

Pokročilé metody kvantové mechaniky

Rayleighova-Schrödingerova stacionární poruchová teorie

a) Nedegenerovaný případ



John William Strutt,
3. Baron Rayleigh (1842 – 1919)

Mějme libovolný kvantověmechanický systém popsany časově nezávislým hamiltoniánem

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}. \quad (4.1)$$

Úkolem poruchové teorie je nalézt vlastní funkce a vlastní hodnoty hamiltoniánu \hat{H} , jestliže známe vlastní vektory φ_i a vlastní hodnoty E_i neporušeného hamiltoniánu \hat{H}_0

$$\hat{H}_0 |\varphi_i\rangle = E_i |\varphi_i\rangle, \quad i = 1, 2, \dots \quad (4.2)$$

Předpokládejme, že $\{\varphi_i\}$ jsou ortonormální funkce a že vlastní hodnota E_0 je nedegenerovaná a odpovídá základnímu stavu neporušeného systému. \hat{W} se nazývá **poruchový operátor**, nebo krátce **porucha**.

Vlastní hodnota E a vlastní vektor $|\Psi\rangle$ základního stavu systému s hamiltoniánem \hat{H} (vlastní problém operátoru \hat{H}) jsou určeny rovnicí

$$(\hat{H}_0 + \hat{W} - E)|\Psi\rangle = 0. \quad (4.3)$$

Nechť dále vektor $|\Psi\rangle$ splňuje podmínku

$$\langle \varphi_0 | \Psi \rangle = 1. \quad (4.4)$$

Z (4.2) až (4.4) plyne

$$\begin{aligned} \langle \varphi_0 | \hat{H}_0 | \Psi \rangle &= E_0 \langle \varphi_0 | \Psi \rangle, \\ \langle \varphi_0 | \hat{H}_0 | \Psi \rangle + \langle \varphi_0 | \hat{W} | \Psi \rangle &= E \langle \varphi_0 | \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Pro energii základního stavu porušeného a neporušeného systému dostaneme odečtením první rovnice (4.5) od druhé a s přihlédnutím k (4.4) vztah

$$\Delta E \equiv E - E_0 = \langle \varphi_0 | \hat{W} | \Psi \rangle. \quad (4.6)$$

Protože vlastní vektory \hat{H}_0 tvoří úplný systém, vyjádříme podmínku úplnosti jako rozvoj jednotky

$$\hat{1} = \sum_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i|. \quad (4.7)$$

Definujme projekční operátor

$$\hat{O} = |\varphi_0\rangle \langle \varphi_0| \quad (4.8)$$

a jeho ortogonální doplněk

$$\hat{O}' = \hat{1} - \hat{O} = \sum_{i \neq 0} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|. \quad (4.9)$$

S použitím normalizace (4.4) můžeme napsat identitu

$$|\Psi\rangle = (\hat{O} + \hat{O}')|\Psi\rangle = |\varphi_0\rangle + O'|\Psi\rangle. \quad (4.10)$$

Pro libovolné komplexní číslo ε z (4.3) plyne

$$(\varepsilon - \hat{H}_0)|\Psi\rangle = (\varepsilon - E + \hat{W})|\Psi\rangle. \quad (4.11)$$

Existuje-li resolventa $(\varepsilon - \hat{H}_0)^{-1}$ operátoru \hat{H}_0 , můžeme upravit (4.11) na tvar

$$|\Psi\rangle = \frac{\varepsilon - E + \hat{W}}{\varepsilon - \hat{H}_0}|\Psi\rangle. \quad (4.12)$$

Volba konstanty ε je omezena pouze existencí výše uvedené resolventy, jinak je libovolná a obvykle klademe $\varepsilon = E_0$.

Po dosazení (4.12) do pravé strany (4.10) dostaneme rovnici

$$|\Psi\rangle = |\varphi_0\rangle + \frac{\hat{O}'}{E_0 - \hat{H}_0}(E_0 - E + \hat{W})|\Psi\rangle, \quad (4.13)$$

kteřou řešíme iterační metodou

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{\hat{O}'}{E_0 - \hat{H}_0}(E_0 - E + \hat{W}) \right]^n |\varphi_0\rangle. \quad (4.14)$$

Pro posuv energií ΔE z (4.6) a (4.10) plyne

$$\Delta E = \sum_{n=0}^{\infty} \left\langle \varphi_0 \left| \hat{W} \left[\frac{\hat{O}'}{E_0 - \hat{H}_0} (E_0 - E + \hat{W}) \right]^n \right| \varphi_0 \right\rangle. \quad (4.15)$$

Ve většině aplikací vystačíme v (4.14) a (4.15) s rozvojem do třetího řádu, proto se omezíme jen na první 3 členy rozvoje.

Nejprve upravíme výraz $\frac{\hat{O}'}{E_0 - \hat{H}_0}$, který se vyskytuje v obou

rovnících. Vzhledem k definici (4.9) projektoru \hat{O}' a ortonormalitě neporušených funkcí $\{\varphi_i\}$

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (4.16)$$

dostáváme tzv. **redukovanou resolventu**

$$\hat{R}_0 = \frac{\hat{O}'}{E_0 - \hat{H}_0} = \sum_{i \neq 0} \frac{|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|}{E_0 - E_i}. \quad (4.17)$$

Brueckner ukázal, že výsledky poruchové teorie lze vyjádřit právě pomocí operátoru \hat{R}_0 .

Předpokládáme, že \hat{W} je hermitovský operátor, a dosadíme z (4.17) do (4.14):

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= |\varphi_0\rangle + \sum_{i \neq 0} \frac{|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|}{E_0 - E_i} (E_0 - E + \hat{W}) |\varphi_0\rangle + \\ &= \sum_{i \neq 0} \sum_{j \neq 0} \frac{|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|}{E_0 - E_i} (E_0 - E + \hat{W}) \frac{|\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|}{E_0 - E_j} (E_0 - E + \hat{W}) |\varphi_0\rangle = \\ &= |\varphi_0\rangle - \sum_{i \neq 0} |\varphi_i\rangle \frac{\langle\varphi_i|\hat{W}|\varphi_0\rangle}{E_0 - E_i} \Delta E + \sum_{i \neq 0} \sum_{j \neq 0} |\varphi_i\rangle \frac{\langle\varphi_i|\hat{W}|\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|\hat{W}|\varphi_0\rangle}{(E_0 - E_i)(E_0 - E_j)} (\Delta E)^2. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Podobně, rozvojem (4.15) dostaneme

$$\begin{aligned}
E &= E_0 + \langle \varphi_0 | \hat{W} | \varphi_0 \rangle + \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \varphi_0 | \hat{W} | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | E_0 - E + \hat{W} | \varphi_0 \rangle}{E_0 - E_i} + \\
&+ \sum_{i \neq 0} \sum_{j \neq 0} \frac{\langle \varphi_0 | \hat{W} | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | E_0 - E + \hat{W} | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | E_0 - E + \hat{W} | \varphi_0 \rangle}{(E_0 - E_i)(E_0 - E_j)} = \\
&= E_0 + \langle \varphi_0 | \hat{W} | \varphi_0 \rangle + \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \varphi_0 | \hat{W} | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \hat{W} | \varphi_i \rangle}{E_0 - E_i} + \\
&+ \sum_{i \neq 0} \sum_{j \neq 0} \frac{\langle \varphi_0 | \hat{W} | \varphi_i \rangle \left[(E_0 - E) \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle + \langle \varphi_i | \hat{W} | \varphi_j \rangle \right] \langle \varphi_j | \hat{W} | \varphi_0 \rangle}{(E_0 - E_i)(E_0 - E_j)} = \\
&= E_0 + \langle \varphi_0 | \hat{W} | \varphi_0 \rangle + \sum_{i \neq 0} \frac{\left| \langle \varphi_0 | \hat{W} | \varphi_i \rangle \right|^2}{E_0 - E_i} + \\
&+ \sum_{i \neq 0} \sum_{j \neq 0} \frac{\langle \varphi_0 | \hat{W} | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \hat{W} | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | \hat{W} | \varphi_0 \rangle}{(E_0 - E_i)(E_0 - E_j)} - \langle \varphi_0 | \hat{W} | \varphi_0 \rangle \sum_{i \neq 0} \frac{\left| \langle \varphi_0 | \hat{W} | \varphi_i \rangle \right|^2}{E_0 - E_i},
\end{aligned} \tag{4.19}$$

kde v posledním členu napravo jsme $(E - E_0)$ aproximovali veličinou prvního řádu $\langle \varphi_0 | \hat{W} | \varphi_0 \rangle$. Z (4.18) a (4.19) plyne podmínka použitelnosti poruchové teorie

$$\left| \frac{\langle \varphi_0 | \hat{W} | \varphi_i \rangle}{E_0 - E_i} \right| \ll 1. \tag{4.20}$$

Z rovnic (4.18) a (4.19) je také vidět, že všechny korekce k energii a vlnové funkci lze vyjádřit pomocí veličin nultého řádu, tj. pomocí známého řešení charakteristického problému neporušeného hamiltoniánu \hat{H}_0 .



Keith Allen Brueckner (1924)

Příklad: Lineární harmonický oscilátor s nábojem $q > 0$ je vložen do konstantního elektrického pole intenzity E . Nalezněte hladiny oscilátoru jednak exaktně, jednak použitím stacionární poruchové teorie.

Řešení: Hamiltonián oscilátoru v elektrickém poli intenzity E je

$$\hat{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \mathbf{x}^2 - q\mathbf{x}\mathbf{E}. \quad (4.21)$$

Poslední dva členy lze převést na úplný čtverec

$$\hat{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \left(\mathbf{x} - \frac{q\mathbf{E}}{m\omega^2} \right)^2 - \frac{(q\mathbf{E})^2}{2m\omega^2}, \quad (4.22)$$

Takže Schrödingerova rovnice má exaktní řešení, kterými jsou původní oscilátorové funkce argumentu $\mathbf{x} - \frac{q\mathbf{E}}{m\omega^2}$, a odpovídající energie jsou homogenně posunuty o

$$\Delta E = -\frac{(q\mathbf{E})^2}{2m\omega^2}. \quad (4.23)$$

Stejný výsledek lze získat ve 2. řádu stacionární poruchové teorie (prvý řád dává vzhledem k paritě oscilátorových funkcí nulový výsledek). Pro p -tou hladinu udává stacionární poruchový počet vztah

$$\Delta E_p = \sum_i \frac{|\langle \varphi_p | q\mathbf{x}\mathbf{E} | \varphi_i \rangle|^2}{E_p - E_i}. \quad (4.24)$$

Jelikož maticový element \mathbf{x} je nenulový pouze mezi sousedními stavy, kdy je roven

$$\langle \varphi_p | \mathbf{x} | \varphi_i \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\delta_{i,p-1} \sqrt{i+1} + \delta_{i,p+1} \sqrt{i}), \quad (4.25)$$

jsou nenulové pouze dva příspěvky v sumě (4.24). Jmenovatele těchto dvou příspěvků jsou rovny

$$E_p - E_{p\pm 1} = \mp \hbar\omega. \quad (4.26)$$

Dosazením (4.25) a (4.26) do (4.24) nalézáme opět

$$\Delta E_p = \frac{\hbar}{2m\omega} (q\mathbf{E})^2 \left(\frac{p}{\hbar\omega} - \frac{p+1}{\hbar\omega} \right) = -\frac{(q\mathbf{E})^2}{2m\omega^2}. \quad (4.27)$$

Příspěvky všech vyšších řádů stacionární poruchové teorie jsou zřejmě rovny nule.

b) Degenerovaný případ

Zatím jsme se zabývali pouze nedegenerovaným případem. Podívejme se nyní, jak se situace změní v případě degenerace. Nechť nejnižší vlastní hodnota E_0 neporušeného hamiltoniánu je p -násobně degenerována. Potom příslušný vlastní podprostor má dimenzi p a existuje v něm tedy p lineárně nezávislých funkcí φ_{0j} vyhovujících rovnici

$$\hat{H}_0 |\varphi_{0j}\rangle = E_0 |\varphi_{0j}\rangle, \quad j = 1, 2, \dots, p. \quad (4.28)$$

Bez újmy na obecnosti můžeme předpokládat, že $\{\varphi_{0j}\}$ jsou ortonormální, přičemž

$$\hat{1} = \sum_{j=1}^p |\varphi_{0j}\rangle \langle \varphi_{0j}|. \quad (4.29)$$

V tomto případě nelze použít předchozí teorie, neboť různým stavům $\varphi_{0k}, \varphi_{0l}$ odpovídá stejná energie a výrazy $E_0 - E_j$ ve jmenovateli (4.18) a (4.19) by byly nulové.

Protože každá lineární kombinace funkcí $\{\varphi_{0j}\}$

$$|\varphi_0\rangle = \sum_{j=1}^p |\varphi_{0j}\rangle \langle \varphi_{0j} | \varphi_0 \rangle = \sum_{j=1}^p c_j |\varphi_{0j}\rangle \quad (4.30)$$

je rovněž vlastní funkcí \hat{H} s vlastní hodnotou E_0 a tvoří p -dimenzionální stavový podprostor. Je tedy rovněž řešením rovnice (4.28) a proto můžeme v nultém přiblížení položit $\Psi = \varphi_0$.

Po zapnutí poruchy \hat{W} bude platit Schrödingerova rovnice (4.28) ve tvaru

$$(\hat{H}_0 + \hat{W}) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle, \quad (4.31)$$

která určí zatím neznámá řešení porušené úlohy $E = E_j$ a $\varphi = \varphi_j$.

Naznačená přítomnost druhého kvantového čísla j u porušené energie E_{0j} ve srovnání s jediným kvantovým číslem u energie E_0 neporušeného systému znamená, že typickým kvalitativním efektem zapnutí poruchy v degenerovaném systému bude štěpení energetických hladin. Na p -násobně degenerovanou neporušenou hladinu E_0 totiž můžeme pohlížet jako na p různých stavů s energetickými hladinami v zákrytu, které získají po zapnutí poruchy různé energie (rozštěpí se). Jestliže i při působení poruchy zůstanou

některé porušené hladiny degenerované, hovoříme o tzv. **částečném sejmutí degenerace**. V opačném případě se bude jednat o **úplné sejmutí degenerace**.

Dosazením (4.30) do rovnice (4.31) a projekcí do stavu $|\varphi_{0i}\rangle$ získáme soustavu p homogenních lineárních rovnic

$$\sum_{j=1}^p [W_{ij} - \Delta E \delta_{ij}] c_j = 0, \quad i = 1, 2, \dots, p, \quad (4.32)$$

kde

$$W_{ij} = \langle \varphi_{0i} | \hat{W} | \varphi_{0j} \rangle.$$

Soustava (4.32) má netriviální řešení E tehdy a jen tehdy, platí-li sekulární rovnice

$$\det [W_{ij} - \Delta E \delta_{ij}] = 0. \quad (4.33)$$

Rozeepsána do maticového tvaru tedy sekulární rovnice zní

$$\begin{vmatrix} E_0 - E + W_{11} & W_{12} & \cdots & W_{1p} \\ W_{21} & E_0 - E + W_{11} & \cdots & W_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ W_{p1} & W_{p2} & \cdots & E_0 - E + W_{pp} \end{vmatrix} = 0. \quad (4.34)$$

Řešením (4.34) dostaneme obecně p hodnot energie E . Protože, jak jsme již uvedli výše, nemusí být všechny tyto hodnoty navzájem různé, rozpadá se v důsledku působení poruchy p -násobně degenerovaná hladina E_0 neporušeného systému na $q \leq p$ různých hladin.

Postupným dosazováním jednotlivých řešení $E^{(i)}$ do (4.32) a řešením odpovídajících sekulárních rovnic nalezneme série koeficientů $\{c_j^{(i)}\}$ a z (4.30) i vlnové funkce

$$\varphi_0^{(i)} = \sum_{j=1}^p c_0^{(i)} \varphi_{0j}. \quad (4.35)$$

Při bližším zkoumání vlastností rovnice (4.32) bychom dospěli k závěru, že se ve skutečnosti jedná o optimální výběr neporušených vlnových funkcí Ritzovou variační metodou, o které budeme podrobněji hovořit později.

Výsledky, k nimž jsme dospěli, odpovídají prvnímu řádu poruchové teorie pouze pro případ výpočtu energetických hladin. Vypočteným vlnovým funkcím (4.35) odpovídá přiblížení dokonce nultého řádu. Popis výpočetních algoritmů pro získání výsledků ve vyšších řádech přesahuje rámec tohoto textu.

Příklad 1: Necht' funkce ψ_1, ψ_2 jsou vlastními funkcemi neporušeného hamiltoniánu \hat{H}_0 příslušející k dvakrát degenerované hladině E_0 . Nalezněme opravu k energii v nejnižším řádu poruchové teorie a příslušné vlnové funkce, působí-li na systém časově nezávislá porucha W . Pro jednoduchost předpokládejme, že diagonální elementy matice poruchy jsou stejné.

Řešení: V nejnižším řádu poruchového rozvoje hledáme opravenou vlnovou funkci ve tvaru lineární kombinace neporušených řešení ψ_1, ψ_2 :

$$\Psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2, \quad (4.36)$$

$$\sum_{i=1,2} |c_i|^2 = 1 \quad (4.37)$$

Matice poruchy bude typu 2 x 2

$$\hat{W} = \begin{pmatrix} W_{11} & W_{12} \\ W_{21} & W_{22} \end{pmatrix} \quad (4.38)$$

Položíme $W_{11} = W_{22}$; $W_{12} = W_{21}$ a provedeme diagonalizaci

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix}. \quad (4.39)$$

Nyní najdeme vlastní vektory matice poruchy

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}. \quad (4.40)$$

Hledáme matice takové, že

$$(H_{aa}^0 + W_{aa})c_a = Ec_a \quad (4.41)$$

neboli

$$\left[\begin{pmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & E_0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}. \quad (4.42)$$

To je ale systém homogenních rovnic

$$\begin{pmatrix} E_0 + A - E & B \\ B & E_0 + A - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (4.43)$$

jehož řešením je rovnice

$$\begin{vmatrix} E_0 + A - E & B \\ B & E_0 + A - E \end{vmatrix} = 0, \quad (4.44)$$

neboli

$$(E_0 + A - E)^2 - B^2 = 0. \quad (4.45)$$

Tu můžeme upravit na součin

$$(E_0 + A - E - B)(E_0 + A - E + B) = 0, \quad (4.46)$$

odkud ihned plyne řešení

$$E_{1,2} = E_0 + A \pm B. \quad (4.47)$$

Dosadíme-li jej do systému rovnic (4.43), dostáváme

$$\begin{aligned} (E_0 + A)c_1 + Bc_2 &= Ec_1 = (E_0 + A)c_1 \pm Bc_1 \\ Bc_1 + (E_0 + A)c_2 &= Ec_2 = (E_0 + A)c_2 \pm Bc_2 \end{aligned} \quad (4.48)$$

odkud srovnáním s (4.37)

$$c_1 = \pm c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (4.49)$$

Odpovídající vlnové funkce jsou

$$\Psi_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 \pm \psi_2). \quad (4.50)$$

Obecné řešení časové Schrödingerovy rovnice je dáno klubkem

$$\Psi(t) = d_1\psi_1 e^{-\frac{E_1 t}{\hbar}} + d_2\psi_2 e^{-\frac{E_2 t}{\hbar}}, \quad (4.51)$$

$$\sum_{i=1,2} |d_i|^2 = 1. \quad (4.52)$$

Koeficienty

$$d_i = \langle \psi_i | \Psi(0) \rangle \quad (4.53)$$

jsou dány počáteční podmínkou. Je-li

$$\psi(0) = \psi_1, \quad (4.54)$$

plyne z (4.50), (4.53)

$$d_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \psi_1 + \psi_2 | \psi_1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (4.55)$$

$$d_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \psi_1 - \psi_2 | \psi_1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Pak podle (4.51) závisí obecné řešení na čase vztahem

$$\Psi(t) = e^{-i\frac{E^0+A}{\hbar}t} \frac{1}{2} \left[(\psi_1 + \psi_2) e^{-i\frac{B}{\hbar}t} + (\psi_1 - \psi_2) e^{-i\frac{B}{\hbar}t} \right] = \quad (4.56)$$

$$= e^{-i\frac{E^0+A}{\hbar}t} \left(\cos \frac{B}{\hbar}t + i \sin \frac{B}{\hbar}t \right)$$

Příklad 2: S použitím stacionárního poruchového počtu započtete působení elektrického pole konstantní intenzity \mathbf{E} na prvou excitovanou hladinu atomu vodíku ($n = 2$).

Řešení: Jedná se o standardní úlohu ilustrující použití stacionárního poruchového počtu. Jelikož hladina $n = 2$ je čtyřikrát degenerovaná, je třeba aplikovat odpovídající stacionární poruchový počet, který v principu vede na diagonalizaci matice poruchy řádu 4×4 . Fakticky je však řada maticových elementů poruchy nulová z důvodu symetrie. Vodíkové vlnové funkce příslušející hladině $n = 2$ jsou v atomových jednotkách

$$\begin{aligned}\psi_{200} &= \frac{1}{\sqrt{8\pi}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}, \\ \psi_{210} &= \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos \vartheta, \\ \psi_{21\pm 1} &= \mp \frac{1}{\sqrt{64\pi}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} e^{\pm i\varphi} \sin \vartheta,\end{aligned}\tag{4.57}$$

a položíme-li pole \mathbf{E} podél osy z , bude mít porucha tvar

$$W = ez\mathbf{E} = er\mathbf{E} \cos \vartheta.\tag{4.58}$$

Snadno se přesvědčíme, že různé od nuly jsou pouze maticové elementy

$$\langle \psi_{200} | r \cos \vartheta | \psi_{210} \rangle = \langle \psi_{210} | r \cos \vartheta | \psi_{200} \rangle = -3a_0.\tag{4.59}$$

Poruchová matice je již tedy kvazidiagonální a úloha vede na řešení sekulární rovnice pouze řádu 2×2

$$\begin{vmatrix} \Delta E & -3a_0 e\mathbf{E} \\ -3a_0 e\mathbf{E} & \Delta E \end{vmatrix} = 0.\tag{4.60}$$

Započtení poruchy tak vede k rozštěpení čtyřnásobně degenerované hladiny $E_0 = -\frac{1}{4}\text{Ry}$ na trojici hladin

$$\begin{aligned}E_1 &= E_2 = E_0, \\ E_{3,4} &= E_0 \pm 3a_0 e\mathbf{E}.\end{aligned}\tag{4.61}$$

Rozštěpení je lineární v intenzitě elektrického pole, což je efekt existující pouze u vodíku. Jen u vodíku totiž patří k téže hladině vlnové funkce s opačnou paritou (v tomto případě s a p funkce), takže jejich kombinací mohou vzniknout stavy, které mají nenulový

dipólový moment (na rozdíl od funkcí (4.57)). Jejich tvar vyjde automaticky řešením sekulární rovnice, jako v příkladu 1

$$\Psi_{3,4} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} \pm \psi_{210}). \quad (4.62)$$

Analogické kombinace lze samozřejmě utvořit i z funkcí ψ_{200} a $\psi_{21\pm 1}$, ale vzniklý dipólový moment je kolmý na osu z a jeho energie v poli mřícíím podél osy z je nulová.

Bornova-Oppenheimerova aproximace

Nerelativistický hamiltonián pro izolovanou molekulu má tvar

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{\Delta_{R_a}}{M_a} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_{r_i} - \\ &- \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_a \sum_i \frac{Z_a}{|R_a - r_i|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_a \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b}{|R_a - R_b|}. \end{aligned} \quad (4.63)$$

Např. pro hamiltonián molekuly H_2O dostaneme tvar

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^3 \frac{\Delta_I}{m_I} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{10} \Delta_i - \\ &- \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^3 \sum_{i=1}^{10} \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{10} \sum_{j>i} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^3 \sum_{J>I} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}, \end{aligned} \quad (4.64)$$

kde první člen napravo odpovídá kinetické energii jader, druhý člen kinetické energii elektronů, třetí člen coulombické interakci elektron-jádro, čtvrtý člen coulombické repulzi elektron-elektron a poslední, pátý člen coulombické repulzi jádro-jádro.

Přesná Schrödingerova rovnice pro tento systém má tvar

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r};\mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r};\mathbf{R}), \quad (4.65)$$

kde \mathbf{r} a \mathbf{R} označují souhrnně všechny elektronové a jaderné souřadnice vztažené obvykle k těžišti systému. Born a Oppenheimer ukázali, že kinetickou energii jader lze považovat za malou poruchu, neboť poměr hmotnosti elektronu a jádra je malé číslo. Elektrony se proto pohybují mnohem rychleji než jádra.

V přiblížení nultého řádu, kdy úplně zanedbáváme \hat{T}_n , vystupují souřadnice jader jako parametry. Operátor

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (4.66)$$

se nazývá **elektronový hamiltonián** a platí pro něj Schrödingerova rovnice

$$\hat{H}_e \varphi_k(\mathbf{r};\mathbf{R}) = E_k^e(\mathbf{R}) \varphi_k(\mathbf{r};\mathbf{R}), \quad (4.67)$$

jejíž řešení obecně závisí na konkrétní konfiguraci jader. Protože \hat{H}_e je hermitovský operátor, tvoří $\{\varphi_k\}$ úplný systém a libovolnou funkci souřadnic elektronů lze podle $\{\varphi_k\}$ rozvinout. Totéž platí pro závislost přesné vlnové funkce $\Psi(\mathbf{r};\mathbf{R})$ na \mathbf{r} :

$$\Psi(\mathbf{r};\mathbf{R}) = \sum_l \chi_l(\mathbf{R}) \varphi_l(\mathbf{r};\mathbf{R}), \quad (4.68)$$

kde rozvojové koeficienty $\chi_l(\mathbf{R})$ je potřeba určit. Dosadíme-li (4.68) do (4.65), dostaneme s použitím (4.67) rovnost

$$\sum_l \left[E_l^e(\mathbf{R}) + \hat{T}_n \right] \chi_l(\mathbf{R}) \varphi_l(\mathbf{r};\mathbf{R}) = E \sum_l \chi_l(\mathbf{R}) \varphi_l(\mathbf{r};\mathbf{R}). \quad (4.69)$$

Vynásobení této rovnice zleva funkcí $\varphi_k^*(\mathbf{r};\mathbf{R})$ a integrací přes všechny elektronové souřadnice dostaneme vzhledem k ortonormalitě $\{\varphi_k\}$

$$\sum_l \left\langle \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \left| \hat{T}_n \right| \chi_l(\mathbf{R}) \varphi_l(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right\rangle_r + E_k^e(\mathbf{R}) \chi_k(\mathbf{R}) = E \chi_l(\mathbf{R}). \quad (4.70)$$

Operátor \hat{T}_n je součtem druhých derivací, které působí jak na $\chi_l(\mathbf{R})$, tak na $\varphi_l(\mathbf{r}; \mathbf{R})$. Protože platí

$$\nabla^2(\chi\varphi) = \varphi\nabla^2\chi + 2\nabla\chi\nabla\varphi + \chi\nabla^2\varphi, \quad (4.71)$$

můžeme (4.70) upravit na tvar

$$\begin{aligned} \left[\hat{T}_n + E_k^e(\mathbf{R}) - E \right] \chi_k(\mathbf{R}) = \hbar^2 \sum_l \sum_a \frac{1}{M_a} \left[\left\langle \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \left| \nabla_{R_a} \right| \varphi_l(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right\rangle_r \nabla_{R_a} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left\langle \varphi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \left| \nabla_{R_a}^2 \right| \varphi_l(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right\rangle_r \right] \chi_l(\mathbf{R}) = \sum_l \hat{B}_{kl} \chi_l(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (4.72)$$

Soustava rovnic (4.72) platí přesně a matice \mathbf{B} zahrnuje vazbu mezi elektronovým a jaderným pohybem. Jak se ukazuje, exaktní řešení (4.72) lze provést pouze pro nejjednodušší molekulu, jíž představuje iont H_2^+ . V ostatních případech je nezbytné použít aproximativních metod. Zanedbáme-li v (4.72) všechny nediagonální členy matice \mathbf{B} , dostáváme systém rovnic

$$\left[\hat{T}_n + E_k^e(\mathbf{R}) - \hat{B}_{kk} \right] \chi_k(\mathbf{R}) = \left[\hat{T}_n + \hat{U}_k(\mathbf{R}) \right] \chi_k(\mathbf{R}) = E \chi_k(\mathbf{R}), \quad (4.73)$$

kde $k = 1, 2, 3, \dots$. První rovnice popisuje vibrace a rotace molekuly a má tvar Schrödingerovy rovnice. Výraz $\left[\hat{T}_n + \hat{U}_k(\mathbf{R}) \right]$ lze interpretovat jako hamiltonián pro jádra, v němž vystupuje korigovaná elektronová energie $\hat{U}_k(\mathbf{R}) = E_k^e(\mathbf{R}) - \hat{B}_{kk}$ jako tzv. **efektivní potenciál** závisující na polohách jader, $\chi_k(\mathbf{R})$ představuje vlnovou funkci jader.

Uvedená aproximace, umožňující separaci elektronového a jaderného pohybu a částečně zahrnující interakci obou pohybů, se nazývá

adiabatická aproximace. Vlnová funkce systému (4.68) v ní přechází v jediný člen

$$\Psi_{k,\nu}(\mathbf{r};\mathbf{R}) = \chi_{k,\nu}(\mathbf{R})\varphi_k(\mathbf{r};\mathbf{R}), \quad (4.74)$$

tj. každému elektronovému stavu specifikovanému kvantovým číslem k přísluší stavy jader charakterizované kvantovým číslem ν .

