

- 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

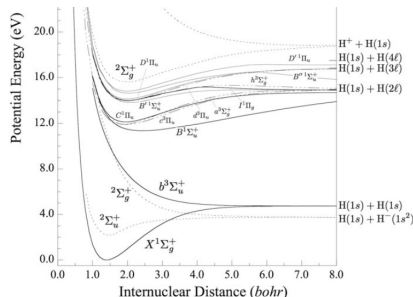
$$\langle \psi_j | \hat{P} | \psi_0 \rangle \propto \left\langle \psi_{j,e} \left| \sum_i \vec{r}_i \right| \psi_{0,e} \right\rangle \langle \psi_{j,v} | \psi_{0,v} \rangle \langle \psi_{j,r} | \psi_{0,r} \rangle \langle \psi_{j,e,spin} | \psi_{0,e,spin} \rangle$$

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

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

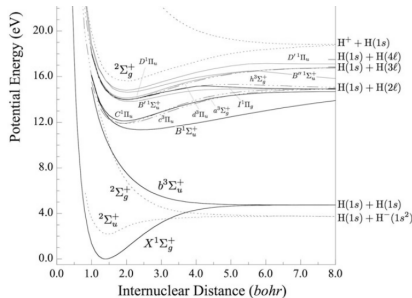
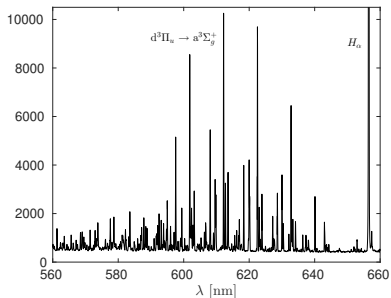
Orbitální stav elektronů

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

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

$$g \leftrightarrow u, g \not\leftrightarrow g, u \not\leftrightarrow u$$

$$\Sigma - \Sigma : + \leftrightarrow +, - \leftrightarrow -, + \not\leftrightarrow -$$

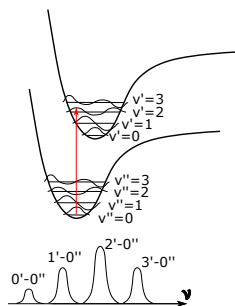
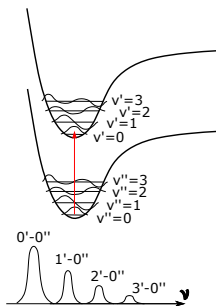
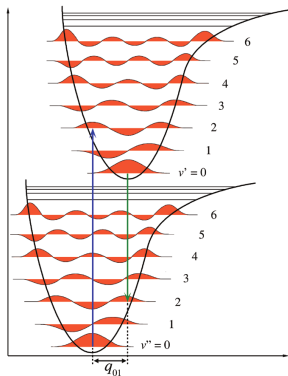




# Výběrová pravidla – Franck-Condonovy faktory

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

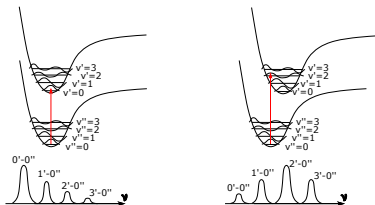
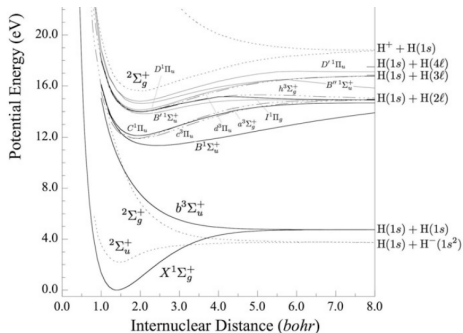
Spektrální přechody probíhají vertikálně, jádra se nestihnou pohnout. Pravděpodobnost přechodu závisí na překryvu výchozí a koncové vibrační vlnové funkce, tj. na druhé mocnině integrálu  $\int \psi_{j,v}^* \psi_{0,v} dr$ .



# 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  $\int \psi_{j,v}^* \psi_{0,v} dr$ .



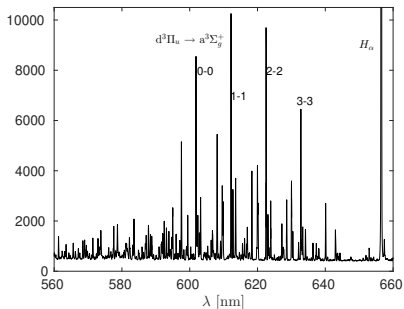
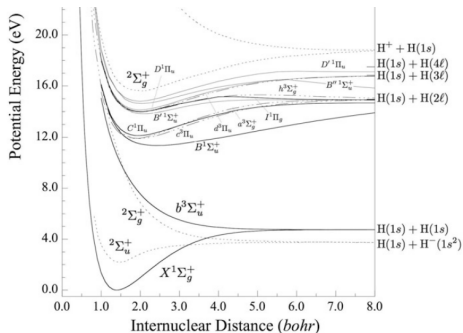
Jaká energie je potřeba na disociaci  $H_2$ ?  
Jaké stavy  $H_2$  účinně vytvoří záporný iont?

