

Ústav fyzikální elektroniky PŘF MU

# F5060 Atomová a molekulová spektrometrie

příklady do cvičení

Zdeněk Navrátil

Brno 2018

## Optická mřížka a spektrometr

1. Odvoďte podmínku pro maximum interference na optické mřížce na průchod a na odraz pro obecný směr dopadající vlnoplochy.
2. Odvoďte vztahy pro úhlovou disperzi  $\frac{d\beta}{d\lambda}$ , lineární disperzi  $\frac{dx}{d\lambda}$  a reciprokou lineární disperzi  $\frac{d\lambda}{dx}$  optické mřížky.
- ✓ 3. Určete reciprokou lineární disperzi mřížky spektrometru FHR 1000 (ohnisková délka zrcadel je 1 m) s hustotou 3600 čar/mm. Jaký spektrální rozsah v nm odpovídá velikosti jednoho pixelu CCD o rozměru  $13 \mu\text{m}$ ?
4. Ukažte, že podmínku pro maximum interference na optické mřížce lze vyvodit z interferenčního faktoru intenzity.
5. Ukažte, že hlavní maxima mřížkového faktoru rostou s  $N^2$ , kde  $N$  je počet vrypů.
6. Odvoďte vztah pro rozlišovací schopnost mřížky  $\mathcal{R} = mN$ . Rozlišovací schopnost je definována  $\mathcal{R} = \lambda/\Delta\lambda$ , kde  $\Delta\lambda$  je rozdíl vlnových délek čar, které mřížka právě rozliší. Ukažte, že stejný výsledek obdržíme, pokud bychom uvažovali difrakci na celé mřížce jako na otvoru.
- ✓ 7. Spočítejte dle Rayleighova kritéria rozlišení  $\Delta\lambda$  mřížky spektrometru FHR 1000 s hustotou 3600 čar/mm, šířkou 110 mm a první spektrální řád.
8. Ukažte, že v monochromátoru s konstantním deviačním úhlem  $2K$  je vlnová délka přímo úměrná sinu úhlu natočení difrakční mřížky  $\phi$ . Pomůcka: při  $\phi = 0$  pozorujeme nultý řád spektra.

## Bohrův model atomu vodíku

9. Zopakujte Bohrův postup pro odvození vlnočtu spektrálních čar atomu vodíku.
10. Převed'te Balmerův vzorec  $\lambda = 364,6 \frac{n^2}{n^2-4}$  nm do tvaru, ve kterém je vlnočet roven rozdílu spektrálních termů. Objasněte pojem Balmerova série.  $R_\infty = 10\,973\,731,568\,508(65) \text{ m}^{-1}$
11. Ukažte, že Bohrův přístup v sobě obsahuje Rydbergův-Ritzův kombinační princip. Užijte jej pro výpočet vlnové délky spektrální čáry vodíku  $L_\beta$ . Vlnové délky  $L_\alpha$  a  $H_\alpha$  jsou 121,57 nm a 656,28 nm.  $102,57 \text{ nm}$
- ✓ 12. Ukažte, že kinetickou energii systému jádro + elektron lze rozdělit na pohyb těžiště a pohyb virtuální částice o redukované hmotnosti  $\mu_e = \frac{m_j m_e}{m_j + m_e}$ .
- ✓ 13. Porovnejte Rydbergovu konstantu pro vodík a deuterium. Najděte rozdíl vlnových délek  $H_\alpha$  a  $D_\alpha$ . Jsou rozdíly ve vlnových délkách přechodů měřitelné?  $\Delta E/E = 3E-4, 0.179 \text{ nm}$
14. Pomocí Bohrova vzorce odhadněte energie excitovaných stavů pozitronia. Doby života singletového stavu (parapozitronia) a tripletového stavu (ortopozitronia) jsou 124 ps a 142 ns.
15. Ukažte, že Pickeringova série („additional hydrogen lines“), objevená roku 1897 ve spektru hvězdy  $\zeta$  Puppis a připisovaná vodíku s poločíselnými kvantovými čísly, je výsledkem atomových přechodů v jiném plynu. Nově pozorované přechody byly 4/2-5/2 (1012.4 nm), 4/2-7/2 (541.2 nm) a 4/2-9/2 (452.2 nm), viz obr. 1. Nakreslete Grotrianův diagram.