$\chi_k(\mathbf{R})$ jsou řešením rovnice (4.73), tj.

$$\left[\hat{T}_n + \hat{U}_k(\mathbf{R}) \right] \chi_{k,\nu}(\mathbf{R}) = E_{k,\nu} \chi_{k,\nu}(\mathbf{R}), \quad k = 1, 2, 3, \dots; \quad \nu = 1, 2, 3, \dots \quad (4.75)$$

Dalšího zjednodušení lze dosáhnout zanedbáním diagonální opravy \hat{B}_{kk} na pohyb jader. Tato aproximace se nazývá **Bornova-Oppenheimerova**. Při studiu dané molekuly nejprve řešíme elektronový problém (4.67) pro danou konfiguraci jader a poté s použitím elektronové energie $E_k^e(\mathbf{R})$ jako potenciálové funkce řešíme rovnici pro jádra

$$\left[\hat{T}_n + E_k^e(\mathbf{R}) \right] \chi_k(\mathbf{R}) = E \chi_k(\mathbf{R}), \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (4.76)$$



Julius Robert Oppenheimer (1904 – 1967)

Při tomto přístupu se atomová jádra považují za stacionární a elektrony se pohybují v potenciálovém poli jader o souřadnicích R , které na nich zpětně nezávisí. Dochází tak k úplné separaci jaderného a elektronového pohybu a z hamiltoniánu tak vypadnou

některé členy. Tak např. hamiltonián (4.64) bude mít v Bornově-Oppenheimerově aproximaci tvar

$$\hat{H} \approx -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{10} \Delta_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^3 \sum_{i=1}^{10} \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{10} \sum_{j>i}^{10} \frac{1}{|r_i - r_j|}. \quad (4.77)$$

Problematický poslední člen závisí na souřadnicích dvou elektronů a obecně nejde řešit analyticky. Proto se obvykle nahrazuje **efektivním potenciálem** což je zprůměrnované pole ostatních elektronů, v němž řešíme pohyb jednoho vybraného elektronu. Hamiltonián (4.77) pak můžeme přepsat do tvaru

$$\hat{H} \approx -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{10} \Delta_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^3 \sum_{i=1}^{10} \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} + \sum_{i=1}^{10} \hat{V}_i(1). \quad (4.78)$$

Každý člen hamiltoniánu nyní působí jen na jeden z elektronů

$$\hat{H} \approx \sum_{i=1}^{10} \hat{H}(i) = \sum_{i=1}^{10} (\hat{h}_i + \hat{V}_i), \quad (4.79)$$

kde

$$\hat{h}_i = \hat{T}_i + \hat{V}_{iJ}. \quad (4.80)$$

Celkovou vlnovou funkci systému potom hledáme ve tvaru produktu jednoelektronových funkcí, kdy se původní stacionární Schrödingerova rovnice

$$\sum_{i=1}^N \hat{H}(i) \Psi(1, 2, \dots, N) = E \Psi(1, 2, \dots, N) \quad (4.81)$$

rozpadá na n jednoelektronových rovnic

$$\sum_{i=1}^N \hat{H}(i) \prod_{i=1}^N \varphi_i(i) = E \prod_{i=1}^N \varphi_i(i) \quad (4.82)$$

Abychom vyhověli antisymetrizačnímu postulátu musíme celkovou vlnovou funkci hledat ve tvaru Slaterova determinantu (při záměně souřadnic dvou elektronů vlnová funkce změní znaménko)

$$\psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (4.83)$$

Jednoelektronové vlnové funkce molekul – **molekulové orbitaly** – hledáme ve tvaru lineární kombinace z báze jednoelektronových vlnových funkcí atomů – atomových orbitalů χ :

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1} c_{i\mu} \chi_{\mu}, \quad (4.84)$$

kde i označuje index molekulového a μ index atomového orbitalu. K minimalizaci energie v závislosti na $c_{i\mu}$ se s úspěchem používá variační počet.

V rámci Bornovy-Oppenheimerovy aproximace definujeme nejstabilnější konfiguraci jader pro daný elektronový stav jako bod \mathbf{R} konfiguračního prostoru, který vede k minimu elektronové energie $E_k^e(\mathbf{R})$, resp. $\hat{U}_k(\mathbf{R})$.

Wignerovo-von Neumannovo pravidlo



John von Neumann (1903-1957)

V rámci poruchové teorie lze pokládat Bornovo-Oppenheimerovo přiblížení za za nultou aproximaci, diagonální korekce \hat{B}_{kk} za poruchu prvního řádu, nediagonální prvky \hat{B}_{kl} za poruchu druhého řádu. Z podmínky konvergence poruchového rozvoje (4.20) vyplývá kritérium použitelnosti adiabatické aproximace

$$\left\langle \chi_{k,\mu}(\mathbf{R}) \left| \hat{B}_{kl} \right| \chi_{l,\nu}(\mathbf{R}) \right\rangle_{\mathbf{R}} \ll |E_{k,\mu} - E_{l,\nu}|, \quad (4.85)$$

kterážto rovnost je splněna pro většinu molekul

V bodě $\mathbf{R} = \mathbf{R}_c$ konfiguračního prostoru nerovnost (4.85) neplatí a křivky 1 a 2 na obr. 4.1 se těsně vyhybají jedna druhé. Říkáme, že v tomto bodě dochází k tzv. **pseudokřížení** a úzké oblasti kolem bodu \mathbf{R}_c říkáme **oblast nediabaticity**.

Nechť hamiltonián závisí na parametru \mathbf{R} a nechť známe řešení charakteristického problému $\hat{H}(\mathbf{R}) \equiv \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ pro systém s pevnými jádry v konfiguraci \mathbf{R} . Tento problém zní

$$\hat{H}(\mathbf{R}') \equiv \hat{H}(\mathbf{R}) + \hat{H}(\mathbf{R}') - \hat{H}(\mathbf{R}) = \hat{H}(\mathbf{R}) + V \quad (4.86)$$

pro konfiguraci \mathbf{R}' . Rozdíl $V = \hat{H}(\mathbf{R}') - \hat{H}(\mathbf{R})$ považujeme za malou poruchu. Předpokládejme, že dva stavy φ_1 a φ_2 splňující

$$\hat{H}(\mathbf{R})\varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_i^e(\mathbf{R})\varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad i = 1, 2 \quad (4.87)$$

mají téměř stejnou energii E_1^e a E_2^e , neboli

$$|E_1^e - E_2^e| \ll |E_i^e - E_k^e|, \quad i = 1, 2; \quad k = 3, 4, \dots \quad (4.88)$$

V tomto případě musíme použít postupů poruchové teorie pro degenerované stavy. Stavy φ_1 a φ_2 pak tvoří bázi pro dva neznámé vektorové stavy, jimiž jsou vlastní vektory hamiltoniánu $\hat{H}(\mathbf{R}')$. Příslušné vlastní hodnoty $E_i^e(\mathbf{R}')$ nalezneme řešením sekulárního problému

$$\begin{vmatrix} E_1^e(\mathbf{R}) + V_{11} - E(\mathbf{R}') & V_{12} \\ V_{21} & E_1^e(\mathbf{R}) + V_{11} - E(\mathbf{R}') \end{vmatrix} = 0, \quad (4.89)$$

kde

$$\begin{aligned} E_i^e(\mathbf{R}') &= \langle \varphi_i | \hat{H}(\mathbf{R}) | \varphi_i \rangle \equiv E_i^e, \\ V_{ij} &= \langle \varphi_i | \hat{V} | \varphi_j \rangle, \quad i, j = 1, 2. \end{aligned} \quad (4.90)$$

Řešení problému (4.89) vede na kvadratickou rovnici, jejíž dva kořeny jsou

$$E_{1,2}^e(\mathbf{R}') = \frac{1}{2}(E_1^e + V_{11} + E_2^e + V_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_1^e + V_{11} - E_2^e - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2}. \quad (4.91)$$

Protínají-li se dvě potenciálové křivky v bodě $\mathbf{R} = \mathbf{R}_c$, je z (4.91) zřejmé, že musí současně platit

$$E_1^e + V_{11} = E_2^e + V_{22} \wedge |V_{12}| = 0. \quad (4.92)$$

Zahrnuje-li hamiltonián molekuly spinorbitální interakci, je V_{12} komplexní číslo a (4.92) se štěpí na

$$E_1^e + V_{11} = E_2^e + V_{22} \wedge \text{Re } V_{12} = 0 \wedge \text{Im } V_{12} = 0. \quad (4.93)$$

Protože (4.92) nemohou být obecně současně splněny, potenciálové křivky se nemohou protínat.

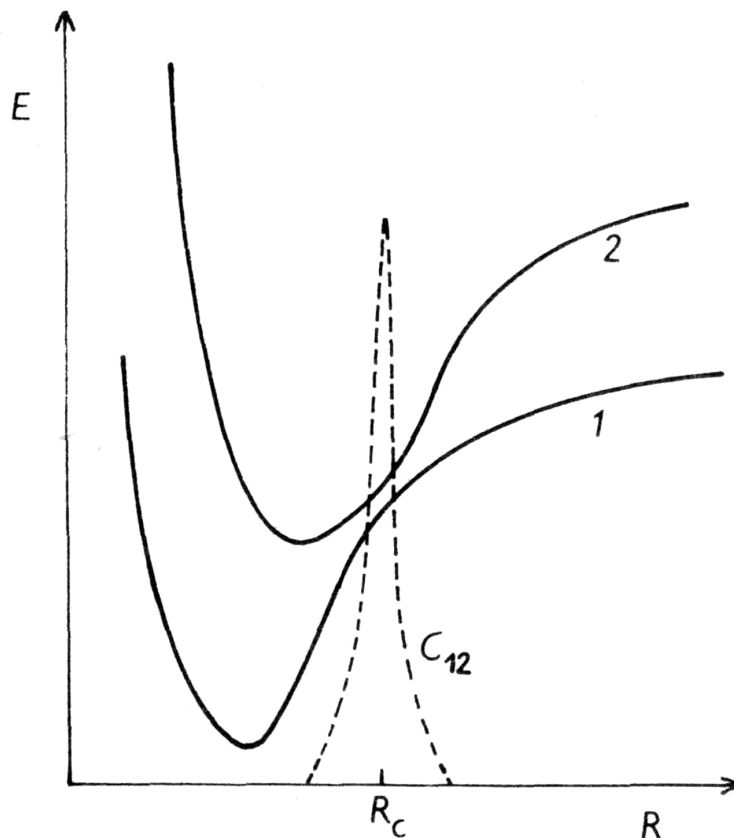
Mají-li však stavy φ_1 a φ_2 různou symetrii, pak rovnost $V_{12} = 0$ je identicky splněna pro všechna \mathbf{R} . V tomto případě platí pouze jediná podmínka

$$E_1^e + V_{11} = E_2^e + V_{22} \quad (4.94)$$

kteřá může být pro určitou hodnotu \mathbf{R} splněna.

V roce 1929 formulovali toto pravidlo von Neumann a Wigner jako tzv. **pravidlo nekřížení**: při nekonečně pomalé změně mezijaderné vzdálenosti se dva elektronové stavy téže symetrie nemohou protínat.

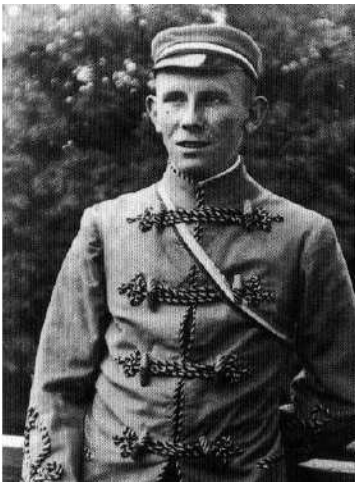
Obr. 4.1



Je-li V_{12} reálné, s -dimenzionální potenciálové hyperplochy téže symetrie se protínají v $(s - 1)$ -dimenzionálním prostoru. V případě systému s jedním stupněm volnosti se tedy potenciálové termy neprotínají. Pro dva stupně volnosti se protínají v bodě, pro tři stupně volnosti v přímce.

Je-li V_{12} komplexní, dimenze těchto prostorů se snižuje o jednotku na $(s - 3)$.

Hellmanova-Feynmanova věta



Hans Gustav Adolf Hellmann (1903 – 1938)



Richard Phillips Feynman (1918 – 1988)

Nechť hamiltonián $\hat{H} = \hat{H}(\alpha)$ kvantově mechanického systému závisí na reálném parametru α . Např. v elektronovém hamiltoniánu dvouatomové molekuly je tímto parametrem mezijaderná vzdálenost R . Je-li $\Psi = \Psi(\alpha)$ přesná normovaná vlnová funkce a $E = E(\alpha)$ odpovídající nedegenerovaná energie, pak

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \hat{H} \rangle. \quad (4.95)$$

diferencováním této rovnice dostaneme

$$\begin{aligned}
\frac{dE}{d\alpha} &= \frac{d}{d\alpha} \langle \hat{H} \rangle = \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha} \left| \hat{H} \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha} \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \hat{H} \right| \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha} \right\rangle = \\
&= \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha} \right| \Psi \right\rangle + E \left[\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha} \left| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha} \right\rangle \right] = \\
&= \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha} \right| \Psi \right\rangle + E \frac{\partial}{\partial \alpha} \langle \Psi | \Psi \rangle = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha} \right\rangle,
\end{aligned} \tag{4.96}$$

což je tzv. **Hellmanova-Feynmanova věta**. Podle ní může být směrnice křivky $E = E(\alpha)$ vypočtena jako střední hodnota operátoru $\frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha}$.

Elektrostatická formule

Např. pro dvouatomovou molekulu má příslušný N -elektronový hamiltonián tvar

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{i=1}^N \left(\frac{Z_a}{|r_i - r_a|} + \frac{Z_b}{|r_i - r_b|} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{Z_a Z_b}{|R_a - R_b|} \right) = \\
&= \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn},
\end{aligned} \tag{4.97}$$

Jako parametr α zvolíme mezijadernou vzdálenost R . Počátek soustavy souřadné položíme do jádra a , osu z do spojnice jader a, b . Protože \hat{T}_e ani \hat{V}_{ee} na R nezávisí, plyne z (4.96) a (4.97)

$$\begin{aligned}
\frac{dE}{d\alpha} &= \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha} \right\rangle = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial (V_{en} + V_{nn})}{\partial R} \right| \Psi \right\rangle = \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^N \frac{Z_b}{|r_i - r_b|^2} \frac{\partial r_{ib}}{\partial R} \right| \Psi \right\rangle - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_a Z_b}{R^2}.
\end{aligned} \tag{4.98}$$

Upravíme nejprve první člen napravo v (4.98), který představuje až na konstantu střední hodnotu operátoru

$$\sum_{i=1}^N \frac{Z_b}{|r_i - r_b|^2} \frac{\partial |r_i - r_b|}{\partial \mathbf{R}} = \sum_{i=1}^N \hat{V}(i) \quad (4.99)$$

a který je symetrický vůči libovolné permutaci N elektronů. Protože $\hat{V}(i)$ je bezspinový jednoelektronový operátor, zahrnuje zmíněný člen pouze integrál přes prostorové proměnné. Ze symetrie výrazu $\Psi^* \Psi$ plyne, že každý člen součtu

$$\left\langle \Psi \left| \sum_i \hat{V}(i) \right| \Psi \right\rangle = \sum_i \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{V}(i) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (4.100)$$

je stejný, dostáváme tedy N -krát výsledek pro první člen

$$\left\langle \Psi \left| \sum_i \hat{V}(i) \right| \Psi \right\rangle = N \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{V}(1) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (4.101)$$

Definujeme-li veličinu

$$P(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = N \int \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (4.102)$$

kteřou nazýváme **bezspinová matice hustoty**, po malé úpravě dostáváme

$$\left\langle \Psi \left| \sum_i \hat{V}(i) \right| \Psi \right\rangle = \int_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} \hat{V}(1) P(\mathbf{r}|\mathbf{r}') d\mathbf{r}, \quad (4.103)$$

Zde pokládáme $\mathbf{r}' = \mathbf{r}$ po působení \hat{V} na P , avšak ještě před integrací.

Protože $\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} |r_i - r_b|$ je složka vektoru $\nabla(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_b)$ ve směru \mathbf{R} , je

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_b| = \frac{\nabla |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_b| \cdot \mathbf{R}}{R} = \frac{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_b| \cdot \mathbf{R}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_b| R} = \cos \vartheta_{ib}, \quad (4.104)$$

kde ϑ_{ib} je úhel mezi vektory \mathbf{R} a $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_b|$. Rovnici (4.98) pak můžeme zapsat ve tvaru

$$\begin{aligned} -F_{bz} &= \frac{dE}{dR} = \frac{Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\int \frac{P \cos \vartheta_b}{r_b^2} d\mathbf{r} - \frac{Z_a}{R^2} \right), \\ -F_{az} &= \frac{dE}{dR} = \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\int \frac{P \cos \vartheta_a}{r_a^2} d\mathbf{r} - \frac{Z_b}{R^2} \right), \end{aligned} \quad (4.105)$$

Podle ní lze sílu působící na jádro b počítat pomocí klasické teorie, známe-li náboj jádra Z a kvantověmechanickou hustotu elektronového náboje P .

Sečtením obou rovnic (4.105) dostaneme

$$F = -\frac{dE}{dR} = \frac{Z_a Z_b}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int P \left(\frac{Z_a}{r_a^2} \cos \vartheta_a - \frac{Z_b}{r_b^2} \cos \vartheta_b \right) d\mathbf{r}, \quad (4.106)$$

což je tzv. **elektrostatická formule**, která má jednoduchou klasickou interpretaci: první člen napravo představuje jadernou repulzi, druhý člen složku přitažlivé síly mezi jádry a elektronovou hustotu P podél vazby.

Podmínka

$$F = -\left(\frac{dE}{dR} \right)_{R=R_e} = 0 \quad (4.107)$$

definuje rovnovážný stav, charakterizovaný určitou rovnovážnou vzdáleností R_e jader a disociační energií

$$E_d = E(\infty) - E(R_e). \quad (4.108)$$

Hellmannova-Feynmanova formule

Necht' $\{\Psi_i\}$ jsou přesné nedegenerované vlastní funkce hamiltoniánu $\hat{H} = \hat{H}(\alpha)$. Derivováním podmínky ortogonality

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (4.109)$$

podle parametru α dostaneme

$$\left\langle \frac{\partial \Psi_i}{\partial \alpha} \middle| \Psi_j \right\rangle + \left\langle \Psi_i \middle| \frac{\partial \Psi_j}{\partial \alpha} \right\rangle = 0. \quad (4.110)$$

Z (4.109) plyne, že

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle = 0, \quad i \neq j, \quad (4.111)$$

neboli, s využitím (4.110)

$$\begin{aligned} & \left\langle \frac{\partial \Psi_i}{\partial \alpha} \middle| \hat{H} | \Psi_j \right\rangle + \left\langle \Psi_i \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha} \middle| \Psi_j \right\rangle + \left\langle \Psi_i \middle| \hat{H} \middle| \frac{\partial \Psi_j}{\partial \alpha} \right\rangle = \\ & = \left\langle \Psi_i \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha} \middle| \Psi_j \right\rangle + E_j \left\langle \frac{\partial \Psi_i}{\partial \alpha} \middle| \Psi_j \right\rangle + E_i \left\langle \Psi_i \middle| \frac{\partial \Psi_j}{\partial \alpha} \right\rangle = \\ & = \left\langle \Psi_i \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha} \middle| \Psi_j \right\rangle + E_i \left\langle \Psi_i \middle| \frac{\partial}{\partial \alpha} \middle| \Psi_j \right\rangle - E_j \left\langle \Psi_i \middle| \frac{\partial}{\partial \alpha} \middle| \Psi_j \right\rangle = \\ & = \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha} \middle| \Psi \right\rangle + (E_i - E_j) \left\langle \Psi_i \middle| \frac{\partial}{\partial \alpha} \middle| \Psi_j \right\rangle = 0. \end{aligned} \quad (4.112)$$

Odkud již vyplývá **Hellmannova-Feynmanova**, nebo též **nediagonální formule**:

$$\left\langle \Psi_i \left| \frac{\partial}{\partial \alpha} \right| \Psi_j \right\rangle = \frac{\left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha} \right| \Psi \right\rangle}{E_i - E_j}, \quad i \neq j. \quad (4.113)$$

Tato formule platí pouze pro přesné vlnové funkce. Pro zkusmé funkce $\{\Phi_i\}$ je

$$\left\langle \Phi_i \left| \Phi_j \right\rangle = \left\langle \Phi_i \left| \hat{H} \right| \Phi_j \right\rangle = 0, \quad i \neq j. \quad (4.114)$$

Funkci Φ_i můžeme rozvinout v nějaké ortogonální bázi $\{f_s\}$

$$\Phi_i = \sum_s c_{si} f_s, \quad (4.115)$$

či v maticovém vyjádření

$$\Phi = \mathbf{C} \mathbf{f}.$$

Za předpokladu, že funkce $\{f_s\}$ nezávisí na α , máme

$$\left\langle \Phi_i \left| \frac{\partial}{\partial \alpha} \right| \Psi_j \right\rangle = \sum_s \sum_t c_{si}^* \frac{\partial c_{tj}}{\partial \alpha} \langle f_s | f_t \rangle = \mathbf{c}_i^+ \frac{\partial}{\partial \alpha} \mathbf{c}_j. \quad (4.116)$$

Zavedeme-li matici

$$\mathbf{H}' \equiv \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \alpha} = \left\langle f_s \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha} \right| f_t \right\rangle, \quad (4.117)$$

můžeme podobně vyjádřit i čítec napravo (4.113) a celou rovnici zapsat v maticovém tvaru

$$\left\langle \Phi_i \left| \frac{\partial}{\partial \alpha} \right| \Psi_j \right\rangle = \mathbf{c}_i^+ \frac{\partial}{\partial \alpha} \mathbf{c}_j = \frac{\mathbf{c}_i^+ \mathbf{H}' \mathbf{c}_j}{E_j - E_i}, \quad i \neq j. \quad (4.118)$$

Je-li $\alpha = R$ (mezijaderná vzdálenost v molekule) a $\Phi_i = \varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, můžeme takto počítat nediabatickou vazbu $\langle \varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} | \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle$ mezi dvěma potenciálovými povrchy.

Variační princip

Eulerův-Lagrangeův variační princip



Leonhard Paul Euler (1707 – 1783)



Joseph Louis Lagrange (1736 – 1813)

Předpokládaný tvar stacionární vlnové funkce má v případě interagujících částic jen přibližnou platnost. Proto hledáme jednočásticové vlnové funkce φ_k takové, aby Slaterův determinant approximoval přesné řešení stacionární Schrödingerovy rovnice co nejlépe. K tomuto účelu uijeme variační metodu a tvrzení, že základnímu stavu kvantového systému odpovídá vlnová funkce $|\Phi\rangle$ která minimalizuje funkcional

$$E(\Phi) = \langle \hat{H} \rangle_{\Phi} = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}, \quad (4.119)$$

kde \hat{H} je hamiltonián studovaného mnohočásticového systému. Výše uvedený Slaterův determinant Φ bude proto aproximovat vlnovou

funkci základního stavu systému interagujících fermionů nejpřesněji, bude-li nabývat funkcionál

$$\begin{aligned}
 E(\Phi) &= \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \equiv \\
 &\equiv \sum_{\xi_1, \dots, \xi_N} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \Phi^*(\mathbf{r}_1, \xi_1, \dots, \mathbf{r}_N, \xi_N) \hat{H} \Phi(\mathbf{r}_1, \xi_1, \dots, \mathbf{r}_N, \xi_N) d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N
 \end{aligned}
 \tag{4.120}$$

své minimální hodnoty. V posledním uvedeném vztahu jsme využili normalizaci Slaterova determinantu k jedničce

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi | \Phi \rangle &= \\
 &= \sum_{\xi_1, \dots, \xi_N} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \Phi^*(\mathbf{r}_1, \xi_1, \dots, \mathbf{r}_N, \xi_N) \Phi(\mathbf{r}_1, \xi_1, \dots, \mathbf{r}_N, \xi_N) d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N = 1.
 \end{aligned}
 \tag{4.121}$$

Minimalizace funkcionálu $E(\Phi)$ je velmi komplikovanou úlohou, která svým obsahem patří do matematické disciplíny zvané *variační počet*. Naším úkolem je nalézt minimum funkce, jejímiž nezávislými proměnnými jsou jiné funkce (jednočásticové vlnové funkce φ_k), na něž navíc klademe jisté vazebné podmínky - jednočásticové vlnové funkce jsou podle předpokladu normalizovány. Dá se ukázat, že tato úloha je ekvivalentní hledání vázaného extrému funkce nekonečně mnoha proměnných.

Aniž bychom zabíhali do přílišných podrobností, připomeňme si, že nutnou podmínkou minima funkce konečně mnoha reálných proměnných je nulovost všech jejích parciálních derivací. Tato podmínka vede obvykle k soustavě nelineárních algebraických rovnic, jejíž řešení poskytuje „podezřelé“ body, v nichž může studovaná funkce minima nabývat.

Věta 1: Necht' \hat{H} je přesný hamiltonián systému a Φ libovolná funkce souřadnic systému mající konečnou normu a splňující okrajové podmínky daného problému.

Je-li Φ aproximací k přesné vlnové funkci Ψ , od níž se liší pouze variací prvního řádu

$$\Phi = \Psi + \delta\Psi, \quad (4.122)$$

pak variace funkcionálu

$$\delta E(\Phi) = 0. \quad (4.123)$$

Důkaz: S použitím Schrödingerovy rovnice

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (4.124)$$

dostáváme

$$\begin{aligned} (\hat{H} - E)\Phi &= (\hat{H} - E)(\Psi + \delta\Psi) = \underbrace{(\hat{H}\Psi - E\Psi)}_0 + (\hat{H} - E)\delta\Psi = \\ &= (\hat{H} - E)\delta\Psi. \end{aligned} \quad (4.125)$$

Odtud plyne vztah

$$\begin{aligned} \delta E(\Phi) &= E(\Psi + \delta\Psi) - \hat{H}(\Psi + \delta\Psi) + \hat{H}(\delta\Psi) = \\ &= E(\Psi + \delta\Psi) - \hat{H}(\Psi) = E(\Psi + \delta\Psi) - E(\Psi) = \\ &= E(\Phi) - E(\Psi) = \frac{\langle \Phi | \hat{H} - E | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \frac{\langle \delta\Psi | \hat{H} - E | \delta\Psi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}, \end{aligned} \quad (4.126)$$

Podle něhož je funkcionál $E(\Phi)$ aproximací k přesné hodnotě energie E , od níž se liší pouze členem druhého řádu ve variaci $\delta\Psi$. Člen obsahující variaci prvního řádu napravo v (4.126) chybí, čímž je věta dokázána.

Ukážeme, že platí i obrácené tvrzení, to jest, že z variačního principu vyplývá Schrödingerova rovnice

Věta 2: Stavový vektor Φ , pro nějž platí (4.123), je vlastním vektorem \hat{H} a stacionární hodnoty funkcionálu $E(\Phi)$ jsou vlastními hodnotami \hat{H} .

Důkaz: Necht' Φ je normovaná vlnová funkce, pro níž platí

$$\delta \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = 0, \quad (4.127)$$

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = 1.$$

pak ovšem

$$\delta \left[\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle - \lambda \langle \Phi | \Phi \rangle \right] = 0, \quad (4.128)$$

kde λ je Lagrangeův multiplikátor. Variací výrazu v hranaté závorce dostáváme

$$\langle \delta \Phi | \hat{H} - \lambda | \Phi \rangle - \langle \Phi | \hat{H} - \lambda | \delta \Phi \rangle = 0. \quad (4.129)$$

Položme

$$\delta \Phi = \delta u + i \delta v, \quad u, v \in \mathbb{R}. \quad (4.130)$$

Pak pro všechna $\delta u, \delta v$ platí

$$\begin{aligned} & \langle \delta \Phi | \hat{H} - \lambda | \Phi \rangle - \langle \Phi | \hat{H} - \lambda | \delta \Phi \rangle = \\ & = \langle \delta \Phi | \hat{H} - \lambda | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{H} - \lambda | \delta u \rangle + \langle i \delta v | \hat{H} - \lambda | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{H} - \lambda | i \delta v \rangle = \\ & = \langle \delta u | \hat{H} - \lambda | \Phi + \Phi^* \rangle - i \langle \delta v | \hat{H} - \lambda | \Phi + \Phi^* \rangle = 0 \end{aligned} \quad (4.131)$$

a Eulerovy rovnice pro variační problém mají tvar

$$(\hat{H} - \lambda)|\Phi \pm \Phi^*\rangle = 0. \quad (4.132)$$

Jejich odečtením dostáváme

$$\begin{aligned} (\hat{H} - \lambda)|\Phi\rangle &= 0, \\ (\hat{H} - \lambda)|\Phi^*\rangle &= \langle\Phi|(\hat{H} - \lambda) = 0. \end{aligned} \quad (4.133)$$

Lagrangeův multiplikátor λ zde má zřejmě význam vlastní hodnoty hamiltoniánu

$$\lambda \equiv E, \quad (4.134)$$

takže obě rovnice (4.133) jsou ekvivalentní Schrödingerově rovnici

$$\hat{H}\Phi = E\Phi. \quad (4.135)$$

Na (4.135) můžeme pohlížet jako na nutnou podmínku, kterou musí zkusmá vlnová funkce splňovat, aby funkcionál $E(\Phi)$ měl stacionární hodnotu.

Věta 3: Necht' E_0 je přesná energie základního stavu a Ψ_0 je jí odpovídající vlastní funkce \hat{H} . Potom platí nerovnost

$$E(\Phi) \geq E(\Psi_0) = E_0, \quad (4.136)$$

tj. energie počítaná variační metodou pomocí zkusmé vlnové funkce Φ je (na rozdíl od energie počítané poruchovou metodou) horní limitou k přesné hodnotě E_0 . Přitom znaménko rovnosti platí pouze v případě, že $\Phi = \Psi_0$.