Které vibrační větve přechodu  $H_2 \ d^3\Pi_u \rightarrow \ a^3\Sigma_g^+$  budou silné?

# 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 H<sub>2</sub>?

Jaké stavy H<sub>2</sub> účinně vytvoří záporný iont?

# Výběrová pravidla – rotace

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

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

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

- **P-větev**,  $R'' = R' + 1$ :

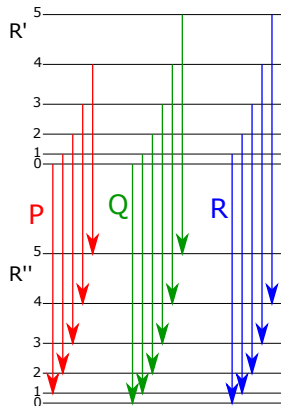
$$\frac{\Delta E}{hc} = \frac{\Delta E_{ev}}{hc} - (B'' + B') (R' + 1) - (B'' - B') (R' + 1)^2$$

- **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,  $R'' = R'$ :

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

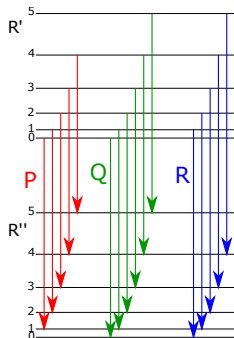
- R-větev,  $R'' = R' - 1$ :

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

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,  $R'' = R' + 1$ :

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

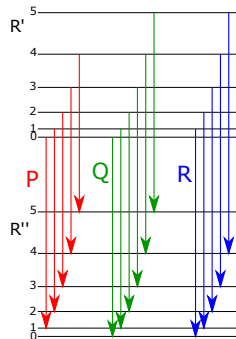
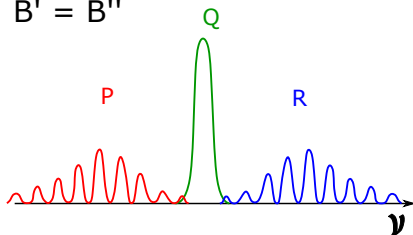
- Q-větev,  $R'' = R'$ :

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

- R-větev,  $R'' = R' - 1$ :

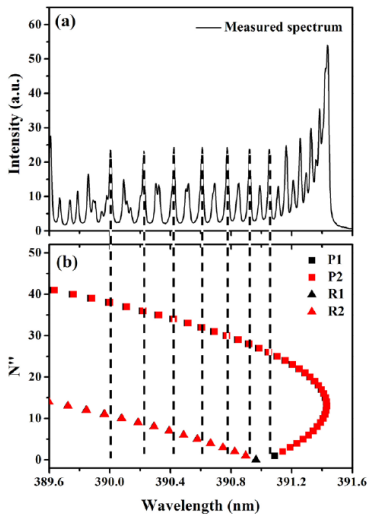
$$\frac{\Delta E}{hc} = \frac{\Delta E_{ev}}{hc} + (B'' + B') R' - (B'' - B') R'^2$$

$$B' = B''$$



# Rotační struktura – hrana pásu

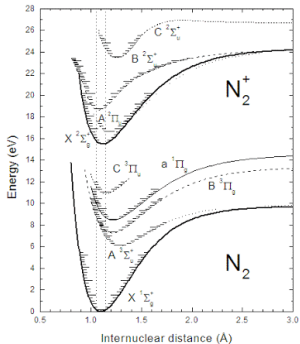
P – branch : 
$$\frac{\Delta E}{hc} = \frac{\Delta E_{ev}}{hc} - (B'' + B') (R' + 1) - (B'' - B') (R' + 1)^2$$



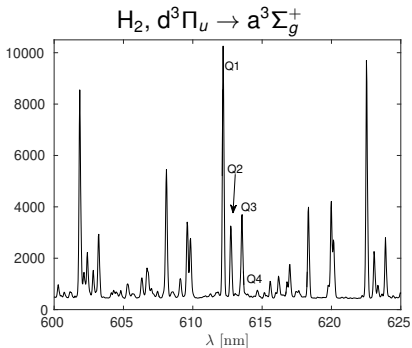
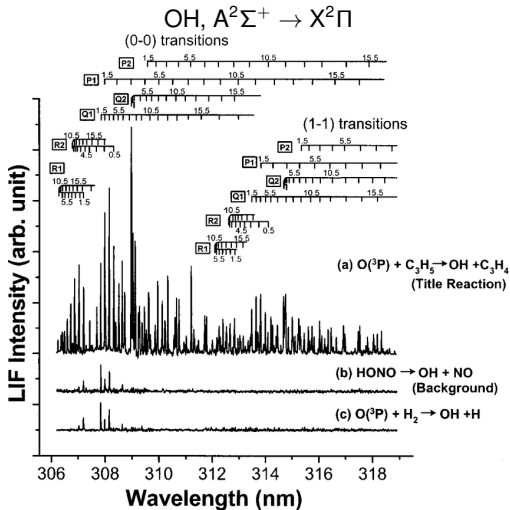
$N_2^+$ ,  $B^2\Sigma_u^+$   $\rightarrow$   $X^2\Sigma_g^+$ , tzv. první negativní systém

