



ATOMOVÁ SPEKTROMETRIE VALENČNÍCH ELEKTRONŮ

Vítězslav Otruba

1

DEFINICE SPEKTROSKOPIE

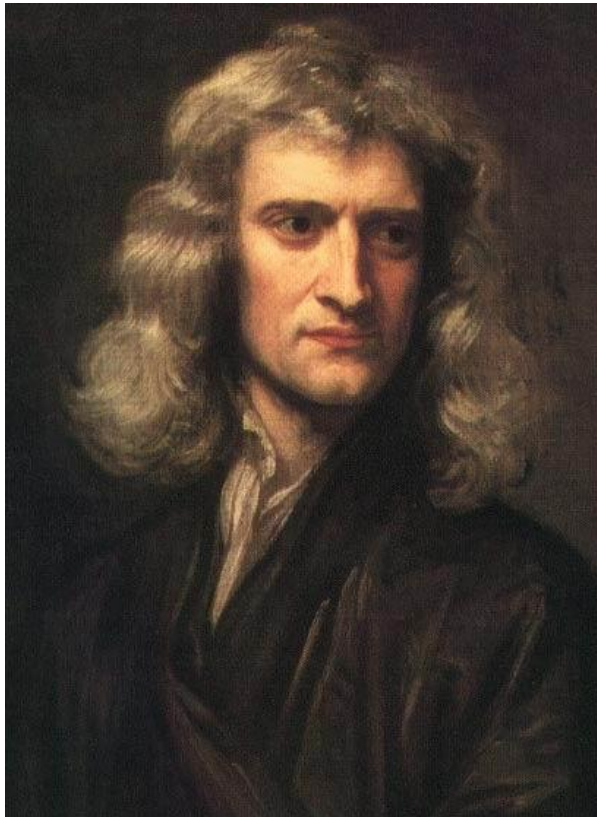
- Spektroskopie je vědním oborem, který se zabývá měřením emise a absorpce různých vlnových délek viditelného i neviditelného záření. Spektroskopie je často užívána ve fyzikální a analytické chemii k identifikaci substancí na základě emitovaného nebo absorbovaného spektra. Zařízení k měření spekter je spektrometr.
- Spektroskopie může být klasifikována na základě veličiny, která je měřena nebo vypočítána, nebo podle měřicího procesu.

ZÁKLADNÍ MILNÍKY V ATOMOVÉ OPTICKÉ SPEKTROSKOPII

- 1672: Isaac Newton, spis „Nová teorie světla a barev“
- 1678: Jan Marek Marci, princip duhy
- 1752: T. Melvill, plamen svíčky pozoruje přes hranol
- 1802: Davy, elektrický oblouk
- 1814: Fraunhofer, spektroskop
- 1846: Herschel: Na, K, Ca, Li, Ba, Cu, Fe
- 1859: Bunsen a Kirchhoff, emise & absorpce
- 1860: Foucalt, dublet sodíku
- 1869: Janssen, kvantitativní spektroskopie
- 1877: Gouy, koncentrický zmlžovač pro plamen
- 1879: Lockyer, oblouková a jiskrová spektra

ZAKLADATELÉ SPEKTROSKOPIE

Isaac Newton (1643-1727)



Jan Marek Marci (1595-1667)



TMAVÉ ČÁRY V SOLÁRNÍM ZÁŘENÍ

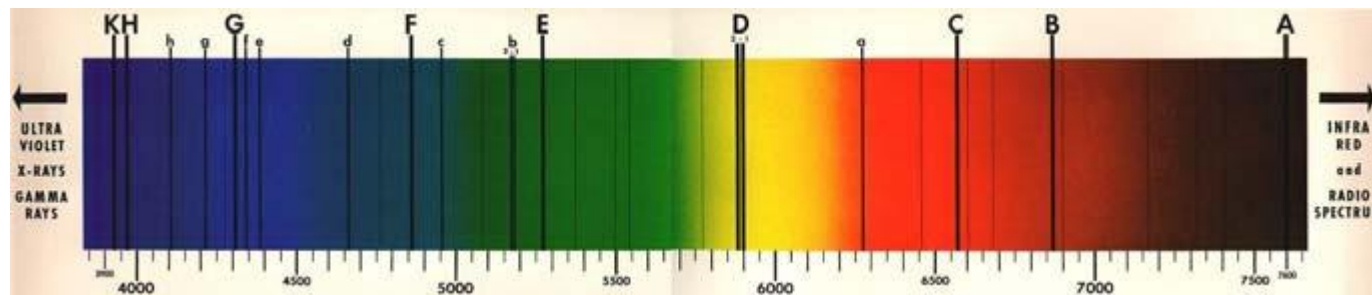
William Hyde Wollaston (1802) a Joseph von Fraunhofer (1813)



Joseph von Fraunhofer
(1787-1826)

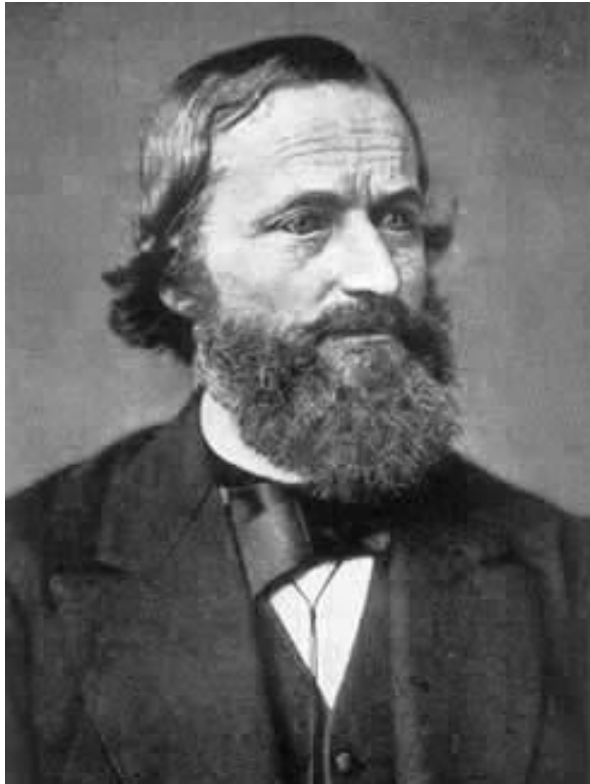


Scan ©American Institute of Physics



ZAKLADATELÉ SPEKTRÁLNÍ ANALÝZY

Gustav Kirchhoff



Robert Bunsen

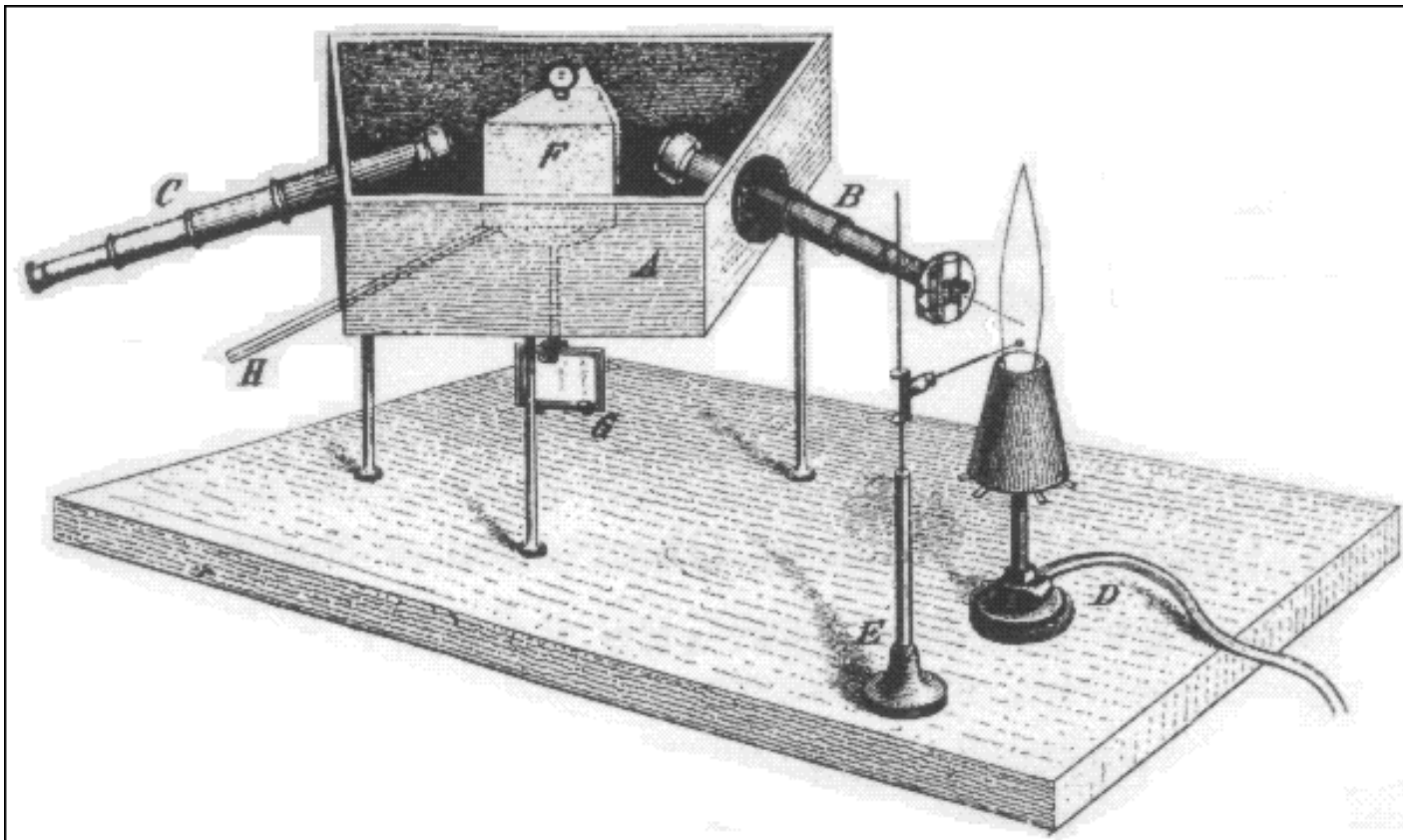


Kirchhoff and Bunsen went on to examine the spectrum of the sun in 1861 and were able to identify the chemical elements in the sun's atmosphere. They discovered two new elements, caesium and rubidium in the course of their investigations.

