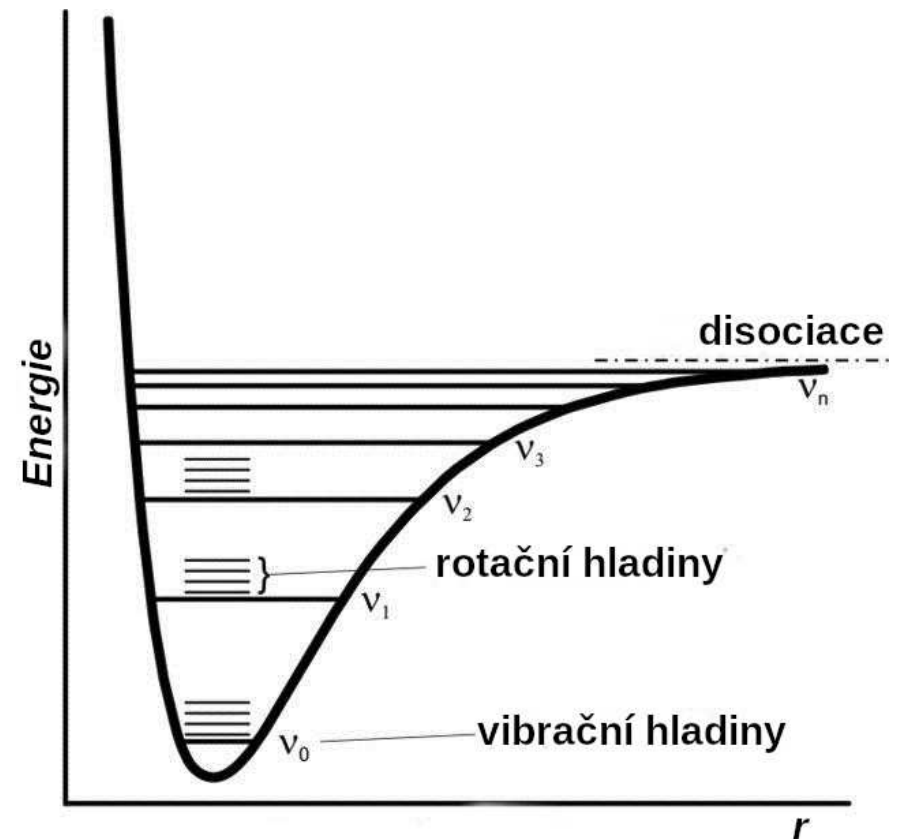
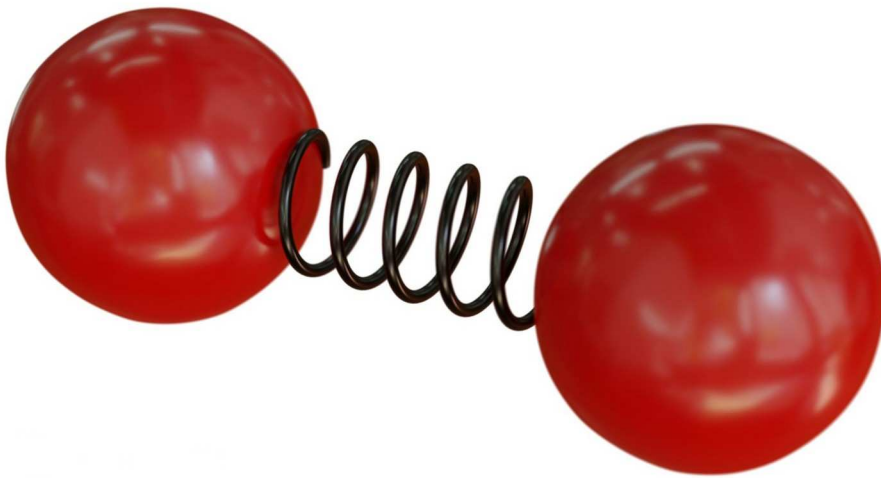


# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

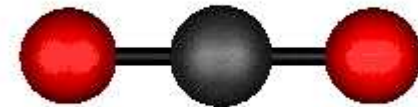
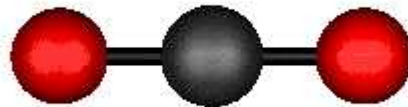
Co byste měli po dnešní přednášce umět:

- vysvětlit pojmy rotace a vibrace molekul včetně kvantového popisu
- objasnit, jak vnitřní pohyby molekul přispívají k měrnému teple plynů
- vyložit, jak lze vnitřní pohyby molekul studovat pomocí spektroskopických metod, včetně objasnění rozdílu mezi R a P větví spektra
- na příkladu ukázat vliv symetrie molekuly na interakci s elektromagnetickým zářením



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Dynamika jader v molekulách



vibrace    rotace

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Dynamika jader v molekulách – rotační energetické hladiny (dvouatomová molekula)

moment setrvačnosti kolem osy procházející těžištěm

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$

$$I = \left( \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) (r_1 + r_2)^2 = m' R^2$$

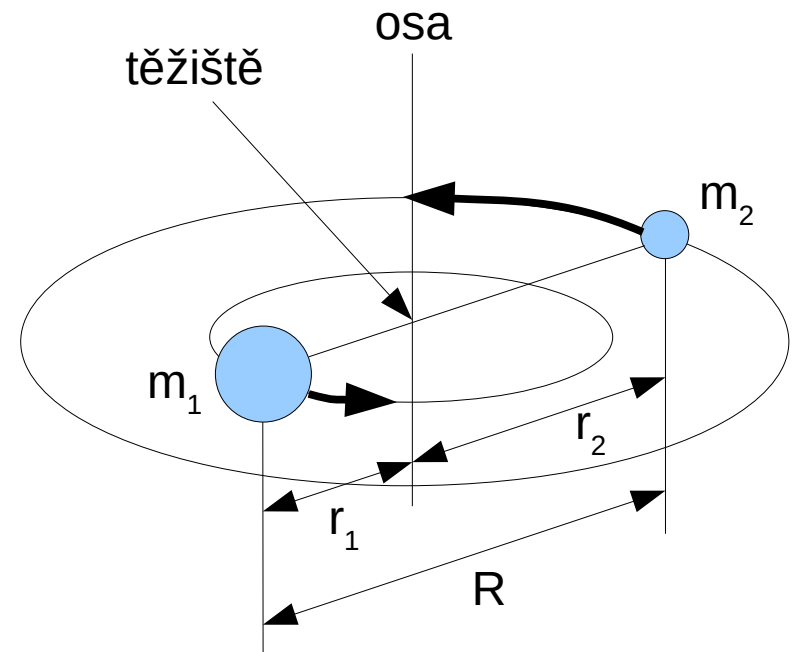
moment hybnosti (kvantovaný):  $L = I\omega$

$$L = \hbar \sqrt{J(J+1)}, \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots$$

energie rotující molekuly

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

rotační  
energetické  
hladiny



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Dynamika jader v molekulách – rotační energetické hladiny (dvouatomová molekula)

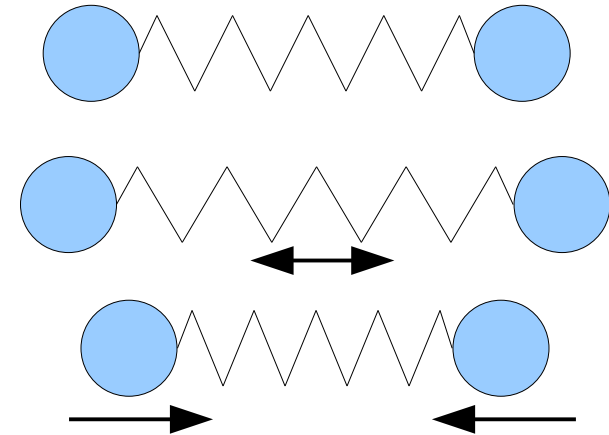
chemická vazba v molekulách  
je elastická

|             |        |      |
|-------------|--------|------|
| délka H — F | 0.929Å | J=1  |
|             | 0.941Å | J=5  |
|             | 0.969Å | J=10 |

$$F = k(R - R_0) = m'\omega^2 R$$

(“návratová síla”)      (dostředivá síla)

tuhost vazby  $k$



$$E = \frac{1}{2}I\omega^2 + \frac{1}{2}k(R - R_0)^2$$

elastická energie

$$E_J = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} + \frac{J^2(J+1)^2\hbar^4}{2I^2R^2k}$$

(pro každé J jiné I a R)

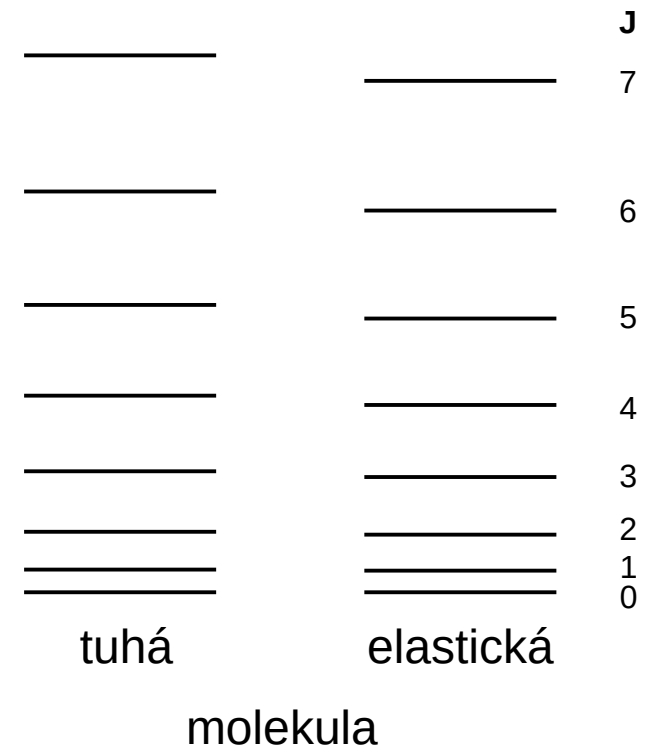
# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační energetické hladiny (dvouatomová molekula)

$$E_J = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} + \frac{J^2(J+1)^2\hbar^4}{2I^2R^2k}$$

(pro každé J jiné I a R)

$$E_J \approx \frac{J(J+1)\hbar^2}{2m'R_0^2} + \frac{J^2(J+1)^2\hbar^4}{2m'^2R_0^6k}$$



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační energetické hladiny (víceatomová molekula)

$$E = \frac{L_A^2}{2I_A} + \frac{L_B^2}{2I_B} + \frac{L_C^2}{2I_C}$$

$$\vec{L} = \vec{L}_A + \vec{L}_B + \vec{L}_C$$

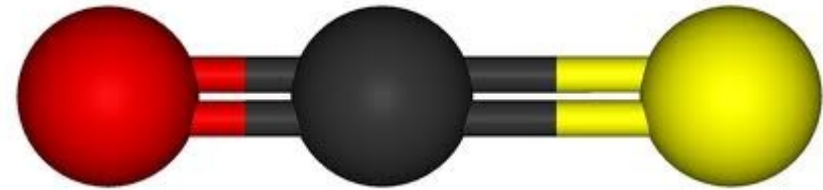
symetrický vlček ( $I_C = I_B$ )

$$L_A = K\hbar, \quad K = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm J$$

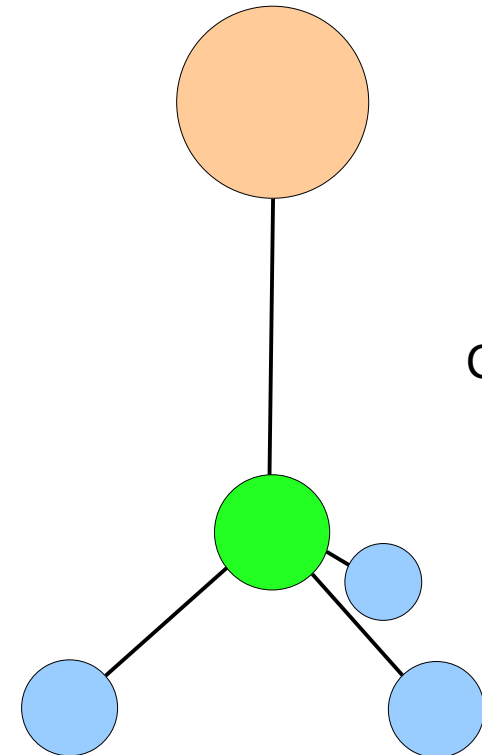
$$L_A^2 + L_B^2 + L_C^2 = J(J+1)\hbar^2$$

$$L_B^2 + L_C^2 = J(J+1)\hbar^2 - K^2\hbar^2$$

$$E_{J,K} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_B} + K^2 \left( \frac{\hbar^2}{2I_A} - \frac{\hbar^2}{2I_B} \right)$$



OCS



CH<sub>3</sub>F

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

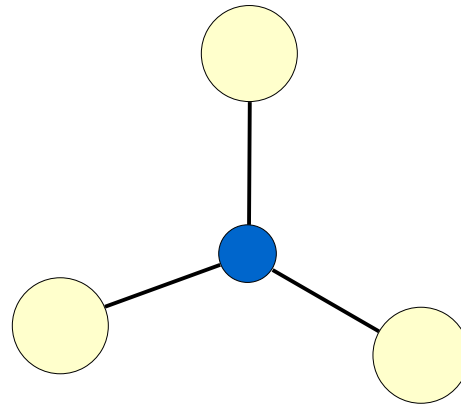
## Dynamika jader v molekulách – rotační energetické hladiny (víceatomová molekula)

symetrický vlček ( $I_C = I_B$ )