Důkaz: S použitím spektrálního rozvoje hamiltoniánu

$$\hat{H} = \sum_k E_k |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k| \quad (4.137)$$

a s uvažáním, že

$$\hat{1} = \sum_k |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|, \quad (4.138)$$

kde E_k a Ψ_k jsou přesné vlastní hodnoty a vlastní funkce \hat{H} , odvodíme

$$E(\Phi) - E(\Psi_0) = \frac{\langle\Phi|\hat{H} - E_0|\Phi\rangle}{\langle\Phi|\Phi\rangle} = \sum_k (E_k - E_0) \frac{|\langle\Phi|\Psi_k\rangle|^2}{\langle\Phi|\Phi\rangle}. \quad (4.139)$$

Jelikož pro $k \neq 0$ je $E_k > E_0$, máme větu dokázanu.

Variační princip lze s pomocí poslední věty snadno zobecnit rovněž pro excitované stavy.

Věta 4: Necht' přibližná vlnová funkce Φ je ortogonální k přesné vlnové funkci základního stavu

$$\langle\Psi_0|\Phi\rangle = 0, \quad (4.140)$$

pak pro energii E_1 prvního excitovaného stavu platí variační princip

$$E_1 \leq \frac{\langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle}{\langle\Phi|\Phi\rangle}. \quad (4.141)$$

Důkaz: Postupujeme stejně, jako u předchozí věty

$$E(\Phi) - E(\Psi_1) = \frac{\langle\Phi|\hat{H} - E_1|\Phi\rangle}{\langle\Phi|\Phi\rangle} = \sum_k (E_k - E_1) \frac{|\langle\Phi|\Psi_k\rangle|^2}{\langle\Phi|\Phi\rangle}, \quad (4.142)$$

kde $E_k \geq E_1$ pro $k \geq 1$. Pro $k = 0$ je podle (4.140) $\langle\Phi|\Psi_k\rangle = 0$.

Raileighův-Ritzův variační princip



Walther Ritz (1878 – 1909)

Pro praktické aplikace je nejvhodnější modifikace Eulerova-Lagrangeova variačního principu, známá jako Ritzova, popřípadě Raileighova-Ritzova variační metoda. Vychází se při ní z nějaké testovací (zkusmé) vlnové funkce závisující lineárně na parametrech $\alpha, \beta, \gamma, \dots$

$$\Phi \equiv \Phi(\alpha, \beta, \gamma, \dots). \quad (4.143)$$

Potom vlnová funkce Φ , která má být nejlepším přiblížením k přesné vlnové funkci Ψ_0 základního stavu, je určena požadavkem (4.123), který nyní zapíšeme jako

$$\delta E(\Phi) = \frac{\partial E}{\partial \alpha} \delta \alpha + \frac{\partial E}{\partial \beta} \delta \beta + \frac{\partial E}{\partial \gamma} \delta \gamma + \dots = 0. \quad (4.144)$$

Předpokládáme-li navíc, že parametry $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ a jejich variace $\delta \alpha, \delta \beta, \delta \gamma, \dots$ jsou lineárně nezávislé, bude (4.144) splněna tehdy, když

$$\frac{\partial E(\Phi)}{\partial \alpha} = \frac{\partial E(\Phi)}{\partial \beta} = \frac{\partial E(\Phi)}{\partial \gamma} = \dots = 0. \quad (4.145)$$

Z podmínek (4.145) dostaneme rovnice pro parametry $\alpha, \beta, \gamma, \dots$.

Protože není prakticky možné rozvinout aproximativní funkci podle úplné (nekonečné) báze, provádí se rozvoj pouze podle konečné množiny funkcí zvané **redukovaná báze**.

Normovanou testovací funkci Φ_k tedy rozvineme v libovolné bázi $\{f_i\}$ a omezíme se pouze na n členů

$$\Phi_k = \sum_{i=1}^n c_{ik} f_i, \quad (4.146)$$

kde c_{ik} jsou rozvojové koeficienty. Předpokládejme, že lineárně nezávislé funkce $\{f_i\}$ nejsou obecně ortogonální. Definujme matici hamiltoniánu v bázi $\{f_i\}$

$$\mathbf{H} \equiv H_{ij} = \langle f_i | \hat{H} | f_j \rangle \quad (4.147)$$

a tzv. **překryvovou matici**

$$\mathbf{S} \equiv S_{ij} = \langle f_i | f_j \rangle. \quad (4.148)$$

Snadno se přesvědčíme, že matice \mathbf{S} je hermitovská a zároveň metrická. Z výrazu (4.146) nyní plyne

$$E_k \equiv E(\Phi_k) = \frac{\sum_{i,j} c_{ik}^* c_{jk} H_{ij}}{\sum_{i,j} c_{ik}^* c_{jk} S_{ij}} = \frac{\mathbf{c}_k^+ \mathbf{H} \mathbf{c}_k}{\mathbf{c}_k^+ \mathbf{S} \mathbf{c}_k}, \quad (4.149)$$

neboli

$$E_k \sum_{i,j} c_{ik}^* c_{jk} S_{ij} = \sum_{i,j} c_{ik}^* c_{jk} H_{ij}, \quad (4.150)$$

kde $\mathbf{c}_k \equiv c_{ik}$ je sloupcová matice. Derivujeme-li postupně obě strany rovnice (4.150) vzhledem k jednomu z koeficientů, např. c_{pk}^* , dostáváme

$$\frac{\partial E_k}{\partial c_{pk}^*} \sum_{i,j} c_{ik}^* c_{jk} S_{ij} + E_k \sum_j c_{jk} S_{pj} = \sum_j c_{jk} H_{pj}. \quad (4.151)$$

Považujeme-li rozvojové koeficienty $\{c_{ik}\}$ za variační parametry, dostaneme stacionární hodnotu energie tak, že podle (4.145) položíme

$$\frac{\partial E_k}{\partial c_{pk}^*} = 0, \quad p = 1, 2, \dots, n. \quad (4.152)$$

To vede k soustavě n rovnic

$$\sum_j c_{jk} (H_{pj} - E_k S_{pj}) = 0, \quad p = 1, 2, \dots, n, \quad (4.153)$$

nebo v maticovém tvaru

$$(\mathbf{H} - E_k \mathbf{S}) \mathbf{c}_k = 0, \quad (4.154)$$

kteřá má nenulové řešení tehdy a jen tehdy, když platí sekulární rovnice

$$\det(\mathbf{H} - E_k \mathbf{S}) = 0. \quad (4.155)$$

Podobně, jako v případě poruchové teorie, dává řešení této rovnice množinu energií E_1, \dots, E_n spolu s příslušnými koeficienty $\mathbf{c}_1, \dots, \mathbf{c}_n$. Definujeme-li matice

$$\mathbf{E} = E_i \delta_{ik} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & E_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & E_n \end{pmatrix}, \quad (4.156)$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{c}_i = (\mathbf{c}_1 \quad \mathbf{c}_2 \quad \cdots \quad \mathbf{c}_n) = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{21} & \cdots & c_{n1} \\ c_{12} & c_{22} & \cdots & c_{n2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{13} & c_{23} & \cdots & c_{nn} \end{pmatrix}, \quad (4.157)$$

můžeme (4.154) shrnout do jediné rovnice

$$\mathbf{HC} = \mathbf{SCE}. \quad (4.158)$$

Nejnižší hodnota E_i je podle (4.136) horní mezí k přesné energii základního stavu. Za předpokladu, že stavy s různou energií jsou vzájemně ortogonální, lze ostatní řešení interpretovat jako přibližné hodnoty energie pro excitované stavy.

Uspořádáme-li funkce $\{f_i\}$ a $\{\Phi_k\}$ do řádkových matic

$$\begin{aligned} \mathbf{f} &= (f_1 \quad f_2 \quad \cdots \quad f_n), \\ \mathbf{\Phi} &= (\Phi_1 \quad \Phi_2 \quad \cdots \quad \Phi_n), \end{aligned} \quad (4.159)$$

můžeme zavést pro překryvovou matici \mathbf{S} označením

$$\mathbf{S} = \langle \mathbf{f} | \mathbf{f} \rangle = \mathbf{f}^+ \mathbf{f} \quad (4.160)$$

a transformaci (4.146) zapsat ve tvaru

$$\mathbf{\Phi} = \mathbf{fC}.$$

Normovací podmínku pro funkce $\{\Phi_k\}$ vyjádříme vztahem

$$\langle \mathbf{\Phi} | \mathbf{\Phi} \rangle = \mathbf{\Phi}^+ \mathbf{\Phi} = (\mathbf{fC})^+ \mathbf{fC} = \mathbf{C}^+ \mathbf{f}^+ \mathbf{fC} = \mathbf{C}^+ \mathbf{S} \mathbf{C} = \mathbf{1}. \quad (4.161)$$

Vynásobíme-li (4.158) zleva maticí \mathbf{C}^+ , pak s použitím (4.161) dostáváme

$$\mathbf{E} = \mathbf{C}^+ \mathbf{H} \mathbf{C}. \quad (4.162)$$

\mathbf{C} je tedy matice, která převádí jak \mathbf{H} , tak i \mathbf{S} na diagonální tvar. Je-li báze $\{f_i\}$ ortonormální, je $\mathbf{S} = \mathbf{1}$, \mathbf{C} je pak unitární matice a

$$\mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{C} \mathbf{E}. \quad (4.163)$$

Obdobně se postupuje i v úloze, kterou budeme řešit v následujících podkapitolách. Snad jen s tou obměnou, že rovnice pro „podezřelé“ jednočásticové vlnové funkce (tedy ty, které minimalizují funkcionál (4.119)) nabudou tentokrát tvaru nelineárních integrodiferenciálních rovnic, po svých objevitelích obvykle nazývaných *rovnícemi Hartreeho-Fockovými*. Jejich konkrétní vyjádření závisí ovšem na konkrétním studovaném systému.

Mnohaelektronové vlnové funkce

Odvodíme nyní obecný tvar N -částicové antisymetrické vlnové funkce. Zavedeme-li úplnou bázi jednoelektronových funkcí (spinorbitalů) $\psi_k(\mathbf{x}) \equiv \psi_k(\mathbf{r}, \zeta)$, může být každá normovatelná jednoelektronová funkce $\psi(\mathbf{x})$ téže proměnné rozvinuta ve tvaru

$$\psi(\mathbf{x}) = \sum_{k=1}^{\infty} c_k \psi_k(\mathbf{x}) = \sum_{k=1}^{\infty} \langle \psi_k | \psi \rangle \psi_k(\mathbf{x}). \quad (4.164)$$

Mějme nyní dvouelektronovou funkci $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ a naokamžik předpokládejme, že \mathbf{x}_2 je pouze parametr. Pak lze $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ vyjádřit pomocí $\psi_k(\mathbf{x}_1)$. Koeficienty $c_k = c_k(\mathbf{x}_2)$ jsou funkcemi \mathbf{x}_2 a můžeme je opět rozvinout podle \mathbf{x}_2 :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \sum_{k=1}^{\infty} c_k(\mathbf{x}_2) \psi_k(\mathbf{x}_1) = \sum_{k,l=1}^{\infty} c_{kl} \psi_k(\mathbf{x}_1) \psi_l(\mathbf{x}_2). \quad (4.165)$$

Obecně pro každou N -elektronovou funkci $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ mající konečnou normu můžeme psát

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) &= \sum_{k_1, k_2, \dots, k_N} c(k_1, k_2, \dots, k_N) \psi_{k_1}(\mathbf{x}_1) \psi_{k_2}(\mathbf{x}_2) \dots \psi_{k_N}(\mathbf{x}_N) = \\ &= \sum_{k_1, k_2, \dots, k_N} c(k_1, k_2, \dots, k_N) \prod_{i=1}^N \psi_{k_i}(\mathbf{x}_i), \end{aligned} \quad (4.166)$$

kde

$$c(k_1, k_2, \dots, k_N) = \left\langle \prod_{i=1}^N \psi_{k_i}(\mathbf{x}_i) \middle| \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \right\rangle. \quad (4.167)$$

Požadujeme, aby N -elektronová funkce $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ byla antisymetrická, tj.

$$\hat{A} \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (4.168)$$

a ukážeme, že koeficienty (4.166) jsou pak antisymetrickými funkcemi svých argumentů:

$$\begin{aligned}
\hat{A}_k c(k_1, k_2, \dots, k_N) &= \left\langle \hat{A}_k \prod_{i=1}^N \psi_{k_i}(\mathbf{x}_i) \middle| \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \right\rangle = \\
&= \left\langle \hat{A}_x \prod_{i=1}^N \psi_{k_i}(\mathbf{x}_i) \middle| \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \right\rangle = \\
&= \left\langle \prod_{i=1}^N \psi_{k_i}(\mathbf{x}_i) \middle| \hat{A}_x \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \right\rangle = \\
&= \left\langle \prod_{i=1}^N \psi_{k_i}(\mathbf{x}_i) \middle| \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \right\rangle = c(k_1, k_2, \dots, k_N).
\end{aligned}
\tag{4.169}$$

Indexy k nebo x označují, že se v daném případě jedná buď o permutaci indexů k_1, k_2, \dots, k_N , nebo permutaci částicových souřadnic $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$.

Jak víme z kapitoly 3, N -elektronová vlnová funkce $\hat{A}_x \prod_{i=1}^N \psi_{k_i}(\mathbf{x}_i)$ tvoří podle (3.353), resp. (3.354) až na konstantu Slaterův determinant. Protože je každý determinant invariantní vůči transpozici svých prvků, mohli jsme si dovolit na pravé straně (4.169) zaměnit \hat{A}_k za \hat{A}_x .

Z (4.166), (4.168) a (4.169) vyplývá tvar antisymetrické N -elektronové vlnové funkce

$$\begin{aligned}
\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) &= \frac{1}{N!} \sum_{k_1, \dots, k_N} c(k_1, \dots, k_N) \sum_p (-1)^p \hat{P}[\psi_{k_1}(\mathbf{x}_1) \dots \psi_{k_N}(\mathbf{x}_N)] = \\
&= \frac{1}{N!} \sum_{k_1, \dots, k_N} c(k_1, \dots, k_N) \det[\psi_{k_1}(\mathbf{x}_1) \dots \psi_{k_N}(\mathbf{x}_N)].
\end{aligned}
\tag{4.170}$$

Protože determinant se dvěma stejnými řádky je nulový, uvažujeme ze všech členů v sumacích přes k_1, k_2, \dots, k_N pouze členy odpovídající různým indexům k_1, k_2, \dots, k_N . Protože záměna dvou řádků determinantu mění jeho znaménko, pak v případě, že se různé členy

v jednotlivých součtech liší pouze pořadím indexů k_1, k_2, \dots, k_N , jsou vzhledem k antisymetričnosti koeficientů $c(k_1, k_2, \dots, k_N)$ tyto členy stejné. Protože z N indexů je možno sestavit $N!$ jejich permutací, dostáváme

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_{k_1 < k_2 < \dots < k_N} c(k_1, \dots, k_N) \det[\psi_{k_1}(\mathbf{x}_1) \dots \psi_{k_N}(\mathbf{x}_N)]. \quad (4.171)$$

Každou uspořádanou podmnožinu N jednoelektronových indexů

$$K \equiv \{k_1 < k_2 < \dots < k_N\} \quad (4.172)$$

nazveme uspořádanou konfigurací a zavedeme nové koeficienty

$$C_K = (N!)^{\frac{1}{2}} c(k_1, k_2, \dots, k_N). \quad (4.173)$$

Normovaným determinanem příslušejícím uspořádané konfiguraci K , je Slaterův determinant

$$\begin{aligned} D_K(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \hat{P} \left(\prod_{i=1}^N \psi_{k_i}(\mathbf{x}_i) \right) = \sqrt{N!} \hat{A} \left(\prod_{i=1}^N \psi_{k_i}(\mathbf{x}_i) \right) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(\mathbf{x}_1) & \psi_{k_1}(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_{k_1}(\mathbf{x}_N) \\ \psi_{k_2}(\mathbf{x}_1) & \psi_{k_2}(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_{k_2}(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{k_N}(\mathbf{x}_1) & \psi_{k_N}(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_{k_N}(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (4.174)$$

S použitím (4.173) a (4.174) upravíme pravou stranu (4.171) na tvar

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_K C D_K(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (4.175)$$

Ukázali jsme tedy, že libovolnou antisymetrickou vlnovou funkci lze vyjádřit jako lineární kombinaci Slaterových determinantů všech uspořádaných konfigurací. Slaterovy determinanty odpovídající všem uspořádaným konfiguracím tak tvoří úplný systém v prostoru normovatelných antisymetrických vlnových funkcí.

Metoda Konfigurační interakce

Jedním ze základních problémů kvantové mechaniky je nalezení vlastních hodnot hermitovského operátoru $\hat{\Omega}$ odpovídajícího nějaké pozorovatelné fyzikální veličině, neboli řešení charakteristického problému operátoru $\hat{\Omega}$. V předchzím oddíle jsme ukázali, že libovolnou N -elektronovou funkci můžeme rozvinout pomocí úplného systému Slaterových determinantů. Vybereme-li určitým způsobem konečný počet M těchto determinantů, dostáváme přibližnou vlnovou funkci

$$\Phi = \sum_K^M C_K D_K, \quad (4.176)$$

přičemž koeficienty C_k určujeme Ritzovou variační metodou. Tento přístup vede k soustavě lineárních rovnic

$$\sum_L \left(\langle D_K | \hat{\Omega} | D_L \rangle - \omega \langle D_K | D_L \rangle \right) C_L = 0, \quad (4.177)$$

kde

$$\omega = \langle \hat{\Omega} \rangle_{\Phi} = \frac{\langle \Phi | \hat{\Omega} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \frac{\sum_K \sum_L C_K^* C_L \langle D_K | \hat{\Omega} | D_L \rangle}{\sum_K \sum_L C_K^* C_L \langle D_K | D_L \rangle}. \quad (4.178)$$

Řešení soustavy (4.177) vede na sekulární rovnici

$$\det \left(\langle D_K | \hat{\Omega} | D_L \rangle - \omega \langle D_K | D_L \rangle \right) = 0, \quad (4.179)$$

jejíž kořeny jsou, jak víme, horními mezemi pro přesné vlastní hodnoty N -elektronového problému. Koeficienty C_K opět nalezneme dosazením nalezených kořenů do původních rovnic (4.177). Tato metoda je známa pod názvem **metoda konfigurační interakce**.

Slaterova-Condonova pravidla



Edward Uhler Condon (1902 – 1974)

$\hat{\Omega}$ je obecně mnohaelektronový hermitovský operátor, o němž předpokládáme, že je symetrický (invariantní) vůči libovolné permutaci N elektronů. Může být vyjádřen jako součet n -elektronových operátorů, kde $n = 0, 1, 2, \dots, N$:

$$\begin{aligned} \hat{\Omega} &= \hat{\Omega}_{(0)} + \sum_i \hat{\Omega}_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \hat{\Omega}_{ij} + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} \hat{\Omega}_{ijk} + \dots = \\ &= \hat{\Omega}_{(0)} + \sum_i \hat{\Omega}_i + \sum_{i<j} \hat{\Omega}_{ij} + \sum_{i<j<k} \hat{\Omega}_{ijk} + \dots, \end{aligned} \quad (4.180)$$

kde se v sumacích vynechávají členy, u nichž dva či více indexů je stejných. Obvykle v rozvoji (4.180) vystačíme s třemi členy, tj. s nejvýše dvouelektronovými operátory. Vzhledem k symetrii operátoru $\hat{\Omega}$

$$[\hat{\Omega}, \hat{P}] = [\hat{\Omega}, \hat{A}] = 0 \quad (4.181)$$

a s použitím (4.181) dostaneme vztah

$$\begin{aligned} \langle D_K | \hat{\Omega} | D_L \rangle &= N! \left\langle \hat{\mathcal{A}} \prod_{i=1}^N \psi_{k_i}(i) \middle| \hat{\Omega} \middle| \hat{\mathcal{A}} \prod_{i=1}^N \psi_{l_i}(i) \right\rangle = \\ &= N! \prod_{i=1}^N \langle \psi_{k_i}(i) | \hat{\Omega} | \hat{\mathcal{A}} \psi_{l_i}(i) \rangle = \sum_p (-1)^p \prod_{i=1}^N \langle \psi_{k_i}(i) | \hat{\Omega} | \hat{\mathcal{A}} \psi_{l_i}(i) \rangle, \end{aligned} \quad (4.182)$$

v němž integrujeme přes spinprostorové souřadnice všech elektronů. Předpokládejme, že spinorbitaly $\{\psi_{k_i}\}$ jsou ortonormální funkce a že permutační operátor je definován jako

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & \cdots & l_N \\ p_{l_1} & p_{l_2} & \cdots & p_{l_N} \end{pmatrix}. \quad (4.183)$$

Rozlišujeme celkem 3 možnosti výběru $\hat{\Omega}$ v maticovém elementu $\langle D_K | \hat{\Omega} | D_L \rangle$:

$$1) \hat{\Omega} = \hat{1}$$

$$\begin{aligned} \langle D_K | D_L \rangle &= \sum_p (-1)^p \prod_{i=1}^N \langle \psi_{k_i}(i) | \hat{P} \psi_{l_i}(i) \rangle = \sum_p (-1)^p \prod_{i=1}^N \langle \psi_{k_i}(i) | \psi_{l_{p_i}}(i) \rangle = \\ &= \sum_p (-1)^p \prod_{i=1}^N \delta_{k_i l_{p_i}} = \delta_{KL}, \end{aligned}$$

(4.184)

$$2) \hat{\Omega} = \sum_j \hat{z}(j) \equiv \hat{Z}$$

$$\begin{aligned}
\langle D_K | \hat{Z} | D_L \rangle &= \sum_j \langle D_K | \hat{z}(j) | D_L \rangle = \sum_j \sum_p (-1)^p \prod_{i=1}^N \langle \psi_{k_i}(i) | \hat{z}(j) | \psi_{l_{p_i}}(i) \rangle = \\
&= \sum_j \sum_p (-1)^p \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \langle \psi_{k_i}(i) | \psi_{l_{p_i}}(i) \rangle \langle \psi_{k_j}(j) | \hat{z}(j) | \psi_{l_{p_j}}(j) \rangle = \\
&= \sum_j \sum_p (-1)^p \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \delta_{k_i l_{p_i}} \langle \psi_{k_j}(j) | \hat{z}(j) | \psi_{l_{p_j}}(j) \rangle,
\end{aligned}$$

(4.185)

$$3) \hat{\Omega} = \sum_{j < m} \hat{v}(j, m) = \frac{1}{2} \sum_{j, m} \hat{v}(j, m) \equiv \hat{V}$$

$$\begin{aligned}
\langle D_K | \hat{V} | D_L \rangle &= \\
&= \sum_{j < m} \sum_p (-1)^p \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq j, m}}^N \langle \psi_{k_i}(i) | \psi_{l_{p_i}}(i) \rangle \langle \psi_{k_j}(j) \psi_{k_m}(m) | \hat{v}(j, m) | \psi_{l_{p_j}}(j) \psi_{l_{p_m}}(m) \rangle = \\
&= \sum_{j < m} \sum_p (-1)^p \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq j, m}}^N \delta_{k_i l_{p_i}} \langle \psi_{k_j}(j) \psi_{k_m}(m) | \hat{v}(j, m) | \psi_{l_{p_j}}(j) \psi_{l_{p_m}}(m) \rangle,
\end{aligned}$$

(4,186)

kde $\hat{z}(j)$ je jednoelektronový operátor (např. $-\frac{\hbar}{2m}\Delta_i$ je operátor

kinetické energie j -tého elektronu, $\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |R - r_j|}$ operátor coulombické

interakce mezi jádrem s nábojem Ze a j -tým elektronem vzdáleným od jádra r_j), $\hat{v}(j, m)$ je dvouelektronový operátor (např. operátor

$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}$ coulombické interakce mezi i -tým a j -tým elektronem).

Rovnice (4.184), (4.185), (4.186) se nazývají **Slaterova-
Condonova pravidla** výpočtu maticových elementů jednoelektronových a dvouelektronových operátorů.

V případě jednoelektronových operátorů se možná řešení rozpadají na tři případy:

a) $K = L$ (obě uspořádané konfigurace jsou stejné)

$$\langle D_K | \hat{Z} | D_L \rangle = \sum_j \langle \psi_{k_j} | \hat{z} | \psi_{k_j} \rangle. \quad (4.187)$$

b) K a L se liší v jediném spinorbitálu, tj. $k_1 \neq l_1, k_2 = l_2, k_3 = l_3, \dots$

$$\langle D_K | \hat{Z} | D_L \rangle = \langle \psi_{k_1} | \hat{z} | \psi_{l_1} \rangle. \quad (4.188)$$

c) K a L se liší ve dvou spinorbitálech, tj. $k_1 \neq l_1, k_2 \neq l_2, k_3 = l_3, \dots$

$$\langle D_K | \hat{Z} | D_L \rangle = 0. \quad (4.189)$$

V případě dvouelektronových operátorů rozlišujeme celkem čtyři možnosti:

a) $K = L$

$$\langle D_K | \hat{V} | D_L \rangle = \sum_{j < m} \left[\langle \psi_{k_j} \psi_{k_m} | \hat{v} | \psi_{k_j} \psi_{k_m} \rangle - \langle \psi_{k_j} \psi_{k_m} | \hat{v} | \psi_{k_m} \psi_{k_j} \rangle \right]. \quad (4.190)$$

b) $K \neq L, k_1 \neq l_1, k_2 = l_2, k_3 = l_3, \dots$

$$\langle D_K | \hat{V} | D_L \rangle = \sum_j \left[\langle \psi_{k_1} \psi_{k_j} | \hat{v} | \psi_{l_1} \psi_{k_j} \rangle - \langle \psi_{k_1} \psi_{k_j} | \hat{v} | \psi_{k_j} \psi_{l_1} \rangle \right]. \quad (4.191)$$

c) $K \neq L, k_1 \neq l_1, k_2 \neq l_2, k_3 = l_3, \dots$

$$\langle D_K | \hat{V} | D_L \rangle = \left[\langle \psi_{k_1} \psi_{k_2} | \hat{v} | \psi_{l_1} \psi_{l_2} \rangle - \langle \psi_{k_1} \psi_{k_2} | \hat{v} | \psi_{l_2} \psi_{l_1} \rangle \right]. \quad (4.192)$$

d) K a L se liší ve více než dvou spinorbitálech

$$\langle D_K | \hat{V} | D_L \rangle = 0. \quad (4.193)$$

Matice hustoty

Čisté a smýšené soubory

Čistým statistickým souborem nazveme takový kvantověmechanický soubor, jehož všechny členy mají stejnou vlnovou funkci. Takový soubor umožňuje úplný popis daného systému.

Nemáme-li však úplnou informaci o systému, můžeme jej reprezentovat souborem, jehož jednotlivé členy mají různé vlnové funkce. Takový soubor systémů nazveme **smýšeným statistickým souborem**. Ten představuje analogii klasického systému.

Vlnovou funkci ψ_k libovolného členu souboru lze vyjádřit pomocí rozvoje

$$\Psi_k(q, t) = \sum_n c_n(k, t) \varphi_n(q), \quad (4.194)$$

kde $\{\varphi_n\}$ je úplná ortonormální vektorová báze stejná pro všechny členy souboru. Koeficienty $c_n(k, t)$ vyhovují normovací podmínce

$$\sum_n c_n^*(k, t) c_n(k, t) = 1 \quad (4.195)$$

pro každý systém ($k = 1, 2, \dots, N$) daného souboru.

Pomocí (4.194) můžeme vypočítat očekávanou hodnotu $\langle \Omega_k \rangle$ veličiny Ω pro k -tý systém. Tato očekávaná hodnota je určena rovnicí

$$\langle \Omega_k \rangle = \sum_{m,n} \Omega_{mn} c_m^*(k, t) c_n(k, t). \quad (4.196)$$

Maticové elementy Ω_{mn} se počítají pomocí stejné báze $\{\varphi_n\}$ a jsou tedy při stejném m, n stejné pro všechny členy souboru. Očekávané hodnoty $\langle \Omega_k \rangle$ jsou však obecně různé, poněvadž dle předpokladu mají jednotlivé členy souboru obecně různé vlnové funkce.

Z jednotlivých očekávaných hodnot $\langle \Omega_k \rangle$ lze sestavit průměrnou, neboli kvantověstatistickou střední hodnotu

$$\overline{\langle \Omega \rangle} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \langle \Omega_k \rangle. \quad (4.197)$$

Po dosazení za $\langle \Omega_k \rangle$ z rovnice (4.196) dostaneme vztah

$$\overline{\langle \Omega \rangle} = \sum_{m,n} \Omega_{mn} \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N c_m^*(k,t) c_n(k,t). \quad (4.198)$$

Tento vztah lze zjednodušit s pomocí operátoru hustoty

$$\hat{\rho}_{nm}(t) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N c_m^*(k,t) c_n(k,t) = \overline{c_m^* c_n} = w_n(t) \quad (4.199)$$

s jehož pomocí lze (4.198) přepsat do tvaru

$$\overline{\langle \Omega \rangle} = \sum_{m,n} \hat{\rho}_{nm} \Omega_{mn} = \text{Tr}(\hat{\rho} \Omega). \quad (4.200)$$

K výpočtu středních hodnot $\overline{\langle \Omega \rangle}$ není třeba znát jednotlivé koeficienty $c_n(k,t)$ stačí znát pouze operátor hustoty $\hat{\rho}_{mn}$.

Přejdeme-li od báze $\{\varphi_n\}$ k nové ortonormální bázi $\{\varphi'_n\}$ unitární transformací $\varphi = \mathbf{U} \varphi'$, pak se stopa operátoru zachovává, takže k jejímu výpočtu lze použít libovolné ortonormální báze.