PRVNÍ PRAKTICKÝ LABORATORNÍ SPEKTROMETR

GUSTAV KIRCHHOFF A ROBERT BUNSEN
Annalen der Physik und der Chemie (1860)

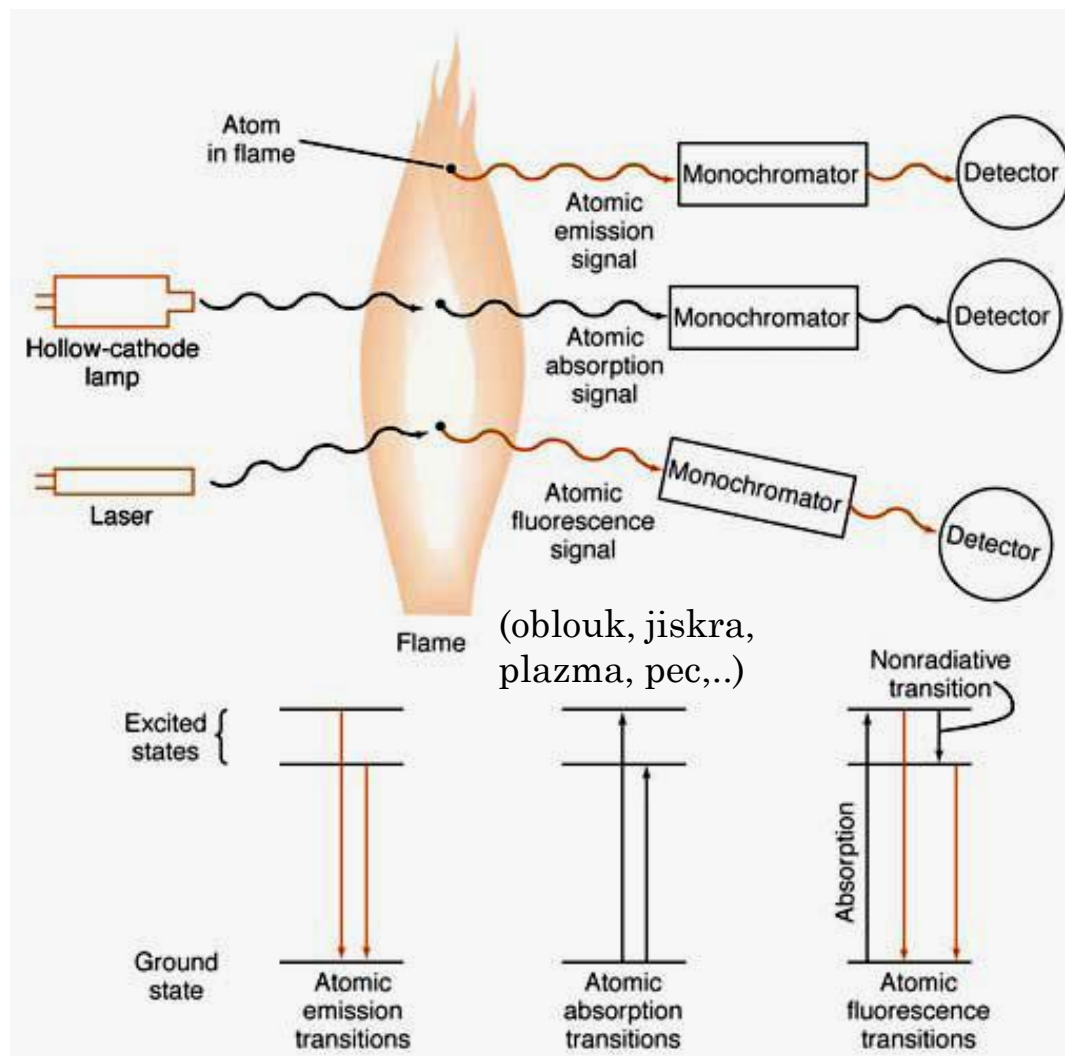
2012
prof. Otruba



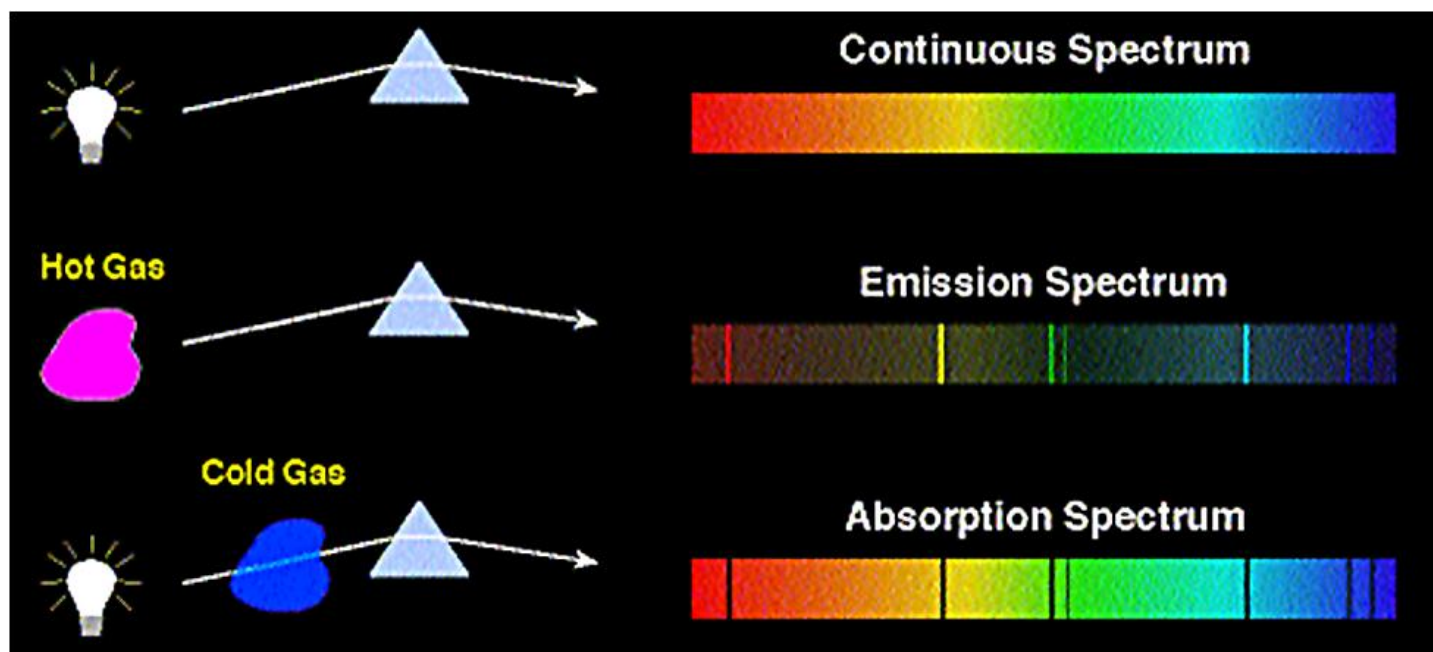
ROBERT BUNSEN IN 1859:

- At present Kirchhoff and I are engaged in a common work which doesn't let us sleep...Kirchhoff has made a wonderful, entirely unexpected discovery in finding the cause of the dark lines in the solar spectrum....thus a means has been found to determine the composition of the sun and fixed stars with the same accuracy as we determine sulfuric acid, chlorine, etc., with our chemical reagents. Substances on the earth can be determined by this method just as easily as on the sun, so that, for example, I have been able to detect lithium in twenty grams of sea water."

