

- 1 Struktura molekul
- 2 Přechody**
- 3 Za hranicemi Bornovy-Oppenheimerovy aproximace
- 4 Optická emisní spektroskopie (nejen) plazmatu
- 5 Fotoluminiscence
- 6 Fotoluminiscenční diagnostika
- 7 Laserem indukovaná fluorescence plazmatu

Popis přechodu poruchovou metodou

$$i\hbar \frac{d\Psi}{dt} = (\hat{H}_0 + \hat{P}) \Psi$$

$$\Psi = \sum_i c_i e^{-i \frac{E_i}{\hbar} t} \psi_i$$

$$\hat{H}_0 \psi_i = E_i \psi_i$$

$$i\hbar \sum_i \left(-i \frac{E_i}{\hbar}\right) c_i e^{-i \frac{E_i}{\hbar} t} |\psi_i\rangle + i\hbar \sum_i \frac{dc_i}{dt} e^{-i \frac{E_i}{\hbar} t} |\psi_i\rangle = \sum_i c_i \hat{H}_0 e^{-i \frac{E_i}{\hbar} t} |\psi_i\rangle + \sum_i c_i \hat{P} e^{-i \frac{E_i}{\hbar} t} |\psi_i\rangle$$

$$\left| \langle \psi_j | e^{i \frac{E_j}{\hbar} t} \right.$$

$$i\hbar \frac{dc_j}{dt} \approx c_0 \langle \psi_j | \hat{P} | \psi_0 \rangle e^{i \frac{E_j - E_0}{\hbar} t}$$

$$\frac{dc_j}{dt} \approx -\frac{i}{\hbar} c_0 e^{i \frac{E_j - E_0}{\hbar} t} \langle \psi_j | \hat{P} | \psi_0 \rangle$$

Pravděpodobnost přechodu $\psi_0 \rightarrow \psi_j$ je úměrná

$$|\langle \psi_j | \hat{P} | \psi_0 \rangle|^2$$

Pokud je poruchou elektrické pole (např. způsobené elektromagnetickým zářením), je porucha úměrná intenzitě el. pole a dipólovému momentu

$$\hat{P} = e \vec{E} \cdot \left(\sum_i \vec{r}_i - \sum_j Z_j \vec{R}_j \right)$$

Výběrová pravidla

$$\begin{aligned}\psi &\approx \psi_e \psi_v \psi_r \psi_{e,spin} \\ \langle \psi_j | \hat{P} | \psi_0 \rangle &\propto \left\langle \psi_{j,e} \psi_{j,v} \psi_{j,r} \psi_{j,e,spin} \left| \sum_i \vec{r}_i - \sum_j Z_j \vec{R}_j \right| \psi_{0,e} \psi_{0,v} \psi_{0,r} \psi_{0,e,spin} \right\rangle = \\ &= \left\langle \psi_{j,e} \psi_{j,v} \psi_{j,r} \left| \sum_i \vec{r}_i - \sum_j Z_j \vec{R}_j \right| \psi_{0,e} \psi_{0,v} \psi_{0,r} \right\rangle \langle \psi_{j,e,spin} | \psi_{0,e,spin} \rangle\end{aligned}$$

Povolené přechody nemění spin, $\Delta S = 0$.

$$\begin{aligned}\langle \psi_j | \hat{P} | \psi_0 \rangle &\propto \left\langle \psi_{j,e} \left| \sum_i \vec{r}_i \right| \psi_{0,e} \right\rangle \langle \psi_{j,v} \psi_{j,r} | \psi_{0,v} \psi_{0,r} \rangle - \\ &- \left\langle \psi_{j,e} | \psi_{0,e} \right\rangle \left\langle \psi_{j,v} \psi_{j,r} \left| \sum_j Z_j \vec{R}_j \right| \psi_{0,v} \psi_{0,r} \right\rangle\end{aligned}$$

Přechody se změnou elektronového stavu:

$$\langle \psi_j | \hat{P} | \psi_0 \rangle \propto \left\langle \psi_{j,e} \left| \sum_i \vec{r}_i \right| \psi_{0,e} \right\rangle \langle \psi_{j,v} | \psi_{0,v} \rangle \langle \psi_{j,r} | \psi_{0,r} \rangle \langle \psi_{j,e,spin} | \psi_{0,e,spin} \rangle$$

Výběrová pravidla

$$\langle \psi_j | \hat{P} | \psi_0 \rangle \propto \left\langle \psi_{j,e} \left| \sum_i \vec{r}_i \right| \psi_{0,e} \right\rangle \langle \psi_{j,v} | \psi_{0,v} \rangle \langle \psi_{j,r} | \psi_{0,r} \rangle \langle \psi_{j,e,spin} | \psi_{0,e,spin} \rangle$$

Spin elektronů	$\Delta S = 0$ $\Delta \Sigma = 0$
Orbitální stav elektronů	$\Delta \Lambda = 0, \pm 1$ $\Delta \Omega = 0, \pm 1$ $g \leftrightarrow u, g \not\leftrightarrow g, u \not\leftrightarrow u$ $\Sigma - \Sigma : + \leftrightarrow +, - \leftrightarrow -, + \not\leftrightarrow -$
Vibrace	Franck-Condonovy faktory
Rotace	$\Delta R = 0, \pm 1$ Hönl - Londonovy faktory

Výběrová pravidla – spin

$$\langle \psi_j | \hat{P} | \psi_0 \rangle \propto \left\langle \psi_{j,e} \left| \sum_i \vec{r}_i \right| \psi_{0,e} \right\rangle \langle \psi_{j,v} | \psi_{0,v} \rangle \langle \psi_{j,r} | \psi_{0,r} \rangle \langle \psi_{j,e,spin} | \psi_{0,e,spin} \rangle$$

Spin elektronů	$\Delta S = 0$
	$\Delta \Sigma = 0$

Slabé přechody se změnou multiplicity umožněny díky spin-orbitální interakci, zejména v přítomnosti těžkého atomu.

Výběrová pravidla – orbitální pohyb

$$\langle \psi_j | \hat{P} | \psi_0 \rangle \propto \left\langle \psi_{j,e} \left| \sum_i \vec{r}_i \right| \psi_{0,e} \right\rangle \langle \psi_{j,v} | \psi_{0,v} \rangle \langle \psi_{j,r} | \psi_{0,r} \rangle \langle \psi_{j,e,spin} | \psi_{0,e,spin} \rangle$$

Orbitální stav elektronů	$\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ $\Delta\Omega = 0, \pm 1$ $g \leftrightarrow u, g \not\leftrightarrow g, u \not\leftrightarrow u$ $\Sigma - \Sigma : + \leftrightarrow +, - \leftrightarrow -, + \not\leftrightarrow -$
--------------------------	---

$$\int_0^{2\pi} e^{-i\lambda_j\varphi} x e^{i\lambda_0\varphi} d\varphi = r \int_0^{2\pi} e^{-i\lambda_j\varphi} \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2} e^{i\lambda_0\varphi} d\varphi = \frac{r}{2} \int_0^{2\pi} e^{i(\lambda_0 - \lambda_j + 1)\varphi} d\varphi + \frac{r}{2} \int_0^{2\pi} e^{i(\lambda_0 - \lambda_j - 1)\varphi} d\varphi$$

$$\int_0^{2\pi} e^{-i\lambda_j\varphi} z e^{i\lambda_0\varphi} d\varphi = z \int_0^{2\pi} e^{i(\lambda_0 - \lambda_j)\varphi} d\varphi$$

\vec{r} mění při inverzi znaménko, integrál $\int \psi_{j,e}^* \vec{r} \psi_{0,e} d^3V$ proto vychází nulový pro přechody bez změny parity ($g \not\leftrightarrow g, u \not\leftrightarrow u$).

