

# Atomová a molekulová spektroskopie

Zdeněk Navrátil

Ústav fyziky a technologií plazmatu  
Přírodovědecká fakulta MU, Brno

prosinec 2023

Tato prezentace nepokrývá přednášku v úplnosti. Někde poskytuje jen doplňkové tabulky a grafy.



# Organizace výuky

- ▶ přednáška
- ▶ cvičení
- ▶ praktická část v laboratoři

# 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 energií 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

## 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

# 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  $\lambda$ , vlnočtem  $\tilde{\nu}$ , případně frekvencí  $\nu$
- ▷ energie fotonu

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu}$$

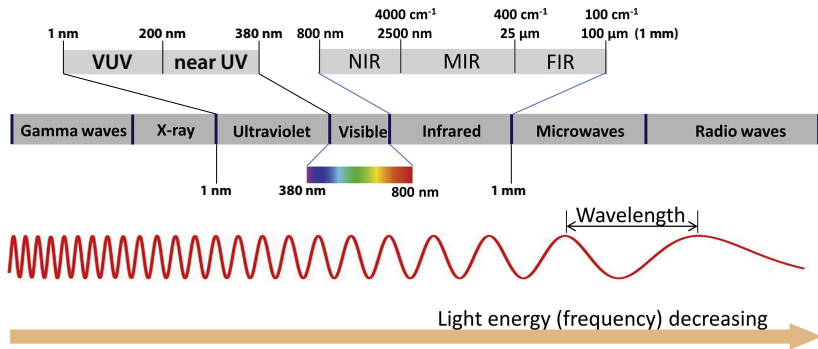
$$1000 \text{ nm} = 1 \mu\text{m} = 10\,000 \text{ cm}^{-1} \quad 10 \mu\text{m} = 1000 \text{ cm}^{-1}$$

jsou i jiné spektroskopie:

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

- ▶ 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



## Propustnost materiálů

korunové sklo	380 nm – 2,1 $\mu\text{m}$
tavený křemen	190 nm – 2,1 $\mu\text{m}$
KBr	250 nm – 26 $\mu\text{m}$
vzduch	> 195 nm

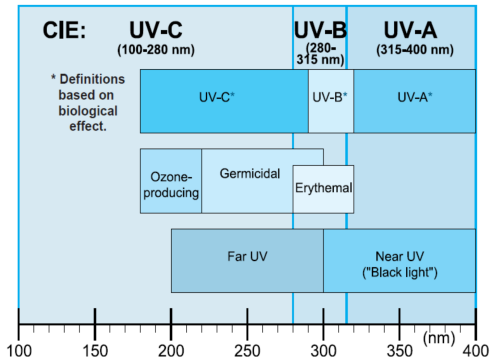
# Elektromagnetické spektrum

extreme UV (XUV)	1/10–120 nm
vacuum UV (VUV)	1/10—200 nm
far UV (FUV)	120 – 200/300 nm
near UV	200/300 – 380 nm
VIS	380 – 760 nm
short-wave IR (SWIR)	760 – 1700 nm
near infrared (NIR)	760 nm – 2,5 $\mu\text{m}$
middle infrared (MIR)	2,5 – 25 $\mu\text{m}$ (4000 – 400 $\text{cm}^{-1}$ )
far infrared (FIR)	25 $\mu\text{m}$ – 1 mm (400 – 10 $\text{cm}^{-1}$ )
THz přechodová oblast	0,1 – 1 mm (100–10 $\text{cm}^{-1}$ )

- ▶ různé hranice u různých autorů, vědních disciplín, ...
- ▶ vliv propustnosti materiálů (vzduch, sklo, KBr), citlivosti detektorů (oko, InGaAs), principů generování atd.



# CIE dělení UV



ve spektroskopii se prakticky nepoužívá

# 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

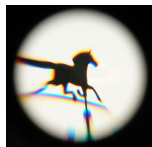
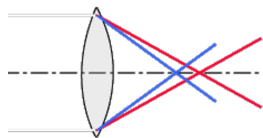
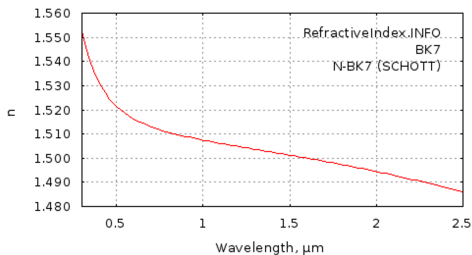
předchůdci:

- ▶ Maurolycus, 1575 (rozklad)
- ▶ Jan Marek Marci, 1648  
**Thaumantias - O duze nebeské a o povaze, původu a příčinách jejích 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

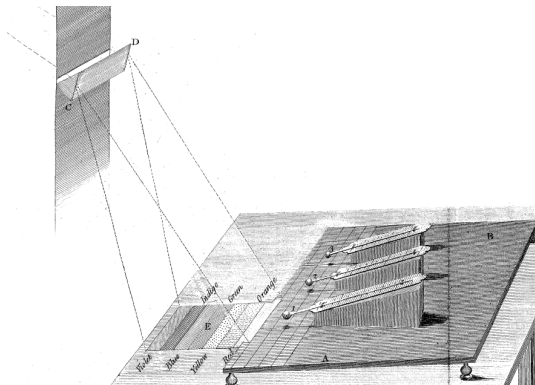
- ▶ zač. 17. stol – chromatická vada čočkových dalekohledů
- ▶ vlnová disperze – světlo různých barev se šíří látkou různě rychle
- ▶ ohnisková délka čoček se liší pro různé vlnové délky



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

# Objev UV a IR záření ve spektru Slunce

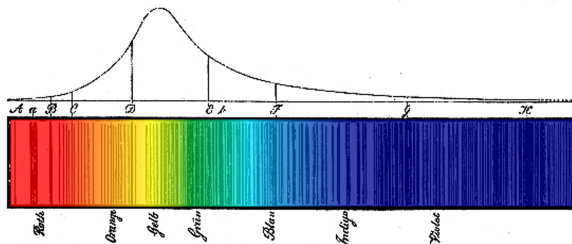
- ▶ Herschel, 1800 – objev IR záření



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

# Fraunhoferovy čáry

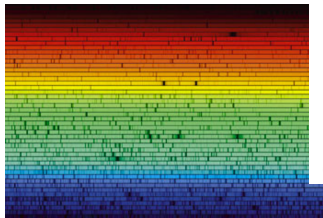
- ▶ Wollaston, Young 1802 – pozorování tmavých čar ve spektru Slunce (použili optickou štěrbinu namísto otvoru)
- ▶ čáry byly užitečné při měření disperzních vlastností skel (achromát – Dollond, 1758),
- ▶ Fraunhofer, 1814 – přítomnost čar je vlastností slunečního světla.



*Zu Fraunhofer's Abh. Denkschr.: 1814\_15.*



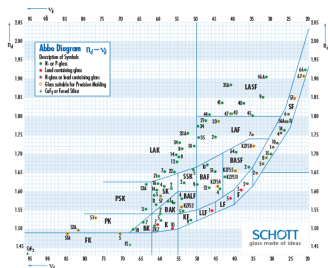
# Fraunhoferovy čáry



Designation	Wavelength (nm)	Chemical Origin
A	759.37	Atmospheric O <sub>2</sub>
B	686.72	Atmospheric O <sub>2</sub>
C	656.28	Balmer H <sub>α</sub>
D1	589.59	Neutral sodium
D2	589.00	Neutral sodium
E	526.96	Neutral iron
F	486.13	Balmer H <sub>β</sub>
G	431.42	CH molecule
H	396.85	Ionized calcium
K	393.37	Ionized calcium

- ▶ značení se stále používá
- ▶ Abbeho číslo

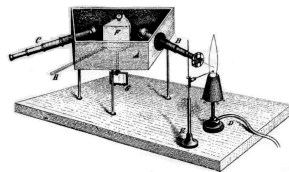
$$v_d = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$



# Plamenová spektrometrie – spektrální analýza

Bunsen, Kirchhoff, 1859

- ▶ k rozlišení sodíku  $\times$  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 přičiny 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)*



- ▶ 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

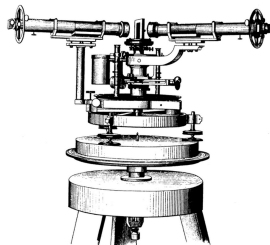
- ▶ vývoj zdroje VN – Ruhmkorffův induktor (patent 1851)
- ▶ vývoj technologie získávání vakua
  - ▶ Geisler, 1857 – rtuťová vývěva (lepší vakuum)
  - ▶ výbojové trubice „Geislerky“
- ▶ Plücker, Hittorf, Geisler – pozorování spektra vodíku



# Měření vlnových délek

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

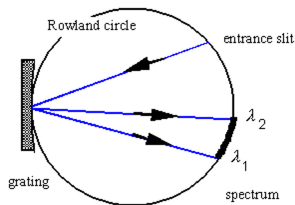
Čára	Angström [Å]	NIST [Å]
H $_{\alpha}$	6562,1	6562,79*
H $_{\beta}$	4860,72	4861,35*
D	5895,13	5895,924237
D	5889,12	5889,950954
	dalších 1000 . . .	



\* čára má více komponent (spin-orbitální interakce, . . .)

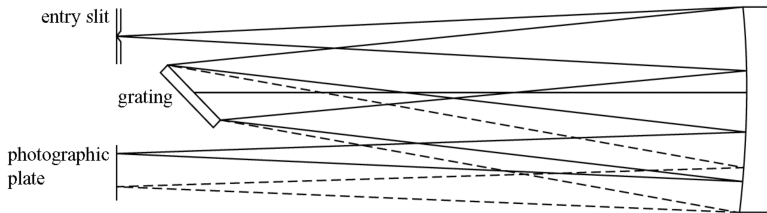
# Měření vlnových délek

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

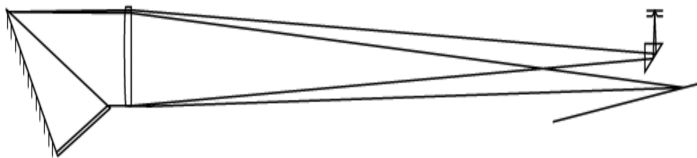


## Další vývoj monochromátorů – Ebert-Fastie

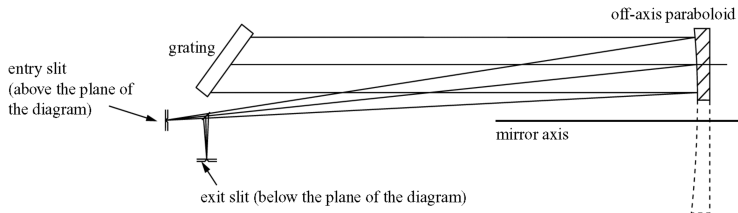
- ▶ Ebert, 1889 – achromatický spektrograf s jedním sférickým zrcadlem, realizujícím kolimátor i dalekohled, a rovinnou mřížkou
- ▶ složitá justace, vady: sférická vada a astigmatismus
- ▶ paprsky dopadající na zrcadlo se nepřekrývají, maska mezi oběma plochami zrcadla
- ▶ Fastie – zakřivené štěrbiny



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



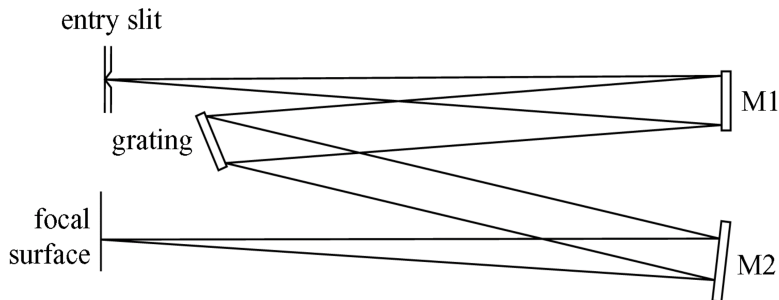
- ▶ Littrowova podmínka  $\alpha = \beta$  (dopadající a difraktovaný paprsek mají stejný směr až na orientaci)
- ▶ parabolické *off-axis* zrcadlo



# Czerny-Turner

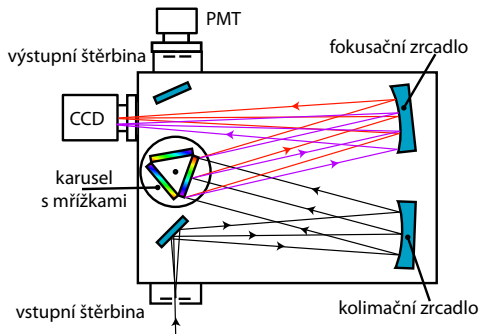
Czerny-Turner, 1930

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



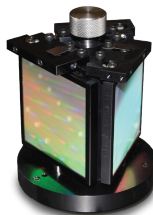
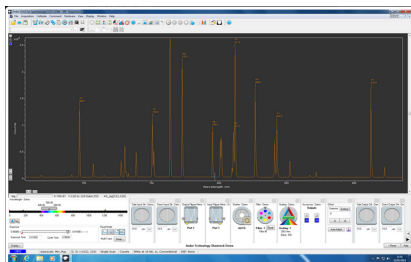
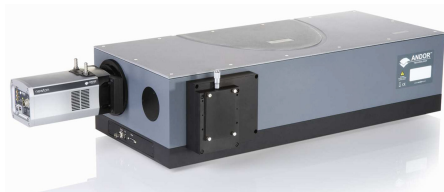


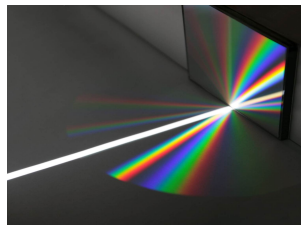
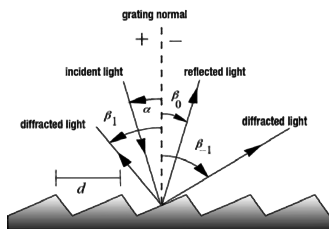
# Univerzální OES spektrometr



- ▶ Czerny-Turner, 1930
- ▶ asymetricky toroidní zrcadla (řeší achromatismus, komu)
- ▶ rozkladným členem je difrakční mřížka na odraz
- ▶ 1D/2D detektory

# Univerzální OES spektrometr





- ▶ používají se mřížky na odraz
- ▶ podmínka pro maxima

$$d(\sin \alpha + \sin \beta) = m \cdot \lambda,$$

kde  $\alpha$  je úhel dopadu,  $\beta$  úhel difrakce.

- ▶ deviační úhel  $D_V = 2K = \beta - \alpha$  je pevně dán konstrukcí monochromátoru – tj. polohou vstupní a výstupní štěrbin.
- ▶ Proměření spektra se realizuje otáčením mřížky (skenovací úhel  $\phi$ ), tj. současnou změnou  $\alpha$  i  $\beta$ .

# Disperzní charakteristiky optické mřížky

- ▶ úhlová disperze  $\frac{d\beta}{d\lambda}$  [rad/nm]

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{m}{d} \frac{1}{\cos\beta} \neq konst$$

- ▶ lineární disperze  $\frac{dx}{d\lambda}$
- ▶ reciproká lineární disperze  $\frac{d\lambda}{dx}$  [nm/mm], [nm/px]

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{d\lambda}{d\beta L_B} = \frac{d \cos\beta}{m L_B}$$

(monochromátoru)

# Teoretické rozlišení optické mřížky

- ▶ rozlišovací schopnost  $R$

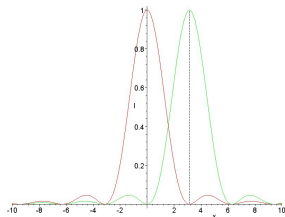
$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2|\lambda_1 - \lambda_2|}$$

- ▶ teoretická rozlišovací schopnost mřížky

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = m \cdot N,$$

$N$  – celkový počet vrypů (čar), nebere v potaz další parametry – šířku štěrbin, ohniskové vzdálenosti

- ▶ standardní mřížka: 1200 vr/mm, další 300, 2400, 3600 gr/mm
- ▶ standardní rozměr: 7-11 cm
- ▶ rytá/holografická



# Parametry spektrometrů

model	F [cm]	A	D [nm/mm]	$\Delta\lambda_1$ [nm]	$\Delta\lambda_2$ [nm]
TRIAX 320	32	F/4.2	2.64	0.0264	0.066
TRIAX 550	55	F/6.4	1.55	0.0155	0.019
HR 640	64	F/5.6	1.20	0.0120	0.015
FHR 1000	100	F/7.5	0.80	0.0080	0.010

fotonásobič:  $\Delta\lambda_1 = D \cdot \Delta W$ ,  $\Delta W = 10 \mu\text{m}$ ,

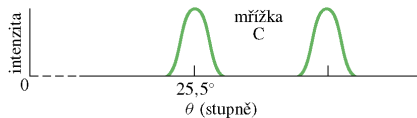
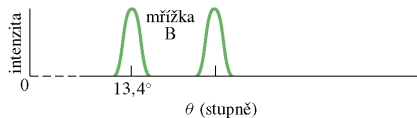
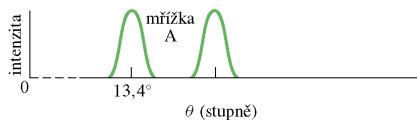
CCD:  $\Delta\lambda_2 = D \cdot \frac{\text{velikost CCD chipu [mm]}}{\text{počet pixelů}}$

pro mřížku 1200 gr/mm,  $\lambda \approx 500 \text{ nm}$

	Andor Shamrock 750	PI SpectraPro HRS750
rozlíšení s CCD	0,04 nm	0,05
rozlíšení s PMT	0,03 nm	0,03
přesnost vlnové délky	0,03 nm	0,01
reprodukovatelnost	0,01 nm	0,05

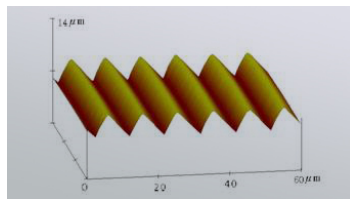
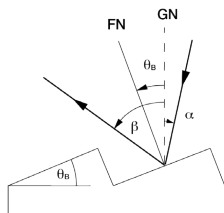
10  $\mu\text{m}$  slit, 20  $\mu\text{m}$  pixel, 1200 gr/mm, 435 nm (PMT), 546 nm (CCD)

# Optická mřížka – disperze $\times$ rozlišovací schopnost

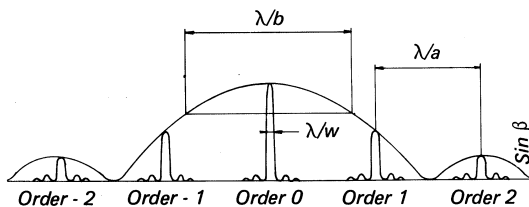


Mřížka	vrypů/mm	N	D( $^\circ$ /mm)	R	$\theta$ ( $^\circ$ )
A	394	10000	23,2	$1 \cdot 10^4$	13,4
B	394	20000	23,2	$2 \cdot 10^4$	13,4
C	730	10000	46,3	$1 \cdot 10^4$	25,5

# Optická mřížka s odleskem

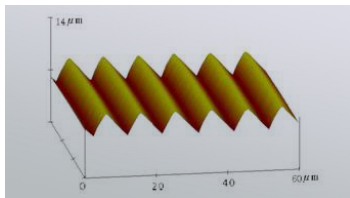
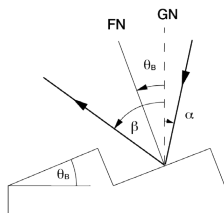


$$I(\alpha, \beta) = I_0 \left( \frac{\sin\left[\frac{kb}{2}(\sin(\alpha - \theta_B) + \sin(\beta - \theta_B))\right]}{\frac{kb}{2}(\sin(\alpha - \theta_B) + \sin(\beta - \theta_B))} \right)^2 \cdot \left( \frac{\sin\left[\frac{kNa}{2}(\sin \alpha + \sin \beta)\right]}{\sin\left[\frac{ka}{2}(\sin \alpha + \sin \beta)\right]} \right)^2$$

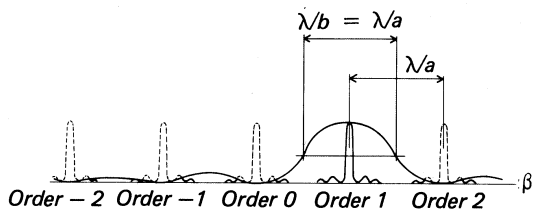




# Optická mřížka s odleskem



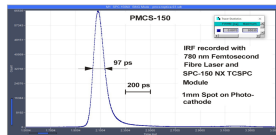
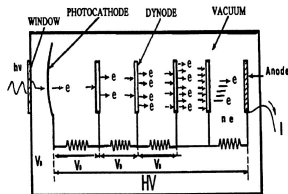
$$I(\alpha, \beta) = I_0 \left( \frac{\sin\left[\frac{kb}{2}(\sin(\alpha - \theta_B) + \sin(\beta - \theta_B))\right]}{\frac{kb}{2}(\sin(\alpha - \theta_B) + \sin(\beta - \theta_B))} \right)^2 \cdot \left( \frac{\sin\left[\frac{kNa}{2}(\sin \alpha + \sin \beta)\right]}{\sin\left[\frac{ka}{2}(\sin \alpha + \sin \beta)\right]} \right)^2$$



- ▶ 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, ...)