16. Určete ionizační energii atomu vodíku, je-li vlnová délka přechodu  $L\alpha$  121,5 nm a hrana Balmerovy série je 365 nm. Vysvětlete pojem Balmerův skok (*Balmer jump*), viz obr. 2.
17. Ve spektrech hvězd se pozice Balmerova skoku posouvá k delším vlnovým délkám za vyššího tlaku a kompletní série tak není pozorována. Určete, jaké nejvyšší kvantové číslo  $n$  můžeme očekávat na Slunci, je-li koncentrace atomů vodíku rovna  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .
18. Kvantum světla vznikající mezi dvěma nejnižšími hladinami v  $\text{He}^+$  vytrhuje elektron ze základního stavu atomu H. Určete rychlost elektronu mimo mateřský atom. Pracujte s vlnočty čar.  $3 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$
19. Vyjádřete změnu vlnové délky fotonu, která je způsobena zpětným rázem atomu vodíku, který foton vyzářil. Jakou rychlostí se bude atom vodíku pohybovat při zpětném rázu, když vyzáří foton čáry  $L\alpha$ ? Porovnejte rychlost s rychlostí tepelného pohybu.  $3.2 \text{ m s}^{-1} \times \approx 2000 \text{ m s}^{-1}$
20. Vypočtěte velikost Dopplerova posuvu vlnové délky fotonu vyzářeného atomem. Využijte zákony zachování energie a impulzu. Řešte nerelativisticky. Odhadněte Dopplerův posuv u atomu vodíku, který se pohybuje tepelným pohybem. Jak se bude výsledek lišit u molekuly  $\text{N}_2$ ?
21. O vysoce excitovaných atomech se říká, že jsou ve vysokých Rydbergovských stavech. (Rydbergovské stavy mají závislost na energii  $1/n^2$ .) Tyto atomy mají zvláštní vlastnosti a jsou v posledních letech objektem zájmu např. radioastronomie a astrofyziky. Pro atomy vodíkového typu určete vztah pro vzdálenost sousedních hladin. Pro  $n = 100$  spočtěte průměrný poloměr, geometrický průřez a ionizační energii. Může srážka s jiným atomem vlivem tepelného pohybu atom ionizovat?  $\Delta E = 4,29 \cdot 10^{-24} \text{ J} = 0,216 \text{ cm}^{-1}$ ;  $R_{100} = 529 \text{ nm}$ ;  $I_{100} = 10,97 \text{ cm}^{-1}$
22. Nejdouhovlnnější rezonanční přechody iontu  $\text{Li}^{2+}$  mají vlnočty 740 747, 877 924 a 925 933  $\text{cm}^{-1}$ . Určete jeho ionizační energii.  $122,5 \text{ eV}$
- ✓ 23. Ukažte, že světlo přirozené intenzity představuje pro atom jen slabou poruchu. Interakci světla s atomem (tj. např. absorpci záření) lze potom řešit poruchovým počtem. Návod: spočtěte intenzitu elektrického pole v základním stavu atomu vodíku a porovnejte ji s elektrickým polem záření s iradiací slunečního světla. Solární konstanta je  $1362 \text{ W/m}^2$ .  $10 \times 5 \cdot 10^9 \text{ V/cm}$

## Víceelektronové atomy, stínění náboje jádra

Term víceelektronového atomu je udáván ve tvaru

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

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

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

$n^*$  je efektivní hlavní kvantové číslo.

24. Série čar ve spektru neutrálního litia, vznikající mezi stavy  $1s^2 2p^1 \text{ } ^2\text{P}$  a  $1s^2 n d^1 \text{ } ^2\text{D}$ , nalezneme na vlnových délkách 610,36, 460,29, 413,23 nm. Orbitály d jsou hydrogenické. Navíc víme, že stav  $^2\text{P}$  leží 670,78 nm nad základním stavem  $1s^2 2s^1 \text{ } ^2\text{S}$ . Určete ionizační energii neutrálního atomu litia.  $5,39 \text{ eV}$

- ✓ 25. Jsou známy ionizační potenciály několika prvních členů izoelektronové řady<sup>1</sup>: Li (5,39 eV), Be<sup>+</sup> (18,21 eV), B<sup>2+</sup> (37,93 eV), C<sup>3+</sup> (64,49 eV) a N<sup>4+</sup> (97,89 eV). Zkonstruujte Moseleyho graf a určete hlavní kvantové číslo základních stavů všech členů řady a hodnotu zastíňovací konstanty.  $\sigma = 1,76$ ,  $n = 2$ , obr. 3
- ✓ 26. Určete výšku prvního excitovaného stavu  $3p^2P^o$  sodíku nad základním stavem  $3s^2S$  a vlnovou délku rezonančního přechodu. Při teplotě plazmatu 3000 K a tlaku 15 kPa určete koncentraci atomů v excitovaném stavu. Statistické váhy horního a dolního stavu jsou rovny 6 a 2. tab. 6

## Kvantově-mechanický model atomu vodíku

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

orbital	$n$	$l$	$R_{n,l}(r)$	orbital	$l$	$m_l$	$Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$
1s	1	0	$2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$	s	0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
2s	2	0	$\frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \rho/2) e^{-\rho/4}$	p	1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$
2p	2	1	$\frac{1}{2^{5/2} 3^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/4}$	p	1	$\pm 1$	$\mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
				d	2	0	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
				d	2	$\pm 1$	$\mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$
				d	2	$\pm 2$	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$

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

### Síla čáry

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

### Pravděpodobnost spontánního přechodu

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

### Intenzita spektrální čáry (koeficient emise)

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

$N_2$  je koncentrace stavu 2.

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

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

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

<sup>1</sup>Atomy se stejným počtem elektronů  $N$  a různým protonovým číslem  $Z$ .

30. Aplikací hamiltoniánu na vlnovou funkci dokažte, že energie základního stavu je  $-1 \text{ Ry}$ .
31. Ukažte, že při dipólovém přechodu se musí změnit parita vlnové funkce.
32. Jak musíme transformovat sférické souřadnice, aby kartézské souřadnice byly invertovány?
33. Ověřte, že pro stavy vodíku  $1s, 2s, 2p$  a  $3d$  se se změnou  $\Delta l = \pm 1$  mění parita vlnové funkce.
34. Spočítejte sílu čáry  $S$  a Einsteinův koeficient spontánní emise  $A$  pro vodíkovou čáru  $L\alpha$ . Stanovte též radiační dobu života horního stavu, neurčitost jeho energie a přirozené rozšíření  $L\alpha$ .  
 $S = 3,33 e^2 a_0^2$ ,  $A = 6,26 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau = 1,6 \text{ ns}$ ,  $\Delta\lambda = 4,8 \cdot 10^{-6} \text{ nm}$ , viz též tab. 4.