(Tyto přechody se mohou stát slabě dovolenými vlivem vibrací, které naruší paritu – tzv. vibronické přechody.)

Pro přechody $\Sigma \rightarrow \Sigma$ může být nenulová jen složka $\int \psi_{j,e}^* z \psi_{0,e} d^3V$, která pro přechody $+ \not\leftrightarrow -$ vychází nulová.

Výběrová pravidla – orbitální pohyb

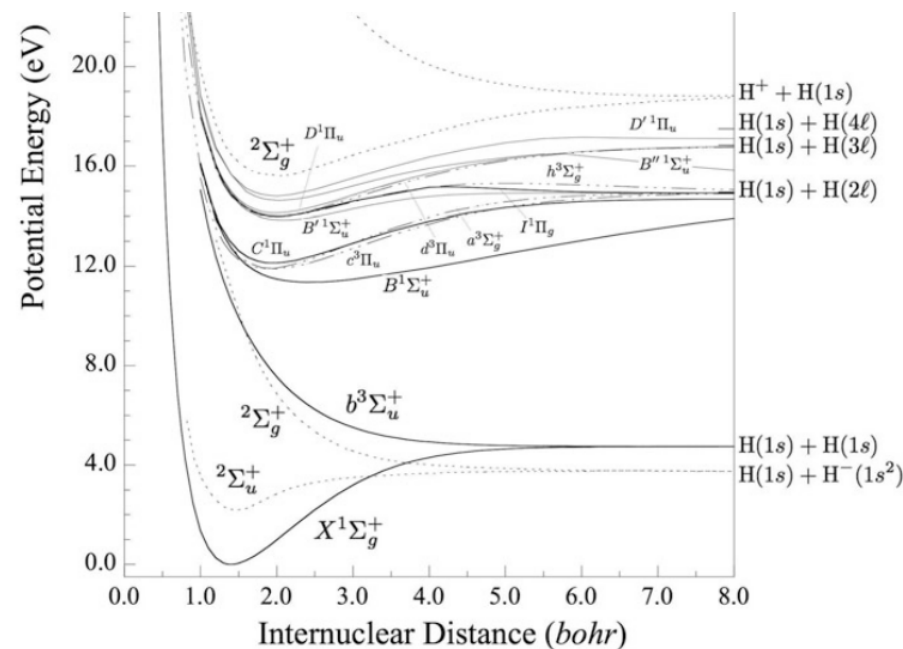
$$\langle \psi_j | \hat{P} | \psi_0 \rangle \propto \left\langle \psi_{j,e} \left| \sum_i \vec{r}_i \right| \psi_{0,e} \right\rangle \langle \psi_{j,v} | \psi_{0,v} \rangle \langle \psi_{j,r} | \psi_{0,r} \rangle \langle \psi_{j,e,spin} | \psi_{0,e,spin} \rangle$$

Orbitální stav elektronů	$\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ $\Delta\Omega = 0, \pm 1$ $g \leftrightarrow u, g \not\leftrightarrow g, u \not\leftrightarrow u$ $\Sigma - \Sigma : + \leftrightarrow +, - \leftrightarrow -, + \not\leftrightarrow -$
--------------------------	---

Na které z následujících stavů může molekula H_2 ve stavu $d^3\Pi_u$ jednoduše přejít vyzářením fotonu?

$X^1\Sigma_g^+, B^1\Sigma_u^+, C^1\Pi_u, b^3\Sigma_u^+, a^3\Sigma_g^+, c^3\Pi_u$

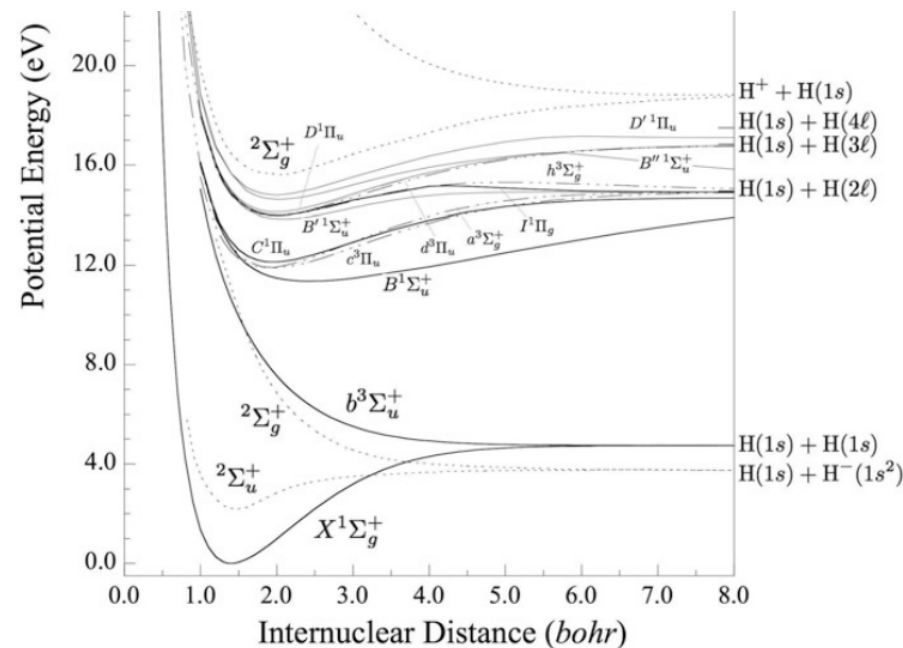
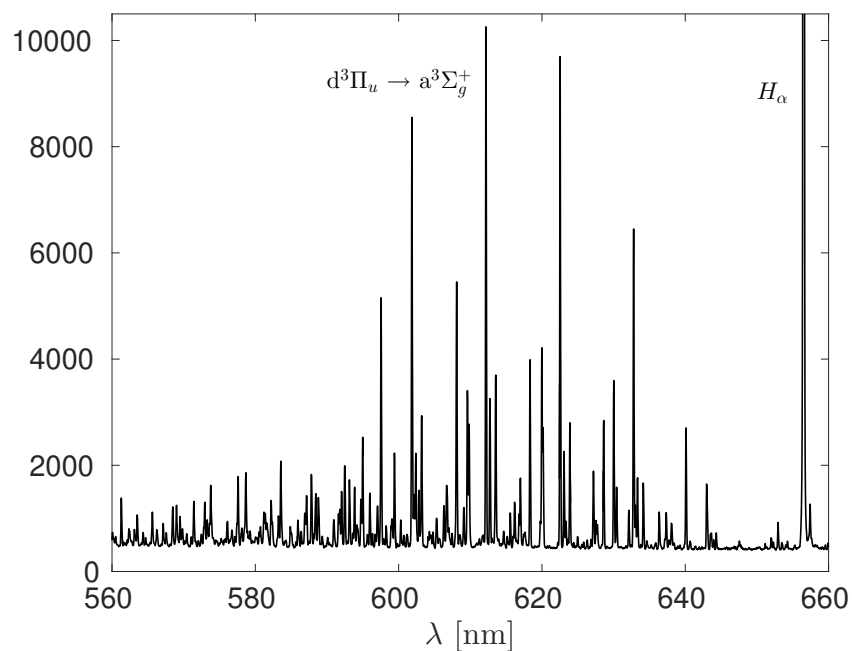
Na jaké vlnové délce tyto přechody očekáváte?



