

# Spektra dvouatomových molekul

Hamiltonián pro dvouatomovou molekulu:

$$\hat{H} = \hat{T}_{el} + \hat{T}_N + \hat{V}_{el-N} + \hat{V}_{el-el} + \hat{V}_{NN},$$

$\hat{T}_{el}$  ... kinetická energie elektronů

$\hat{T}_N$  ... kinetická energie jader

$V_{el-N}$  ... Coulombovská přitažlivost mezi jádry a elektrony

$V_{el-el}$  ... Coulombovské odpuzování mezi elektrony

$V_{NN}$  ... Coulombovské odpuzování mezi jádry

$$\begin{aligned} T_N &= -\frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{\mathbf{R}_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_B} \nabla_{\mathbf{R}_B}^2, \\ T_e &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{\mathbf{r}_i}^2, \\ V_{NN} &= \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}, \\ V_{ee} &= \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \\ V_{eN} &= -\sum_i \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} - \sum_i \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_B|}. \end{aligned}$$

Takový Hamiltonián ale nikdo neumí vyřešit. Musíme tedy sáhnout ke zjednodušení.

## Born-Oppenheimerova (BO) aproximace

(Hmotnost protonu) / (hmotnost elektronu)  $\approx 1800 \Rightarrow$  jádro je těžké jako kráva. Předpokládejme tedy, že jádra se pohybují mnohem pomaleji než elektrony. Pak můžeme pohyb elektronů a jader separovat a řešit je zvlášť.

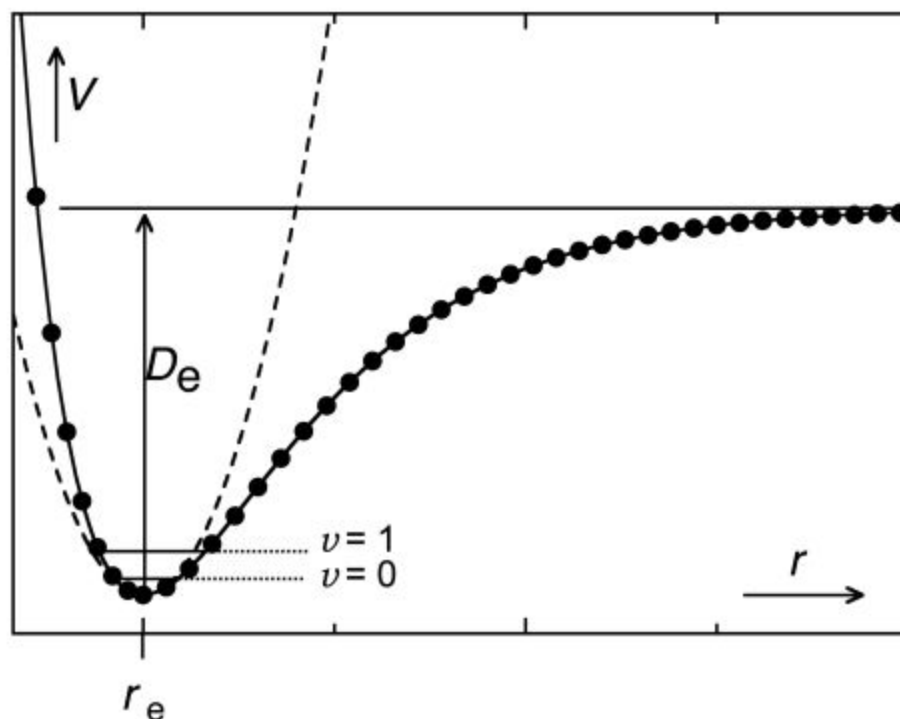


## Elektronové stavy

Řešíme Schrödingerovu rovnici pro nehybná jádra. Mezijaderná vzdálenost  $R$  je pro nás parametr. Změníme-li  $R$ , elektrony se okamžitě přizpůsobí. To vytvoří situaci s jinou potenciální energií  $V$ . Extrémy  $R$ :

$R \rightarrow \infty$  ... energie dvou oddělených atomů, které se navzájem necítí

$R \rightarrow 0$  ... energie stoupá k nekonečnu, není možné dát další jádro tam, kde už jedno je  
Potenciál může, ale nemusí mít minimum (vázané vs. repulzivní stavy).



