

# Struktura a spektra atomů

Dominik Heger

Masaryk University

*hegerd@chemi.muni.cz*

C4020 Pokroč. fyz. chem.

# Rotace částice po kružnici

$$L = r \times p$$

$$p\lambda = h$$

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

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

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

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

# Rotace ve trojrozměrném prostoru, částice na kouli

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

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

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

**Magnetické kvantové číslo  $m_l$ .**

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

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

Srovnáním s:

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

Dostáváme, pro velikost orbitálního momentu hybnosti:

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

# Orbitální moment hybnosti pro atomy s více elektrony

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

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

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

Neb elektronová vlnová funkce splňuje vztah:

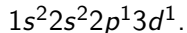
$$\hat{L}^2\psi = l(l+1)\hbar^2\psi$$

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

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

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

Př. 1: uhlíku v excitovaném stavu s elektronovou konfigurací:



Jaké jsou možné hodnoty  $L$ ?

Př. 2: Ag:  $KLM4s^2 4d^{10} 5s^1$

K popisu spinového momentu hybnosti slouží **spinové kvantové číslo**  $s$  (nezáporné číslo) a **magnetické spinové kvantové číslo**  $m_s$  (popisující projekci do osy  $z$ ) nabývá hodnot:

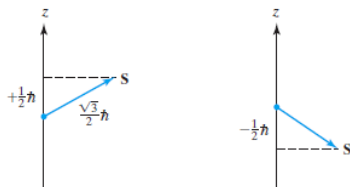
$$m_s = s, s - 1, \dots, -s$$

$$|\text{velikost spinového momentu hybnosti}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$

Pro elektron:  $s = 1/2$ ,

$$m_s = 1/2 = \alpha = \uparrow \text{ nebo } m_s = -1/2 = \beta = \downarrow$$

Možné orientace vektoru elektronového spinu vzhledem k ose  $z$ :



# Zákon zachování momentu hybnosti

- Fermiony - mají spin poloviny celých čísel (tvoří hmotu)
- Bosony - mají celočíselný spin (jsou zodpovědny za interakce př. foton  $s = 1$ )

Foton může nést spin 1 a tedy této změně spinu musí odpovídat změna momentu hybnosti elektronu - dána orbitálními momenty hybnosti.

## Výběrová pravidla

$$\Delta l = \pm 1$$

Ne všechny přechody jsou povolené!

# Spinový moment hybnosti pro atomy s více elektrony

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

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

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

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$$



# Celkový spinový moment hybnosti ( $S$ ) pro atom

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

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

$$S = 0, 1$$

Jedna elektronová konfigurace  $1s^2 2s^2 2p^1 3d^1$  zahrnuje více rozdílných atomových stavů (o schodné nebo rozdílné energii).

Podrobnější informace než poskytuje elektronová konfigurace nabízí tzv. "atomové termy".

Soubor atomových stavů o shodné energii (bez uvážení spin-orbitální interakce), které vychází ze stejné elektronové konfigurace a mají shodná  $L$  a  $S$  čísla, představují jeden atomový **term**.

$$2S+1 L$$

Původ výrazu "term" pochází ze vztahu  $1/\lambda = R_H(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2})$

- (Nevyřčený) předpoklad: Celkový moment hybnosti mohou rozdělit na součet orbitálních a spinových. Je v pořádku, když spin-orbitální interakce je malá.

# Degenerace (uvažovaná se zanedbáním spin-orbitálních interakcí)

- Pro danou hodnotu  $L$ , kvantové číslo  $M_L$  může nabývat  $2L + 1$  hodnot (od  $-L$  do  $+L$ ).
- Pro danou hodnotu  $S$ , kvantové číslo  $M_S$  může nabývat  $2S + 1$  hodnot (od  $-S$  do  $+S$ ).
- Neb energie nezávisí na  $M_L$  ani  $M_S$ , každý term se skládá ze  $(2L + 1)(2S + 1)$  hladin o stejné energii. Řekneme, že degenerace každého termu je  $(2L + 1)(2S + 1)$ .

# Elektronově-spinová multiplicita termu (multiplicita)

$$2S + 1$$

Pro hodnoty  $2S + 1 = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$  se zavedla označení **singlet**, **dublet**, **triplet**, **kvartet**, **kvintet**, **sextet**. Multiplicita se uvádí jako pravý horní přední index. Příklad:  ${}^3P_0$

