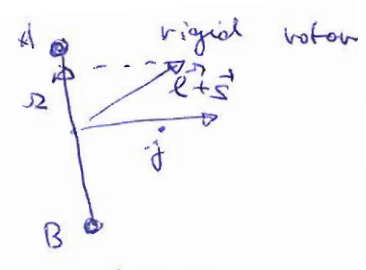


Relace diatomika - část 2

- zanedbali jsme ~~elektronový~~ vázané elektrony



- vázané elektrony mají dobře definovanou celkovou

projekci angulárního momentu Ω na osu molekuly. ~~celkový~~ ~~orbitální~~ moment $\vec{L} + \vec{S}$

elektronů $\vec{L} + \vec{S}$ mají dobré kv. čísla.

- Celkový angulární moment volujícího diatomika $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{j}$. Hledáme jeho vlastní čísla.

- Zpřístupní obecně je 5 ~~případů~~ limitních případů. Probereme 2:

B) Hundův případ B : ~~střední~~ spin-orbit vazba se dá zanedbat, molekula je closed-shell; $\vec{J} = \vec{L} + \vec{j}$

Symetrický sekvencník

Potřebujeme Zúpravy : známe stupeň volnosti α a upravíme normalizaci na $\sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}}$

$$\psi = D_{\Lambda M}^J(\alpha, \beta, \gamma) \cdot \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}}$$



elektronová hmotka reaguje diamagnetně na volací molekuly a je axiálně symetrická $Y_2^1 \cdot Y_2^1$

Redukce na předelování μ aci pro $\Lambda=0$

A) Hundův případ A : $\vec{J} = \vec{L} + \vec{j} + \vec{s}$
 $\Omega = \Lambda + \Sigma$

spin-orbit hamiltonián je důležitý spíše kvůli obličejové výsledky

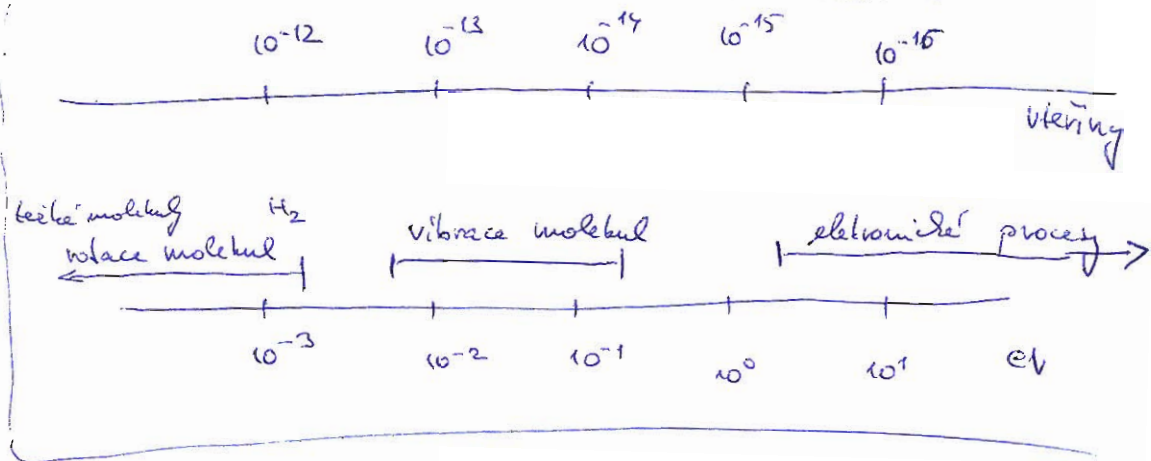
$$\psi = D_{\Omega M}^J(0, \beta, \gamma) \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}}$$

rotační excitace molekul ve

srážkách s elektrony

~~14~~ -1
14

Časová a energetická škála procesů, které probíhají v různých stupních volnosti



Molekulový hamiltonián

(Born-Oppenheimer)

