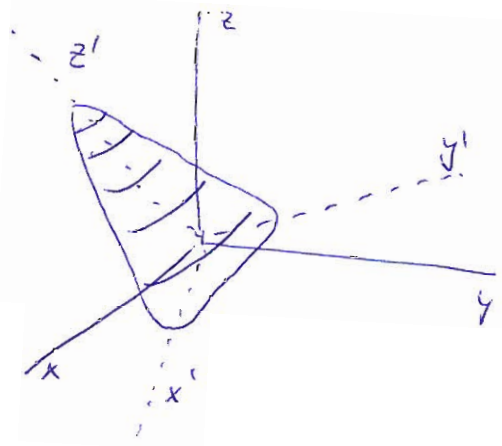


- (x', y', z') jsou hlavní osy
momentu
tenzoru setrvačnosti



- klasický vzoreček je

$$E = \frac{1}{2} \left(\frac{L_{x'}^2}{I_{x'}} + \frac{L_{y'}^2}{I_{y'}} + \frac{L_{z'}^2}{I_{z'}} \right)$$

- $(I_{x'}, I_{y'}, I_{z'})$ jsou hlavní momenty setrvačnosti tuhého tělesa

- $L_{x'}, L_{y'}, L_{z'}$ jsou složky \vec{L} do hl. os.

- kvantový hamiltonián:

$$\hat{H} = a L_{x'}^2 + b L_{y'}^2 + c L_{z'}^2$$

$$a = \frac{1}{2I_{x'}}; \quad b = \frac{1}{2I_{y'}}; \quad c = \frac{1}{2I_{z'}} \quad \dots \text{rotací konstanty}$$

Jednotlivé případy

1.) $a = b = c = \frac{1}{2I}$: kulový setrvačnick (Spherical top)

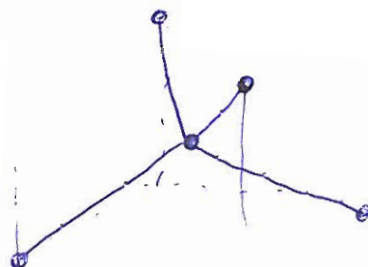
$$\hat{H} = a \hat{L}^2$$

$$E_j = \hbar a j(j+1); \quad j = 0, 1, \dots \quad |j, k\rangle = Y_{jk}^j(\alpha, \beta, \gamma) = \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi}} D_{jk}^j(\alpha, \beta, \gamma)$$

$$(k, m) = -j, -j+1, \dots, 0, \dots, +j \quad \text{Stupně degenerace } (2j+1)^2$$

Podobně diskutovat až na dimenzi prostoru rotací ~ degenerace.

Příklad : metán CH₄



2.) $a=b \neq c$: Symetrický sekvantík (Symmetric top)

$$\hat{H} = aL_x^2 + aL_y^2 + cL_z^2 = aL^2 + (c-a)L_z^2 = H$$

$\psi_{jmk}(\alpha, \beta, \gamma)$ jsou vlastní stavy.

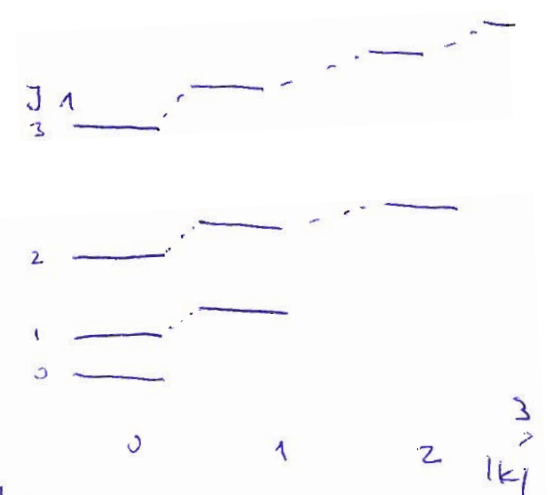
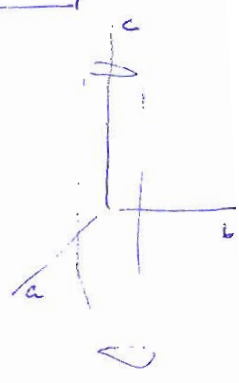
$$E_{jk} = a j(j+1) + (c-a)k^2$$