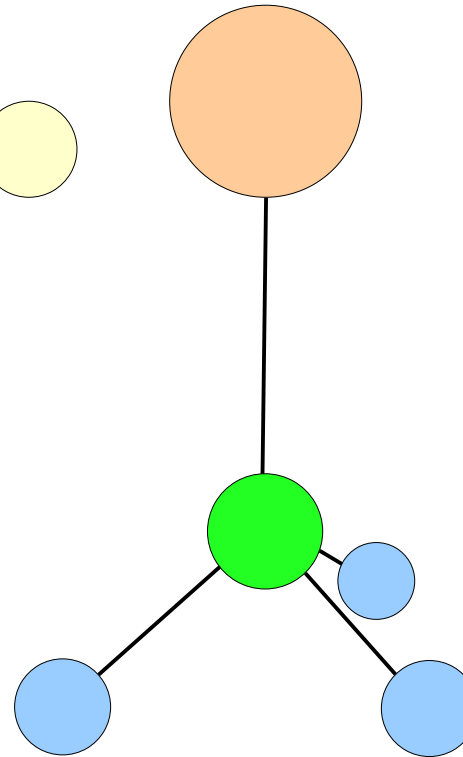
protáhlý vlček  $I_A < I_B$

kulový vlček  $I_A = I_B$

zploštělý vlček  $I_A > I_B$

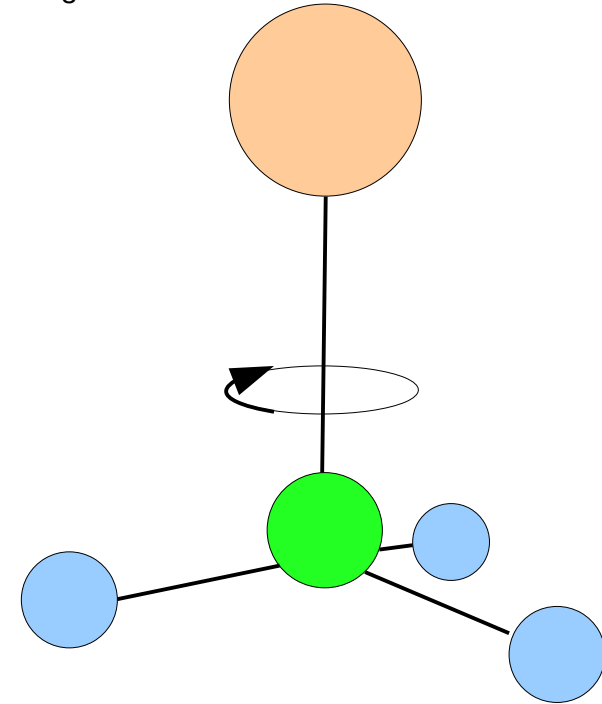


$K=0$



$\text{CH}_3\text{F}$

$K>0$



$$E_{J,K} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_B} + K^2 \left( \frac{\hbar^2}{2I_A} - \frac{\hbar^2}{2I_B} \right)$$

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Dynamika jader v molekulách – rotační spektra

výběrová pravidla

$$\Delta J = \pm 1 \longrightarrow \text{změna momentu hybnosti}$$

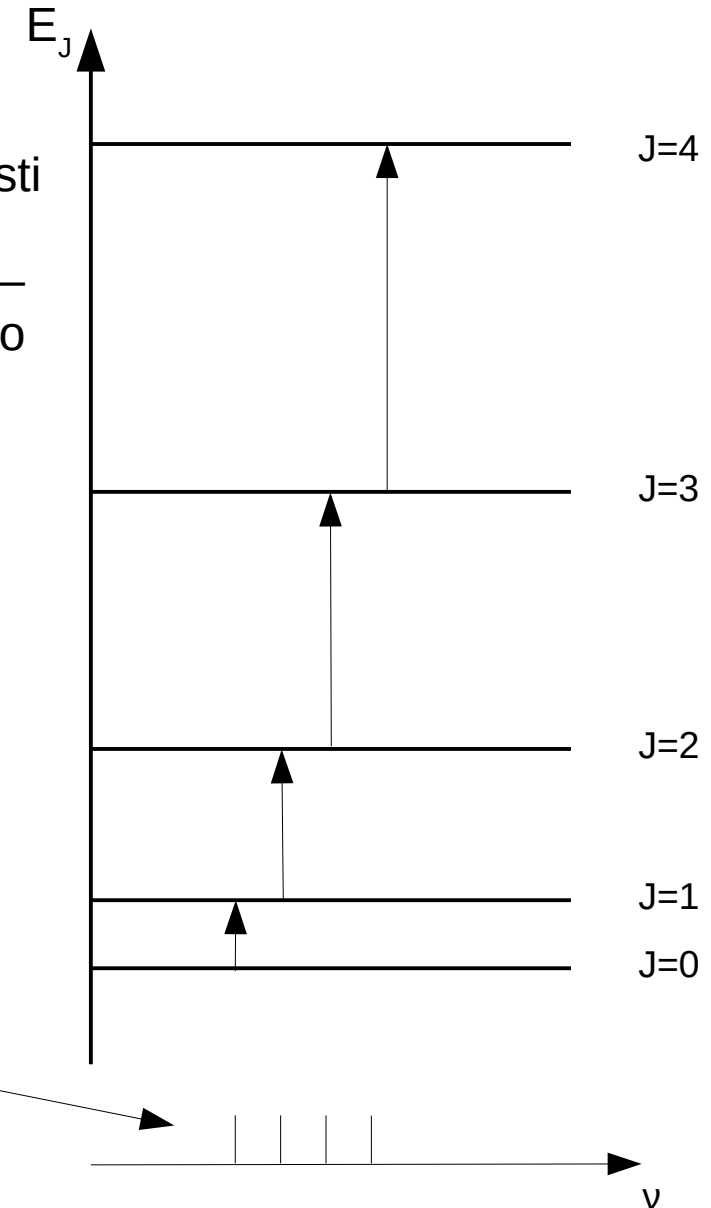
$$\Delta K = 0 \longrightarrow \text{rotace kolem symetrály – žádná změna dipólového momentu}$$

absorpce fotonu

$$\nu_{J \rightarrow J+1} = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_{J+1} - E_J}{h}$$

$$\nu_{J \rightarrow J+1} = \frac{\hbar}{2\pi I_B} (J + 1)$$

ekvidistantní spektrum



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Dynamika jader v molekulách – rotační spektra

$$\nu_{J=0 \rightarrow J=1} = 1.153 \times 10^{11} \text{ Hz} \qquad \lambda_{J=0 \rightarrow J=1} = 2.6 \text{ mm}$$

$$\nu_{0 \rightarrow 1} = \frac{\hbar}{2\pi I_{CO}}(J+1) \qquad I_{CO} = \frac{\hbar}{2\pi\nu_{0 \rightarrow 1}}(J+1) = 1.46 \times 10^{-46} \text{ kg.m}^2$$

$$m'_{CO} = \frac{m_O m_C}{m_O + m_C} = 1.14 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

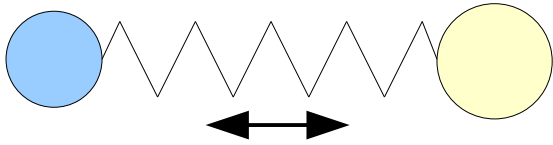
$$r_{CO} = \sqrt{\frac{I_{CO}}{m'_{CO}}} = 1.13 \text{ Å}$$

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Dynamika jader v molekulách – vibrační spektra

$$U(r) = -\frac{\alpha}{r^n} + \frac{\beta}{r^m}, \quad n < m$$

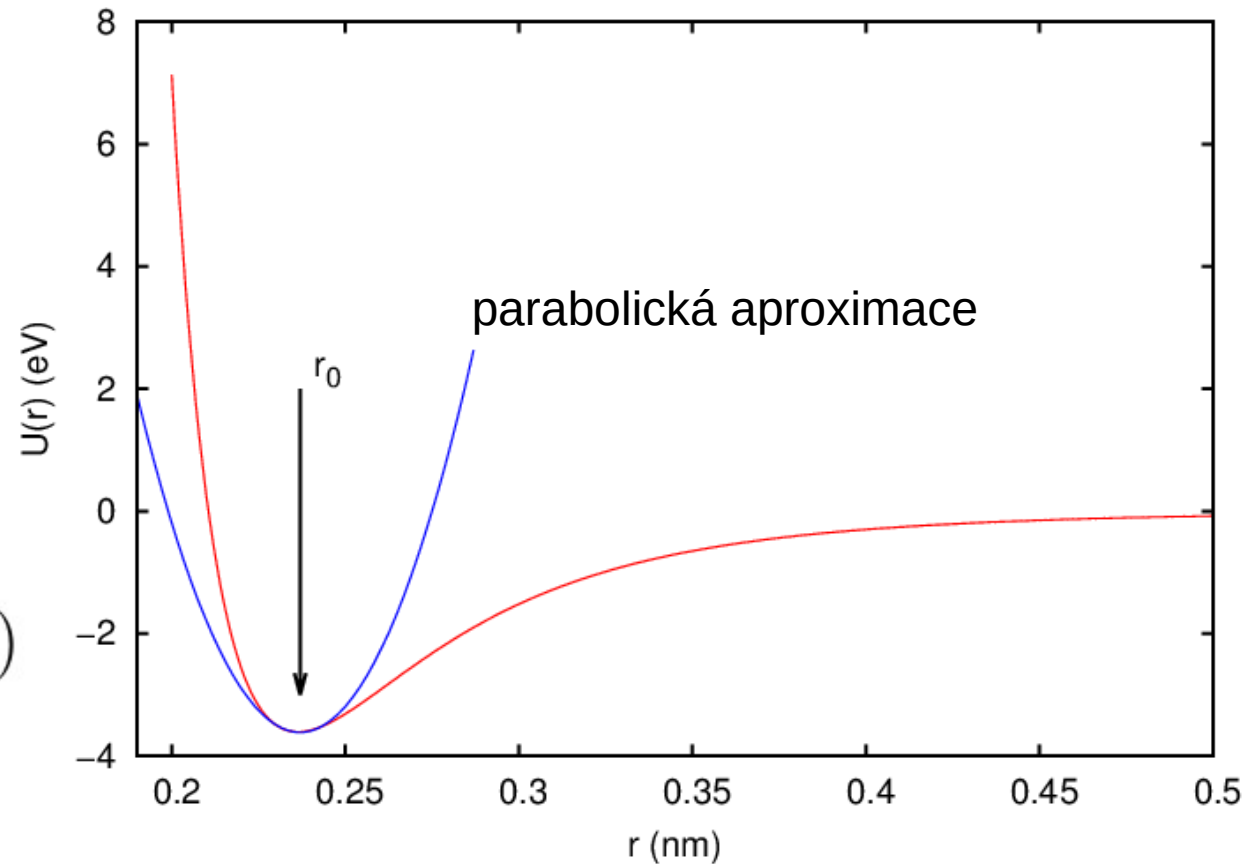
potenciální energie mezi dvěma atomy



$$U_p(r) = U_0 + \frac{1}{2}k(r - r_0)^2$$

$$F = -\frac{\partial U_p(r)}{\partial r} = -k(r - r_0)$$

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m'}}$$



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Dynamika jader v molekulách – vibrační spektra

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m'}}$$

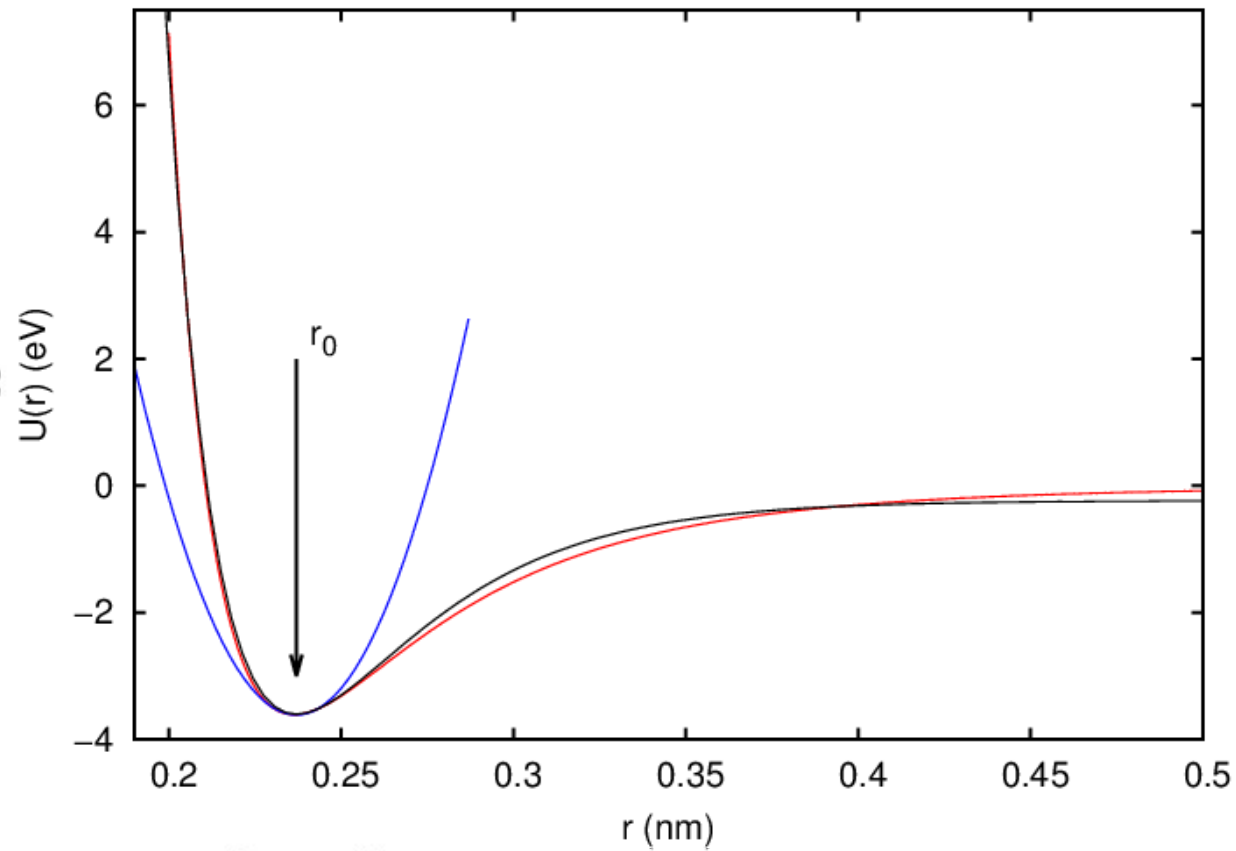
kvantový oscilátor  $E(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m'}}$

parabolická aproximace vhodná  
jen pro  $\nu=0$ , pak již není přesná

Morseův potenciál

$$U_M(r) = D \left(1 - e^{-a(r-r_0)}\right)^2$$

analytické řešení Schr. rovnice

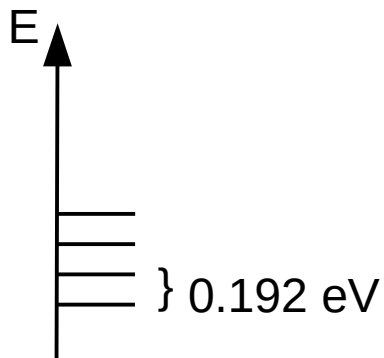


$$E(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m'}} - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \frac{\hbar^2 k}{4Dm'}$$