Narozdíl od atomů Hamiltonián dvouatomové molekuly nekomutuje s operátorem velikosti momentu hybnosti (stříška) $L^2$ , jeho vlastní hodnoty se tedy v čase nezachovávají a nemůžou sloužit jako tzv. "dobrá kvantová čísla" pro popis stavu. Průmět momentu hybnosti (stříška) $L_z$  do mezijaderné osy ale s Hamiltoniánem komutuje, jeho kvantované vlastní hodnoty  $M_L \hbar$ , kde kvantové číslo  $M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  už je k popisu stavu vhodné. Stavy se stejnou  $|M_L|$  jsou degenerované, proto se při označování stavů molekul nerozlišuje + a - a udává se kvantové číslo  $\Lambda = |M_L|$  s přiřazeným řeckým písmenem:

|          |          |       |          |        |     |
|----------|----------|-------|----------|--------|-----|
| $M_L$    | 0        | 1     | 2        | 3      | ... |
| označení | $\Sigma$ | $\Pi$ | $\Delta$ | $\Phi$ | ... |

Interakce s rotací molekuly (kterou BO aproximace zanedbává) však degeneraci  $\pm M_L$  snímá  $\Rightarrow$   $\Lambda$ -doubling.

Historicky je ke každému elektronovému stavu molekuly přiřazeno latinské písmeno, X pro základní stav, A, B, C pro excitované stavy, většinou řazené vzestupně dle nejnižšího bodu potenciálové křivky. Malá písmena a, b, c se pak používají pro stavy jiné multiplicity, které byly většinou objeveny později. Anebo je v tom úplný guláš jako např. u  $N_2$ .

### Vibrace jader

Ukazuje se, že i vibrace a rotace dvouatomové molekuly můžeme oddělit. Vlnová funkce je pak součinem jednotlivých příspěvků

$$\psi = \psi_{el} \psi_N = \psi_{el} \psi_{vib} \psi_{rot}$$

Celková energie je v této aproximaci pak dána součtem všech příspěvků:

$$E = U_e + E_{vib} + E_{rot}$$

Nepřesnost způsobená zanedbáním interakcí se pak řeší přiřítáním malých opravných členů. Vibrace se řeší vzhledem k mezijaderné vzdálenosti, na níž závisí potenciálová jáma získaná při řešení elektronových stavů (obr. s jámou). Přesné analytické vyjádření většinou nemáme, aproximujeme pomocí Taylorova rozvoje. Vezmeme-li rozvoj pouze do druhého řádu, mluvíme o tzv. harmonickém oscilátoru a pro vibrační energii dostaneme

$$E = \omega(v + \frac{1}{2})$$

kde  $\omega$  je tzv. rovnovážná vibrační frekvence a  $v$  je vibrační kvantové číslo. Pro  $v = 0$  dostáváme nenulovou energii. Energetické hladiny se zdají ekvidistantní, ve skutečnosti (tj. v anharmonické potenciálové jámě) s rostoucím  $v$  klesá energiový rozdíl mezi vibračními hladinami => *capitalistic pooling, pink afterglow...*

### Rotace jader

Charakteristický čas pro vibrace je asi 100 kratší než pro rotace molekul. Počítáme-li tedy moment setrvačnosti, můžeme proměnnou vzdálenost jader nahradit její průměrnou hodnotou. Rotační energie se pak škáluje s rotačním číslem  $R$ .

$$E = B_v R(R + 1)$$

kde pro  $B$  platí

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I}, \quad I = \mu r^2$$

V praxi ale rotační konstantu  $B$  získáváme přímo analýzou (fitováním) spekter, výpočet *ab initio* se téměř nepoužívá.  $B$  se mírně liší pro různé vibrační stavy.

Kde budou spektrální čáry v nejjednodušším molekulárním spektru  
 $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$

Vymezení spektrálních oblastí

### Čistě rotační přechody

|                         |                 |                        |                   |                   |
|-------------------------|-----------------|------------------------|-------------------|-------------------|
| molekula                | $N_2(C^3\Pi_u)$ | $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ | $NO(A^2\Sigma^+)$ | $OH(A^2\Sigma^+)$ |
| $B$ (cm <sup>-1</sup> ) | 1.825           | 1.932                  | 1.997             | 9.194             |

Huber, K. P., and G. Herzberg. "Molecular Structure and Molecular Spectra. IV. Constants of Diatomic Molecules." *Van Nostrand-Reinhold, New York* (1979).

Úkol: Spočítejte pozici spektrální čáry odpovídající přechodu (1 $\rightarrow$ 0) a (10 $\rightarrow$ 9) a určete, do které části elektromagnetického spektra patří. (400-700 nm viditelné světlo, 0,7-1000 um IR, >1mm - MW)

Výsledek:  $N_2(1-0)$ : 3.65 /cm = 2740  $\mu$ m,  $N_2(10-9)$ : 36.5 /cm = 274  $\mu$ m  
 $OH(1-0)$ : 18.4 /cm = 544  $\mu$ m,  $OH(10-9)$ : 184 /cm = 54.4  $\mu$ m  
 čistě rotační přechody vidíme v IR až MW

### Čistě vibrační přechody

neexistují - ve skutečnosti každému vibračnímu přechodu přísluší celý pás čar v důsledku současných vibračně-rotačních (rovibrational) přechodů. Jde nám o odhad spektrální oblasti.

