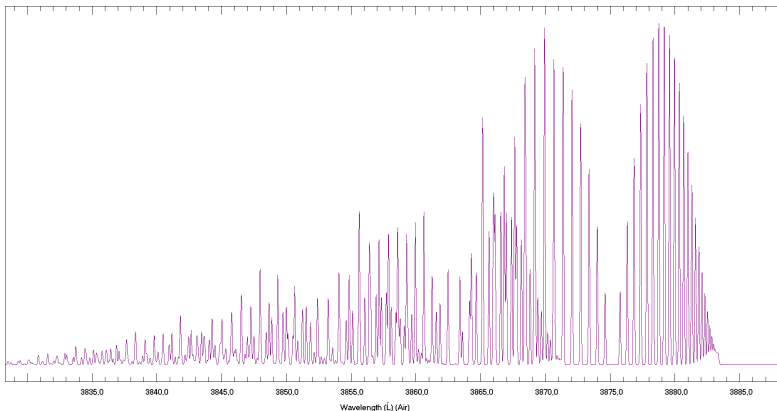
- při vysokém rozlišení se pás obvykle rozpadne na mnoho úzkých čar, uskupených do větví (P, Q, R)
- rozmístění čar je zcela pravidelné, přitom odlišné od rozmístění atomových čar v sérii
- vzdálenost čar se mění prakticky lineárně, a tedy $\tilde{\nu} = c + dm + em^2$, $m = 0$ se volí pro čáru, která chybí

Jemná struktura pásu



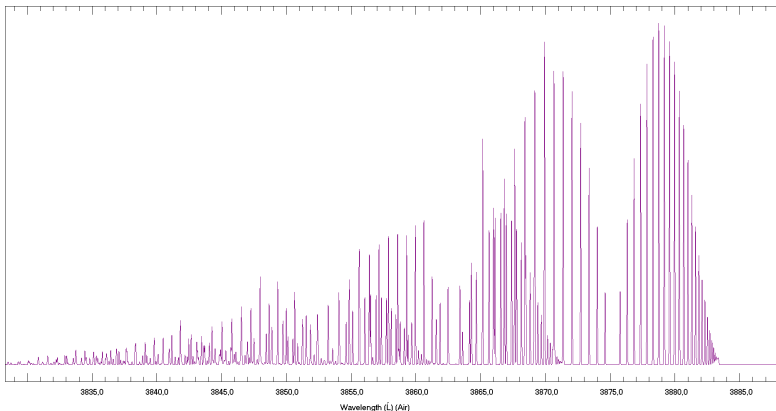
- při vysokém rozlišení se pás obvykle rozpadne na mnoho úzkých čar, uskupených do větví (P, Q, R)
- rozmístění čar je zcela pravidelné, přitom odlišné od rozmístění atomových čar v sérii
- vzdálenost čar se mění prakticky lineárně, a tedy $\tilde{\nu} = c + dm + em^2$, $m = 0$ se volí pro čáru, která chybí

Jemná struktura pásu



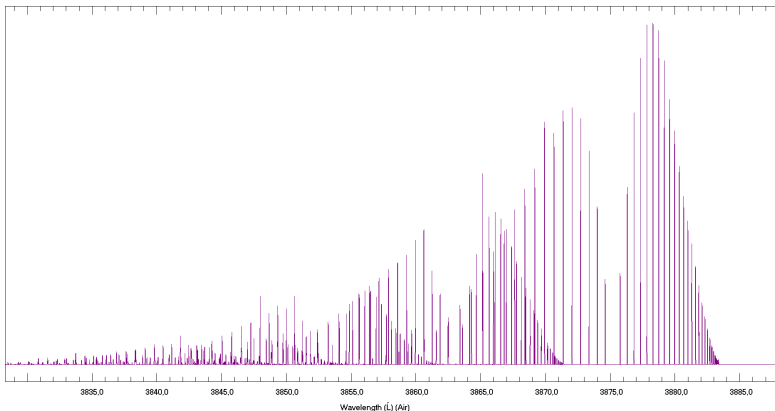
- při vysokém rozlišení se pás obvykle rozpadne na mnoho úzkých čar, uskupených do větví (P, Q, R)
- rozmístění čar je zcela pravidelné, přitom odlišné od rozmístění atomových čar v sérii
- vzdálenost čar se mění prakticky lineárně, a tedy $\tilde{\nu} = c + dm + em^2$, $m = 0$ se volí pro čáru, která chybí