# Jaké termy charakterizují atom

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

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

$$S = 0, 1$$

# Jaké termy charakterizují atom

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

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

$$S = 0, 1$$

$${}^1P, {}^3P, {}^1D, {}^3D, {}^1F, {}^3F$$

# Jaké termy charakterizují atom

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

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

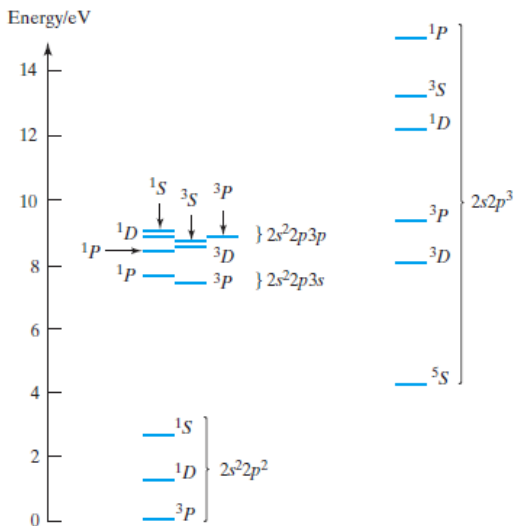
$$S = 0, 1$$

$${}^1P, {}^3P, {}^1D, {}^3D, {}^1F, {}^3F$$

Kolikrát je term  ${}^3P$  degenerovaný?

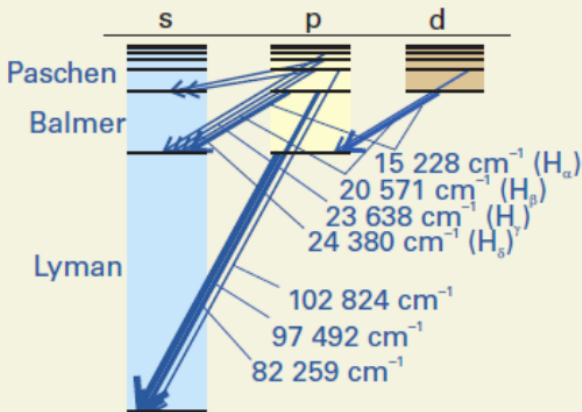
$$(2L + 1)(2S + 1) = 3 \times 3 = 9 \text{ krát}$$

Jedné elektronové konfiguraci odpovídá více termů (a někdy energií), př. uhlík





# Elektronové přechody v atomárním vodíku



**Fig. 4.17** A Grotrian diagram that summarizes the appearance and analysis of the spectrum of atomic hydrogen. The thicker the line, the more intense the transition.

# Elektronové přechody pro atom lithia

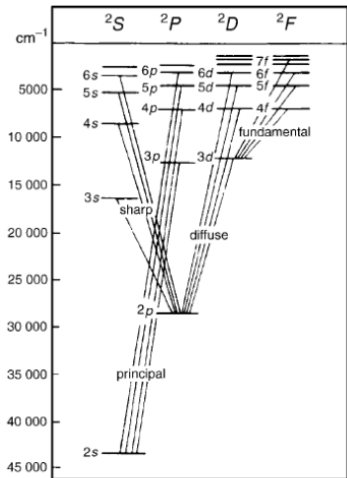


Figure 7.6 Grotrian diagram for lithium

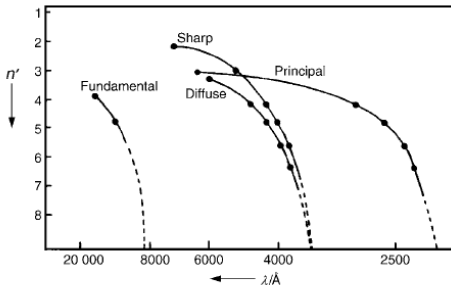


Figure 7.5 Four series in the emission spectrum of lithium

# Výběrová pravidla\*

- 1  $\Delta n$  je neomezeno
- 2  $\Delta S = 0$
- 3  $\Delta l = \pm 1$ , (pro více elektronové přechody:  $\Delta L = 0, \pm 1$  )
- 4  $\Delta J = 0, \pm 1$  mimo přechodu mezi dvěma stavy  $J = 0$ , který je zakázán

\*Nejsou a nebudou předmětem přímé volby.

# Celkový elektronový moment hybnosti $J$

atomu, je vektorový součet celkového elektronového orbitálního a spinového momentu hybnosti:

$$J = L + S$$

Kvantové číslo  $J$  může nabývat hodnot

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|.$$

Stavy, které náležejí stejnému termu a mají stejnou hodnotu  $J$  tvoří atomovou **hladinu**.