ATOMOVÁ SPEKTROMETRIE UV-VIS



ATOMOVÁ SPEKTROMETRIE UV-VIS



ABSORPCE A EMISE FOTONU

- Planckův vztah: $E = h\nu$
- Atomy a molekuly vykazují diskrétní energetické stavy, které lze získat řešením stacionární Schrödingerovy rovnice:
$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$
- Absorpce a emise fotonů je spojena s přechody mezi těmito stavy

ABSORPCE A EMISE FOTONU, EINSTEINOVY KOEFICIENTY

- Pravděpodobnost absorpce fotonu:

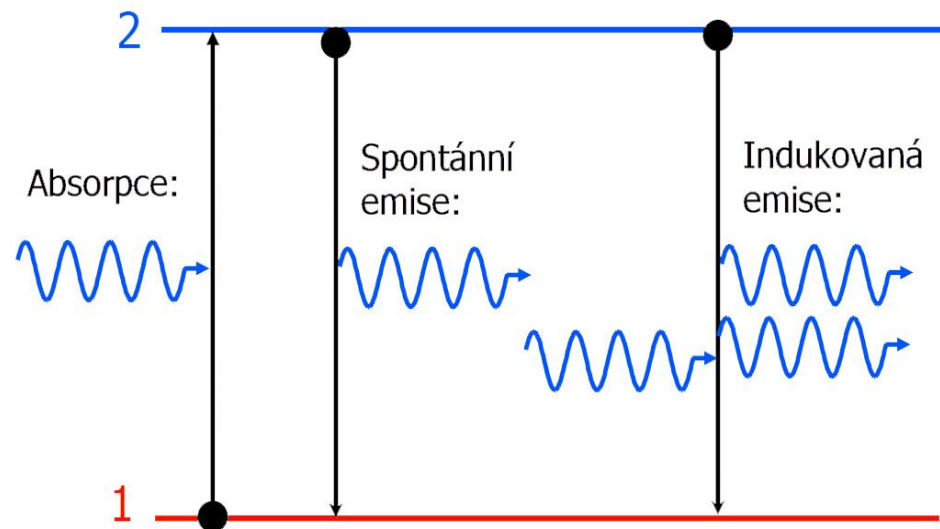
$$w_{01} = n_0 \rho(\nu) B_{01}$$

- Pravděpodobnost spontánní emise:

$$w_{10} = n_1 A_{10}$$

- Pravděpodobnost stimulované emise:

$$w_{10} = n_1 \rho(\nu) B_{10}$$



ČÁROVÁ SPEKTRA – ABSORPCE A SPONTÁNNÍ EMISE

- Pravděpodobnost spontánní emise:

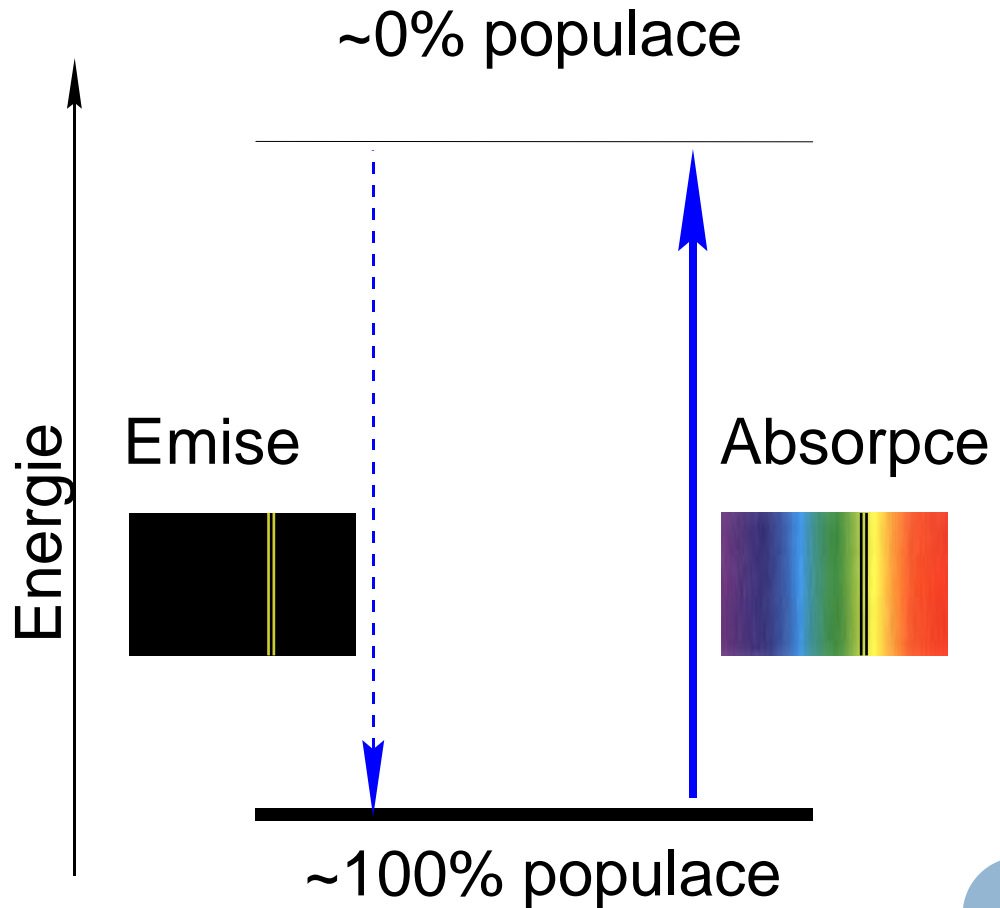
$$w_{10} = n_1 A_{10}$$

$$n_1/n_0 \propto \exp(-\Delta E/T)$$

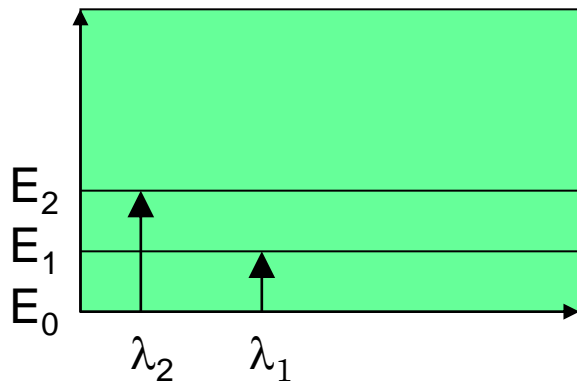
- Pravděpodobnost absorpce fotonu:

$$w_{01} = n_0 \rho(\nu) B_{01}$$

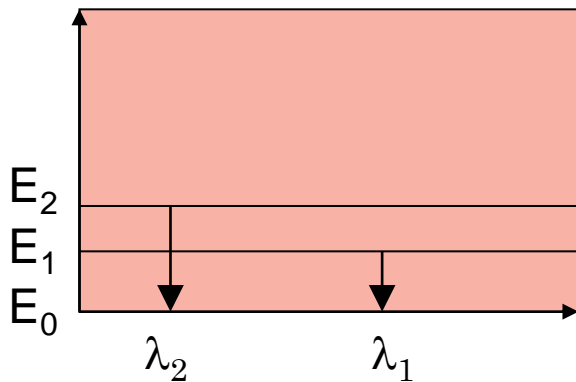
$$(n_0 - n_1)/n \approx 1$$



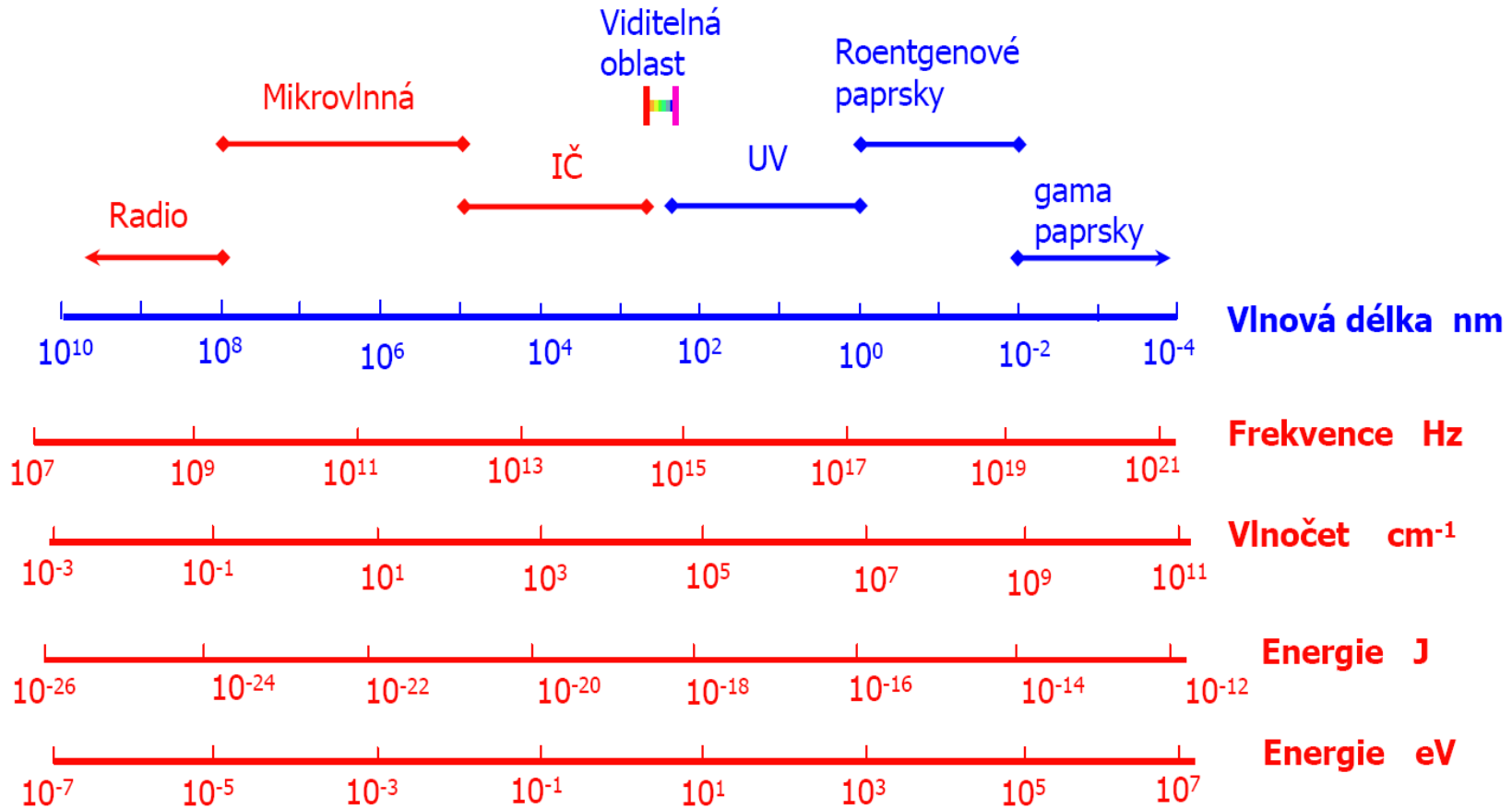
PROČ JSOU ČÁROVÁ?