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

$N_2, N_2^+$  Potential Curves



# Rotační struktura, $B'' > B'$

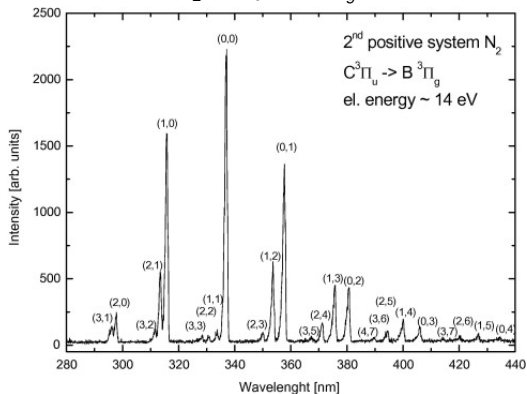
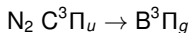


*Proč jsou rotační čáry  $\text{H}_2$  tak daleko od sebe?*

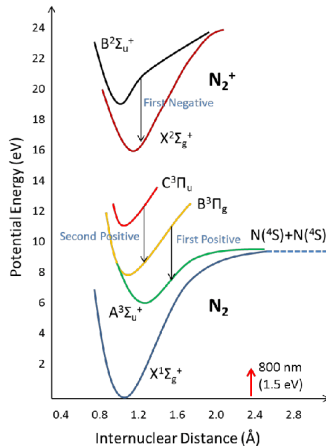
*Proč intenzity rotačních čar  $\text{H}_2$  oscilují?*



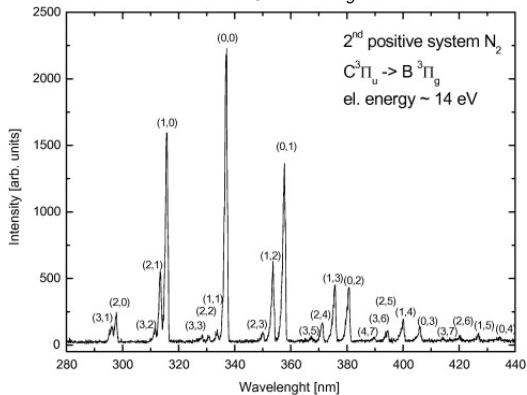
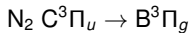
# Struktura spekter – shrnutí



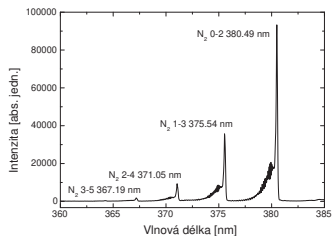
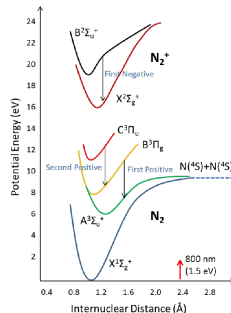
	$\Delta E$	
Elektronové stavy	~ 1 – 10 eV	$10^4 \text{ cm}^{-1}$
Vibrační stavy	~ 0.1 eV	$10^3 \text{ cm}^{-1}$
Rotační stavy	~ $10^{-4}$ – $10^{-3}$ eV	$1 - 10 \text{ cm}^{-1}$



# Struktura spekter – shrnutí



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



# Intenzita spektrální čáry

počet fotonů vyzářených  
za jednotku času

$$I_{h\nu} \propto \mathcal{A} n$$

energie vyzářená  
za jednotku času

$$I_E \propto \mathcal{A} n h\nu$$

Einsteinův koeficient  
spontánní emise

$$\mathcal{A} \propto \nu^3 |\langle \psi_j | \vec{P} | \psi_0 \rangle|^2 \propto \nu^3 R_e F_{FC} R_{rot}$$

příspěvek elektronů

příspěvek vibrací (Franckův - Condonův faktor)

příspěvek rotace jader

$$n \propto (2J+1) e^{-\frac{E}{kT}} \text{ nebo } (2J+1) e^{-\frac{E_e}{kT_e} - \frac{E_v}{kT_v} - \frac{E_r}{kT_r}}$$

degenerace excitovaného stavu

konzentrace excitovaných částic

$$I_{h\nu} \propto \underbrace{\nu^3 R_e F_{FC} R_{rot}}_{\propto \mathcal{A}} \underbrace{(2J+1) e^{-\frac{E}{kT}}}_{\propto n}$$

Hönl - Londonův faktor

$$I_{h\nu} \propto \nu^3 R_e F_{FC} F_{HL} e^{-\frac{E}{kT}}$$