## Spektrální termy, značení stavů

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

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

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

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

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

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

Hladina je v Racahově značení potom popsána výrazem

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

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

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

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

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

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

- ✓ 35. Najděte možné hodnoty  $\vec{j}$  a jeho orientace pro jednoelektronový atom s elektronem ve stavu s  $l = 1$ . Nakreslete vektory  $\vec{l}$ ,  $\vec{s}$  a  $\vec{j}$ .
- ✓ 36. Najděte LS termy tří nejnižších hladin atomu sodíku.
- ✓ 37. Najděte LS term základního stavu atomu helia.  $^1S_0$
38. Najděte LS termy excitovaných stavů atomu helia konfigurace  $1s 2s$ .  $^1S_0, ^3S_1$
39. Najděte LS termy excitovaných stavů atomu helia konfigurace  $1s 2p$ .
40. Najděte LS term základního stavu atomu argonu. Konfigurace základního stavu argonu je  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ .  $^1S_0$
41. Najděte LS termy stavů konfigurace  $1s^2 2s^2 2p^1 3p^1$  atomu uhlíku CI.
- ✓ 42. Najděte LS termy stavů základní konfigurace  $1s^2 2s^2 2p^2$  atomu uhlíku CI. Stanovte, které termy skutečně existují. Nakreslete schéma, ze kterého bude patrná vzájemná poloha hladin, porovnejte s tabulkami NIST.
- ✓ 43. Najděte LS termy čtyř nejnižších excitovaných hladin atomu neonu. Konfigurace jeho základního stavu je  $1s^2 2s^2 2p^6$ .

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

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

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

$$J = 0, 1, 2$$

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

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

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

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

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

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

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

Celkem dostaneme čtyři termy:

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

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

## Výměnná a spin-orbitální interakce

Konstanta spinorbitální interakce pro čistě Coulombovské pole je rovna

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

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

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

- 
45. Napište kompletní vlnové funkce (se spinovou a prostorovou částí) dvouelektronového atomu v orbitalové aproximaci (fce  $\psi_a, \psi_b$ ). Funkce srovnajte s možnými hodnotami spinových kvantových čísel  $S$  a  $M_S$ . Ukažte, že funkce s antisymetrickou prostorovou částí popisuje tripletový stav, se symetrickou singletový stav.
46. Ukažte, že neexistuje tripletový základní stav helia  $1s^2 3S$ . Pomůcka: Napište kompletní vlnovou funkci včetně prostorové a spinové části a ukažte, že pro daný stav je prostorová funkce rovna nule.
47. Ukažte pomocí poruchové teorie, že tripletový stav v dvouelektronovém atomu leží níže než singletový díky výměnné interakci.
- ✓ 48. Stanovte konstantu spinorbitální interakce  $\zeta_{nl}$  pro rozštěpení rezonančních dubletů atomů alkalicích kovů (Li, Na, K, Rb, Cs). Hodnoty vlnových délek najdete v tabulce 3. Jak závisí na atomovém čísle?
49. Odvoďte vztah mezi vektorem momentu hybnosti  $\vec{l}$  nabitě částice o náboji  $q$  obíhající po kruhové dráze a jejím magnetickým momentem  $\vec{\mu}$ . Porovnejte jemnou a hyperjemnou strukturu spektrálních čar. Uvažte rozdíly mezi  $\mu_S$  a  $\mu_L$ .
50. Odvoďte Landého intervalové pravidlo a použijte jej pro posouzení LS vazby u hladin
- Hg I  $6s 6p {}^3P_{0,1,2}$  (dolní hladiny přechodů 404,7, 435,8 a 546,1 nm z hladiny  $6s 7s {}^3S_1$ ),
  - Hg I  $6s 6d {}^3D_{1,2}$  (přechody  ${}^3D_2$  a  ${}^1D_2$  do  $6s 6p {}^1P_1$  tvoří žluté čáry 576,96 a 579,07 nm),
  - Ti I termu základního stavu a  ${}^3F$ ,
  - Ti I termu a  ${}^5F$ .

# Atom ve vnějším poli

## Magnetické pole

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

## Výběrová pravidla

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

- 
51. Odvod'te výše uvedený vztah pro Landého faktor  $g_J$ .
- ✓ 52. Nakreslete, jak se rozštěpí spektrální čára v magnetickém poli, která odpovídá přechodu mezi následujícími singletovými stavy:
- ${}^1D \rightarrow {}^1P$ ,
  - ${}^1F \rightarrow {}^1D$
53. Vypočtete, na kolik komponent se rozpadnou dvě čáry D sodíkového dubletu v magnetickém poli. 4 a 6
54. Určete, jaké vlnové délky budou mít komponenty spektrální čáry kadmia  $3^1D_2 \rightarrow 2^1P_1$ . Vlnová délka přechodu bez přítomnosti magnetického pole je 643,847 nm.