C_{∞} pro $n \geq 3$

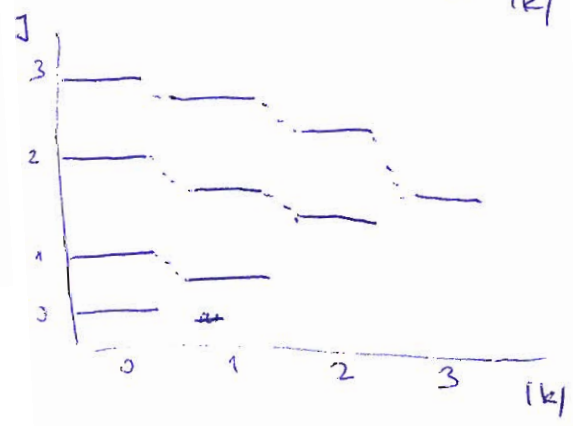
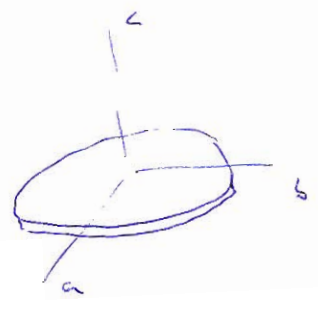
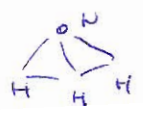
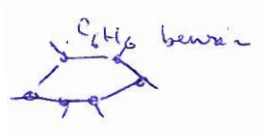
a.) Prodloužený $c > a = b$
symetrický sekvantík



~~amoniak~~



b.) Obláček $c < a = b$
sploštělý sym. sekvantík



3.) asym. Asymetrický sekvantík $a \neq b \neq c$ (asymmetric top)

L_x a L_y sruvají D_{mk}^j přes k . Dobře kv. čísla jsou pořadí (j, m)

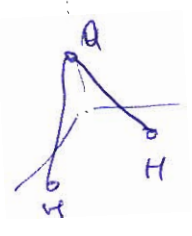
$$\psi_j = \sum_k g_k |jk\rangle$$

$$(\hat{H} - E)\psi_j = 0$$

$$\sum_{k'} \langle jk | H | jk' \rangle g_{k'} = E g_k$$

lineární problém $2j+1$

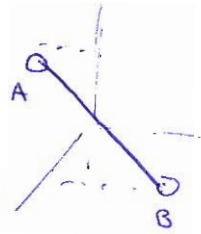
-Příklad: většina molekul H_2O



Na příkladu molekuly H_2

$$\Psi = \Psi_e \Psi_v \Psi_r \Psi_{ns} \quad 1) \hat{P}_{AB} \Psi_e = \Psi_e$$

$$2) \hat{P}_{AB} \Psi_v = \Psi_v \dots \text{základní vibrační stav}$$



$$3) \hat{P}_{AB} \Psi_r = ?$$

$$|j, m\rangle = Y_{jm} \sim P_x^m(\cos \theta) e^{im\phi}$$

V nukleárním \hat{P}_{AB} :

$$r \rightarrow \bar{r} = r; \quad x \rightarrow -x$$

$$\phi \rightarrow \pi + \phi$$

$$P_x^m(x) = (-1)^{l+m} P_x^m(-x)$$

$$\hat{P}_{AB} \Psi_r = (-1)^l \Psi_r$$

4	—	⊕
3	—	⊖
2	—	⊕
1	—	⊖
0	—	⊕

4.) U vlnkové H_2 máme obecně vždy 4 spinové konfigurace $\alpha\alpha, \beta\beta, \alpha\beta, \beta\alpha$

$$\uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow, \text{ Triplet: } (1,1) = \uparrow\uparrow$$

$$(1,-1) = \downarrow\downarrow$$

$$(1,0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)$$

$$\text{Singlet } (0,0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)$$

ortho- H_2

para H_2

5.) Stavění orto-vodík obsahuje $j = 1, 3, 5, \dots$

para-vodík obsahuje $j = 0, 2, 4, \dots$

$$\text{poměr } \frac{\text{orto}}{\text{para}} = \frac{3}{1} \quad \text{při vyšších teplotách}$$

při nižších teplotách (pod 10K) nejsou schopni oddělit orto-vodík bez speciální konverze orto \rightarrow para. ~~Plyn~~ Oba rovněž se chovají jako 2 různé plyny \rightarrow anomální tepelné kapacity