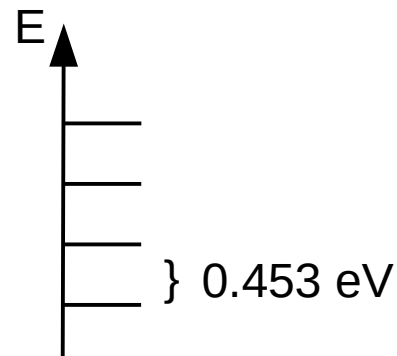
# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Dynamika jader v molekulách – vibrační spektra víceatomové molekuly

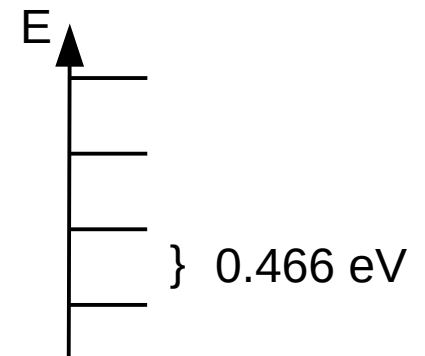
$3N-6$  vnitřních stupňů volnosti (módů vibrací,  $N$  počet atomů v molekule)  
(3 translační (pohyb těžiště) a 3 rotační (2 pro lineární molekulu))



symetrické ohýbání



symetrické roztahování



asymetrické roztahování

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek



25 cm<sup>-1</sup>



64 cm<sup>-1</sup>



116 cm<sup>-1</sup>



118 cm<sup>-1</sup>



131 cm<sup>-1</sup>



149 cm<sup>-1</sup>



161 cm<sup>-1</sup>



186 cm<sup>-1</sup>



203 cm<sup>-1</sup>



274 cm<sup>-1</sup>



289 cm<sup>-1</sup>



372 cm<sup>-1</sup>



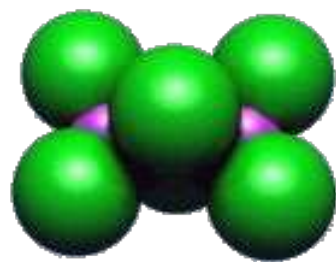
426 cm<sup>-1</sup>



509 cm<sup>-1</sup>



586 cm<sup>-1</sup>



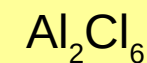
641 cm<sup>-1</sup>



747 cm<sup>-1</sup>



759 cm<sup>-1</sup>

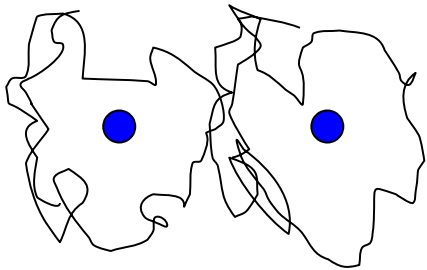


18 vibračních módů

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Dynamika jader v molekulách – vibrační spektra – kvantový popis

$$H = \underbrace{\sum_{\alpha} -\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha}}_{\text{jádra atomů}} + \underbrace{\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i}_{\text{elektrony}} + \underbrace{\sum_i \sum_{\alpha} \frac{-Z_{\alpha} e'^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|}}_{\text{elektronová - atomová interakce}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{-Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}}_{\text{atom - atomová interakce}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e'^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{elektronová - elektronová interakce}}$$



elektrony – lehké a rychlé  
jádra – těžká a pomalá

adiabatická aproximace

*jádra konají pomalé pohyby okolo rovnovážných poloh a elektrony je adiabaticky sledují*

$$H = \sum_i^n \frac{1}{2M_i} P_i^2 + U(R_1, \dots, R_i, \dots, R_n)$$

*efektivní interakční potenciál mezi jádry vytvářený elektrony*



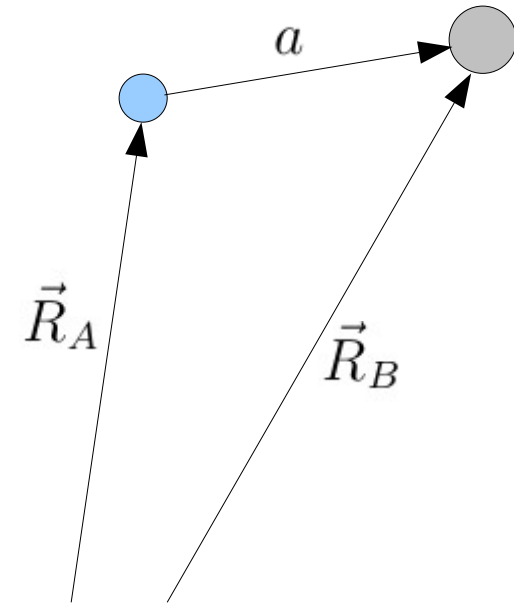
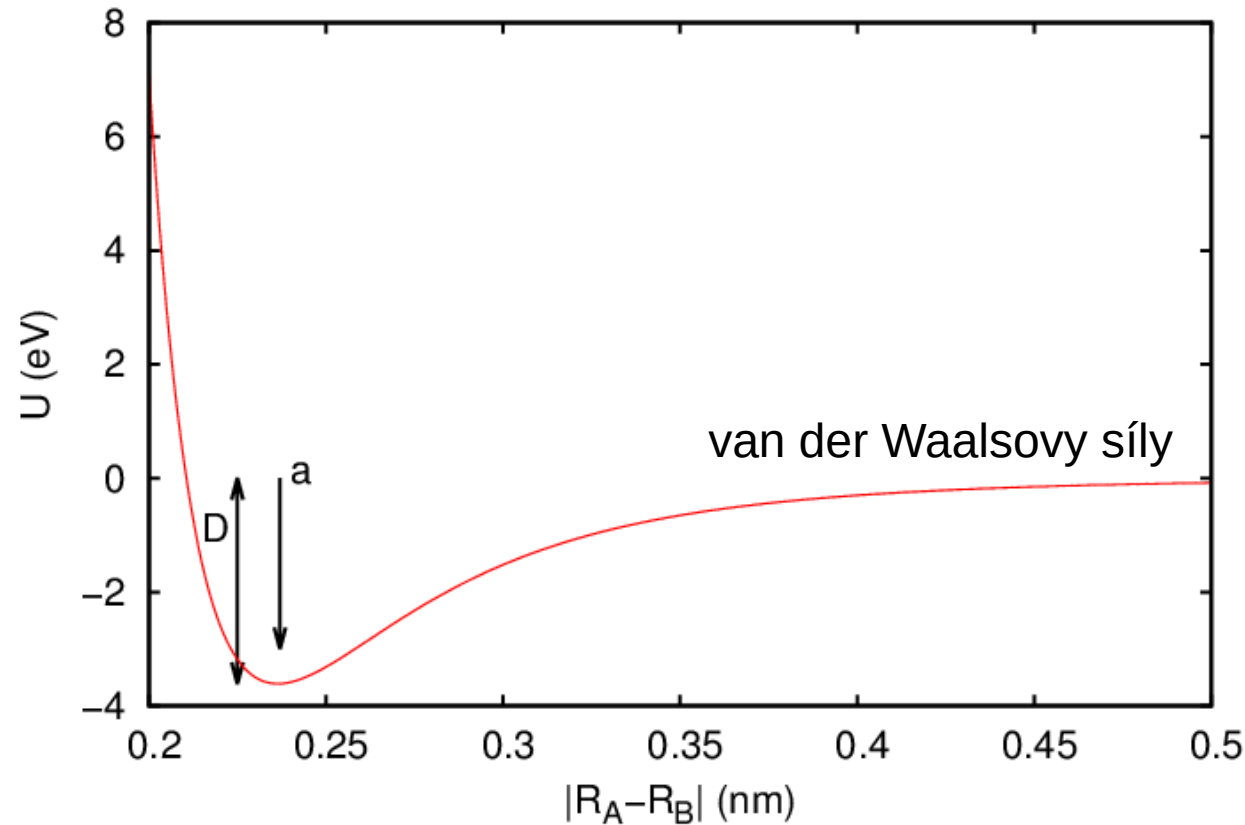
- ab-initio
- semiempiricky

(rovnázné polohy  $R_i(0)$ , vnitřní pohyby jsou malé výchylky → Taylorova řada)

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – kvantový popis

$$H = \frac{P_A^2}{2M_A} + \frac{P_B^2}{2M_B} + U(|\vec{R}_A - \vec{R}_B|)$$



$a \approx 0.1 \text{ nm}$      $D \approx \text{eV}$     disociační energie

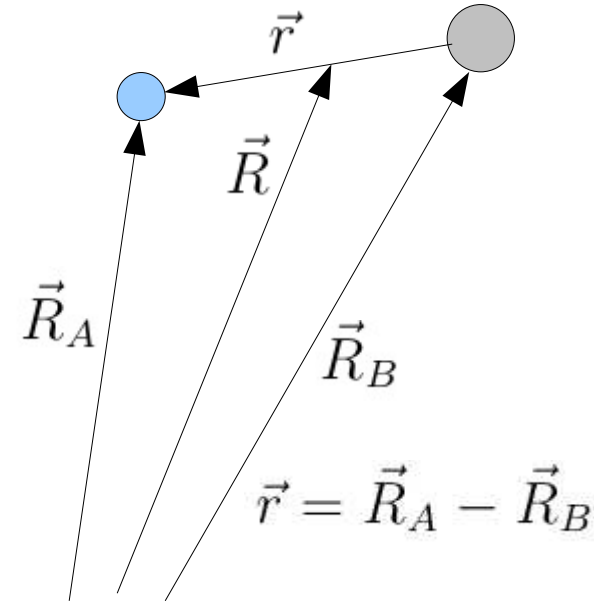
# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – kvantový popis

oddělíme pohyb těžiště  $\vec{R} = \frac{M_A \vec{R}_A + M_B \vec{R}_B}{M_A + M_B}$

$$H = \frac{1}{2} M_A \dot{R}_A^2 + \frac{1}{2} M_B \dot{R}_B^2 + U(|\vec{R}_A - \vec{R}_B|)$$

$$H = \frac{1}{2} (M_A + M_B) \dot{R}^2 + \frac{1}{2} m \dot{r}^2 + U(|\vec{r}|)$$



$$H = \frac{1}{2} \frac{P^2}{M_A + M_B} + \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} + U(|\vec{r}|)$$

$$\vec{R}_A = \vec{R} + \frac{M_B}{M_A + M_B} \vec{r}$$

$$\vec{R}_B = \vec{R} - \frac{M_A}{M_A + M_B} \vec{r}$$

$$m = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – kvantový popis

$$\Psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B) = e^{i\vec{K}\vec{R}}\Psi(\vec{r})$$

$$H\Psi = E\Psi$$

$$E = \frac{\hbar^2 K^2}{2(M_A + M_B)} + \varepsilon \longrightarrow \dots \text{řešením} \quad \left( \frac{p^2}{2m} + U(r) \right) \Psi = \varepsilon \Psi$$

oddělení radiálního (vibrace) pohybu a zbytku

$$\vec{p} = \vec{p}_r + \vec{p}_\perp \quad p_r = \vec{p} \frac{\vec{r}}{r}$$

$$p^2 = p_r^2 + (p^2 - p_r^2)$$

$$p^2 - p_r^2 = p^2 - \frac{1}{r^2} (\vec{p}\vec{r})^2 = \frac{1}{r^2} \underbrace{(\vec{r} \times \vec{p})^2}_{\vec{L}}$$

$$(\vec{a} \times \vec{b})^2 = a^2 b^2 - (\vec{a} \cdot \vec{b})^2$$

(moment hybnosti)

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – kvantový popis

$$p^2 = p_r^2 + \frac{1}{r^2} (\vec{r} \times \vec{p})^2 = p_r^2 + \frac{1}{r^2} L^2$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + U(r) = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2} + U(r)$$

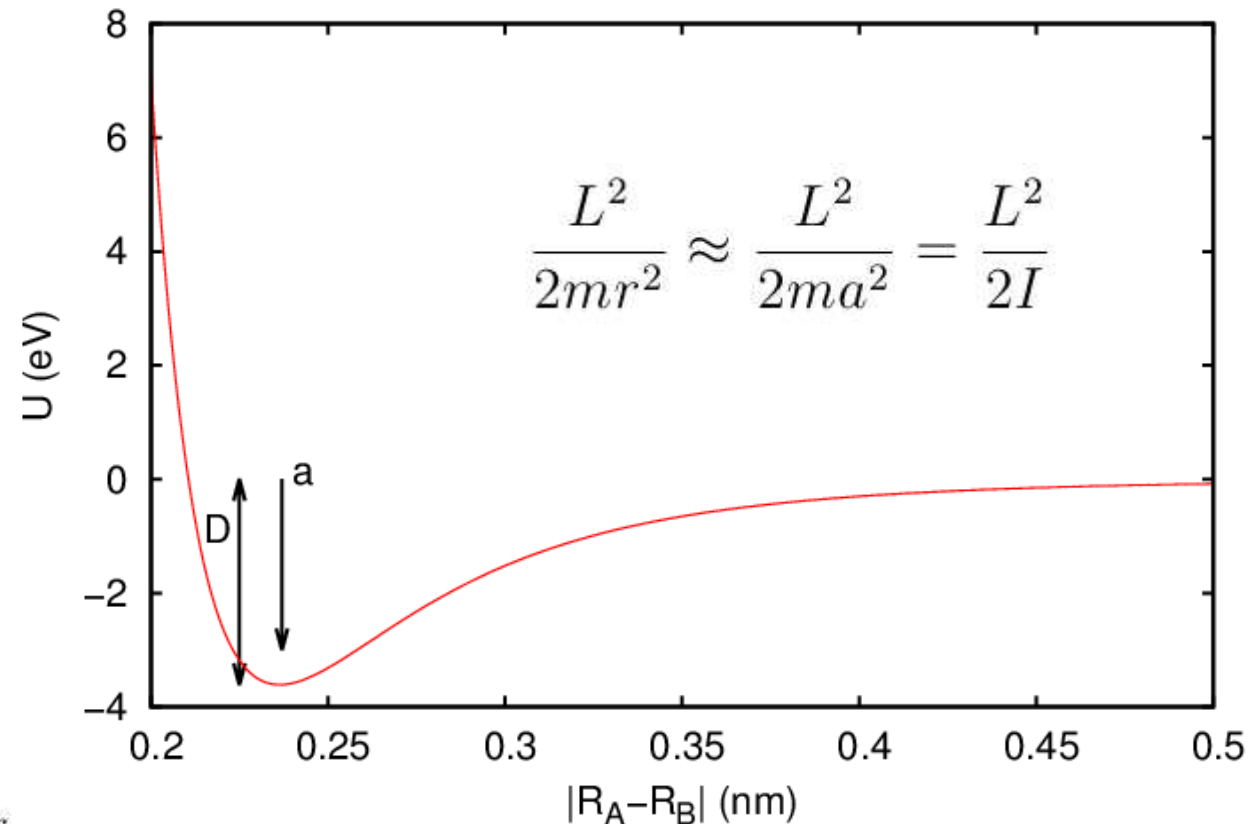
$$\left( \frac{p_r^2}{2m} + U(r) + \frac{L^2}{2I} \right) \Psi = \varepsilon \Psi$$

$$\Psi = \mathfrak{R}(r) Y(\vartheta, \phi)$$

$$\left( \frac{p_r^2}{2m} + U(r) \right) \mathfrak{R}(r) = \varepsilon_V \mathfrak{R}(r)$$

$$\frac{L^2}{2I} Y(\vartheta, \phi) = \varepsilon_r Y(\vartheta, \phi)$$

$$E = E_T + \varepsilon_V + \varepsilon_r \quad \varepsilon = \varepsilon_V + \varepsilon_r$$