## Molekulová spektra

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

$$\lambda = |m_l|.$$

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

Stav molekuly je popsán termovým symbolem

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



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

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

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

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

V Hundově typu vazby  $a$  je průmět  $\vec{S}$  do směru osy vektor  $\vec{\Sigma}$ . Průmět celkového elektronického momentu hybnosti do směru mezijaderné osy je

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

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

$$\vec{J} = \vec{\Omega} + \vec{N}.$$

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

### Rotační a vibrační termy a konstanty

$$\begin{aligned} F(J) &= B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 \dots \\ B_v &= B_e - \alpha_e(v+1/2) + \gamma_e(v+1/2)^2 \dots \\ D_v &= D_e - \beta_e(v+1/2) \dots \\ G(v) &= \omega_e(v+1/2) - \omega_e x_e(v+1/2)^2 + \omega_e y_e(v+1/2)^3 \dots \end{aligned}$$

55. Stanovte teplotu, při které je střední kinetická energie translačního pohybu dvouatomových molekul rovna jejich rotační energii v prvním nabuzeném rotačním stavu. Vypočtěte tuto teplotu pro  $\text{H}_2$  a  $\text{O}_2$ . Rovnovážná délka vazby je v základním stavu  $0,74 \text{ \AA}$  a  $1,21 \text{ \AA}$ .  $117 \text{ K}$  a  $2,76 \text{ K}$
56. V čistě rotačním spektru par  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  mají čáry ze stavů  $J = 2, 3$  stejnou intenzitu. Stanovte teplotu plynu. Rotační konstanta je rovna  $10,6 \text{ cm}^{-1}$ .
- ✓ 57. Odvoďte vztah pro vlastní frekvenci netlumeného harmonického oscilátoru tvořeného dvěma hmotnými body o hmotnostech  $m_1$  a  $m_2$  spojených vazbou o tuhosti  $k$ .
- ✓ 58. Stanovte vibrační frekvence molekul OH a OD a určete vzdálenost vibračních hladin. Potenciál vazby HO-H je dán závislostí

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

Určete též vlnovou délku záření, které by bylo tímto oscilátorem absorbováno. Může molekula absorbovat záření vibracemi i na jiných frekvencích?  
 $\omega_{OH} = 3737,761 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda_{OH} = 2,67 \text{ \mu m}$

- ✓ 59. Vypočtěte, do kterého rotačního stavu musí být nabuzena molekula  $\text{Cl}_2$  ( $\omega_e = 559,7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_e = 0,244 \text{ cm}^{-1}$ ), aby rotační energie dosáhla vzdálenosti vibračních hladin. 48

60. Vypočtete poměr molekul NO excitovaných do prvního ( $v = 1$ ) a druhého ( $v = 2$ ) vibračního stavu při teplotě plynu 300 K a 3000 K. Vypočtete totéž pro rotační stavy. Vibrační stavy jsou nedegenerovány, rotační stavy mají statistickou váhu  $2J + 1$ .
61. Vibrační term základního stavu molekuly  $^{23}\text{Na}_2$  lze popsat výrazem

$$G(v) = [159,12(v + 1/2) - 0,725(v + 1/2)^2 - 0,0011(v + 1/2)^3] \text{ cm}^{-1}.$$

- a) Odhadněte hloubku  $D_e$  Morseova potenciálu  $V(x) = D_e[1 - e^{-\beta x}]^2$ , víte-li, že

$$\omega_e x_e = \frac{\hbar \beta^2}{4\pi c \mu}.$$

- b) Určete, při jakém vibračním čísle  $v_{max}$  vibrační hladiny mizí a určete disociační energii  $D_0$ . Použijte graf Birge-Sponer.

$$a) D_e \approx 1,08 \text{ eV}; b) 86; D_0 = 0,93 \text{ eV, přesná hodnota } 0,73 \text{ eV}$$

- ✓ 62. V rotačně-vibračním spektru molekuly  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  byly změřeny tyto čáry

$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$	přechod
2963	R(3)
2944	R(2)
2906	R(0)
2865	P(1)
2843	P(2)
2821	P(3)

Určete rotační konstanty ( $v \text{ cm}^{-1}$ ) a délky vazeb ( $v \text{ \AA}$ ) molekuly ve stavech s  $v = 0, 1$ . Hmotnosti  $^1\text{H}$  a  $^{35}\text{Cl}$  jsou 1,007825 a 34,96885 u. Základní stav molekuly je  $X^1\Sigma^+$ .