Jemná struktura pásu



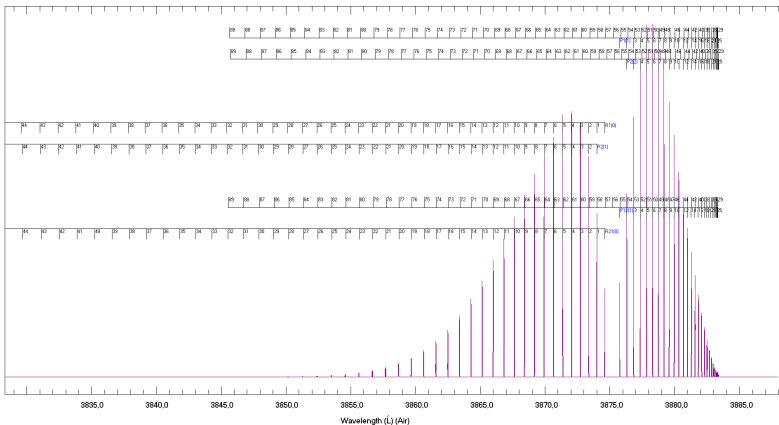
- při vysokém rozlišení se pás obvykle rozpadne na mnoho úzkých čar, uskupených do větví (P, Q, R)
- rozmístění čar je zcela pravidelné, přitom odlišné od rozmístění atomových čar v sérii
- vzdálenost čar se mění prakticky lineárně, a tedy $\tilde{\nu} = c + dm + em^2$, $m = 0$ se volí pro čáru, která chybí

Jemná struktura pásu



- při vysokém rozlišení se pás obvykle rozpadne na mnoho úzkých čar, uskupených do větví (P, Q, R)
- rozmístění čar je zcela pravidelné, přitom odlišné od rozmístění atomových čar v sérii
- vzdálenost čar se mění prakticky lineárně, a tedy $\tilde{\nu} = c + dm + em^2$, $m = 0$ se volí pro čáru, která chybí

Jemná struktura pásu



- při vysokém rozlišení se pás obvykle rozpadne na mnoho úzkých čar, uskupených do větví (P, Q, R)
- rozmístění čar je zcela pravidelné, přitom odlišné od rozmístění atomových čar v sérii
- vzdálenost čar se mění prakticky lineárně, a tedy $\tilde{\nu} = c + dm + em^2$, $m = 0$ se volí pro čáru, která chybí

Spektra UV/VIS - závěr

- pravidelnost struktury a odlišnost chování poloh čar/pásů vylučuje, aby byla způsobována jen elektronickými přechody
- oblast UV/VIS (energie fotonů několik eV) přitom indikuje, že se na vyzařování světla elektrony musí podílet

Např. molekula I_2 má disociační energii 1.54 eV. To odpovídá energii fotonu o vlnové délce 803 nm. Přitom dokáže absorbovat záření o vlnové délce 500 nm.

Osnova

- 1 Úvod
 - Organizace výuky
 - Historický vývoj
 - Základní poznatky
- 2 Atomová spektroskopie
 - Atom vodíku
 - Atom helia
 - Víceelektronové atomy
 - Alkalické kovy
 - Další prvky
 - Zářivé procesy
 - Vnější pole
- 3 Molekulová spektroskopie
 - UV/VIS spektra
 - IR spektra
 - Teorie struktury molekuly a molekulových spekter

IR spektra

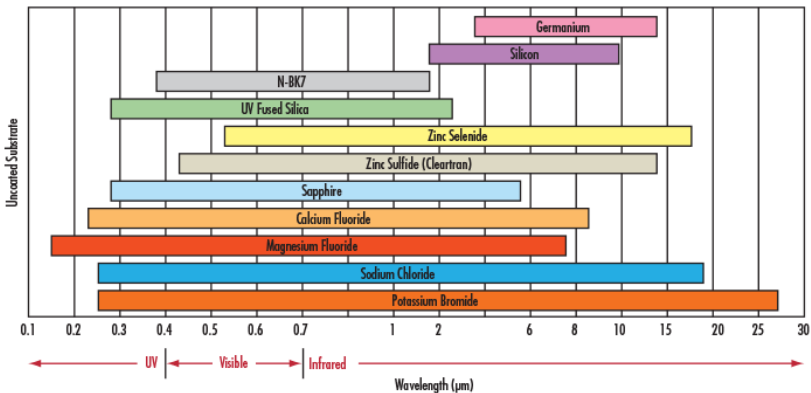
- spektra pozorovaná v UV/VIS mohou pokračovat dále do NIR (atomy, molekuly)
- další, dva velmi specifické typy spekter jednoduššího charakteru
 - spektra v NIR + MIR ($< 20 \mu\text{m}$, $> 500 \text{cm}^{-1}$)
 - spektra v FIR + MW ($> 20 \mu\text{m}$, $< 500 \text{cm}^{-1}$)

Instrumentace v IR oblasti

Pozorování v IR vyžaduje jinou instrumentaci:

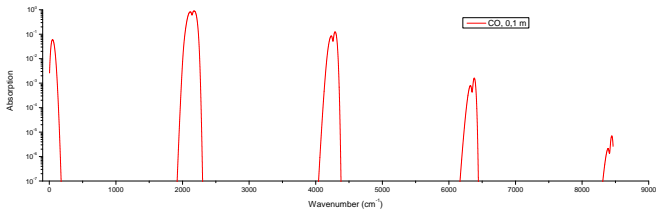
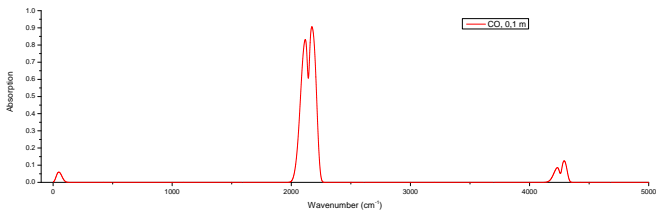
- křemíkové detektory jsou citlivé do 1100 nm (9000 cm^{-1}), InGaAs do 2500 nm → tepelné/pyroelektrické detektory, ...
- propustnost materiálů (křemenné sklo do $2,7\text{ }\mu\text{m}$) → Si, Ge, CaF_2 , ZnSe, ...
- v monochromátoru dochází k absorpci (vodní pára, CO_2 , ...) → vakuum, suchý vzduch
- IR oblast je rozsáhlá → FTIR spektrometr
- většina aplikací měří absorpční spektra

IR materiály



Spektra v NIR + MIR ($<20\ \mu\text{m}$, $500\ \text{cm}^{-1}$), nízké rozlišení

- fundamentální pás – silná absorpce
- vyšší harmonické – pouze při větších absorpčních tloušťkách plynu ($\sim 1\ \text{m}$)



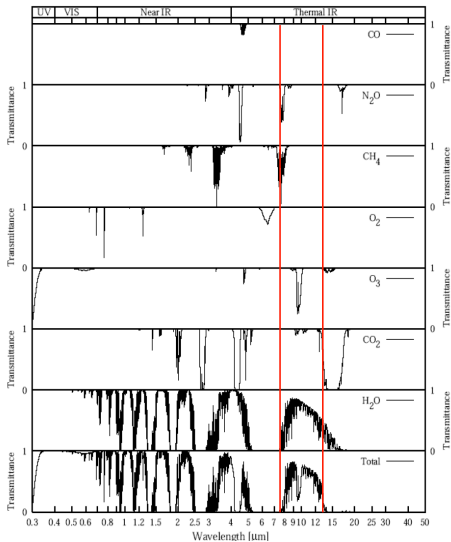
Fundamentální absorpce dvouatomových molekul

molekula	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	λ (μm)
¹² C ¹ H	2732,46	3,7
¹² C ² D	2031,66	4,9
¹² C ¹⁶ O	2143,23	4,7
¹² C ¹⁴ N	2042,42	4,9
¹⁶ O ¹ H	3568,00	2,8
¹⁴ N ¹⁶ O	1875,89	5,3
¹⁴ N ¹⁴ N	2329,92	4,3

×

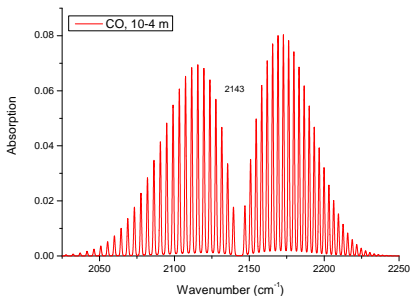
homonukleární molekuly neabsorbují ani ve velkých tloušťkách plynu (N₂, O₂, H₂, ...)

Příklad – transmise záření v atmosféře

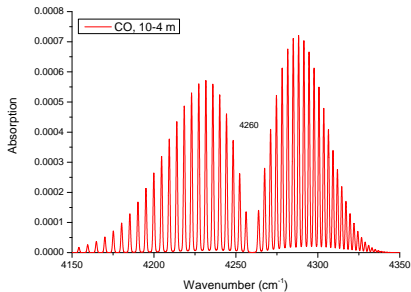


Spektra v NIR + MIR ($<20\ \mu\text{m}$, $500\ \text{cm}^{-1}$), vysoké rozlišení

- typická dvoumaximová struktura při nízkém rozlišení
- rovnoměrně rozmístěné čáry při vysokém rozlišení
- obvykle jedna čára ve středu chybí