|                              |                 |                        |                   |                   |
|------------------------------|-----------------|------------------------|-------------------|-------------------|
| molekula                     | $N_2(C^3\Pi_u)$ | $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ | $NO(A^2\Sigma^+)$ | $OH(A^2\Sigma^+)$ |
| $\omega$ (cm <sup>-1</sup> ) | 2047.17         | 2207.0                 | 2374.31           | 3178.8            |

Úkol: Spočítejte pozici spektrální čáry odpovídající přechodu ( $v'=1 \rightarrow v''=0$ ) a určete, do které části elektromagnetického spektra patří. (400-700 nm viditelné světlo, 0,7-1000 um IR, >1mm - MW)

Výsledek:  $\omega(1 + \frac{1}{2}) - \omega(\frac{1}{2}) = \omega$ . Pro OH: 3.15  $\mu$ m, pro N2 = 4.9  $\mu$ m (oboje v IR).

### Čistě elektronové přechody

neexistují, stejně jako čistě vibrační. Ke každému elektronovému přechodu přísluší celý systém pásů čar. Každý pás náleží jinému současně elektronově-vibračnímu (vibronic) přechodu, každá čára odpovídá jinému současně elektronově-vibračně-rotačnímu (rovibronic) přechodu.

|            |                                      |  |                                      |                                      |
|------------|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Přechod    | $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ | $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ | $NO(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$ | $OH(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$ |
| historicky | N2 2nd positive                      | N2 1st negative                                  | NO gamma                             | --                                   |

|                        |                 |                 |         |         |
|------------------------|-----------------|-----------------|---------|---------|
| $T_e(\text{cm}^{-1})$  | 29517.53        | 25461.46        | 43965.7 | 32680.8 |
| $\lambda^*(\text{nm})$ | 339 (0-0 @ 337) | 393 (0-0 @ 391) | 227     | 306     |

\*nejedná se o vlnovou délku konkrétní čáry

Budeme se věnovat pouze dějům, které se projeví v UV-VIS-NIR spektru (optická emisní spektroskopie) tedy současné elektronové, vibrační a rotační přechody.

### Simulace jednoduchého molekulového spektra

Předpokládejme toto jednoduché výběrové pravidlo

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

a konstanty  $T_e^u = 30\,000\text{ cm}^{-1}$ ,  $T_e^l = 0\text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega^u = 2500\text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega^l = 2000\text{ cm}^{-1}$ ,  $B^u = 2\text{ cm}^{-1}$  a  $B^l = 3\text{ cm}^{-1}$ .

Spočítejte pozice prvních několika rotačních čar ve vibračním pásu (0,0), (1,0) a (0,1) pro

P-větve, tedy  $\Delta R = -1$ ,

Q-větve, tedy  $\Delta R = 0$  a pro

R-větve, tedy  $\Delta R = 1$ .

Výsledek:

#### Pás (0,0)

| $R''$    | $P(\text{cm}^{-1})$ | $P(\text{nm})$ | $Q(\text{cm}^{-1})$ | $Q(\text{nm})$ | $R(\text{cm}^{-1})$ | $R(\text{nm})$ |
|----------|---------------------|----------------|---------------------|----------------|---------------------|----------------|
| <b>0</b> | --                  | --             | 30250.0             | 330.578512     | 30254.0             | 330.534805     |
| <b>1</b> | 30244.0             | 330.644095     | 30248.0             | 330.600370     | 30256.0             | 330.512956     |
| <b>2</b> | 30236.0             | 330.731578     | 30244.0             | 330.644095     | 30256.0             | 330.512956     |
| <b>3</b> | 30226.0             | 330.840998     | 30238.0             | 330.709703     | 30254.0             | 330.534805     |

#### Pás (1,0)

| $R''$    | $P(\text{cm}^{-1})$ | $P(\text{nm})$ | $Q(\text{cm}^{-1})$ | $Q(\text{nm})$ | $R(\text{cm}^{-1})$ | $R(\text{nm})$ |
|----------|---------------------|----------------|---------------------|----------------|---------------------|----------------|
| <b>0</b> | --                  | --             | 32750.0             | 305.343511     | 32754.0             | 305.306222     |
| <b>1</b> | 32744.0             | 305.39946      | 32748.0             | 305.362160     | 32756.0             | 305.287581     |
| <b>2</b> | 32736.0             | 305.474096     | 32744.0             | 305.399462     | 32756.0             | 305.287581     |
| <b>3</b> | 32726.0             | 305.567439     | 32738.0             | 305.455434     | 32754.0             | 305.306222     |

#### Pás (0,1)

| <b>R''</b> | <b>P(cm<sup>-1</sup>)</b> | <b>P(nm)</b> | <b>Q(cm<sup>-1</sup>)</b> | <b>Q(nm)</b> | <b>R(cm<sup>-1</sup>)</b> | <b>R(nm)</b> |
|------------|---------------------------|--------------|---------------------------|--------------|---------------------------|--------------|
| <b>0</b>   | --                        | --           | 28250.0                   | 353.982301   | 28254.0                   | 353.932187   |
| <b>1</b>   | 28244.0                   | 354.057499   | 28248.0                   | 354.007363   | 28256.0                   | 353.907135   |
| <b>2</b>   | 28236.0                   | 354.157813   | 28244.0                   | 354.057499   | 28256.0                   | 353.907135   |
| <b>3</b>   | 28226.0                   | 354.283285   | 28238.0                   | 354.132729   | 28254.0                   | 353.932187   |

Namalovat diagram E hladin i výřezy spektra, vysvětlit pojem *hlava pásu*.