Diagonální element $w_n(t)$ určuje pravděpodobnost, že náhodně vybraný systém souboru bude v čase t nalezen v n -tém kvantovém stavu. Odvodíme nyní důležité kritérium pro čistý, resp. smýšený soubor. Pro čistý soubor je $\hat{\rho}_{mn}$ definováno rovnicí (4.199), kde $c_n(k,t) = c_n(t)$ pro všechna $k = 1, 2, \dots, N$. Užitím pravidla pro násobení matic vypočteme

$$\hat{\rho}_{mn}^2 = \sum_k \hat{\rho}_{mk} \hat{\rho}_{kn} = \sum_k c_k^* c_m c_n^* c_k. \quad (4.201)$$

Jelikož

$$\sum_k c_k^* c_k = \sum_k \rho_{kk} = \text{Tr } \rho = 1, \quad (4.202)$$

je také

$$\hat{\rho}_{mn}^2 = \hat{\rho}_{mn}, \quad (4.203)$$

či v maticové podobě

$$\rho^2 = \rho. \quad (4.204)$$

Je-li matice ρ diagonalizována, pak z (4.203) ihned plyne, že její vlastní (tj. diagonální) hodnoty jsou buď 0 nebo 1. Protože rovnice (4.202) nezávisí na volbě báze, musí být právě jeden diagonální element roven 1 a všechny ostatní elementy rovny 0. Z rovnice (4.199) pak plyne, že všechny systémy souboru nalezneme v témže kvantovém stavu a to v tom, jemuž přísluší ona jediná nenulová hodnota matice hustoty. Rovnice (4.201) tak udává nutnou a postačující podmínku pro matici hustoty čistého souboru.

Transformační vlastnosti matice hustoty

Matice hustoty závisí na volbě báze. Vysvětlíme si nyní transformační vlastnosti této matice při přechodu k jiné bázi. Mějme dva lineární samoadjungované operátory \hat{L} , \hat{M} , jejichž úplné ortonormální báze označíme $\{\varphi_k\}$, $\{\psi_\alpha\}$, tj.

$$\begin{aligned} \hat{L}\varphi_k &= L_k\varphi_k, \\ \hat{M}\psi_\alpha &= M_\alpha\psi_\alpha. \end{aligned} \quad (4.205)$$

Vlnová funkce k -tého systému v bázi φ_k je dána rovnicí (4.194). Tuto vlnovou funkci však můžeme vyjádřit také pomocí báze ψ_α operátoru \hat{M}

$$\Psi_k(q,t) = \sum_{\alpha} b_{\alpha}(k,t) \psi_{\alpha}(q), \quad (4.206)$$

kde koeficienty $b_{\alpha}(k,t)$ se obecně liší od koeficientů $c_n(k,t)$. Porovnáním (4.194) a (4.206) dostaneme vztah mezi oběma koeficienty

$$\sum_k c_k(k,t) \varphi_k(q) = \sum_{\alpha} b_{\alpha}(k,t) \psi_{\alpha}(q). \quad (4.207)$$

Tuto rovnici vynásobíme $\varphi_n^*(q)$, prointegrujeme přes q a užitíme relací ortonormality báze φ_k . Po jednoduché úpravě dostaneme hledaný vztah

$$c_n(k,t) = \sum_{\alpha} U_{n\alpha} b_{\alpha}(k,t), \quad (4.208)$$

kde maticové elementy transformační matice

$$U_{n\alpha} = \int \varphi_n^*(q) \psi_{\alpha}(q) dq = \langle L_n | M_{\alpha} \rangle \quad (4.209)$$

jsou určeny skalárními součiny prvků obou bází. Normovací podmínka (4.195) musí zůstat zachována i pro nové koeficienty b_{α} , což vede k jisté omezující podmínce na transformační matici. Zapišeme-li

$$c_n^* = \sum_{\beta} U_{n\beta}^* b_{\beta}^*(k,t) \quad (4.210)$$

a užitíme

$$\sum_{\alpha} b_n^*(k,t) b_{\alpha}(k,t) = \sum_{\alpha,\beta} \delta_{\alpha\beta} b_{\alpha}^*(k,t) b_{\beta}(k,t) = 1, \quad (4.211)$$

pak z normovací podmínky (4.195) dostaneme hledaný vztah pro transformační matici

$$\sum_n U_{n\beta}^* U_{n\alpha} = \sum_n U_{\beta n}^+ U_{n\alpha} = \delta_{\alpha\beta}. \quad (4.212)$$

Neboli, v maticové symbolice

$$\mathbf{U}\mathbf{U}^+ = \mathbf{U}^+\mathbf{U} = \mathbf{1}. \quad (4.213)$$

Matici vyhovující této podmínce nazýváme unitární. Pomocí (4.210) nyní můžeme vyjádřit

$$c_m^*(k,t) = \sum_{\beta} U_{m\beta}^* b_{\beta}^*(k,t) \quad (4.214)$$

a užijeme definice (4.199). Po jednoduché úpravě dostaneme hledaný transformační vztah

$$\hat{\rho}_{nm}(t) = \sum_{\alpha,\beta} U_{n\alpha} \rho_{\alpha\beta}(t) U_{m\beta}^* = \sum_{\alpha,\beta} U_{n\alpha} \overline{b_{\beta}^* b_{\alpha}} U_{m\beta}^* \quad (4.215)$$

kde

$$\rho_{\alpha\beta} = \rho_{\alpha\beta}(t) = \overline{b_{\beta}^* b_{\alpha}} \quad (4.216)$$

jsou maticové elementy operátoru hustoty v bázi ψ_{α} . Označíme-li operátory hustoty symboly $\hat{\rho}_c, \hat{\rho}_b$, pak s ohledem na podmínku unitarity (4.213) lze vztah (4.216) zapsat ve tvaru

$$\hat{\rho}_c = \mathbf{U} \rho_b \mathbf{U}^{-1}. \quad (4.217)$$

S pomocí relací úplnosti a ortonormality je možný i ekvivalentní zápis rovnice (4.215)

$$\langle L_n | \hat{\rho} | L_m \rangle = \sum_{\alpha, \beta} \langle L_n | M_\alpha \rangle \langle M_\alpha | \hat{\rho} | M_\beta \rangle \langle M_\beta | L_m \rangle. \quad (4.218)$$

Zvolme nyní za operátor \hat{L} kupř. operátor zobecněné souřadnice \hat{Q} . Příslušná báze je pak dána Diracovou distribucí

$$\varphi_n(q) = \delta[q - q^{(n)}], \quad (4.219)$$

kde

$$\begin{aligned} q &= (q_1, q_2, \dots, q_f), \\ q^{(n)} &= (q_1^{(n)}, q_2^{(n)}, \dots, q_f^{(n)}). \end{aligned} \quad (4.220)$$

Prvky $U_{n\alpha}$ vypočteme pomocí (4.205) a (4.219), což dá

$$\begin{aligned} U_{n\alpha} &= \psi_\alpha(q^{(n)}), \\ U_{m\beta}^* &= \psi_\beta^*(q^{(m)}). \end{aligned} \quad (4.221)$$

Označme $q^{(n)} \equiv q$, $q^{(m)} \equiv q'$ a dosadíme (4.221) do (4.215). Po jednoduché úpravě dostaneme

$$\rho(q, q', t) = \sum_{\alpha, \beta} \rho_{\alpha\beta}(t) \psi_\alpha(q) \psi_\beta^*(q'). \quad (4.222)$$

Na levé straně této rovnice jsme spojité indexy q , q' nahradili funkční závislostí. Namísto matice $\rho_{\alpha\beta}$ zavedeme operátor $\hat{\rho}$ pomocí vztahu

$$\hat{\rho} \psi_\beta(q) = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha\beta} \psi_\alpha(q), \quad (4.223)$$

pomocí něhož přepíšeme (4.222) do tvaru

$$\rho(q, q', t) = \sum_{\alpha, \beta} \psi_{\beta}^*(q') \hat{\rho} \psi_{\alpha}(q). \quad (4.224)$$

Veličina $\rho(q, q', t)$ je operátor hustoty v souřadnicové reprezentaci. Jeho diagonální prvky $\rho(q, q, t)$ mají velmi názorný fyzikální význam: veličina

$$dw_q = \rho(q, q, t) dq \quad (4.225)$$

určuje pravděpodobnost toho, že namátkou vybraný systém statistického souboru bude v čase t nalezen v konfiguraci mezi q a $q + dq$. Tato interpretace ještě lépe vynikne, vezmeme-li matici hustoty v diagonálním tvaru

$$\rho_{\alpha\beta} = w_{\alpha} \delta_{\alpha\beta}, \quad (4.226)$$

kde w_{α} je pravděpodobnost realizace stavu α . Rovnice (4.222) a (4.225) pak dávají pro pravděpodobnost dw_q vyjádření

$$dw_q = \sum_{\alpha} w_{\alpha} |\psi_{\alpha}(q)|^2 dq. \quad (4.227)$$

U čistého souboru (jedno $w_{\alpha} = 1$, všechna ostatní $w_{\beta} = 0$) dostáváme obvyklou interpretaci vlnové funkce. U smíšeného souboru mají jednotlivé systémy souboru různé pravděpodobnosti w_{α} realizace stavů α , takže pravděpodobnosti $|\psi_{\alpha}(q)|^2 dq$ konfigurací ve stavech α nutno ještě vystředovat přes pravděpodobnosti rozdělení těchto stavů. To je obsahem rovnice (4.227).

Normovací podmínku (4.202) pro $\rho(q, q, t)$ je nutno nahradit odpovídajícím integrálním vztahem

$$\int \rho(q, q, t) dq = 1. \quad (4.228)$$

V reprezentaci (4.227) souvisí operátor $\hat{\rho}$ velmi jednoduše s rozdělením souřadnic, a tedy i s hustotou částic, odkud také pochází jeho název.

Liouvilleův teorém



Joseph Liouville (1809 – 1882)

Přejdeme nyní k odvození výrazu pro časovou změnu operátoru hustoty. Koeficienty $c_n(k,t)$ vyhovují rovnici,

$$i\hbar \frac{\partial c_n(k,t)}{\partial t} = \sum_l \hat{H}_{nl} c_l(k,t), \quad (4.229)$$

kde $\hat{H}_{nl} = \langle n | \hat{H} | l \rangle$.

Vezmeme komplexně sdruženou rovnici a užitíme hermiticitu hamiltoniánu $\hat{H}_{mi}^* = \hat{H}_{im}$. Dostaneme

$$-i\hbar \frac{\partial c_m^*(k,t)}{\partial t} = \sum_l \hat{H}_{lm} c_l^*(k,t). \quad (4.230)$$

Rovnici (4.229) vynásobíme $c_m^*(k,t)$ a rovnici (4.230) $c_n(k,t)$ a výsledné rovnice sečteme:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [c_n(k,t)c_m^*(k,t)] = \sum_l [\hat{H}_{nl}c_l(k,t)c_m^*(k,t) - \hat{H}_{km}c_l^*(k,t)c_n(k,t)]. \quad (4.231)$$

Rovnici (4.231) vysčítáme přes k a vydělíme počtem systémů N .
Užitím definičního vztahu (4.199) pak získáme rovnici

$$\left(\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} \right)_{nm} + \frac{i}{\hbar} (\hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H})_{nm} = 0. \quad (4.232)$$

Levá strana této rovnice však představuje úplnou časovou derivaci operátoru hustoty, takže máme

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (\hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H})_{nm} = 0, \quad (4.233)$$

což je kvantová obdoba **Liouvilleova teorému** pro rozdělovací funkci, známého ze statistické fyziky. Mějme nějaký operátor Ω nezávislý explicitně na čase. Z požadavku, aby střední kvantově statistická hodnota $\overline{\langle \Omega \rangle}$ nezávisela na čase plyne, že musí být

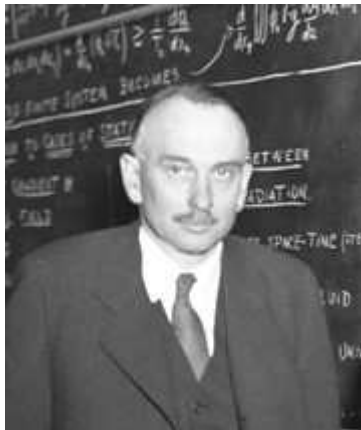
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0. \quad (4.234)$$

Soubor, jehož operátor hustoty vyhovuje této podmínce, nazýváme **stacionárním souborem**. Operátor hustoty stacionárního souboru pak splňuje rovnici

$$\hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H} \equiv [\hat{H}, \hat{\rho}] = 0. \quad (4.235)$$

Jak ale již víme z kapitoly 3, komutativita nějakého operátoru s hamiltoniánem vyjadřuje zákon zachování. Operátor hustoty stacionárního souboru lze tedy vyjádřit jako funkci operátorů konzervativních (zachovávajících se) veličin.

Tolmanův teorém



Richard Chace Tolman (1881 – 1948)

Rovnice (4.200) určuje střední kvantověstatistickou hodnotu veličiny Ω , tj. střední hodnotu vypočtenou pomocí kvantového statistického souboru. Budeme předpokládat, že soubor je stacionární, takže pro operátor hustoty platí rovnice (4.234). Nechť tento soubor sestává z konzervativních systémů a jeho operátor hustoty vezmeme ve tvaru

$$\hat{\rho} = w(\hat{H}). \quad (4.236)$$

Reprezentace operátoru je nejjednodušší v jeho vlastní bázi, takže bude výhodné zvolit za $\{\psi_n\}$ vlastní funkce hamiltoniánu

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n. \quad (4.237)$$

V takovém případě je

$$H_{mn} = \langle m | \hat{H} | n \rangle = E_n \delta_{mn}. \quad (4.238)$$

Z vyjádření (4.236) pak plyne pro maticové elementy operátoru hustoty vztah

$$\rho_{mn} = \langle m | \hat{\rho} | n \rangle = w(E_n) \delta_{mn}. \quad (4.239)$$

Diagonální elementy ρ_{nn} určují pravděpodobnost nalezení namátkou vybraného systému souboru v n -tém kvantovém stavu

$$w_n = \rho_{nn} = w(E_n), \quad (4.240)$$

kde normovací podmínka má nyní tvar

$$\sum_n w_n = \sum_n w(E_n) = 1. \quad (4.241)$$

Ve výrazu (4.200) nyní užijeme pro ρ_{mn} vztahu (4.239), což vede na výraz

$$\overline{\langle \Omega \rangle} = \sum_n w_n \Omega_{nn} = \sum_n w(E_n) \Omega_{nn}. \quad (4.242)$$

Energetické hladiny makrosystémů jsou zpravidla silně degenerovány. K dané hodnotě energie E_n tak existuje několik různých lineárně nezávislých vlastních funkcí $\psi_{n\alpha}$, kde $\alpha = 1, 2, \dots, g_n$, kde g_n je stupeň degenerace. Abychom zahrnuli tuto skutečnost, přepíšeme rovnici (4.237) ve tvaru

$$H\psi_n = E_n\psi_n, \quad \alpha = 1, 2, \dots, g_n. \quad (4.243)$$

Latinské indexy n, m budeme užívat k označení energetických hladin, řeckými indexy α, β budeme odlišovat kvantové stavy s danou hodnotou energie.

Jelikož i vlastní funkce operátoru s degenerovaným spektrem lze zvolit ortonormální

$$\int \psi_{n\alpha}^*(q) \psi_{m\beta}(q) dq = \langle n\alpha | m\beta \rangle = \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta}, \quad (4.244)$$

kde $\alpha = 1, 2, \dots, g_n$, $\beta = 1, 2, \dots, g_m$, budou nyní maticové elementy operátoru hustoty a hamiltoniánu určeny rovnicemi

$$\langle m\beta | \hat{H} | n\alpha \rangle = E_n \delta_{mn} \delta_{\alpha\beta}, \quad (4.245)$$

$$\langle m\beta | \hat{\rho} | n\alpha \rangle = w(E_n) \delta_{mn} \delta_{\alpha\beta}. \quad (4.246)$$

Pravděpodobnost nalezení namátkou vybraného systému souboru ve stavu $|n\alpha\rangle$ je nyní rovna

$$w_{n\alpha} = \langle n\alpha | \hat{\rho} | n\alpha \rangle = w(E_n). \quad (4.247)$$

Všechny stavy s toutéž hodnotou energie E_n jsou tedy stejně pravděpodobné, což je znění **Tolmanova teoremu**.

Redukované matice hustoty

Stacionární stav kvantově mechanického N -částicového systému je popsán vlnovou funkcí $\Psi = \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$, kde $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \zeta_i)$. Řada vlastností systému závisí na těchto $4N$ proměnných. Část informací, zahrnutých ve vlnové funkci, je tedy při výpočtu některých fyzikálních veličin nepodstatná. Pomocí N -částicové vlnové funkce a integrace přes řadu proměnných můžeme definovat tzv. **redukované matice hustoty** čímž vyloučíme řadu nevýznamných informací.

Víme, že veličina

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (4.248)$$

představuje hustotu pravděpodobnosti výskytu elektronů $1, \dots, N$ se spinorovými souřadnicemi $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$.

Funkci

$$\Gamma_N(1, 2, \dots, N | 1', 2', \dots, N') = \Psi(1, 2, \dots, N) \Psi^*(1', 2', \dots, N'), \quad (4.249)$$

v níž zavádíme čárkované souřadnice u komplexně sdružené vlnové funkce, nazýváme **maticí hustoty N -tého řádu**.

Toto označení nám umožňuje jednodušší zápis výrazu pro střední hodnotu. Je-li $\Psi(1, 2, \dots, N)$ normovaná vlnová funkce, pak např. pro energii máme

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle_\Psi &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^*(1', 2', \dots, N') \hat{H} \Psi(1, 2, \dots, N) d\mathbf{x}_1, \dots, d\mathbf{x}_N = \\ &= \int H \Gamma_N(1, 2, \dots, N | 1', 2', \dots, N') d\mathbf{x}_1, \dots, d\mathbf{x}_N. \end{aligned} \quad (4.250)$$

kde operátory necháváme působit pouze na nečárkované proměnné, avšak po této operaci, ale ještě před integrací, musíme položit $1' = 1, 2' = 2, \dots, N' = N$.

Redukovanou maticí hustoty p -tého řádu ($1 \leq p \leq N$) rozumíme integrál matice hustoty N -tého řádu v prostoru $N - p$ elektronů, neboli

$$\begin{aligned} \Gamma_p(1, 2, \dots, p | 1', 2', \dots, p') &= \\ &= \binom{N}{p} \int \Gamma_N(1, 2, \dots, p+1, \dots, N | 1', 2', \dots, p', p+1, \dots, N) d\mathbf{x}_{p+1}, \dots, d\mathbf{x}_N. \end{aligned} \quad (4.251)$$

Označení těchto veličin za matice vyplývá z toho, že např. Γ_N lze považovat za tenzorový součin sloupcového vektoru Ψ se spojitými parametry souřadnic a podobného řádkového vektoru Ψ^* .

My se budeme zajímat především o redukované matice hustoty prvního a druhého řádu:

$$\begin{aligned}
\Gamma_1(1|1') &= N \int \Gamma_N(1, 2, \dots, N | 1', 2, \dots, N) d\mathbf{x}_2, \dots, d\mathbf{x}_N = \\
&= \frac{2}{n-1} \int \Gamma_2(1, 2 | 1', 2) d\mathbf{x}_2, \\
\Gamma_2(1, 2 | 1', 2') &= \binom{N}{2} \int \Gamma_N(1, 2, 3, \dots, N | 1', 2', 3, \dots, N) d\mathbf{x}_3, \dots, d\mathbf{x}_N,
\end{aligned} \tag{4.252}$$

Diagonální elementy těchto matic mají jednoduchou fyzikální interpretaci:

$\Gamma_1(1|1) \equiv \Gamma(\mathbf{x}_1)$ odpovídá hustotě pravděpodobnosti nalezení elektronu v bodě \mathbf{x}_1 , neboli elektronové hustotě v tomto bodě, bez ohledu na souřadnice všech ostatních elektronů.

$\Gamma_2(1, 2 | 1, 2) \equiv \Gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ udává hustotu pravděpodobnosti nalezení jednoho elektronu v bodě \mathbf{x}_1 a druhého elektronu v bodě \mathbf{x}_2 , přičemž souřadnice všech ostatních elektronů jsou libovolné.

Redukované matice hustoty jsou zřejmě hermitovské

$$\begin{aligned}
\Gamma_1(1|1') &= \Gamma_1^*(1'|1), \\
\Gamma_2(1, 2 | 1', 2') &= \Gamma_2^*(1', 2' | 1, 2),
\end{aligned} \tag{4.253}$$

a vzhledem k tomu, že Ψ je antisymetrická, jsou antisymetrické i v každé sérii indexů

$$\Gamma_2(1, 2 | 1', 2') = -\Gamma_2(2, 1 | 1', 2') = -\Gamma_2(1, 2 | 2', 1'). \tag{4.254}$$

Odtud plyne, že pokud se v množině proměnných $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$ vyskytne dva či více stejných indexů, pak jsou diagonální elementy redukovaných matic hustoty rovny nule:

$$\begin{aligned}
\Gamma_2(1, 1) &= 0, \\
\Gamma_3(1, 1, 2) &= 0,
\end{aligned} \tag{4.255}$$

což odpovídá skutečnosti, že elektrony s paralelním spinem jsou drženy od sebe, kterýžto jev se nazývá **Fermiho díra**.

Uvažujme operátor $\hat{\Omega}$, symetrický ve všech elektronových souřadnicích. Pro jednoduchost předpokládejme, že tento operátor neobsahuje souřadnice více než dvou elektronů

$$\hat{\Omega} = \hat{\Omega}_0 + \sum_{i=1}^N \hat{\Omega}_i + \sum_{i<j}^N \hat{\Omega}_{ij}, \quad (4.256)$$

kde první člen napravo nezávisí na elektronových souřadnicích, druhý člen představuje jednoelektronový operátor a třetí člen

dvouelektronový operátor. Máme tedy N operátorů $\hat{\Omega}_i$ a $\binom{N}{2}$

operátorů $\hat{\Omega}_{ij}$. Jelikož je $\hat{\Omega}$ symetrický vzhledem k elektronům, stačí při výpočtu střední hodnoty $\langle \hat{\Omega} \rangle$ spočítat jeden maticový element

operátorů $\hat{\Omega}_1$ a $\hat{\Omega}_{ij}$ a vynásobit jej N či $\binom{N}{2}$.

Protože tyto maticové elementy závisejí na souřadnicích nejvýše dvou elektronů, integruje se ve výrazech pro $\langle \hat{\Omega} \rangle$ přes všechny zbylé elektrony. Právě tyto integrace jsou zahrnuty v definici redukovaných matic hustoty

$$\begin{aligned} \langle \hat{\Omega} \rangle &= \int \Psi^* \hat{\Omega} \Psi \, d\mathbf{x}_1, \dots, d\mathbf{x}_N = \\ &= \hat{\Omega}_0 + N \int \Psi^* (1', 2, \dots, N) \hat{\Omega}_1 \Psi (1, 2, \dots, N) \Big|_{1=1'} \, d\mathbf{x}_1, \dots, d\mathbf{x}_N + \\ &+ \binom{N}{2} \int \Psi^* (1', 2', \dots, N) \hat{\Omega}_{12} \Psi (1, 2, \dots, N) \Big|_{\substack{1=1' \\ 2=2'}} \, d\mathbf{x}_1, \dots, d\mathbf{x}_N = \\ &= \hat{\Omega}_0 + \int \hat{\Omega}_1 \Gamma_1 (1|1') \, d\mathbf{x}_1 + \int \hat{\Omega}_{12} \Gamma_2 (1, 2|1', 2') \, d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \end{aligned}$$

(4.257)

takže $\langle \hat{\Omega} \rangle$ lze vyjádřit pomocí redukovaných matic hustoty prvního a druhého řádu.

Jak víme z předešlého, může být N -elektronová vlnová funkce rozvinuta podle úplného systému Slaterových determinantů

konstruovaných z uspořádané množiny jednoelektronových funkcí $\{\psi_k\}$. Podobným způsobem můžeme rozvinout každou redukovanou matici hustoty v ortonormální bázi spinorbitalů $\{\psi_k\}$. Pro matice prvního a druhého řádu máme

$$\begin{aligned}\Gamma_1 &= (1|1') = \sum_{k,l} \psi_l(1) \Gamma_1(l|k) \psi_k^*(1') = \Psi(1) \Gamma \Psi^+(1'), \\ \Gamma_2 &= (1,2|1',2') = \sum_{k_1,k_2} \sum_{l_1,l_2} \Gamma_2(l_1,l_2|k_1,k_2) \psi_{l_1}(1) \psi_{l_2}(2) \psi_{k_1}^*(1') \psi_{k_2}^*(2') = \\ &= \sum_{k_1 < k_2} \sum_{l_1 < l_2} \Gamma_2(l_1,l_2|k_1,k_2) \det\{\psi_{l_1}(1) \psi_{l_2}(2)\} \det\{\psi_{k_1}^*(1') \psi_{k_2}^*(2')\},\end{aligned}\tag{4.258}$$

kde $\Gamma_1(l|k)$ a $\Gamma_2(l_1,l_2|k_1,k_2)$ fungují jako rozvojové koeficienty.

Podle (4.253) je matice $\Gamma = [\Gamma_1(l|k)]$ hermitovská a lze proto nalézt unitární transformaci, která ji převádí na diagonální tvar

$$\mathbf{U}^+ \Gamma \mathbf{U} = \mathbf{n} = \delta_{ik} n_k.\tag{4.259}$$

Kde $\mathbf{U} \mathbf{U}^+ = \mathbf{U}^+ \mathbf{U} = \mathbf{1}^+$. Zavedeme novou ortogonální bázi tzv. **přirozených spinorbitalů** $\{\chi_k\}$ které jsou uspořádány do řádkové matice. V této bázi je redukovaná matice hustoty prvního řádu diagonální

$$\begin{aligned}\chi &= \Psi \mathbf{U}, \\ \Psi &= \chi \mathbf{U}^+, \end{aligned}\tag{4.260}$$

neboli

$$\chi_k = \sum_l \psi_l U_{lk}.\tag{4.261}$$

Pomocí přirozených spinorbitalů lze psát redukované matice hustoty ve tvaru

$$\begin{aligned}\Gamma_1(1|1') &= \boldsymbol{\psi}(1)\boldsymbol{\Gamma}\boldsymbol{\psi}^+(1') = \boldsymbol{\chi}(1)\mathbf{U}^+\boldsymbol{\Gamma}\mathbf{U}\boldsymbol{\chi}^+(1') = \boldsymbol{\chi}(1)\mathbf{n}\boldsymbol{\chi}(1') = \\ &= \sum_k n_k \boldsymbol{\chi}_k(1)\boldsymbol{\chi}_k^*(1'),\end{aligned}\quad (4.262)$$

kde n_k jsou obsazovací čísla. Löwdin ukázal, že splňují dvě podmínky

$$\begin{aligned}0 &\leq n_k \leq 1, \\ \sum_k n_k &= N,\end{aligned}\quad (4.263)$$

z čehož vyplývá, že elektrony musí být distribuovány nejméně do N přirozených orbitalů. V limitním případě, kdy je jich obsazeno přesně N , platí

$$\boldsymbol{\Gamma}^2 = \mathbf{U}\mathbf{n}\mathbf{U}^+\mathbf{U}\mathbf{n}\mathbf{U}^+ = \mathbf{U}\mathbf{n}^2\mathbf{U}^+ = \mathbf{U}\mathbf{U}^+\boldsymbol{\Gamma}\mathbf{U}\mathbf{U}^+ = \boldsymbol{\Gamma},\quad (4.264)$$

kde \mathbf{n}^2 je opět diagonální matice. Protože $n_k = 1$, je také $n_k^2 = 1$ pro $k = 1, 2, \dots, N$ a $n_k = n_k^2 = 0$ pro $k > N$.

$$\text{Tr } \boldsymbol{\Gamma} = \text{Tr}(\mathbf{U}\mathbf{n}\mathbf{U}^+) = \text{Tr}(\mathbf{U}\mathbf{U}^+\mathbf{n}) = \text{Tr } \mathbf{n} = N.\quad (4.265)$$

Význam přirozených spinorbitalů spočívá v tom, že libovolný spinorbital, jehož populace n_k je zanedbatelná, může být vypuštěn z rozvoje pro N -elektronovou vlnovou funkci, aniž by se tím významně porušila přesnost tohoto rozvoje. Toto je proto přirozené kritérium pro výběr konečného počtu takových spinorbitalů, zaručující, že odpovídající redukovaný rozvoj bude nejpřesnější aproximací pro vlnovou funkci.

Fockův-Diracův operátor hustoty

Uvažujme vlnovou funkci aproximovanou Slaterovým determinanem konstruovaným z N ortonormálních spinorbitalů $\{\boldsymbol{\psi}_k\}$. Matice hustoty N -tého řádu může být potom psána ve tvaru

$$\begin{aligned}
\Gamma_N(1, 2, \dots, N | 1', 2', \dots, N') &= (N!)^{-1} \det[\psi_k(j)] \det[\psi_k^*(j')] = \\
&= (N!)^{-1} \det\{[\psi_k(j)][\psi_k^*(j')]\} = \\
&= (N!)^{-1} \det[\hat{\rho}(j, j')] = \\
&= \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \hat{\rho}(1, 1') & \hat{\rho}(1, 2') & \dots & \hat{\rho}(1, N') \\ \hat{\rho}(2, 1') & \hat{\rho}(2, 2') & \dots & \hat{\rho}(2, N') \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{\rho}(N, 1') & \hat{\rho}(N, 2') & \dots & \hat{\rho}(N, N') \end{vmatrix}.
\end{aligned} \tag{4.267}$$

Veličina

$$\hat{\rho}(i, j') \equiv \hat{\rho}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_{j'}) = \sum_{k=1}^N \psi_k(\mathbf{x}_i) \psi_k^*(\mathbf{x}'_{j'}) \tag{4.266}$$

se nazývá **Fockův-Diracův** operátor hustoty. Pro redukovanou matici hustoty p -tého řádu bychom s použitím ortonormality spinorbitalů odvodili vztah

$$\Gamma_p(1, 2, \dots, p | 1', 2', \dots, N') = \frac{1}{p!} \begin{vmatrix} \hat{\rho}(1, 1') & \hat{\rho}(1, 2') & \dots & \hat{\rho}(1, p') \\ \hat{\rho}(2, 1') & \hat{\rho}(2, 2') & \dots & \hat{\rho}(2, p') \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{\rho}(p, 1') & \hat{\rho}(p, 2') & \dots & \hat{\rho}(p, p') \end{vmatrix}. \tag{4.267}$$

Např. pro matice hustoty prvních dvou řádů ($p = 1$ a $p = 2$) dostaneme

$$\begin{aligned}
\Gamma_1(1 | 1') &= \hat{\rho}(1, 1'), \\
\Gamma_2(1, 2 | 1', 2') &= \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \hat{\rho}(1, 1') & \hat{\rho}(1, 2') \\ \hat{\rho}(2, 1') & \hat{\rho}(2, 2') \end{vmatrix}.
\end{aligned} \tag{4.268}$$

Vidíme tedy, že redukovaná matice hustoty prvního řádu je totožná s Fockovým-Diracovým operátorem hustoty a redukované matice hustoty vyšších řádů jsou plně určeny maticí hustoty prvního řádu.