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – kvantový popis

radiální část (vibrace)

$$\left( \frac{p_r^2}{2m} + U(r) \right) \mathfrak{R}(r) = \varepsilon_V \mathfrak{R}(r)$$

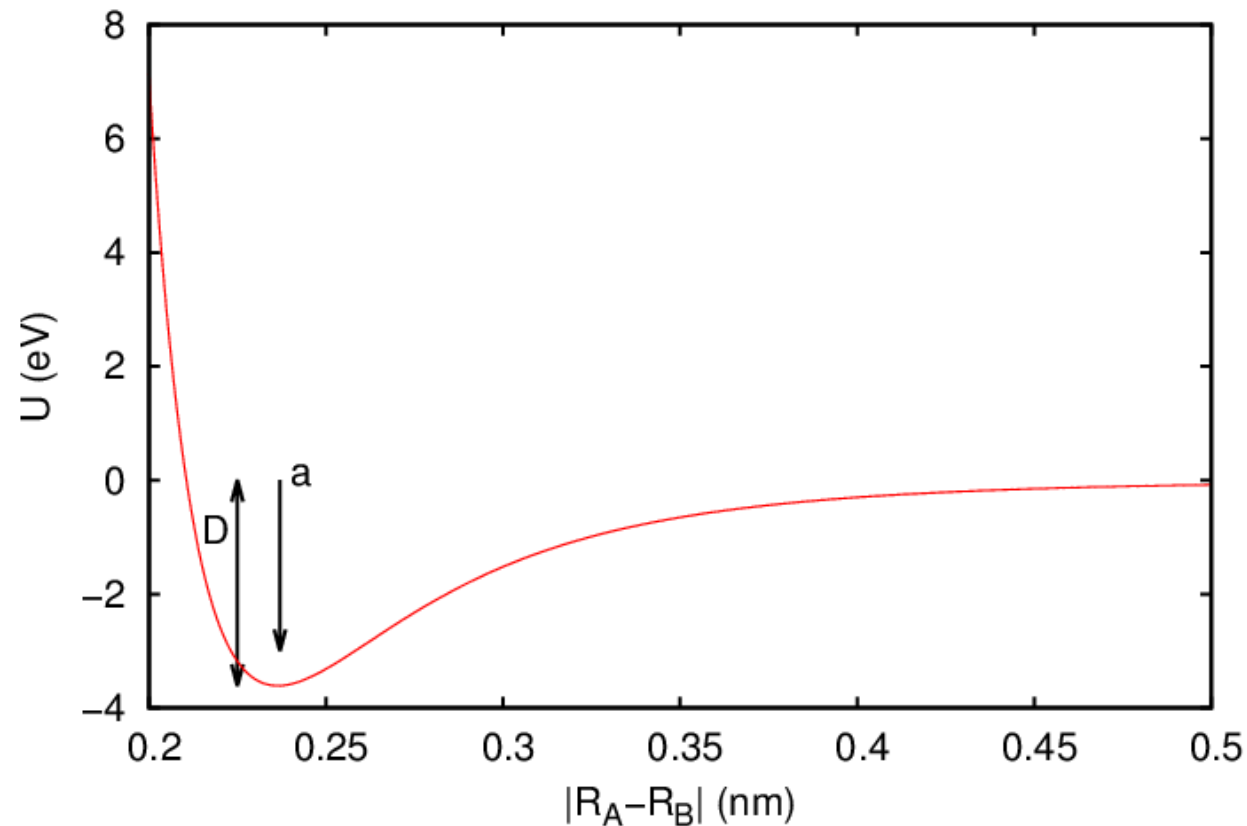
$$U(r) = U(a) + \underbrace{\frac{1}{2}k(r-a)^2}_{\text{harmonická aproximace}} + \dots$$

$$\left( \frac{p_r^2}{2m} - D + \frac{1}{2}k(r-a)^2 \right) \mathfrak{R}(r) = \varepsilon_V \mathfrak{R}(r)$$

Schrödingerova rovnice pro LH

$$\varepsilon = \hbar\omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – kvantový popis

rotační část (pohyb)

$$\frac{L^2}{2I} Y(\vartheta, \phi) = \varepsilon_r Y(\vartheta, \phi)$$

$$\varepsilon_r = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I}$$

$$L^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}$$

$$m = \underbrace{-l, -(l+1), \dots, 0, 1, \dots, l}_{2(l+1)}$$

(2J+1) násobná degenerace (2J+1) různých  $Y_{lm}$

celkově:

$$E = E_T + \varepsilon_r + \varepsilon_V = \frac{\hbar^2 K^2}{2M} - D + \hbar\omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$


$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$


$$I = ma^2$$

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – kvantový popis

|                           | H <sub>2</sub>       | HCl                  | Cl <sub>2</sub>    |
|---------------------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| a (nm)                    | 0.075                | 0.128                | 0.198              |
| M <sub>A</sub> (u)        | 1.008                | 1.008                | 35.46              |
| M <sub>B</sub> (u)        | 1.008                | 35.46                | 35.46              |
| D (eV)                    | 4.4                  | 4.3                  | 2.5                |
| $\hbar\omega_0$ (eV)      | 0.53                 | 0.39                 | 0.069              |
| $\frac{\hbar^2}{2I}$ (eV) | $9.3 \times 10^{-4}$ | $1.5 \times 10^{-4}$ | $4 \times 10^{-6}$ |

$$D \approx \frac{1}{2}ka^2 = \frac{1}{2}m\omega_0^2a^2$$

$$\hbar^2\omega_0^2 = D \frac{\hbar^2}{ma^2} = D \frac{\hbar^2}{I}$$

vibrace
rotace

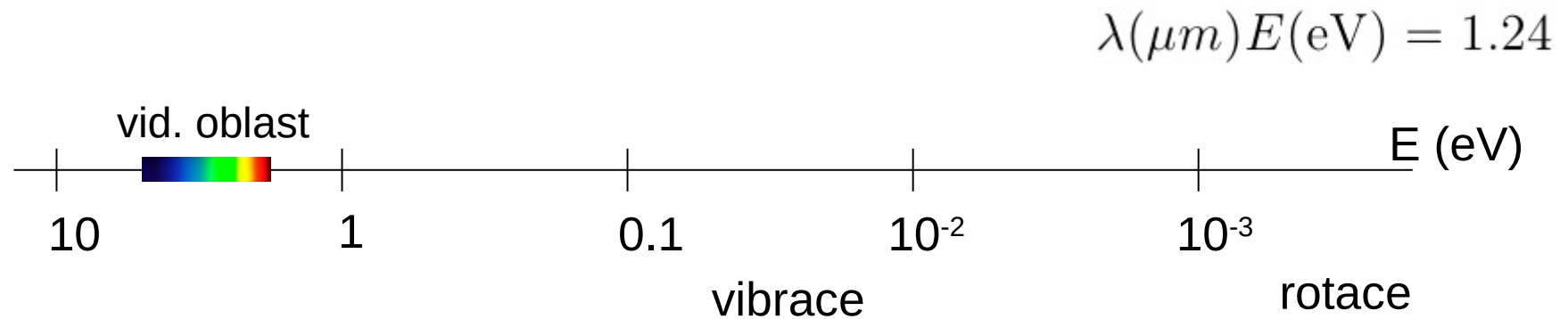
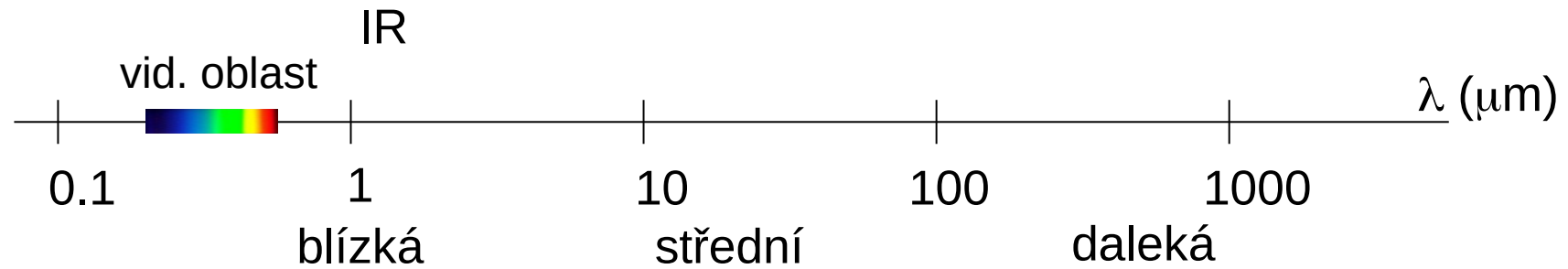
$$\hbar\omega_0 = \sqrt{D \frac{\hbar^2}{I}}$$

$10^{-2}$  eV
eV
 $10^{-4}$  eV

$$D \gg \hbar\omega_0 \gg \frac{\hbar^2}{I}$$

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

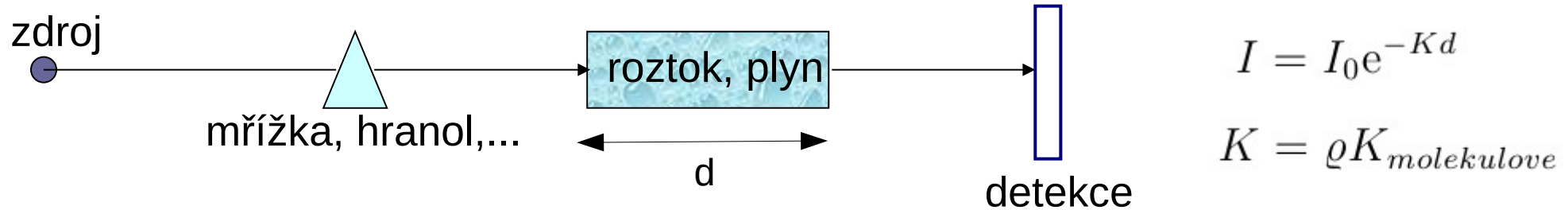
## Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – experiment



infračervená spektroskopie (IČ, IR)

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – experiment



**PL, roztoky:** rotační pohyb zmrazen, jen vibrační spektra

**plyny:** rotační, rotačně-vibrační spektra

roztoky: absorpce na vibracích, střední IR

absorpce světla jen pro oscilátor spojený s el. momentem

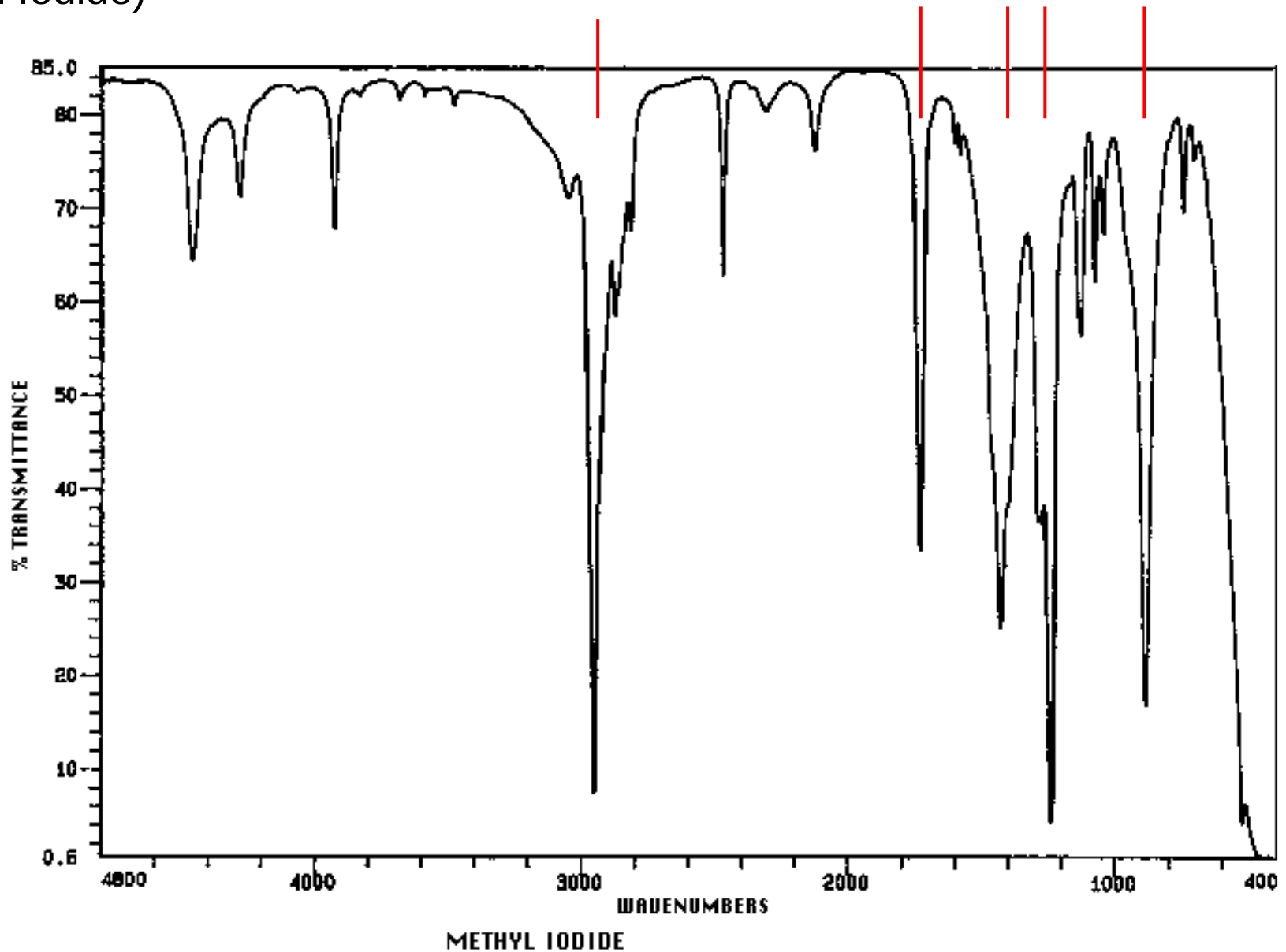
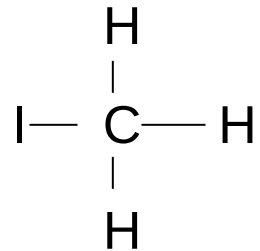
...  $H_2$  nemá,  $HCl$  ano

použití - analytické účely (fingerprint)