Výběrová pravidla – orbitální pohyb

$$\langle \psi_j | \hat{P} | \psi_0 \rangle \propto \left\langle \psi_{j,e} \left| \sum_i \vec{r}_i \right| \psi_{0,e} \right\rangle \langle \psi_{j,v} | \psi_{0,v} \rangle \langle \psi_{j,r} | \psi_{0,r} \rangle \langle \psi_{j,e,spin} | \psi_{0,e,spin} \rangle$$

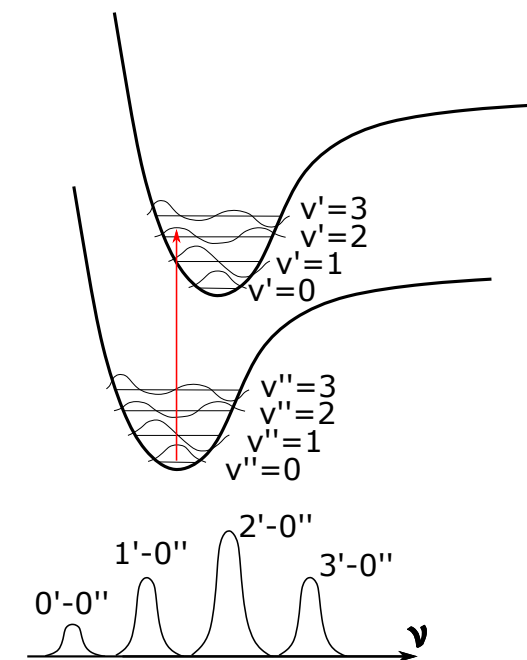
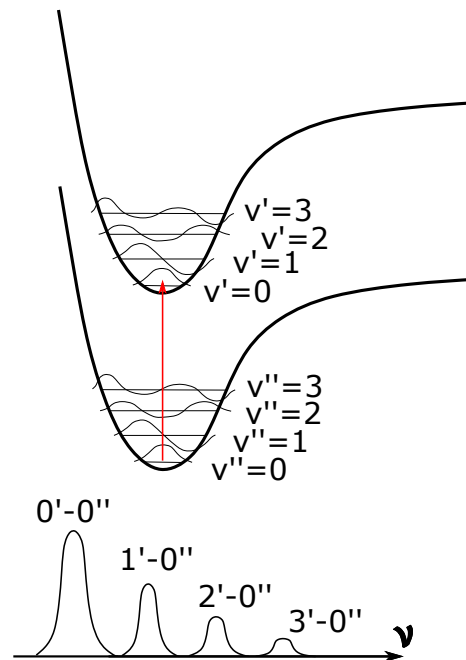
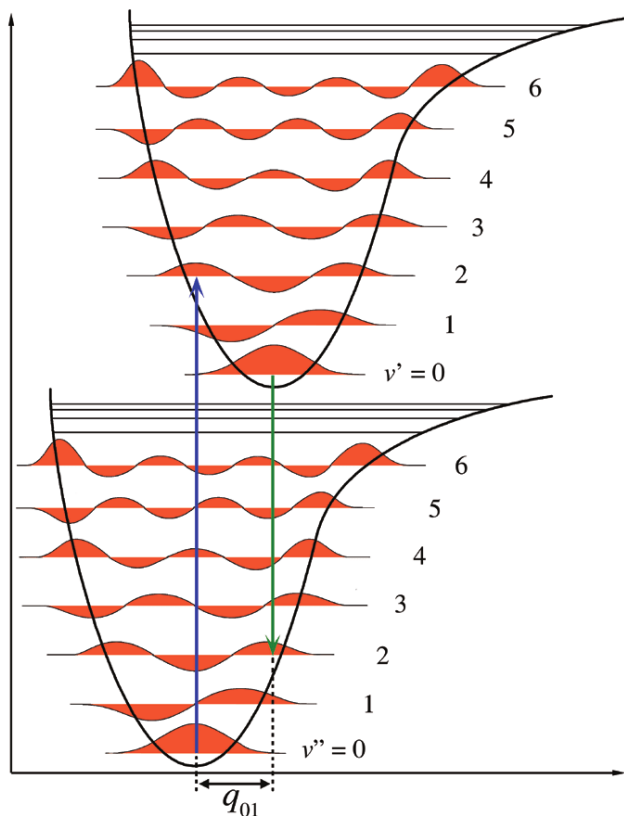
Orbitální stav elektronů	$\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ $\Delta\Omega = 0, \pm 1$ $g \leftrightarrow u, g \not\leftrightarrow g, u \not\leftrightarrow u$ $\Sigma - \Sigma : + \leftrightarrow +, - \leftrightarrow -, + \not\leftrightarrow -$
--------------------------	---



Výběrová pravidla – Franck-Condonovy faktory

$$\langle \psi_j | \hat{P} | \psi_0 \rangle \propto \left\langle \psi_{j,e} \left| \sum_i \vec{r}_i \right| \psi_{0,e} \right\rangle \boxed{\langle \psi_{j,v} | \psi_{0,v} \rangle} \langle \psi_{j,r} | \psi_{0,r} \rangle \langle \psi_{j,e,spin} | \psi_{0,e,spin} \rangle$$