- Důvodem je, že elektrony v atomovém orbitalu mohou nabývat jen určitých výrazně rozdílných energií a přechod elektronu z jednoho orbitalu do druhého přijetím nebo odevzdáním foton o energii, která právě odpovídá $E_1 - E_0$
- Hladiny energie jsou dány hlavním (n) a vedlejším (l) kvantovým číslem
- V atomu se v důsledku absorpce a nebo emise může měnit jen rozložení elektronů na příslušných atomových orbitalech, nikoliv např. rotační a vibrační stavy



ŠKÁLA VLNOVÝCH DÉLEK A ENERGIÍ, POUŽÍVANÉ JEDNOTKY



VZNIK A ZÁKONITOSTI EMISNÍCH ATOMOVÝCH SPEKTER

- využití čárových spekter atomů intervalu vlnových délek: 10 - 800 nm.
- spektra od 200 do 800 nm zahrnují ultrafialovou a viditelnou oblast, pod 200 nm ultrafialovou vakuovou oblast
- spojitě spektrum (svědčící o změně vibrační a rotační energie molekul nebo jejich fragmentů) není v atomové emisní spektrometrii využitelné a jeho vznik je nežádoucí

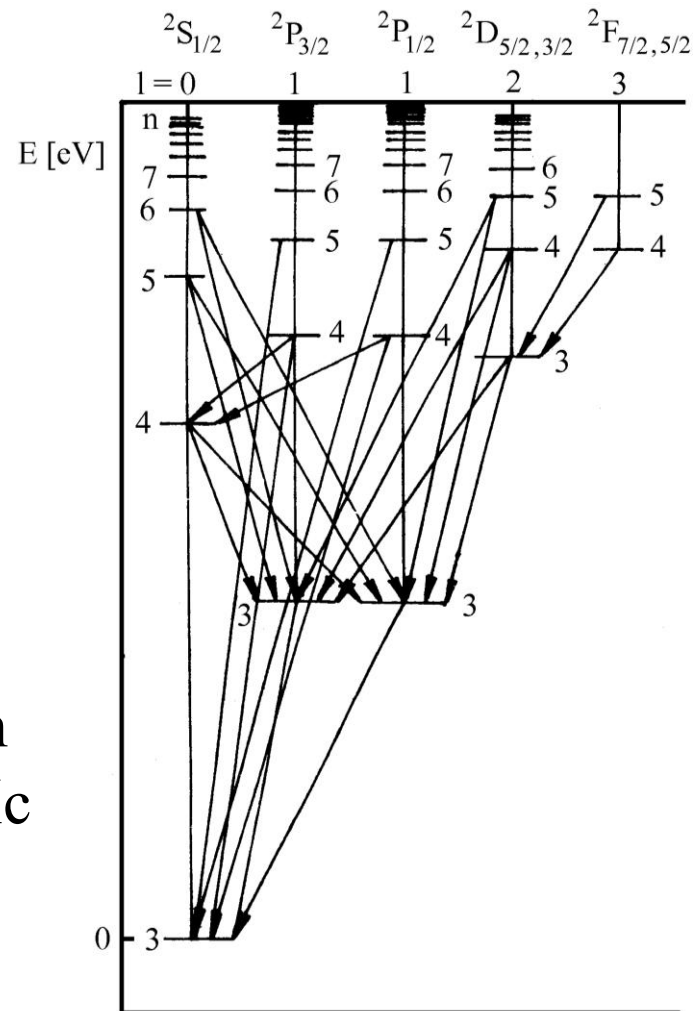
VZNIK A ZÁKONITOSTI EMISNÍCH ATOMOVÝCH SPEKTER

Atomová spektra - vznikají přechodem valenčních elektronů atomů prvků (nebo iontů prvků) mezi různými energetickými stavy

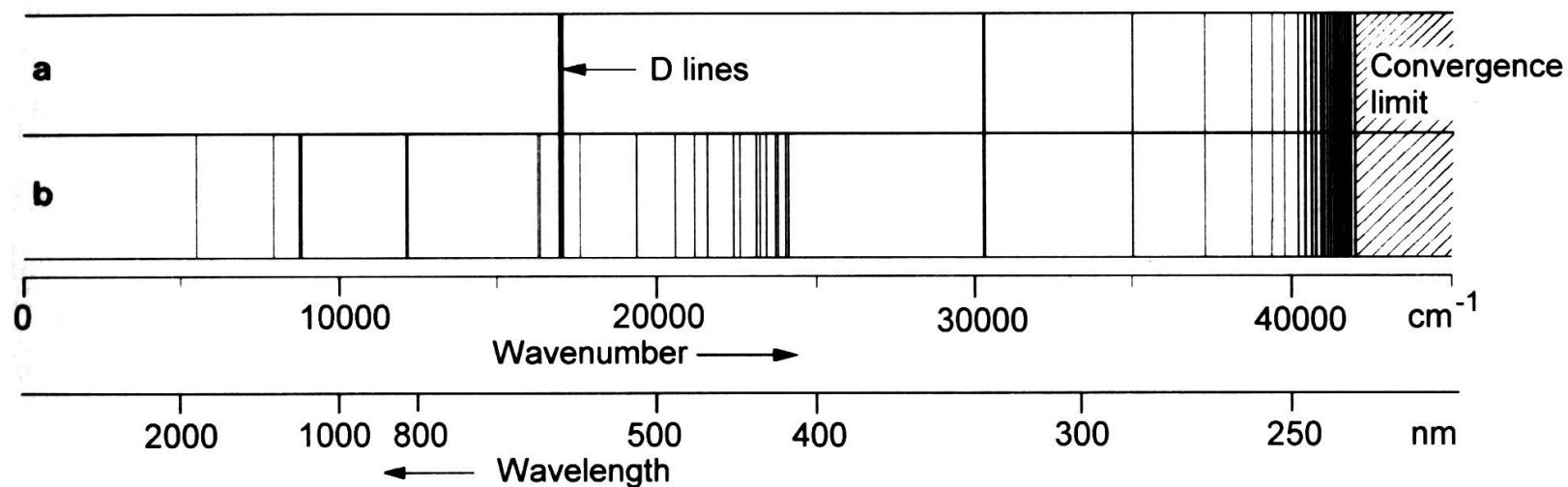
Návratem elektronů z vyšších energetických hladin - vznik spektrálních čar:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h \cdot \nu$$

Ve srovnání s absorpčním spektrem velké množství čar – až několik tisíc (u přechodných kovů)