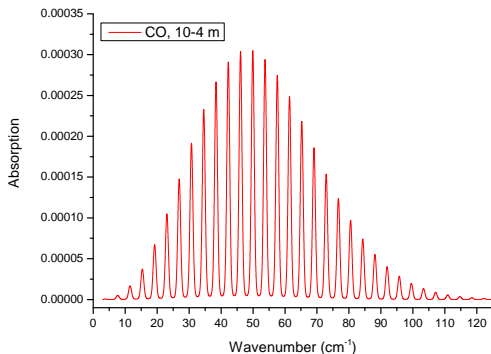
fundamental



overtone

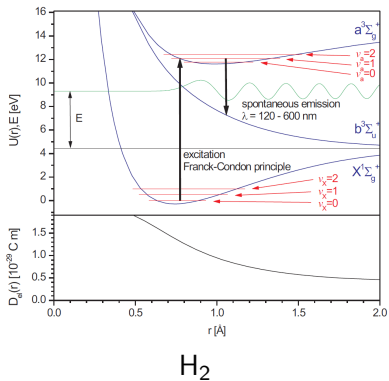
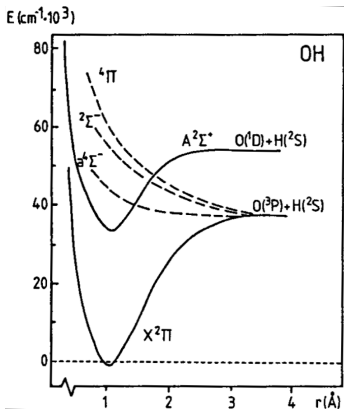
Spektra v FIR + MW ($>20\ \mu\text{m}$, $500\ \text{cm}^{-1}$)

- ještě jednodušší charakter
- ještě rovnoměrněji rozmístěná maxima



Měření v MW vyžaduje jinou instrumentaci.

Příklady potenciálových křivek



Molekula jako klasický harmonický lineární oscilátor

- pružná vazba nenulové rovnovážné délky R_e
- síla pružnosti (k tuhost vazby, $x = R - R_e$ výchylka z r. p.)

$$F_x = -kx, \quad V(x) = \frac{1}{2}kx^2$$

- celkem

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{\mu}x = 0$$

- řešením je časová závislost výchylky $x(t)$

$$x(t) = A \sin(\omega t + \varphi),$$

- redukovaná hmotnost soustavy $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

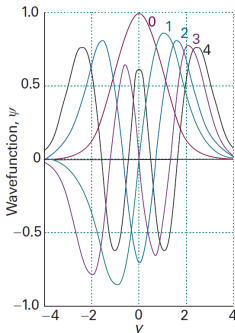
- $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ úhlová frekvence

Molekula jako kvantový lineární harmonický oscilátor

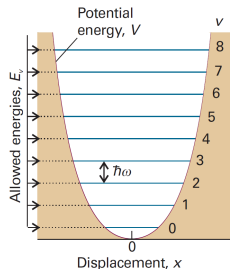
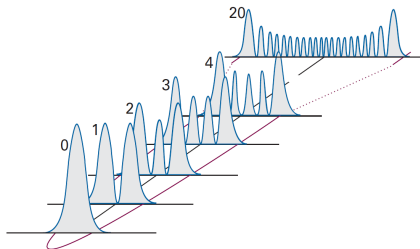
$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - \frac{1}{2} kx^2 \right] \psi(x) = 0$$

$$\psi_\nu(x) = N_\nu e^{-y^2/2} H_\nu(y), \quad y = x/\alpha, \quad \alpha = \left(\frac{\hbar^2}{mk} \right)^{1/4}$$

ν	$H_\nu(y)$
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$
5	$32y^5 - 160y^3 + 120y$
6	$64y^6 - 480y^4 + 720y^2 - 120$



Molekula jako kvantový harmonický lineární oscilátor



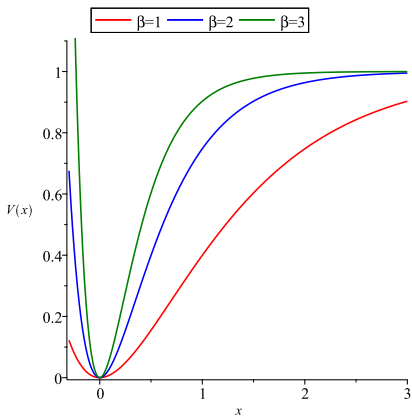
- vibrační spektrální term

$$E(v) = \hbar\omega(v + 1/2), \quad G(v) = \omega_e(v + 1/2)$$

- při absorpce/emisi fotonu platí $\Delta v = \pm 1$:

$$\tilde{\nu} = G(v') - G(v'') = \omega_e$$

Morseův potenciál



$$V(x) = D[1 - e^{-\beta x}]^2$$

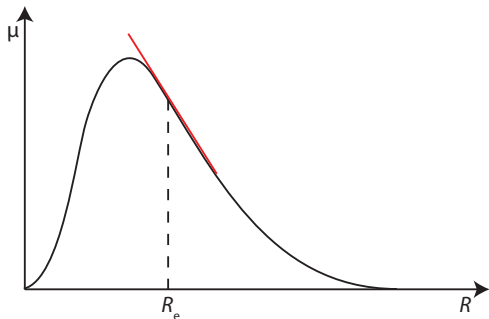
$$G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 \quad (\text{dva členy})$$