63. Rotační Ramanovo spektrum molekuly  $^{19}\text{F}_2$  ( $m(^{19}\text{F}) = 18,998 \text{ u}$ ) vykazuje sérii Stokesových čar vzdálených  $3,5312 \text{ cm}^{-1}$  a podobnou sérii anti-Stokesových čar. Určete délku vazby molekuly. 141,78 pm
64. V harmonické aproximaci určete Franckův-Condonův faktor pro  $v' - v'' = 0 - 0$  přechod druhého pozitivního systému dusíku  $^{14}\text{N}_2$   $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ . Vibrační kvanta obou stavů jsou  $\omega'_e = 2047,17 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega''_e = 1733,39 \text{ cm}^{-1}$ , mezijaderné vzdálenosti  $R'_e = 1,1486 \text{ \AA}$ ,  $R''_e = 1,2126 \text{ \AA}$ . 0,455
65. Napište term základního stavu molekuly  $\text{H}_2^+$ . Výsledek porovnejte s tabulkami [8].
66. Najděte všechny možné typy elektronových termů dvouatomové molekuly, jejíž neuzavřená elektronová podslupka obsahuje

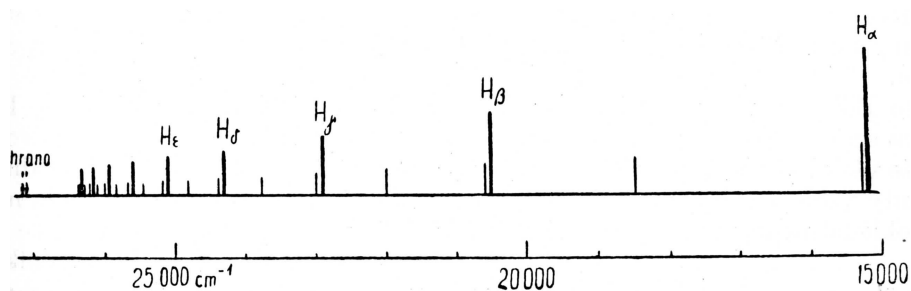
- a) jeden  $\sigma$  a jeden  $\delta$  elektron,  
b) jeden  $\sigma$ , jeden  $\pi$  a jeden  $\delta$  elektron,

$$a) ^1\Delta_2, ^3\Delta_{1,2,3}, b) ^2\Pi_{1/2,3/2}, ^4\Pi_{-1/2,1/2,3/2,5/2}, ^2\Phi_{5/2,7/2}, ^4\Phi_{3/2,5/2,7/2,9/2}$$

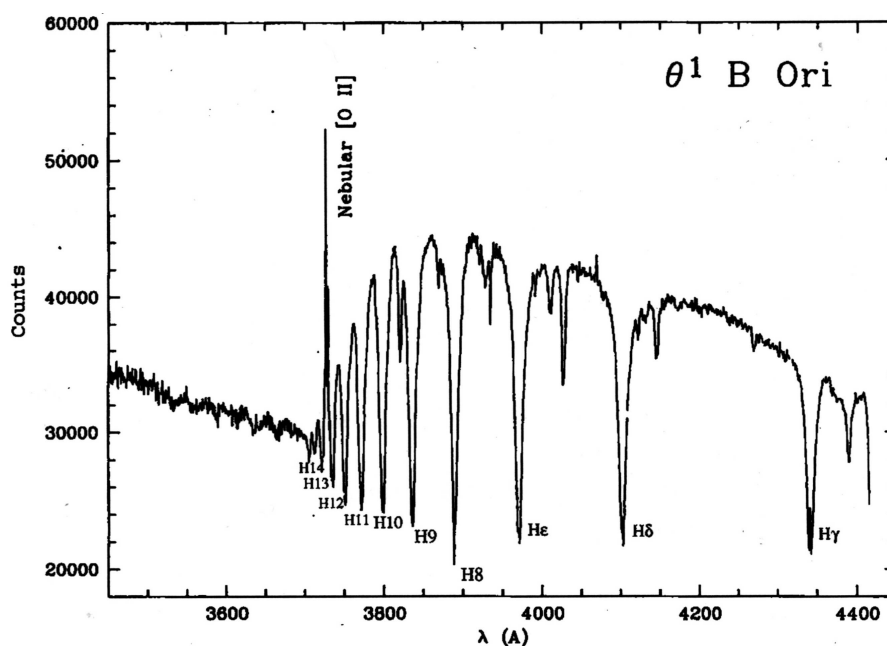
## Literatura

- [1] Palmer C., Loewen E. (2014) *Diffraction Grating Handbook*. Newport.
- [2] Thorne A., Litzén U. a Johansson S. (1999) *Spectrophysics. Principles and Applications*. Berlin – Heidelberg – New York: Springer-Verlag.
- [3] Atkins P. W. (1999) *Physical Chemistry*. Oxford University Press.
- [4] Tennyson J. (2005) *Astronomical spectroscopy*. Imperial College Press.
- [5] Janča J. *Cvičení z atomové fyziky*. UJEP Brno.
- [6] Struve W. S. (1987) *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. Wiley & Sons.
- [7] Houden J. T. (1970) *NBS Monograph 115 The Calculation of Rotational Energy Levels and Rotational Line Intensities in Diatomic Molecules* <http://physics.nist.gov/Pubs/Mono115/cover.html>
- [8] NIST Chemistry WebBook. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [9] NIST Atomic Spectra Database. <http://webbook.nist.gov/asd/>
- [10] Flame Photometry.
- [11] Bernardi F., Schlegel H. B and Wolfe S. (1976) *Journal of Molecular Structure* **35** 149
- [12] Špolskij E. V. (1957) *Atomová fyzika I*. SNTL

## Tabulky a grafy k příkladům



Obrázek 1: Pickeringova a Balmerova série. Balmerova je vykreslena delšími čarami. Převzato z [12].