S použitím definice součinu matice můžeme psát

$$\begin{aligned}\hat{\rho}^2 &= \int \hat{\rho}(\mathbf{x}_i, \xi) \hat{\rho}(\xi, \mathbf{x}'_j) d\xi = \sum_k \sum_l \psi_k(\mathbf{x}_i) \psi_l^*(\mathbf{x}'_j) \int \psi_k^*(\xi) \psi_l(\xi) d\xi = \\ &= \sum_k \sum_l \psi_k(\mathbf{x}_i) \psi_l^*(\mathbf{x}'_j) \delta_{kl} = \sum_k \psi_k(\mathbf{x}_i) \psi_k^*(\mathbf{x}'_j) = \hat{\rho}.\end{aligned}\quad (4.269)$$

Snadno ověříme, že $\hat{\rho}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j)$ je hermitovský operátor

$$\begin{aligned}\hat{\rho}^+(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j) &= \hat{\rho}^*(\mathbf{x}'_j, \mathbf{x}_i) = \left[\sum_k \psi_k(\mathbf{x}'_j) \psi_k^*(\mathbf{x}_i) \right]^* = \\ &= \sum_k \psi_k(\mathbf{x}_i) \psi_k^*(\mathbf{x}'_j) = \hat{\rho}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j)\end{aligned}\quad (4.270)$$

a že

$$\text{Tr} \left[\hat{\rho}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_j) \right] = \int \sum_{k=1}^N \psi_k(\mathbf{x}_i) \psi_k^*(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i = N. \quad (4.271)$$

Vidíme, že Fockův-Diracův operátor hustoty (resp. redukovaná matice hustoty prvního řádu ve výše uvedeném přiblížení) má vlastnosti projekčního operátoru.

Integrujme nyní redukované matice hustoty prvního a druhého řádu přes spinové proměnné:

$$\begin{aligned}P_1(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}'_1) &= \int \Gamma_1(\mathbf{x}_1 | \mathbf{x}'_1) d\zeta_1, \\ P_2(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 | \mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2) &= \int \Gamma_2(\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2 | \mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2) d\zeta_1 d\zeta_2.\end{aligned}\quad (4.272)$$

S pomocí těchto nových matic, zvaných **bezspinové matice hustoty** můžeme přepsat vztah (4.257) do tvaru

$$\langle \hat{\Omega} \rangle = \hat{\Omega}_0 + \int \hat{\Omega}_1 P_1 d\mathbf{r}_1 + \int \hat{\Omega}_{12} P_2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (4.273)$$

Model nezávislých částic (jednoelektronová aproximace)

V kvantové chemii vystačíme často s N -elektronovým hamiltoniánem tvaru

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + V_{en} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_a \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ia}} \right) + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (4.274)$$

kde zanedbáváme člen V_{nn} který považujeme pro danou konfiguraci jader za konstantní. Odtud vyplývají následující omezení:

- 1) Zabýváme se pouze stacionárními stavy – všechny časově závislé jevy je třeba vyloučit
- 2) Hamiltonián je nerelativistický, tzn. nezahrnuje spinorbitální a jiné relativistické jevy
- 3) Používáme Bornovu-Oppenheimerovu aproximaci, tj. uvažujeme pohyb elektronů v poli pevných jader.

Vzhledem k interakci elektronů je vyjma nejjednodušších systémů nemožné řešit exaktně charakteristický problém hamiltoniánu (4.274). V celé řadě případů lze však získat rozumné výsledky za předpokladu, že se každý elektron pohybuje nezávisle na ostatních v potenciálním poli zahrnujícím zprůměrnované interakce všech ostatních částic. Namísto hamiltoniánu (4.274) musíme proto pracovat s tzv. **efektivním N -elektronovým hamiltoniánem**. Tato představa je jádrem **modelu nezávislých částic**, o kterém pojednává tento odstavec

Vlnová funkce v modelu nezávislých částic

Pro systém N nezávislých částic je vhodné předpokládat, že vlnovou funkci lze vyjádřit jako součin N jednočásticových funkcí. Pravděpodobnost nalezení různých částic v jistých místech prostoru je pak rovna součinu pravděpodobností vztahujících se jednotlivým částicím. Tyto individuální pravděpodobnosti jsou tedy nezávislé. Elektronové vlnové funkce ve formě součinu odpovídá **efektivní hamiltonián** ve tvaru součtu jednotlivých příspěvků

$$\hat{H}^{ef}(1, 2, \dots, N) = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_a \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ia}} + \hat{V}^{ef}(i) \right] = \sum_{i=1}^N \hat{H}^{ef}(i), \quad (4.275)$$

kde $\hat{V}^{ef}(i)$ je průměrné efektivní pole tvořené ostatními elektrony, působící na i -tý elektron, které lze určit variační metodou, jak uvidíme dále.

V modelu nezávislých částic vycházíme ze zkusmé N -elektronové vlnové funkce, která je antisymetrická vzhledem k záměně částic. Nejjednodušší takovouto vlnovou funkcí je Slaterův determinant

$$D = \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{A} \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{x}_i), \quad (4.276)$$

kde $\psi_i(\mathbf{x}) = \phi_i^+(\mathbf{r})\alpha(\zeta) + \phi_i^-(\mathbf{r})\beta(\zeta)$ jsou spinorbitaly, z nichž každý může obsahovat obecně dvě prostorové funkce ϕ_i^+, ϕ_i^- .

Podmnožina těchto N jednočásticových funkcí vytváří podprostor Hilbertova prostoru. Uspořádáme-li $\{\psi_i\}$ jako jako řádkovou matici

$$\Psi = (\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N), \quad (4.277)$$

je tento podprostor charakterizován projekčním operátorem

$$\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi|\Psi\rangle^{-1}\langle\Psi| = |\Psi\rangle\mathbf{d}^{-1}\langle\Psi|. \quad (4.278)$$

Matice \mathbf{d} je metrický tenzor s prvky $d_{kl} = \langle\psi_k|\psi_l\rangle$.

Snadno se lze přesvědčit, že $\hat{\rho}$ splňuje vztahy

$$\begin{aligned} \hat{\rho}^2 &= \hat{\rho} = \hat{\rho}^+, \\ \text{Tr}\hat{\rho} &= N. \end{aligned} \quad (4.279)$$

Mějme nějakou lineární transformaci spinorbitalů

$$\psi'_k = \sum_l \psi_l \alpha_{lk} \quad (4.280)$$

neboli

$$\boldsymbol{\psi}' = \boldsymbol{\psi} \boldsymbol{\alpha}. \quad (4.281)$$

Pro Slaterův determinant konstruovaný z čárkovaných funkcí $\{\psi'_i\}$ dostaneme s použitím pravidel o násobení determinantů

$$\begin{aligned} D' &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\psi'_k(\mathbf{x}_i)\} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\left\{\sum_l \psi_l(\mathbf{x}_i) \alpha_{lk}\right\} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\psi_l(\mathbf{x}_i)\} \det\{\alpha_{lk}\} = D \det \boldsymbol{\alpha}. \end{aligned} \quad (4.282)$$

To znamená, že vlnová funkce se lineární transformací jednoelektronových funkcí nemění (až na konstantní faktor). Odtud plyne, že Slaterův determinant je charakterizován výlučně volbou podprostoru spinorbitalů, tj. projekčním operátorem $\hat{\rho}$ v tomto podprostoru.

Brillouinova věta



Léon Nicolas Brillouin (1889 – 1969)

Vyjdeme z vlnové funkce ve tvaru jednoho Slaterova determinantu základního stavu $\Psi = D_0$ sestaveného ze spinorbitalů $\{\psi_i\}$,

$i = 1, 2, \dots, N$. Pro tyto spinorbitaly, jež jsou zahrnuty v D_0 používáme označení **obsazené spinorbitaly**. Vyhradíme si pro ně indexy $i, j, k \leq N$, kdežto pro zbylé orbitaly úplného systému (tzv. **virtuální spinorbitaly**) použijeme indexy $a, b, c, \dots > N$.

Variace spinorbitalů $\{\psi_i\}$ dává

$$\psi_i \rightarrow \psi_i + \delta\psi_i = \psi_i + \sum_{p \neq i}^{\infty} c_{ip} \psi_p = \psi_i + \sum_{k \neq i}^N c_{ik} \psi_k + \sum_{a=N+1}^{\infty} c_{ia} \psi_a, \quad (4.283)$$

kde c_{ip} jsou členy malé prvního řádu. Pro variaci Slaterova determinantu z (4.283) dostáváme

$$\begin{aligned} D_0 \rightarrow D_0 + \delta D_0 &= D_0 + \sqrt{N!} \delta \left[\hat{\mathcal{A}} \prod_{j=1}^N \psi_j(j) \right] = \\ &= D_0 + \sqrt{N!} \hat{\mathcal{A}} \sum_{i=1}^N \delta\psi_i(i) \prod_{j=1}^N \psi_j(j) = \\ &= D_0 + \sqrt{N!} \hat{\mathcal{A}} \sum_{i=1}^N \sum_{p \neq i}^{\infty} c_{ip} \psi_p(p) \prod_{j=1}^N \psi_j(j) = \\ &= D_0 + \sqrt{N!} \hat{\mathcal{A}} \sum_{i=1}^N \left(\sum_{k \neq i}^N c_{ik} \psi_k(i) + \sum_{a=N+1}^{\infty} c_{ia} \psi_a(i) \right) \prod_{j=1}^N \psi_j(j) = \\ &= D_0 + \sqrt{N!} \sum_{i=1}^N \left(\sum_{k \neq i}^N c_{ik} \hat{\mathcal{A}} \psi_k(i) \prod_{j=1}^N \psi_j(j) + \sum_{a=N+1}^{\infty} c_{ia} \hat{\mathcal{A}} \psi_a(i) \prod_{j=1}^N \psi_j(j) \right) = \\ &= \sum_{i \neq 1}^N \sum_{a=N+1}^{\infty} c_{ia} D_i^a, \end{aligned} \quad (4.284)$$

protože determinant $\hat{\mathcal{A}} \psi_k(i) \prod_{j=1}^N \psi_j(j)$ má dva řádky stejné a proto je

roven nule.

Zkonstruujeme funkcional

$$E[D_0 + \delta D_0] = \frac{\langle D_0 + \delta D_0 | \hat{H} | D_0 + \delta D_0 \rangle}{\langle D_0 + \delta D_0 | D_0 + \delta D_0 \rangle}. \quad (4.285)$$

Ze Slaterových-Condonových pravidel plyne, že

$$\langle D_0 | D_i^a \rangle = \langle D_i^a | D_0 \rangle = 0, \quad i \leq N < a, \quad (4.286)$$

takže

$$E[D_0 + \delta D_0] = \frac{\langle D_0 | \hat{H} | D_0 \rangle + \sum_i^N \sum_a^\infty c_{ia}^* \langle D_i^a | \hat{H} | D_0 \rangle + \sum_i^N \sum_a^\infty c_{ia} \langle D_0 | \hat{H} | D_i^a \rangle}{\langle D_0 | D_0 \rangle} +$$

+ členy vyšších řádů.

(4.287)

Z variačního principu plyne

$$E = E[D_0 + \delta D_0] - E[D_0] = \frac{\sum_i^N \sum_{a=N+1}^\infty \left[c_{ia} \langle D_0 | \hat{H} | D_i^a \rangle + c_{ia}^* \langle D_i^a | \hat{H} | D_0 \rangle \right]}{\langle D_0 | D_0 \rangle} = 0. \quad (4.288)$$

Protože členy v hranaté závorce jsou navzájem komplexně sdružené, bude (4.288) splněna, když

$$\langle D_i^a | \hat{H} | D_0 \rangle = 0, \quad i \leq N < a, \quad (4.289)$$

tj. maticové elementy mezi základním stavem a všemi monoexcitovanými konfiguracemi jsou rovny nule, což je vyjádřením tzv. **Brillouinovy věty**.

Hartreeho-Fockova aproximace

V rámci **Hartreeho-Fockovy aproximace** hledáme vlnovou funkci základního stavu systému navzájem interagujících fermionů ve tvaru Slaterova determinantu

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \xi_1, \dots, \mathbf{r}_N, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1, \xi_1) & \varphi_1(\mathbf{r}_2, \xi_2) & \cdots & \varphi_1(\mathbf{r}_N, \xi_N) \\ \varphi_2(\mathbf{r}_1, \xi_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_2, \xi_2) & \cdots & \varphi_2(\mathbf{r}_N, \xi_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\mathbf{r}_1, \xi_1) & \varphi_N(\mathbf{r}_2, \xi_2) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_N, \xi_N) \end{vmatrix}, \quad (4.290)$$

kde φ_k jsou normalizované jednočasticové vlnové funkce a symboly \mathbf{r}_j resp. ξ_j označují polohový vektor a spinové číslo j -tého fermionu.

Orbitaly, z nichž je Slaterův determinant konstruován jsou určeny podmínkou, aby energie odpovídající vlnové funkci Ψ byla stacionární vzhledem k jejich malým variacím.

Předpokládejme, že báze jednoelektronových funkcí (spinorbitalů) ψ_i je ortonormální. Nechť hamiltonián systému má tvar

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}(i) + \sum_{i < j} \hat{v}(i, j), \quad (4.291)$$

kde

$$\hat{h}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_a \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ia}} \quad (4.292)$$

je jednoelektronový operátor,

$$\hat{v}(i, j) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (4.293)$$

dvouelektronový operátor.

Definujme jednoelektronový operátor

$$\hat{F} = \hat{h}(1) + \sum_j \langle \psi_j(2) | \hat{v}'(1, 2) | \psi_j(2) \rangle \quad (4.294)$$

kde

$$\hat{v}'(1,2) = \hat{v}(1,2)(1 - \hat{P}_{12}) \quad (4.295)$$

a \hat{P}_{12} je operátor transpozice elektronů 1, 2.

Samoadjungovaný operátor \hat{F} se nazývá **Fockův operátor**. Přepišme jej s použitím Fockovy-Diracovy matice hustoty ρ na tvar

$$\hat{F} = \hat{h}(1) + \sum_j \langle \psi_j(2) | \hat{v}(1,2) | \psi_j(2) \rangle = \hat{h}(1) + \int d\mathbf{x}_2 \hat{v}'(1,2) \rho(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}'_2) \Big|_{\mathbf{x}'_2 = \mathbf{x}_2} \quad (4.296)$$

operátor $v'(1,2)$ zde působí pouze na nečárkované souřadnice a po provedení této operace, ale ještě před integrací, položíme $\mathbf{x}'_2 = \mathbf{x}_2$. Vyjádříme-li podle definice \hat{v}' , dostáváme

$$\hat{F} = \hat{h}(1) + \int \hat{v}(1,2) \rho(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \Big|_{\mathbf{x}'_2 = \mathbf{x}_2} - \int \hat{v}(1,2) \rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \hat{P}_{12} d\mathbf{x}_2 \Big|_{\mathbf{x}'_2 = \mathbf{x}_2}, \quad (4.297)$$

kde druhý člen napravo je tzv. **coulombický potenciál**, třetí tzv. **výměnný potenciál**.

Hartreeho-Fockovy rovnice

Rozepíšeme-li maticový element (4.289), máme podle (4.297), popř. podle Slater – Condonových pravidel

$$\langle D_i^a | \hat{H} | D_0 \rangle = \langle \psi_a | \hat{h} | \psi_i \rangle + \sum_j \left[\langle \psi_a \psi_j | \hat{v} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_a \psi_j | \hat{v} | \psi_j \psi_i \rangle \right] = 0. \quad (4.298)$$

S použitím Fockova operátoru (4.294) můžeme rovnici (4.298) přepsat do tvaru

$$\langle \psi_a | \hat{F} | \psi_i \rangle = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad a = N + 1, N + 2, \dots. \quad (4.299)$$

Rovnice (4.299) je splněna právě tehdy, platí-li

$$\hat{F}\psi_i = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ji} \psi_j, \quad i = 1, 2, \dots, N,$$

(4.300)

kde ε_{ji} jsou rozvojové koeficienty.

Rovnice (4.300) se nazývají **Hartree-Fockovy rovnice** a představují charakteristický problém operátoru \hat{F} . V maticovém vyjádření mají tvar

$$\hat{F}\Psi = \Psi\varepsilon.$$

(4.301)

Diagonální element $\varepsilon_k = \varepsilon_{ij} \delta_{ij}$ odpovídá jednoelektronové energii spinorbitalu ψ_k .

Soustava (4.301) představuje systém tolika simultánních integrodiferenciálních rovnic, kolik je v systému elektronů. Protože efektivní hamiltonián \hat{F} je konstruován pomocí jednoelektronových funkcí $\{\psi_i\}$, jedná se o metodu **selfkonzistentního pole**. Vychází se při ní z nějakého předem daného průměrného pole, řeší se charakteristický problém efektivního hamiltoniánu \hat{F} , tj HF-rovnice, a ze získaných vlastních funkcí se konstruuje nový efektivní hamiltonián. Vlastní funkce se tedy používají k výpočtu elektronové distribuce a odpovídajícího průměrného pole. V dalším kroku se pak vychází z nového průměrného pole a proces se opakuje tak dlouho, dokud není dosaženo selfkonzistence, tj. dokud opakování cyklu nevede ke změně v průměrném poli menší, než předem zvolená odchylka.

Jako ilustraci uveďme tvar Hartreeho-Fockových rovnic pro soustavu elektronů pohybujících se v poli jádra pevně umístěného v počátku souřadnic. Pro jednoduchost předpokládejme mezi nabitými částicemi pouze elektrostatickou interakci. Pak hledané rovnice nabývají tvaru

$$\begin{aligned}
& \left[-\frac{\hbar}{2M} \Delta - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}|} \right] \varphi_k(\mathbf{r}, \xi) + \\
& + \sum_{j \neq k} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left[\sum_{\eta=-1/2}^{1/2} \varphi_j(\mathbf{r}', \eta) \varphi_j(\mathbf{r}', \eta) \right] \varphi_k(\mathbf{r}, \xi) - \\
& - \sum_{j \neq k} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left[\sum_{\eta=-1/2}^{1/2} \varphi_j(\mathbf{r}', \eta) \varphi_k(\mathbf{r}', \eta) \right] \varphi_k(\mathbf{r}, \xi) = \epsilon_k \varphi_k(\mathbf{r}, \xi)
\end{aligned}
\tag{4.302}$$

kde $k = 1, \dots, N$.

Svou strukturou připomínají uvedené rovnice jednočásticové stacionární Schrödingerovy rovnice pro jednoelektronové vlnové funkce $\varphi_1, \dots, \varphi_N$. Vskutku, první člen na levé straně odpovídá operátoru kinetické energie K -tého elektronu, druhý člen interakční energii tohoto elektronu s jádrem atomu a člen třetí interakční energii K -tého elektronu se zbývajícími elektrony, rozloženými v prostoru s pravděpodobnostmi odpovídající vlnovým funkcím $\varphi_1, \dots, \varphi_N$. Jen čtvrtému členu levé strany Hartreeho-Fockových rovnic pro víceelektronový atom není možno dát podobnou názornou interpretaci, především proto, že nemá žádný klasický protějšek. Tento člen je zodpovědný za čistě kvantové výměnné efekty, které souvisejí s nerozlišitelností elektronů. Jeho zanedbáním získáme formálně jednodušší, avšak méně přesné *rovnice Hartreeho*.

Každá z uvedených Hartreeho-Fockových rovnic odpovídá stacionární Schrödingerově rovnici pro jediný elektron, který se pohybuje v poli jádra a současně i v jakémsi středním poli reprezentujícím jeho interakce s ostatními elektrony. Protože je toto pole ovlivňováno i samotnými jednoelektronovými vlnovými funkcemi, hovoříme o něm obvykle jako o *poli self-konzistentním*.

Např. v případě atomu hélia máme dva elektrony, které popíšeme vlnovými funkcemi

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \varphi(\mathbf{r})|\uparrow\rangle, \\ \psi_2 &= \varphi(\mathbf{r})|\downarrow\rangle.\end{aligned}\tag{4.303}$$

Pro funkci $\varphi(\mathbf{r})$ máme rovnici

$$\left(\frac{p^2}{2m} - \frac{2e^2}{r}\right)\varphi(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{|\varphi(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon\varphi(\mathbf{r}).\tag{4.304}$$

Výměnný člen odpadá, protože existuje pouze mezi elektrony se shodně orientovaným spinem. Po iteraci k selfkonzistenci je základní stav dán jako determinant z funkcí (4.303):

$$\Psi(1,2) = \frac{\varphi(1)\varphi(2)}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\uparrow\rangle_2 |\downarrow\rangle_1).\tag{4.305}$$

V případě atomu lithia máme tři elektrony. V nejjednodušší verzi mají dva z nich stejnou prostorovou část a opačné spiny

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \varphi_1(\mathbf{r})|\uparrow\rangle_1, \\ \psi_2 &= \varphi_1(\mathbf{r})|\downarrow\rangle_2, \\ \psi_3 &= \varphi_2(\mathbf{r})|\uparrow\rangle_3.\end{aligned}\tag{4.306}$$

Hartreeho-Fockovy rovnice pak mají tvar

$$\left(\frac{p^2}{2m} - \frac{2e^2}{r}\right)\varphi_1(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{j=1}^2 \int \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' \varphi_1(\mathbf{r}) -$$

$$- e^2 \int \frac{\varphi_2^*(\mathbf{r}')\varphi_1(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' \varphi_2(\mathbf{r}) = \varepsilon_1 \varphi_1(\mathbf{r}),$$
(4.307)

$$\left(\frac{p^2}{2m} - \frac{2e^2}{r}\right)\varphi_2(\mathbf{r}) + 2e^2 \int \frac{|\varphi_1(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' \varphi_2(\mathbf{r}) -$$

$$- e^2 \int \frac{\varphi_1^*(\mathbf{r}')\varphi_2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' \varphi_1(\mathbf{r}) = \varepsilon_2 \varphi_2(\mathbf{r}).$$

V případě, že prostorová část elektronu se spinem $|\uparrow\rangle$ je různá od elektronu se spinem $|\downarrow\rangle$, dostáváme tzv. **rozšířenou Hartreeho-Fockovu aproximaci**:

$$\psi_1 = \varphi_1(\mathbf{r})|\uparrow\rangle_1,$$

$$\psi_2 = \varphi_2(\mathbf{r})|\downarrow\rangle_2,$$

$$\psi_3 = \varphi_3(\mathbf{r})|\uparrow\rangle_3.$$
(4.308)

A Hartree-Fockovy rovnice nabývají tvaru

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{p^2}{2m} - \frac{2e^2}{r} \right) \varphi_1(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{j=2,3} \int \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' \varphi_1(\mathbf{r}) - \\
& \quad - e^2 \int \frac{\varphi_3^*(\mathbf{r}')\varphi_1(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' \varphi_3(\mathbf{r}) = \varepsilon_1 \varphi_1(\mathbf{r}), \\
& \left(\frac{p^2}{2m} - \frac{2e^2}{r} \right) \varphi_2(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{j=1,3} \int \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' \varphi_2(\mathbf{r}) = \varepsilon_2 \varphi_2(\mathbf{r}), \\
& \left(\frac{p^2}{2m} - \frac{2e^2}{r} \right) \varphi_3(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{j=1,2} \int \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' \varphi_3(\mathbf{r}) - \\
& \quad - e^2 \int \frac{\varphi_1^*(\mathbf{r}')\varphi_3(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' \varphi_1(\mathbf{r}) = \varepsilon_3 \varphi_3(\mathbf{r}). \tag{4.309}
\end{aligned}$$

Parametry ε_k , vyskytující se na pravých stranách Hartreeho-Fockových rovnic, hrají pak zřejmě roli **vlastních jednoelektronových energií**. Upozorňujeme však, že jejich součet není roven celkové energii studovaného atomu v základním stavu. V tomto součtu jsou totiž příspěvky odpovídající vzájemné interakci libovolné dvojice elektronů i a j nesprávně započteny dvakrát - jednou v jednočásticové energii ε_i a podruhé v energii ε_j , jak si podrobně ukážeme v následujícím odstavci.

Energii základního stavu atomu počítáme pomocí vztahu

$$E(\psi_0) = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle, \tag{4.310}$$

v něm ψ_0 je Slaterův determinant sestavený z normalizovaných jednočásticových vlnových funkcí, které jsme získali řešením odpovídajících Hartreeho-Fockových rovnic.



Douglas Rayner Hartree (1897 – 1958)



Vladimir Aleksandrovič Fock (1898 – 1974)

Genialita metody Hartreeho a Focka, jak vidno spočívá v technickém řešení – postupně se řeší problém pro jednotlivé elektrony, které se pohybují ve zprůměrovaném potenciálu ostatních elektronů.

Samotné řešení Hartreeho-Fockových rovnic je zpravidla velmi obtížnou matematickou úlohou, u které se obvykle neobejdeme bez dalších aproximací a pokročilých numerických metod. Protože se Hartreeho-Fockova metoda stala základním nástrojem teoretického studia elektronové struktury atomů a molekul, byla jí v minulosti věnována značná pozornost.

Koopmansova věta

Jak jsme viděli v předchozím odstavci, N -elektronová energie v HF-metodě se definuje jako

$$E^{HF} = \langle D | \hat{H} | D \rangle. \quad (4.311)$$



Tjalling Charles Koopmans (1910 – 1985)

Z rovnic

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_i &= \langle \psi_i(1) | \hat{F} | \psi_i(1) \rangle = \\
 &= \langle \psi_i(1) | \hat{h}(1) | \psi_i(1) \rangle + \sum_j^N \langle \psi_i(1) \psi_j(2) | \hat{v}'(1,2) | \psi_i(1) \psi_j(2) \rangle \equiv \\
 &\equiv \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \sum_j^N \langle \psi_i \psi_j | \hat{v}' | \psi_i \psi_j \rangle, \\
 \langle D | \hat{H} | D \rangle &= \sum_i^N \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \langle \psi_i \psi_j | \hat{v}' | \psi_i \psi_j \rangle = \\
 &= \sum_i^N \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \sum_{i<j}^N \langle \psi_i \psi_j | \hat{v}' | \psi_i \psi_j \rangle,
 \end{aligned} \tag{4.312}$$

vypočteme

$$E^{HF} = \frac{1}{2} \sum_i^N \left(\varepsilon_i + \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle \right). \tag{4.313}$$

HF-energie není tedy pouhým součtem orbitálních energií.

Spočteme nyní rozdíl energií systému s N elektrony a systému s $N - 1$ elektrony, který vznikl odtržením elektronu ze spinorbitalu ψ_i ,

přičemž nedošlo k reorganizaci zbylých $N - 1$ spinorbitalů. S použitím vztahů

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_i \psi_i | \hat{v}' | \psi_i \psi_i \rangle &= 0, \\
 \langle \psi_i \psi_j | \hat{v}' | \psi_i \psi_j \rangle &= \langle \psi_i \psi_j | \hat{v}' | \psi_j \psi_i \rangle,
 \end{aligned} \tag{4.314}$$

odvodíme

$$\begin{aligned}
E_{n-1}^{HF} &= \sum_{i \neq k}^N \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \sum_{i < j; i, j \neq k}^N \sum_{i < j}^N \langle \psi_i \psi_j | \hat{v} | \psi_i \psi_j \rangle = \\
&= \sum_i^N \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \sum_{i < j}^N \sum_{i < j}^N \langle \psi_i \psi_j | \hat{v} | \psi_i \psi_j \rangle - \\
&\quad - \langle \psi_k | \hat{h} | \psi_k \rangle - \sum_j^N \langle \psi_k \psi_j | \hat{v} | \psi_k \psi_j \rangle,
\end{aligned} \tag{4.315}$$

a tedy

$$E_{N-1}^{HF} - E_N^{HF} = -\varepsilon_k. \tag{4.316}$$

Energie, potřebná k odtržení elektronu z k -tého spinorbitálu (k -tý ionizační potenciál) je tedy rovna záporně vzaté orbitální energii, což je znění tzv. **Koopmansovy věty**.

Metoda MO-LCAO

HF-rovnice představují komplikovaný integrodiferenciální problém a jejich přímočaré řešení je i pro malé molekuly velmi obtížné. Proto byly vytvořeny přibližné metody řešení HF-rovnic, ve kterých vyjadřujeme každý spinorbital $\psi(\mathbf{r}, \zeta)$ či jeho prostorovou část $\phi(\mathbf{r})$ (molekulový orbital) pomocí nějaké konečné báze $\{\chi_\mu\}$ jednoelektronových funkcí, jež nemusí být obecně ortogonální

$$\psi_k = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu k} \chi_\mu, \quad M \geq N. \tag{4.317}$$

Široce rozšířená verze této metody nese název Molecular Orbitals by Linear Combination of Atomic Orbitals (MO-LCAO).