$$H_{el}^{(e)} \phi_i(\vec{r}) = E_i(\vec{R}) \phi_i(\vec{r})$$

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{eoul} + \hat{V}_{nucl} + \hat{T}^{(n)} + H_{el}^{(e)}$$

$$\hat{V}_{eoul} = V_{en} + V_{ee} = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|} + \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$\Psi_{k_0}^{(i)}(\vec{r}, \omega, \vec{R}) = A \int \phi_i(\omega) \phi_{k_0}^{(i)}(\vec{r}, \vec{R}) ; \omega = \{r_i\}_{i=1}^N \text{ - elektrony molekul}$$

Rovnici v elektr. stavech molekul vede na

$$\sum_i [H_{ij} - E \delta_{ij}] \phi_{k_0}^{(i)} = 0$$

$$E = \frac{1}{2} k_i^2 + \bar{E}_i = \frac{1}{2} k_j^2 + \bar{E}_j$$

* $H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle_A$... efekt antisymetrizace

krok 1 ... Aproximování elektronických stupňů volnosti molekul

- věnujeme, že máš ^{kolik} zajímavější energii pod prahem první elektron. excitace
- efekt polarizace a korekce zahrnuje
 - A.) přidáním L^2 $N+1$ elektronových vlnových fun. $\phi(1 \dots N+1)$
 - B.) vypočtením efektivního ~~potencia~~ (elektronového potenciálu - optický potenciál
 - C.) různé lokální aproximace: δE aproximace, DFT korekce

Výsledkem je

$$\sum_{i=0}^{\infty} A \phi_i(\omega, \vec{R}) \psi_{\vec{k}_0 i 0}^i(\vec{r}, \vec{R}) \xrightarrow{\text{formálně}} \int_{\vec{k}_0 0}^0(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \phi_0(\omega) + \text{korekce}$$

- Označíme $H_m^{(n)} = V_{int} + T^{(n)} + E_0(\vec{R})$

$$\left[T_e + H_m^{(n)} + V_{int} - E \right] \psi_{\vec{k}_0}^i(\vec{r}, \vec{R}) = 0$$

$$V_{int} \psi_{\vec{k}_0}^i(\vec{r}, \vec{R}) = \langle \phi_0 | V_{coul} | \sum_{i=0}^{\infty} A \phi_i(\omega) \psi_{\vec{k}_0}^i(\vec{r}, \vec{R}) \rangle$$

Ohraničovací podmínky

$$\psi_{\vec{k}_0 i 0}^i(\vec{r}, \vec{R}) \longrightarrow \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left[e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} \chi_{i 0}(\vec{R}) + \sum_{i=0}^{\infty} \frac{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}}{r} \chi_{i i}(\vec{R}) \psi_{\vec{k}_i i 0}^i(\vec{r}) \right]$$

počáteční stav vibrationální stav

vibrationální stav

$$\psi_{\vec{k}_i i 0}^i(\vec{r}) = - (2\pi)^{3/2} \int e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} \chi_{i i}(\vec{R}) V_{int}(\vec{r}, \vec{R}) \psi_{\vec{k}_0 i 0}^i(\vec{r}, \vec{R}) d^3r d^3R$$

$$\psi_{\vec{k}_i i 0}^i(\vec{r}) = 4\pi \langle \vec{k}_i | \chi_{i i} | \vec{k}_0 \rangle$$

- Vprávně nepoužitelné, pro neúplnost výpočtu $\psi_{\vec{k}_0 i 0}^i(\vec{r}, \vec{R})$
- Požadavek ohraničovací podmínky pro rovinnou vlnu ignoruje integrální pohyb počínajícího.
- Budeme hledat řešení, které vyhovují ohraničovací podmínkám, ve kterých jsou asymptotické stavy vl. stavy zodpovídající se veličin.