# fotonásobič – PMT

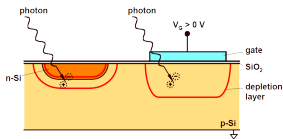
- ▶ 0D detektor – nutná výstupní štěrbina, monochromátor
- ✗ pomalé měření více vlnových délek
- ✓ vysoká citlivost až 1 foton – čítání fotonů
- ✓ superrychlý detektor – časové rozlišení  $\approx 100$  ps
- ✓ velmi rychlé zpracování signálu (100 ns)
- ▶ hybridní detektory až 15 ps



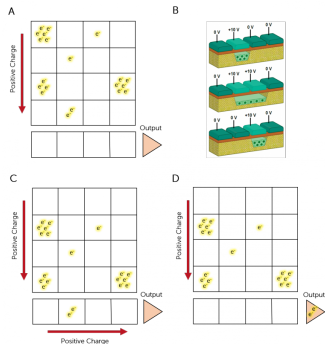
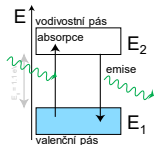
200mV výška, 1,5 ns šířka pulzu

# Charge Coupled Device – CCD

- ▶ moderní spektrograf
- ▶ vnitřní fotoelektrický jev v polovodiči
- ▶ čipy z křemíku (do 1100 nm), InGaAs (do 1700 nm)
- ▶ Př.: Andor Newton 2048x512, Si, pixel 13.5  $\mu\text{m}$ , chlazení Peltiérovým článkem na  $-80^\circ\text{C}$



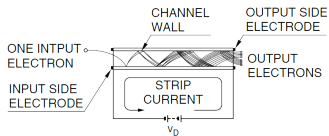
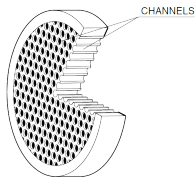
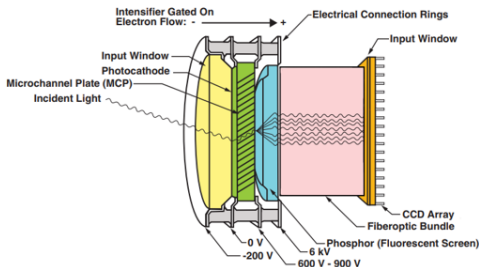
CMOS      CCD



vyčítání fullframe ccd

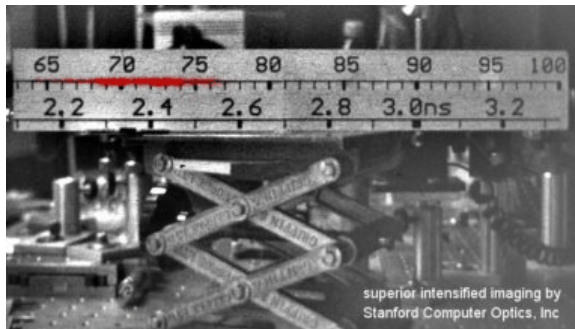
# Intensified CCD – ICCD

- ▶ zesilovač obrazu MCP obdobný v přístrojích pro noční vidění
- ▶ umožňuje velmi rychlý gating fotoelektronů (PI-MAX4: až 500 ps pulz, 10 ps krok zpoždění, 1 MHz opakovací frekvence)





# Co dokáže ICCD kamera

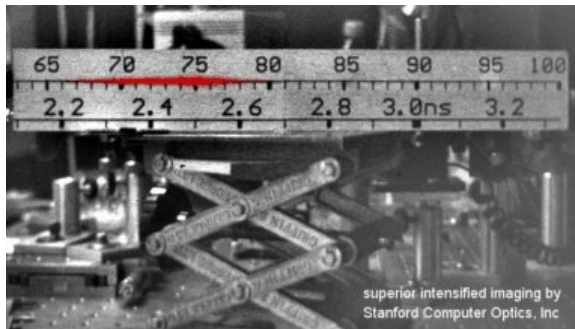


- ▶ pohyb laserového pulzu o délce 250 fs ( $2,5 \cdot 10^{-13}$  s)
- ▶ doba otevření kamery 270 ps ( $2,7 \cdot 10^{-10}$  s  $\leftrightarrow$  8 cm)
- ▶ záznam vzniká postupným oddalováním otevření kamery při opakovaném vysílání světelného pulzu



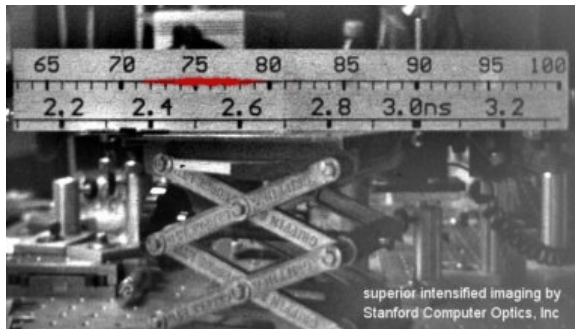


# Co dokáže ICCD kamera



- ▶ pohyb laserového pulzu o délce 250 fs ( $2,5 \cdot 10^{-13}$  s)
- ▶ doba otevření kamery 270 ps ( $2,7 \cdot 10^{-10}$  s  $\leftrightarrow$  8 cm)
- ▶ záznam vzniká postupným oddalováním otevření kamery při opakovaném vysílání světelného pulzu

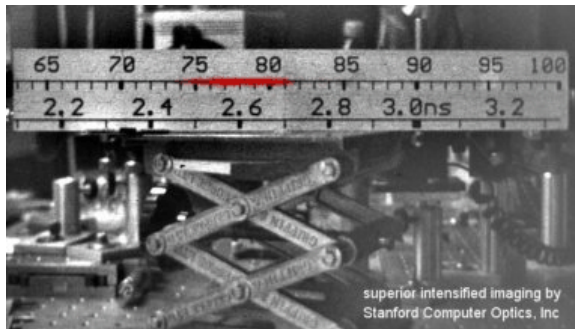
# Co dokáže ICCD kamera



- ▶ pohyb laserového pulzu o délce  $250 \text{ fs}$  ( $2,5 \cdot 10^{-13} \text{ s}$ )
- ▶ doba otevření kamery  $270 \text{ ps}$  ( $2,7 \cdot 10^{-10} \text{ s} \leftrightarrow 8 \text{ cm}$ )
- ▶ záznam vzniká postupným oddalováním otevření kamery při opakovaném vysílání světelného pulzu



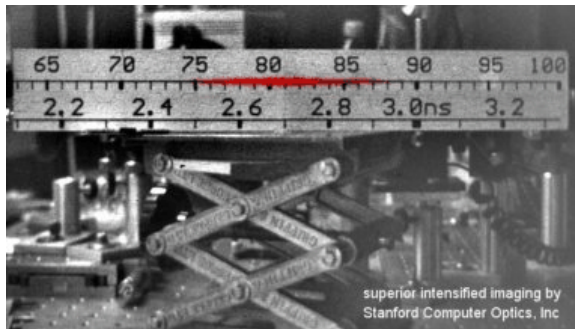
# Co dokáže ICCD kamera



- ▶ pohyb laserového pulzu o délce 250 fs ( $2,5 \cdot 10^{-13}$  s)
- ▶ doba otevření kamery 270 ps ( $2,7 \cdot 10^{-10}$  s  $\leftrightarrow$  8 cm)
- ▶ záznam vzniká postupným oddalováním otevření kamery při opakovaném vysílání světelného pulzu

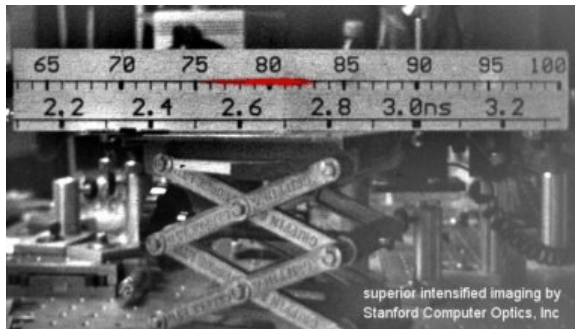


# Co dokáže ICCD kamera



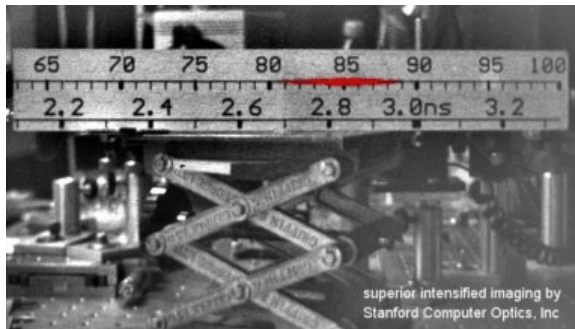
- ▶ pohyb laserového pulzu o délce 250 fs ( $2,5 \cdot 10^{-13}$  s)
- ▶ doba otevření kamery 270 ps ( $2,7 \cdot 10^{-10}$  s  $\leftrightarrow$  8 cm)
- ▶ záznam vzniká postupným oddalováním otevření kamery při opakovaném vysílání světelného pulzu

# Co dokáže ICCD kamera



- ▶ pohyb laserového pulzu o délce 250 fs ( $2,5 \cdot 10^{-13}$  s)
- ▶ doba otevření kamery 270 ps ( $2,7 \cdot 10^{-10}$  s  $\leftrightarrow$  8 cm)
- ▶ záznam vzniká postupným oddalováním otevření kamery při opakovaném vysílání světelného pulzu

# Co dokáže ICCD kamera

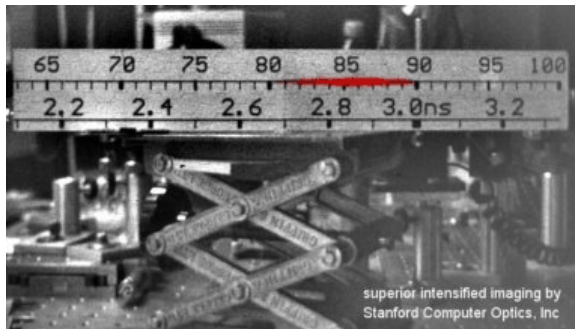


- ▶ pohyb laserového pulzu o délce 250 fs ( $2,5 \cdot 10^{-13}$  s)
- ▶ doba otevření kamery 270 ps ( $2,7 \cdot 10^{-10}$  s  $\leftrightarrow$  8 cm)
- ▶ záznam vzniká postupným oddalováním otevření kamery při opakovaném vysílání světelného pulzu



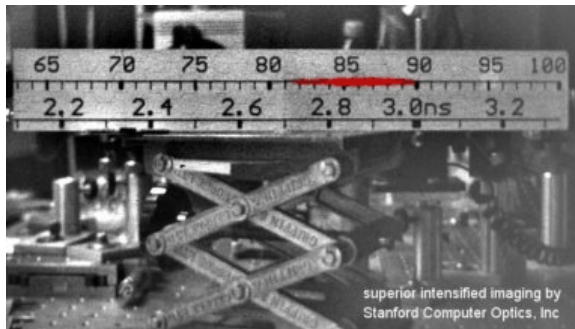


# Co dokáže ICCD kamera



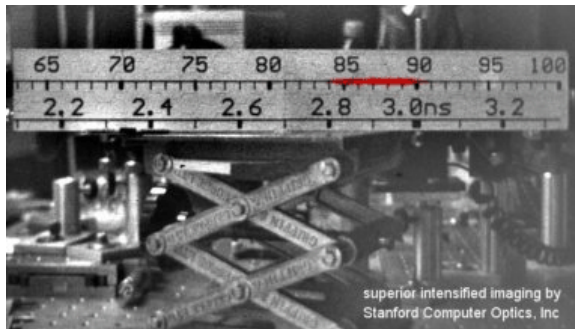
- ▶ pohyb laserového pulzu o délce 250 fs ( $2,5 \cdot 10^{-13}$  s)
- ▶ doba otevření kamery 270 ps ( $2,7 \cdot 10^{-10}$  s  $\leftrightarrow$  8 cm)
- ▶ záznam vzniká postupným oddalováním otevření kamery při opakovaném vysílání světelného pulzu

# Co dokáže ICCD kamera



- ▶ pohyb laserového pulzu o délce 250 fs ( $2,5 \cdot 10^{-13}$  s)
- ▶ doba otevření kamery 270 ps ( $2,7 \cdot 10^{-10}$  s  $\leftrightarrow$  8 cm)
- ▶ záznam vzniká postupným oddalováním otevření kamery při opakovaném vysílání světelného pulzu

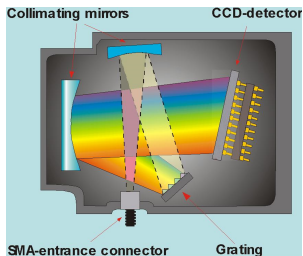
# Co dokáže ICCD kamera



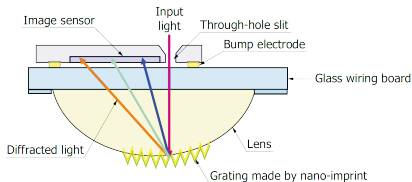
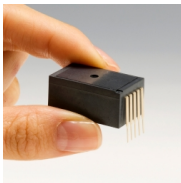
- ▶ pohyb laserového pulzu o délce 250 fs ( $2,5 \cdot 10^{-13}$  s)
- ▶ doba otevření kamery 270 ps ( $2,7 \cdot 10^{-10}$  s  $\leftrightarrow$  8 cm)
- ▶ záznam vzniká postupným oddalováním otevření kamery při opakovaném vysílání světelného pulzu



# Malé spektrometry



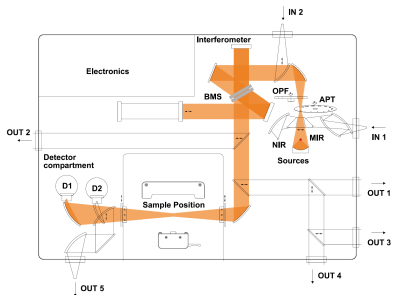
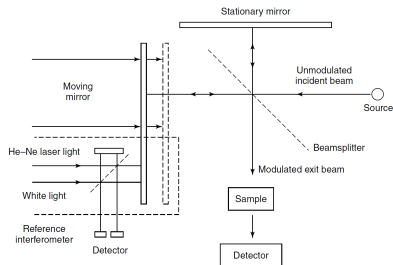
Avaspec 75 mm s pevnou mřížkou 300 vr/mm: 200-1100 nm, rozlišení 1 nm, 3600 vr/mm: 200-400 nm, rozlišení 0.06 nm (při šterbině 10  $\mu\text{m}$ )



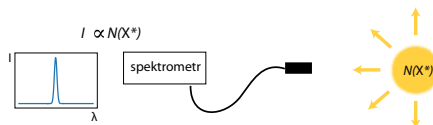
Hamamatsu minispektrometr (MS series), 340-750 nm, 12 nm FWHM

# Spektroskopie v (nejen) infračervené oblasti – FTIR

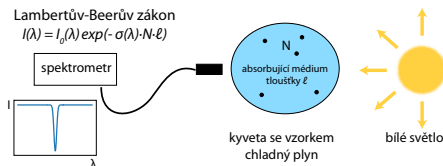
- ▶ dva Michelsonovy interferometry v jednom přístroji
- ▶ skenuje se s jedním zrcadlem (nebo oběma)
- ▶ interference dvou paprsků neposkytuje spektrální rozlišení! (jako dvojštěrbina)
- ▶ navíc všechny vlnové délky se měří současně!



- ▶ optická emisní spektroskopie (OES) – studujeme vlastní záření objektu
  - ▶ vyšší teplota nebo jiný zdroj energie způsobující luminescenci



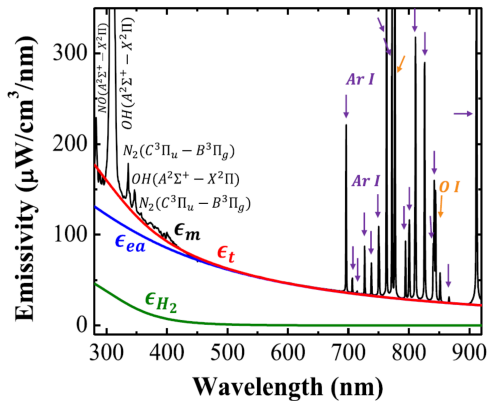
- ▶ optická absorpční spektroskopie (OAS)
  - ▶ studujeme pohlcení záření v látce
  - ▶ OAS s bílým světlem (*broadband absorption spectroscopy*)
  - ▶ OAS s monochromatickým světlem: výbojky s úzkými čarami, lasery





# Druhy spekter (zde OES)

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



# 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, Sahovo rozdělení)
- ▶ rozdělovací funkce elektronů
- ▶ tlak plynu
- ▶ elektrické pole, magnetické pole
- ▶ rychlost pohybu

# Co lze sledovat u spektrálních čar

- ▶ polohu spektrálních čar = vlnové délky
- ▶ tvar a šířku spektrálních čar
- ▶ intenzity čar a jejich poměry

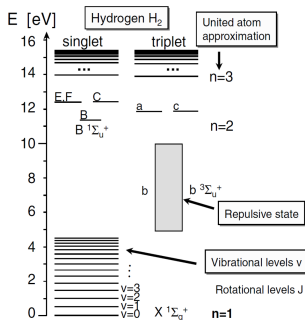
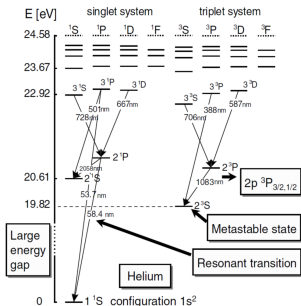
# Co je potřeba znát

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

Teoretické modely pro výpočet

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

# Energiové diagramy



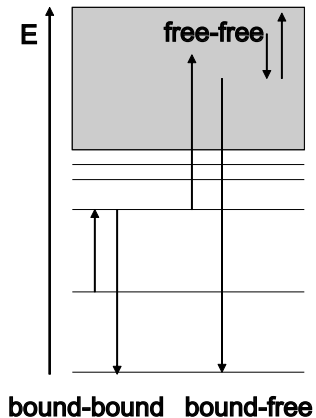
- ▶ atom je výborný rezonátor – ostré energiové elektronické hladiny
- ▶ diskrétní stavy produkují čarové spektrum
- ▶ Grotrianův diagram rozlišuje termy stavů – výběrová pravidla
- ▶ vibračně-rotační struktura elektronických stavů molekul

NIST ASD, NIST Basic Atomic Spectroscopic Data

- ▶ termální zdroje (světlo v rovnováze s látkou)
  - ▶ spojité 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, spojité spektrum
  - ▶ většinou odráží vnitřní strukturu

Druhy luminiscence: fotoluminiscence, elektroluminiscence, katodoluminiscence, chemoluminiscence (bioluminiscence), termoluminiscence, triboluminiscence, sonoluminiscence, radioluminiscence

# b-b, b-f a f-f přechody



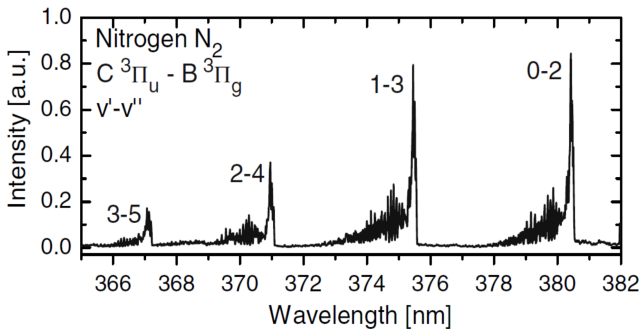
- ▶ atomové čáry (b-b přechody)
- ▶ rotační molekulové čáry

čáry mají nenulovou šířku a specifický profil podle zdroje rozšíření



# Pásová spektra

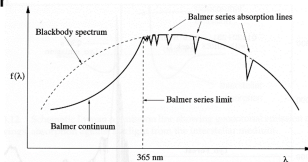
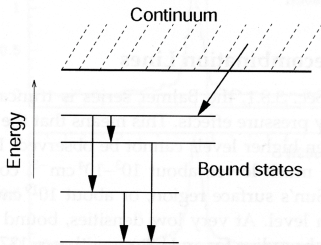
- ▶ kondenzované systémy (ovlivňování mezi atomy)
- ▶ molekulová spektra měřená při nižším rozlišení
- ▶ neurčitý pojem



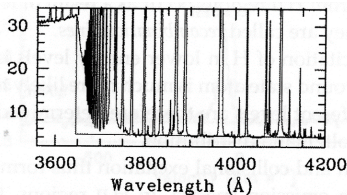
- ▶ termální zdroje
- ▶ ff přechody (brzdé záření/bremsstrahlung)
- ▶ fb přechody (radiační rekombinace)
- ▶ přechod do repulzivního stavu molekuly

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

T



fotoionizace



fotorekombinace

- ▶ 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

Úvod

Instrumentace

**Atomová spektroskopie**

**Atom vodíku**

Atom helia

Víceelektronové atomy

Alkalické kovy

Další prvky

Zářivé procesy

Vnější pole

**Molekulová spektroskopie**

UV/VIS spektra

IR spektra

Hamiltonián dvouatomové molekuly

Rotace dvouatomových molekul

Vibrace dvouatomových molekul

Rotace víceatomových molekul

Vibrace víceatomových molekul

Elektronické přechody

# Rydbergova formule (1890)

- ▶ spektra různých atomů jsou různě složité (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)

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

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

- ▶ součet vlnčetů 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

- ▶ 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 (1913):

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

↓

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

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



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*

- ▶ 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

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/

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

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

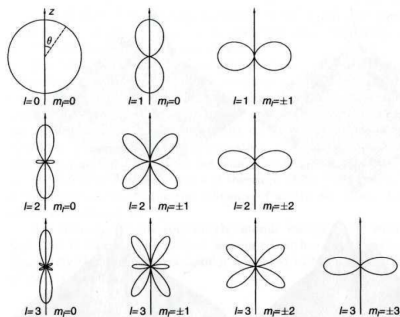
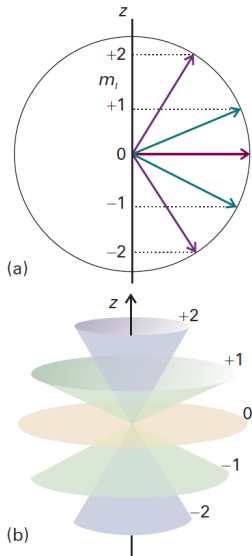
$$Y_{lm_l}(\phi, \theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m_l)!}{4\pi(l+m_l)!}} P_l^{m_l}(\cos\theta) e^{im_l\phi}$$

## Příklady

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

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

# Kulové funkce /spherical harmonics/



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

# 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

$$\blacktriangleright R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)! 2^n}} \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{3/2} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) e^{-\rho/2}$$

$$\blacktriangleright a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

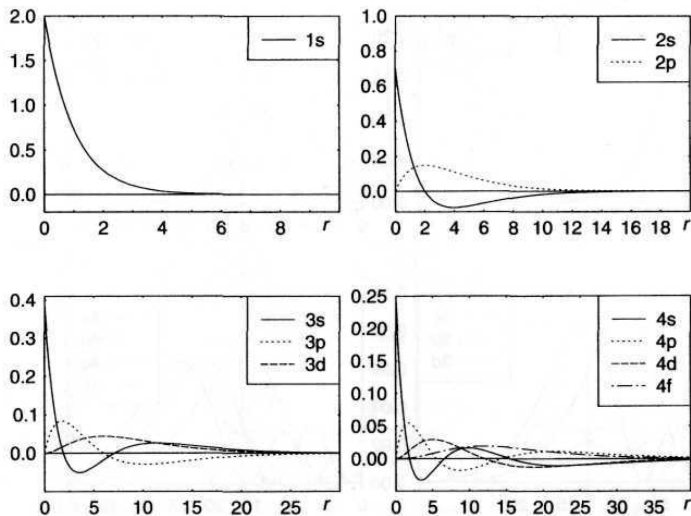
$$\blacktriangleright \rho = \frac{2Zr}{na_0}$$

$$\blacktriangleright \int_0^\infty R^2(r) r^2 dr = 1$$

# 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	$\frac{1}{2430^{1/2}} \left( \frac{Z}{a} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$