Metoda staví na předpokladu, že molekulové orbitály je možno uspokojivě aproximovat sčítáním a odčítáním nijak nepozměněných atomových vlnových funkcí.

V tomto schématu je každý MO konstruován z jistého počtu funkcí báze $\{\chi_\mu\}$ reprezentovaných atomovými orbitály (AO), centrovaných na různých jádrech.

Pro danou bázi AO vede optimalizace MO k určení rozvojových koeficientů $\{c_{\mu k}\}$.

Zapišme (4.317) v maticovém tvaru

$$\boldsymbol{\Psi} = \mathbf{c}\boldsymbol{\chi}, \quad (4.318)$$

kde $\mathbf{c} = c_{\mu k}$ je pravoúhlá matice typu (M,N) . Definujme **překryvový integrál**

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_a \chi_b dV, \quad (4.319)$$

neboli, v maticovém vyjádření

$$\mathbf{S} = \langle \boldsymbol{\chi} | \boldsymbol{\chi} \rangle. \quad (4.320)$$

Protože \hat{F} je samoadjungovaný operátor, můžeme bez újmy na obecnosti předpokládat, že $\{\psi_k\}$ jsou ortonormální funkce, odkud plyne podmínka

$$\langle \boldsymbol{\Psi} | \boldsymbol{\Psi} \rangle = \mathbf{c}^+ \mathbf{S} \mathbf{c} = \mathbf{1}. \quad (4.321)$$

S použitím (4.318) můžeme vyjádřit Fockovu-Diracovu matici hustoty $\boldsymbol{\rho}(1,2)$ ve tvaru

$$\boldsymbol{\rho}(1,2) = |\boldsymbol{\Psi}(1)\rangle \langle \boldsymbol{\Psi}(2)| = |\boldsymbol{\chi}(1)\rangle \mathbf{c} \mathbf{c}^+ \langle \boldsymbol{\chi}(2)|. \quad (4.322)$$

Zavedeme-li matici \mathbf{R} předpisem

$$\mathbf{R} = \mathbf{c} \mathbf{c}^+, \quad (4.323)$$

můžeme (4.322) přepsat ve tvaru

$$\begin{aligned} \rho(1,2) &= |\chi(1)\rangle \mathbf{R} \langle \chi(2)| = \sum_{\mu,\nu=1}^N \chi_{\mu}(\mathbf{x}_1) R_{\mu\nu} \chi_{\nu}^*(\mathbf{x}_2) = \\ &= \sum_{\mu,\nu=1}^N \chi_{\mu}(\mathbf{x}_1) \sum_{k=1}^N (c_{\mu k} c_{\nu k}^*) \chi_{\nu}^*(\mathbf{x}_2). \end{aligned} \quad (4.324)$$

Snadno se přesvědčíme, že platí

$$\begin{aligned} \mathbf{RSR} &= \mathbf{cc}^+ \mathbf{Scc}^+ = \mathbf{c1c}^+ = \mathbf{R}, \\ \mathbf{R} &= (\mathbf{cc}^+)^+ = \mathbf{R}, \\ \text{Tr}(\mathbf{SR}) &= \text{Tr}(\mathbf{Scc}^+) = \text{Tr}(\mathbf{c}^+ \mathbf{Sc}) = \text{Tr} \mathbf{1}_N = N. \end{aligned} \quad (4.325)$$

Prvky matice koeficientů $\mathbf{c} = (c_{\mu k})$ v rozvoji (4.317), resp. (4.318) nalezneme standardní variační metodou, která vede na systém *Roothaanových-Hallových rovnic*

$$\sum_{\nu=1}^M c_{\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon S_{\mu\nu}) = \sum_{\nu=1}^M c_{\nu} (\langle \chi_{\mu} | \hat{F} | \chi_{\nu} \rangle - \varepsilon S_{\mu\nu}) = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, M, \quad (4.326)$$

který má netriviální řešení, je-li sekulární determinant roven nule

$$\det(F_{\mu\nu} - \varepsilon S_{\mu\nu}) = 0. \quad (4.327)$$

Dostáváme obecně M řešení, z nichž N odpovídá nejnižším jednoelektronovým energiím ε_k a zbylých $(M - N)$ řešení lze připsat excitovaným orbitálním energiím.



Clemens C.J. Roothaan (1918)



George Garfield Hall (1925)

Vyjádříme nyní \hat{F} v bázi $\{\chi_\mu\}$:

$$\begin{aligned}
 \hat{F}(1) &= \hat{h}(1) + \sum_j \langle \psi_j(2) | \hat{v}'(1,2) | \psi_j(2) \rangle = \\
 &= \hat{h}(1) + \sum_j \sum_\kappa \sum_\lambda c_{\kappa j}^* c_{\lambda j} \langle \chi_\kappa(2) | \hat{v}'(1,2) | \chi_\lambda(2) \rangle = \\
 &= \hat{h}(1) + \sum_\kappa \sum_\lambda R_{\lambda\kappa} \langle \chi_\kappa(2) | \hat{v}'(1,2) | \chi_\lambda(2) \rangle.
 \end{aligned} \tag{4.328}$$

Pro maticové elementy HF hamiltoniánu v bázi $\{\chi_\mu\}$ dostáváme

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\nu} &= \langle \chi_\mu(1) | \hat{F}(1) | \chi_\nu(1) \rangle = \\
 &= \langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\nu \rangle + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\lambda,\kappa} R_{\lambda\kappa} \left[\langle \chi_\mu \chi_\kappa | \frac{e^2}{r_{1,2}} | \chi_\nu \chi_\lambda \rangle - \langle \chi_\mu \chi_\kappa | \frac{e^2}{r_{1,2}} | \chi_\lambda \chi_\nu \rangle \right] = \\
 &= \langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\nu \rangle + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\lambda,\kappa} R_{\lambda\kappa} \left[\int \chi_\mu^*(1) \chi_\kappa^*(2) \frac{e^2}{r_{1,2}} \chi_\nu(1) \chi_\lambda(2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 - \right. \\
 &\quad \left. - \int \chi_\mu^*(1) \chi_\kappa^*(2) \frac{e^2}{r_{1,2}} \chi_\lambda(1) \chi_\nu(2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right].
 \end{aligned}$$

(4.329)

Molekulární iont H_2^+

Jako příklad užití metody si spočtěme molekulový iont H_2^+ . Jedná se o nejjednodušší molekulu tvořenou dvěma protony, které k sobě poutá jediný společný elektron.

Jestliže vzdálenost elektronu od protonu a je rovna r_a a od protonu b rovna r_b (obr. 4.2), je potenciální energie elektronu

$$V = -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) \quad (4.330)$$

a Schrödingerova rovnice zní

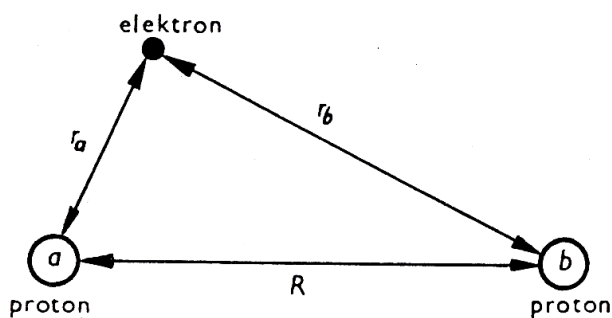
$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V]\psi = \nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b}\right) \right]\psi. \quad (4.331)$$

Abychom mohli řešit tuto rovnici, musíme použít tzv. eliptických souřadnic

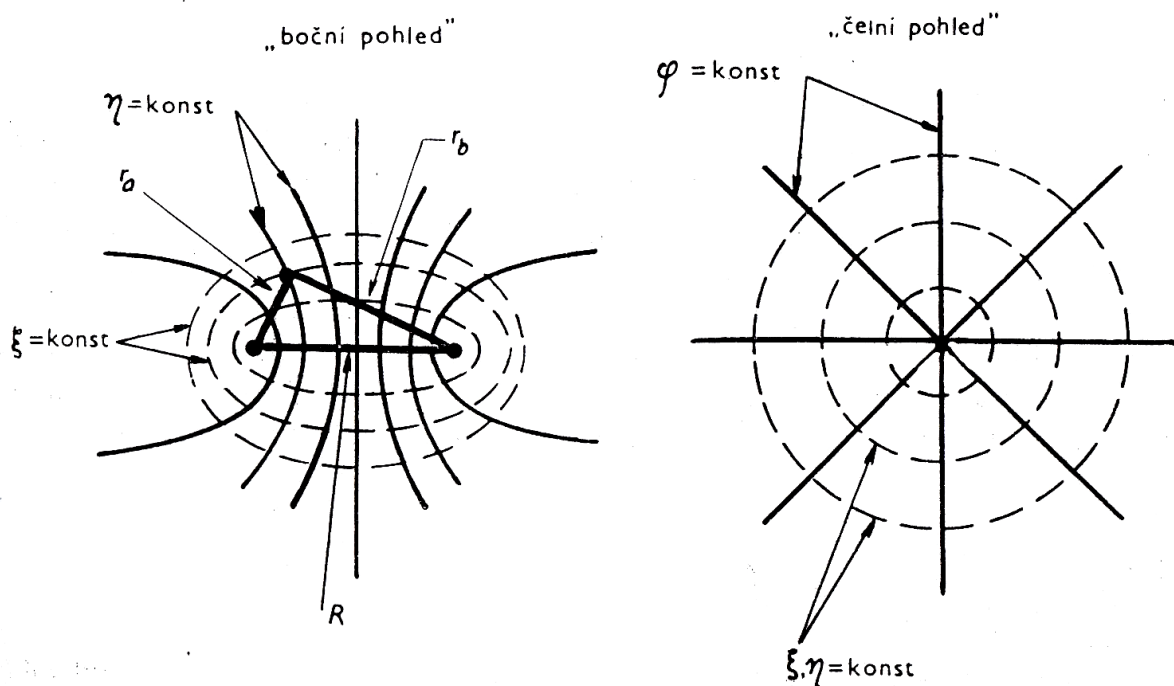
$$\zeta = \frac{r_a + r_b}{R}, \quad \eta = \frac{r_a - r_b}{R}, \quad \varphi. \quad (4.332)$$

Plochy $\zeta = \text{konst.}$ jsou elipsoidy s ohnisky v místech polohy protonů, plochy $\eta = \text{konst.}$ jsou dvoulisté hyperboloidy s týmiž ohnisky a konečně plochy $\varphi = \text{konst.}$ jsou roviny obsahující osu molekuly (viz obr 4.2).

Obr. 4.2



Obr. 12.3 Systém dvou protonů a elektronu.



Podobně, jako když jsme řešili atom vodíku ve sférických souřadnicích, lze Schrödingerovu rovnici pro molekulu H_2^+ vyjádřenou v eliptických souřadnicích separovat na tři samostatné rovnice, z nichž každá obsahuje jen jednu souřadnici. Exaktní řešení rovnice (4.331) je sice možné, jedná se nicméně o zdlouhavý a komplikovaný výpočet. Zároveň se jedná o nejsložitější kvantový systém, který je ještě možno analyticky vyřešit. Např. pro molekulu H_2 už analytické řešení neexistuje a je třeba se uchýlit k přibližným postupům.

V tomto odstavci si demonstrujeme metodu MO-LCAO na příkladu přibližného řešení rovnice (4.331). Atomové orbitály, které je třeba kombinovat pro získání orbitalů ψ iontu H_2^+ , jsou vodíkové vlnové

funkce χ_a a χ_b základního stavu (tj. stavu 1s), jež popisují atomy vodíku v bodech a a b . Existují dvě možné kombinace, kterak vytvořit ψ , a to symetrická

$$\psi_S = c_S (\chi_a + \chi_b) \quad (4.333)$$

a antisymetrická

$$\psi_A = c_A (\chi_a - \chi_b) . \quad (4.334)$$

V těchto vztazích jsou c_S a c_A normovací konstanty, jejichž hodnoty musí splňovat podmínky existence elektronu v prostoru

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_S|^2 dV = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_A|^2 dV = 1. \quad (4.335)$$

Pro symetrickou kombinaci dostáváme

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_S|^2 dV &= c_S^2 \int_{-\infty}^{\infty} |\chi_a + \chi_b|^2 dV = c_S^2 \left(\int_{-\infty}^{\infty} |\chi_a|^2 dV + \int_{-\infty}^{\infty} |\chi_b|^2 dV + 2 \int_{-\infty}^{\infty} \chi_a \chi_b dV \right), \\ \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_A|^2 dV &= c_A^2 \int_{-\infty}^{\infty} |\chi_a - \chi_b|^2 dV = c_A^2 \left(\int_{-\infty}^{\infty} |\chi_a|^2 dV + \int_{-\infty}^{\infty} |\chi_b|^2 dV - 2 \int_{-\infty}^{\infty} \chi_a \chi_b dV \right). \end{aligned} \quad (4.336)$$

Jelikož ψ_a a ψ_b jsou vodíkové funkce stavu 1s, je

$$\begin{aligned} \chi_a &= \chi_a^*, \\ \chi_b &= \chi_b^*, \end{aligned} \quad (4.337)$$

což nás opravňuje psát poslední člen (4.336) uvedeným způsobem. Navíc jsou χ_a a χ_b již normované, takže

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\chi_a|^2 dV = \int_{-\infty}^{\infty} |\chi_b|^2 dV = 1 \quad (4.338)$$

a

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_S|^2 dV = c_S^2 \left(2 + 2 \int_{-\infty}^{\infty} \chi_a \chi_b dV \right) = c_S^2 (2 + 2S) = 1, \quad (4.339)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_A|^2 dV = c_A^2 \left(2 - 2 \int_{-\infty}^{\infty} \chi_a \chi_b dV \right) = c_A^2 (2 - 2S) = 1,$$

kde

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_a \chi_b dV \quad (4.340)$$

je překryvový integrál. Máme tedy

$$c_S^2 = \frac{1}{2(1+S)}, \quad (4.341)$$

$$c_A^2 = \frac{1}{2(1-S)}.$$

Výpočet překryvového integrálu S se provádí v eliptických souřadnicích a vede k výsledku

$$S = \left(1 + R + \frac{1}{3} R^2 \right) e^{-R}, \quad (4.342)$$

kde R je vzdálenost mezi protony a a b v jednotkách Bohrova poloměru a_0 . Pro $R \approx 2$ u iontu H_2^+ vychází $S \approx 0,6$. Stojí za povšimnutí, že pro veliká R jde S k nule, což odpovídá zanedbatelnému překryvu, naopak pro R jdoucí k nule se S blíží jedné, což odpovídá splynutí obou protonů a vytvoření spíše atomového, než molekulového systému.

Nyní, když jsme našli přibližný tvar molekulových orbitalů ψ_S a ψ_A můžeme přikročit k určení příslušné elektronové energie E_S a E_A symetrického a antisymetrického stavu. Pro zjednodušení symboliky se používá tzv. **atomových jednotek**, kde délku vyjadřujeme v jednotkách Bohrova poloměru a_0 a energii v jednotkách Ry (1 rydberg se rovná energii základního stavu vodíkového atomu 13,6 eV). Schrödingerova rovnice (4.331) se tím redukuje na tvar

$$\nabla^2\psi + \left[E + \left(\frac{2}{r_a} + \frac{2}{r_b} \right) \right] \psi = 0, \quad (4.343)$$

který lze dále upravit do výhodnější podoby

$$-\nabla^2\psi - \left(\frac{2}{r_a} + \frac{2}{r_b} \right) \psi = E\psi. \quad (4.344)$$

Rovnici (4.344) nejprve vynásobíme hermitovskými sruženou funkcí ψ^* a poté ji integrujeme přes celý prostor. Máme

$$-\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \left[\nabla^2\psi + \left(\frac{2}{r_a} + \frac{2}{r_b} \right) \psi \right] dV = \langle \psi^* | E | \psi \rangle = E \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dV = E, \quad (4.345)$$

což je hledaný výraz pro energii elektronu v molekule H_2^+ . Pro symetrický a antisymetrický stav odtud dostáváme

$$E_S = -c_S^2 \int_{-\infty}^{\infty} (\chi_a^* + \chi_b^*) \left[\nabla^2\chi_a + \nabla^2\chi_b + \frac{2}{r_a}\chi_a + \frac{2}{r_a}\chi_b + \frac{2}{r_b}\chi_a + \frac{2}{r_b}\chi_b \right] dV,$$

$$E_A = -c_A^2 \int_{-\infty}^{\infty} (\chi_a^* - \chi_b^*) \left[\nabla^2\chi_a - \nabla^2\chi_b + \frac{2}{r_a}\chi_a - \frac{2}{r_a}\chi_b + \frac{2}{r_b}\chi_a - \frac{2}{r_b}\chi_b \right] dV. \quad (4.346)$$

Jelikož energie základního stavu atomu vodíku ε je vlastní hodnotou každé z vlastních funkcí χ_a a χ_b , lze psát

$$\begin{aligned}
-\nabla^2 \chi_a - \frac{2}{r_a} \chi_a &= \varepsilon \chi_a = -\chi_a, \\
-\nabla^2 \chi_b - \frac{2}{r_b} \chi_b &= \varepsilon \chi_b = -\chi_b.
\end{aligned}
\tag{4.347}$$

neboť podle definice je $\varepsilon = -1$ Ry.

Vztahy (4.346) pak přejdou na tvar

$$\begin{aligned}
E_S &= -c_S^2 \int_{-\infty}^{\infty} (\chi_a^* + \chi_b^*) \left[\left(1 + \frac{2}{r_b}\right) \chi_a + \left(1 + \frac{2}{r_a}\right) \chi_b \right] dV, \\
E_A &= -c_A^2 \int_{-\infty}^{\infty} (\chi_a^* - \chi_b^*) \left[\left(1 - \frac{2}{r_b}\right) \chi_a - \left(1 - \frac{2}{r_a}\right) \chi_b \right] dV.
\end{aligned}
\tag{4.348}$$

Rozepsáním jednotlivých členů máme

$$\begin{aligned}
E_S &= -c_S^2 \int_{-\infty}^{\infty} (\chi_a^* + \chi_b^*) dV - 2c_S^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2}{r_b} |\chi_a|^2 dV - 2c_S^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2}{r_a} |\chi_b|^2 dV - \\
&\quad - 2c_S^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2}{r_b} \chi_a \chi_b^* dV - 2c_S^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2}{r_a} \chi_a^* \chi_b dV, \\
E_A &= -c_A^2 \int_{-\infty}^{\infty} (\chi_a^* - \chi_b^*) dV + 2c_A^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2}{r_b} |\chi_a|^2 dV + 2c_A^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2}{r_a} |\chi_b|^2 dV + \\
&\quad + 2c_A^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2}{r_b} \chi_a \chi_b^* dV + 2c_A^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2}{r_a} \chi_a^* \chi_b dV.
\end{aligned}
\tag{4.349}$$

Vzhledem ke (4.333) a (4.335) je první člen každého z výrazů roven -1 a přispívá tedy energií, která se rovná energii základního stavu izolovaného atomu vodíku. V této situaci je třeba energii interpretovat, jako by se skládala z potenciální energie elektronového oblaku kolem protonu a v poli tohoto protonu, dále z potenciální energie elektronového oblaku kolem protonu b v poli tohoto protonu a z kinetické energie elektronu.

Další dva členy ve (4.349) se nazývají **coulombické integrály**. První představuje potenciální energii elektronového oblaku kolem protonu a v poli protonu b a druhý potenciální energii elektronového oblaku kolem protonu b v poli protonu a .

Poslední dva členy ve (4.349) se nazývají **výměnné integrály** a na rozdíl od předchozích tří členů se energie reprezentované těmito členy nedají přímo interpretovat na základě klasických pojmů – představují čistě kvantověmechanický jev.

Dva coulombovské integrály ve (4.349) jsou si rovny, neboť protony a a b lze zaměnit bez jakýchkoliv následků a oba integrály mají hodnotu

$$\begin{aligned}
 -2c_S^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|\chi_a|^2}{r_b} dV &= -2c_S^2 \left[-\frac{1}{R} + \left(\frac{1}{R} + 1 \right) e^{-2R} \right], \\
 2c_A^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|\chi_a|^2}{r_b} dV &= 2c_A^2 \left[-\frac{1}{R} + \left(\frac{1}{R} + 1 \right) e^{-2R} \right],
 \end{aligned}
 \tag{ 4.350 }$$

Výměnné integrály jsou rovněž stejné a každý z nich má hodnotu

$$\begin{aligned}
 -2c_S^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_a^* \chi_b}{r_b} dV &= -2c_S^2 \left[(1+R) e^{-R} \right], \\
 2c_A^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_a^* \chi_b}{r_b} dV &= 2c_A^2 \left[(1+R) e^{-R} \right].
 \end{aligned}
 \tag{ 4.351 }$$

Označíme-li

$$\begin{aligned}
 C &= -2 \left[-\frac{1}{R} + \left(\frac{1}{R} + 1 \right) e^{-2R} \right], \\
 A &= -2 \left[(1+R) e^{-R} \right],
 \end{aligned}
 \tag{ 4.352 }$$

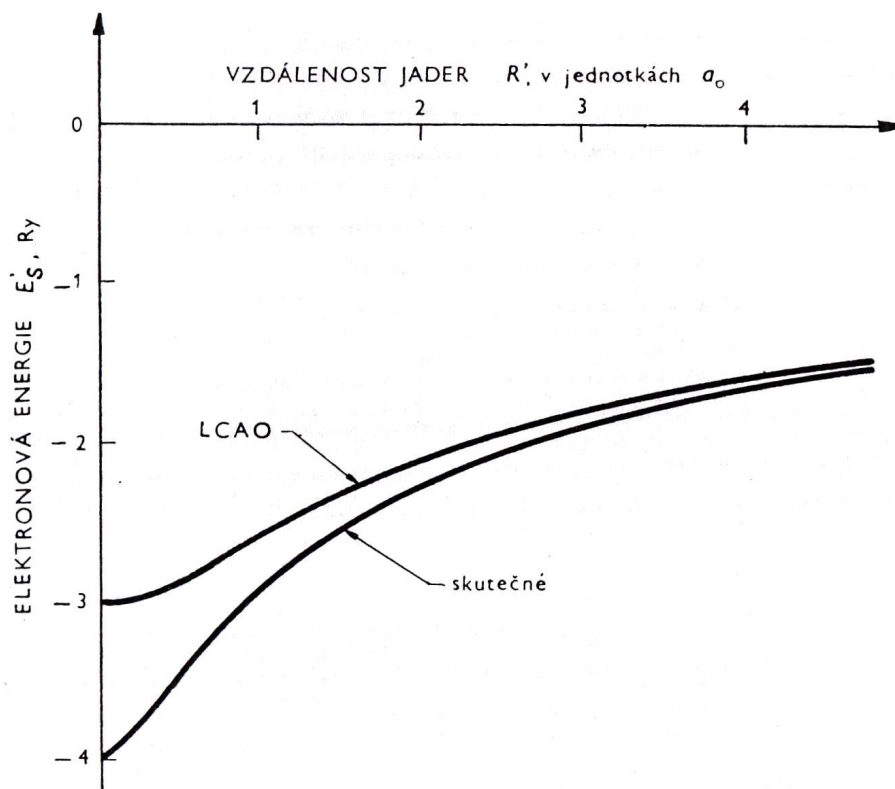
můžeme vztahy zapsat v kompaktním tvaru

$$E_S = -1 + 2c_S^2(C + A) = \frac{C + A}{1 + S} - 1, \quad (4.353)$$

$$E_A = -1 + 2c_A^2(C - A) = \frac{C - A}{1 - S} - 1,$$

kde každá z veličin C, A, S je funkcí R . Pro $R \rightarrow \infty$ je $E_S \rightarrow -1$ což je vskutku energie izolovaného atomu vodíku. Pro $R \rightarrow 0$ vychází $E_S \rightarrow -3$, což je o něco více, než energie iontu He^+ , která vychází okolo -4 . Na příliš krátkých vzdálenostech tedy metoda MO-LCAO ztrácí přesnost (viz obr. 4.3).

Obr. 4.3



Ke stanovení celkové energie molekuly H_2^+ musíme k elektronové energii E přičíst ještě vzájemnou potenciální energii protonů

$$V_p = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}. \text{ Vyjádřena v atomových jednotkách, vychází tato energie}$$

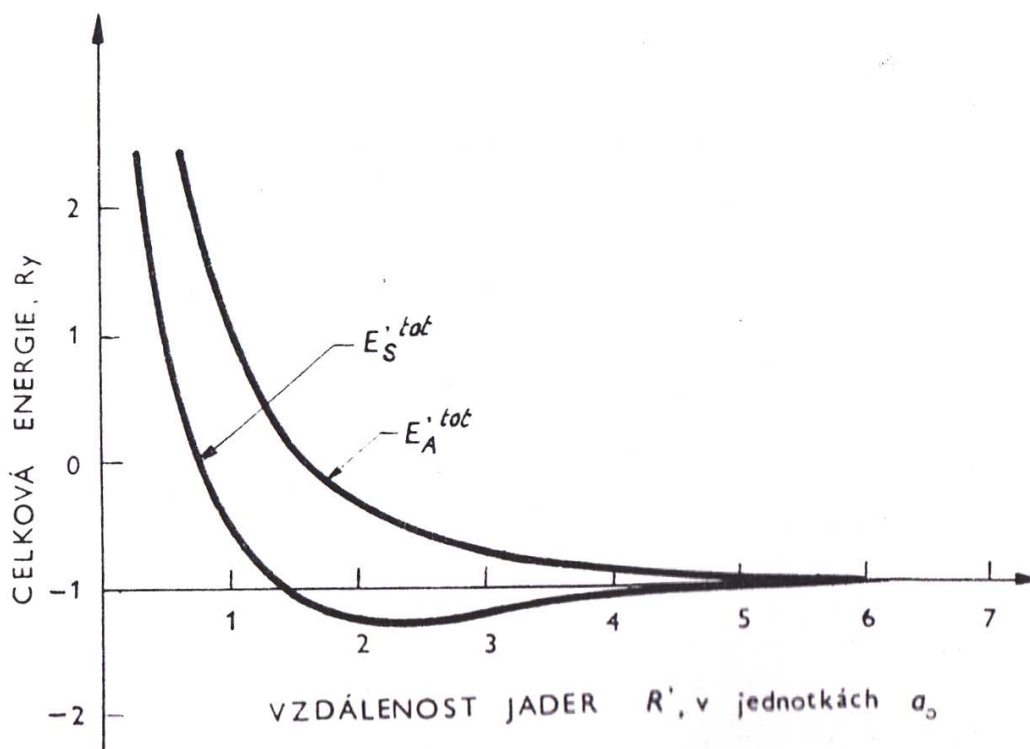
$$V_p = \frac{2}{R}. \quad (4.354)$$

Proto je celková energie molekuly rovna

$$E_{S,A}^{tot} = \frac{C \pm A}{1 \pm S} + \frac{2}{R} - 1. \quad (4.355)$$

Vztah (4.355) je vyneseno do grafu na obr. 4.4. Křivka pro symetrický stav dává vazebnou energii přibližně 0,2 Ry (2,65 eV) při rovnovážné vzdálenosti protonů cca. 2, zatímco křivka pro antisymetrický stav nemá žádné minimum.