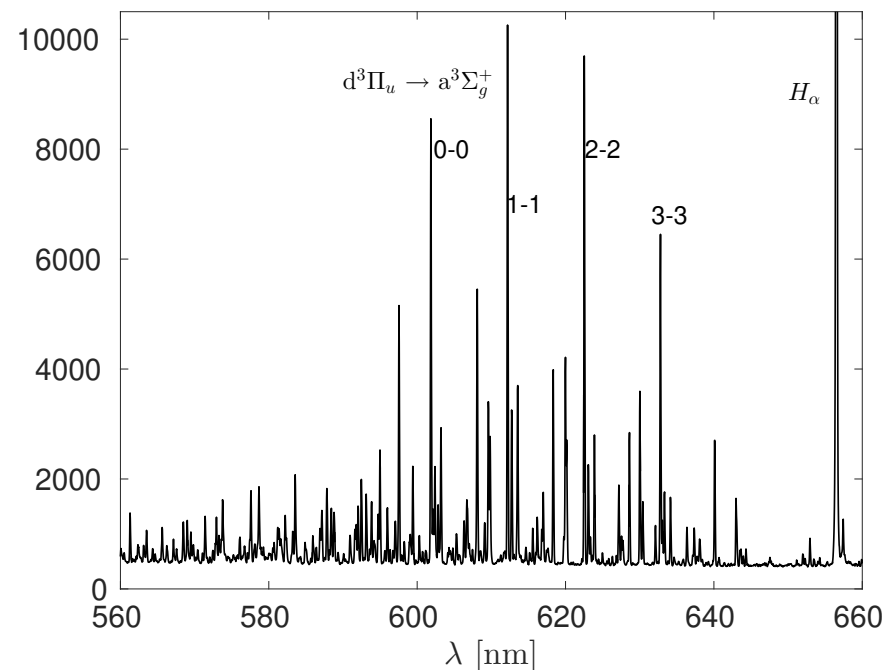
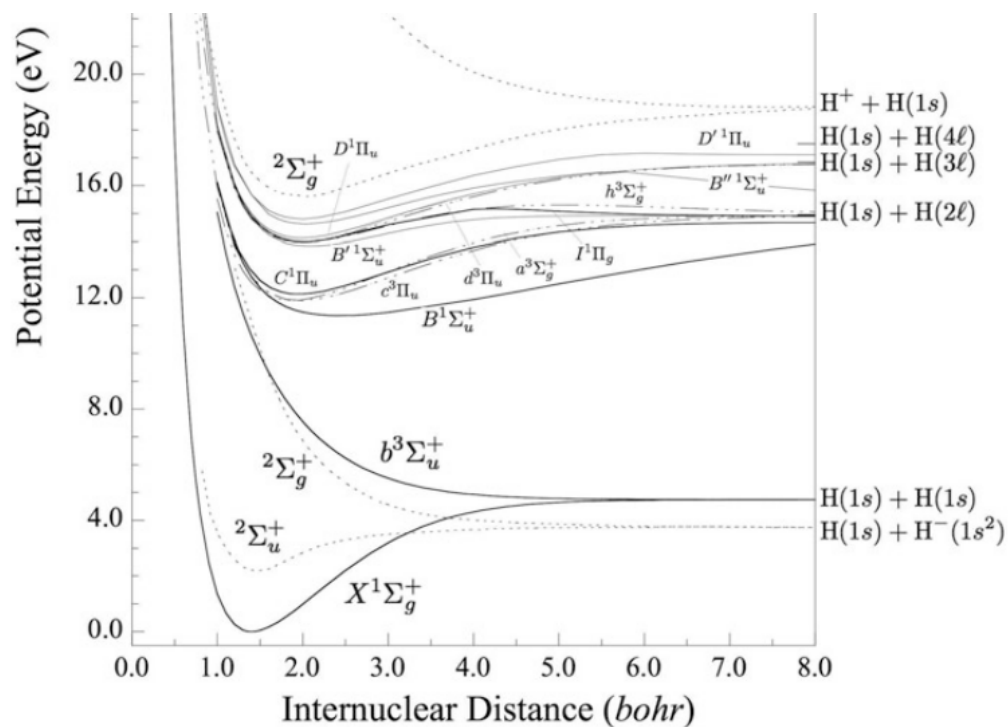
Spektrální přechody probíhají vertikálně, jádra se nestihnou pohnout. Pravděpodobnost přechodu závisí na překryvu výchozí a koncové vibrační vlnové funkce, tj. na druhé mocnině integrálu $\int \psi_{j,v}^* \psi_{0,v} dr$.



Výběrová pravidla – Franck-Condonovy faktory

$$\langle \psi_j | \hat{P} | \psi_0 \rangle \propto \left\langle \psi_{j,e} \left| \sum_i \vec{r}_i \right| \psi_{0,e} \right\rangle \langle \psi_{j,v} | \psi_{0,v} \rangle \langle \psi_{j,r} | \psi_{0,r} \rangle \langle \psi_{j,e,spin} | \psi_{0,e,spin} \rangle$$

Spektrální přechody probíhají vertikálně, jádra se nestihnou pohnout. Pravděpodobnost přechodu závisí na překryvu výchozí a koncové vibrační vlnové funkce, tj. na druhé mocnině integrálu $\int \psi_{j,v}^* \psi_{0,v} dr$.



Jaká energie je potřeba na disociaci H₂?
Jaké stavy H₂ účinně vytvoří záporný iont?

Výběrová pravidla – rotace

$$\langle \psi_j | \hat{P} | \psi_0 \rangle \propto \langle \psi_{j,e} | \sum_i \vec{r}_i | \psi_{0,e} \rangle \langle \psi_{j,v} | \psi_{0,v} \rangle \langle \psi_{j,r} | \psi_{0,r} \rangle \langle \psi_{j,e,spin} | \psi_{0,e,spin} \rangle$$

Rotace	$\Delta R = 0, \pm 1$
	Hönl - Londonovy faktory

$$E_{rot} \approx hc B' R' (R' + 1) - hc B'' R'' (R'' + 1)$$

- **P-větev**, $R'' = R' + 1$:

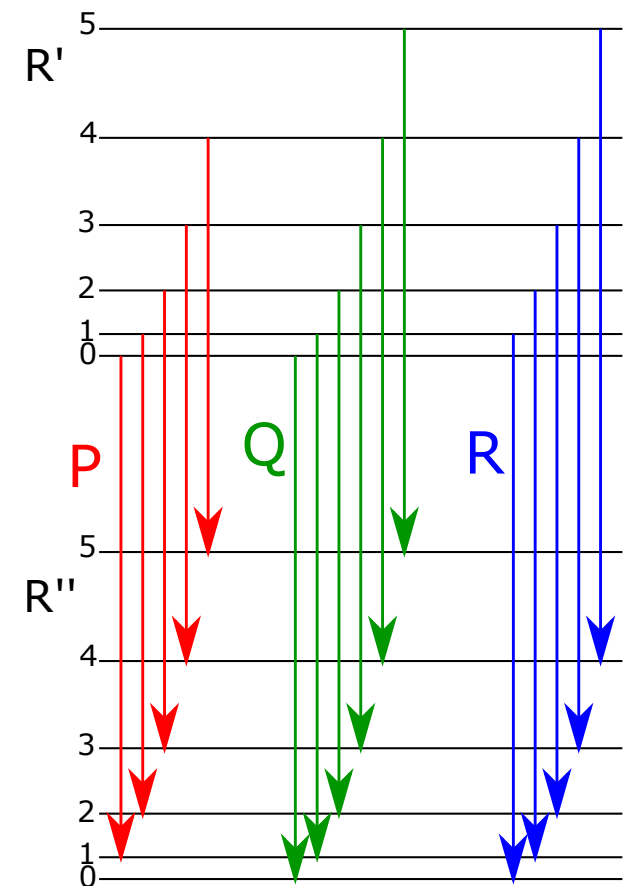
$$\frac{\Delta E}{hc} = \frac{\Delta E_{ev}}{hc} - (B'' + B') (R' + 1) - (B'' - B') (R' + 1)^2$$