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

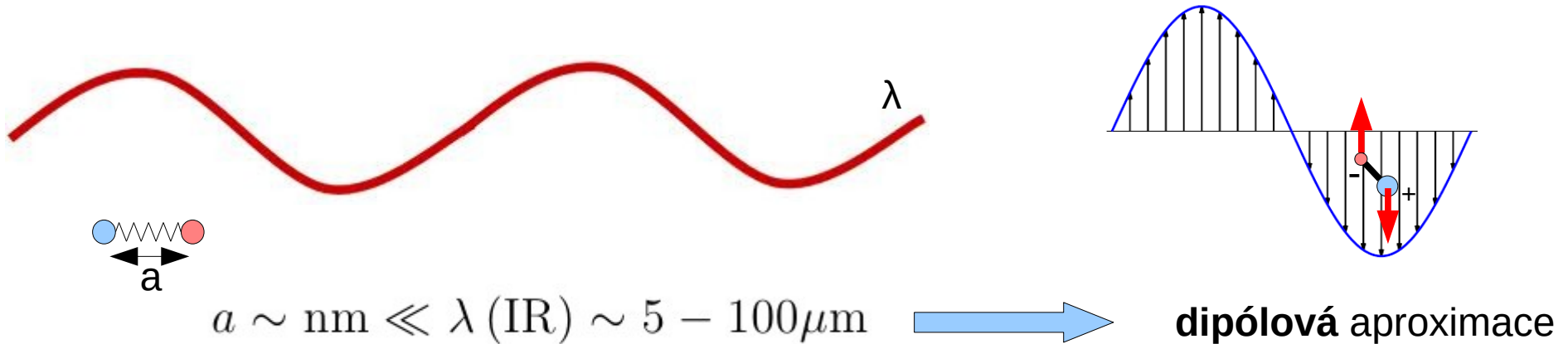
Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – experiment

CH<sub>3</sub>I (methyl iodide)



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – experiment



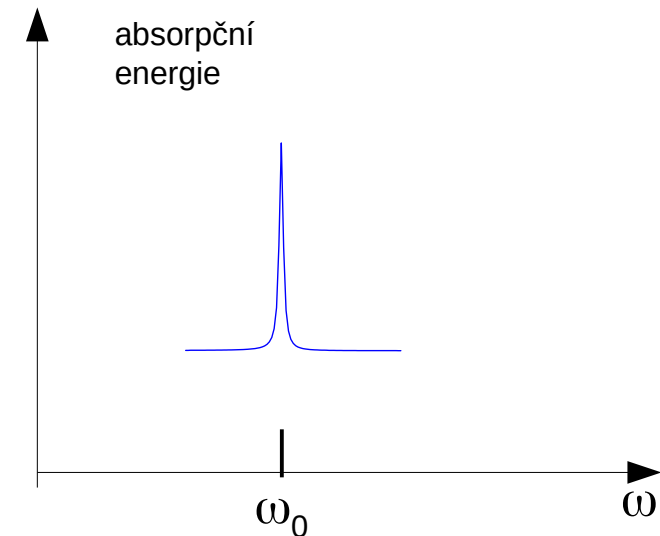
pohybová rovnice  $m\ddot{x} = qE(t) - kx - \gamma\dot{x}$  tlumení

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega t} \quad x(t) = x_0 e^{-i\omega t}$$

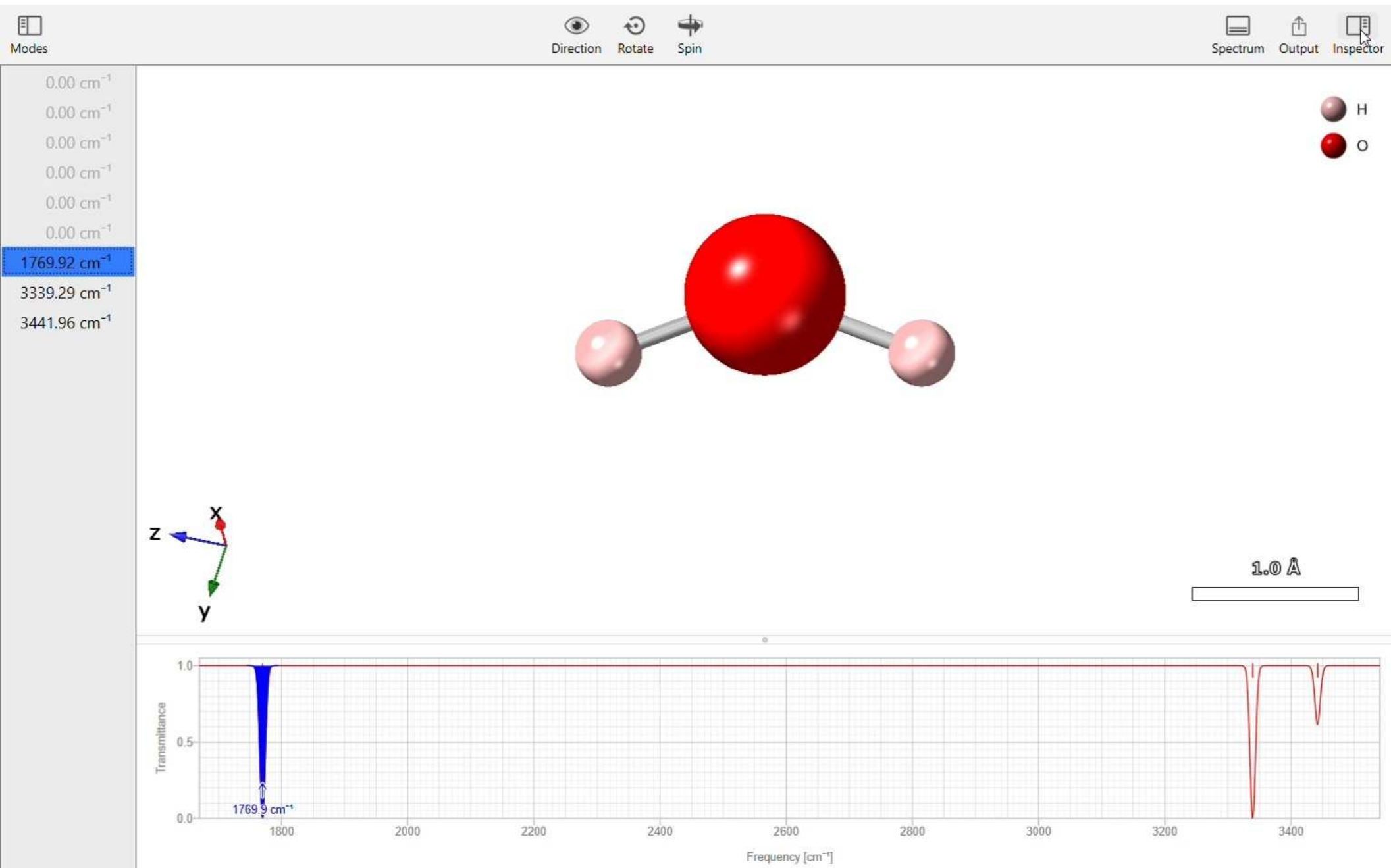
$$m \left( \omega_0^2 - \omega^2 - i \frac{\gamma}{m} \omega \right) x_0 = q E_0 \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$x_0 = \frac{q}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i \frac{\gamma}{m} \omega} E_0$$

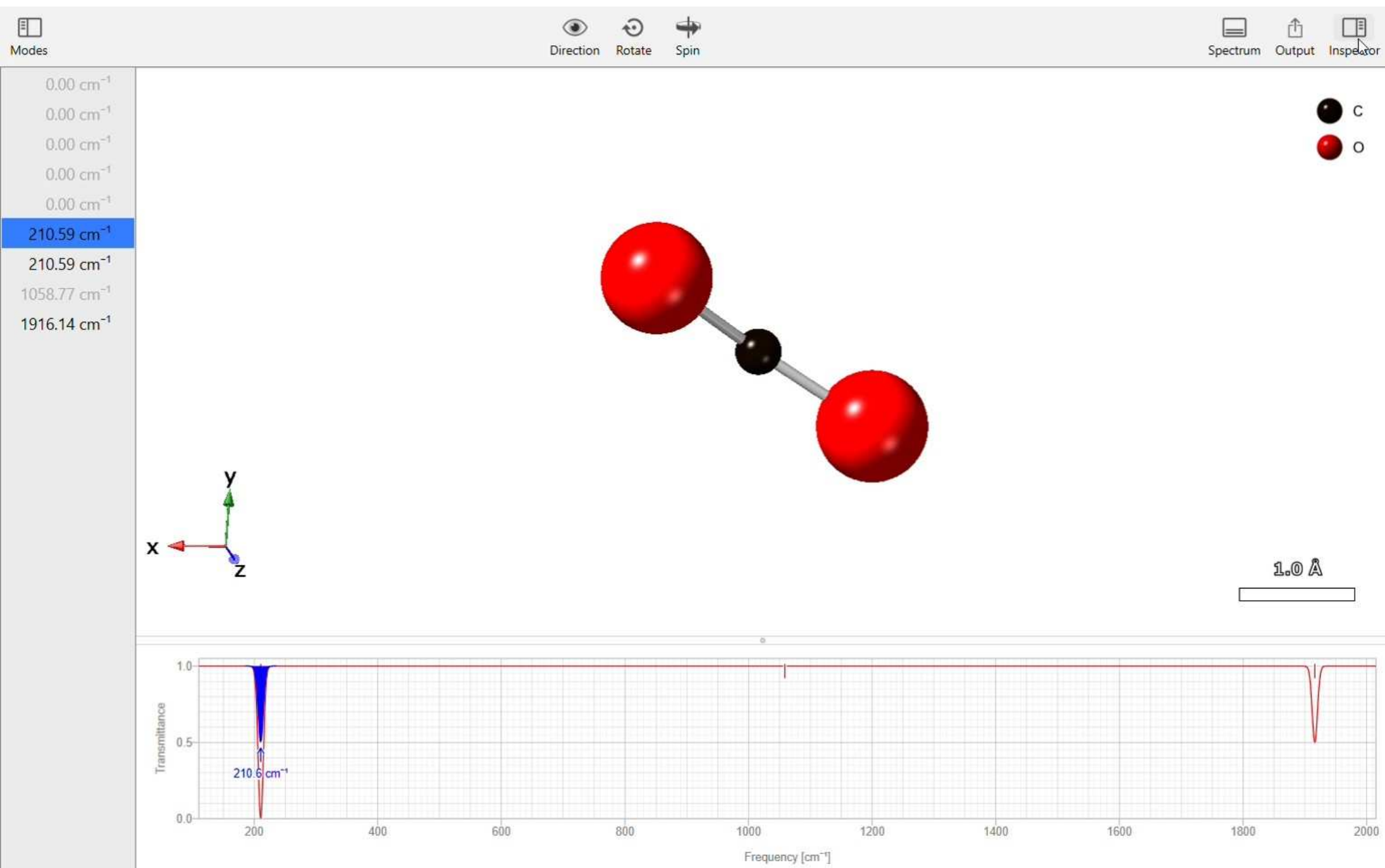
absorbovaná energie:  $\Delta U = \frac{\gamma q^2}{m} \frac{\omega^2 E_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}$