Další molekulové potenciály

V praxi se používá řada analytických vyjádření křivek potenciální energie

- Rydberg
- Hulburt–Hirschfelder
- Murrell and Sorbie
- Thakkar
- Hua
- Aguado and Paniagua

Elektrická anharmonicitá

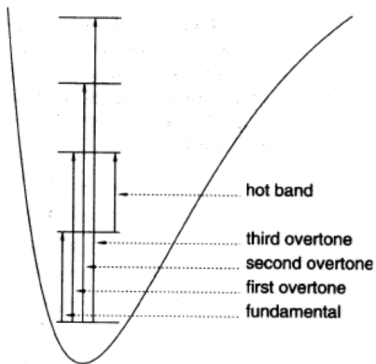


- dipólový moment molekuly není lineární funkcí x

$$\mu(R) = \mu_0 + \left. \frac{d\mu}{dR} \right|_{R_e} (R - R_e) + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2\mu}{dR^2} \right|_{R_e} (R - R_e)^2$$

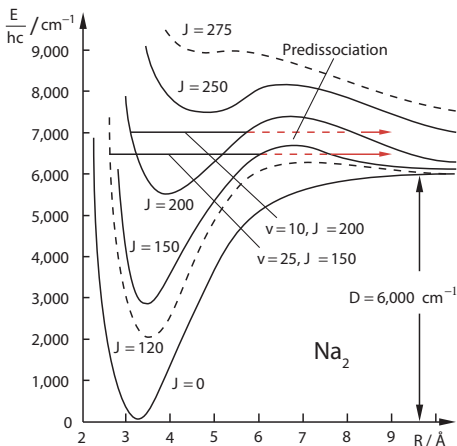
- při absorpci/emisi fotonu platí $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$

Fundamentální a vyšší harmonické vibrační absorpce



- fundamentální – ze základního stavu, $\Delta v = 1$
- vyšší harmonické – ze základního stavu, $\Delta v = 2, 3, 4$
- „hot bands“ – při vibrační excitaci

Efektivní potenciál



Vliv rotace na tvar potenciálové křivky

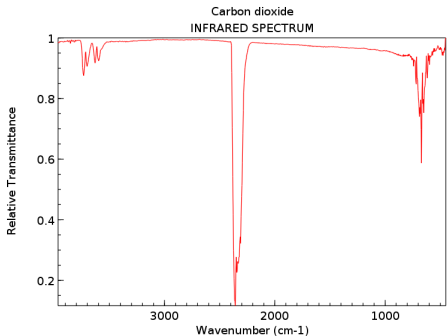
Stupně volnosti a pohyb víceatomové molekuly

stupňů volnosti molekuly s N atomy	$3N$
na translaci	3
na rotaci	3 (2)
zbývá na vibraci	$3N - 6$ ($3N - 5$)

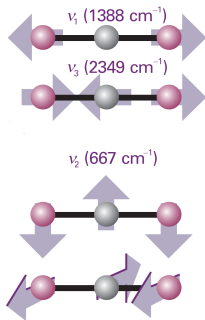
velké rozdíly ve frekvencích vazeb \rightarrow charakteristické vibrace vazeb
skeletární vibrace

Normální vibrační módy víceatomových molekul

- valenční (stretching) – změna vzdálenosti jader
 - symetrická
 - asymetrická
- deformační (bending) – změna úhlů mezi spojnicemi jader
 - nůžkové (scissoring)
 - krouťivé (twisting)
 - kývavé (wagging)
 - kolébové (rocking)

Př. CO₂

NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)



kombinační a vyšší harmonické frekvence

$$2,7 \mu\text{m} (3737 \text{ cm}^{-1}) - \nu_1 + \nu_3$$

$$2,0 \mu\text{m} - \nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$$

$$1,5 \mu\text{m} - 2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$$

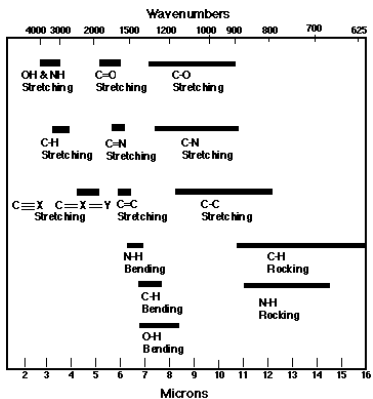
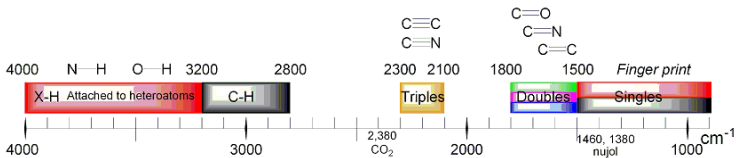
$$782,8 \text{ nm} (12774 \text{ cm}^{-1}) - \nu_1 + 5\nu_3$$