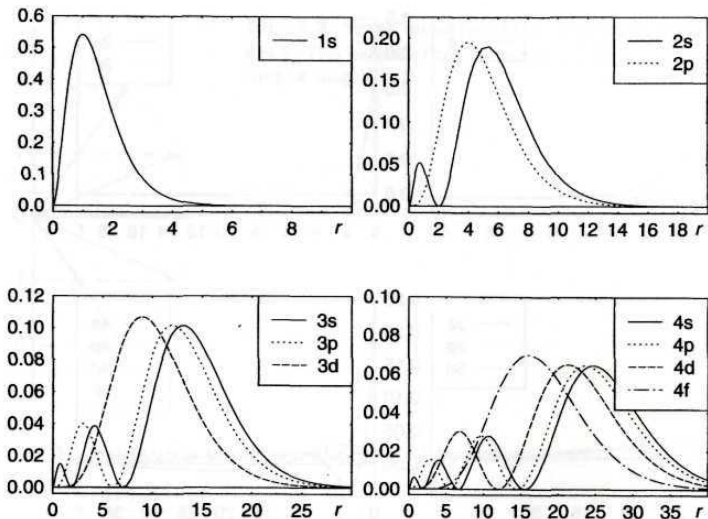
# Radialní část vlnové funkce atomu vodíku



**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.

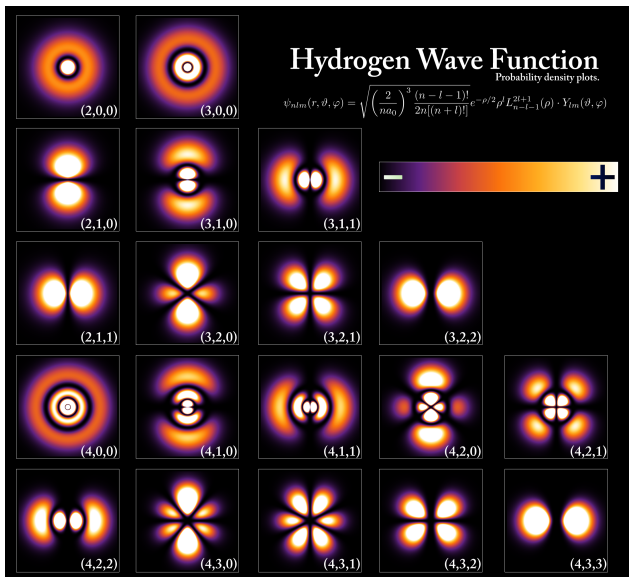


# Radialní část vlnové funkce atomu vodíku



**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.

# Výsledná vlnová funkce atomu vodíku



# 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 a vlnočty atomu vodíku

- ▶ energie stavu  $\psi_{nlm_l}$

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

- ▶ vakuový vlnočet jako rozdíl dvou termů

$$h\nu = E_n - E_m$$

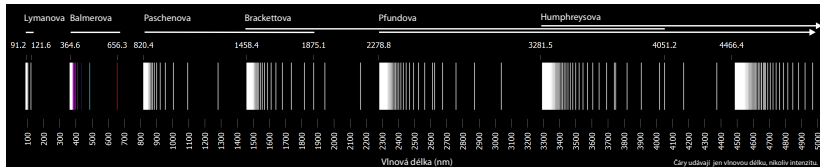
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_0} = RZ^2 \left[ \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

- ▶ hmotnostní posuv Rydbergovy konstanty

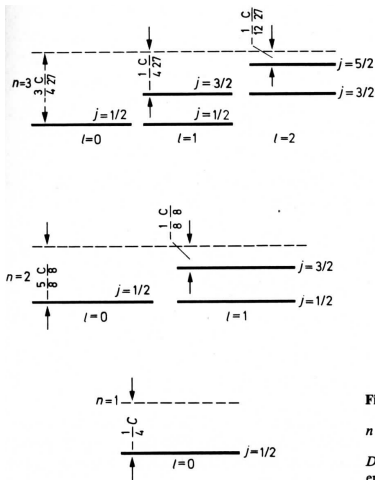
$$R_H = \frac{\mu_H}{m_e} R_\infty, \quad R_\infty = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 10973731,568160(21) \text{ m}^{-1} (2 \cdot 10^{-12})$$

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

# Spektrální série vodíku



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



**Fig. 1.3.** Fine structure of levels

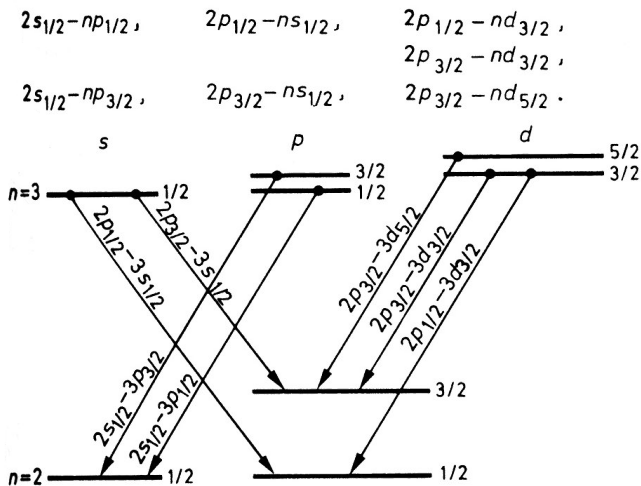
$$n = 1, 2, 3. \quad C = 1/2 a^3 Z^4 \left( \frac{m e^4}{\hbar^2} \right).$$

Dashed lines correspond to the energy given by (1.6)

nepravdivě zakreslená vzdálenost hladin způsobená spin-orbitální interakcí



# Jemná struktura čar Balmerovy série



nepravdivě zakreslená vzdálenost hladin způsobená spin-orbitální interakcí

# Jemná struktura čar Balmerovy série

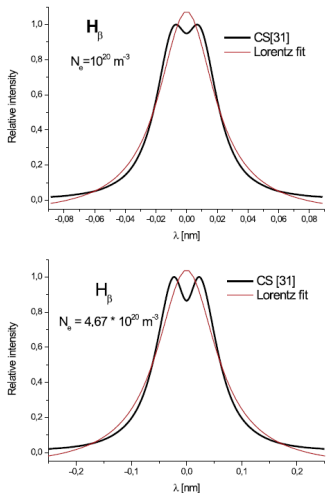


Fig. 1. The examples of Stark profiles for the H<sub>β</sub> line at: a)  $N_e = 10^{20} \text{ m}^{-3}$ ;  $T_e = 4168 \text{ K}$  and b)  $N_e = 4.67 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ ;  $T_e = 5108 \text{ K}$ . For comparison with Stark profile best fit Lorentz function (thin line) is shown.

Konjević 2012

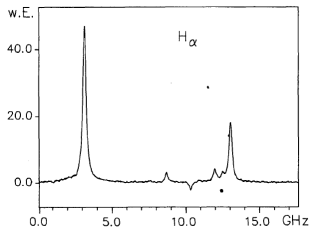


Abb. 11. Feinstrukturkomponenten der Balmerlinie H<sub>α</sub> aufgenommen mit Hilfe der Polarisationspektroskopie. Der negative Ausschlag wird durch ein "cross-over" Signal verursacht.

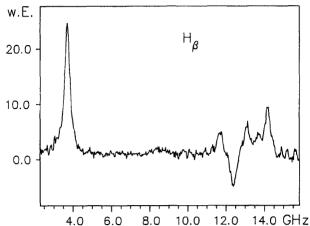


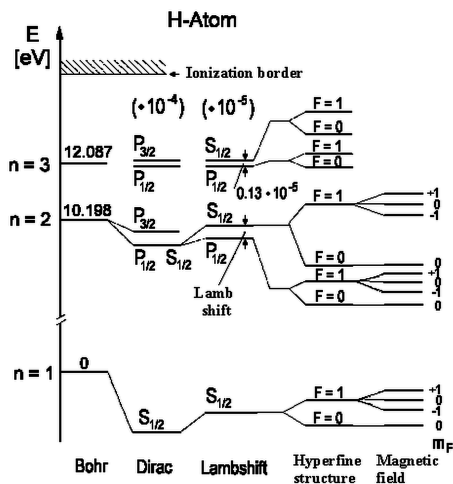
Abb. 12. Feinstrukturkomponenten der Balmerlinie H<sub>β</sub> aufgenommen mit Hilfe der Polarisationspektroskopie. Der negative Ausschlag wird durch ein "cross-over" Signal verursacht.

Helbig 1996

# Energie excitovaných stavů vodíku – Lambův posuv

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

# Skutečné rozštěpení hladin atomu vodíku



$s_{1/2}$  0, 1 – přechod 21 cm

Úvod

Instrumentace

## Atomová spektroskopie

Atom vodíku

**Atom helia**

Víceelektronové atomy

Alkalické kovy

Další prvky

Zářivé procesy

Vnější pole

## Molekulová spektroskopie

UV/VIS spektra

IR spektra

Hamiltonián dvouatomové molekuly

Rotace dvouatomových molekul

Vibrace dvouatomových molekul

Rotace víceatomových molekul

Vibrace víceatomových molekul

Elektronické přechody

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

- ▶ neseparovatelný hamiltonián
- ▶ zanedbání smíšeného členu vede k dvojitému atomu vodíkového typu ( $\text{He}^+$ ) 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  $-35200 \text{ cm}^{-1}$ , největší spin-orbit je  $\approx 1 \text{ cm}^{-1}$  u  $1s2p$ .

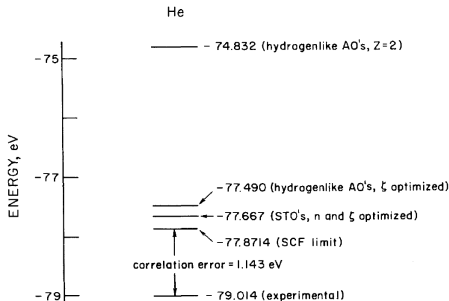
# Helium – aplikace variačních metod

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

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

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

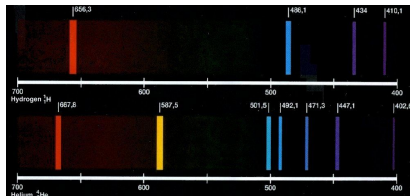
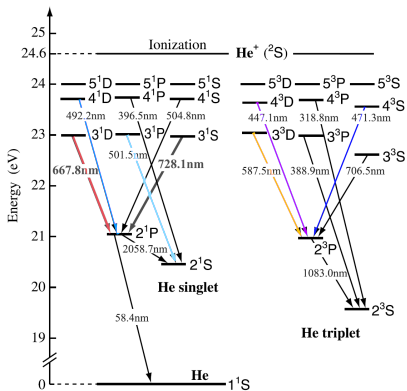
kde  $\psi$  je libovolná vlnová normovaná funkce.



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  $\psi_S$
- ▶ + kombinace úhlových funkcí v  $\psi_S$

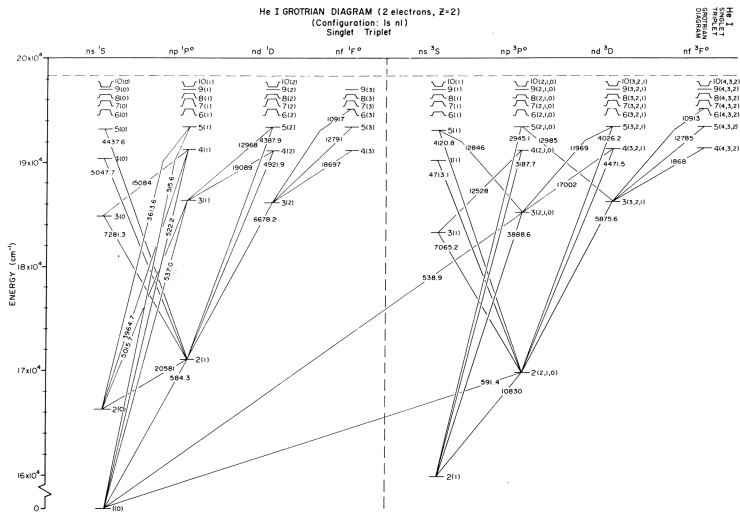
# Helium



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



# Helium



S. Bashkin and J. O. Stoner, Jr. : Atomic Energy Level and Grotrian Diagrams, 1976

Úvod

Instrumentace

## Atomová spektroskopie

Atom vodíku

Atom helia

### Víceelektronové atomy

Alkalické kovy

Další prvky

Zářivé procesy

Vnější pole

## Molekulová spektroskopie

UV/VIS spektra

IR spektra

Hamiltonián dvouatomové molekuly

Rotace dvouatomových molekul

Vibrace dvouatomových molekul

Rotace víceatomových molekul

Vibrace víceatomových molekul

Elektronické přechody

# Aproximace centrálním polem

Atomy s více elektrony

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_i|} \right] + \sum_{i<j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_{ij}|} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \vec{s}_i$$

- ▶ každý elektron se pohybuje nezávisle v poli vytvořeném jádrem a průměrným odpuzováním od všech ostatních elektronů
- ▶ toto pole je v tomto přiblížení sféricky symetrické – centrální

$$\left\{ \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - V(r_i) \right] \right\} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi(\vec{r}_1) \cdot \psi(\vec{r}_2) \cdot \dots \cdot \psi(\vec{r}_N), \quad E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i$$

jednočasticová S. R.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - V(r_i) \right] \psi(\vec{r}_i) = \epsilon_i \psi(\vec{r}_i)$$

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

# Vlnová funkce systému více elektronů

- ▶ Hartreeho součin nesplňuje požadavky

$$\Psi = \psi_{a,\alpha}(1) \psi_{a,\beta}(2) \dots \psi_{z,\beta}(N)$$

- ▶ Slaterův determinant

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{a,\alpha}(1) & \psi_{a,\beta}(1) & \dots & \dots & \psi_{z,\beta}(1) \\ \psi_{a,\alpha}(2) & \psi_{a,\beta}(2) & \dots & \dots & \psi_{z,\beta}(2) \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ \psi_{a,\alpha}(N) & \psi_{a,\beta}(N) & \dots & \dots & \psi_{z,\beta}(N) \end{vmatrix}$$

$N$  počet elektronů, pro uzavřené slupky

Slaterův determinant řeší požadavky na vlnovou funkci: nerozlišitelnost, antisymetričnost, normalizaci. Důsledkem je realizace Pauliho vylučovacího principu.

# 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

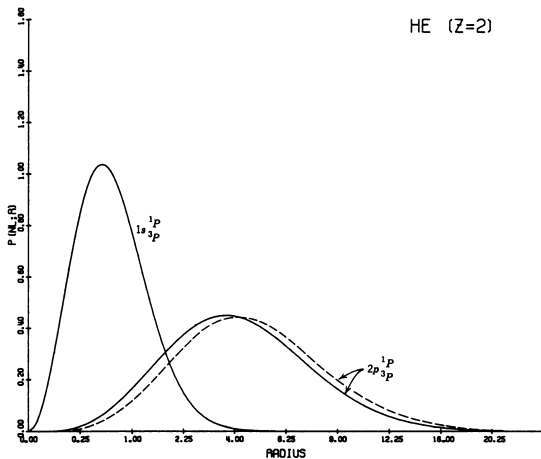


FIGURE 2-7 Plot showing the similarity of  $1P$  and  $3P$  Hartree-Fock radial functions for He  $1s2p$ .

# Výsledky HF metody pro helium

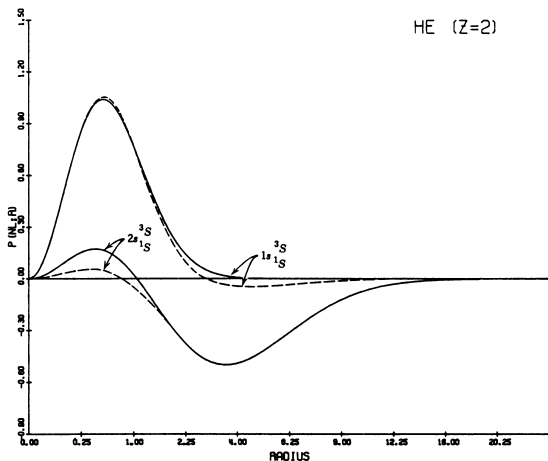


FIGURE 2-8 Plot showing the difference in  $1s$  and  $3s$  Hartree-Fock radial functions  $P(1s; r)$  and  $P(2s; r)$  in He  $1s2s$ .

- ▶ 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

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

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



- ▶ 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  $L, M_L, S, M_S, J, M_J$ :

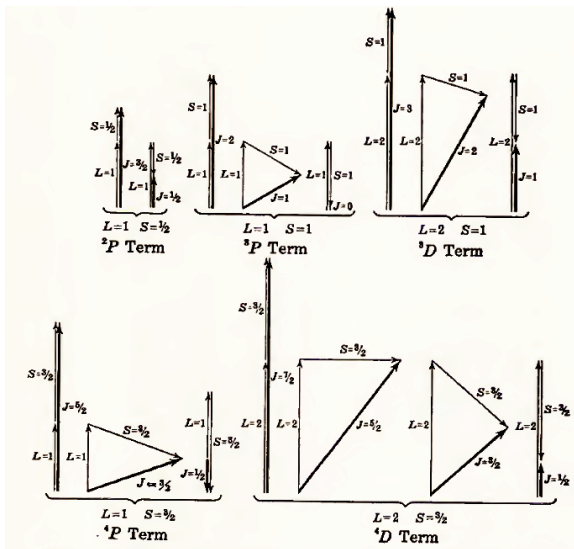
$$|\vec{L}|^2 = \hbar^2 L(L+1), L_z = M_L \hbar, |\vec{S}|^2 = \hbar^2 S(S+1), S_z = M_S \hbar$$

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

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



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



- ▶ příspěvek k energii

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

příspěvky přímé (F) a výměnné (G) interakce, koeficienty dané úhlovou částí  $f_k, g_k$ , Slaterovy integrály radiální části  $F^k, G^k$ .  
Počet členů v sumě dán konfigurací.

- ▶ 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 $pd$

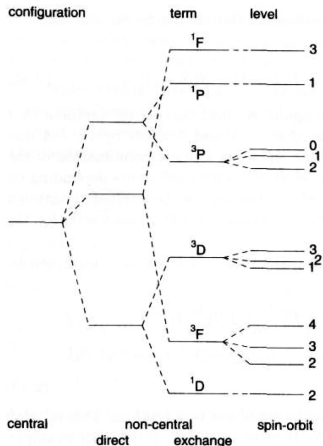
## Struktura termu konfigurace $pd$

$L$	$S$	$2S + 1$	$LS$ -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	$^1P$	$F_0 + 7F_2 + G_1 + 63G_3$

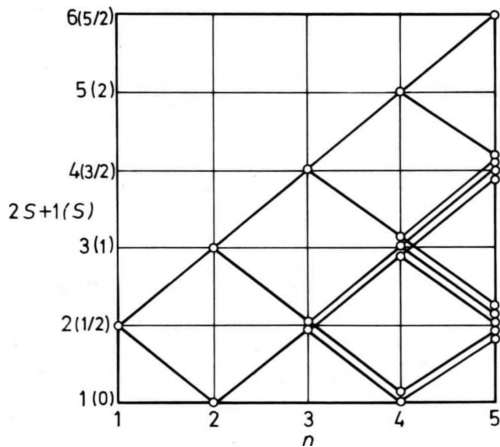
<sup>a</sup> The  $F_k$  and  $G_k$  integrals of the table are related to the  $F^k$  and  $G^k$  of (2.44) in the following way:  $F_2 = F^2/35$ ;  $G_1 = G^1/15$ ;  $G_3 = G^3/490$ . This kind of notation, which avoids repeating common factors of the angular coefficients, is often used.

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

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

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

$A$  je kombinací  $\zeta_{nl}$  od elektronů

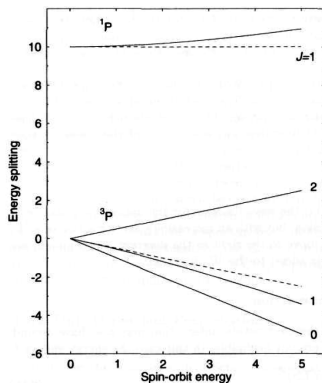
- ▶ Landého intervalové pravidlo (test LS vazby?)