**KONEC 1. trojhodinovky.**

## Rozdělení intenzity spektrálních čar v elektronově-vibračně-rotačních spektrech

### Výběrová pravidla

Pravděpodobnost přechodu mezi dvěma stavy je úměrná druhé mocnině dipólového momentu

$$P_{if} \propto |\langle f | \boldsymbol{\mu} | i \rangle|^2$$

kde  $\boldsymbol{\mu}$  je operátor dipolového momentu.

Je-li výsledek nenulový, mluvíme o *povoleném přechodu (allowed transition)*, v opačném případě se jedná o přechod *zakázaný (forbidden)*. Výběrová pravidla (selection rules) říkají, které přechody jsou povoleny.

Výběrové pravidlo pro elektronové přechody:  $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$

Výběrová pravidla pro rotační přechody se aplikují na tzv. "pattern-forming quantum numbers" ( $J$  nebo  $N$ , obě v sobě zahrnují rotaci), což souvisí s Hundovými případy - o těch později. Změna kvantového čísla o konkrétní hodnotu definuje tzv. větev:

|            | N  | O  | P  | Q | R | S | T |
|------------|----|----|----|---|---|---|---|
| $\Delta J$ |    |    | -1 | 0 | 1 |   |   |
| $\Delta N$ | -3 | -2 | -1 | 0 | 1 | 2 | 3 |

Table 2.2: Nomenclature for the different rotational branches

Pro ( $v',v''$ ) přechody neplatí žádné striktní výběrové pravidlo, uplatňuje se zde tzv.

### Franck-Condonův princip

"Elektronový přeskok se v molekule odehraje ve srovnání s vibrací jader tak rychle, že bezprostředně po něm mají jádra téměř stejnou polohu i rychlost jako před ním."

James Franck 1926

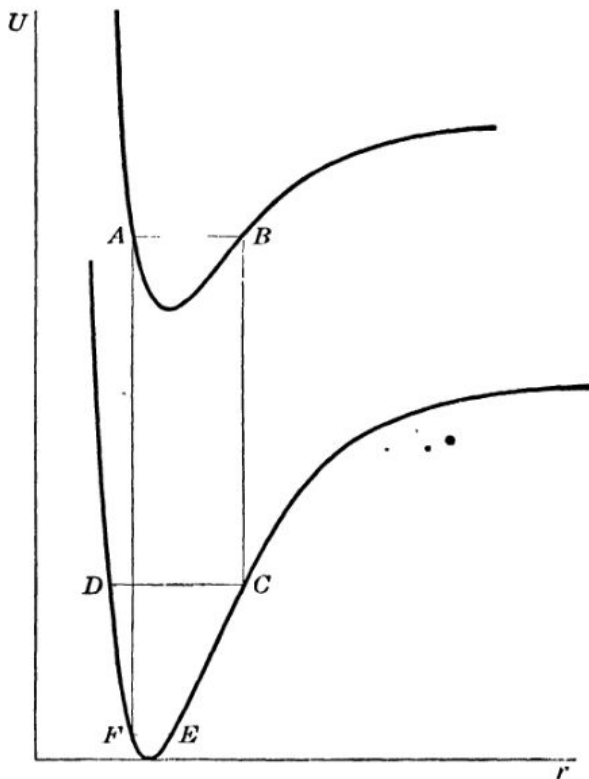


FIG. 89. Potential Curves Explaining the Intensity Distribution in Emission According to the Franck-Condon Principle.

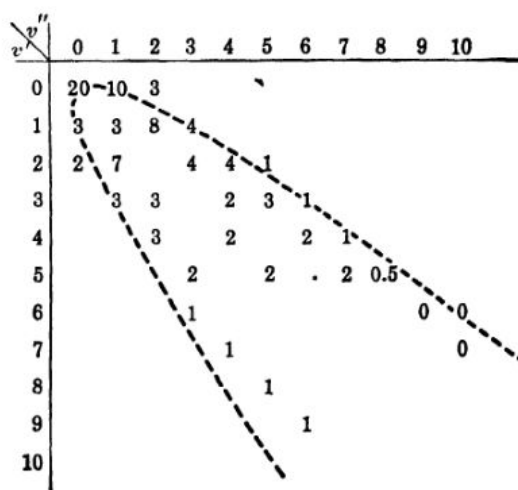


FIG. 90. Intensities and Condon Parabola in the Band System of PN.