$$789,1 \text{ nm} (12672 \text{ cm}^{-1})$$

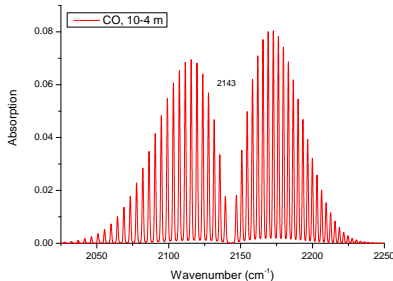
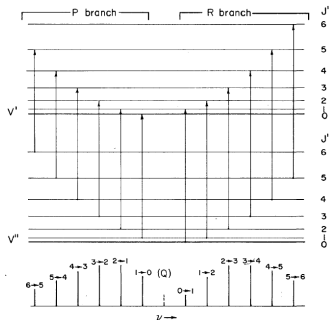
$$869,9 \text{ nm} (11496 \text{ cm}^{-1})$$

('Venus bands')

Absorpce vazeb



Vibračně-rotační spektra



$$\text{větev P: } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - (B' + B'')J + (B' - B'')J^2$$

$$\text{větev R: } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - 2B' + (3B' - B'')J + (B' - B'')J^2$$

$$\text{větev Q: } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + (B' - B'')J(J+1) \quad \text{pro stavy s } \Lambda \neq 0$$

$$\text{P: } \Delta J = -1, \quad \text{Q: } \Delta J = 0, \quad \text{R: } \Delta J = +1$$

Značení elektronických stavů dvouatomových molekul

- obdoba značení stavů atomů (LS notace)
- rozdíl: odlišná symetrie
 - atom: centrálně symetrické pole, ZZMH, L a J dobrá kvantová čísla
 - molekula: cylindrická symetrie, axiální síla, \vec{L}, \vec{J} mají precesi kolem z , $[\hat{J}^2, \hat{H}] \neq 0, [\hat{L}^2, \hat{H}] \neq 0$,
- průměty J_z, L_z

Jednoelektronové molekulové orbitály

$\lambda = m_l $	
0	σ
1	π
2	δ
3	ϕ

pro $\lambda > 0$ jsou $2 \times$ degenerované
Př.

$$\sigma_g 1s, \sigma_u^* 1s$$

$$\sigma_g 2p, \sigma_u^* 2p, \pi_g 2p, \pi_u^* 2p$$

Značení elektronických stavů dvouatomových molekul

$$L_z = \sum_i l_{z,i} \quad \rightarrow \quad \Lambda = |M_L|$$

$\Sigma = M_S$, má $2S + 1$ hodnot $-S \dots S$

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|$$

Term $^{2S+1}\Lambda_{\Lambda+\Sigma}$

Λ	
0	Σ
1	Π
2	Δ
3	Φ

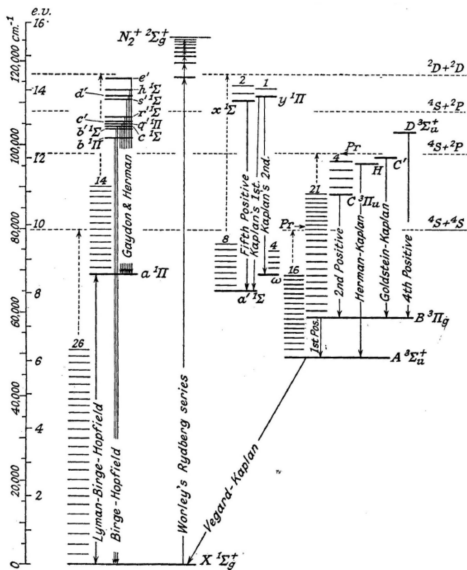
Př.