- **Q-větev**, $R'' = R'$:

$$\frac{\Delta E}{hc} = \frac{\Delta E_{ev}}{hc} - (B'' - B') R' (R' + 1)$$

- **R-větev**, $R'' = R' - 1$:

$$\frac{\Delta E}{hc} = \frac{\Delta E_{ev}}{hc} + (B'' + B') R' - (B'' - B') R'^2$$



Rotační struktura

$$E_{rot} \approx hc B' R'(R' + 1) - hc B'' R''(R'' + 1)$$

- **P-větev**, $R'' = R' + 1$:

$$\frac{\Delta E}{hc} = \frac{\Delta E_{ev}}{hc} - (B'' + B') (R' + 1) - (B'' - B') (R' + 1)^2$$

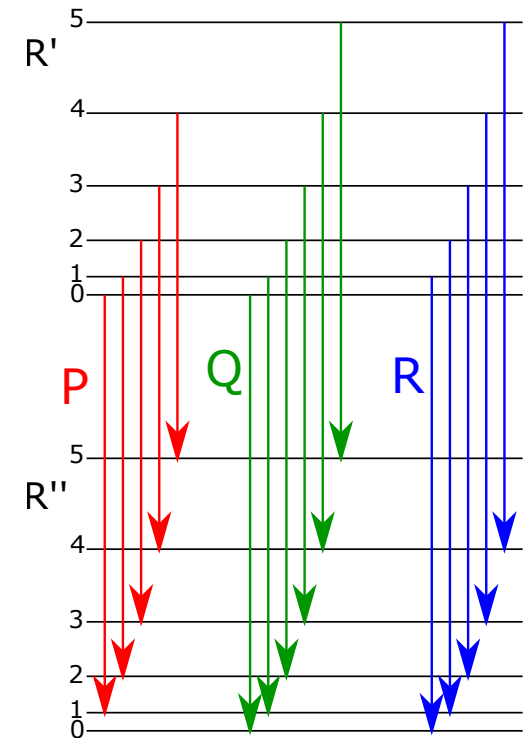
- **Q-větev**, $R'' = R'$:

$$\frac{\Delta E}{hc} = \frac{\Delta E_{ev}}{hc} - (B'' - B') R'(R' + 1)$$

- **R-větev**, $R'' = R' - 1$:

$$\frac{\Delta E}{hc} = \frac{\Delta E_{ev}}{hc} + (B'' + B') R' - (B'' - B') R'^2$$

Jak vypadá spektrum pro $B' = B''$,
 jak pro $B' > B''$ (např. $N_2^+ B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$, $N_2 C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$)
 a jak pro $B' < B''$ (např. $OH A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$)?



Rotační struktura

- P-větev, $R'' = R' + 1$:

$$\frac{\Delta E}{hc} = \frac{\Delta E_{ev}}{hc} - (B'' + B') (R' + 1) - (B'' - B') (R' + 1)^2$$

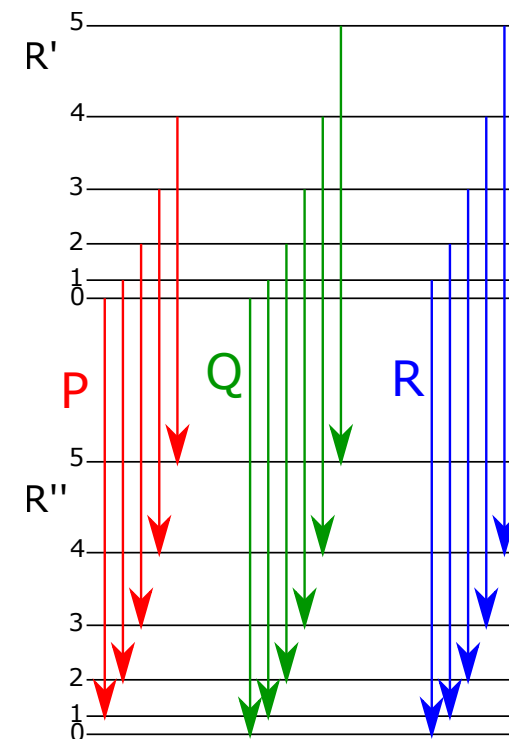
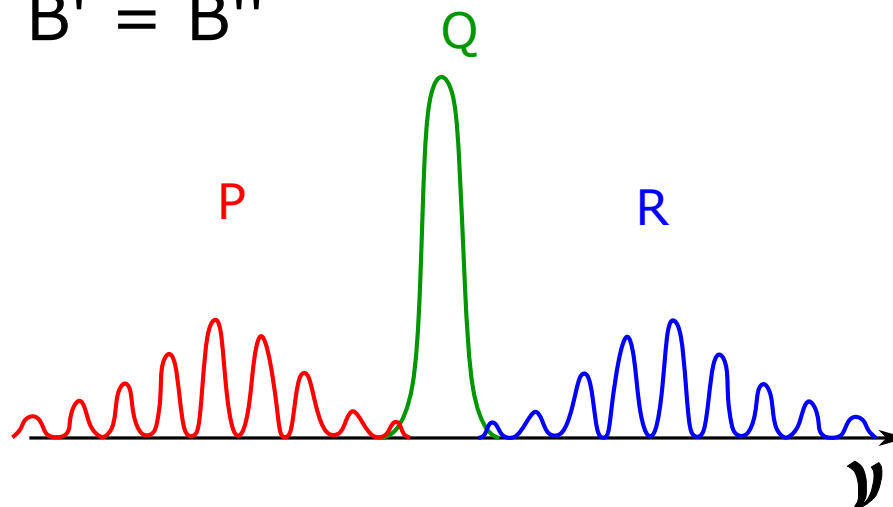
- Q-větev, $R'' = R'$:

$$\frac{\Delta E}{hc} = \frac{\Delta E_{ev}}{hc} - (B'' - B') R' (R' + 1)$$

- R-větev, $R'' = R' - 1$:

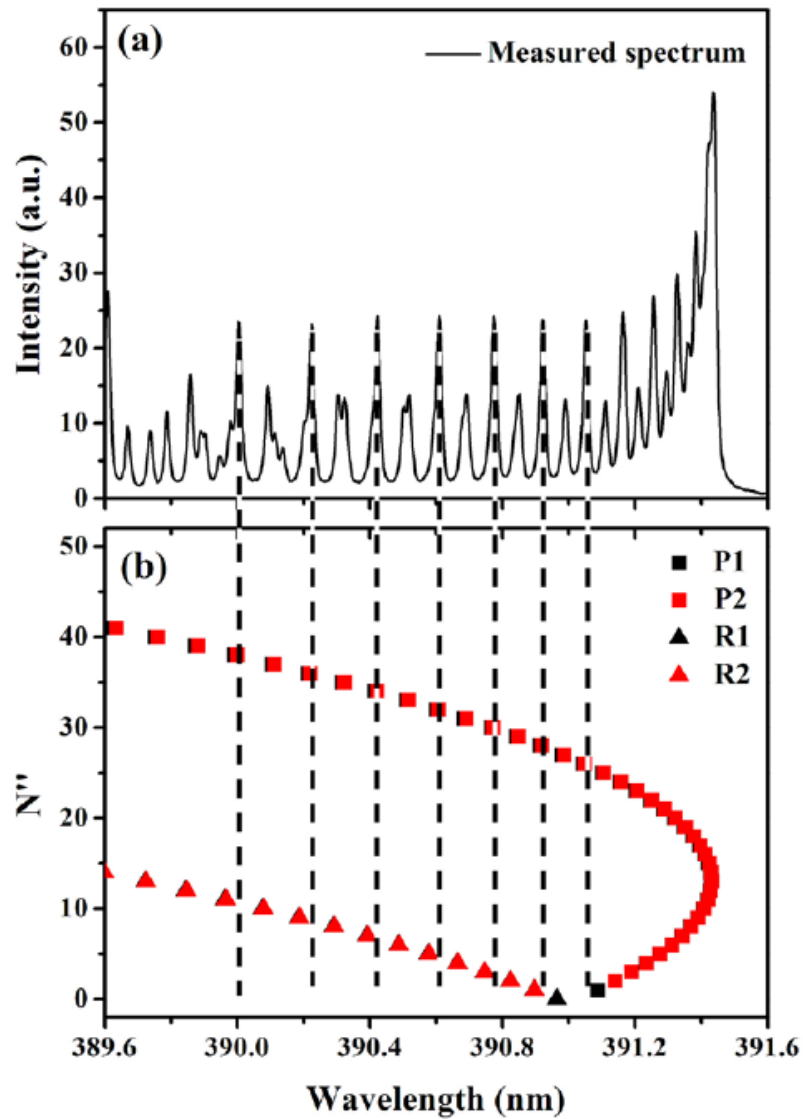
$$\frac{\Delta E}{hc} = \frac{\Delta E_{ev}}{hc} + (B'' + B') R' - (B'' - B') R'^2$$

$$B' = B''$$



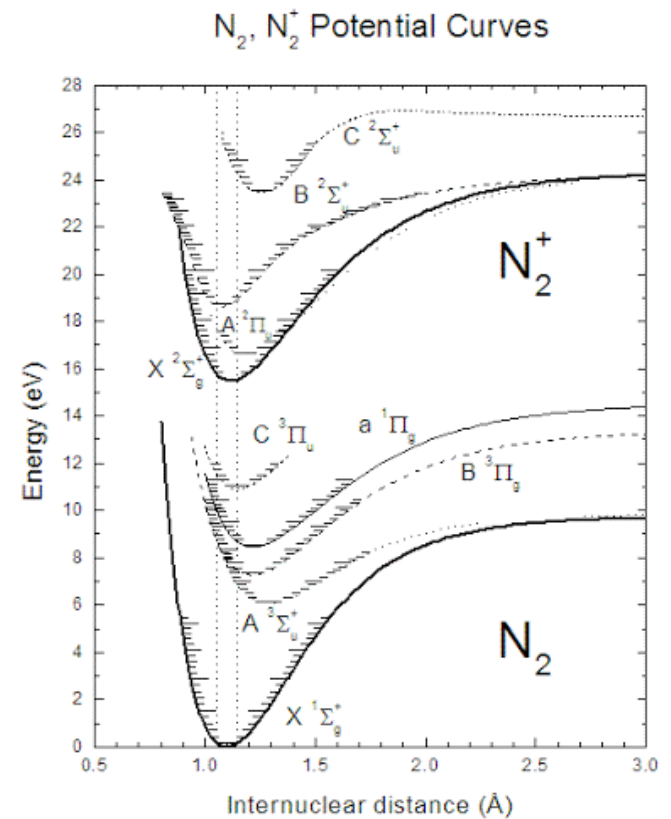
Rotační struktura – hrana pásu

P – branch :
$$\frac{\Delta E}{hc} = \frac{\Delta E_{ev}}{hc} - (B'' + B') (R' + 1) - (B'' - B') (R' + 1)^2$$