EMISNÍ A ABSORPČNÍ SPEKTRUM SODÍKU

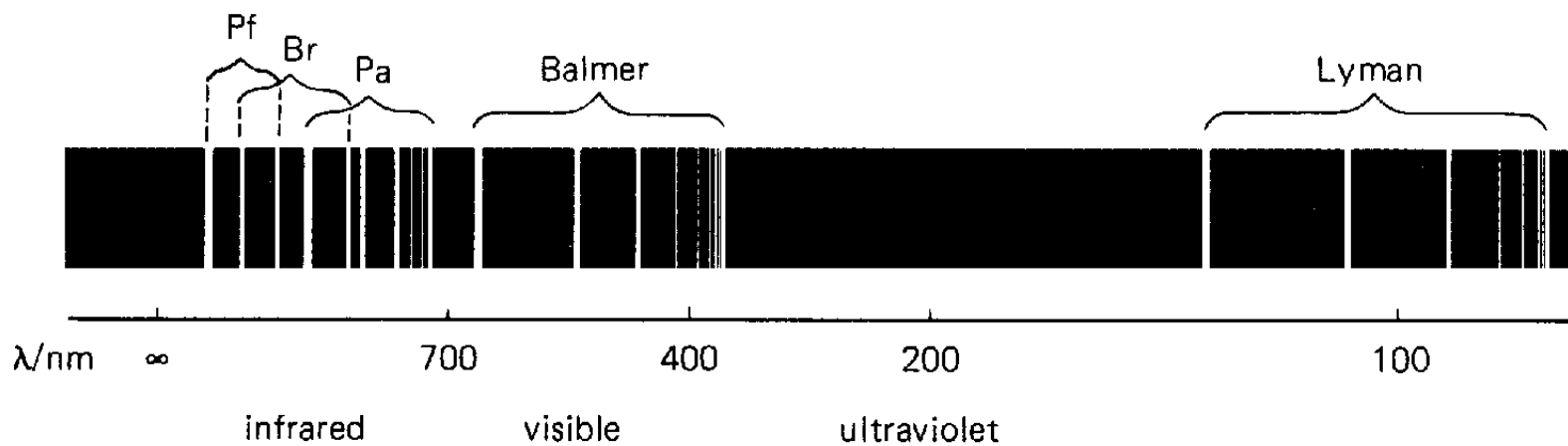


a) Absorpční spektrum

b) Emisní spektrum

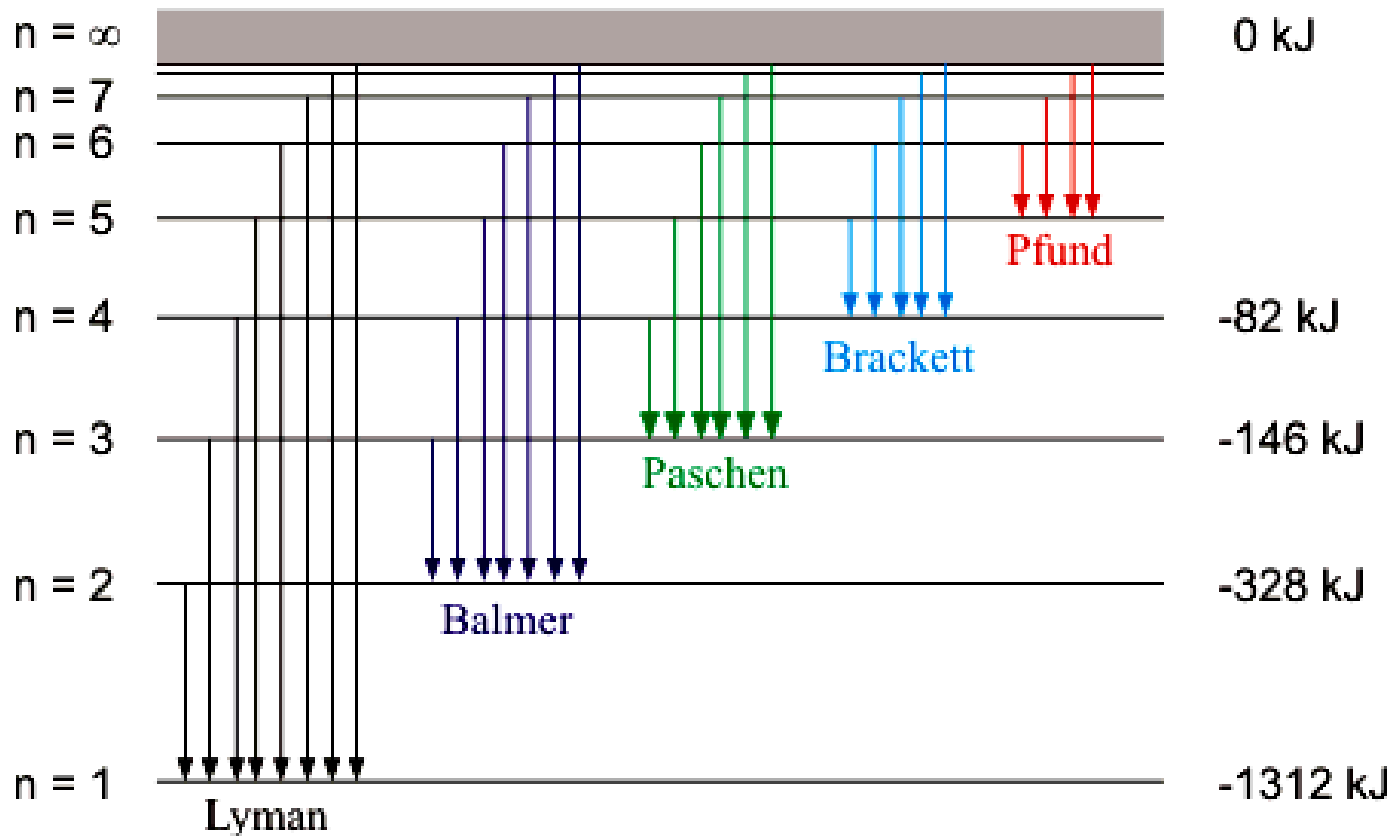
ČÁRY SE DĚLÍ DO SÉRIÍ

Emisní spektrum vodíku



(Pf = Pfund Br = Brackett Pa = Paschen) Br overlaps Pf and Pa

SÉRIE V EMISNÍM SPEKTRU VODÍKU



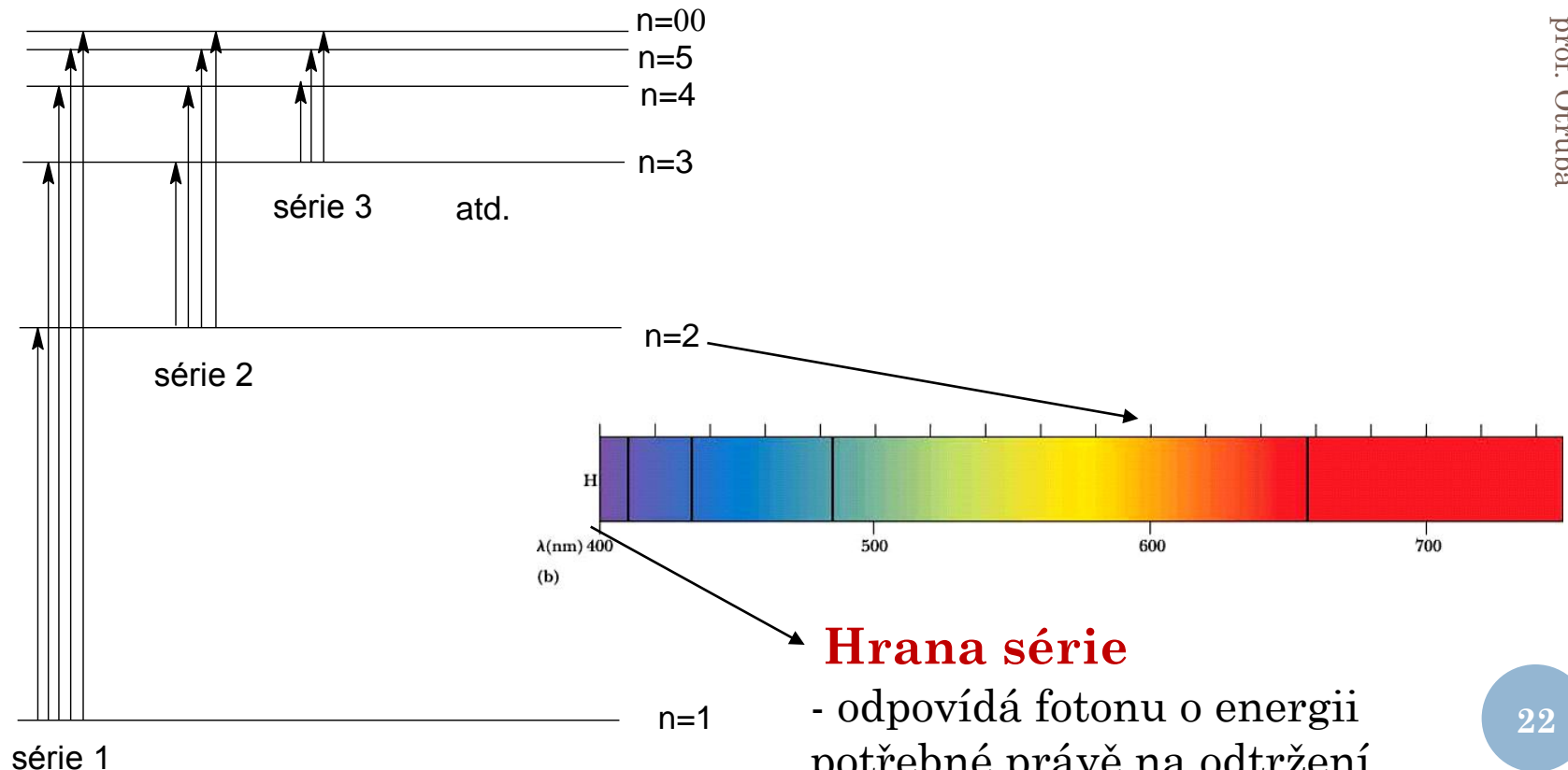
Do dané série patří čáry odpovídající přeskokům ze všech energeticky vyšších hladin na **jedinou** pro danou sérii **charakteristickou hladinu**