Při vibracích zůstávají jádra nejdelší dobu v bodech obratu, zatímco rovnovážnou polohou procházejí s maximální rychlostí. K náhodnému elektronovému přeskočení tak dojde s nejvyšší pravděpodobností právě tehdy, když jsou jádra v jedné z bodů obratu.

**Obr 89:** Dojde-li k přeskočení v bodě B a nemá-li dojít ke změně v pozici a rychlosti jader, pak bude molekula ihned po přeskočení v bodě C, který je přímo na svislici pod B. C je pak bodem obratu pro nový vibrační stav s body obratu C a D. Stejně tak ale může dojít k přeskočení elektronu právě když jsou jádra v bodě A. Pak bude po přeskočení molekula v bodě F a tedy ve vibračním stavu s body obratu E a F.

**Obr. 90:** Pro dané  $v'$  tedy existují tedy dvě hodnoty  $v''$  s (lokálně) maximálními pravděpodobnostmi přechodu. S rostoucím  $v'$  půjde bod C nahoru rychleji než bod F, maxima intenzity se tedy s rostoucím  $v'$  budou vzdalovat a posouvat k vyšším hodnotám  $v''$ . V tabulce intenzit můžeme načrtnout tzv. Condonovu parabolu s osou na hlavní diagonále. Ta předpovídá na základě analýzy potenciálových křivek, kde budou maximální pravděpodobnosti přechodu ( $v', v''$ ).

### Jak spočítat intenzitu jednotlivých čar

Pro tok fotonů  $\Phi_{ul}$  konkrétní spektrální čáry platí  $\Phi_{ul} = A_{ul} N_u$ , kde  $N_u$  je počet emitujících molekul v jednotce objemu (koncentrace) a  $A_{ul}$  je tzv. emisní koeficient  $[A_{ul}] = s^{-1}$ . Pro intenzitu  $I_{ul}$



je třeba ještě vynásobit energií jednoho fotonu ( $h\nu$ ):  $I_{ul} = A_{ul} N_u h\nu$ . (jednotková zkouška, co měří CCD? Tok nebo intenzitu?)

Emisní koeficient můžeme rozdělit na dva příspěvky, elektronově-vibrační a (elektronově)rotační:

$$A_{ul} = A_{e''v''}^{e'v'} \cdot A_{\Lambda''J''}^{\Lambda'J'}$$

**Elektronově-vibrační komponenta** se dá vyjádřit pomocí momentu přechodu  $R_e^{v'v''}$  s vlnočtem  $\bar{\nu}$

$$A_{e''v''}^{e'v'} = \frac{64\pi^4 \bar{\nu}^3}{3hc^3} \frac{(2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''})}{(2 - \delta_{0,\Lambda'})} \left(R_e^{v'v''}\right)^2$$

Moment přechodu se počítá z vlnových funkcí jako

$$\left(R_e^{v'v''}\right)^2 = \left(\int \psi_{v'}(r) R_e(r) \psi_{v''}(r) dr\right)^2$$

Pro nás z toho plyne: Je to složitá numerická kvantovka, výsledky výpočtů se dávají do tabulek, kde je můžeme najít a použít.

**Rotační komponenta** je dána Hönl-Londonovými faktory  $S_{\Lambda''J''}^{\Lambda'J'}$ , které se počítají pro dané "pattern-forming" kvantové číslo.

$$A_{\Lambda''J''}^{\Lambda'J'} = \frac{S_{\Lambda''J''}^{\Lambda'J'}}{2J' + 1}$$

Ty závisí na horním a spodním elektronovém stavu. Hönl-Londonovy faktory se počítají např. takto (netřeba si to pamatovat):

|        | $\Delta\Lambda = -1$                             | $\Delta\Lambda = 0$                      | $\Delta\Lambda = +1$                             |
|--------|--|--|--|
| $P(J)$ | $\frac{(J+\Lambda)(J+\Lambda-1)}{2J}$            | $\frac{(J+\Lambda)(J-\Lambda)}{J}$       | $\frac{(J-\Lambda-1)(J-\Lambda)}{2J}$            |
| $Q(J)$ | $\frac{(J+\Lambda)(J-\Lambda+1)(2J+1)}{2J(J+1)}$ | $\frac{\Lambda^2(2J+1)}{J(J+1)}$         | $\frac{(J-\Lambda)(J+\Lambda+1)(2J+1)}{2J(J+1)}$ |
| $R(J)$ | $\frac{(J-\Lambda+2)(J-\Lambda+1)}{2(J+1)}$      | $\frac{(J+\Lambda+1)(J-\Lambda+1)}{J+1}$ | $\frac{(J+\Lambda+1)(J+\Lambda+2)}{2(J+1)}$      |

Table B.3: Hönl-London factors for singlet transitions

H-L faktory tedy nijak nezávisí na vibračním stavu, jsou tedy pro všechny vibrační pásy daného elektronového přechodu stejné. Proto různé vibrační pásy téhož elektronového přechodu vypadají na první pohled velice podobně (drobné odlišnosti způsobuje závislost rotační konstanty  $B$  na  $v'$ ).