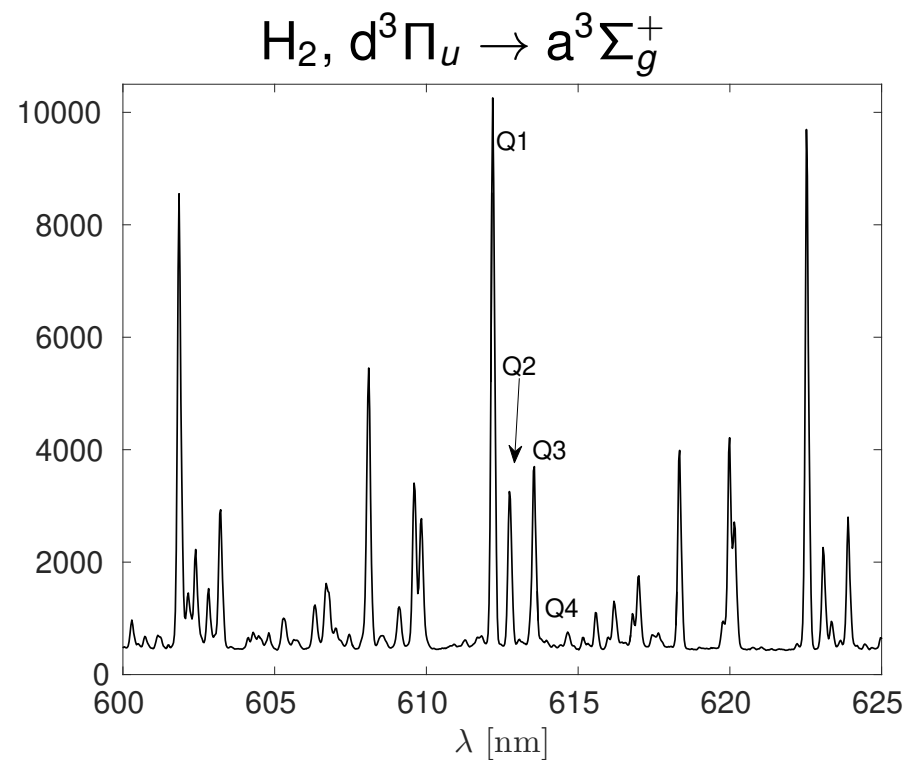
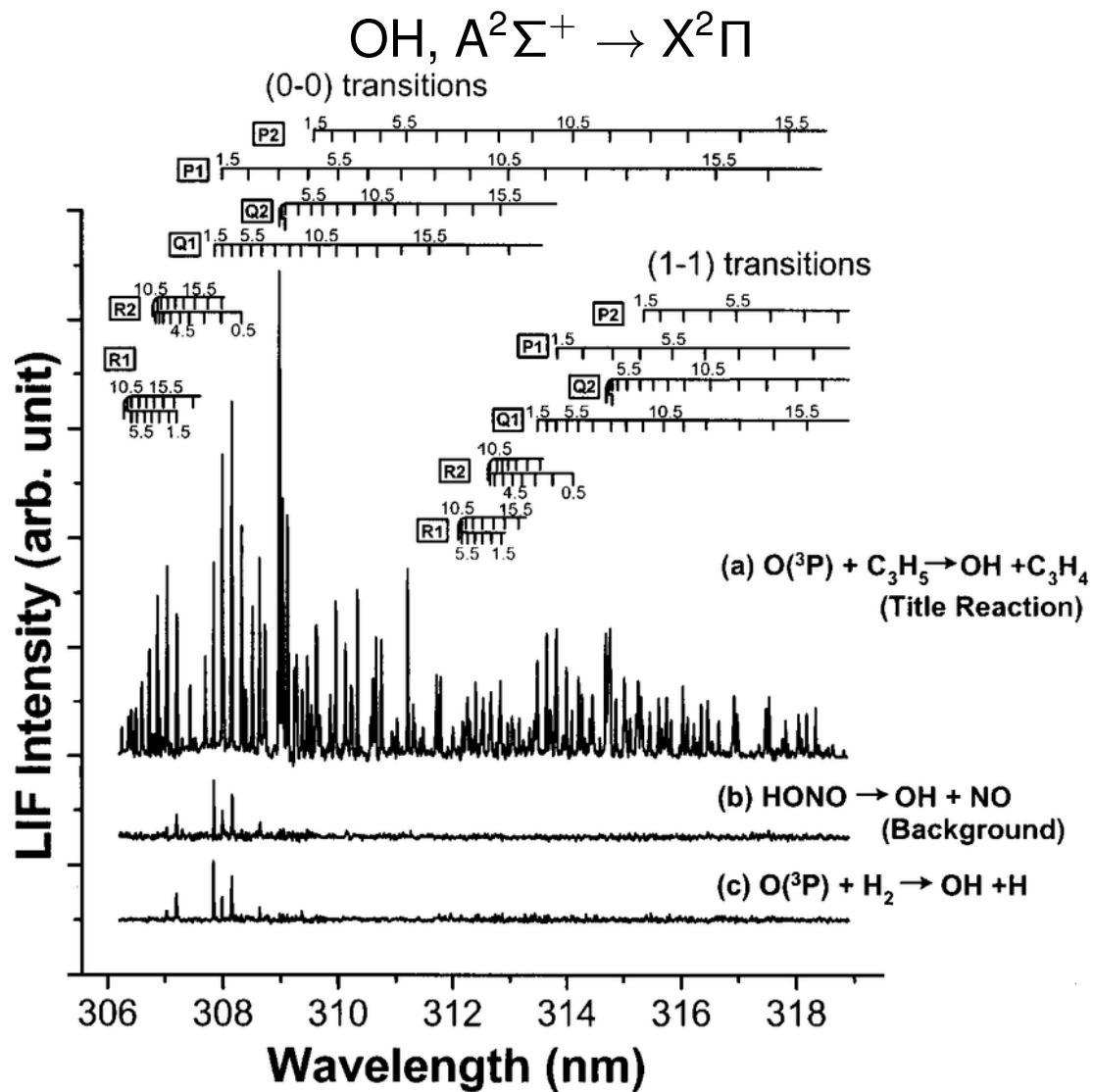


N_2^+ , $B^2\Sigma_u^+$ \rightarrow $X^2\Sigma_g^+$, tzv. první negativní systém

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c \mu r^2} \quad \exists B' > B''$$



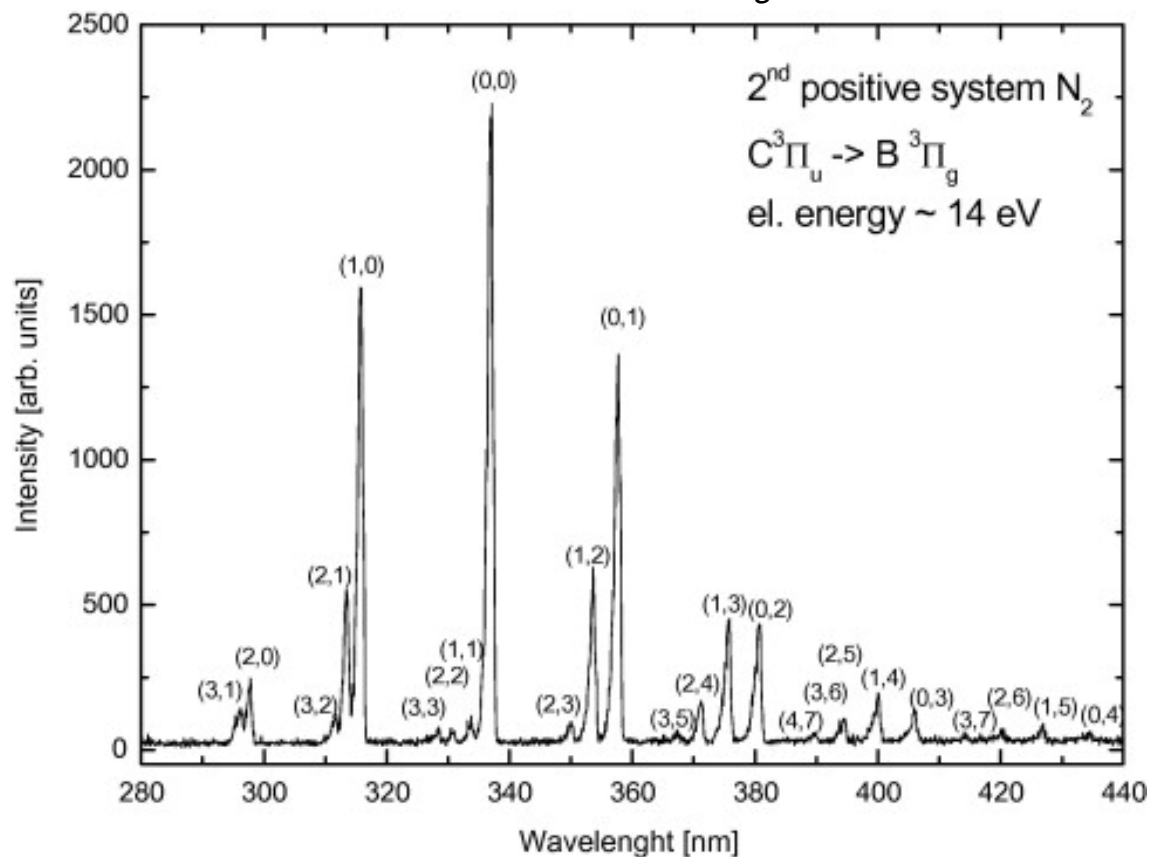
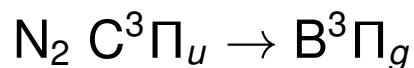
Rotační struktura, $B'' > B'$