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

- ▶ korekce druhého řádu

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

$A > 0$  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





# Vazby momentů hybnosti

▶  $LS$

$$[(l_1 l_2 \dots l_n)L, (s_1 s_2 \dots s_n)S]J$$

▶  $jj$

$$[(l_1 s_1)j_1 \dots (l_n s_n)j_n]J$$

▶  $jK$

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

Př. He I: LS schéma, Pd I: jK schéma, Pb I: – jj schéma

# Odpovídající značení hladin

## He I

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

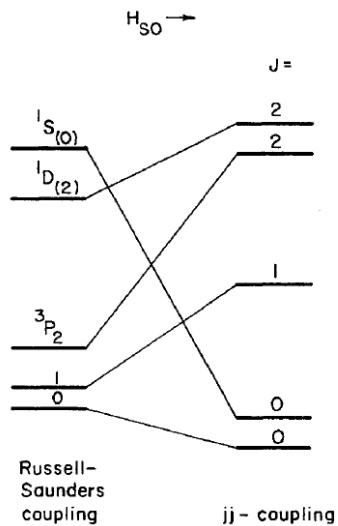
## Pd I

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

## Pb I

Configuration	Term	J	Level (eV)
6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	( <sup>1</sup> / <sub>2</sub> , <sup>1</sup> / <sub>2</sub> )	0	0.00000000
6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	( <sup>3</sup> / <sub>2</sub> , <sup>1</sup> / <sub>2</sub> )	1	0.96946500
6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	( <sup>3</sup> / <sub>2</sub> , <sup>1</sup> / <sub>2</sub> )	2	1.32047226
6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	( <sup>3</sup> / <sub>2</sub> , <sup>3</sup> / <sub>2</sub> )	2	2.66042789
6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	( <sup>3</sup> / <sub>2</sub> , <sup>3</sup> / <sub>2</sub> )	0	3.65342130
6s <sup>2</sup> 6p7s	( <sup>1</sup> / <sub>2</sub> , <sup>1</sup> / <sub>2</sub> ) <sup>o</sup>	0	4.33447618
6s <sup>2</sup> 6p7s	( <sup>1</sup> / <sub>2</sub> , <sup>1</sup> / <sub>2</sub> ) <sup>o</sup>	1	4.37505820
6s <sup>2</sup> 6p7p	( <sup>1</sup> / <sub>2</sub> , <sup>1</sup> / <sub>2</sub> )	1	5.32123356
6s <sup>2</sup> 6p7p	( <sup>1</sup> / <sub>2</sub> , <sup>1</sup> / <sub>2</sub> )	0	5.50500869
6s <sup>2</sup> 6p7p	( <sup>1</sup> / <sub>2</sub> , <sup>3</sup> / <sub>2</sub> )	1	5.53899227
6s <sup>2</sup> 6p7p	( <sup>1</sup> / <sub>2</sub> , <sup>3</sup> / <sub>2</sub> )	2	5.55565298
6s <sup>2</sup> 6p(2P <sup>o</sup> , <sub>1/2</sub> )6d	2[ <sup>5</sup> / <sub>2</sub> ] <sup>o</sup>	2	5.63423508
6s <sup>2</sup> 6p(2P <sup>o</sup> , <sub>1/2</sub> )6d	2[ <sup>5</sup> / <sub>2</sub> ] <sup>o</sup>	3	5.74402257

# Přechod od LS k jj vazbě



Úvod

Instrumentace

## Atomová spektroskopie

Atom vodíku

Atom helia

Víceelektronové atomy

**Alkalické kovy**

Další prvky

Zářivé procesy

Vnější pole

## Molekulová spektroskopie

UV/VIS spektra

IR spektra

Hamiltonián dvouatomové molekuly

Rotace dvouatomových molekul

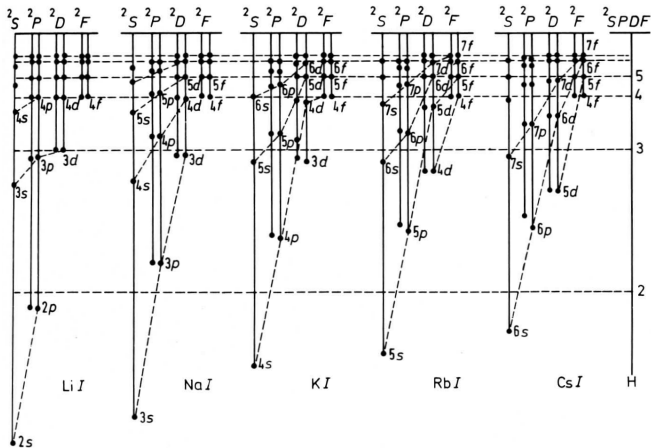
Vibrace dvouatomových molekul

Rotace víceatomových molekul

Vibrace víceatomových molekul

Elektronické přechody

# 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  $\sigma$ , penetrační parametr  $\rho$

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

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

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

- ▶ kvantový defekt

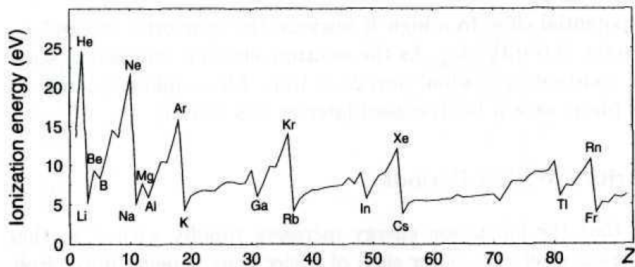
$$T_n = -\frac{R\zeta^2}{n^{*2}} = -\frac{R\zeta^2}{(n - \delta)^2}$$

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

$n$	3	4	5	6	7	8
$W_{\text{obs}}$	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
$\delta$	0.883352	0.867411	0.862149	0.859742	0.85841	0.85762
$T_{\text{Ritz}}$	24493.27	11182.45	6409.06	4153.11	2909.27	2151.10

<sup>a</sup> 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	

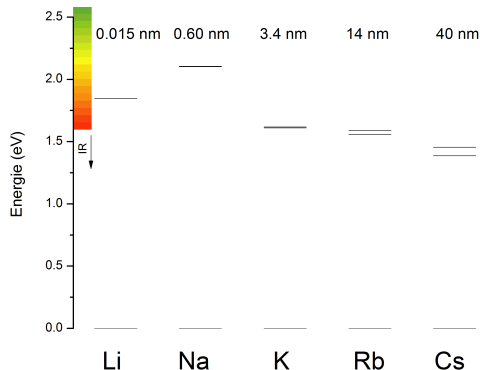
Table 7.1: Fraction of atoms in the excited states of different elements at various temperatures

Element	Emission Line ( $\lambda$ 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	$3.4 \times 10^{-11}$	$1.5 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-5}$

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

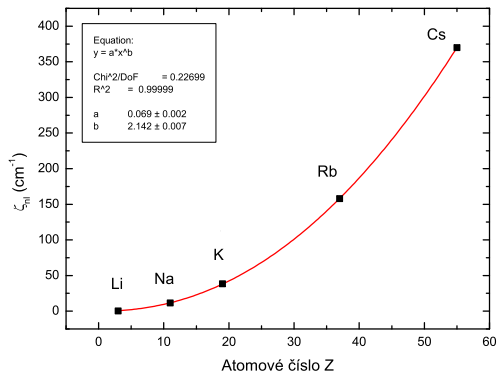


# Rozštěpení rezonančních dubletů alkalických kovů



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

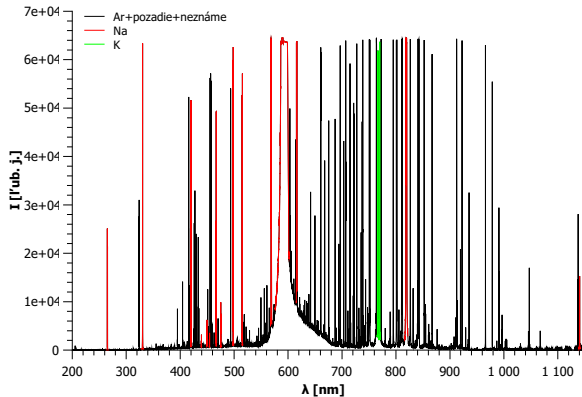


Opakování: pro Coulombovské pole

$$\zeta_{nl} \propto \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle, \quad \zeta_{nl} = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3 l(l + \frac{1}{2})(l + 1)}$$

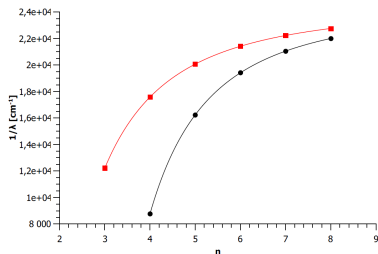


# Termová analýza s a d série sodíku



# 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	s. sharp	s. diffuse	
A	24467(18) cm <sup>-1</sup>	24485(6) cm <sup>-1</sup>	
δ <sub>p</sub>	0,897	0,873	0,883 [23]
R <sub>M</sub> (B)	108 202 cm <sup>-1</sup>	110 701 cm <sup>-1</sup>	109 735 cm <sup>-1</sup>
δ <sub>s</sub>	1,379(9)	-	1,373 [23]
δ <sub>d</sub>	-	-0,004(4)	0,012 [23]

# Rozštěpení s a d série

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

Úvod

Instrumentace

## Atomová spektroskopie

Atom vodíku

Atom helia

Víceelektronové atomy

Alkalické kovy

### Další prvky

Zářivé procesy

Vnější pole

## Molekulová spektroskopie

UV/VIS spektra

IR spektra

Hamiltonián dvouatomové molekuly

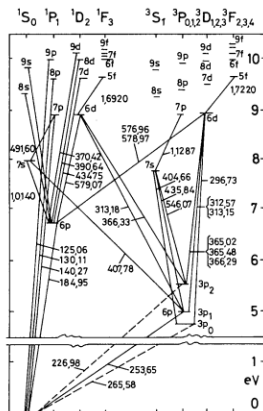
Rotace dvouatomových molekul

Vibrace dvouatomových molekul

Rotace víceatomových molekul

Vibrace víceatomových molekul

Elektronické přechody



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

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



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

Úvod

Instrumentace

## Atomová spektroskopie

Atom vodíku

Atom helia

Víceelektronové atomy

Alkalické kovy

Další prvky

### Zářivé procesy

Vnější pole

## Molekulová spektroskopie

UV/VIS spektra

IR spektra

Hamiltonián dvouatomové molekuly

Rotace dvouatomových molekul

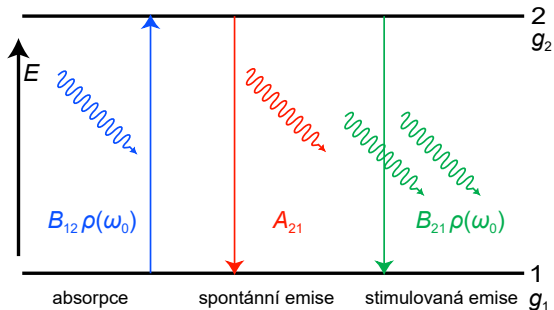
Vibrace dvouatomových molekul

Rotace víceatomových molekul

Vibrace víceatomových molekul

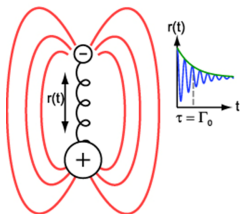
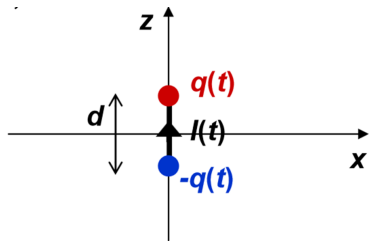
Elektronické přechody

# 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!

# Dipólový moment atomu

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

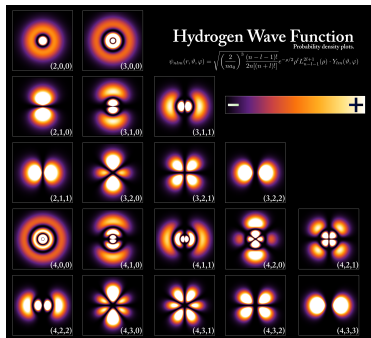
$$P_x = P_y = P_z = 0$$

# 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  $|\Psi_i|^2$



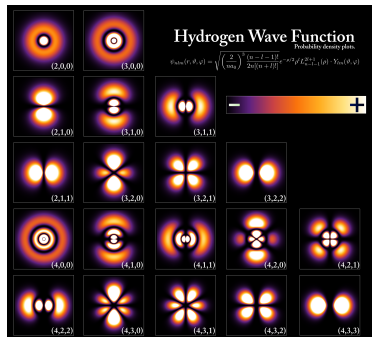


# Dipólový moment atomu

- ▶ 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 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  $\phi_i$ , potom  $|c_f(t)|^2$  má význam pravděpodobnosti přechodu systému ze stavu  $\phi_i$  do stavu  $\phi_f$ .

# 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  $\phi_i$  do stavu  $\phi_f$  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  $\omega$  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

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

Kvadrát absolutní hodnoty maticového elementu

$$S_{if} = |\langle f | e\vec{r} | i \rangle|^2 = |\langle f | e_x | i \rangle|^2 + |\langle f | e_y | i \rangle|^2 + |\langle f | e_z | i \rangle|^2 \quad (14)$$

se nazývá silou čáry (resp. dipólového přechodu). V případě degenerace koncového stavu je třeba sečíst přechody do různých koncových stavů. Protože definujeme sílu čáry symetricky

$$S = S_{if} = S_{fi} = \sum_{m_f} \sum_{m_i} |\langle f | e\vec{r} | i \rangle|^2, \quad (15)$$

musíme výsledek dělit degenerací počátečního stavu

$$|c_{fi}(t)|^2 = \frac{2}{3\epsilon_0 \hbar^2 g_i} S \rho(\omega) \frac{\sin^2[\frac{1}{2}(\omega - \omega_0)t]}{(\omega - \omega_0)^2}. \quad (16)$$

## 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

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

# 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 $i = 2, f = 1^1$
$B_{12} = \frac{\pi}{3\varepsilon_0\hbar^2} \frac{S}{g_1}$	$B_{21} = \frac{\pi}{3\varepsilon_0\hbar^2} \frac{S}{g_2}$

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:

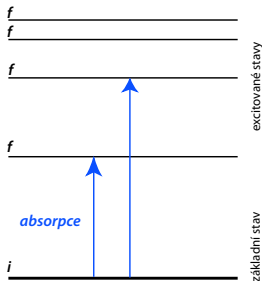
$$B_{12}\rho(\omega_0)$$

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

# Dipólové přechody – absorpce a stimulovaná emise

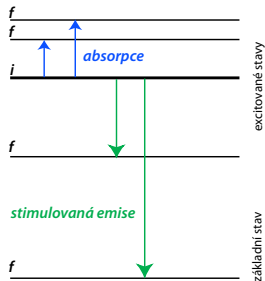
působením poruchy – prolétávajícího fotonu – elektron může přeskočit do libovolného stavu, který má výrazy  $R_x^{if}$ ,  $R_y^{if}$ ,  $R_z^{if}$  nenulové

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

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

# Intenzita spektrální čáry

- ▶ koeficient emise z hladiny o koncentraci  $n_i$

$$j_{if}(\omega) = n_i A_{if} \frac{\hbar \omega}{4\pi} f(\omega). \quad (19)$$

- ▶ spektrální zář opticky tenké vrstvy homogenního plazmatu tloušťky  $l$

$$L_{if}(\omega) = \int_0^l j_{if}(\omega) dx = n_i A_{if} \frac{\hbar \omega}{4\pi} f(\omega) l \quad (20)$$

$f(\omega)$  – profil čáry, je normován

$$\int_0^{\infty} f(\omega) d\omega = 1, \quad (21)$$

Další veličiny: síla oscilátoru, absorpční koeficient, ...

# Povolené přechody

## Dipólové přechody (přechody E1)

$$R_e = \langle \psi_f | \vec{\mu} | \psi_i \rangle \neq 0, \quad \vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{z}_i$$

## Výběrová pravidla

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad J = 0 \rightarrow J' = 0 \text{ zakázáno}$$

Pro čistou LS vazbu

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad L = 0 \rightarrow L' = 0 \text{ zakázáno}$$

- ▶ Pouze jeden elektron může změnit svůj stav (jinak  $R_e = 0$ ).
- ▶ Operátor  $\mu$  nepůsobí na spin. U čistých LS stavů je  $\Delta S = 0$ .
- ▶ Při porušení LS vazby S-O interakcí se kombinují stavy s různým  $S$  – interkombinační přechody.

# 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

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2 \quad (J + J') \geq 2$$

$$\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2 \quad L = 0 \rightarrow L' = 0 \text{ zakázáno}$$

$$\Delta S = 0$$

## Magnetické přechody (přechody M1)

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

### Výběrová pravidla

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad J = 0 \rightarrow J' = 0 \text{ zakázáno}$$

$$\Delta L = 0, \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

Úvod

Instrumentace

## Atomová spektroskopie

Atom vodíku

Atom helia

Víceelektronové atomy

Alkalické kovy

Další prvky

Zářivé procesy

## Vnější pole

## Molekulová spektroskopie

UV/VIS spektra

IR spektra

Hamiltonián dvouatomové molekuly

Rotace dvouatomových molekul

Vibrace dvouatomových molekul

Rotace víceatomových molekul

Vibrace víceatomových molekul

Elektronické přechody

# 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

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

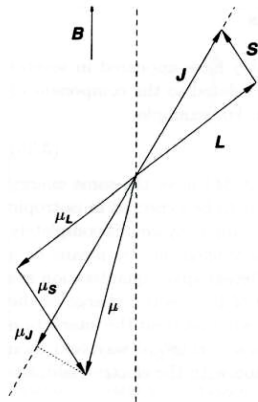
Bohrův magneton

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

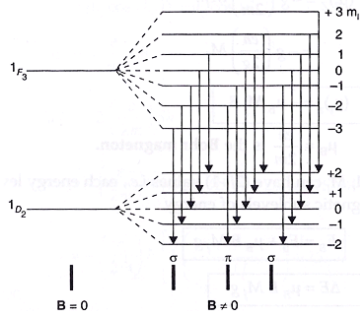
Příspěvek k energii stavu s  $M_J$

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

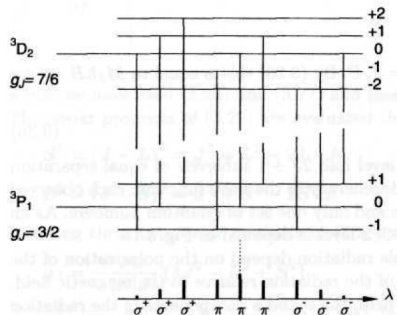
$\mu$  elektrický  $\times$  magnetický moment!



# Zeemanův jev



normální Zeemanův jev



anomální Zeemanův jev

## Výběrová pravidla

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

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

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

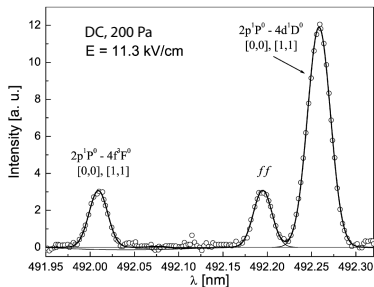
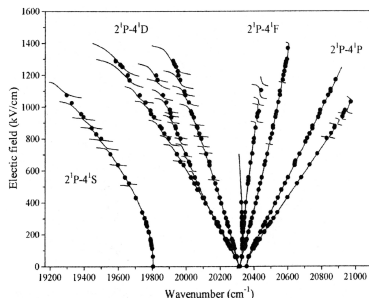
$$E_{\gamma JM}^{(1)} = \langle \gamma JM | \mu_z | \gamma JM \rangle = 0$$

- ▶ porucha druhého řádu

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

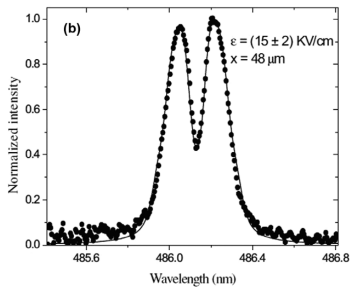
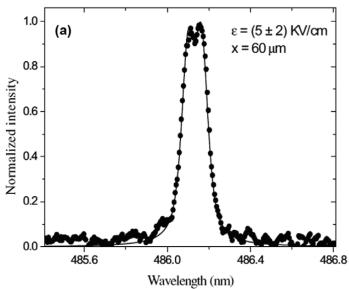
$$E_{\gamma JM}^{(2)} = (\alpha + \beta M^2) \mathcal{E}^2$$

# Starkův jev v heliu



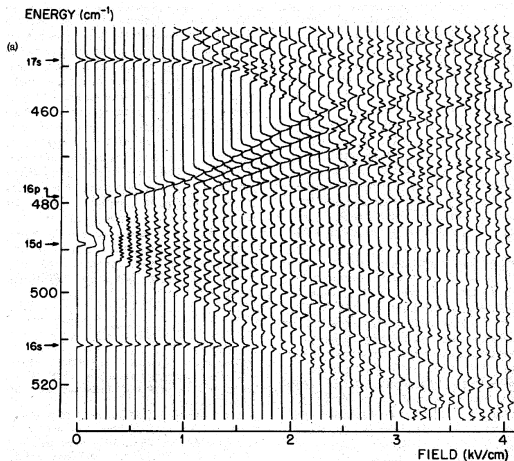
- ▶ s růstem intenzity el. pole dochází k přechodu z kvadratického na lineární Starkův jev (degen)
- ▶ odpuzování hladin
- ▶ citlivost roste s  $n$
- ▶ zakázané čáry, ff (field-free) čára

# Starkův jev u vodíku





# Starkův jev u Rydbergových stavů sodíku



# Starkův jev u Rydbergových stavů sodíku

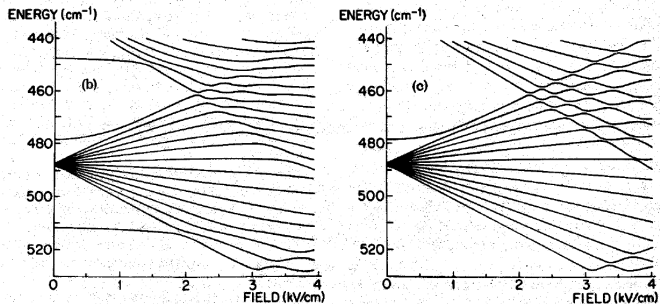


FIG. 1. Stark structure of Na. (a) Experimental excitation curves for Rydberg states of Na in the vicinity of  $n = 15$ . A tunable laser was scanned across the energy range displayed (vertical axis). The zero of energy is the ionization limit. A signal generated by ionizing the excited atoms appears 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

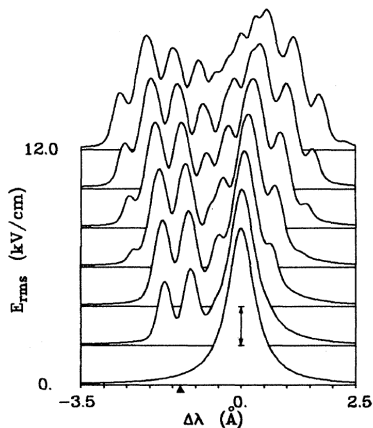


FIG. 2. Calculated Stark profiles in the vicinity of the 4922-Å spectral line of He I for the case of no magnetic field and a linearly polarized electric field of frequency  $1.17 \text{ cm}^{-1}$  and for various electric field strengths, all for direction of observation perpendicular to  $\vec{E}$ . Each profile is the result of folding the theoretical line spectrum with an instrument function of FWHM of  $0.2 \text{ \AA}$  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  $4^1F \rightarrow 2^1P$ .

# Rozšíření spektrálních čar

## Druhy rozšíření

- ▶ přirozené (vliv radiační doby života stavu)
- ▶ Dopplerovo (tepelný pohyb částic)
- ▶ tlakové (vliv okolních částic)
  - ▶ Starkovo (srážky s nabitými částicemi: elektrony a ionty)
  - ▶ rezonanční (srážky atomů v rezonančním stavu (horní/dolní) s atomy stejného druhu v zákl. stavu)
  - ▶ Van der Waalsovo (srážky s atomy jiného druhu)
- ▶ samoabsorpční rozšíření (snížení intenzity ve středu čáry)
- ▶ přístrojové (nedokonalost spektrometru) – často dominuje u menších přístrojů!