$$\Lambda = 1, S = 1$$

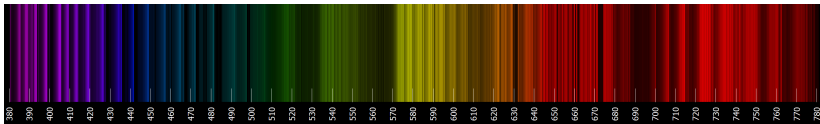
$$^3\Pi_0, ^3\Pi_1, ^3\Pi_2$$

prostor dolního indexu často využit jinak

Elektronické stavy a systémy dusíku

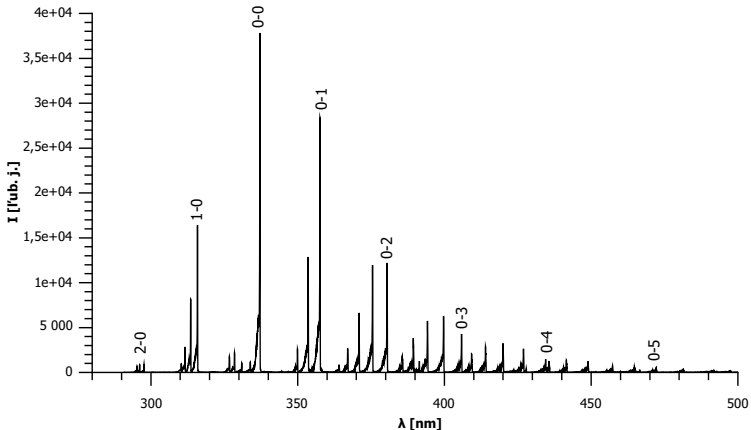


Vibrační struktura elektronického přechodu



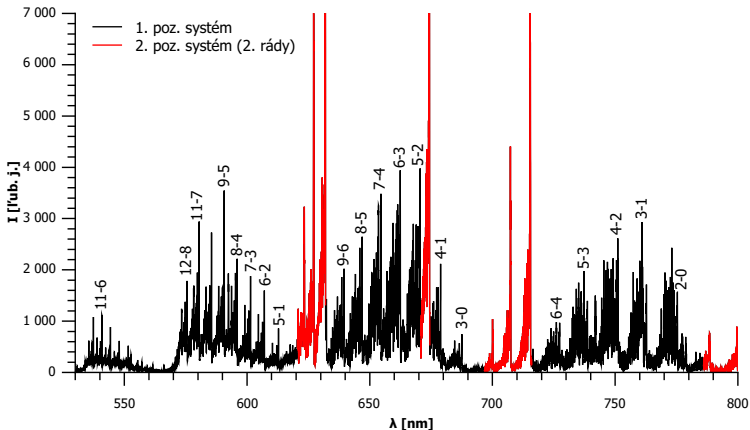
první a druhý pozitivní systém molekuly dusíku

Vibrační struktura elektronického přechodu



druhý pozitivní systém N_2 ($\text{C}^3\Pi_u - \text{B}^3\Pi_g$)

Vibrační struktura elektronického přechodu



první pozitivní systém N₂ ($B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$)

Franckův-Condónův princip

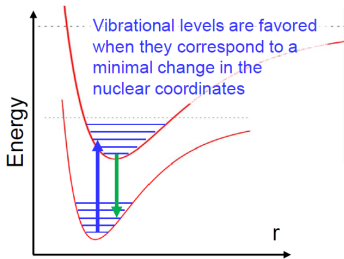
Characteristic event times

- $\tau_{elec} \approx 10^{-16} s$ time to move/excite electrons
- $\tau_{vib} \approx 10^{-13} s$ characteristic time for vibration
- $\tau_{coll} \approx 10^{-12} s$ duration of collision
- $\tau_{rot} \approx 10^{-10} s$ characteristic time for rotation
- $\tau_{emiss} \approx 10^{-6} - 10^{-8} s$ "radiative lifetime" – average time a molecule (or atom) spends in an excited state before radiative emission

Frank-Condon Principle

As $\tau_{elec} \ll \tau_{others}$, the molecule's vibration and rotation appear "frozen" during electronic transition

Vertical lines between potential wells to represent an electronic transition at constant r

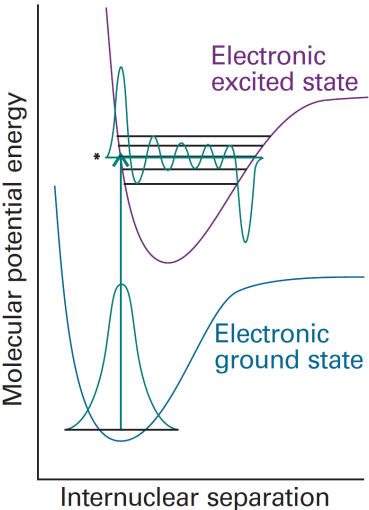


$\tau_{coll} \approx \tau_{vib}$



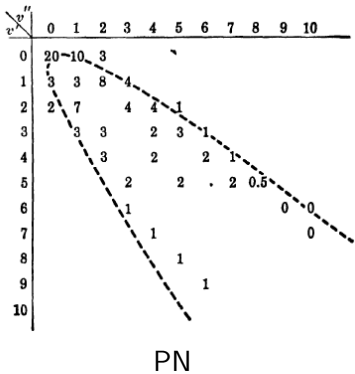
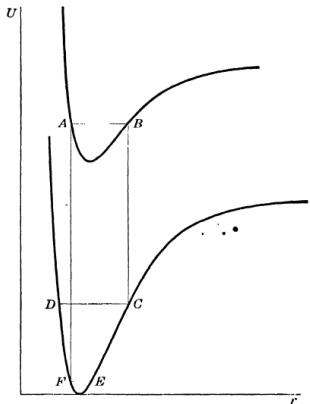
Resonant behavior between vibrations and collisions

Franckův-Condonův princip



Condonova parabola

V důsledku FC principu jsou při přechodu $v' - v''$ nejintenzivní pásy pro dvě různá v'' .