Obr. 4.4



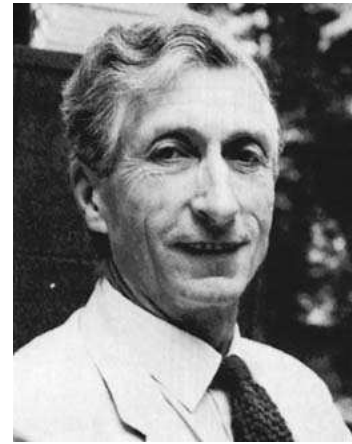
Molekula H_2

Co se týče molekuly H_2 , nejpodrobnější výpočty variační metodou provedli William Coolidge a Charles Coulson. Hamiltonián pro elektronové termy vodíkové molekuly nabývá tvaru

$$\hat{H}(R) = \left[-\frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^2 \Delta_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|r_1 - r_2|} - \frac{1}{|r_1 - r_A|} - \frac{1}{|r_2 - r_A|} - \frac{1}{|r_1 - r_B|} - \frac{1}{|r_2 - r_B|} \right) \right] \quad (4.356)$$



William David Coolidge (1873 – 1975)



Charles Alfred Coulson (1910 – 1974)

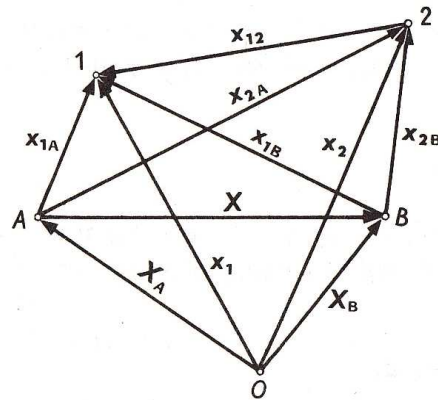
Analytické řešení Schrödingerovy rovnice pro takovýto hamiltonián neexistuje, k nalezení nejnižších elektronových termů však můžeme užít variační metodu. Pro pevně zvolené vektory \mathbf{X}_A , \mathbf{X}_B dostáváme bezčasovou Schrödingerovu rovnici

$$\hat{H} \left| \psi_{\mathbf{X}_A \mathbf{X}_B}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \right\rangle = E(R) \left| \psi_{\mathbf{X}_A \mathbf{X}_B}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \right\rangle \quad (4.357)$$

pro soustavu dvou elektronů ve vnějším elektrostatickém poli vyvolaném dvěma nekonečně těžkými protony fixovanými v bodech \mathbf{X}_A , \mathbf{X}_B , kde jednotlivé termy vodíkové molekuly jsou definovány jako

$$U(R) = E(R) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (4.358)$$

Obr. 4.5



Hamiltonián (4.357) přepíšeme do tvaru

$$\hat{H} = H_0(1A) + \hat{H}_0(2B) + \hat{H}_I(12) + \hat{H}_I(1B) + \hat{H}_I(2A), \quad (4.359)$$

v němž jednotlivé členy mají následující význam:

$$\hat{H}_0(1A) \equiv \frac{\hat{\mathbf{P}}_1^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{x}_1 - \mathbf{X}_A|} \quad (4.360)$$

je hamiltonián vodíkového atomu tvořeného elektronem 1 a protonem A fixovaným v bodě \mathbf{X}_A . Analogický význam pro elektron 2 a proton B fixovaný v bodě \mathbf{X}_B má operátor $\hat{H}_0(2B)$.

$$\hat{H}_I(12) \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \quad (4.361)$$

popisuje elektrostatickou interakci mezi elektrony.

$$\hat{H}_I(1B) \equiv -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{x}_1 - \mathbf{X}_B|} \quad (4.362)$$

popisuje interakci elektronu 1 s protonem B fixovaným v bodě \mathbf{X}_B a $\hat{H}_I(2A)$ má analogický význam pro elektron 2 a proton A . Při

dostatečně velkých vzdálenostech R může elektron 1 utvořit s protonem A vodíkový atom, který prakticky neinteraguje s vodíkovým atomem tvořeným elektronem 2 a protonem B . Jinými slovy řečeno, pro velká R existují taková řešení rovnice (4.357), pro která poslední tři členy rozkladu (4.359) představují malou poruchu. Zanedbáme-li ji úplně, redukují se tato řešení na direktní součin vektoru popisujícího stacionární stav vodíkového atomu a tvořeného elektronem 1 a protonem A s vektorem popisujícím stacionární stav vodíkového atomu tvořeného elektronem 2 a protonem B . Přitom energie $E(R)$ bude minimální, pokud oba atomy budou v základním stavu. V nultém přiblížení je tedy zmíněné řešení dáno normalizovaným vektorem

$$|\Phi_{AB}\rangle \equiv |\varphi_A\rangle|\varphi_B\rangle, \quad (4.363)$$

kde

$$\langle \mathbf{x} | \varphi_A \rangle \equiv \psi_{100}(\mathbf{x} - \mathbf{X}_A) \equiv \varphi_A(\mathbf{x}), \quad (4.364)$$

kde

$$\psi_{100}(\mathbf{x}) \equiv \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \quad (4.365)$$

je vlnová funkce základního stavu atomu vodíku. Ket $|\varphi_B\rangle$ je definován zcela analogicky. Stejně dobře ovšem mohou být vodíkové atomy vytvořeny elektronem 1 s protonem B a elektronem 2 s protonem A . Odpovídající stav je v nulté aproximaci popsáv vektorem

$$|\Phi_{AB}\rangle \equiv |\varphi_A\rangle|\varphi_B\rangle. \quad (4.366)$$

V tomto případě je výhodné zapsat hamiltonián ve tvaru

$$\hat{H} = H_0(1B) + \hat{H}_0(2A) + \hat{H}_I(12) + \hat{H}_I(1A) + \hat{H}_I(2B), \quad (4.367)$$

v němž poslední tři členy představují poruchu, kterou v nulté aproximaci zanedbáváme.

Na základě těchto úvah jsme oprávněni očekávat rozumné výsledky variačního výpočtu nejnižších elektronových termů i tehdy, když třídu konkurujících vektorů omezíme na všechny lineární kombinace vektorů $|\Phi_{AB}\rangle$ a $|\Phi_{BA}\rangle$. V této aproximaci jsou nejnižší dvě hodnoty $E(R)$ dány vlastními hodnotami submatice hamiltoniánu odpovídající dvourozměrnému podprostoru napnutému na vektory $|\Phi_{AB}\rangle$ a $|\Phi_{BA}\rangle$. K diagonalizaci této submatice si stačí uvědomit, že hamiltonián je invariantní vůči vzájemné záměně elektronů. To znamená, že

$$\left(\langle \Phi_{AB} | + \langle \Phi_{BA} | \right) \hat{H} \left(| \Phi_{AB} \rangle - | \Phi_{BA} \rangle \right) = 0. \quad (4.368)$$

Elektrostatické pole vyvolané dvěma bodovými náboji je invariantní vůči libovolnému pootočení kolem spojnice obou nábojů. Pro libovolný systém, umístěný v takovém poli je projekce celkového impulsmomentu na osu symetrie integrálem pohybu. V případě dvouatomové molekuly můžeme řešení rovnice (4.368) vybrat vždy tak, aby bylo vlastní funkcí operátoru projekce celkového impulsmomentu všech elektronů na spojnici jader. Díky spinové nezávislosti můžeme toto řešení zvolit tak, aby bylo zároveň vlastní funkcí celkového spinu S všech elektronů a jeho projekce na osu molekuly. Toto řešení pak je také vlastní funkcí projekce celkového orbitálního momentu na osu molekuly. Absolutní hodnota této projekce se nazývá Λ . Termy s $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ se označují velkými řeckými písmeny $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi \dots$ v analogii se spektroskopickou symbolikou $S, P, D, F \dots$ pro $L = 0, 1, 2, \dots$. Celkový spin elektronů S je určován multiplicitou $2S + 1$, kterou píšeme ve formě levého horního indexu. Např. ${}^3\Sigma$ představuje term s $\Lambda = 0, S = 1$.

Pole vyvolané dvěma bodovými náboji je také invariantní vzhledem k zrcadlení v libovolné rovině obsahující tyto náboje. Tato operace převádí řešení rovnice (4.368) odpovídající dané projekci orbitálního momentu elektronů na osu molekuly v řešení odpovídající opačné hodnotě této projekce. Odtud vidíme, že termy $\Lambda \neq 0$ jsou nejméně dvojnásobně degenerované. Řešení $\Lambda = 0$ lze vždy volit tak, že při

zmíněném zrcadlení zůstanou nezměněna, nebo pouze změní znaménko. Odpovídající termy značíme Σ^+ , Σ^- .

Pole vyvolané dvěma stejnými náboji má navíc uprostřed jejich spojnice střed symetrie. V případě molekuly sestávající ze dvou stejných atomů je tedy rovnice (4.356) invariantní vůči inverzi souřadnic všech elektronů vzhledem ke středu spojnice obou jader. Termy odpovídající řešením rovnice (4.356), která při této inverzi zůstávají nezměněna, resp. mění znaménko, se nazývají **sudé**, resp. **liché** a značíme je pravým dolním indexem g , resp. u .

Hledanými vlastními hodnotami jsou tedy

$$\begin{aligned} E_g(R) &= \langle \Phi_g | \hat{H} | \Phi_g \rangle, \\ E_u(R) &= \langle \Phi_u | \hat{H} | \Phi_u \rangle, \end{aligned} \quad (4.369)$$

kde ortonormální vektory

$$|\Phi_{gu}\rangle \equiv \frac{|\Phi_{AB}\rangle \pm |\Phi_{BA}\rangle}{\| |\Phi_{AB}\rangle \pm |\Phi_{BA}\rangle \|} \quad (4.370)$$

představují v uvažovaném prostoru testovacích funkcí nejlepší aproximaci vektorů odpovídajících elektronových termů $U_g(R)$ a $U_u(R)$.

$$\begin{aligned} U_g(R) &= 2E_1 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{1}{1+S^2}(P+Q), \\ U_u(R) &= 2E_1 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{1}{1-S^2}(P-Q), \end{aligned} \quad (4.371)$$

kde

$$E_1 \equiv \frac{\alpha^2 mc^2}{2} \quad (4.372)$$

je energie základního stavu atomu vodíku,

$$\begin{aligned}
 P &\equiv \left\langle \Phi_{AB} \left| \hat{H}_I(1,2) + \hat{H}_I(1,B) + \hat{H}_I(2,A) \right| \Phi_{AB} \right\rangle, \\
 Q &\equiv \left\langle \Phi_{AB} \left| \hat{H}_I(1,2) + \hat{H}_I(1,B) + \hat{H}_I(2,A) \right| \Phi_{AB} \right\rangle, \\
 S &\equiv \langle \varphi_A | \varphi_B \rangle = \int \varphi_A(x) \varphi_B(x) d^3\mathbf{x}.
 \end{aligned} \tag{4.373}$$

Veličiny definované (4.373) závisejí všechny na vzdálenosti R . Veličina S je nám dobře známý překryvový integrál, který je mírou překrytí orbitalů atomů, z nichž jeden má jádro v místě \mathbf{X}_A a druhý v místě \mathbf{X}_B .

Veličiny P a Q můžeme v X -reprezentaci vyjádřit jako

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{1}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \rho_A(\mathbf{x}_1) \rho_B(\mathbf{x}_2) d^3\mathbf{x}_1 d^3\mathbf{x}_2 - \\
 &\quad - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{X}_B|} \rho_A(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{X}_A|} \rho_B(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x}, \\
 Q &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3\mathbf{x}_1 d^3\mathbf{x}_2 \varphi_A(\mathbf{x}_1) \varphi_B(\mathbf{x}_1) \varphi_A(\mathbf{x}_2) \varphi_B(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} - \\
 &\quad - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} S \int d^3\mathbf{x} \varphi_A(\mathbf{x}) \varphi_B(\mathbf{x}) \left(\frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{X}_A|} + \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{X}_B|} \right),
 \end{aligned} \tag{4.374}$$

kde

$$\begin{aligned}
 \rho_A(\mathbf{x}) &\equiv \varphi_A^2(\mathbf{x}), \\
 \rho_B(\mathbf{x}_2) &\equiv \varphi_B^2(\mathbf{x}),
 \end{aligned} \tag{4.375}$$

udává rozdělení hustoty pravděpodobnosti polohy elektronu v základním stavu vodíkového atomu s jádrem fixovaným v místě \mathbf{X}_A , resp. \mathbf{X}_B . Vidíme, že výraz

$$P + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (4.376)$$

Ize interpretovat jako energii elektrostatické interakce mezi dvěma vodíkovými atomy v základním stavu, neboli nám dobře známý Coulombický integrál.

Konečně příspěvek Q představuje maticový element interakční energie mezi stavem, ve kterém jeden atom je tvořen elektronem 1 s protonem A a druhý elektronem 2 s protonem B a stavem, v němž si elektrony 1 a 2 navzájem vymění role. Jedná se tedy o výměnný integrál.

Všechny 3 integrály lze spočítat v uzavřeném tvaru a jim odpovídající průběh termů U_g a U_u je znázorněn na obr. 4.6.

O jaké termy se jedná? Snadno se přesvědčíme, že vlnové funkce $\Phi_g(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$, $\Phi_u(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$, popisující vektory (4.371) v X -reprezentaci, závisí pouze na vzdálenostech r_{1A} , r_{1B} , r_{2A} , r_{2B} a jako takové jsou invariantní jak vůči libovolnému pootočení kolem spojnice jader, tak vůči zrcadlení v rovině obsahující tuto spojnici. V obou případech tedy jde o term Σ^+ .

Při inverzi souřadnic elektronů vzhledem ke středu spojnice jader přechází

$$\begin{aligned} r_{1A} &\rightleftharpoons r_{1B}, \\ r_{2A} &\rightleftharpoons r_{2B}. \end{aligned} \quad (4,377)$$

Vůči této záměně je funkce $\Phi_g(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ invariantní a $\Phi_u(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ při ní změni znaménko. Tedy $|\Phi_g\rangle$ přísluší k Σ_g^+ a $|\Phi_u\rangle$ k Σ_g^- .

Vektor $|\Phi_g\rangle$ je symetrický vzhledem k vzájemné záměně elektronů.

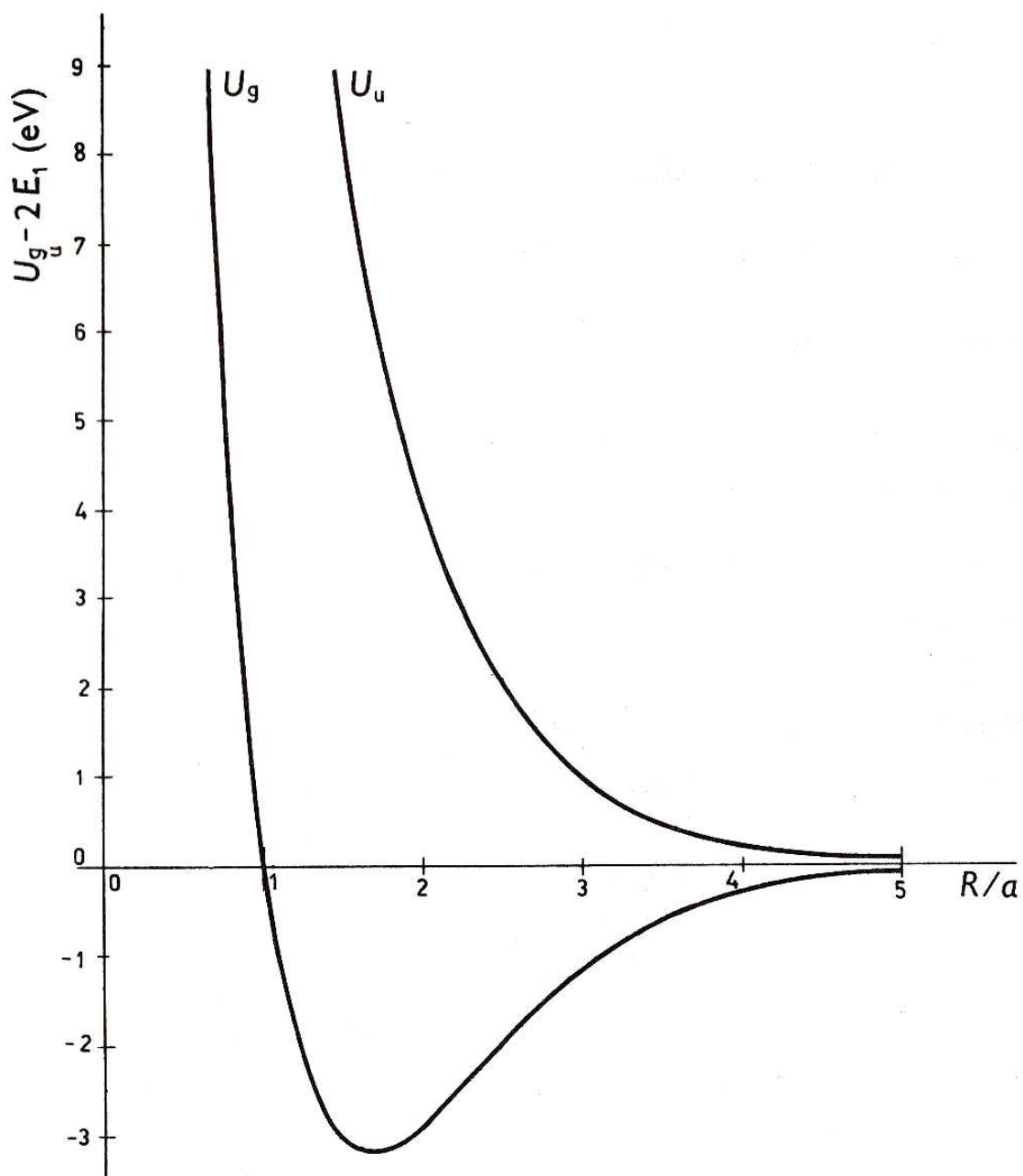
Protože se jedná o dva stejné fermiony, musí být jejich spinový stav antisymetrickým, tj. celkový spin elektronů $S = 0$. Tedy U_g odpovídá termu $^1\Sigma_g^+$. Obdobně z antisymetrie $|\Phi_u\rangle$ plyne $S = 1$, a tedy U_u

odpovídá termu $^3\Sigma_u^+$. Z obr. 4.6 je zřejmé, že ve stavu $^3\Sigma_u^+$ se dva atomy vodíku od sebe odpuzují na každé vzdálenosti (přesnější výpočet ukazuje, že na dostatečně velkých vzdálenostech dochází i zde ke slabé přitažlivé mezimolekulové interakci, jak ukážeme ihned

v následující kapitole, na vytvoření vázaného systému však tato síla nestačí). Naproti tomu, ve stavu $^1\Sigma_g^+$ jsou vzdálené atomy k sobě přitahovány tak silně, že dojde k vytvoření molekuly. Přitom střední vzdálenost R_0 mezi jádry je dána polohou minima termu $U_g(R)$

$$U_g(R) = \min U_g(R). \quad (4.378)$$

Obr. 4.6



Znalost funkce $U_g(R)$ umožňuje určit i další experimentálně měřitelné veličiny. Tak např. pro disociační energii dostáváme

$$D = 2E_1 - U_g(R_0) - \frac{\hbar\Omega}{2}, \quad (4.379)$$

kde

$$\Omega \approx \left(\frac{2}{m_p} \frac{d^2}{dR^2} U_g(R_0) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.400)$$

udává frekvenci kmitů jader, m_p je hmotnost protonu.

Nejpodstatnějším pro pochopení vzniku kovalentní vazby je fakt, že oba atomy mohou sdílet každý z elektronů. Závislost střední energie elektronů na vzdálenosti jader ve stavu, v němž každé jádro zachytilo na svoji orbitu svůj elektron je dána výrazem

$$E_{AB}(R) = \langle \Phi_{AB} | \hat{H} | \Phi_{AB} \rangle = 2E_1 + P. \quad (4.401)$$

V tomto stavu by se tedy jádra nacházela pod vlivem potenciální energie

$$U_{AB}(R) = E_{AB}(R) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}. \quad (4.402)$$

Ze symetrie hamiltoniánu víme, že stacionární stavy můžeme vždy zvolit tak, že jsou buď sudé (Φ_g) nebo liché (Φ_u). Ze samotné definice plyne, že pro stav $|\Phi_u\rangle$ je nulová pravděpodobnost toho, že oba elektrony budou nalezeny uprostřed spojnice jader. Díky tomu bude zřejmě tato pravděpodobnost i v okolí tohoto místa menší, než v případě stavu $|\Phi_{AB}\rangle$. Z podobných důvodů je pro stav $|\Phi_g\rangle$ pravděpodobnost nalezení obou elektronů v okolí spojnice jader

zřejmě větší, než pro stav $|\Phi_{AB}\rangle$. To ale znamená, že ve stavu $|\Phi_g\rangle$ je střední hustota elektronů

$$\bar{N}_g(\mathbf{x}) = 2 \int |\langle \mathbf{x}, \mathbf{x}' | \Phi_g \rangle|^2 d^3 \mathbf{x}' \quad (4.403)$$

mezi jádry podstatně větší, než ve stavu $|\Phi_u\rangle$:

$$\bar{N}_u(\mathbf{x}) = 2 \int |\langle \mathbf{x}, \mathbf{x}' | \Phi_u \rangle|^2 d^3 \mathbf{x}'. \quad (4.404)$$

V naší aproximaci je

$$\langle \mathbf{x}, \mathbf{x}' | \Phi_g \rangle = \frac{\varphi_A(\mathbf{x})\varphi_B(\mathbf{x}') + \varphi_B(\mathbf{x})\varphi_A(\mathbf{x}')}{\sqrt{2(1+S^2)}}, \quad (4.405)$$

$$\langle \mathbf{x}, \mathbf{x}' | \Phi_u \rangle = \frac{\varphi_A(\mathbf{x})\varphi_B(\mathbf{x}') - \varphi_B(\mathbf{x})\varphi_A(\mathbf{x}')}{\sqrt{2(1-S^2)}},$$

a z formuleí (4.403), (4.404) dostaneme

$$\bar{N}_{gu}(\mathbf{x}) = \frac{\varphi_A^2(\mathbf{x}) + \varphi_B^2(\mathbf{x}) \pm 2S\varphi_A(\mathbf{x})\varphi_B(\mathbf{x})}{1+S^2}. \quad (4.406)$$

Z těchto rozdělání je vskutku zřejmé, že střední hodnota počtu elektronů v oblastech, v nichž jejich přítomnost vede k vzájemnému přitahování jader je ve stavu $|\Phi_g\rangle$ podstatně větší, než ve stavu $|\Phi_u\rangle$.

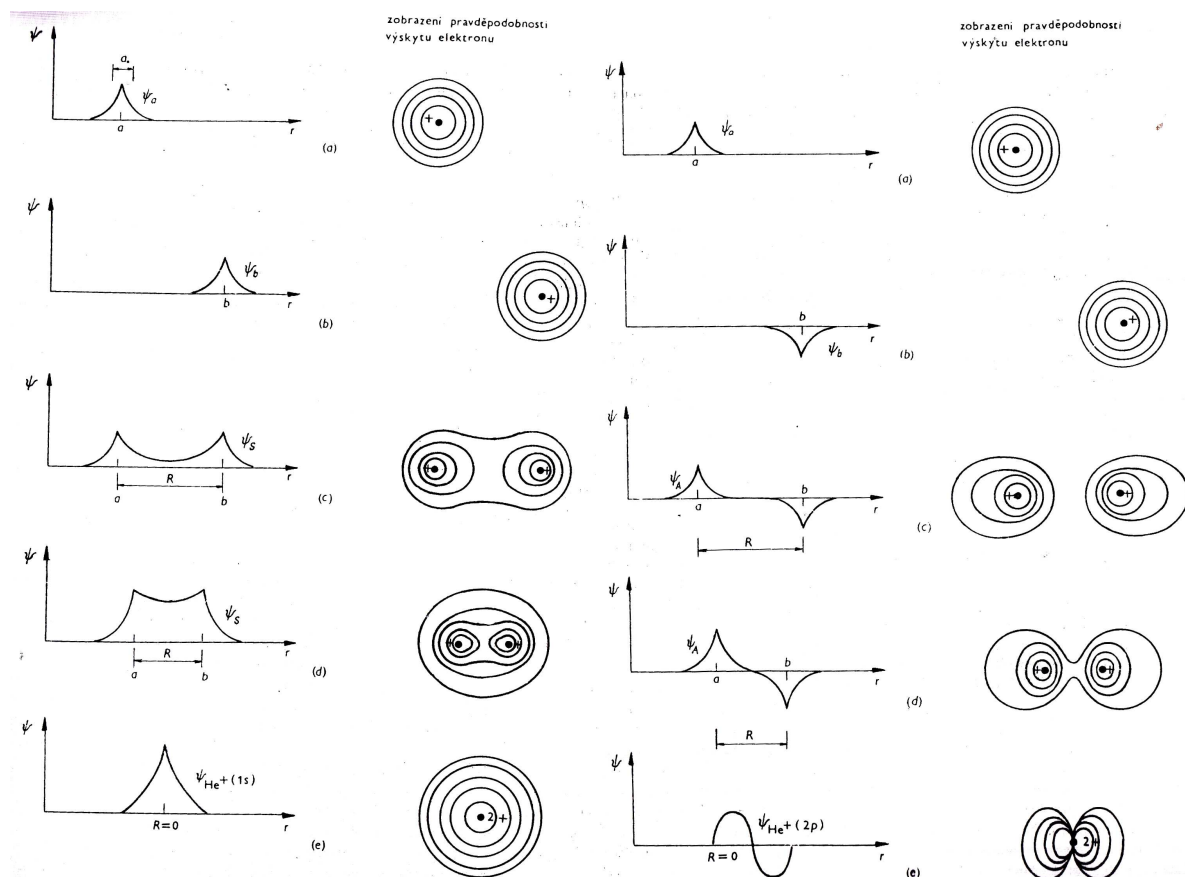
Nepřekvapuje proto, že term $^1\Sigma_g^+$ vede k vázanému stavu a vzniku molekuly H_2 , kdežto term $^3\Sigma_u^+$ nikoliv. Díky nerozlišitelnosti elektronů můžeme rovněž tvrdit, že k vytvoření molekuly dochází ve stavu, který je antisymetrickým vůči vzájemné záměně spinů elektronů. Dříve nalezené výsledky pak můžeme přeformulovat následovně:

Dva vodíkové atomy v základním stavu, vzdálené navzájem o více než R_0 , se k sobě přitahují, pokud se spiny jejich elektronů navzájem

kompenzují, tj. pokud je celkový spin těchto dvou elektronů roven nule.

Rozdílnost křivek pro $U_g(R)$, $U_u(R)$ je důsledkem Pauliho principu, který brání dvěma elektronům v témže kvantovém stavu, aby měly stejné spiny a vede tak k převládajícímu odpuzování tehdy, jsou-li spiny paralelní. Molekula H_2 obsahuje 2 elektrony, které mohou být dle Pauliho principu popsány stejnou vlnovou funkcí ψ_{nlm_l} za předpokladu, že jejich spiny jsou antiparalelní. Se dvěma elektrony přispívajícími k vazbě lze předpokládat, že molekula H_2 bude zhruba dvakrát stabilnější, než molekula H_2^+ , tzn. s energií zhruba 5,3 eV. Vzhledem k elektrostatickému odpuzování mezi oběma elektrony, které v molekule H_2^+ zcela chybí, je skutečná vazebná energie snížena na 4,7 eV. Z téhož důvodu je meziprotonová vzdálenost u H_2 poněkud větší, než bychom dostali s použitím neupravených vlnových funkcí H_2^+ , a činí 0,74 Å.

Obr. 4.7



Úplná vlnová funkce $\Psi(1,2)$ systému dvou elektronů je součinem prostorové vlnové funkce $\psi(1,2)$, jež popisuje souřadnice elektronů a spinové vlnové funkce $\eta(1,2)$, která popisuje orientace elektronových spinů. Pauliho princip požaduje, aby úplná vlnová funkce

$$\Psi(1,2) = \psi(1,2)\eta(1,2)$$

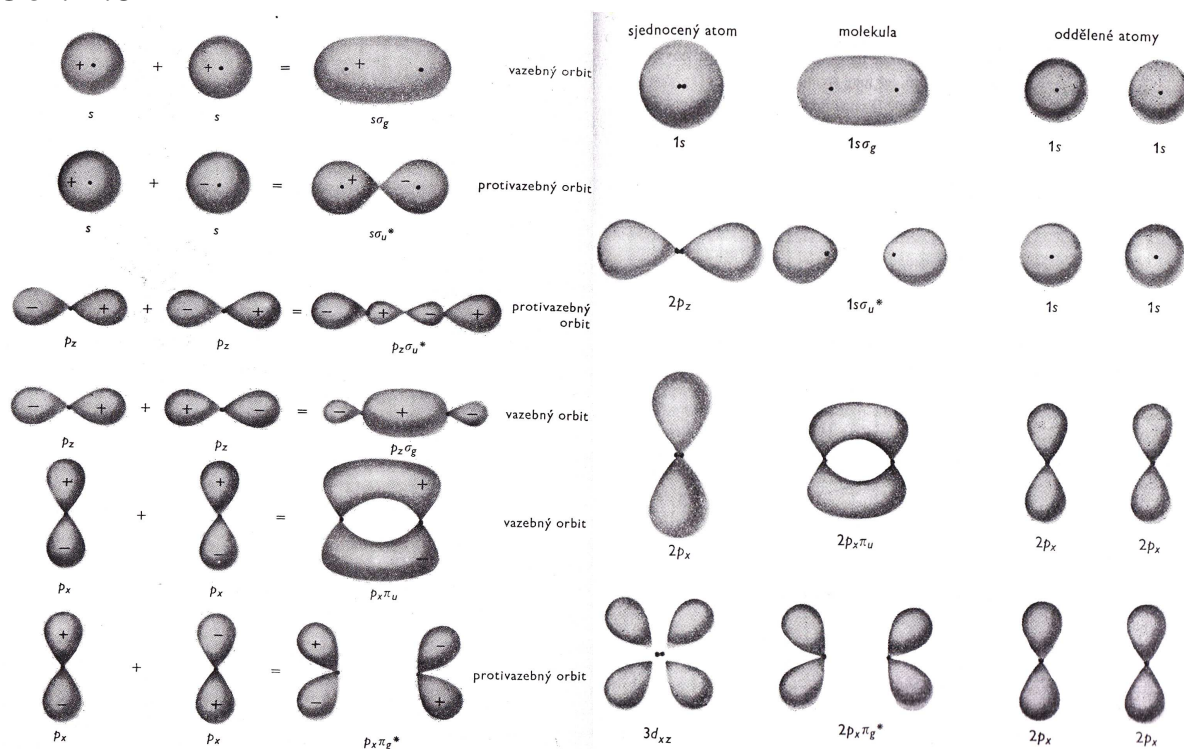
byla antisymetrická vůči záměně jak souřadnic, tak spinů. Úplná antisymetrická vlnová funkce Ψ_A může vzniknout buď kombinací symetrické prostorové vlnové funkce ψ_S (molekulového orbitalu) a antisymetrické spinové funkce η_A , nebo kombinací antisymetrické prostorové vlnové funkce ψ_A a symetrické spinové funkce η_S . Přípustné jsou tedy jen funkce

$$\begin{aligned} \Psi &= \psi_S \eta_A, \\ \Psi &= \psi_A \eta_S. \end{aligned} \tag{4.407}$$

Jsou-li spiny obou elektronů paralelní a spinová funkce je tak symetrická (nemění znaménko při záměně elektronů), musí být prostorová část vlnové funkce těchto dvou elektronů antisymetrická. Jsou-li naopak spiny obou elektronů antiparalelní, je spinová funkce antisymetrická (při záměně elektronů mění znaménko) a prostorová část vlnové funkce těchto elektronů pak musí být symetrická. Symbolicky to lze vyjádřit vztahy

$$\begin{aligned} \psi_{\uparrow\uparrow} &= \psi_A, \\ \psi_{\uparrow\downarrow} &= \psi_S. \end{aligned} \tag{4.408}$$

Obr. 4.8



Slabé mezimolekulové interakce – Van der Waalsovy síly

Uvažujme dva vodíkové atomy v základním stavu vzdálené od sebe mnohem více, než je Bohrovův poloměr. Na těchto vzdálenostech bude první oprava k vlastní hodnotě hamiltoniánu již velmi malá, díky čemuž se variační metoda redukuje na první přiblížení poruchové teorie. Na vyšetřovaných vzdálenostech je první oprava k vlastní hodnotě již velmi malá, díky čemuž se může stát dominantní oprava druhého řádu.