BUZENÍ EMISNÍHO SPEKTRA UV-VIS

- Dodání budící (excitační) energie atomům v plynném stavu:
 - Termicky vzájemnými srážkami
 - Absorpcí záření, fotonů
- Teplota excitačního zdroje: střední kinetická energie budících částic < budící energie přítomných atomů (iontů)
- Excitační zdroje:
 - Plamen
 - Plazma
 - Laser
- Hodnoty budících energií (excitačních potenciálů):
 - Běžné kovy < 5 eV
 - Alkalické kovy 1,5-2 eV
 - Nekovy > 5 eV
 - VUV oblast > 10 – 20 eV
- $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

ABSORPČNÍ SPEKTRA ATOMŮ - OPĚT SPEKTRÁLNÍ SÉRIE

Tentokrát je rozlišujeme podle přeskoků z daného n (hlavního kvantového čísla) na všechny možné stavy vyšší



Hrana série

- odpovídá fotonu o energii potřebné právě na odtržení elektronu na periferii atomu

ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTRA

Na s elektronovou konfigurací [Ne] 3s¹ (1 val. e-)

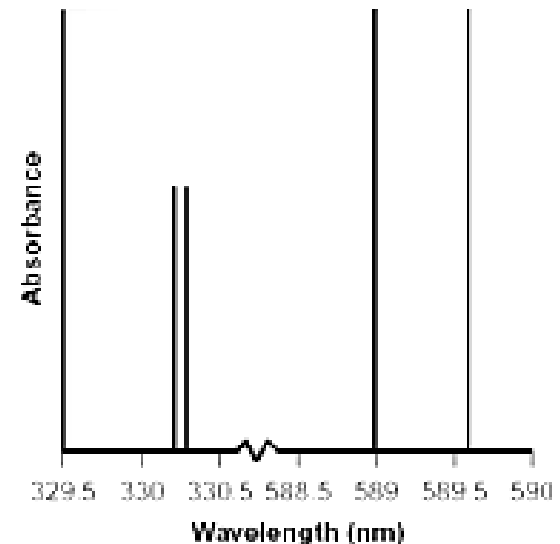
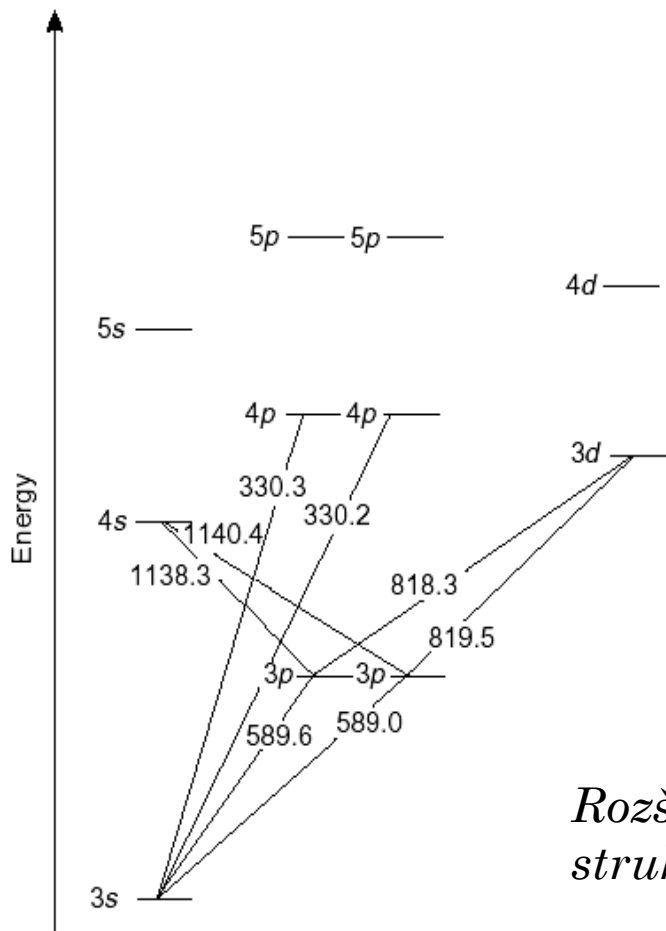
Absorpce fotonu je spojena s excitací e⁻ do atomového orbitalu s vyšší E.

Povolený přechod (výběrové pravidlo):

$$\Delta L = \pm 1$$

povolené s → p

zakázané s → d



Rozštěpením hladin vzniká násobná struktura (multiplicita): dublety, triplety, ...

ATOMOVÁ SPEKTRA

- K popisu E hladin atomu se používají spektroskopické termy (Russell Saunders):

$$\mathbf{n^{2S+1}L_J}$$

- n – hlavní kvantové číslo
- L – vedlejší kvantové číslo (S pro $L=0$; P pro $L=1$, D pro $L=2$, ...)
- J – celkové vnitřní kvantové číslo, vypočte se $J = L+S$
- S – spinové kvantové číslo
- Term Na v základním stavu: $3\ ^2S_{1/2}$.

$$n = 3; J = 0 + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}; (2S+1) = 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$$

V absorpčním spektru Na jsou čáry z termu $3\ ^2S_{1/2}$ na P termy:

$$3\ ^2S_{1/2} \rightarrow 3\ ^2P_{1/2} \text{ a } 3\ ^2P_{3/2} \text{ (589,6 a 589,0 nm)}$$

$$3\ ^2S_{1/2} \rightarrow 4\ ^2P_{1/2} \text{ a } 4\ ^2P_{3/2} \text{ (330,3 a 330,2 nm)}$$

VÝBĚROVÁ PRAVIDLA

- hlavní kvantové číslo se může měnit libovolně, ale musí být provázeno změnou vedlejšího kvantového čísla
- vedlejší, orbitální kvantové číslo se může měnit o jedničku: $\Delta L = \pm 1$ (dovolené jsou jen přechody elektronu $s \rightarrow p$, $p \rightarrow s$, $p \rightarrow d$, $d \rightarrow p$ atp.)
- vnitřní kvantové číslo se může měnit o jedničku nebo zůstat stejné: $\Delta J = \pm 1$ nebo $\Delta J = 0$.

FOTON

Energie fotonu: $E = h\nu$

Hmotnost fotonu: $m = \frac{h\nu}{c_0^2} = \frac{h}{\lambda_0 c_0^2}$

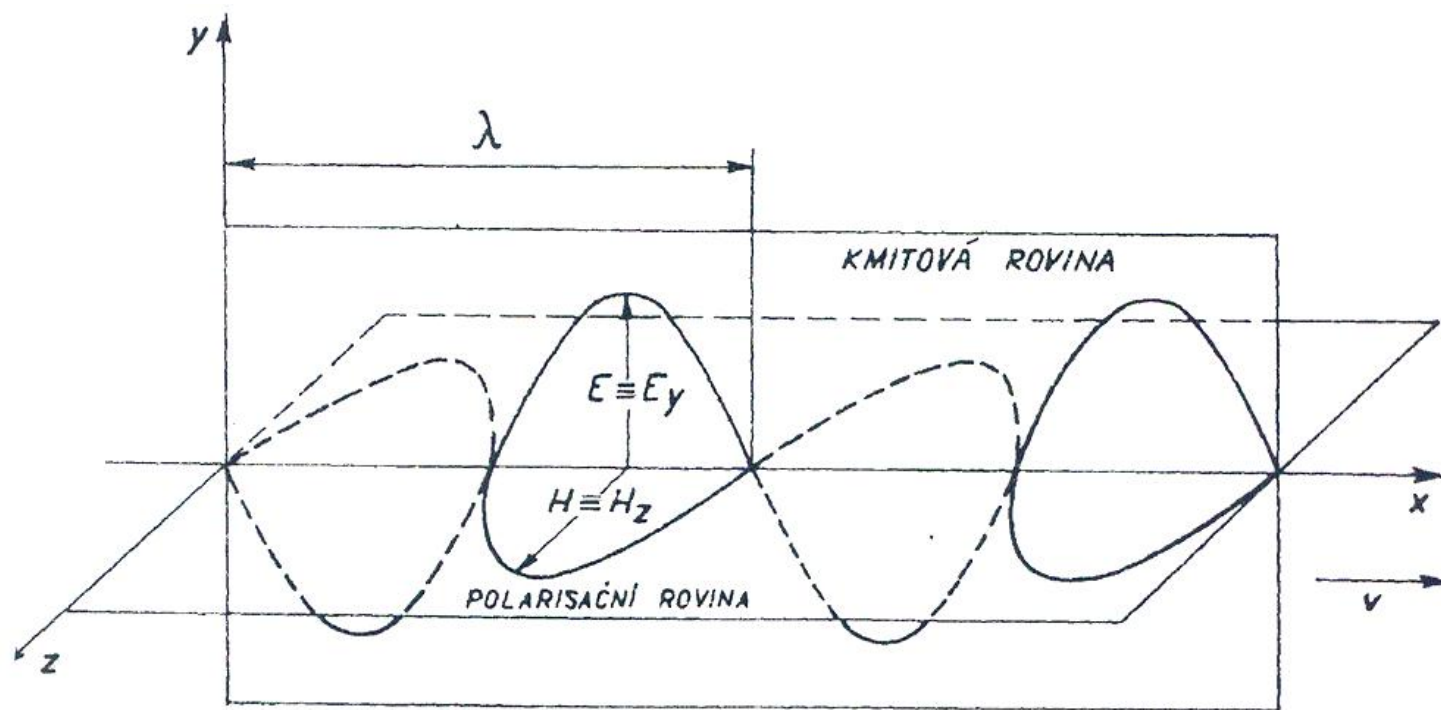
Vlnová délka	Hmotnost kg	Energie eV	Energie J/mol
30 m (krátké rozhlasové vlny)	$7,35 \cdot 10^{-44}$ kg	$4 \cdot 10^{-8}$ eV	0,004 J/mol
570 nm (maximum citlivosti oka)	$3,9 \cdot 10^{-34}$ kg	2,1 eV	170 kJ/mol
0,1 nm (rentgenovo záření)	$2,22 \cdot 10^{-30}$ kg	$1,23 \cdot 10^4$ eV	$1,1 \cdot 10^9$ J/mol
200 am ($2 \cdot 10^{-16}$ m), kosmické záření	$1,1 \cdot 10^{-26}$ kg	$6,15 \cdot 10^9$ eV	$5,1 \cdot 10^{15}$ J/mol
----- elektron	$9,109 \cdot 10^{-31}$ kg		
----- atom vodíku	$1,673 \cdot 10^{-27}$ kg		