# Přirozené rozšíření spektrální čáry

- ▶ klasicky: konečná doba záření atomu způsobuje rozladění frekvence záření
- ▶ kvantově mechanicky: konečná doba setrvání atomu v excitovaném stavu způsobuje neurčitost energie stavu:

$$\Delta E_i \tau_i \approx \hbar$$

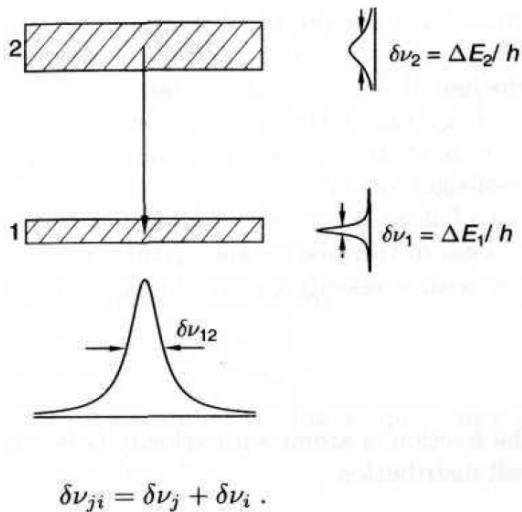
rozšíření je potom

$$\Delta \nu_N = \frac{1}{h}(\Delta E_i + \Delta E_j) = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j} \right) = \frac{1}{2\pi} \left( \sum_k A_{ik} + \sum_k A_{jk} \right)$$

Např. pro čáru Ne 703 nm (horní stav  $i = 2p_{10}$ )

$$\sum_k A_{ik} = 3.71 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}, \quad \Delta \lambda_N = \frac{\lambda^2}{c} \Delta \nu_N = 9,7 \cdot 10^{-6} \text{ nm.}$$

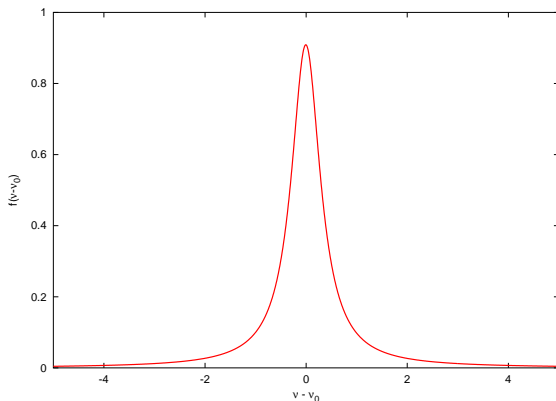
# Přirozené rozšíření spektrální čáry



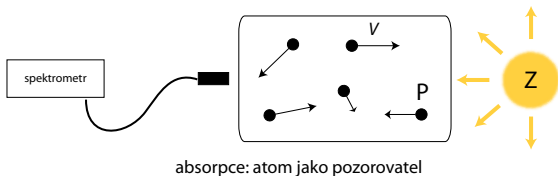
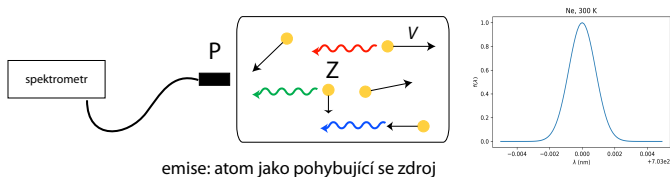
# Přirozené rozšíření – Lorentzův profil

$\Delta\nu_N$  má význam FWHM Lorentzova profilu čáry popsaného funkcí

$$f_N(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu_N}{2(\nu - \nu_0)^2 + \frac{1}{2}\Delta\nu_N^2}$$



# Dopplerovské rozšíření



$$\text{Dopplerův posuv } \frac{\lambda_{\text{poz}} - \lambda_0}{\lambda_0} = -\frac{V}{c}$$

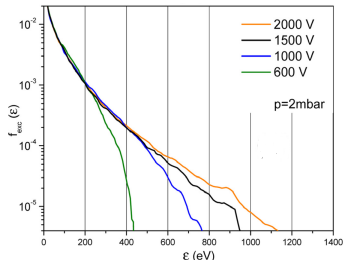
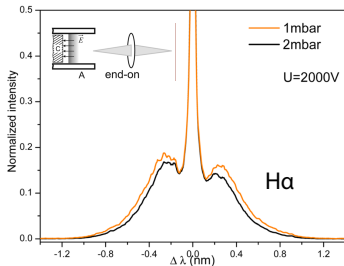
$$\text{Maxwellovo rozdělení } \sqrt{\frac{m}{2\pi\kappa T}} e^{-\frac{mv_x^2}{2\kappa T}} dv_x$$

$$\text{Dopplerův profil } f_D(\lambda - \lambda_0) = \frac{c}{\lambda_0} \sqrt{\frac{m}{2\pi\kappa T}} e^{-\frac{mc^2}{2\kappa T} \frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{\lambda_0^2}}, \quad \Delta\lambda_D = \frac{2\lambda_0}{c} \sqrt{\frac{2\kappa T \ln 2}{m}}$$



# Dopplerovské rozšíření

	$V$ (km/s)	$\varepsilon$ (eV)	$\Delta\lambda$ (nm)
tepelná rychlost atomu H, 300 K	2,5	0.03	0,005
atom H urychlený polem	400	1000	0,9
galaxie	1000		1,5



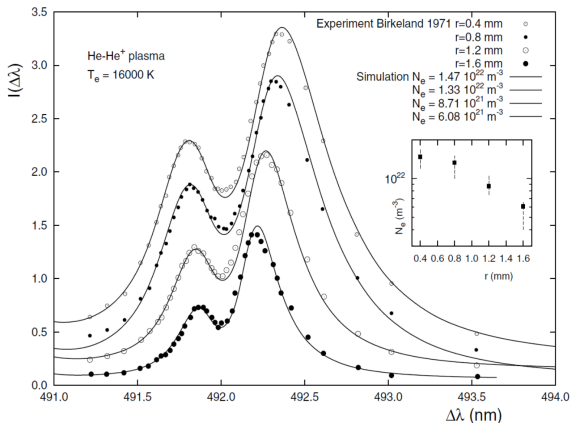
Cvetanovic 2011

- ▶ kvazistatická aproximace – stálé pole od perturberu (parametrem je vzdálenost perturberu)
- ▶ srážková aproximace – zanedbatelná doba srážky vůči době mezi srážkami; v nejjednodušší formě obdoba přirozeného rozšíření s Lorentzovým profilem
- ▶ sjednocující teorie – Standard Theory,...

# Starkovo rozšíření

Starkovo rozšíření je způsobeno statistickým Starkovým efektem mikropolí elektronů a iontů v blízkosti zářícího atomu  
Výrazný u vodíku – lineární Starkův jev (stejně jako posun)

Pro helium



**Table 2.** Fitting equations for estimation of electron density based on measured Stark broadening  $\Delta\lambda_S$  of hydrogen Blamer series, He I and Ar I lines.

Line, $\lambda_0$ [nm]	$n_e$ [cm <sup>-3</sup> ]	Fitting equation	Ref.
$H_{\alpha}$	$>5 \times 10^{14}$	$n_e = 10^{17} \times (\Delta\lambda_S^A/1.098)^{1.47135}$ , $n_e$ in cm <sup>-3</sup> , $\Delta\lambda_S^A$ in nm	[14]
$H_{\beta}$	$1.5 \times 10^{14} \div 30 \times 10^{16}$	$n_e = 10^{16} \times (\Delta\lambda_S/0.94666)^{1.49}$ , $n_e$ in cm <sup>-3</sup> , $\Delta\lambda_S$ in nm	[13]
$H_{\beta}$	$0.03 \div 3.16 \times 10^{16}$	$\log(n_e) = 22.578 + 1.478 \times \log(\Delta\lambda_S) - 0.144 \times \log(\Delta\lambda_S)^2$ , $- 0.1265 \times \log(T_e)$ $n_e$ in m <sup>-3</sup> , $T_e$ K, $\Delta\lambda_S$ in nm	[103]
$H_{\beta}$	$>10^{14}$	$n_e = 10^{17} \times (\Delta\lambda_S/4.8)^{1.46808}$ , $n_e$ in cm <sup>-3</sup> , $\Delta\lambda_S$ in nm	[14]
$H_{\gamma}$	$>10^{14}$	$n_e = 10^{17} \times (\Delta\lambda_S^A/4.668)^{1.45826}$ , $n_e$ in cm <sup>-3</sup> , $\Delta\lambda_S^A$ in nm	[14]
He I, 318.8	$1.25 \div 6.22 \times 10^{16}$	$\Delta\lambda_S = n_e \left[ 0.67 + 4.95 \times 10^{-7} n_e^{\frac{1}{2}} \left( 1 - 4.81 \times 10^{-5} n_e^{\frac{1}{2}} \right) \right]$ , $n_e$ in m <sup>-3</sup> , $\Delta\lambda_S$ in nm	[114]
He I, 4 lines for transitions between $n = 3, n = 4$	$10^{15} \div 10^{18}$	$\log_{10}(n_e) = a + b \times (\sqrt{T_e/T_c} + \sqrt{T_e/T_c} + \sqrt{T_e/T_{m\mu}}) + p \log_{10}(\Delta\lambda_S)$ , $n_e$ in (m <sup>-3</sup> ), $\mu$ is reduced mass in units of proton mass.	[115]
He I, 501.6	$1 \div 16.5 \times 10^{16}$	$\ln(\Delta\lambda_S) = -38.99 + 1.08 \times \ln(n_e) - 0.12 \times \ln(T_e)$ , $n_e$ in cm <sup>-3</sup> , $\Delta\lambda_S$ in Å, $T_e$ in K	[116]
He I, 667.8	$1 \div 10 \times 10^{16}$	$\ln(\Delta\lambda_S) = -34.90 + 1.04 \times \ln(n_e) - 0.35 \times \ln(T_e)$ , $n_e$ in cm <sup>-3</sup> , $\Delta\lambda_S$ in Å, $T_e$ in K	[116]
He I, 471.3	$0.6 \div 13 \times 10^{16}$	$\ln(\Delta\lambda_S) = -39.97 + 1.05 \times \ln(n_e) + 0.13 \times \ln(T_e)$ , $n_e$ in cm <sup>-3</sup> , $\Delta\lambda_S$ in Å, $T_e$ in K	[116]
He I, 728.1	$1.5 \div 14.5 \times 10^{16}$	$\ln(\Delta\lambda_S) = 8.96 \times 10^{-17} n_e + 0.282$ , $n_e$ in cm <sup>-3</sup> , $\Delta\lambda_S$ in Å	[116]
Ar I, 7 lines of 4s–4p and 4s–4p' transitions	$2 \div 10 \times 10^{16}$	$\Delta\lambda_S$ is presented as a function of $n_e$ and $T_e$ in Tables	[117]
Ar I, 696.5	$3 \times 10^{15} \div 2 \times 10^{17}$	$\Delta\lambda_S = 0.00537 \times n_e \left[ 1 + 5.6 \times 10^{-6} n_e^{\frac{1}{2}} \left( 1 - 0.068 T_e n_e^{\frac{1}{2}} \right) \right]$ , $n_e$ in cm <sup>-3</sup> , $\Delta\lambda_S$ in nm, $T_e$ in K	[118]
Ar I, 430.0	$1.1 \div 11 \times 10^{16}$	$\ln(n_e) = 44.232 + 0.992 \times \ln(\Delta\lambda_S) - 0.612 \ln(T_e)$ , $n_e$ in cm <sup>-3</sup> , $\Delta\lambda_S$ in nm, $T_e$ in K	[119]

Parameters  $a, b, T_c, T_m, p$  for He lines 388.9, 587.6, 706.5, 728.1 nm are presented in table 3 in according with fitting results of [115].

# Van der Waalsovo rozšíření

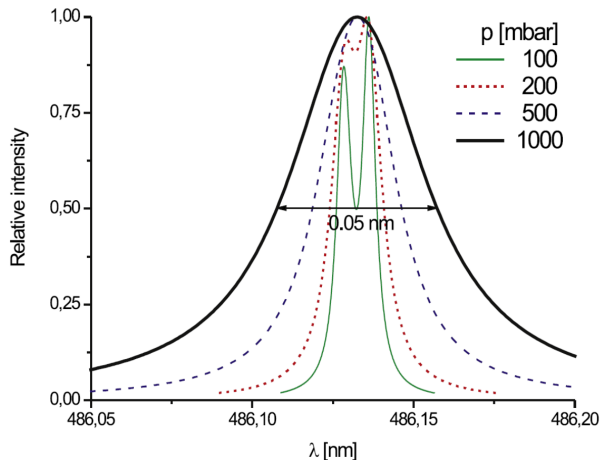
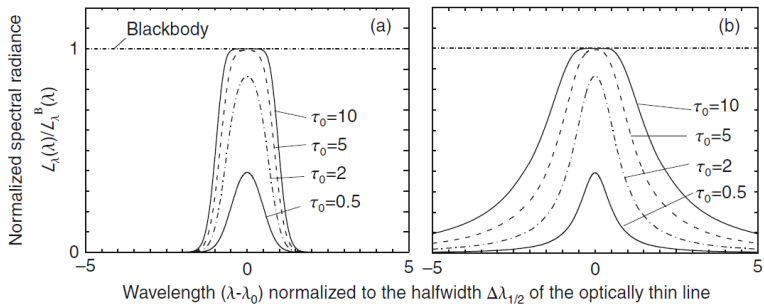


Fig. 9. The VdW profiles of the H<sub>β</sub> line in argon at T<sub>g</sub> = 800 K at different pressures.

# Rozšíření samoabsorpce



**Fig. 9.8.** Examples of line shapes of optically thick lines, (a) Gaussian, (b) Lorentzian.  $\tau_0$  is the optical depth at the line center

Úvod

Instrumentace

Atomová spektroskopie

Atom vodíku

Atom helia

Víceelektronové atomy

Alkalické kovy

Další prvky

Zářivé procesy

Vnější pole

**Molekulová spektroskopie**

UV/VIS spektra

IR spektra

Hamiltonián dvouatomové molekuly

Rotace dvouatomových molekul

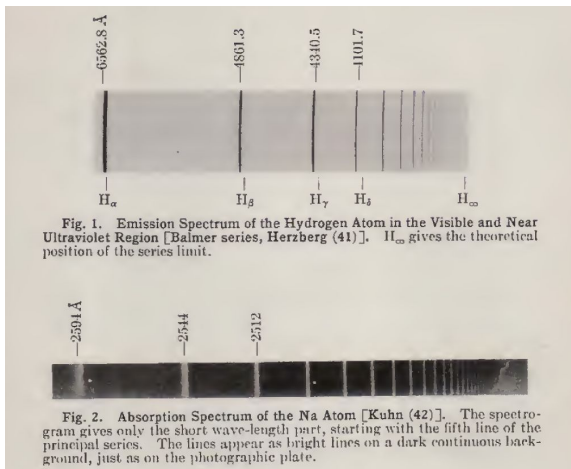
Vibrace dvouatomových molekul

Rotace víceatomových molekul

Vibrace víceatomových molekul

Elektronické přechody

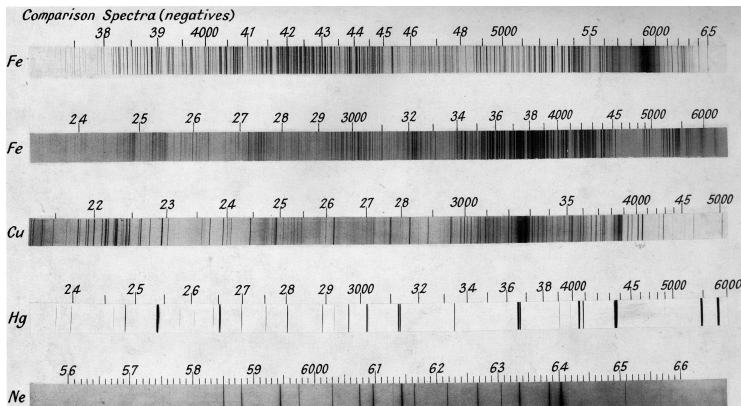
# Spektra atomů v UV/VIS



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

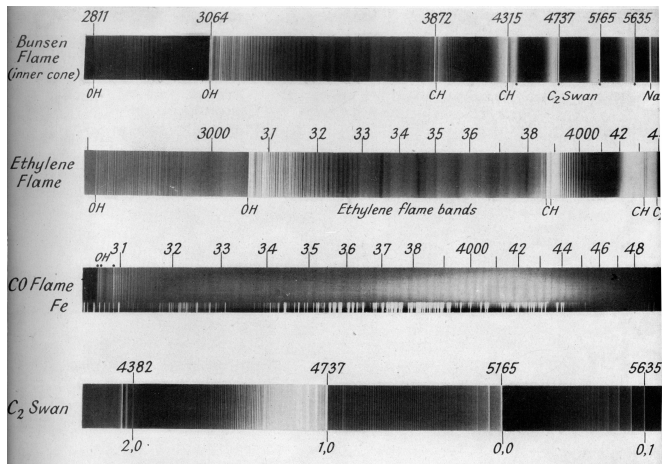


# Spektra atomů v UV/VIS

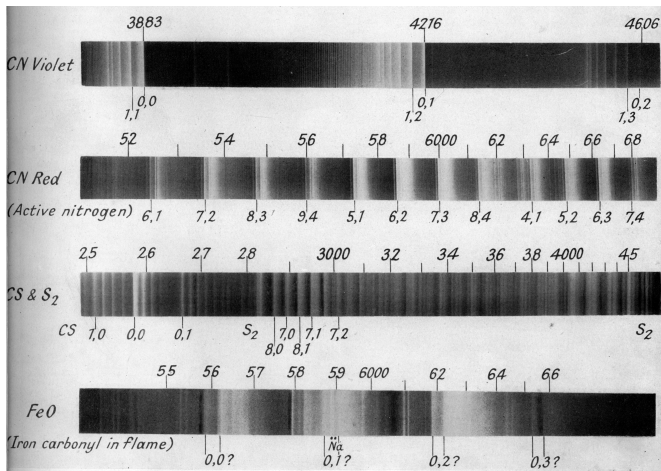


U složitějších atomů se v přehledovém emisním spektru většinou žádná pravidelnost nepozoruje.

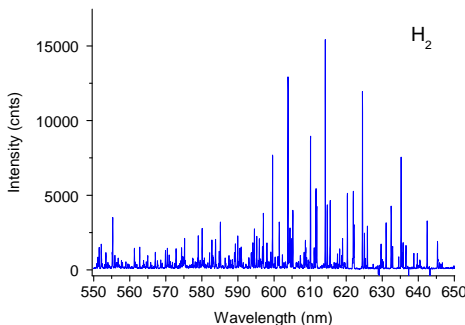
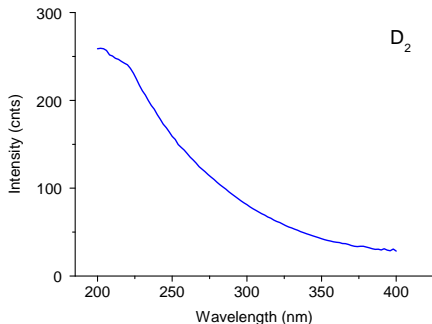
# Emisní spektra molekul v UV/VIS



# Emission spectra of molecules in UV/VIS



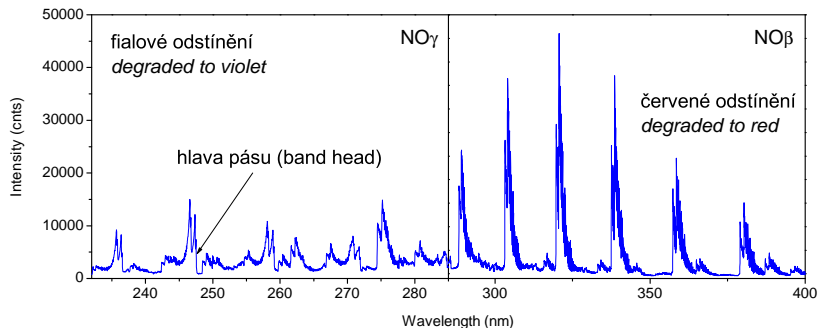
# Slabě vyvinuté/nevynuté pásy



pásy nejsou přítomny nebo jsou nezřetelné

1. mnoho ostrých čar bez struktury – ‘*many line spectrum*’ – jako komplikované atomové spektrum  
Př.  $H_2$ ,  $D_2$ , hydridy,...
2. spojitá spektra, kontinua  
Př.  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $I_2$ ,  $NO_2$ ,...

# 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.  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}$ , ...

# Sekvence, progrese

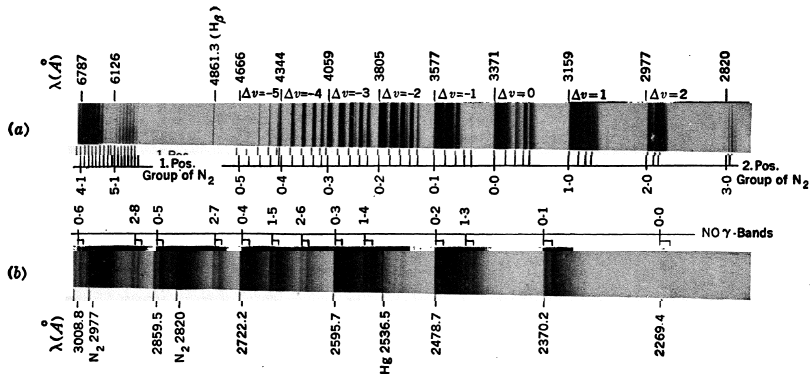
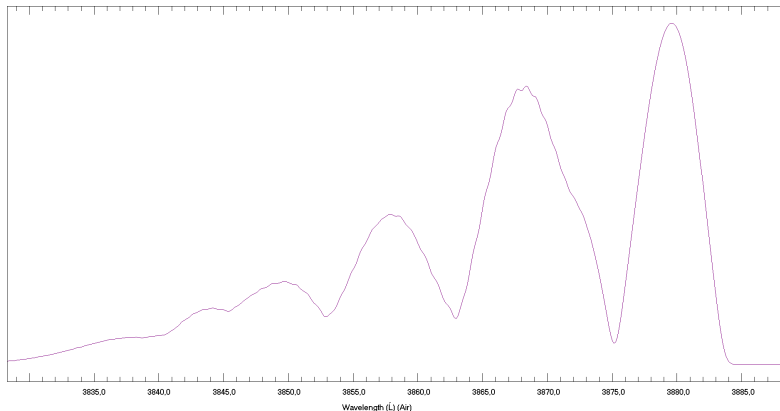


FIG. 8. Band Spectrum of an Air-Filled Geissler Tube. (a) Long-wavelength part. (b) Short-wavelength part. The latter is much more strongly exposed than the former.