Rotační struktura vibronického přechodu

zkoumáme konkrétní $v' - v''$ část molekulárního pásového systému

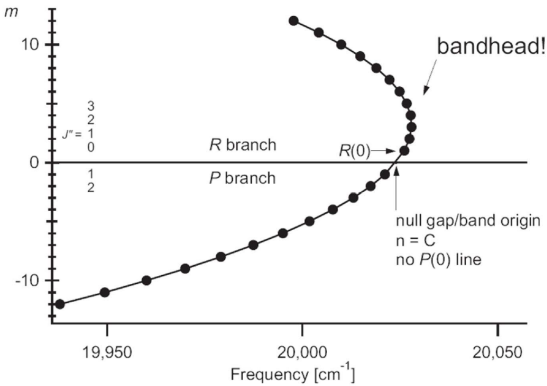
$$\tilde{\nu} = \overbrace{T'_e - T''_e + G(v') - G(v'')}^{\text{band origin } \tilde{\nu}_0} + F(J') - F(J'')$$

J je rezervováno pro celkový moment hybnosti, takto platí vždy pro ${}^1\Sigma$ stavy

stav	B_e [cm^{-1}]	α_e [cm^{-1}]
$C^3\Pi_u$	1,82	0,01868
$B^3\Pi_g$	1,64	0,01791

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

Fortratova parabola



$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - (B' + B'')m + (B' - B'')m^2$$

Intenzita rotační čáry elektronového přechodu

- síla čáry

$$S_{v'v''J'J''} = |M_e|^2 q_{v'v''} S_{J'J''}$$

Franckův-Condonův faktor $q_{v'v''} = |\langle v' | v'' \rangle|^2$

Hönlův-Londonův faktor $S_{J'J''}$ – závisí na Hundově typu vazby

- Einsteinův koeficient spontánní emise (ve shodě s definicí z atomové spektroskopie)

$$A_{v'v''J'J''} = C \cdot \nu^3 |M_e|^2 q_{v'v''} \frac{S_{J'J''}}{2J' + 1}$$

- intenzita emisního přechodu

$$I_{v'v''J'J''} \propto N_{v'J'} A_{v'v''J'J''} h\nu$$

Další efekty: např. alternace intenzit čar (vliv spinu jader)

Symmetrický rotátor (*symmetric top*)

- moment setrvačnosti vůči mezijaderné ose není nulový; momenty hybnosti jsou podobné

$$I_x = I_y = I_B \quad > \quad I_z = I_A$$

$$E = \frac{\mathcal{L}_x^2}{2I_x} + \frac{\mathcal{L}_y^2}{2I_y} + \frac{\mathcal{L}_z^2}{2I_z}$$

$$\Lambda^2 = \mathcal{L}_z^2, \quad N^2 = \mathcal{L}_x^2 + \mathcal{L}_y^2, \quad J^2 = N^2 + \Lambda^2$$

$$E = \frac{J^2 - \Lambda^2}{2I_B} + \frac{\Lambda^2}{2I_A}$$

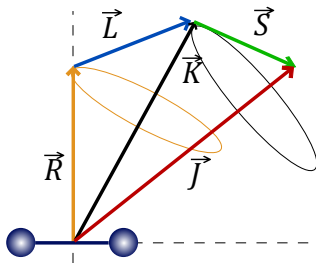
$$E = \frac{J^2}{2I_B} + \left(\frac{1}{2I_A} - \frac{1}{2I_B} \right) \Lambda^2$$

$$F(J) = BJ(J+1) + (A-B)\Lambda^2, \quad J = \Lambda, \Lambda+1, \dots$$

Další typy

- s rostoucím N dochází postupně k přechodu mezi typy a) a b)
- typ d) – slabá vazba \vec{L} k ose, potom vazba v pořadí

$[(R, L)K, S]J, \quad R \text{ je } N$



$$F(R) = B_c R(R+1) + (2L+1 \text{ rozštěpení}) + (2S+1 \text{ rozštěpení})$$

Shrnutí

- spektra v FIR + MW budí čistě rotace molekul
- spektra v NIR + MIR jsou vibračně-rotální
- spektra v UV/VIS jsou elektronicko-vibračně-rotální

- Všechny oblasti dohromady poskytují mnoho doplňujících se informací o vlastnostech molekuly.
- Spektroskopická měření poskytují podklady pro simulace molekul.
- Spektra lze využít i aplikačně – k měření koncentrace částic, k určení jejich teploty, rychlosti reakcí, . . .

předmět Diagnostické metody 1, 2