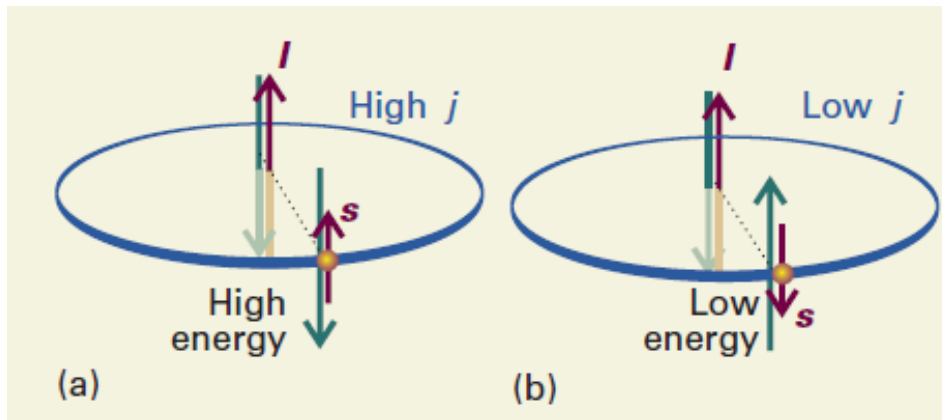
Energie různých hladin patřících k jednomu termu se trochu liší.  $J$  se uvádí jako pravý spodní index termu. Každá atomová hladina je  $(2J + 1)$  krát degenerovaná. Ke každé hladině přísluší  $(2J + 1)$  **stavů** o shodné energii.

Př.: Najdi hladiny pro term  ${}^3P$  atomu C  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Jaká je jejich degenerace?  $P_0, P_1, P_2$  (degenerace 0, 3, 5)

# Jednotlivé hladiny atomových termů

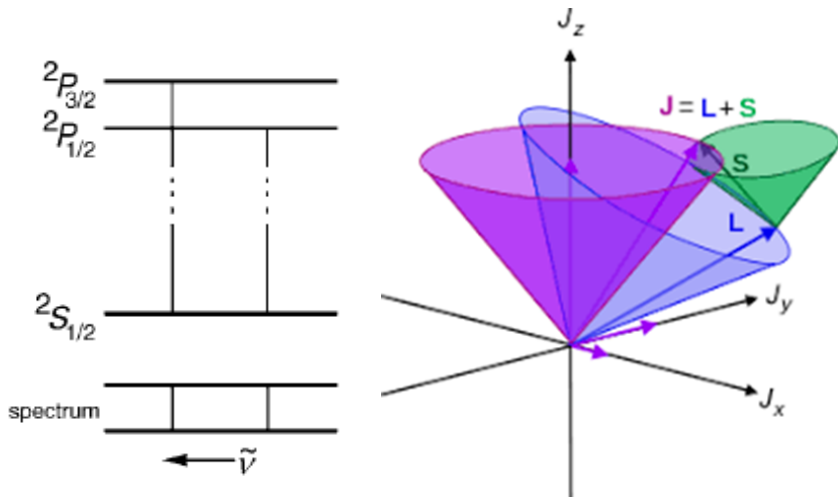
$$2S+1 L_J$$

# Spin-orbitální interakce

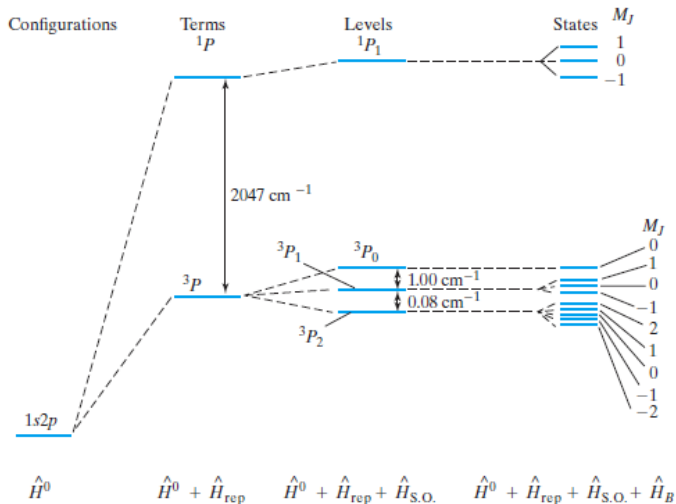


# Spin-orbitální interakce

- Zesiluje se u těžších atomů
- Slábne s rostoucím hlavním kv. č.
- Stav s nižším  $J$  bývá stabilnější

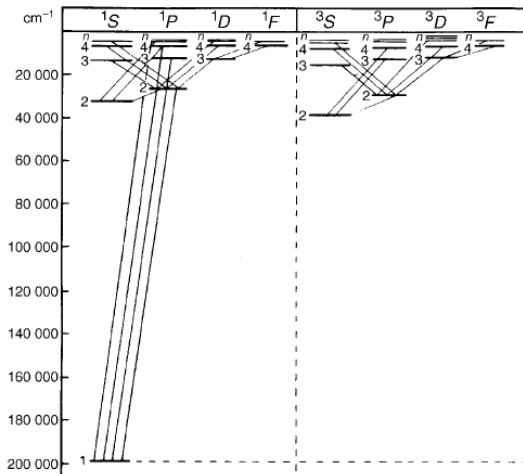


# Postupné uvažování detailnějších interakcí (př. He)





# Grotrianův diagram He



**Figure 7.9** Grotrian diagram for helium. The scale is too small to show splittings due to spin-orbit coupling