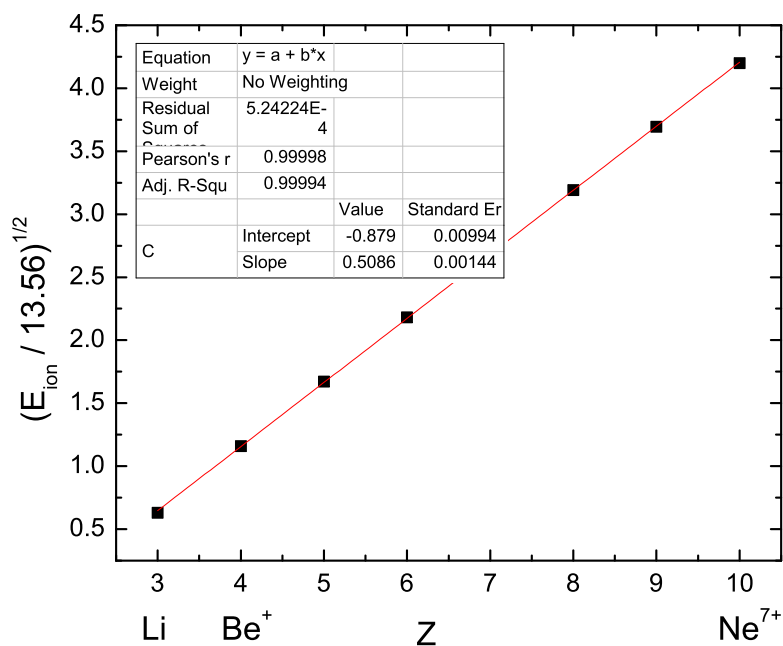


Obrázek 2: Spektrum hvězdy  $\Theta^1$  B Ori s absorpcí na Balmerově sérii. Převzato z [4].

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

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

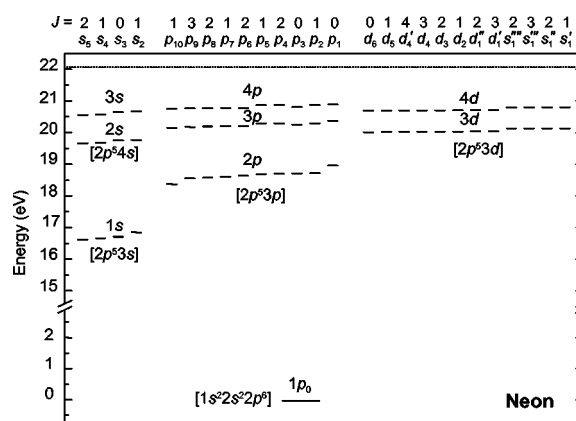
Tabulka 1: Odstínění jaderného náboje neutrálních atomů. Tabulka udává hodnoty efektivního náboje jádra  $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$ .



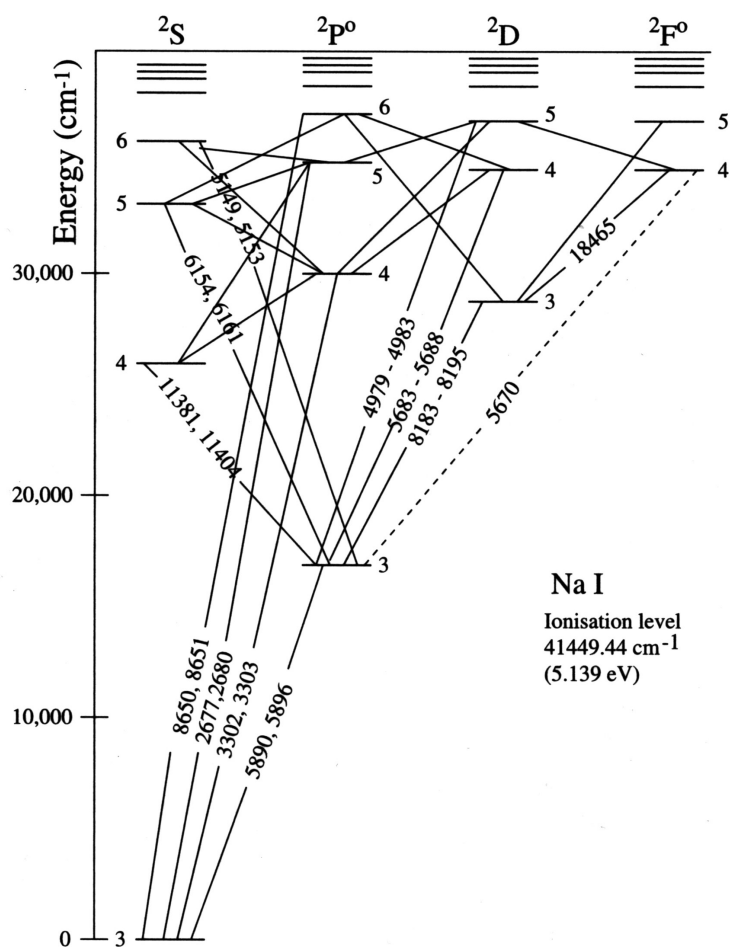
Obrázek 3: Zastíňovací konstanta izoelektronové řady lithia, základní stav

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

Tabulka 2: Kvantový defekt  $\delta_{nl}$  stavů atomu sodíku



Obrázek 4: Schéma energiových hladin atomu neonu v Paschenově značení. Konfigurace jsou uvedeny v závorkách. Převzato z práce [Chilton 2000].