Populace jednotlivých elektronově-vibračně-rotačních stavů se dá spočítat z Boltzmannovského rozdělení, platí-li alespoň částečná termodynamická rovnováha. Laboratorní plazma často nelze popsat jedinou teplotou, ale jako dobrá aproximace se ukazuje trojice teplot: Teplota elektronových stavů  $T_e$ , vibrační teplota  $T_{vib}$  a rotační teplota  $T_{rot}$ . Populace každého stavu je pak úměrná jeho Boltzmannovskému zlomku:

$$N_u(\ominus, \nu', J') \propto \frac{g_e(2J'+1) \exp\left[-\frac{E_e}{k_B T_e} - \frac{E_{vib}}{k_B T_{vib}} - \frac{E_{rot}}{k_B T_{rot}}\right]}{\sum_{e', \nu', J'} g_e(2J'+1) \exp\left[-\frac{E_e}{k_B T_e} - \frac{E_{vib}}{k_B T_{vib}} - \frac{E_{rot}}{k_B T_{rot}}\right]}$$

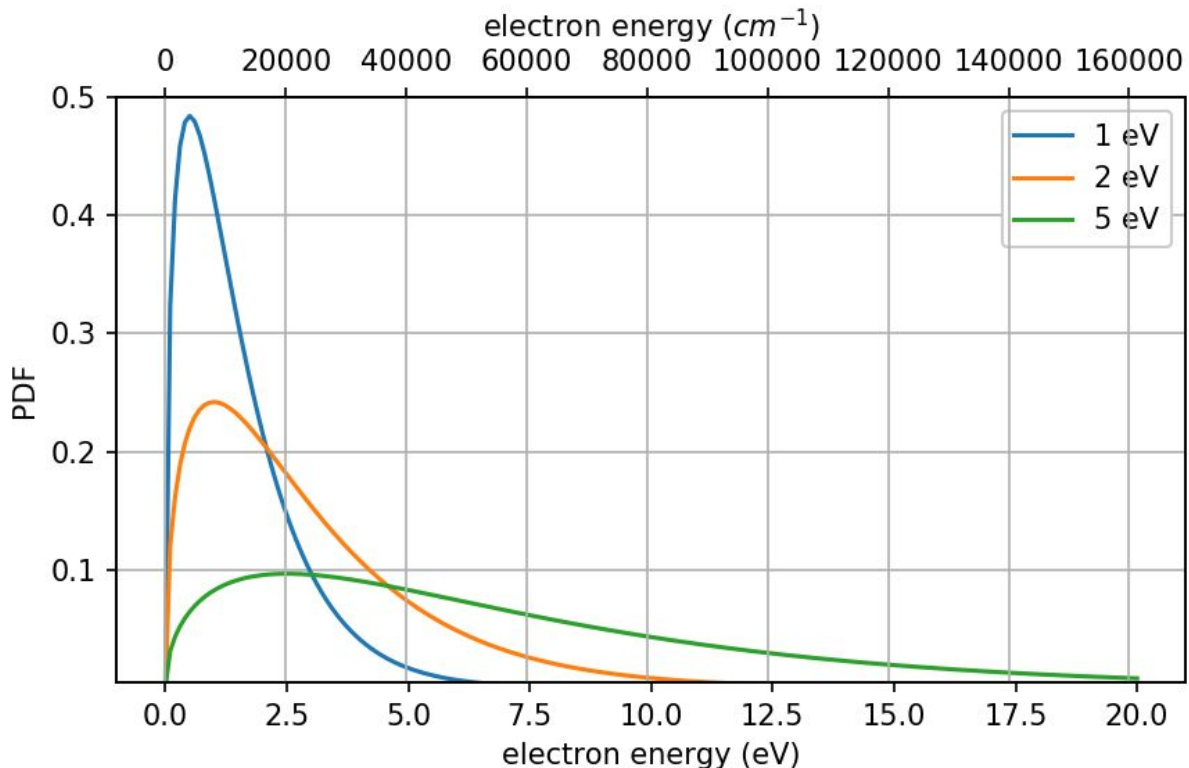
Zkuste si Boltzmann-Fraction Calculator na <https://www.physics.muni.cz/~janvorac/BoltzFrac/>.

## KONEC DRUHE TROJHODINOVKY

*K čemu nám můžou být  $T_e$ ,  $T_{vib}$  a  $T_{rot}$*

Plazma: dodávání elektrické energie nosičům náboje, zejména elektronům. Elektronů mohou dosáhnout vysoké energie (v průměru až jednotek eV).