~~Labovotomní soustava~~

~~Uvažme: $\psi_{j m_j}^{l m_p} = Y_j^m(\vec{R}) Y_l^m(\vec{r})$~~

~~$\psi = \frac{1}{r} \sum_{j, m_j} \sum_{l, m_l} u_{j m_j l m_l}(\vec{r}) \phi_l(\vec{R}) \bar{Y}_{j m_j}^{l m_l}(\vec{r}, \vec{R})$~~

~~Chloubné fce $Y_{j l}^{m l}(\vec{r}, \vec{R}) \equiv \sum_{m_j=-j}^j \sum_{m_l=-l}^l C(j l J; m_j m_l L) Y_j^{m_j}(\vec{R}) Y_l^{m_l}(\vec{r})$~~

Rovinné fce $\chi_i = Y_j^m(\vec{R}) \phi_l(\vec{R})$

Chloubné fce $Y_{j l}^{m l}(\vec{r}, \vec{R}) \equiv \sum_{m_j=-j}^j \sum_{m_l=-l}^l C(j l J; m_j m_l L) Y_j^{m_j}(\vec{R}) Y_l^{m_l}(\vec{r})$

dvoudimenze

$$H_{lm}^{(rot)} = H_{lm}^{(rot)}$$

$$\left[\frac{1}{2I} + H_{lm}^{(rot)} + V_{int}(\vec{r}, \vec{R}) - E \right] \psi(\vec{r}, \vec{R}) = 0$$

de řešení

1) Kvantní (laboratorní)

$$\psi_{lm} = Y_j^{m_j}(\hat{R}) Y_l^{m_l}(\hat{r}) ; \quad \psi = \frac{1}{r} \sum_{m_j} u_{l,j}^{m_j}(r) Y_{l,j}^{m_j}(\hat{r}, \hat{R})$$

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + B_j(j+1) - E \right] u_{l,j}^{m_j}(r) + \sum_{l', j'} \langle Y_{l', j'}^{m_j}(\hat{r}, \hat{R}) | V_{int} | Y_{l, j}^{m_j}(\hat{r}, \hat{R}) \rangle u_{l', j'}^{m_j}(r) = 0$$

2) Laboratorní soustava

$$\psi_{l,j}^{JM}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{m_l = -l}^l \sum_{m_j = -j}^j c(l, j, m_l, m_j, M) Y_l^{m_l}(\hat{r}) Y_j^{m_j}(\hat{R})$$

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + B_j(j+1) - E \right] \sum_{l', j'} \langle \psi_{l', j'}^{JM}(\vec{r}, \vec{R}) | V_{int}(\vec{r}, \vec{R}) | \psi_{l, j}^{JM}(\vec{r}, \vec{R}) \rangle u_{l', j'}^{JM}(r) = 0$$

3) Soustava molekuly

$$X_{l,1}^{JM}(\vec{r}, \vec{R}) = Y_l^m(\omega, \varphi) D_{l,m}^j(0, \alpha, \varphi) \sqrt{\frac{2j+1}{4\pi}}$$

$$\psi_{l,1}^{JM}(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{1}{r} \sum_{l', 1'} g_{l',1'}^{JM}(r) X_{l',1'}^{JM}(\vec{r}, \vec{R})$$

$$\left[\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - E \right] g_{l,1}^{JM}(r) + \sum_{l', 1'} \langle X_{l',1'}^{JM}(\vec{r}, \vec{R}) | H_{int}(\vec{r}, \vec{R}) | X_{l,1}^{JM}(\vec{r}, \vec{R}) \rangle g_{l',1'}^{JM}(r) + \sum_{l', 1'} \langle X_{l',1'}^{JM}(\vec{r}, \vec{R}) | V_{int}(\vec{r}, \vec{R}) | X_{l,1}^{JM}(\vec{r}, \vec{R}) \rangle g_{l',1'}^{JM}(r) = 0$$