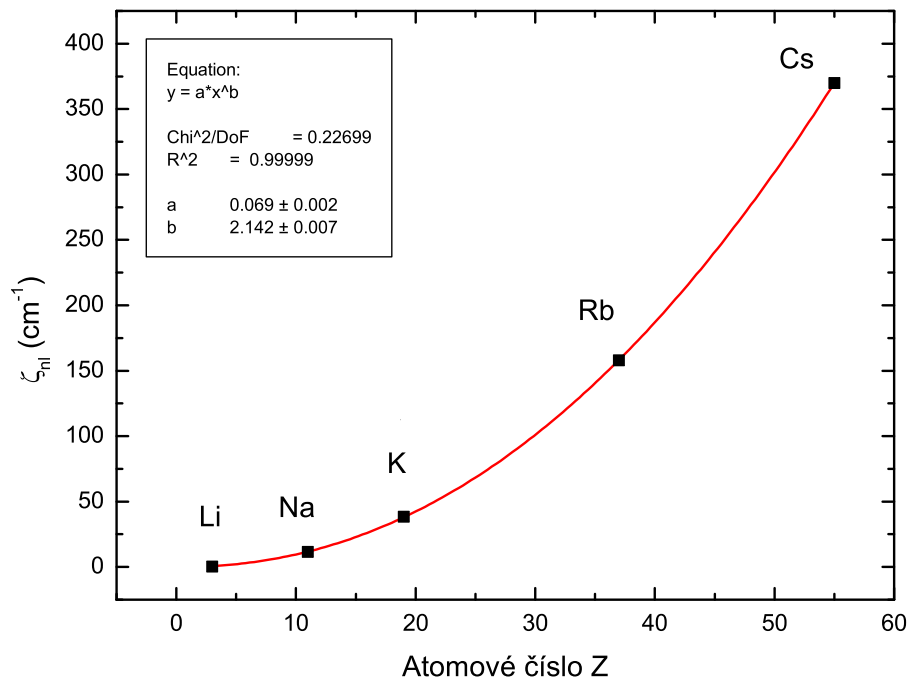
Obrázek 5: Grotrianovský diagram atomu sodíku

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

Obrázek 6: Poměr koncentrace atomů v rezonančních stavech alkalických kovů při plamenové spektroskopii [10].

prvek	přechod	$\lambda_0$ (nm)		E (cm <sup>-1</sup> )	
		<sup>2</sup> S <sub>1/2</sub> – <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	<sup>2</sup> S <sub>1/2</sub> – <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	<sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>
Li	1s <sup>2</sup> 2s – 1s <sup>2</sup> 2p	670.961	670.976	14 904.00	14 903.66
Na	2p <sup>6</sup> 3s – 2p <sup>6</sup> 3p	589.1583264	589.7558147	16 973.36619	16 956.17025
K	3p <sup>6</sup> 4s – 3p <sup>6</sup> 4p	766.7008906	770.1083536	13 042.896027	12 985.185724
Rb	4p <sup>6</sup> 5s – 4p <sup>6</sup> 5p	780.2414	794.9789	12 816.545	12 578.950
Cs	5p <sup>6</sup> 6s – 5p <sup>6</sup> 6p	852.34727589	894.592960021	11 732.3071041	11 178.26815870

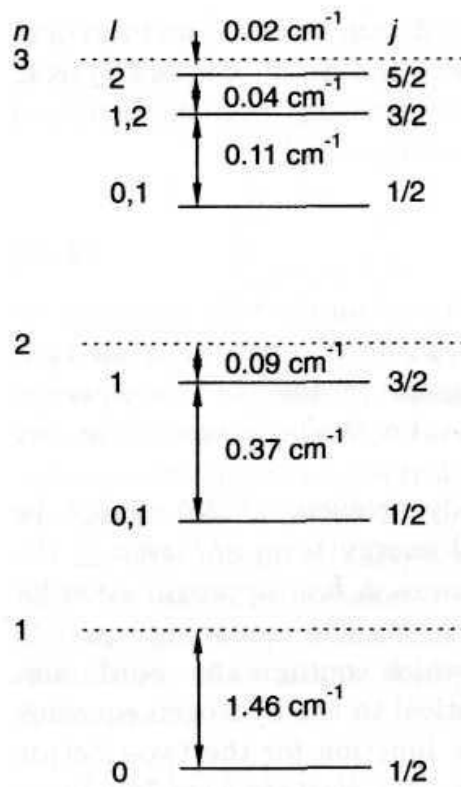
Tabulka 3: Pozorované vakuové vlnové délky rezonančních dubletů alkalických kovů. Ve vzduchu má sodíkový dublet D vlnové délky 588.9950943 a 589.5924237 nm. Zdroj <http://www.nist.gov/asd>.