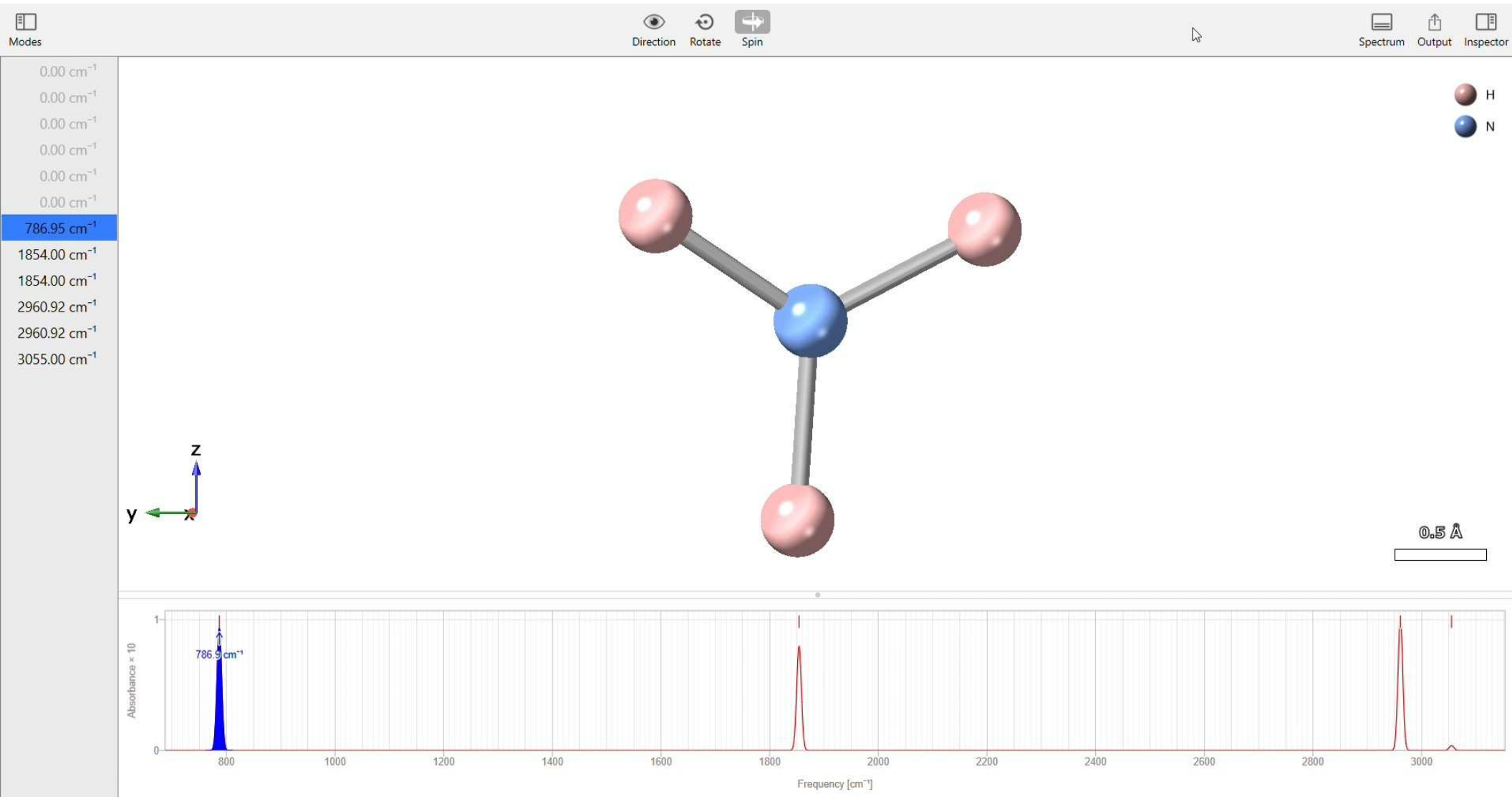
# Atomová fyzika a elektronová struktura látek



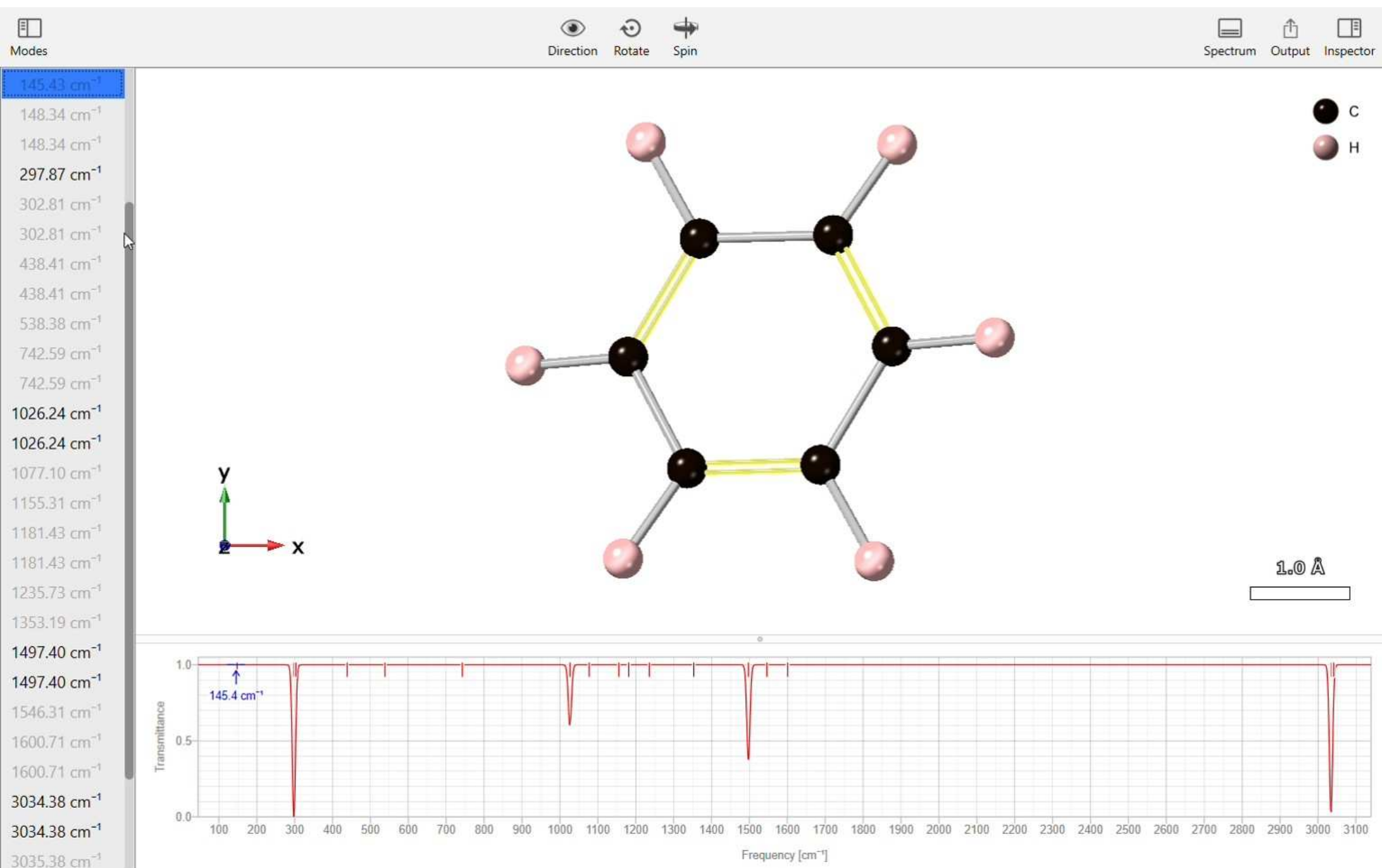
# Atomová fyzika a elektronová struktura látek



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek



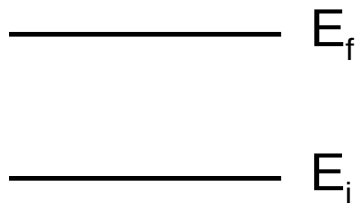
# Atomová fyzika a elektronová struktura látek



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – experiment

kvantový popis absorpce (rezonanční charakter)



Bohrova podmínka:  $\hbar\omega = E_f - E_i$

pravděpodobnost přechodu (zlaté Fermiho pravidlo)

$$w_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{if}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

$M_{if} = 0$       zakázaný přechod

$M_{if} \neq 0$       dovolený přechod

*výběrová pravidla*

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – experiment

LHO:  $|M_{nm}| \neq 0$  pro  $m = n \pm 1$

$$\Delta n = \pm 1 \quad \Delta \varepsilon_V = \pm \hbar \omega$$

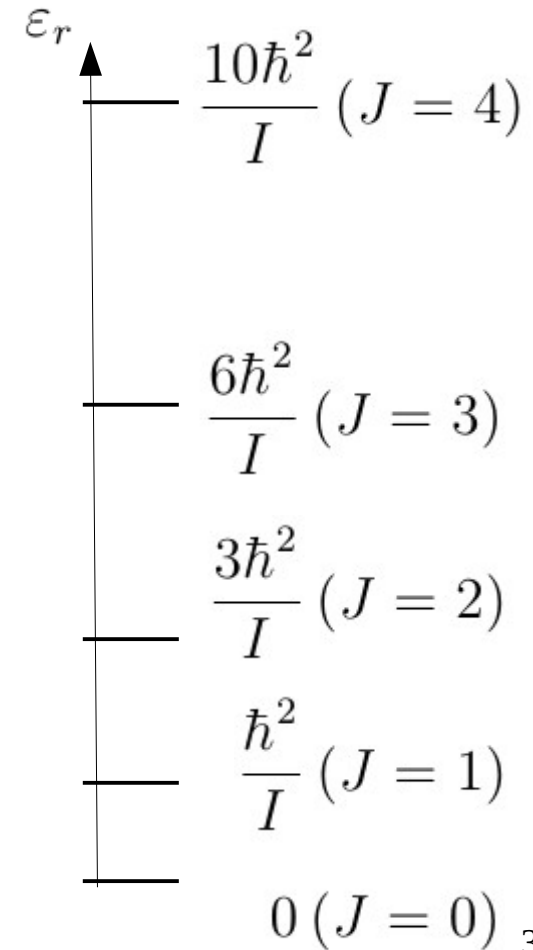
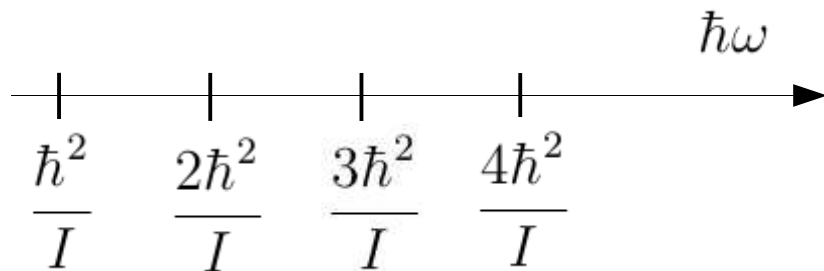
$$\varepsilon_V = \hbar \omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

tuhý rotátor:

$$\varepsilon_r = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I}$$

$$J' = J \pm 1$$
$$\Delta J = \pm 1$$

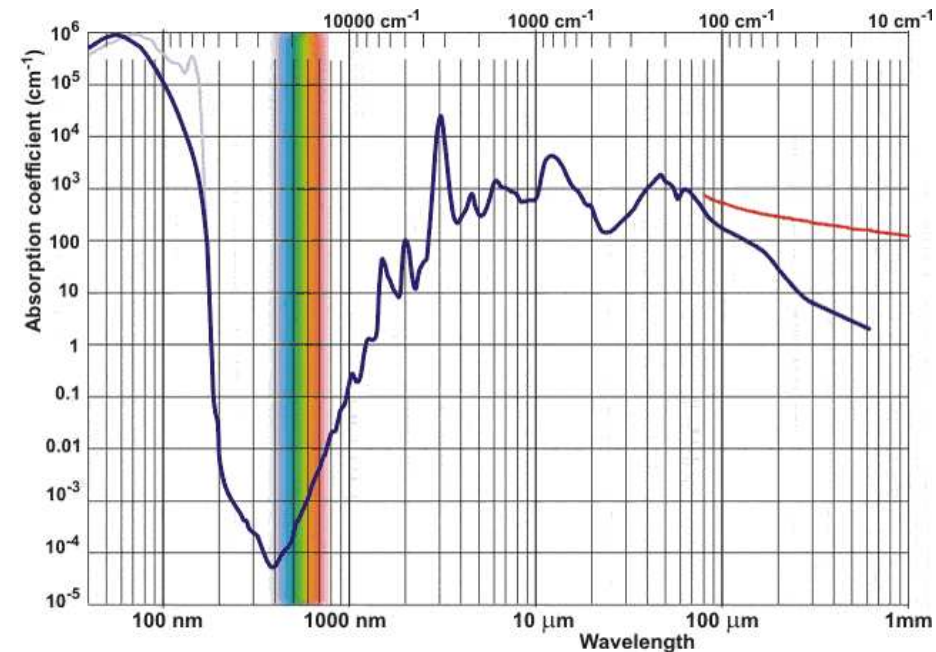
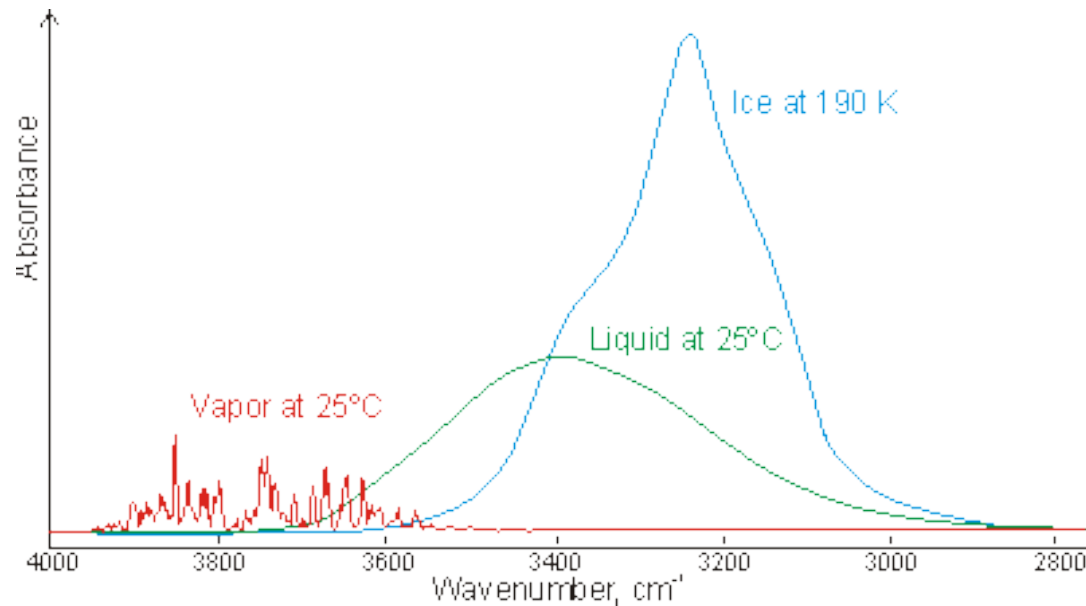
$$\hbar \omega = \frac{\hbar^2}{2I} \{ J(J+1) - (J-1)J \} = \frac{\hbar^2}{I} J$$