**úkol: kolik je to  $\text{cm}^{-1}$ ?** odp.:  $1 \text{ eV} \approx 8066 \text{ cm}^{-1}$ .



Při srážce je nejpravděpodobnější přenos energie mezi podobně velkými kvanty. Vysokoenergetický ocas EEDF stačí na excitaci elektronových stavů (desítky tisíc  $\text{cm}^{-1}$ ).

Teplotu  $T_e$  z molekulových spekter můžeme dostat jen velmi zřídka a stejně si s ní nevíme rady. Mohla by ukazovat na "high-energy tail" EEDF, podobně jako teplota nabuzení u atomů (srov. úvodní přednáška od Zdeňka Navrátila).

Náběžná hrana EEDF je akorát na vibrační excitace. Vyšší vibrační stavy se ale populují i skrze Franck-Condonův princip.  $T_{\text{vib}}$  by nám mohla dávat informace o náběžné hraně EEDF, kolizní procesy a Franck-Condonův princip to ale kazí, takže interpretace není jasná. Vibrační teplotu potřebujeme zejména k uspokojujivé simulaci molekulárních spekter.

Ačkoliv vibrační rozdělení v zákl. el. stavech významně ovlivňuje chemii a je žádoucí ho znát (v zákl. stavech je nejvíc částic, viz Boltzmannovské rozdělení),  $T_{\text{vib}}$  **excitovaného el. stavu o ní pravděpodobně vůbec nic nevypovídá!** OES nám informace o rozdělení v zákl. el. stavech není schopná poskytnout.

Excitace rotačních stavů je zase nejpravděpodobnější při srážce s těžkým neutrálem - jednak podobně vysoká energie (elektronů s takhle nízkou energií je v plazmatu málo, viz EEDF), jednak i podobná hmotnost/hybnost.  $T_{\text{rot}}$  se rychle dostává do rovnováhy s  $T_{\text{gas}}$ , molekuly se tak často používají jako spektroskopický teploměr.

Termalizace však není nekonečně rychlá. V některých prostředích s rychlým zhášením nemusí platit že  $T_{\text{rot}} \approx T_{\text{gas}}$ , zejména pro molekuly excitované bezprostředně po chemické reakci (nascent distributions, např.  $\text{H}_2\text{O} + \text{energie} \rightarrow \text{OH(A)} + \text{H}$  nebo  $\text{N} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2(\text{C})$ ).

*A jak se k nim z naměřeného spektra dobrat?*

Možné jsou dva přístupy:

1. Fitování syntetického spektra na spektrum měřené metodou nejmenších čtverců (least-squares fitting).  
Pro dané teploty  $T_e$ ,  $T_{\text{rot}}$  a  $T_{\text{vib}}$  nasimulovat syntetické spektrum a podívat se jak se liší od spektra naměřeného. Variací teplot pak hledáme ty, které odpovídají nejmenší odchylce.
2. Ze spektra se snažíme dobrat k populacím jednotlivých elektronově-vibračně-rotačních stavů - používáme vztah mezi populací horního stavu a intenzitou čáry. Ty pak uspořádáme do tzv. Boltzmann-plotu.

## Za hranicemi Born-Oppenheimerovy aproximace

BO aproximace úspěšně vysvětlila strukturu spekter dvouatomových molekul. Podrobnější pohled ale odhalil, že mnohdy tam, kde teorie předpovídá jednu čáru pozorujeme čar několik (dvě u dubletních přechodů, tři u tripletních...). Tomu říkáme *jemná struktura*. K vysvětlení bylo třeba zavést operátor elektronového spinu  $\hat{S}^2$ . Vlastní hodnoty operátoru  $\hat{S}^2$  jsou  $S(S+1)\hbar^2$ , kde

kvantové číslo  $S$  může nabýt polo(celo)číselné hodnoty. Historicky se u elektronových stavů značí nikoliv  $S$  ale tzv. *multiplicita*  $2S+1$  jako levý horní index.

$S$  elektronovým spinem je spojen moment hybnosti, který interaguje s ostatními momenty hybnosti a mění výslednou potenciální energii kvantových stavů. Nejvýznamnější jsou spin-orbitální a spin-rotační interakce.

### Spin-orbitální interakce

Interakce mezi dvěma momenty hybnosti spojenými pouze s elektrony. Vede k rozštěpení energetických hladin na  $2S+1$  komponent, posun mezi komponentami závisí pouze na  $\Lambda$  a průmětu  $S$  do mezijaderné osy. Neuplatňuje se u  $\Sigma$  stavů ( $\Lambda=0$ ).

Dubletní stav se silnou spin-orbitální interakcí si můžeme představit jako dva koexistující elektronové stavy posunuté o konstantní přírůstek energie. (Na každý z nich se ještě uplatňuje  $\Lambda$ -zdvojení).