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



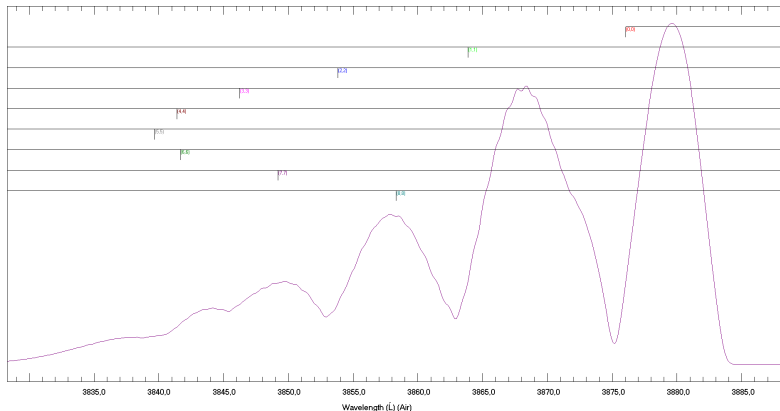
# Jemná struktura pásu



- ▶ 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

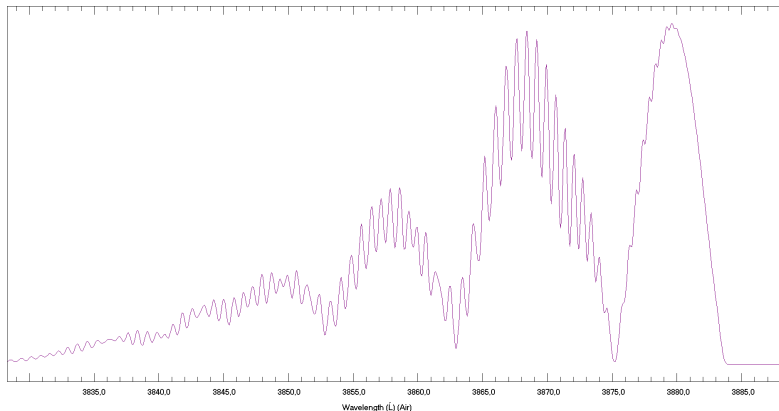


# Jemná struktura pásu



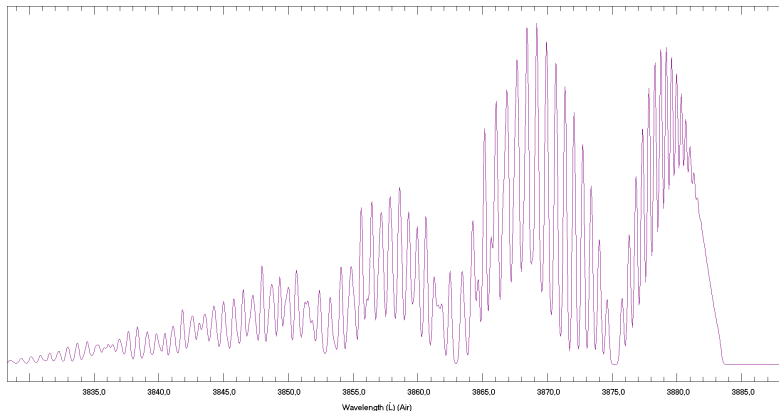
- ▶ při vysokém rozlišení se pás obvykle rozpadne na mnoho úzkých čar, uskupených do větví (P, Q, R)
- ▶ rozmístění čar je zcela pravidelné, přitom odlišné od rozmístění atomových čar v sérii
- ▶ vzdálenost čar se mění prakticky lineárně, a tedy  $\tilde{\nu} = c + dm + em^2$ ,  $m = 0$  se volí pro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

# Jemná struktura pásu



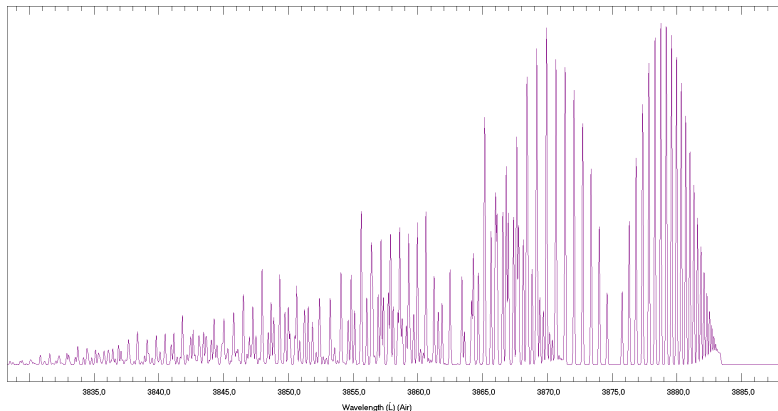
- ▶ při vysokém rozlišení se pás obvykle rozpadne na mnoho úzkých čar, uskupených do větví (P, Q, R)
- ▶ rozmístění čar je zcela pravidelné, přitom odlišné od rozmístění atomových čar v sérii
- ▶ vzdálenost čar se mění prakticky lineárně, a tedy  $\tilde{\nu} = c + dm + em^2$ ,  $m = 0$  se volí pro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

# Jemná struktura pásu



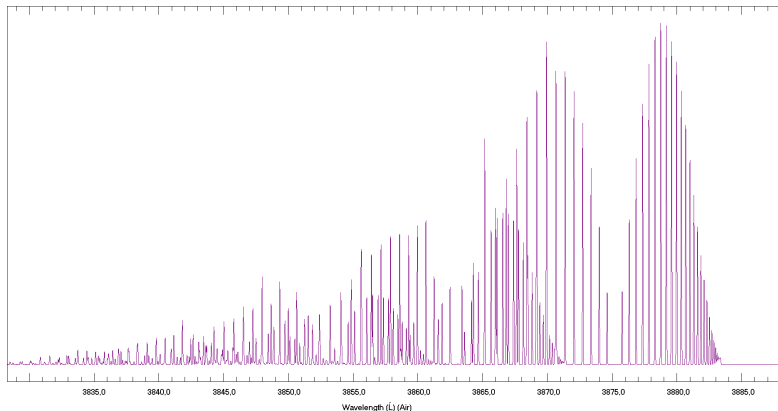
- ▶ při vysokém rozlišení se pás obvykle rozpadne na mnoho úzkých čar, uskupených do větví (P, Q, R)
- ▶ rozmístění čar je zcela pravidelné, přitom odlišné od rozmístění atomových čar v sérii
- ▶ vzdálenost čar se mění prakticky lineárně, a tedy  $\tilde{\nu} = c + dm + em^2$ ,  $m = 0$  se volí pro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

# Jemná struktura pásu



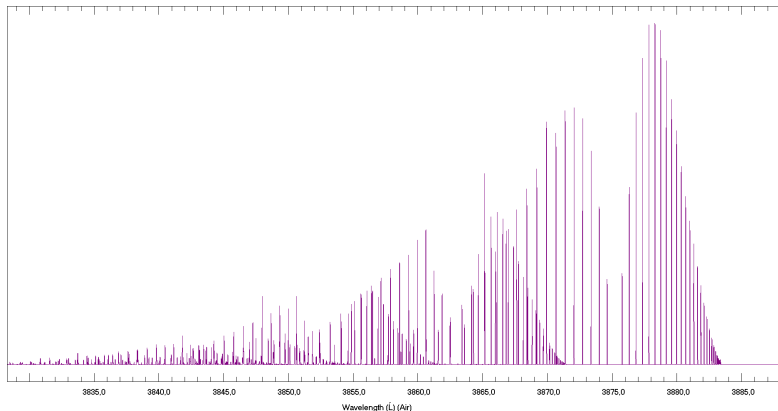
- ▶ při vysokém rozlišení se pás obvykle rozpadne na mnoho úzkých čar, uskupených do větví (P, Q, R)
- ▶ rozmístění čar je zcela pravidelné, přitom odlišné od rozmístění atomových čar v sérii
- ▶ vzdálenost čar se mění prakticky lineárně, a tedy  $\tilde{\nu} = c + dm + em^2$ ,  $m = 0$  se volí pro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

# Jemná struktura pásu



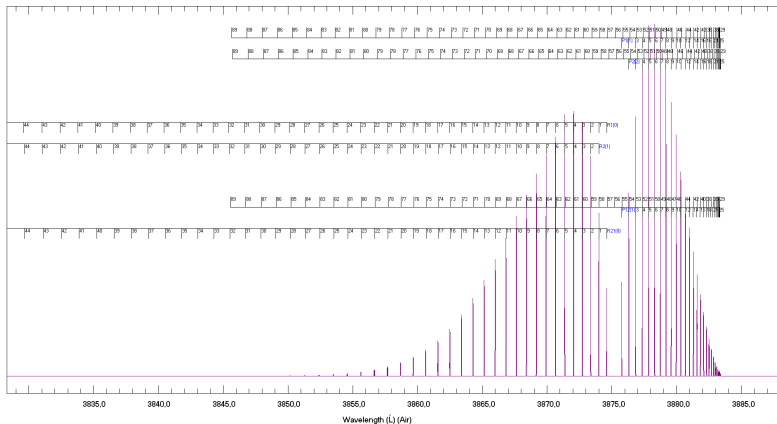
- ▶ při vysokém rozlišení se pás obvykle rozpadne na mnoho úzkých čar, uskupených do větví (P, Q, R)
- ▶ rozmístění čar je zcela pravidelné, přitom odlišné od rozmístění atomových čar v sérii
- ▶ vzdálenost čar se mění prakticky lineárně, a tedy  $\tilde{\nu} = c + dm + em^2$ ,  $m = 0$  se volí pro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

- ▶ 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.



Úvod

Instrumentace

Atomová spektroskopie

Atom vodíku

Atom helia

Víceelektronové atomy

Alkalické kovy

Další prvky

Zářivé procesy

Vnější pole

**Molekulová spektroskopie**

UV/VIS spektra

**IR spektra**

Hamiltonián dvouatomové molekuly

Rotace dvouatomových molekul

Vibrace dvouatomových molekul

Rotace víceatomových molekul

Vibrace víceatomových molekul

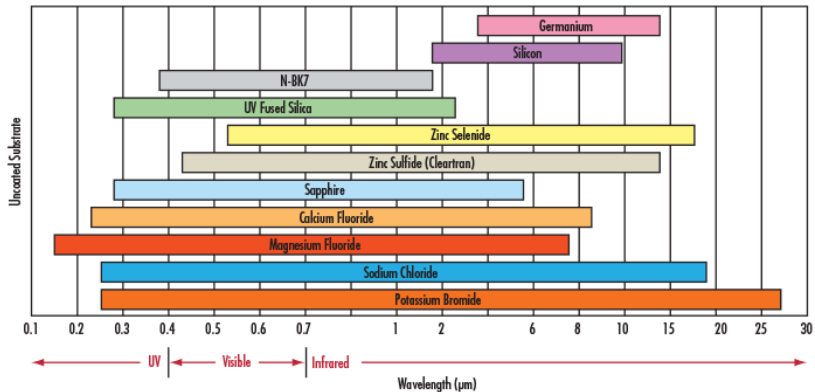
Elektronické přechody

- ▶ spektra pozorovaná v UV/VIS mohou pokračovat dále do NIR (atomy, molekuly)
- ▶ další, dva velmi specifické typy spekter jednoduššího charakteru
  - ▶ spektra v NIR + MIR (  $< 25 \mu\text{m}$ ,  $> 400 \text{ cm}^{-1}$  )
  - ▶ spektra v FIR + MW (  $> 25 \mu\text{m}$ ,  $< 400 \text{ cm}^{-1}$  )

Pozorování v IR vyžaduje jinou instrumentaci:

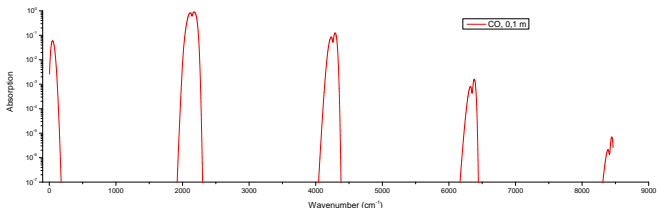
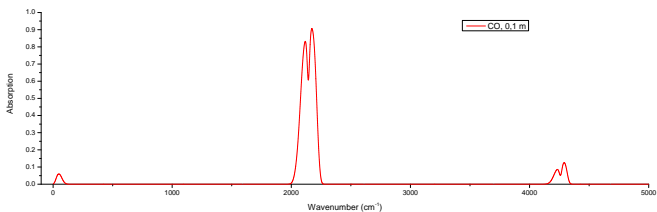
- ▶ křemíkové detektory jsou citlivé do 1100 nm ( $9000\text{ cm}^{-1}$ ), InGaAs do 2500 nm → tepelné/pyroelektrické detektory, ...
- ▶ propustnost materiálů (křemenné sklo do  $2,7\text{ }\mu\text{m}$ ) → Si, Ge,  $\text{CaF}_2$ , ZnSe, ...
- ▶ v monochromátoru dochází k absorpci (vodní pára,  $\text{CO}_2$ , ...) → vakuum, suchý vzduch
- ▶ IR oblast je rozsáhlá → FTIR spektrometr
- ▶ většina aplikací měří absorpční spektra

# IR materiály



# Spektra v NIR + MIR ( $<25\mu\text{m}$ , $400\text{ cm}^{-1}$ ), nízké rozlišení

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



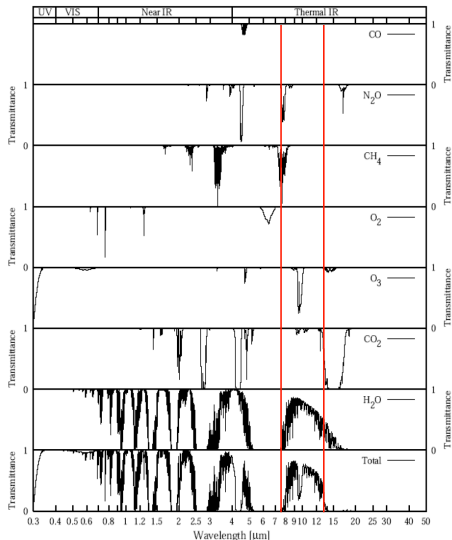
# Fundamentální absorpce dvouatomových molekul

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

×

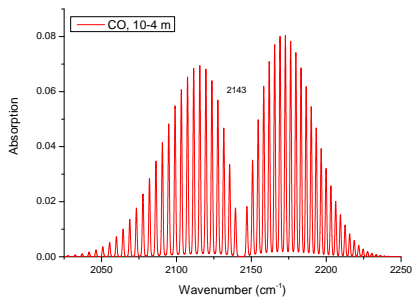
homonukleární molekuly neabsorbují ani ve velkých tloušťkách plynu ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ , ...)

# Příklad – transmise záření v atmosféře

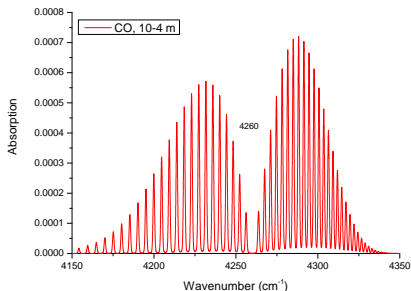


# Spektra v NIR + MIR ( $<25\mu\text{m}$ , $400\text{ cm}^{-1}$ ), vysoké rozlišení

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



fundamental

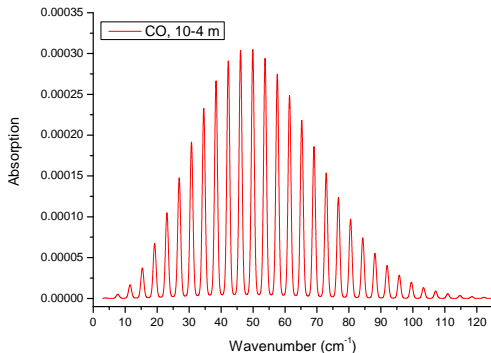


overtone



# Spektra v FIR + MW ( $>25\ \mu\text{m}$ , $400\ \text{cm}^{-1}$ )

- ▶ ještě jednodušší charakter
- ▶ ještě rovnoměrněji rozmístěná maxima



Měření v MW vyžaduje jinou instrumentaci.

Úvod

Instrumentace

Atomová spektroskopie

Atom vodíku

Atom helia

Víceelektronové atomy

Alkalické kovy

Další prvky

Zářivé procesy

Vnější pole

**Molekulová spektroskopie**

UV/VIS spektra

IR spektra

**Hamiltonián dvouatomové molekuly**

Rotace dvouatomových molekul

Vibrace dvouatomových molekul

Rotace víceatomových molekul

Vibrace víceatomových molekul

Elektronické přechody

# Hamiltonián dvouatomové molekuly

$$H = \hat{H}_{\text{el}} + \hat{H}_{\text{N}} + \hat{H}_{\text{so}}$$

$$\hat{H}_{\text{N}} = -\frac{\hbar^2}{2(M_A + M_B)} \Delta_{R_T} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R$$

BO aproximace:

$$\psi(\vec{r}_i, \vec{R}) = \psi_e(\vec{r}_i; R) \cdot \chi_{\text{N}}(\vec{R})$$

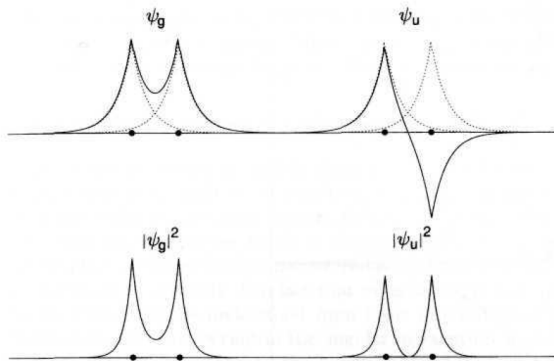


$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + \varepsilon_e(R) - E\right] \chi_{\text{N}}(\vec{R}) = 0 \quad \hat{H}_e \psi_e(\vec{r}_i; R) = \varepsilon_e(R) \psi_e(\vec{r}_i; R)$$

separace radiální a úhlové části ↓

$$\chi_{\text{N}}(\vec{R}) = \psi_v(R) \cdot \psi_{\text{T}}(\phi, \theta)$$

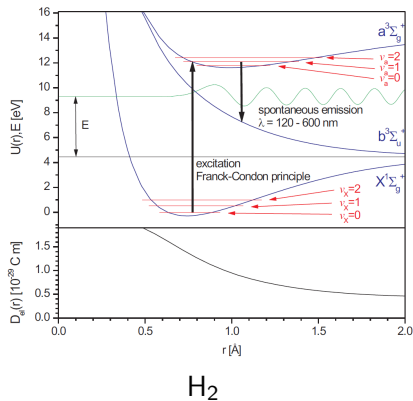
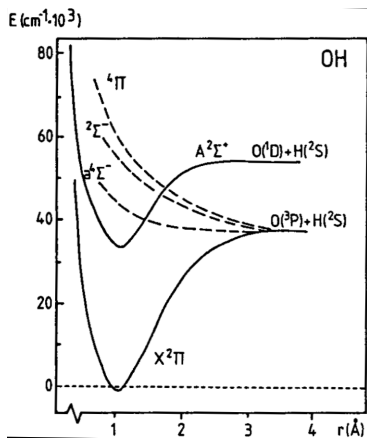
# Molekulové orbitály – $\text{H}_2^+$



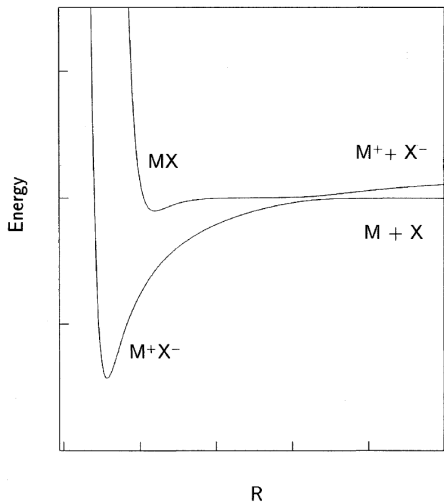
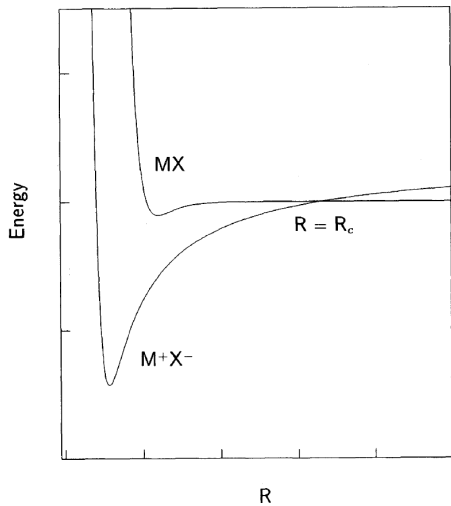
$$\psi_g = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_A) + \psi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_B)]$$

$$\psi_u = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_A) - \psi_{1s}(\vec{r} - \vec{R}_B)]$$

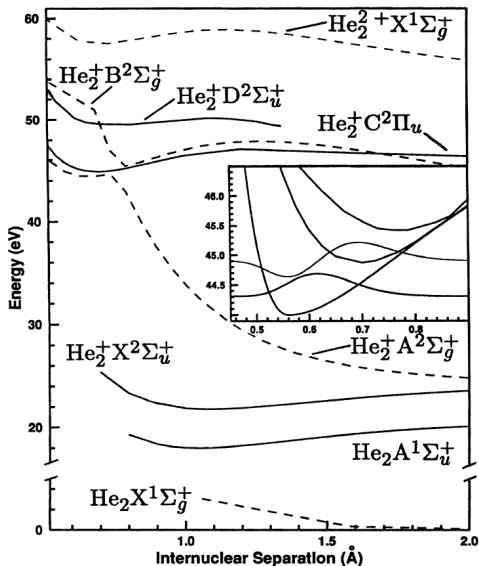
# Příklady potenciálových křivek



# Výjimky B-O aproximace



# Výjimky B-O aproximace



Úvod

Instrumentace

Atomová spektroskopie

Atom vodíku

Atom helia

Víceelektronové atomy

Alkalické kovy

Další prvky

Zářivé procesy

Vnější pole

**Molekulová spektroskopie**

UV/VIS spektra

IR spektra

Hamiltonián dvouatomové molekuly

**Rotace dvouatomových molekul**

Vibrace dvouatomových molekul

Rotace víceatomových molekul

Vibrace víceatomových molekul

Elektronické přechody



# Tuhý rotátor

$$\Delta_R = \frac{1}{R^2} \Lambda^2 = \frac{1}{R^2} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$
$$\underbrace{-\hbar^2 \Lambda^2}_{J^2} \psi_r(\phi, \theta) = \underbrace{2\mu R^2 E}_{J^2} \psi_r(\phi, \theta)$$

$$\psi_r(\phi, \theta) = Y_{JM}$$

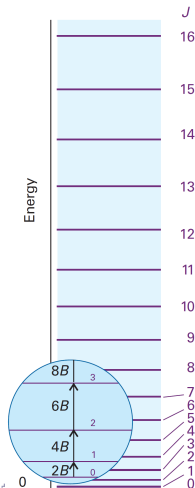
$$J^2 = \hbar^2 J(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

$$J_z = M_J \hbar, \quad M_J = -J \dots + J$$

$$E_J = \frac{J^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1)$$

$$F(J) = \frac{E}{hc} = BJ(J+1)$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R^2}$$



- ▶ elastický rotátor (distorze odstředivou silou)

$$E_r = \frac{J}{2\mu R_c^2} + \frac{1}{2}k(R_c - R_e)^2, \quad k(R_c - R_e) = \mu\omega^2 R_c$$

↓

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

- ▶ vibrující rotátor

$$B_v = \frac{h}{8\pi^2 c \mu} \langle \psi_v(R) | \frac{1}{R^2} | \psi_v(R) \rangle$$

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

$$D_v = \frac{h^3}{32\pi^4 \mu k} \langle \psi_v(R) | \frac{1}{R^6} | \psi_v(R) \rangle$$

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

$$|R_{if}|^2 = |\langle \psi_r^f | \vec{\mu} | \psi_r^i \rangle|^2$$

$$\begin{aligned} \mu_x &= \mu_0 \sin \theta \cos \phi & \cos \theta &= \sqrt{4\pi/3} Y_{10} \\ \mu_y &= \mu_0 \sin \theta \sin \phi & \sin \theta \sin \phi &= \sqrt{2\pi/3} i [Y_{11} + Y_{1-1}] \\ \mu_z &= \mu_0 \cos \theta & \sin \theta \cos \phi &= -\sqrt{2\pi/3} [Y_{11} + Y_{1-1}] \end{aligned}$$