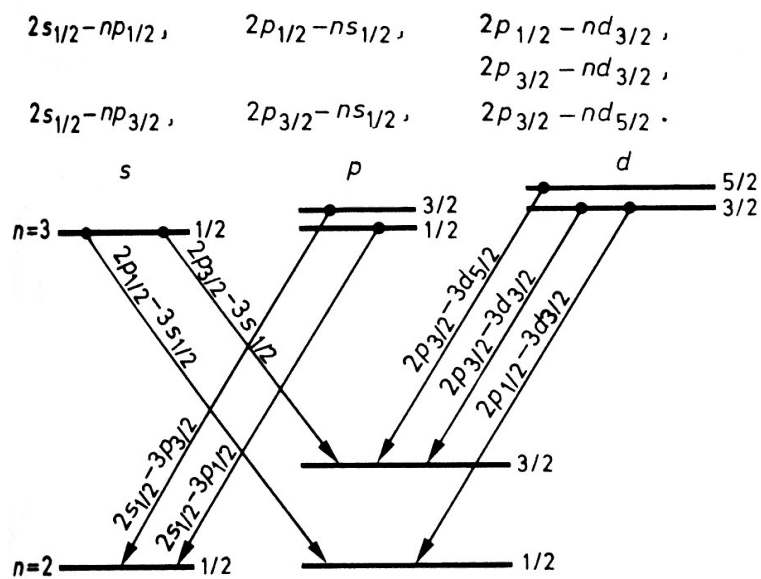
Obrázek 7: Konstanta spin-orbitální interakce pro alkalické kovy a rezonanční hladiny termu  $np^2P$ .

Observed Wavelength Air (nm)	$A_{ik}$ (s <sup>-1</sup> )	$f_{ik}$	$S_{ik}$ (a.u.)	$\log(g/f_{ik})$	Acc.	$E_i$ (eV)	$E_k$ (eV)	Lower Level Conf., Term, J	Upper Level Conf., Term, J	$g_i - g_k$	Type
121.56699	6.2648e+08	2.7760e-01	2.2220e+00	-0.25554	AAA	0.0000000000000000	- 10.19885106866	1s 2S 1/2	2p 2P° 3/2	2 - 4	
121.56699	6.2649e+08	1.3881e-01	1.1110e+00	-0.55656	AAA	0.0000000000000000	- 10.19880570432	1s 2S 1/2	2p 2P° 1/2	2 - 2	
121.56701	4.6986e+08	4.1641e-01	3.3331e+00	-0.07945	AAA	0.0000000000000000	- 10.1988353	1s 2S 1/2	2	2 -	
121.5673123130200	2.495e-06		3.323e-10		AAA	0.0000000000000000	- 10.19881007922431	1s 2S 1/2	2s 2S 1/2	2 - 2	M1

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

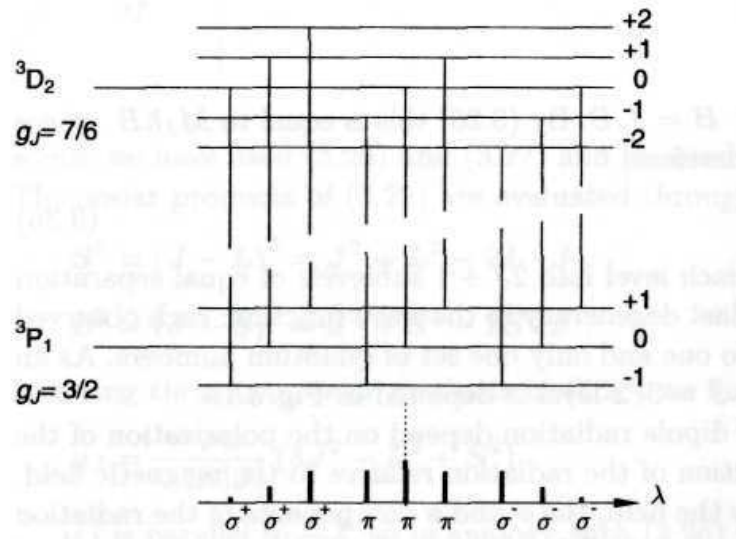
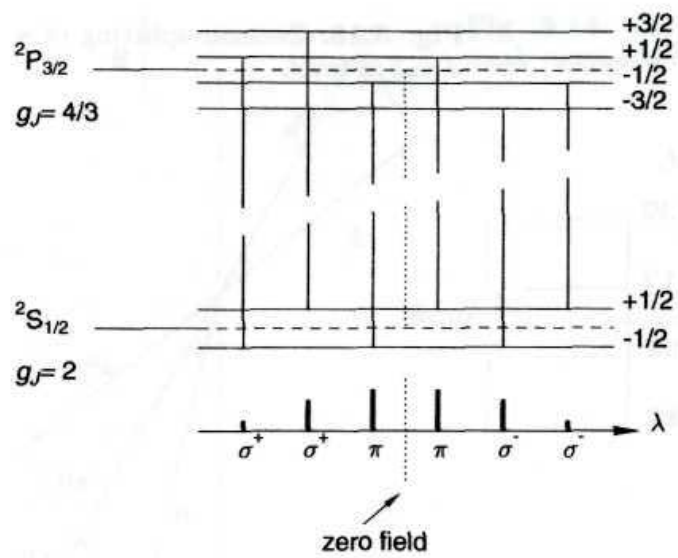


Obrázek 8: Skutečná struktura hladin vodíku pro  $n = 1, 2, 3$  (bez Lambova posuvu). Nerelativistická hodnota je zobrazena tečkovaně. Měřítko se mění podle  $1/n^2$ .



Obrázek 9: Komponenty spektrální čáry H $\alpha$ .





Obrázek 10: Anomální Zeemanův jev