### Spin-rotační interakce

Interakce mezi elektronovým spinem a rotací jader. Opět štěpí hladiny na  $2S+1$  komponent. Posun mezi komponentami ale lineárně závisí na rotačním čísle.

### Hundovy případy

Uvážení všech možných vazeb mezi jednotlivými momenty hybnosti v molekule značně komplikuje situaci. V praxi se dají některé el. stavy popsat tzv. Hundovými případy (a) až (e). Jedná se o idealizované případy, kdy některé členy Hamiltoniánu dominují a jiné můžeme zanedbat. V rámci tohoto kurzu popíšeme pouze případy (a) a (b), s nimiž se u lehčích molekul setkáváme nejčastěji.

#### Hundův případ (a)

Orbitální moment hybnosti elektronového obalu  $L$  se elektrostaticky váže k mezijaderné ose a  $\hat{S}$  se váže k  $L$  spin-orbitální vazbou. Pak mají  $L$  i  $\hat{S}$  dobře definované axiální komponenty  $\Lambda$  a  $\Sigma$  (neplést se  $\Sigma$  označujícím stavy s  $\Lambda=0$ ).  $\Sigma$  se kvantuje po jedničce, tedy  $\Sigma = -S, -S+1, \dots, S-1, S$ , každá hodnota  $\Sigma$  odpovídá jedné komponentě multipletu.

- Dobrá kvantová čísla:  $\Lambda, S, \Sigma, J$  a  $\Omega = \Lambda + \Sigma$ .  $\Omega$  se někdy přidává jako pravý dolní index k "elektronovému stavu", resp. jeho komponentě (energiový rozdíl komponent nezávisí na  $J$ , je tedy pro celý el. stav konstantní).
- Pattern-forming quantum number:  $J = \Omega + \text{rotace} (1, 2, 3\dots)$ .
- Rotační energie:  $E_{\text{rot}} = B J (J+1)$  pozn.: neexistuje tedy stav s  $E_{\text{rot}} = 0!$

#### Hundův případ (b)

Častý pro  $\Sigma$  stavy ( $\Lambda = 0$ ), kde není žádná spin-orbitální vazba, může se ale objevit všude tam, kde spin-rotační vazba výrazně převáží.

- Dobrá kvantová čísla:  $\Lambda, N, S$ , a  $J$ .
- pattern-forming quantum number:  $N = \Lambda + \text{rotace} (1, 2, 3\dots)$
- Rotační energie:  $E_{\text{rot}} = B N (N+1)$
- $J = J - S, J - S + 1, \dots, J + S - 1, J + S$  (komponenty multipletu)

- Rotační energie včetně spin-rotačního štěpení (příklad pro dublet):  
komponenta 1:  $E_{\text{rot}} = B N (N+1) + \gamma (N/2)$   
komponenta 2:  $E_{\text{rot}} = B N (N+1) - \gamma ( \frac{N+1}{2} )$

U lehčích molekul se často stává, že spin-orbitální vazba není moc silná. Převažuje tedy pro nízká  $J$ , ale s rostoucím rotačním číslem může převážit vazba spin-rotační. Pro popis nízkých rotačních stavů tedy použijeme Hundův případ (a), pro vyšší rotační stavy Hundův případ (b). Mezitím už není možné vycházet ani z jednoho z těchto zjednodušení a energie se počítá složitěji.

### $\Lambda$ -zdvojení a $e/f$ symetrie

U stavů s  $\Lambda \neq 0$  dochází dalšímu rozštěpení energetických hladin zvanému  $\Lambda$ -zdvojení. Energetický posun narůstá lineárně s kvantovým číslem  $J$ :

$$E(\Lambda = 1, \Sigma = \pm 1/2, J, f) - E(\Lambda = 1, \Sigma = \pm 1/2, J, e) = p \left( J + \frac{1}{2} \right)$$

kde  $e$  a  $f$  označují komponenty  $\Lambda$ -dubletu. Ty byly ale zavedeny proto, aby označovaly jinou vlastnost molekulární vlnové funkce, tzv. total parity tedy (anti)symetričnost vzhledem k zrcadlení podle libovolné roviny obsahující mezijadernou osu. Symetrický stav se označuje jako +, antisymetrický jako -. S tímto je spojené i výběrové pravidlo - jsou povoleny pouze přechody  $+\leftrightarrow-$ . Protože se ale (anti)symetričnost vlnové funkce střídá s kv. číslem  $J$ , byla zavedena notace was clarified in 1975 by Brown *et al.* [12]: The  $\left( \begin{smallmatrix} e \\ f \end{smallmatrix} \right)$  bases functions are those with total parity  $(\pm)(-1)^J$  for molecules with an even number of electrons and  $(\pm)(-1)^{J-1/2}$  for molecules with an odd number of electrons.

Příklad: Přejchod OH( $A^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Pi$ )