ELEKTROMAGNETICKÁ VLNA = ROVINNÁ POSTUPNÁ VLNA SE SINUSOVÝM PRŮBĚHEM

V homogenním izotropním prostředí bez elektrických nábojů platí lineární vztahy

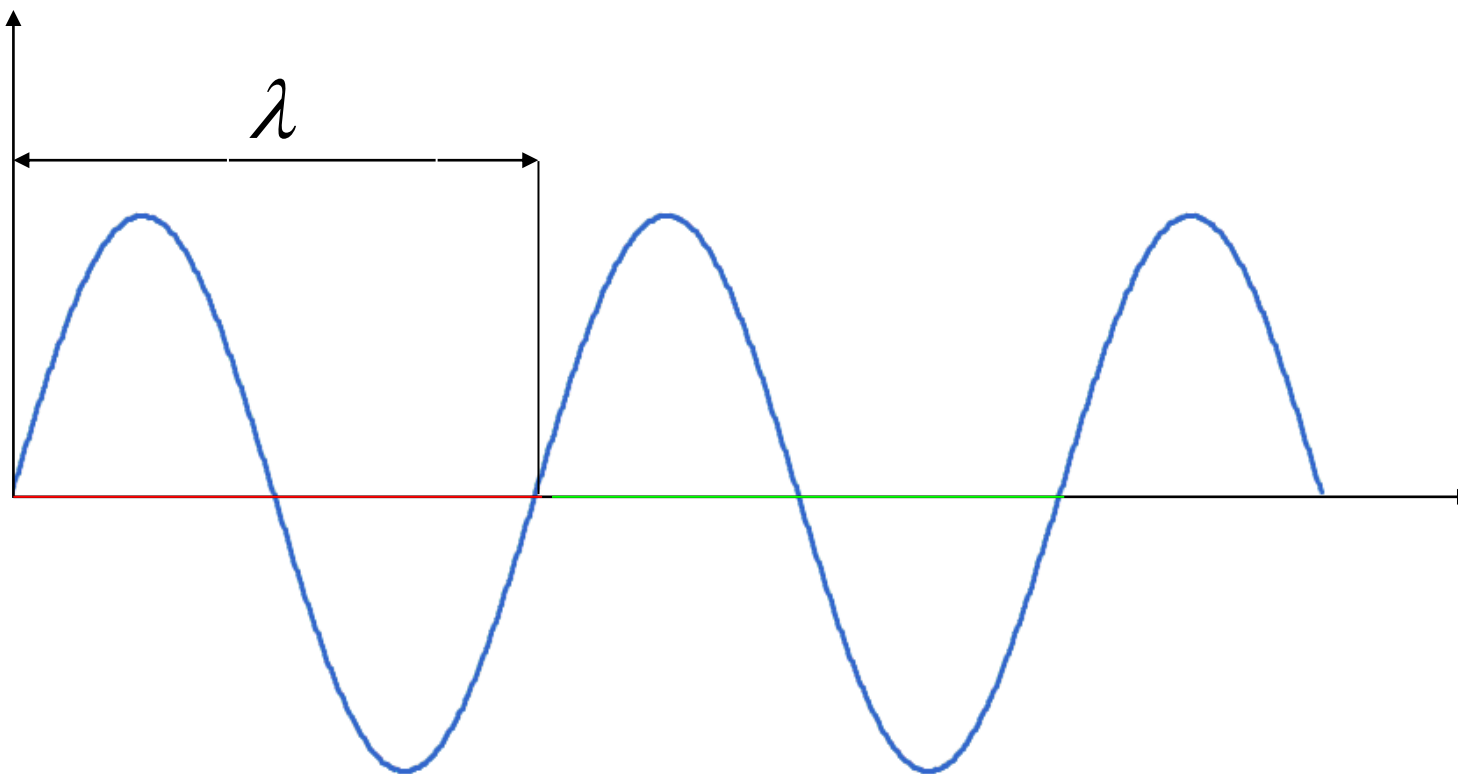
a zákon superpozice – **nevznikají nové kmitočty**

Každé periodické vlnění je možno považovat za **směs vlnění čistě sinusových** (Fourierův rozvoj) a vyšetřovat každé zvlášť.



CHARAKTERIZACE ZÁŘENÍ

- Vlnová délka - (λ) : jednotky: **m** (obvykle **nm**)

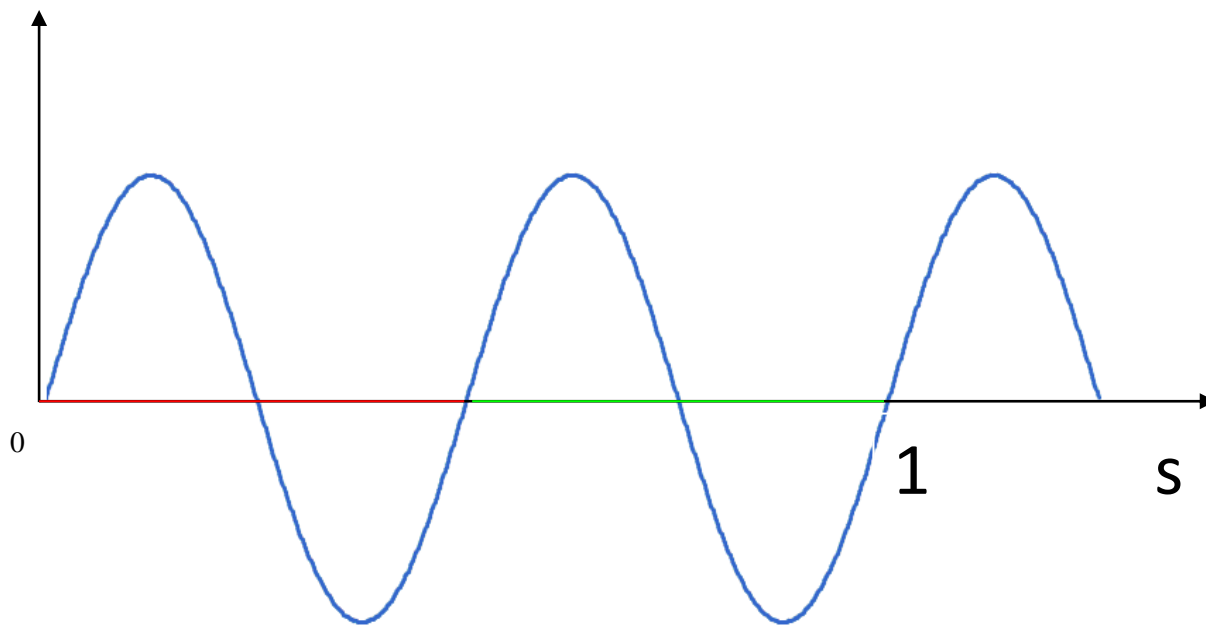


CHARAKTERIZACE ZÁŘENÍ

- Frekvence – (ν) : jednotky: **Hz**

- udává počet kmitů elektromagnetické vlny za sekundu, během 1 s došlo ke 2 kmitům (1 kmit = 1 vlna) , a proto je frekvence 2 Hz