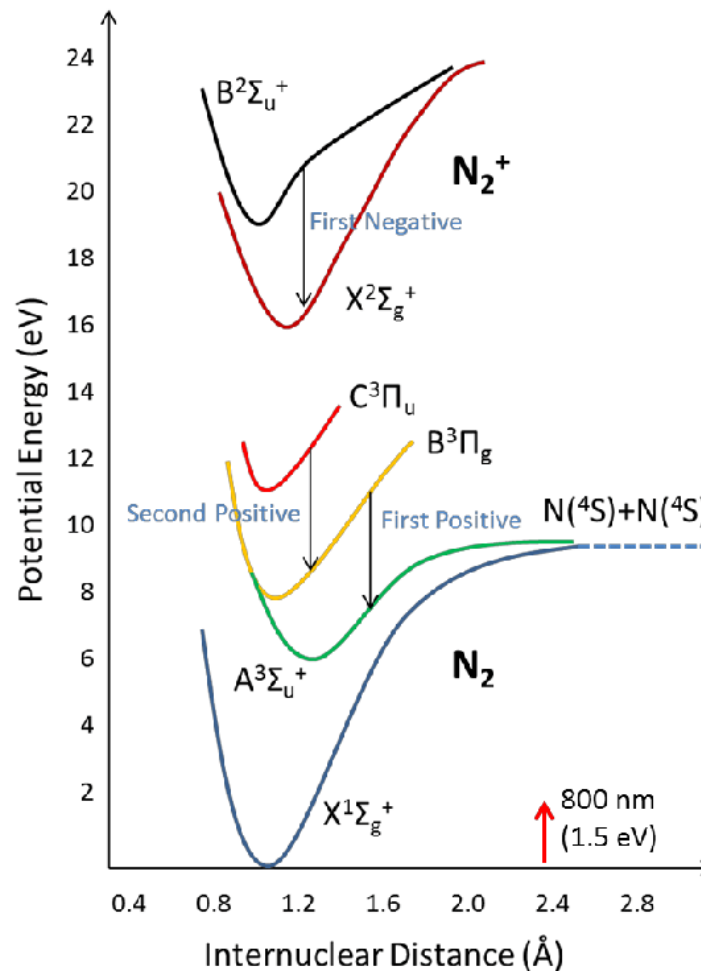
Proč jsou rotační čáry H_2 tak daleko od sebe?

Proč intenzity rotačních čar H_2 oscilují?

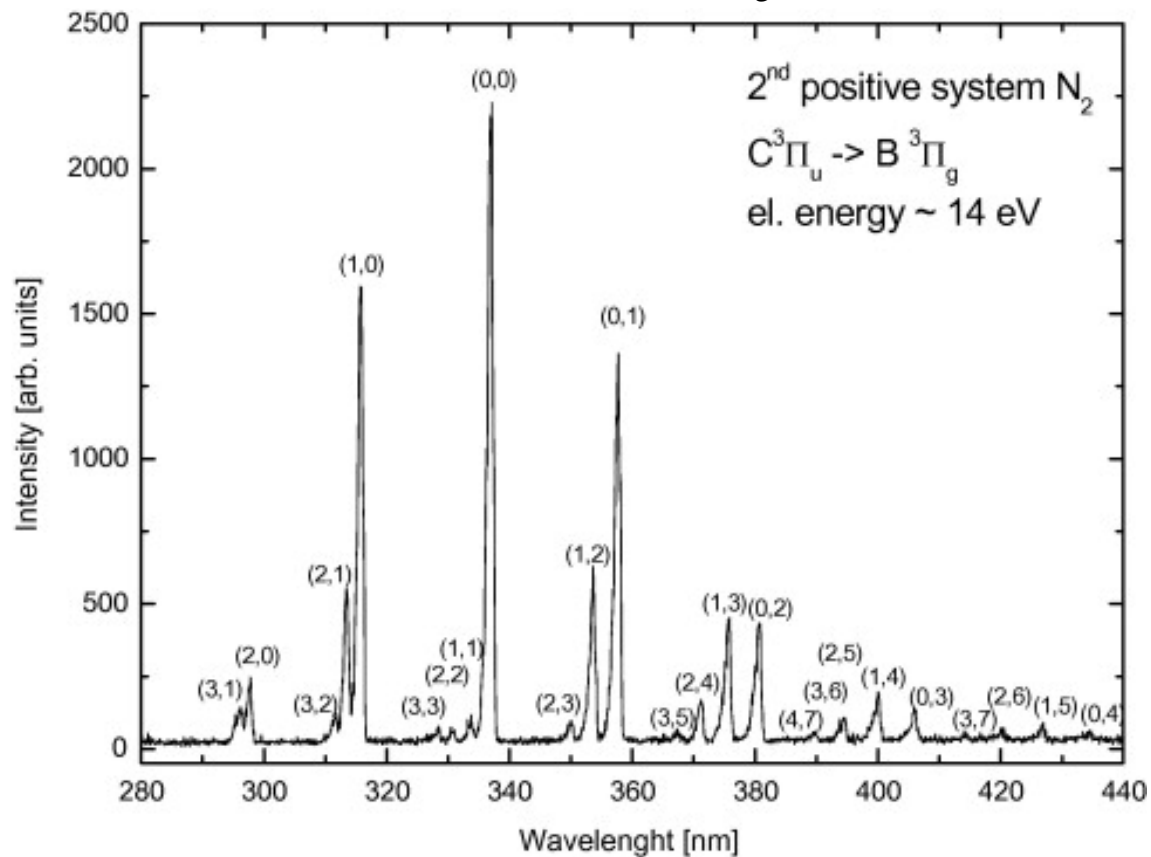
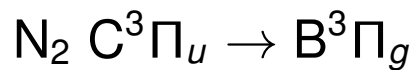
Struktura spekter – shrnutí



	ΔE	
Elektronové stavy	$\sim 1 - 10 \text{ eV}$	10^4 cm^{-1}
Vibrační stavy	$\sim 0.1 \text{ eV}$	10^3 cm^{-1}
Rotační stavy	$\sim 10^{-4} - 10^{-3} \text{ eV}$	$1 - 10 \text{ cm}^{-1}$



Struktura spekter – shrnutí



	ΔE	
Elektronové stavy	~ 1 – 10 eV	10 ⁴ cm ⁻¹
Vibrační stavy	~ 0.1 eV	10 ³ cm ⁻¹
Rotační stavy	~ 10 ⁻⁴ – 10 ⁻³ eV	1 – 10 cm ⁻¹