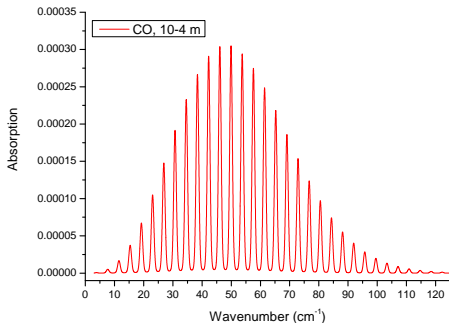
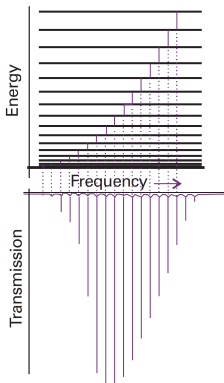
$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{J_1 M_1}^* Y_{J_2 M_2} Y_{J_3 M_3} \sin \theta d\phi d\theta \neq 0$$

pokud  $M_1 = M_2 + M_3$  a  $J_1, J_2$  a  $J_3$  tvoří  $\Delta$

$$\Delta J = \pm 1, \quad \Delta M = 0, \pm 1, \quad \vec{\mu}_0 \neq 0$$

heteronukleární molekuly s permanentním elektrickým dipólovým momentem

# Rotační spektra



$$\tilde{\nu} \approx 2B_e(J+1)$$

$$|R_{J+1,J}|^2 = \mu_0^2 \left( \frac{J+1}{2J+1} \right)^2 \sim \frac{\mu_0^2}{2} \quad \text{pro } J \gg 1$$

$$S_{J+1,J} \propto n_J \propto g_J e^{-\frac{E_J}{kT}} = (2J+1) e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}}$$

molekula	$B_e$ (cm <sup>-1</sup> )
<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O	1.93
<sup>14</sup> N <sup>16</sup> O	1.67
<sup>16</sup> O <sup>1</sup> H	18.91
<sup>12</sup> C <sup>1</sup> H	14.46

Úvod

Instrumentace

Atomová spektroskopie

Atom vodíku

Atom helia

Víceelektronové atomy

Alkalické kovy

Další prvky

Zářivé procesy

Vnější pole

**Molekulová spektroskopie**

UV/VIS spektra

IR spektra

Hamiltonián dvouatomové molekuly

Rotace dvouatomových molekul

**Vibrace dvouatomových molekul**

Rotace víceatomových molekul

Vibrace víceatomových molekul

Elektronické přechody

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_R + \varepsilon_e(R) - E\right]\chi_N(\vec{R}) = 0$$

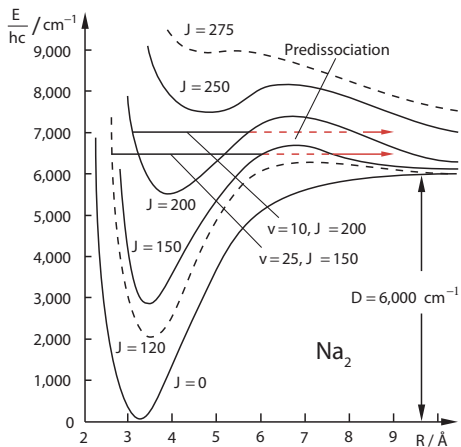
$$\Delta_R = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{R^2} \Lambda^2$$

$$\psi(\vec{r}_i, \vec{R}) = \psi_e(\vec{r}_i; R) \cdot \chi_N(\vec{R})$$

$$\chi_N(\vec{R}) = \psi_v(R) \cdot \psi_r(\phi, \theta) = \frac{S(R)}{R} \cdot \psi_r(\phi, \theta)$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial R^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[ E - \underbrace{\left( \varepsilon_e(R) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} \right)}_{V_{\text{ef}}(R; J)} \right] S(R) = 0$$

# Efektivní potenciál



Vliv rotace na tvar potenciálové křivky

# Harmonická a anharmonické aproximace

$$V(R) = V(R_e) + \left. \frac{dV}{dR} \right|_{R_e} (R - R_e) + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2V}{dR^2} \right|_{R_e} (R - R_e)^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3V}{dR^3} \right|_{R_e} (R - R_e)^3 + \dots$$

- ▶ harmonická aproximace

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

- ▶ anharmonický potenciál (= potenciální energie)
  - ▶ Morseův potenciál

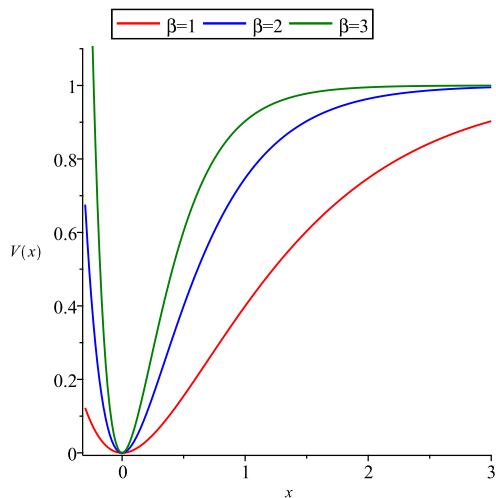
$$V(x) = D[1 - e^{-\beta x}]^2$$

nepopisuje křivku dostatečně dobře, má však analytické řešení

- ▶ empirické formule: Rydberg, Hulburt–Hirschfelder, Murrell and Sorbie, Thakkar, Hua, Aguado and Paniagua, ...
- ▶ tzv. mechanická anharmonicitata = síla není lineární funkcí  $x$



# Morseův potenciál



$V(x) = D[1 - e^{-\beta x}]^2$ ,  $D$  není konstanta centrifug. distorze!

# 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  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

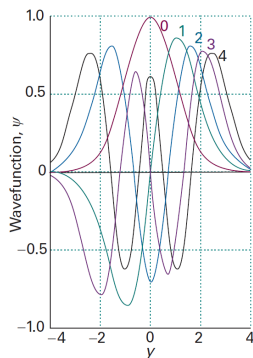
- ▶  $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  úhlová frekvence

# Molekula jako kvantový lineární harmonický oscilátor

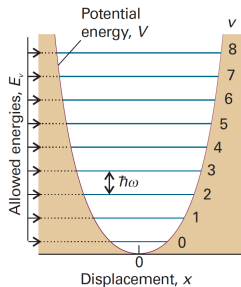
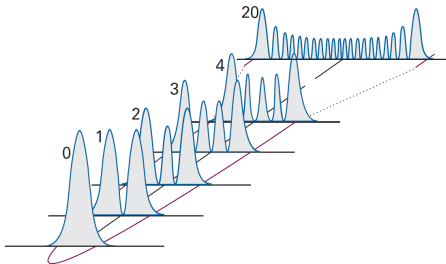
$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[ E - \frac{1}{2} kx^2 \right] \psi(x) = 0$$

$$\psi_v(x) = N_v e^{-y^2/2} H_v(y), \quad y = x/\alpha, \quad \alpha = \left( \frac{\hbar^2}{mk} \right)^{1/4}$$

$v$	$H_v(y)$
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 lineární harmonický oscilátor



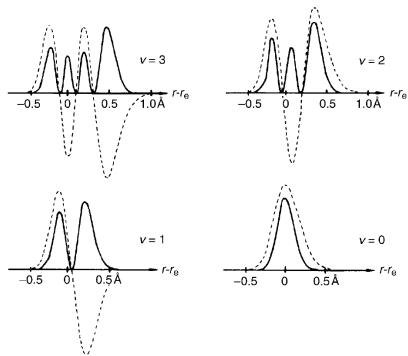
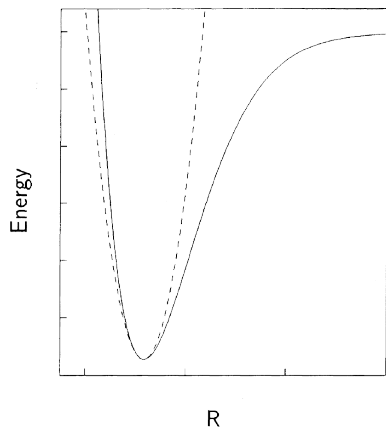
- ▶ vibrační spektrální term

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

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

$$\tilde{\nu} = G(v') - G(v'') = \omega_e = \frac{\omega}{2\pi c}$$

# Mechanická anharmonicitá



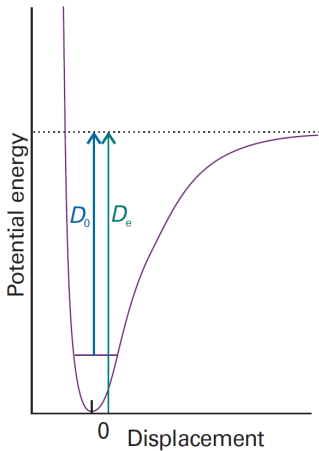
- ▶ pro obecný potenciál

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

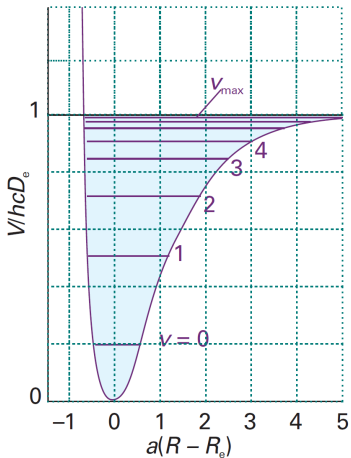
- ▶ pro Morseův potenciál

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

# Mechanická anharmonicitá

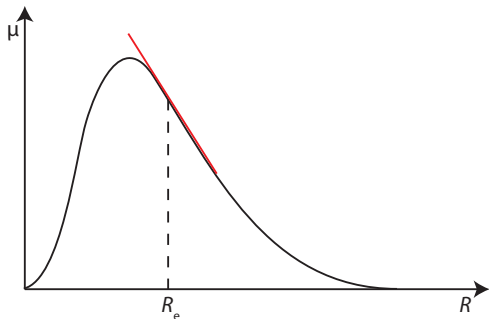


disociační energie  $D_0$



sblížující se hladiny, jiné  $v_{\max}$

# 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  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$



# Výběrová pravidla pro vibrační přechody

- ▶ pravděpodobnost absorpce/emise fotonu závisí na

$$|R_{if}|^2 = |\langle v' | \mu(R) | v'' \rangle|^2$$

- ▶ moment přechodu

$$\langle v' | \mu(R) | v'' \rangle = \mu_0 \overbrace{\langle v' | v'' \rangle}^0 + \left. \frac{d\mu}{dR} \right|_{R_e} \langle v' | x | v'' \rangle + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2\mu}{dR^2} \right|_{R_e} \langle v' | x^2 | v'' \rangle + \dots$$

- ▶ dipólový moment musí být funkcí  $R$

$$\left. \frac{d\mu}{dR} \right|_{R_e} \neq 0$$

- ▶ homonukleární molekuly nejsou opticky aktivní ve vibraci

# Výběrová pravidla pro vibrační přechody

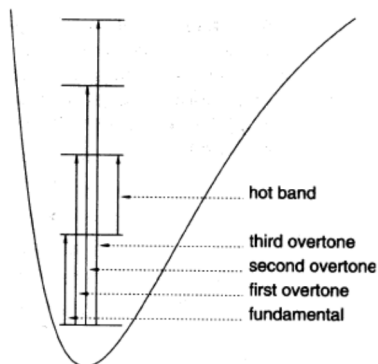
$$\langle v' | x | v'' \rangle = \frac{N_{v'} N_{v''}}{\alpha^2} \int H_{v'}(y) e^{-y^2} y H_{v''}(y) dy$$

$$y H_v(y) = \frac{1}{2} H_{v+1}(y) + v H_{v-1}(y)$$

$$y^2 H_v(y) = \frac{1}{4} H_{v+2}(y) + \frac{v}{2} H_v(y) + \frac{1}{2} v H_v(y) + v^2 H_{v-2}(y)$$

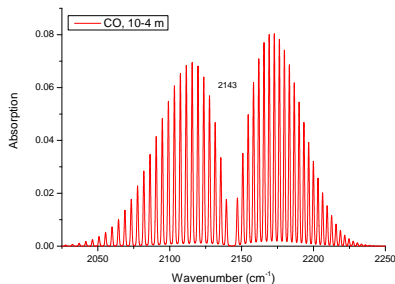
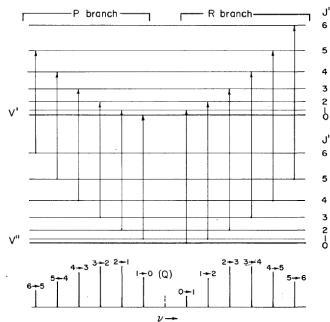
$$\Delta v = \pm n \text{ pro } \frac{d^n \tilde{\mu}}{dx^n} \neq 0$$

# 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

# Vibračně-rotací spektra



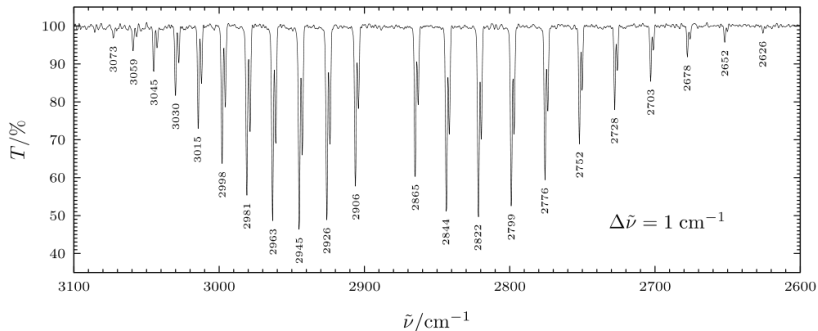
$$\text{větev P: } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - (B' + B'')J + (B' - B'')J^2$$

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

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

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

# Vibračně-rotační spektrum HCl



izotopický efekt  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  (75,5 %),  $\text{H}^{37}\text{Cl}$  (24,5 %)

Úvod

Instrumentace

Atomová spektroskopie

Atom vodíku

Atom helia

Víceelektronové atomy

Alkalické kovy

Další prvky

Zářivé procesy

Vnější pole

**Molekulová spektroskopie**

UV/VIS spektra

IR spektra

Hamiltonián dvouatomové molekuly

Rotace dvouatomových molekul

Vibrace dvouatomových molekul

**Rotace víceatomových molekul**

Vibrace víceatomových molekul

Elektronické přechody

# Rotace víceatomových molekul

tenzor momentu setrvačnosti

$$E_r = \frac{1}{2} \omega_i I_{ij} \omega_j$$

$$E_r = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c}$$

$$E_r = \frac{4\pi^2 c}{h} [A J_a^2 + B J_b^2 + C J_c^2]$$

a,b,c – hlavní osy rotující s molekulou

podle symetrie rozeznáváme

spherical top	$A = B = C$
prolate symmetric top	$A > B = C$
oblate symmetric top	$A = B > C$
asymmetric top	$A > B > C$
linear rotor	

$$I_a = I_b = I_c = I$$

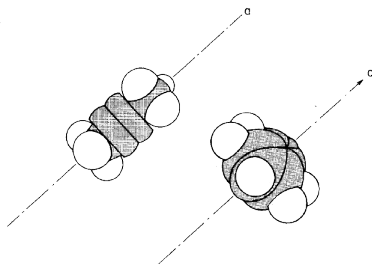
$$E_r = \frac{J_a^2 + J_b^2 + J_c^2}{2I} = \frac{J^2}{2I}$$

$$F(J) = BJ(J+1)$$

- ▶ jediné rotační číslo  $J$
- ▶ stejná výběrová pravidla:  $\Delta J = \pm 1$ ,  $\Delta M = 0, \pm 1$
- ▶ Př:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SF}_6$



# Symmetric top



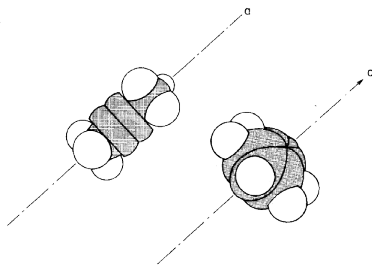
- ▶ prolate symmetric top

$$I_a < I_b = I_c, \quad A > B = C$$

$$E_r = \frac{4\pi^2 c}{h} [A J_a^2 + B(J_b^2 + J_c^2)] = \frac{4\pi^2 c}{h} [(A - B) J_a^2 + B J^2]$$

$$F(J) = BJ(J+1) + (A - B)K^2$$

# Symmetric top

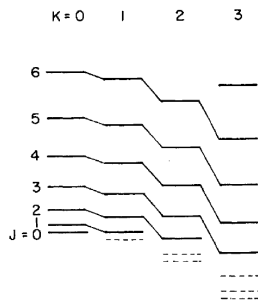


- ▶ oblate symmetric top

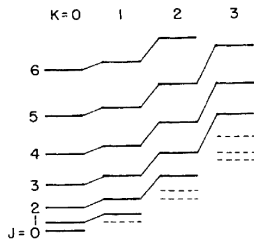
$$I_a = I_b < I_c, \quad A = B > C$$

$$F(J) = BJ(J+1) + (C - B)K^2$$

# Rotační stavy symetrického rotátoru



OBLATE



PROLATE

dvě rotační kvantová čísla  $J, K$

výběrová pravidla:  $\Delta J = \pm 1, \Delta K = 0$

- ▶ nemá moment hybnosti vůči mezijaderné ose molekuly

$$BJ(J+1) + (A - B)K^2, \text{ ale } K = 0$$

$$F(J) = BJ(J+1)$$

jedno rotační kvantové číslo  $J$

- ▶ výběrová pravidla:  $\Delta J = \pm 1$ ,  $\Delta M = 0, \pm 1$
- ▶ Př.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$
- ▶ moment mohou mít i elektrony ve stavech  $\Lambda \neq 0$

# Nesymetrické molekuly

- ▶ tři kvantová čísla,
- ▶ složitá spektra

Úvod

Instrumentace

Atomová spektroskopie

Atom vodíku

Atom helia

Víceelektronové atomy

Alkalické kovy

Další prvky

Zářivé procesy

Vnější pole

**Molekulová spektroskopie**

UV/VIS spektra

IR spektra

Hamiltonián dvouatomové molekuly

Rotace dvouatomových molekul

Vibrace dvouatomových molekul

Rotace víceatomových molekul

**Vibrace víceatomových molekul**

Elektronické přechody

# Stupně volnosti a pohyb víceatomové molekuly

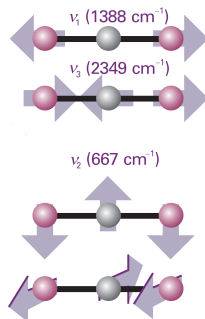
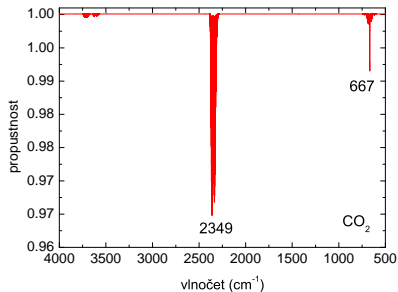
stupňů volnosti molekuly s $N$ atomy	$3N$
na translaci	3
na rotaci	3 (2)
zbývá na vibraci	$3N - 6$ ( $3N - 5$ )

velké rozdíly ve frekvencích vazeb → charakteristické vibrace vazeb  
skeletární vibrace

# Normální vibrační módy víceatomových molekul

- ▶ valenční (stretching) – změna vzdálenosti jader
  - ▶ symetrická
  - ▶ asymetrická
- ▶ deformační (bending) – změna úhlů mezi spojnici jader
  - ▶ nůžkové (scissoring)
  - ▶ kroutivé (twisting)
  - ▶ kývavé (wagging)
  - ▶ kolébavé (rocking)





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  $\mu\text{m}$  –  $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$

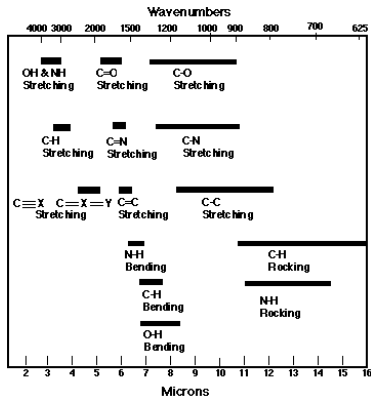
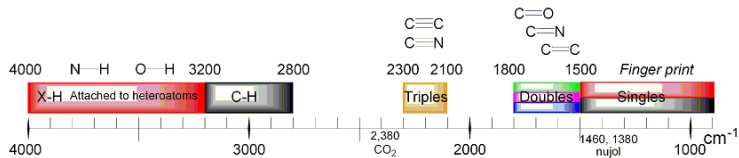
782,8 nm ( $12774 \text{ cm}^{-1}$ ) –  $\nu_1 + 5\nu_3$

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

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

('Venus bands')

# Absorpce vazeb



# Fundamentální absorpce víceatomových molekul – příklady

molekula	$\nu_1$		$\nu_2$		$\nu_3$		$\nu_4$	
	( $\text{cm}^{-1}$ )	( $\mu\text{m}$ )	( $\text{cm}^{-1}$ )	( $\mu\text{m}$ )	( $\text{cm}^{-1}$ )	( $\mu\text{m}$ )	( $\text{cm}^{-1}$ )	( $\mu\text{m}$ )
$^1\text{H}_2\ ^{16}\text{O}$	3657	2,7	1595	6,3	3756	2,7		
$^{12}\text{C}\ ^{16}\text{O}_2$	NA	NA	667	15,0	2349	4,26		
$^{14}\text{N}\ ^1\text{H}_3$	3337	3,0	950	10,5	3444	2,9	1627	6,1

Úvod

Instrumentace

Atomová spektroskopie

Atom vodíku

Atom helia

Víceelektronové atomy

Alkalické kovy

Další prvky

Zářivé procesy

Vnější pole

**Molekulová spektroskopie**

UV/VIS spektra

IR spektra

Hamiltonián dvouatomové molekuly

Rotace dvouatomových molekul

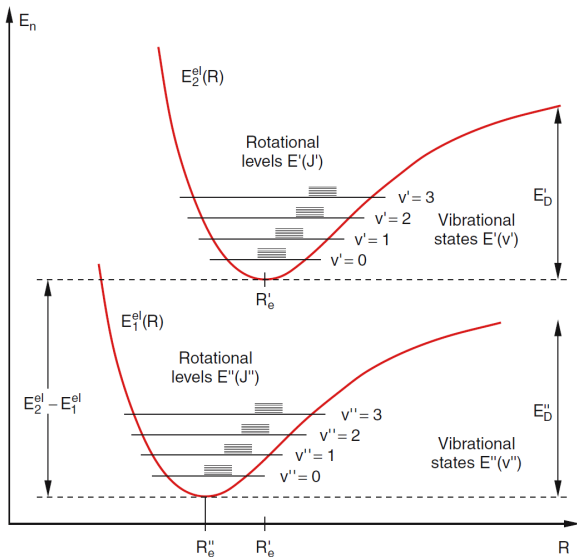
Vibrace dvouatomových molekul

Rotace víceatomových molekul

Vibrace víceatomových molekul

Elektronické přechody

# Elektronické přechody



# 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 orbitaly

$\lambda =  m_l $	
0	$\sigma$
1	$\pi$
2	$\delta$
3	$\phi$

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

$\Lambda$	
0	$\Sigma$
1	$\Pi$
2	$\Delta$
3	$\Phi$

Př.