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

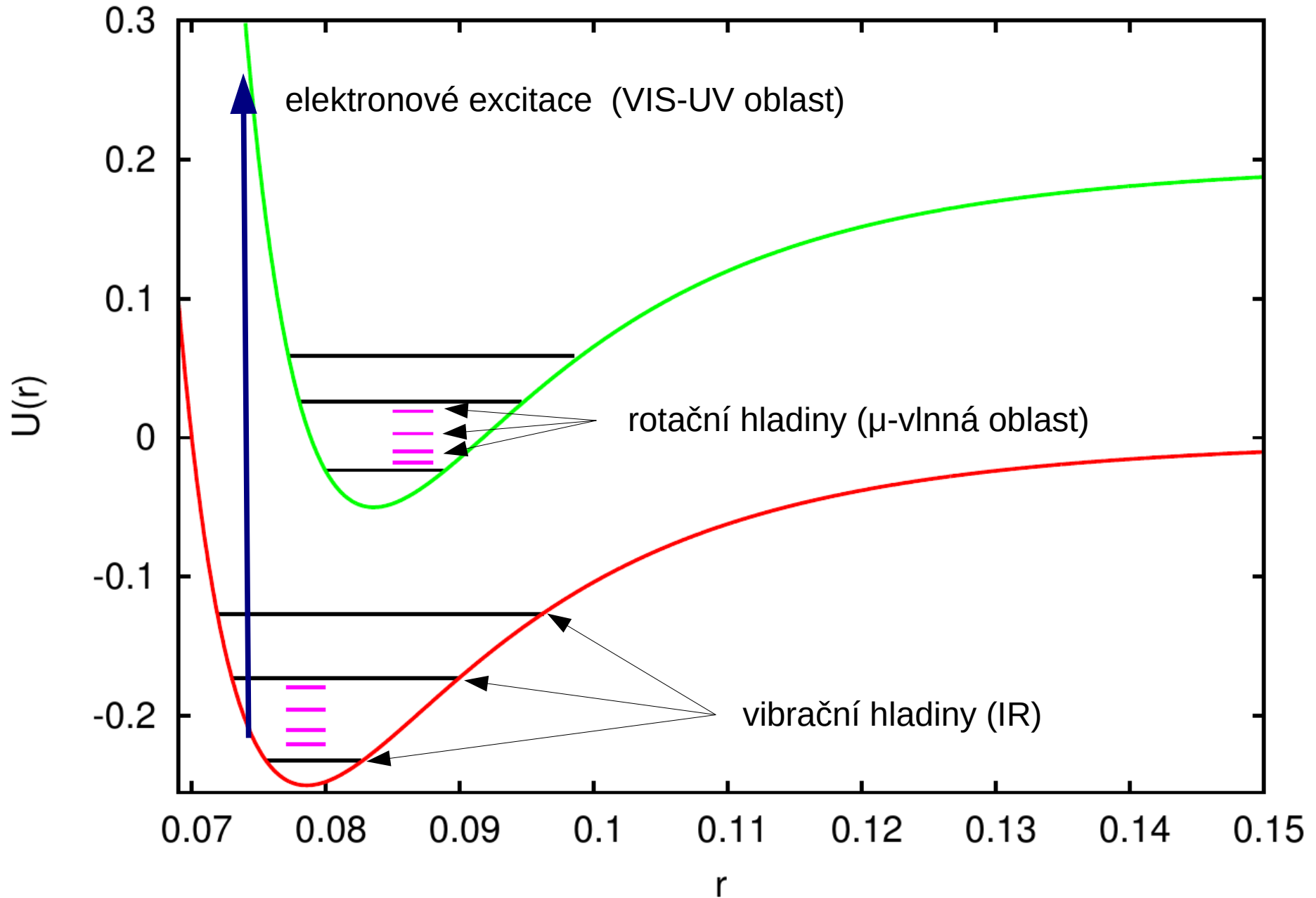
## Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – experiment

absorpční spektrum vody



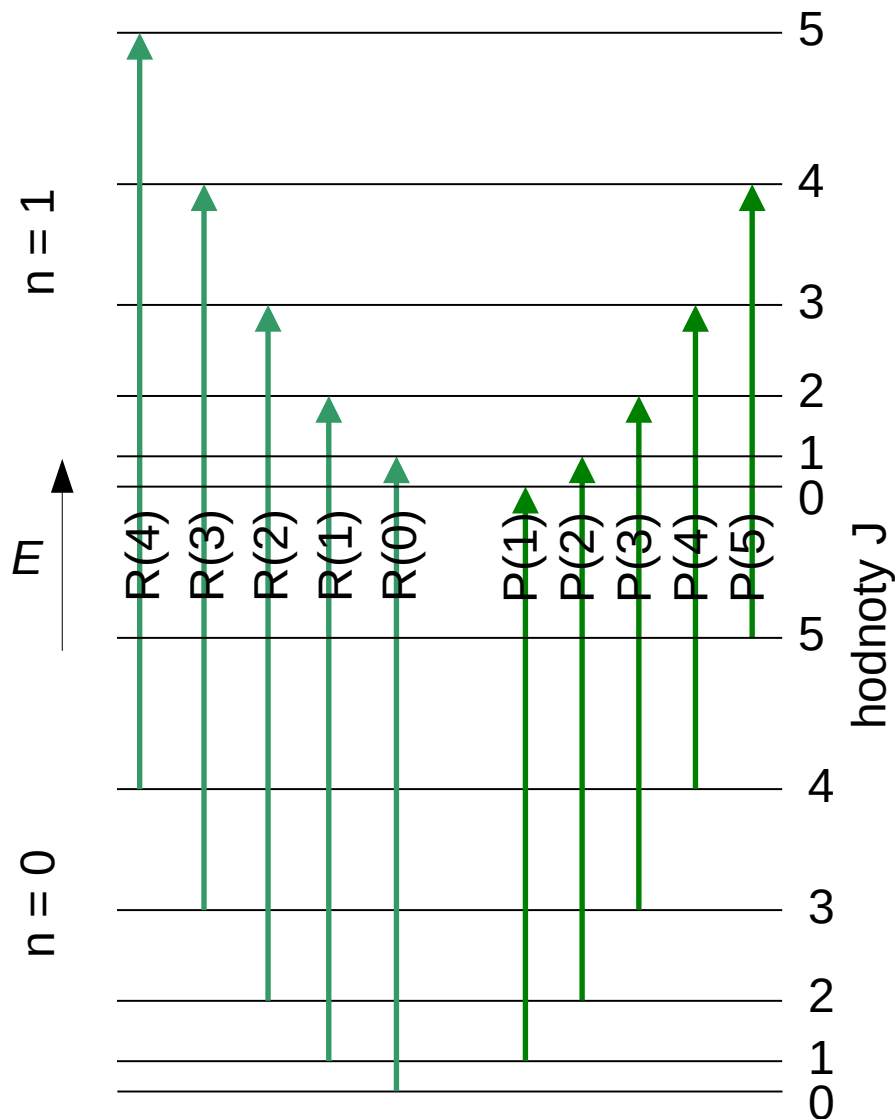
# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – experiment



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – experiment



$$\left. \begin{array}{l} \Delta n = 1 \\ \Delta J = +1 \end{array} \right\} \text{R-větev}$$

$$\begin{aligned} \hbar\omega &= \hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2}{2I}((J+1)(J+2) - J(J+1)) \\ &= \hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2}{I}(J+1) \end{aligned}$$

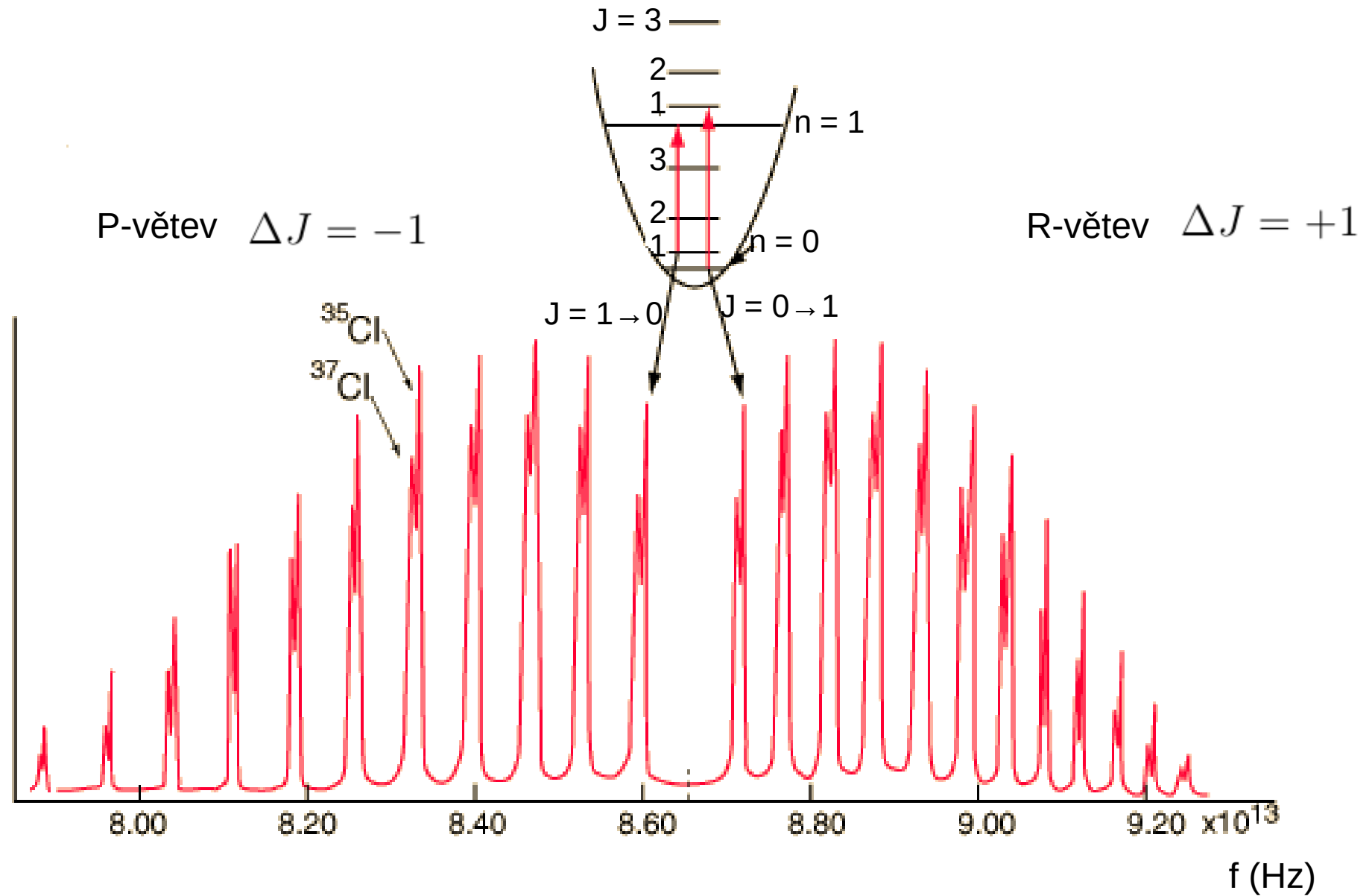
$$\left. \begin{array}{l} \Delta n = 1 \\ \Delta J = -1 \end{array} \right\} \text{P-větev}$$

$$\begin{aligned} \hbar\omega &= \hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2}{2I}((J-1)J - J(J+1)) \\ &= \hbar\omega_0 - \frac{\hbar^2}{I}J \end{aligned}$$

$\Delta J = 0$  zakázané přechody pro 2-atomovou molekulu

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

IČ spektrum plynného HCl pro základní vibrační přechod  $\Delta n = +1$

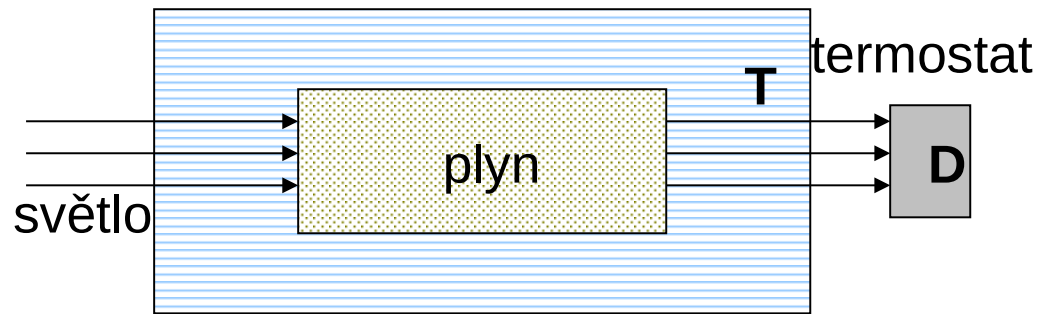


# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – soubory molekul (plyn)

1 molekula – optické přechody (ostré hodnoty energie)

soubor molekul: (ideální) plyn → pozorujeme sumární jev (středovaný)



$$U = \sum_n U_n$$

Maxwell-Boltzmanova statistika:

$$\frac{dN(E)}{N} \approx e^{-\frac{E}{k_B T}} \sqrt{E} dE$$

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – soubory molekul (plyn)

pravděpodobnost, že systém je ve stavu  $i$  s energií  $E_i$  (v tepelné rovnováze)

$$W_i \approx e^{-\beta E_i} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$E = E_T + \varepsilon_r + \varepsilon_V = E_T + E_r + E_V$$

$$e^{-\beta E} = e^{-\beta E_T} \cdot e^{-\beta E_r} \cdot e^{-\beta E_V}$$

vibrace:  $\varepsilon_V = \hbar \omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right)$

$$\frac{W(E')}{W(E'')} = e^{-\beta \hbar \omega_0 (n' - n'')}$$

$$\Delta E \sim 0.1 \text{ eV} \quad 1 \text{ eV} \approx 11\,000 \text{ K} \quad T \sim 300 \text{ K}$$

$$\frac{W(E_1)}{W(E_0)} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} = e^{-\frac{\Delta T}{T}} = e^{-\frac{0.1 \cdot 11000}{300}} = 0.02$$



pozorujeme téměř výhradně přechody  $\Delta n = +1$

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – soubory molekul (plyn)

rotace:

$$\varepsilon_r = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I}$$

$$W_{J,M_J} \approx e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)}$$

$(2J+1)$  násobná degenerace

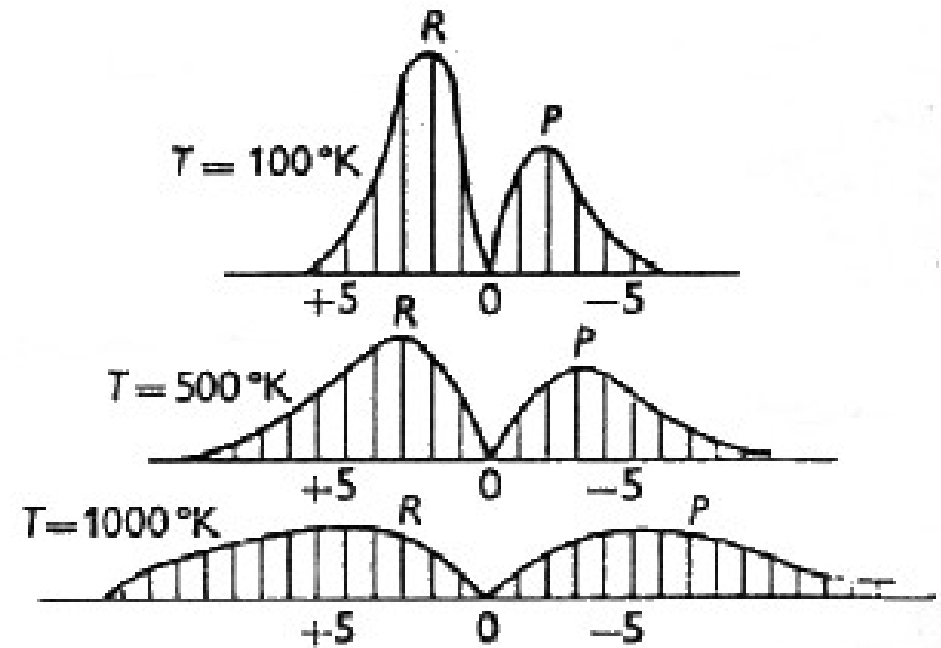
$$W_J = \sum_{M_J} W_{J,M_J} \approx (2J+1) e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)}$$

↙ degenerace

obecně:  $W(E_i) \approx N_i e^{-\beta E_i}$

v experimentu pozorujeme:

$$\sum_i \sum_f w_{if} (W(E_i) - W(E_f))$$



Obr. 198. Větve *P* a *R* ve spektru chlorovodíku při různých teplotách.