Souvisí s povahou fotonu



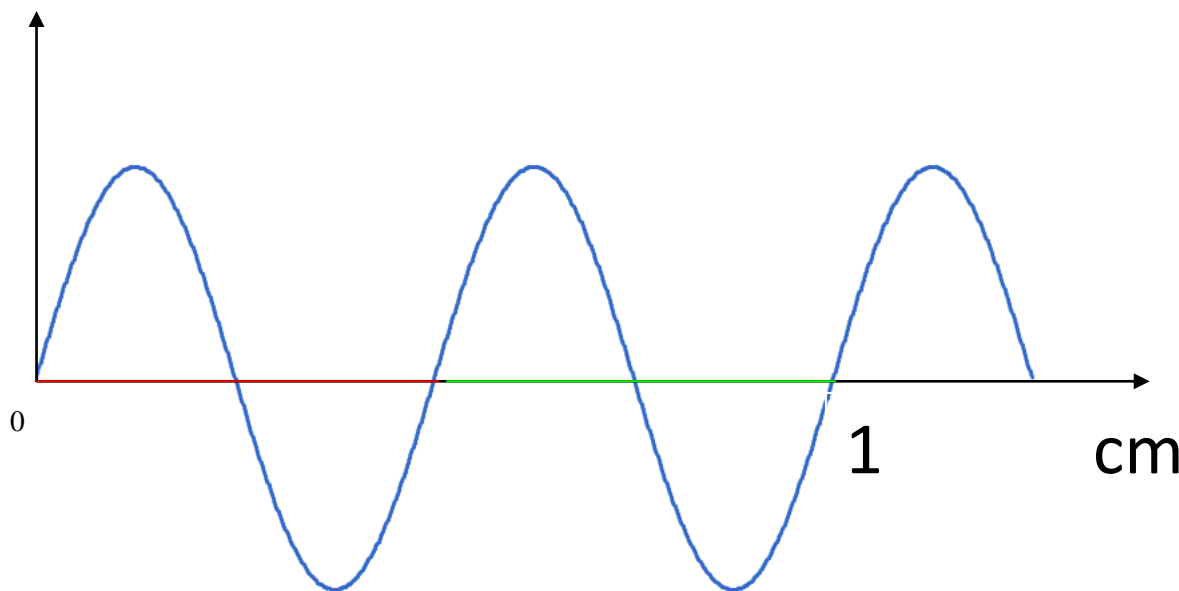
$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

CHARAKTERIZACE ZÁŘENÍ

- Vlnočet – ($\tilde{\nu}$) – jednotky m^{-1} (obvykle cm^{-1})

– udává počet vln připadajících na dráhu 1 cm, jednotka cm^{-1} , v tomto případě připadají na 1 cm 2 vlny, vlnčet je 2 cm^{-1}

Souvisí s povahou fotonu



$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

VÝKON ZÁŘENÍ

- Měřítkem výkonu přenášeného záření je Poyntigův vektor: $\mathbf{P} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$
- Střední hodnota \mathbf{P} udává hustotu zářivého toku Ψ :

$$\Psi = \frac{1}{T} \int_0^T \mathbf{P} dt \quad [Wm^{-2}] \quad T = \frac{1}{\nu}$$

Pro poměr H a E platí:

$$\frac{H}{E} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \quad \nu = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}} \quad \lambda_0 = \frac{c}{\nu}$$

ε = permitivita
 μ = permeabilita
 ν = rychlost
 λ_0 = kmitočet

ELEKTROMAGNETICKÉ ZÁŘENÍ

Rychlost záření ve vakuu: $c_0 = 299\,793\,000$ m/s přesně

$$\frac{dc_0}{d\lambda} = 0$$

Rychlost záření v hmotném prostředí: $c_n = c_0/n$, kde n je index lomu

$$\frac{dc_n}{d\lambda} \neq 0$$

Vlnová délka: $\lambda_0 = \frac{c_0}{\nu}$, $\lambda_n = \frac{c_0}{\nu n}$, $n_{vzd} = 1,00028$

Vlnočet: $\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$

PŘEHLED NÁZVŮ, SYMBOLŮ A JEDNOTEK ZÁŘIVÉ ENERGIE

Název	Symbol	Definice	rozměr	SI jednotka	prakt.j.
zářivý tok	Φ_e	výkon záření	výkon	W	W
energie	Q_e	$Q = \int_0^t \Phi dt$	energie	J	Ws = J
zářivost, intenzita	I_e	$I_e = \frac{\Phi}{\Omega}$	Výkon/prostorový úhel	Wsr ⁻¹	Wsr ⁻¹
zář	L_e, B	$L_e = \frac{\Phi}{S\Omega}$	Výkon/prostorový úhel.plocha	Wsr ⁻¹ m ⁻²	Wsr ⁻¹ cm ⁻²
emisivita	J	$J = \frac{\Phi}{V\Omega}$	výkon/prostorový úhel.objem	Wsr ⁻¹ m ⁻³	Wsr ⁻¹ cm ⁻³
hustota energie	w, u	$w = \frac{Q}{V}$	energie/objem	Jm ⁻³	Jcm ⁻³
ozáření	E_e	$E = \frac{\Phi}{S}$	výkon/plocha	Wm ⁻²	Wcm ⁻²
(zářivá) exposice	H_e	$H = \int_0^t E dt$	výkon.čas/plocha	Jm ⁻²	Jcm ⁻²

ENERGETICKÉ A SPEKTRÁLNÍ VELIČINY

Zářivé veličiny s indexem e jsou veličiny energetické. Obecně mohou být funkcemi λ , ν , T aj. Někdy je nutné uvažovat hodnoty Ψ , Φ , I ... v úzkém rozmezí těchto veličin, např. v úzkém rozmezí $\Delta\lambda$. Zvolíme-li interval $\Delta\lambda \rightarrow d\lambda$ můžeme na něj připadající část energie považovat za přímo úměrnou jeho šířce $d\lambda$, na př:

$$d\Phi_e = \Phi_\lambda d\lambda \quad dQ_e = Q_\lambda d\lambda$$

a koeficienty úměrnosti

$$\Phi_\lambda = \frac{d\Phi_e}{d\lambda} \quad Q_\lambda = \frac{dQ_e}{d\lambda}$$

se nazývají **spektrální (monochromatický) zářivý tok**, **spektrální (monochromatická) zářivá energie**. Celkový zářivý tok (energii) v celém spektrálním rozsahu se stanoví integrací přes celý obor vlnových délek:

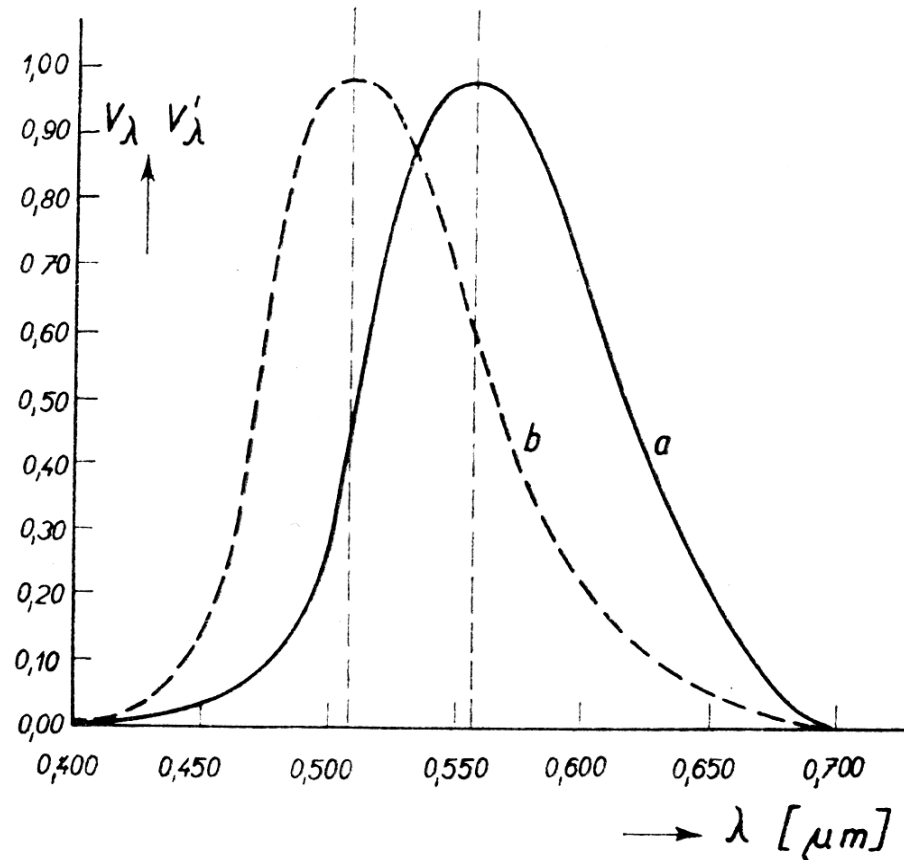
$$\Phi_e = \int_0^{\infty} \Phi_\lambda d\lambda \quad Q_e = \int_0^{\infty} Q_\lambda d\lambda$$

FOTOMETRIE

- **Fotometrie** se zabývá pouze světlem, tj. viditelným zářením, a posuzuje je z hlediska vnímání světla lidským okem.
- Vlastním receptorem světla v lidském oku je sítnice, která se skládá z čípků a tyčinek.
 - Čípky rozeznávají barvy, reagují jen na vyšší intenzity světla (*fotopické* vidění).
 - Tyčinky nemají schopnost rozeznávat barvy, vnímají ale světlo i při velmi malých intenzitách (*skotopické* vidění, až jednotky fotonů).

CITLIVOST LIDSKÉHO OKA

- **Světelný tok Φ** je charakteristická veličina zářivého toku, vyjadřující jeho schopnost způsobit zrakový vjem, určena pomocí přijatých hodnot poměrné světelné účinnosti.
- Světelný tok je udáván v lumenech, zářivý (P) ve wattech, koeficient úměrnosti K_m (lm-W):



$$d\Phi = K_m V_\lambda dP = K_m V_\lambda P_\lambda d\lambda \quad \text{a-fotopické, b-skotopické vidění}$$