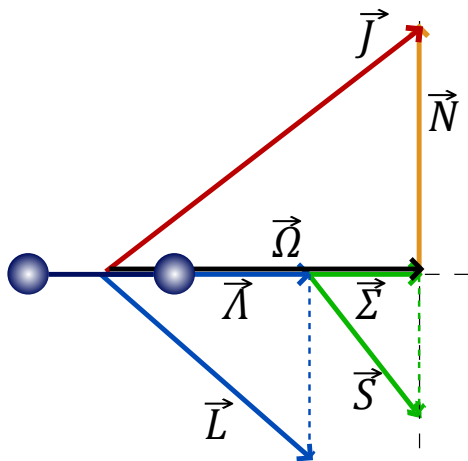
$$\Lambda = 1, S = 1$$

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

prostor dolního indexu často využit jinak

Horní index  $+/-$  udává u  $\Sigma$  stavů symetrii vlnové funkce vůči rovině procházející osou molekuly.

# Průměty momentů hybnosti







# Příklady molekulárních spektrálních systémů

OH system	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
N <sub>2</sub> Second Positive System	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
N <sub>2</sub> First Positive System	$B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$
N <sub>2</sub> <sup>+</sup> First Negative System	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$
CO Fourth Positive System	$A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$
NO $\gamma$ system	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
NO $\beta$ system	$B^2\Pi^+ \rightarrow X^2\Pi$
CN violet system	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$
He <sub>2</sub>	$d^3\Sigma_u^+ \rightarrow b^3\Pi_g$

výběrová pravidla

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1$$

+  $\leftrightarrow$  - v  $\Sigma - \Sigma$  přechodech

$$u \leftrightarrow g, \quad g \leftrightarrow g, \quad u \leftrightarrow u$$

Nukleární dipólový moment není zapotřebí – svítí i homonukleární molekuly.  
Termové symboly stavů el. přechodu se uvádí v pořadí horní – dolní stav (opak u atomů: 1s-3p)

# Vibrační struktura elektronického přechodu

$$\tilde{\nu} = \overbrace{T'_e - T''_e}^{10^4 \text{cm}^{-1}} + \overbrace{G(v') - G(v'')}^{10^3 \text{cm}^{-1}} + \overbrace{F(J') - F(J'')}^{1-10 \text{cm}^{-1}}$$

zkoumáme hrubou strukturu molekulárního pásového systému bez  
uvážení rotačních termů

# Vibrační struktura elektronického přechodu

bez anharmonických korekcí

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{00} + \omega' v' - \omega'' v'', \quad \Delta \text{v libovolné}$$

Kdyby platilo  $\omega' = \omega'' = \omega$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{00} + \omega \Delta v$$

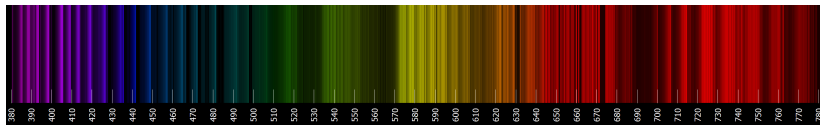
Ve skutečnosti  $\omega' \neq \omega''$ . Potom

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{00} + \omega'' \Delta v + \Delta \omega v'$$

V elektronickém spektru rozlišujeme

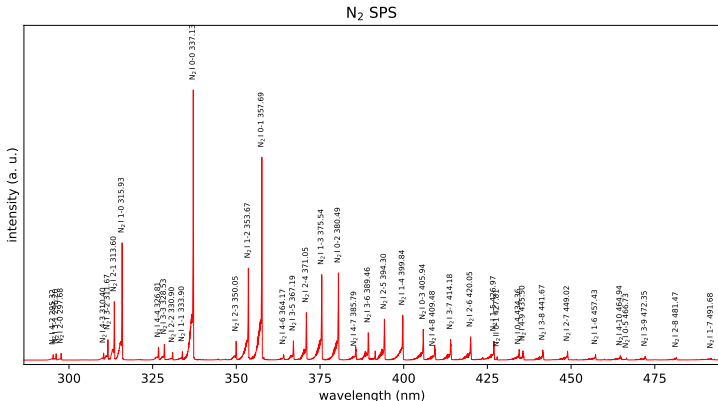
- ▶ *progrese*:  $v' = konst.$  nebo  $v'' = konst.$  mění se jen jeden stav
- ▶ *sekvence*:  $\Delta v = konst.$

# Vibrační struktura elektronického přechodu



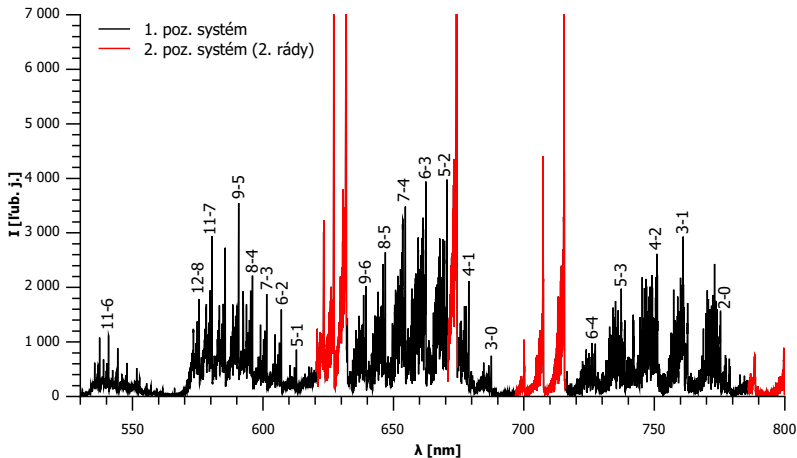
první a druhý pozitivní systém molekuly dusíku

# Vibrační struktura elektronického přechodu



druhý pozitivní systém N<sub>2</sub> (C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> – B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>)

# Vibrační struktura elektronického přechodu



první pozitivní systém  $N_2$  ( $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ )

# Franck-Condon principle

## 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

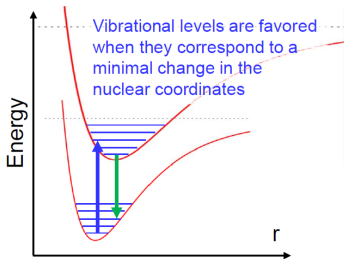
As  $\tau_{elec} \ll \tau_{others}$ , the molecule's vibration and rotation appear “frozen” during electronic transition

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

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



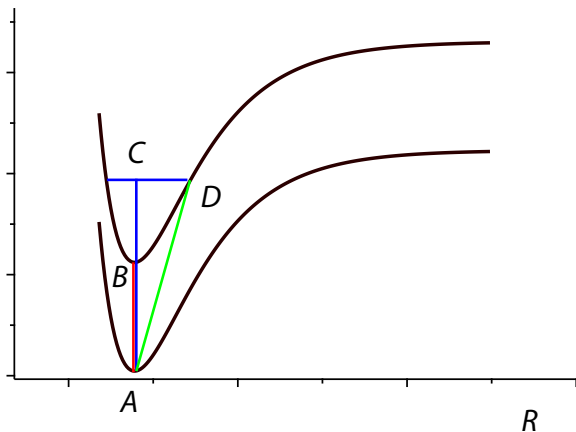
Resonant behavior between vibrations and collisions



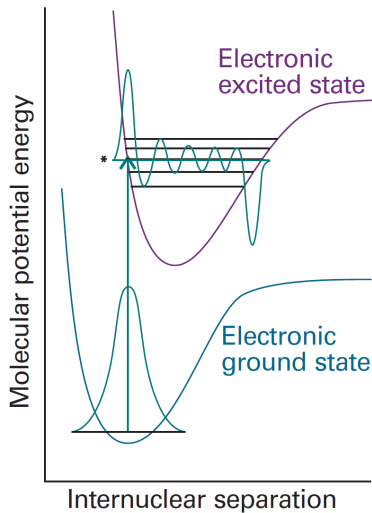


# Franckův-Condouův princip

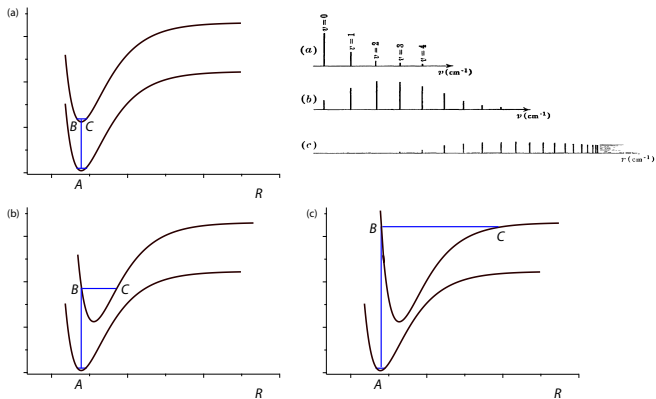
klasické vysvětlení – nesmí se změnit  $\vec{R}$ ,  $\vec{V}$



# Franck-Condon principle



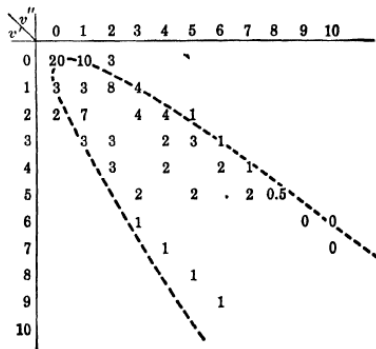
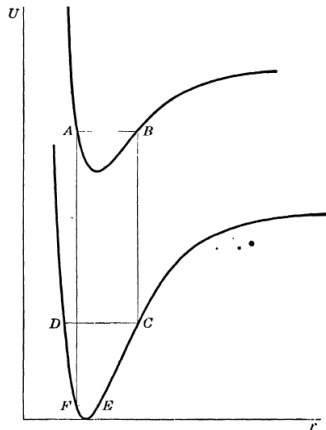
# Franckův-Condonův princip



Rozložení intenzit ve vibrační struktuře odpovídá vzájemné poloze potenciálových křivek.

# Condonova parabola

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



intenzita vibračních pásů PN

# Rotační struktura vibronického přechodu

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

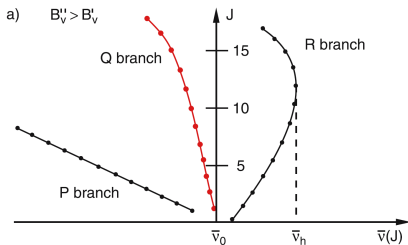
$$\tilde{\nu} = \overbrace{T'_e - T''_e + G(v') - G(v'')}^{\text{band origin } \tilde{\nu}_0} + F(J') - F(J'')$$

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

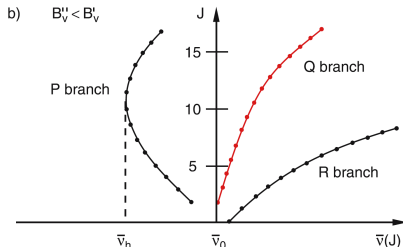
stav	$B_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\alpha_e$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\text{C}^3\Pi_u$	1,82	0,01868
$\text{B}^3\Pi_g$	1,64	0,01791

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

# Rotační struktura vibronického přechodu



červené odstínění



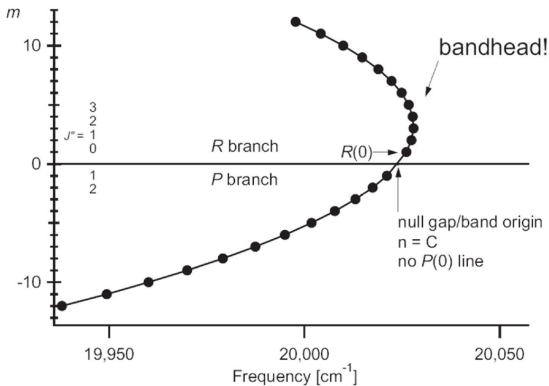
fialové odstínění

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

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

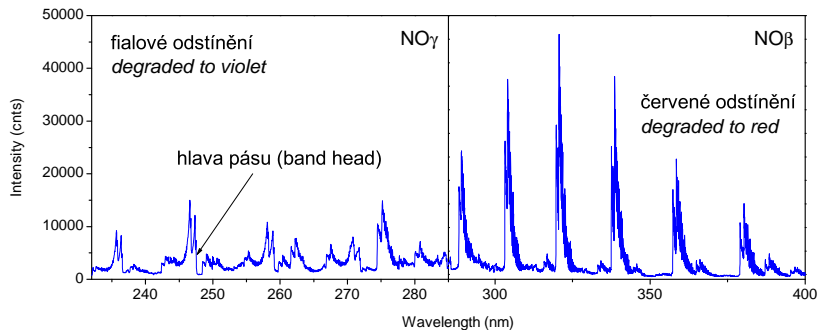
větev Q:  $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + (B' - B'')J(J + 1)$

# Fortratova parabola



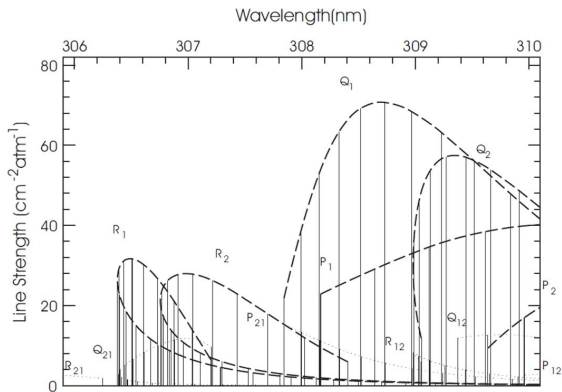
$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2$$

# Odstínění





# Rotační větve



# Intenzita elektronového přechodu

Z atomové spektroskopie máme

- ▶ totální koeficient emise

$$\int j(\nu) d\nu = N_2 A_{21} \frac{h\nu}{4\pi}$$

- ▶ totální absorpční koeficient

$$\int k(\nu) d\nu = N_1 B_{12} \frac{h\nu}{c}$$

- ▶ Einsteinův koeficient pro pravděpodobnost přechodu při spontánní emisi

$$A_{21} = \frac{16\pi^3 \nu^3}{3\epsilon_0 h c^3} \frac{S}{g_2} = C \nu^3 \frac{S}{g_2}$$

- ▶ Einsteinův koeficient absorpce

$$B_{12} = \frac{2\pi^2}{3\epsilon_0 h^2} \frac{S}{g_1}$$

Potřebujeme tedy stanovit sílu čáry  $S$  (*electric dipole line strength*).

# Intenzita rotační čáry elektronového přechodu

- ▶ intenzita rotační čáry v emisi

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

- ▶ síla rotační čáry (*line strength*)

$$S_{v'v''J'J''} = |\mathcal{R}_e|^2 q_{v'v''} S_{J'J''}$$

- ▶ elektronický dipólový moment přechodu  $\mathcal{R}_e$
- ▶ Franckův-Condonův faktor  $q_{v'v''} = |\langle v' | v'' \rangle|^2$
- ▶ Hönlův-Londonův faktor  $S_{J'J''}$  – integrál úhlové části, závisí na Hundově typu vazby
- ▶ pravděpodobnost přechodu

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

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

- ▶ Relativní sílu (vibronického) pásu udává Franckův-Condonův faktor  $q_{v'v''}$ , ten je normalizován

$$\sum_{v'} q_{v'v''} = \sum_{v''} q_{v'v''} = 1$$

- ▶ Síla pásu (*band strength*)

$$S_{v'v''} \approx g |\mathcal{R}_e|^2 q_{v'v''}$$

vztah mezi silou čáry a silou pásu

$$S_{v'v'' J' J''} = \frac{1}{g} S_{v'v''} S_{J' J''}$$

elektronická statistická váha

$$g = (2S + 1)(2 - \delta_{0, \Lambda' + \Lambda''})$$

# Určení teploty

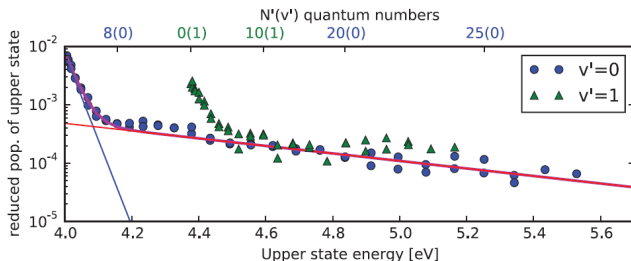
$$I_{n''v''}^{n'v'} = C_{n''v''}^{n'v'} v^4 q_{v'v''} e^{-\frac{E'_v}{kT}}$$

$$\ln \frac{I_{n''v''}^{n'v'}}{v^4 q_{v'v''}} = -\frac{1}{kT} E'_v + C$$

→

$$I_{n''v''J''}^{n'v'J'} = C_{n''v''J''}^{n'v'J'} v^4 S_{J'J''} e^{-\frac{E'_{\text{rot}}}{kT}}$$

$$\ln \frac{I_{n''v''J''}^{n'v'J'}}{v^4 S_{J'J''}} = -\frac{1}{kT} E'_{\text{rot}} + C$$



MassiveOES [3], Specair [1] (equilibrium spectra only)

# Hundovy typy vazby

Interakce tří pohybů – vibrace, rotace a pohybu elektronů

- ✓ vibrace-rotace: závislost rotačních konstant na  $v$ , efektivní potenciál

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

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

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

- ✓ vibrace-pohyb elektronů: potenciál pro vibrace dán pohybem elektronů

✗ rotace-pohyb elektronů

- ▶ interakce momentů hybnosti  $\vec{L}$ ,  $\vec{S}$ ,  $\vec{N}$
- ▶ v různých typech molekul interakce probíhá různě – řeší Hundovy typy vazby
- ▶ doposud odvozené platí pro  $^1\Sigma$  stavy, kde  $\vec{J} = \vec{N}$
- ▶  $\vec{J}$  je vždy celkový moment hybnosti (včetně orbitálního, spinového, rotace, ale bez jaderného spinu)

## Symmetrický rotátor (*symmetric top*)

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

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

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

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

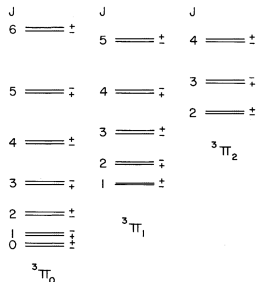
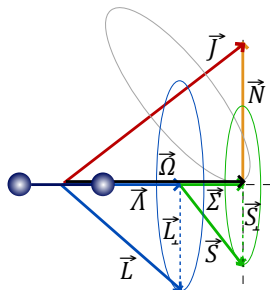
$$E = \frac{J^2 - \Lambda^2}{2I_B} + \frac{\Lambda^2}{2I_A}$$

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

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

# Hundův typ a

- ▶ většina molekul s  $\Lambda \neq 0$  a malou spin-orbitální interakcí (A)
- ▶ silná vazba  $\vec{L}$ ,  $\vec{S}$  k mezijaderné ose – nezávislá precese v axiálním poli



$$F(J) = B_v[J(J+1) - 2\langle(\vec{L}_\perp + \vec{S}_\perp) \cdot \vec{N}\rangle - \langle(\vec{L}_\perp + \vec{S}_\perp)^2\rangle] + (A - B_v)\Omega^2$$

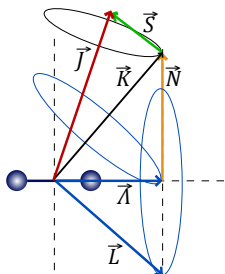
- ▶  $J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots$
- ▶ druhý člen způsobuje rozštěpení hladin s totožným  $\Lambda$  ( $\Lambda$ -doubling)
- ▶ čtvrtý člen posouvá hladiny jako v modelu *symmetric top*





# Hundův typ b

- ▶ slabé magnetické pole pohybu elektronů –  $\vec{S}$  se neváže k ose
- ▶ molekuly s  $\Lambda = 0$  a  $S \neq 0$ , lehké molekuly s několika elektrony



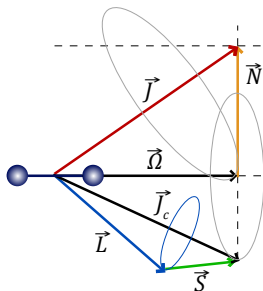
$$F(N) = B_v N(N+1) + (2S+1 \text{ rozštěpení})$$

N	J	N	J
5	$\frac{11/2}{9/2}$	5	$\frac{5}{4}$
4	$\frac{9/2}{7/2}$	4	$\frac{4}{3}$
3	$\frac{7/2}{5/2}$	3	$\frac{3}{2}$
2	$\frac{5/2}{3/2}$	2	$\frac{2}{1}$
1	$\frac{3/2}{1/2}$	1	$\frac{1}{0}$
0		0	
	${}^2\Sigma$		${}^3\Sigma$

- ▶ v případě  $\Lambda \neq 0$  je na místě  $N$  číslo  $K = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots$  „vše až na spin“
- ▶ pomalá rotace má za následek slabou spin-rotační interakci – malé rozštěpení hladin do  $2S+1$
- ▶ více zdrojů štěpení pro  $\Lambda \neq 0$

# Hundův typ c

- ▶ silná spin-orbitální interakce mezi  $\vec{L}$  a  $\vec{S}$ , těžké molekuly, př.  $I_2$
- ▶ obdoba atomu ve slabém vnějším poli (ne Paschen-Backův jev)

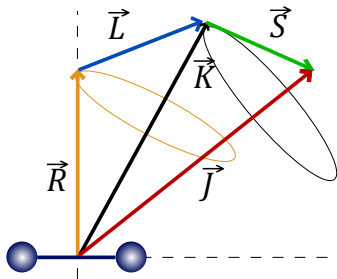


- ▶ stejný tvar pro energii jako u a), ale konstanta spin-orbitální interakce  $A$  velká
- ▶ velmi odlišné stavy s různým  $\Omega$  (potenciálové křivky, ...)
- ▶ vektory  $\vec{\Sigma}$ ,  $\vec{\Lambda}$  nedefinovány,  $\Sigma$  a  $\Lambda$  nejsou dobrá kvantová čísla
- ▶ značení pomocí termů  $^{2S+1}\Lambda$  je nekorektní

## 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

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



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

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

- ▶ NIST basic atomic spectroscopic data  
<https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook>
- ▶ NIST ASD <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> – databáze atomových spektrálních čar a hladin
- ▶ NIST Chemistry Webbook – <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
- ▶ MPI-Mainz UV/VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules of Atmospheric Interest <https://uv-vis-spectral-atlas-mainz.org/> – UV/VIS absorpční spektra molekul
- ▶ HITRAN – <https://www.hitran.org/> – hlavní databáze přechodů v infračervené oblasti, laboratorní teplota
- ▶ HITEMP <https://www.hitran.org/> – vysoká teplota, málo molekul, mnoho čar
- ▶ HITRAN on Web <https://hitran.iao.ru/molecule/simlaunch> – online výpočet spekter
- ▶ ExoMol – High temperature molecular line lists for modelling exoplanet atmospheres <https://www.exomol.com/>
- ▶ CDMS – Cologne Database for Molecular Spectroscopy  
<https://cdms.astro.uni-koeln.de> – zejména rotační spektra molekul



Specair

<http://www.specair-radiation.net/>



LIFBASE

<https://www.sri.com/platform/lifbase-spectroscopy-tool/>



MassiveOES

[https://bitbucket.org/OES\\_muni/massiveoes/src/master/](https://bitbucket.org/OES_muni/massiveoes/src/master/)