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

měrná tepla ideálního plynu:

$$E = E_T + \varepsilon_r + \varepsilon_V = E_T + E_r + E_V$$

$$W = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_T} \cdot e^{-\beta E_r} \cdot e^{-\beta E_V} \quad Z = ?$$

$$\sum W = 1 \longrightarrow \frac{1}{Z} \sum e^{-\beta E_T} \cdot e^{-\beta E_r} \cdot e^{-\beta E_V} = 1 \longrightarrow Z = \sum e^{-\beta E_T} \cdot e^{-\beta E_r} \cdot e^{-\beta E_V}$$

$$Z = \sum_{(T)} e^{-\beta E_T} \sum_{(r)} e^{-\beta E_r} \sum_{(V)} e^{-\beta E_V} \longrightarrow Z = Z_T \cdot Z_r \cdot Z_V$$

jen vibrace:

$$Z_V = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_0 (n + \frac{1}{2})} = e^{-\frac{\beta \hbar \omega_0}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \left( e^{-\beta \hbar \omega_0} \right)^n$$

$$Z_V = e^{-\frac{\beta \hbar \omega_0}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_0}}$$

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

měrná tepla ideálního plynu:

$$\langle E_V \rangle = \sum_n E_n W_n = \frac{\sum_n E_n e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_V$$

$$\langle E_V \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left( e^{-\frac{\beta \hbar \omega_0}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_0}} \right) = \frac{\hbar \omega_0}{2} + \frac{\hbar \omega_0 e^{-\beta \hbar \omega_0}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_0}}$$

$$\langle E_V \rangle = \hbar \omega_0 \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_0} - 1} \right)$$

energie jedné  
vibrace

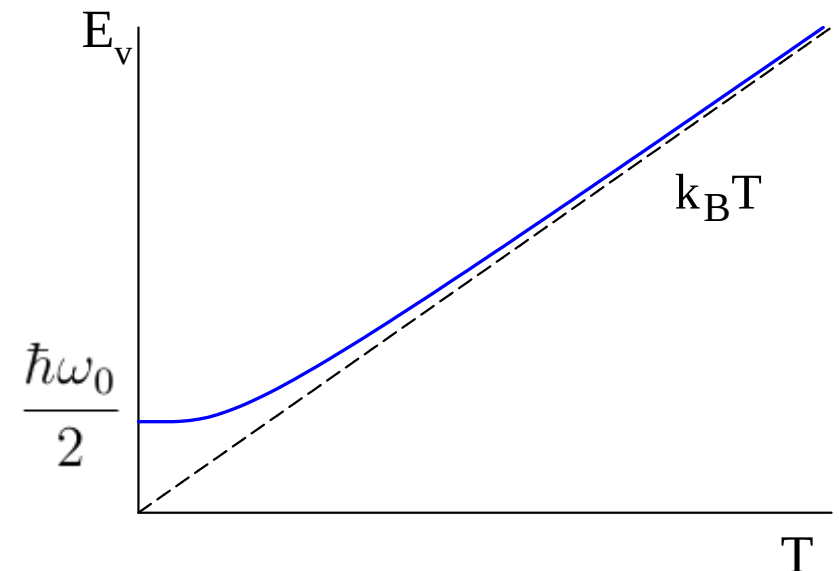
nulové kmity

BE faktor

... Bose-Einsteinovo rozdělení

$$T \rightarrow \infty \quad \beta \rightarrow 0$$

$$\langle E_V \rangle \rightarrow \hbar \omega_0 \left( \frac{1}{2} + \frac{k_B T}{\hbar \omega_0} \right) \sim k_B T$$



# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

měrná tepla ideálního plynu:

soubor N molekul:

vnitřní energie: 
$$U_V = \sum_{i=0}^N \langle E_V \rangle_i = N \langle E_V \rangle$$

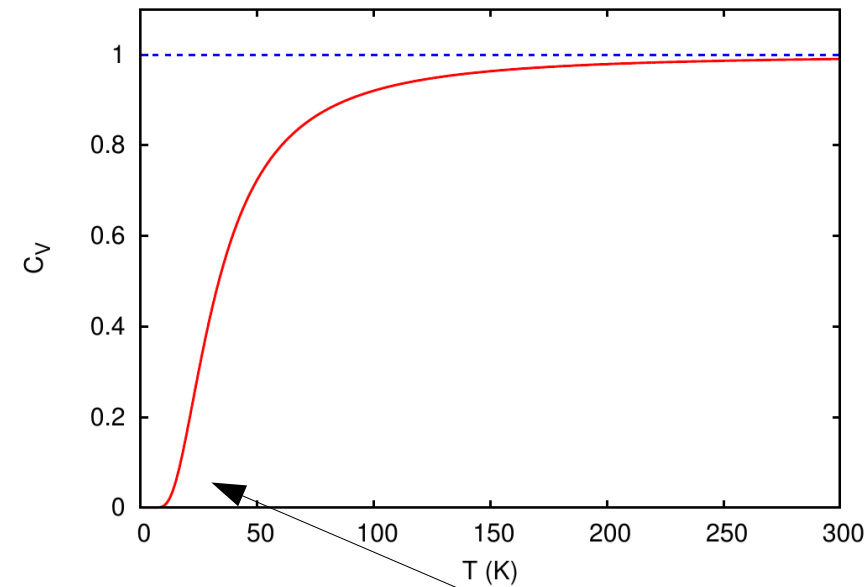
na 1 mol: 
$$U_V = N_A \hbar \omega_0 \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_0} - 1} \right)$$

vibrační příspěvek k měrnému teplu:

$$C_V = \frac{\partial U_V}{\partial T} = \frac{\partial U_V}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T}$$

$$C_V = N_A k_B \left( \frac{\hbar \omega_0}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega_0}}{(e^{\beta \hbar \omega_0} - 1)^2}$$

$$T \rightarrow \infty \quad \beta \rightarrow 0 \quad C_V \rightarrow N_A k_B = R$$



$$\hbar \omega_0 \sim k_B T$$

(nárůst lineární v  $T$ )

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

měrná tepla ideálního plynu:

celková energie (nejen vibrace):

$$\langle U \rangle = \frac{1}{Z} \sum (E_T + E_r + E_V) e^{-\beta(E_T + E_r + E_V)}$$

$$\langle U \rangle = \frac{\sum E_T e^{-\beta E_T} e^{-\beta E_r} e^{-\beta E_V} + \sum E_r e^{-\beta E_r} e^{-\beta E_T} e^{-\beta E_V} + \sum E_V e^{-\beta E_V} e^{-\beta E_T} e^{-\beta E_r}}{Z_T Z_r Z_V}$$

$$\langle U \rangle = \frac{\sum E_T e^{-\beta E_T}}{Z_T} + \frac{\sum E_r e^{-\beta E_r}}{Z_r} + \frac{\sum E_V e^{-\beta E_V}}{Z_V} \quad \Rightarrow \quad \langle U \rangle = \langle E_T \rangle + \langle E_r \rangle + \langle E_V \rangle$$

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_T \quad -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_r \quad -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_V$$

$$C_V = \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} = \frac{\partial \langle E_T \rangle}{\partial T} + \frac{\partial \langle E_r \rangle}{\partial T} + \frac{\partial \langle E_V \rangle}{\partial T}$$

$$\frac{3}{2}R \quad C_V^r \quad C_V^V$$

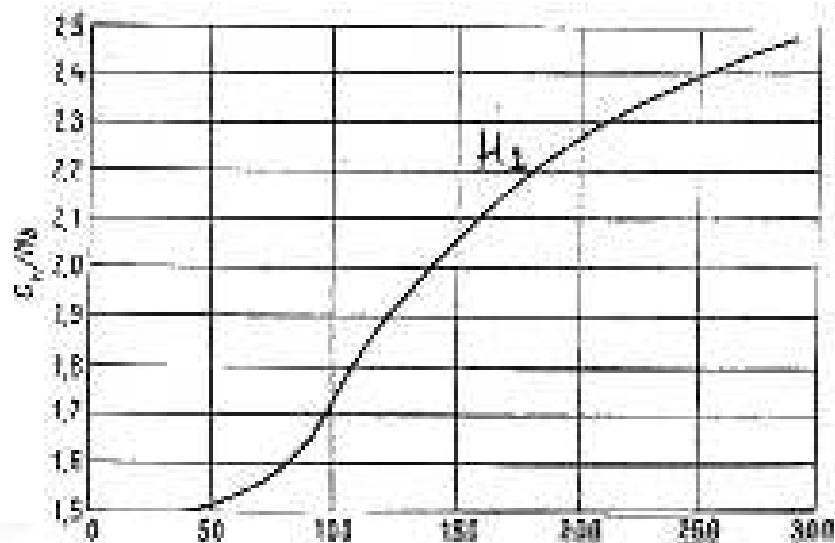
$$E_T = \frac{3}{2}RT \quad (\dots \text{Boltzman})$$

|         | nárůst                          | $\lim T \rightarrow \infty$ |
|---------|---------------------------------|-----------------------------|
| $C_V^V$ | $\hbar\omega_0 \sim k_B T$      | R                           |
| $C_V^r$ | $\frac{\hbar^2}{2I} \sim k_B T$ | $\frac{R}{2}$               |

(char.teplota)

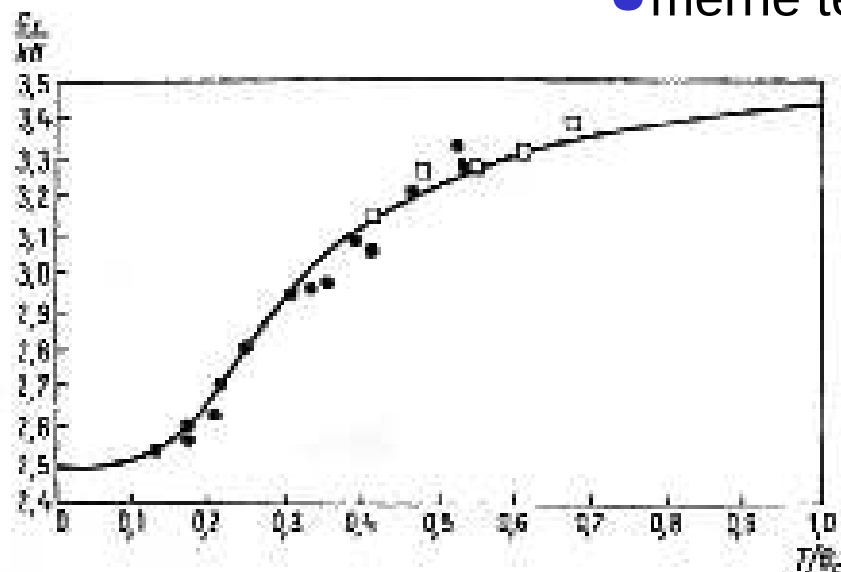
# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

## • měrné teplo rotační



| Molekula             | Charakteristická teplota |
|----------------------|--------------------------|
| H <sub>2</sub> ..... | 85,4                     |
| D <sub>2</sub> ..... | 43                       |
| N <sub>2</sub> ..... | 2,85                     |
| O <sub>2</sub> ..... | 2,07                     |
| HCl .....            | 15,1                     |
| HI .....             | 9,0                      |

## • měrné teplo vibrační



| Molekula             | Charakteristická teplota,<br>1000 °K |
|----------------------|--------------------------------------|
| H <sub>2</sub> ..... | 6,0                                  |
| N <sub>2</sub> ..... | 3,34                                 |
| O <sub>2</sub> ..... | 2,23                                 |
| CO .....             | 3,07                                 |
| HCl .....            | 4,14                                 |
| HBr .....            | 3,7                                  |
| HI .....             | 3,2                                  |

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Přehled stupňů volnosti, molární energie a izochorického měrného tepla pro některé typy molekul.

| typ molekuly                                  | počet stupňů volnosti |         |          | $E$         | $C_v$    |
|-----------------------------------------------|-----------------------|---------|----------|-------------|----------|
|                                               | translační            | rotační | vibrační | (pro 1 mol) |          |
| 1-atomová                                     | 3                     | -       | -        | $3/2 RT$    | $3/2 R$  |
| $n$ -atomová lineární při nízkých teplotách   | 3                     | 2       | -        | $5/2 RT$    | $5/2 R$  |
| $n$ -atomová nelineární při nízkých teplotách | 3                     | 3       | -        | $3 RT$      | $3 R$    |
| 2-atomová při vyšších teplotách               | 3                     | 2       | 1        | $7/2 RT$    | $7/2 R$  |
| 3-atomová lineární při vyšších teplotách      | 3                     | 2       | 4        | $13/2 RT$   | $13/2 R$ |
| 3-atomová nelineární při vyšších teplotách    | 3                     | 3       | 3        | $6 RT$      | $6 R$    |
| 4-atomová nelineární při vyšších teplotách    | 3                     | 3       | 6        | $9 RT$      | $9 R$    |

# Atomová fyzika a elektronová struktura látek