Johannes Diderik van der Waals (1837 – 1923)

Hamiltonián soustavy je roven

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} \right) = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{W}(\mathbf{x}_{1A}, \mathbf{x}_{2B}, \mathbf{X}), \quad (4.409)$$

kde \hat{H}_A resp. \hat{H}_B jsou hamiltoniány atomu vodíku v místě \mathbf{X}_A resp. \mathbf{X}_B . pro $R \gg r_A, r_B$ můžeme vzdálenosti v poruše W rozvést

v Taylorovu řadu podle $\frac{r_A}{R}, \frac{r_B}{R}$. Její první nenulový člen dává

$$\hat{W}(R) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left[(\mathbf{x}_{1A} \mathbf{x}_{2B}) - \frac{3}{R^2} (\mathbf{x}_{1A} \mathbf{X})(\mathbf{x}_{2B} \mathbf{X}) \right]. \quad (4.410)$$

Neporušený hamiltonián

$$\hat{H}_0 = H_A + H_B \quad (4.411)$$

má základní stav

$$\Psi_g = \psi_{100}(\mathbf{x}_{1A}) \psi_{100}(\mathbf{x}_{1B}) \quad (4.412)$$

s energií

$$E_g = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = -2 \text{ Ry} \quad (4.413)$$

a excitované stavy

$$\Psi_i = \psi_{n_i l_i m_i}(\mathbf{x}_{1A}) \psi_{n_i' l_i' m_i'}(\mathbf{x}_{1B}) \quad (4.414)$$

o energiích

$$E_i = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left(\frac{1}{n_i^2} + \frac{1}{n_i'^2} \right). \quad (4.415)$$

V nejnižším řádu poruchové teorie je oprava k energii základního stavu

$$\Delta E^{(1)} = \langle \Psi_g | \hat{W} | \Psi_g \rangle. \quad (4.416)$$

Uvážíme-li, že platí

$$\hat{W}(-\mathbf{x}_{1A}, \mathbf{x}_{2B}, \mathbf{X}) = \hat{W}(\mathbf{x}_{1A}, -\mathbf{x}_{2B}, \mathbf{X}) = -\hat{W}(\mathbf{x}_{1A}, \mathbf{x}_{2B}, \mathbf{X}), \quad (4.417)$$

zatímco vlnová funkce (4.412) je vůči inverzi \mathbf{x}_{1A} a \mathbf{x}_{2B} symetrická, je oprava (4.416) rovna nule.

V druhém řádu poruchové teorie je

$$\Delta E^{(2)} = \sum_{i \neq g} \frac{\left| \langle \Psi_g | \hat{W} | \Psi_i \rangle \right|^2}{E_g - E_i}. \quad (4.418)$$

Dosazením dle (4.410) plyne, že

$$\Delta E^{(2)} = -\frac{C}{R^6}, \quad C > 0. \quad (4.419)$$

Výraz (4.419) se nazývá Lenard – Jonessův potenciál



Sir John Edward Lennard-Jones (1894 – 1954)

Abychom stanovili konstantu

$$C = R^6 \sum_{i \neq g} \frac{\left| \langle \Psi_g | \hat{W} | \Psi_g \rangle \right|^2}{E_g - E_i} \quad (4.420)$$

uvažme, že pro všechny stavy diskrétního spektra (tj. $E_i < 0$) je

$$E_1 - E_g \leq E_i - E_g < -E_g, \quad (4.421)$$

kde E_1 je energie prvního excitovaného stavu, pro nějž je maticový element $\langle \Psi_g | \hat{W} | \Psi_i \rangle \neq 0$, což je vzhledem k paritě až stav s $n = n' = 2$. Proto je dle (4.415)

$$E_1 = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 a_0}. \quad (4.422)$$

S použitím (4.421) v definici (4.419) je

$$-\frac{1}{E_g} \sum_{i \neq g} \langle \psi_g | \hat{W} | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \hat{W} | \psi_g \rangle < \frac{C}{R^6} < \frac{1}{E_1 - E_g} \sum_{i \neq g} \langle \psi_g | \hat{W} | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \hat{W} | \psi_g \rangle. \quad (4.423)$$

Omezení $i \neq g$ v sumě můžeme vynechat, jelikož dle (4.417) je

$$\langle \psi_g | \hat{W} | \psi_g \rangle = 0, \quad (4.424)$$

a následně použít relace úplnosti

$$\sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = 1, \quad (4.425)$$

čímž se (4.423) zjednoduší na

$$\frac{\langle \psi_g | \hat{W}^2 | \psi_g \rangle}{E_g} < \frac{C}{R^6} < \frac{\langle \psi_g | \hat{W}^2 | \psi_g \rangle}{E_1 - E_g}. \quad (4.426)$$

Střední hodnotu $\langle \psi_g | \hat{W}^2 | \psi_g \rangle$ snadno vypočteme

$$\begin{aligned} \langle \psi_g | \hat{W}^2 | \psi_g \rangle &= \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right)^2 6 \langle \psi_g | \mathbf{x}_{1A}^2 \mathbf{x}_{2B}^2 + \mathbf{y}_{1A}^2 \mathbf{y}_{2B}^2 + 2\mathbf{z}_{1A}^2 \mathbf{z}_{2B}^2 | \psi_g \rangle = \\ &= \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right)^2 6 \langle \psi_g | x_{1A}^2 x_{2B}^2 | \psi_g \rangle = \left(\frac{3e^2 a_0^2}{2\pi\epsilon_0 R^3} \right)^2, \end{aligned} \quad (4.427)$$

kde jsme využili

$$\begin{aligned} \langle \psi_{100} | \mathbf{x}^2 | \psi_{100} \rangle &= \frac{1}{3} \langle \psi_{100} | \mathbf{r}^2 | \psi_{100} \rangle = \frac{1}{3\pi a_0^2} \int e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 d^3r = \frac{4}{3a_0^3} \int_0^\infty r^4 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = \\ &= \frac{4}{3} \frac{4!}{a_0^3} \left(\frac{a_0}{2} \right)^5 = a_0^2. \end{aligned} \quad (4.428)$$

Ze (4.427) s použitím (4.413) a (4.422) vyplývá

$$\frac{6e^2 a_0^5}{4\pi\epsilon_0} < C < \frac{8e^2 a_0^5}{4\pi\epsilon_0}. \quad (4.429)$$

Ve druhém přiblížení je tak

$$-\frac{8e^2 a_0^5}{4\pi\epsilon_0 R^6} < \Delta E^{(2)} < -\frac{6e^2 a_0^5}{4\pi\epsilon_0 R^6}. \quad (4.430)$$

Všiměme si, že energie je záporná a odpovídající síla přitažlivá. Zatímco v případě vodíkové molekuly jde jen o modelovou situaci, protože van der Waalsova interakce je v okolí rovnovážné vzdálenosti atomů překryta mnohem silnější kovalentní vazbou. Van der Waalsova interakce je však dominantní při vzniku vazby mezi atomy vzácných plynů, které v důsledku plně obsazených elektronových slupek ani kovalentní, ani iontovou vazbu vytvořit nemohou.

V čem spočívá fyzikální podstata van der Waalsových sil?

Atom vodíku v místě \mathbf{X}_A budí v místě \mathbf{X}_B v nejnižší aproximaci pole jako elektrický dipól s momentem

$$\mathbf{d}_A = -e\mathbf{x}_{1A}, \quad (4.431)$$

takže elektrické pole v místě \mathbf{X}_B je

$$\mathbf{E}(B) \approx \frac{e}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left[x_{1A} - 3 \left(\frac{(\mathbf{x}_{1A} \mathbf{X}) \mathbf{X}}{R^2} \right) \right]. \quad (4.432)$$

Atom v místě \mathbf{X}_B představuje dipól s momentem

$$\mathbf{d}_B = -e\mathbf{x}_{1B}, \quad (4.433)$$

jehož potenciální energie v poli (4.432) je právě interakce (4.410), neboli

$$\hat{W}(\mathbf{X}) = -\mathbf{E}(B)\mathbf{d}_B = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left[(\mathbf{d}_A \mathbf{d}_B) - \frac{3(\mathbf{d}_A \mathbf{X})(\mathbf{d}_B \mathbf{X})}{R^2} \right]. \quad (4.434)$$

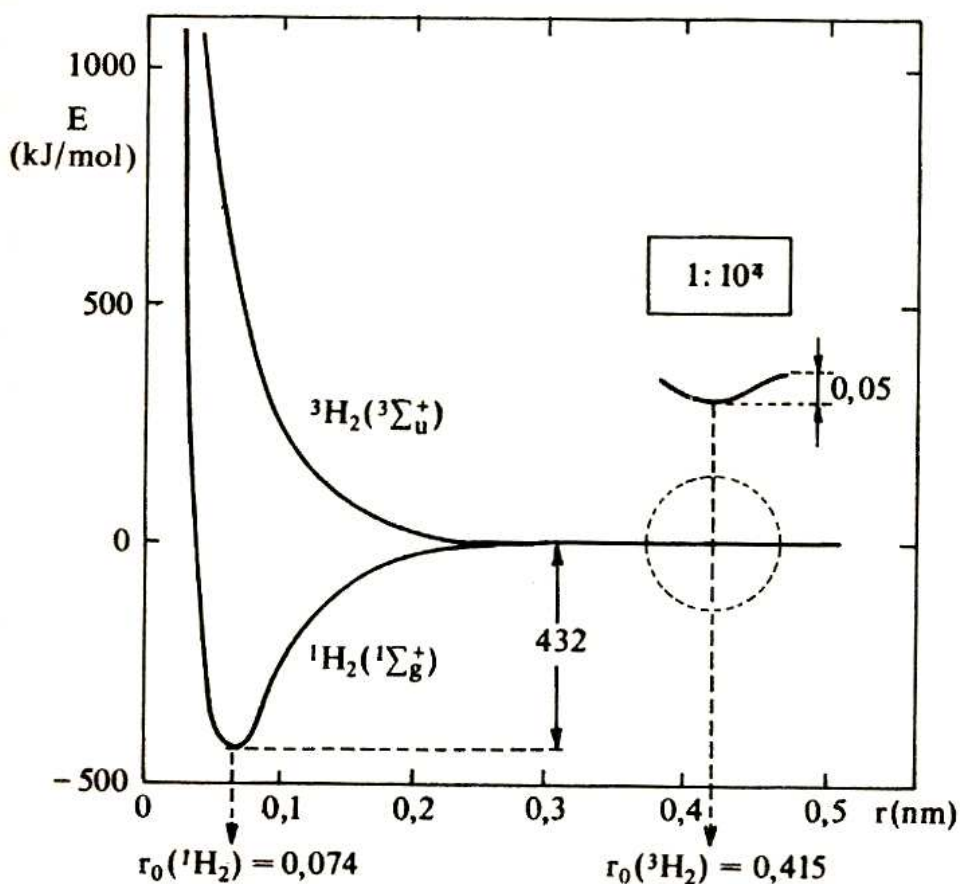
Operátor (4.434) tak popisuje interakční energii dvou dipólových momentů, jejichž vzájemná poloha je určována vektorem \mathbf{X} .

Snadno nahlédneme, že ke stejnému výrazu dospějeme při diskusi interakce libovolné dvojice dostatečně vzdálených neutrálních atomů či molekul.

Pokud je dipólový moment alespoň jedné z těchto částic nulový, potom operátor (4.434) nevede k žádné opravě v prvním řádu poruchové teorie a v druhém řádu dostáváme opět potenciál tvaru (4.419). Van der Waalsovy síly popisované tímto potenciálem jsou projevem dipól-dipólové interakce neutrálních atomů či molekul, jejichž dipólové momenty jsou nulové. O takovéto interakci hovoříme jako o disperzní interakci.

Na obr. 4.9 jsou uvedeny potenciální křivky pro případ, že se k sobě přiblíží dva atomy vodíku jejichž oba elektrony mají spiny antiparalelní ($^1\text{H}_2$), resp. paralelní ($^3\text{H}_2$). Vidíme, že van der Waalsova interakce způsobí vznik mělkého minima dokonce i na antivazebném (repulsním) termu $^3\Sigma_u^+$ což dovoluje vznik van der Waalsovské molekuly $^3\text{H}_2$. Rozdíl disociační energie $^1\text{H}_2$ a $^3\text{H}_2$ je však obrovský. Molekule $^1\text{H}_2$ přísluší relativně velká disociační energie a malá délka vazby, molekule $^3\text{H}_2$ naopak nepatrná disociační energie a velká délka vazby.

Obr. 4.9



Teoretickou interpretaci této síly podal na základě kvantové mechaniky Fritz London roku 1930.



Fritz Wolfgang London (1900 – 1954)

Skutečnost, že dipól-dipólová interakce se netriviálně projevuje i v případě atomů s nulovým dipólovým momentem souvisí s tím, že

pod dipólovým momentem rozumíme jeho střední hodnotu v základním stavu, přičemž tento stav není vlastním stavem dipólového momentu. V důsledku oscilací atomových jader a elektronů přísluší i nepolárním, kulově symetrickým systémům časově proměnný dipól (obecněji multipól). Jeho hodnota je dána okamžitou pozicí atomových jader a elektronů, mění se s rychle časem, avšak při zprůměrování přes všechny pozice vychází rovna nule. V okamžiku, kdy časově proměnlivý multipól je nenulový, působí indukčně na molekuly v sousedství a indukovaný multipól interaguje s časově proměnným multipólem.

Existenci Van der Waalsových interakcí mezi molekulami vděčíme za existenci kapalně fáze. Jak bylo ukázáno výše, za vhodných fyzikálních podmínek se vytvoří van der Waalsova vazba mezi libovolnými částicemi (atomy, molekulami, ionty, radikály). Za pokojové a vyšší teploty se tato vazba však udrží po delší dobu pouze u komplexů s vyšší stabilizační energií.

Korelační energie

V modelu nezávislých částic se předpokládá, že se každá částice pohybuje v časově zprůměrovaném poli všech ostatních částic, a to tak, že hustota pravděpodobnosti současného nalezení N -elektronů je rovna součinu hustot pravděpodobností jednotlivých elektronů. Tato vzájemná nezávislost elektronů je však v rozporu s tím, že se

elektrony vlivem coulombického potenciálu $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|r_1 - r_2|}$ odpuzují,

což vede k zanedbání korelace mezi pohyby elektronů systému.

Můžeme si představit, že každý elektron, bez ohledu na jeho spin, je obklopen tzv. **coulombickou dírou** vzhledem k ostatním elektronům.

Pro elektrony s paralelními spiny přejímá funkci coulombické díry Fermiho díra která zabraňuje, aby dva elektrony s paralelními spiny obsazovali stejný prostorový orbital. Z toho plyne, že největší část korelační chyby lze připsat dvojicím elektronů s antiparalelními spiny. Abychom dokázali kvantitativně vyjádřit velikost korelační chyby, zavádíme v modelu nezávislých elektronů velmi důležitou veličinu E_{cor} zvanou **korelační energie**, kterou zavedli Seitz a Löwdin.



Frederick Seitz (1911 – 2008)



Per-Olov Löwdin (1916 – 2000)

Je definována jako rozdíl mezi přesnou energií E daného nerelativistického hamiltoniánu systému v Bornově-Oppenheimerově aproximaci a Hatreeho-Fockovou limitou energie E_{HFL} čili nejnižší hodnotou energie, které lze v rámci H-F-modelu dosáhnout, zvolíme-li velmi rozsáhlou bázi atomových orbitalů:

$$E_{\text{cor}} = E - E_{\text{HFL}}. \quad (4.435)$$

Pro atomy a malé molekuly činí korelační energie maximálně 1% celkové energie, což je však mnoho ve srovnání se změnami energie při chemických reakcích.

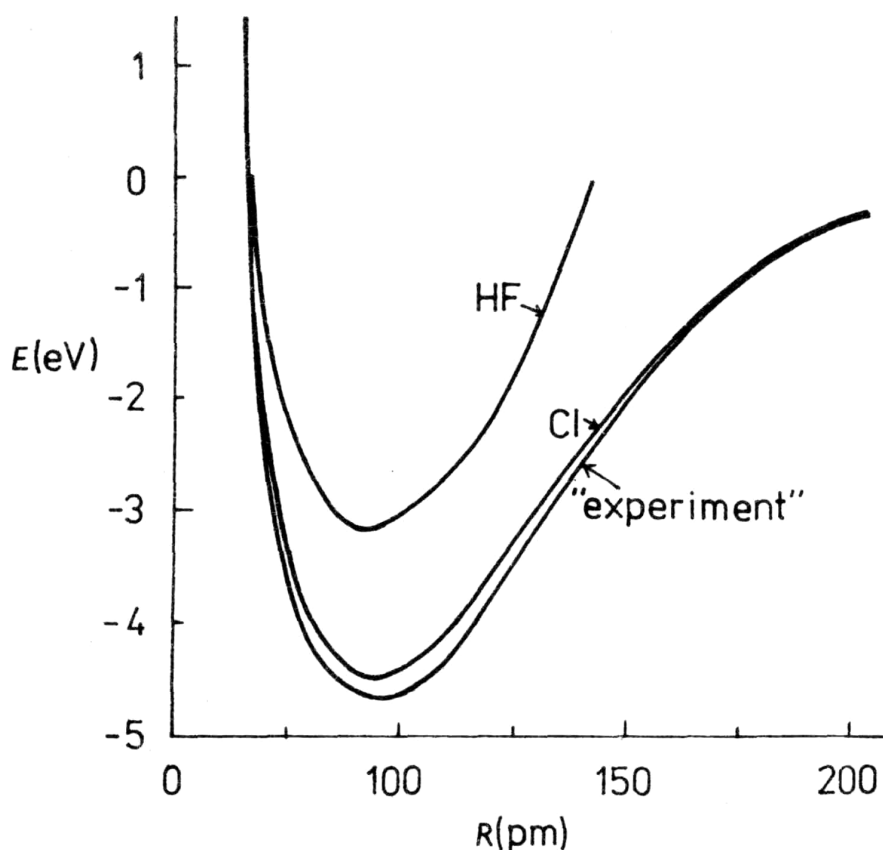
H-F-vlnová funkce i přesná energie splňují viriálový teorém a stejně tak i korelační energie

$$\begin{aligned} \langle \hat{T} \rangle &= -\frac{1}{2} \langle \hat{V} \rangle = -\langle \hat{H} \rangle, \\ \langle \hat{T} \rangle_{\text{cor}} &= -\frac{1}{2} \langle \hat{V} \rangle_{\text{cor}} = -\langle \hat{H} \rangle_{\text{cor}}. \end{aligned} \quad (4.436)$$

Z (4.436) plyne, že absolutní hodnota korelační chyby v potenciální energii je dvakrát větší, než korelační chyba v kinetické energii. Např. v systému H má korelační energie hodnotu -1,1 eV, z toho 1,1 eV přísluší kinetické energii a -2,2 eV potenciální energii. Pro víceelektronové atomy jsou hodnoty korelační energie vyšší. Například -11 eV pro Ne a 21,5 eV pro Ar.

Je zřejmé, že korelační energii nelze počítat v rámci H-F-modelu. Nejčastěji se E v (4.435) počítá pomocí úplné konfigurační interakce. Jak je patrné z obr. 4.10, který ukazuje průběh potenciálu základního stavu hydroxilového radikálu OH, selhává H-F-metoda v oblasti větších mezijaderných vzdáleností, neboli v **disociační limitě**. Často se pro výpočet přesné energie E malých systémů používají vlnové funkce obsahující tzv. **korelační funkce** $1 + c|r_i - r_j|$, které přímo zahrnují efekt coulombické díry pro paralelní a antiparalelní spiny elektronového páru. První přesné vlnové funkce tohoto typu použil Egil Andersen Hylleraas roku 1930.

Obr. 4.10



Metoda valenčních vazeb

Přesnou interakční energii lze konstruovat jako součet dvou separátních příspěvků Hartreeho – Fockovy selfkonzistentní interakční energie a korelační interakční energie. Obě složky však budou získány různými matematickými postupy a mají rozdílné požadavky na kvalitu

vlnové funkce. Velice příznivým rysem metody valenčních struktur je, že umožňuje popsat všechny složky interakční energie jednotným formalismem založeným na stavech neporušeného subsystému.

Pionýrem v této oblasti byl van der Avoird.



Ad van der Avoird (1942)

Nejnižší vlastní hodnotu hamiltoniánu lze rozvinout jako

$$E_{VB} = E_0^A + E_0^B + \left\langle \Phi_0^A \Phi_0^B \left| \hat{W}^{AB} \right| \Phi_0^A \Phi_0^B \right\rangle + \sum_{i,j} \frac{\left| \left\langle \Phi_0^A \Phi_0^B \left| \hat{W}^{AB} \right| \Phi_i^A \Phi_j^B \right\rangle \right|^2}{E_0^A + E_0^B - E_i^A - E_j^B} + \dots \quad (4.437)$$

Definujme příspěvek

$$E_{VB}^{(1)} = \left\langle \Phi_0^A \Phi_0^B \left| \hat{H} \right| \Phi_0^A \Phi_0^B \right\rangle \quad (4.438)$$

k celkové energii E_{VB} . Tento výraz, v němž je

$$\hat{H} = \hat{H}^A + \hat{H}^B + \hat{W}^{AB}, \quad (4.439)$$

představuje střední hodnotu celkového hamiltoniánu pro základní stav struktury VB (valence bond) dimeru.

Definujme dále energii

$$E_{VB}^{(2)} = E_{VB} - E_{VB}^{(1)}. \quad (4.440)$$

Pro interakční energie potom platí

$$\begin{aligned}\Delta E_{VB}^{(1)} &= E_{VB}^{(1)} - E_0^A - E_0^B, \\ \Delta E_{VB}^{(2)} &= E_{VB}^{(2)}.\end{aligned}\tag{4.441}$$

Tyto interakční energie přecházejí na velkých vzdálenostech v interakční energie plynoucí z prvního a druhého řádu poruchové teorie. U rozsáhlejších komplexů, než jsou dimery se výběr valenčních struktur stává velmi komplikovaným, což činí příslušné výpočty obtížně proveditelnými. Co se tedy týče organických molekul, uspokojivé shody s experimentem bylo touto metodou dosaženo např. při výpočtu van der Waalsovského minima při interakci dvou dimerů ethylenu.

Konfigurace uzavřených slupek

Většina molekul má sudý počet elektronů a jejich základní stav je singletní. Je-li každý prostorový orbital ϕ_i obsazen dvojicí elektronů, jedním se spinem α a druhým se spinem β , hovoříme o systému s **uzavřenými slupkami**

$$\begin{aligned}\psi_{2i-1} &= \phi_i \alpha, \\ \psi_{2i} &= \phi_i \beta,\end{aligned}\tag{4.442}$$

kde $i = 1, 2, \dots, N/2$. Není-li každý prostorový orbital obsazen dvojicí elektronů, hovoříme o systému s **otevřenými slupkami**.

Slaterův determinant pro systém s uzavřenými slupkami má tvar

$$D_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{ \phi_1(1) \alpha(1) \phi_1(2) \beta(2) \dots \phi_{N/2}(N-1) \alpha(N-1) \phi_{N/2}(N) \beta(N) \}\tag{4.443}$$

nebo ve zkrácené notaci

$$D_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left| \phi_1 \bar{\phi}_1 \dots \phi_{N/2} \bar{\phi}_{N/2} \right|,\tag{4.444}$$

kde orbitaly se spinovým stavem β označujeme pruhem, orbitaly se spinem α bez pruhu.

Odvodíme výraz pro energii a HF-rovnice pro konfiguraci s uzavřenými slupkami v molekulárním systému se čtyřmi elektrony. Necht'

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \phi_1\alpha, \\ \psi_2 &= \phi_1\beta, \\ \psi_3 &= \phi_2\alpha, \\ \psi_4 &= \phi_2\beta,\end{aligned}\tag{4.445}$$

a

$$\begin{aligned}D_0 &= \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \phi_2(1)\alpha(1) & \phi_2(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \phi_2(2)\alpha(2) & \phi_2(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(4)\alpha(4) & \phi_1(4)\beta(4) & \phi_2(4)\alpha(4) & \phi_2(4)\beta(4) \end{vmatrix} \equiv \\ &\equiv |\phi_1\phi_1\phi_2\phi_2|.\end{aligned}\tag{4.446}$$

Označíme-li

$$h_{ii} = \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle = \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle,\tag{4.447}$$

pak

$$\begin{aligned}\langle \psi_1 | \hat{h} | \psi_1 \rangle &= \langle \psi_2 | \hat{h} | \psi_2 \rangle = \langle \phi_1 | \hat{h} | \phi_1 \rangle = h_{11}, \\ \langle \psi_3 | \hat{h} | \psi_3 \rangle &= \langle \psi_4 | \hat{h} | \psi_4 \rangle = \langle \phi_2 | \hat{h} | \phi_2 \rangle = h_{22},\end{aligned}\tag{4.448}$$

takže příspěvek jednoelektronových integrálů k energii je $2(h_{11} + h_{22})$. Zavedeme-li coulombický operátor

$$\hat{C}_j(1) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\phi_j^*(2)\phi_j(2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \quad (4.449)$$

a výměnný operátor

$$\hat{A}_j(1)\phi_i(1) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\phi_j^*(2)\phi_i(2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \phi_j(1), \quad (4.450)$$

máme

$$C_{ij} = \left\langle \phi_i(1)\phi_j(2) \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right| \phi_i(1)\phi_j(2) \right\rangle = \left\langle \phi_i(1) \left| \hat{J}_j(1) \right| \phi_i(1) \right\rangle,$$

$$A_{ij} = \left\langle \phi_i(1)\phi_j(2) \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right| \phi_j(1)\phi_i(2) \right\rangle = \left\langle \phi_i(1) \left| \hat{A}_j(1) \right| \phi_i(1) \right\rangle, \quad (4.451)$$

což jsou opět coulombický a výměnný integrál, které jsme zavedli v minulém odstavci. Pro $N = 4$ lze zkonstruovat 6 coulombických integrálů C_{ij} ($i \leq j$):

$$\left\langle \psi_1(1)\psi_2(2) \left| \hat{v}(1,2) \right| \psi_1(1)\psi_2(2) \right\rangle = \left\langle \phi_1(1)\phi_1(2) \left| \hat{v}(1,2) \right| \phi_1(1)\phi_1(2) \right\rangle = C_{11},$$

$$\left. \begin{aligned} &\left\langle \psi_1(1)\psi_3(2) \left| \hat{v}(1,2) \right| \psi_1(1)\psi_3(2) \right\rangle \\ &\left\langle \psi_1(1)\psi_4(2) \left| \hat{v}(1,2) \right| \psi_1(1)\psi_4(2) \right\rangle \\ &\left\langle \psi_2(1)\psi_3(2) \left| \hat{v}(1,2) \right| \psi_2(1)\psi_3(2) \right\rangle \\ &\left\langle \psi_2(1)\psi_4(2) \left| \hat{v}(1,2) \right| \psi_2(1)\psi_4(2) \right\rangle \end{aligned} \right\} = \left\langle \phi_1(1)\phi_2(2) \left| \hat{v}(1,2) \right| \phi_1(1)\phi_2(2) \right\rangle = C_{12},$$

$$\left\langle \psi_3(1)\psi_4(2) \left| \hat{v}(1,2) \right| \psi_3(1)\psi_4(2) \right\rangle = \left\langle \phi_2(1)\phi_2(2) \left| \hat{v}(1,2) \right| \phi_2(1)\phi_2(2) \right\rangle = C_{22} \quad (4.452)$$

jejichž příspěvek ke energii je tedy

$$C_{11} + C_{22} + 4C_{12}. \quad (4.453)$$

Vzhledem k ortogonalitě spinových funkcí jsou čtyři ze šesti výměnných integrálů nulové, příspěvek zbývajících dvou

$$\begin{aligned} \langle \psi_1(1)\psi_3(2) | \hat{v}(1,2) | \psi_3(1)\psi_1(2) \rangle &= \langle \psi_2(1)\psi_4(2) | \hat{v}(1,2) | \psi_4(1)\psi_2(2) \rangle = \\ &= \langle \phi_1(1)\phi_2(2) | \hat{v}(1,2) | \phi_2(1)\phi_1(2) \rangle = A_{12} \end{aligned} \quad (4.454)$$

činí $-2A_{12}$.

Celková energie je součtem integrálů tří typů

$$E = 2(h_{11} + h_{22}) + C_{11} + C_{22} + 4C_{12} - 2A_{12}. \quad (4.455)$$

Přímočaré zobecnění této rovnice pro systém $N=2n$ elektronů dává, s přihlédnutím ke vztahu $C_{ii} = A_{ii}$, výraz

$$\begin{aligned} E &= 2 \sum_{i=1}^n h_{ii} + \sum_{i<j}^n \sum_{i<j}^n (4C_{ij} - 2A_{ij}) + \sum_{i=1}^n C_{ii} = \\ &= 2 \sum_{i=1}^n h_{ii} + \sum_{i,j}^n \sum_{j \neq i}^n (2C_{ij} - A_{ij}) + \sum_{i=1}^n C_{ii} = \\ &= 2 \sum_{i=1}^n h_{ii} + \sum_{j,i}^n (2C_{ij} - A_{ij}). \end{aligned} \quad (4.456)$$

Fockův operátor \hat{F} a orbitální energie ε_i mají pro systém s uzavřenými slupkami tvar

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^n [2C_j(1) - A_j(1)], \quad (4.457)$$

$$\varepsilon_i = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_i \rangle = h_{ii} + \sum_{j=1}^n (2C_{ij} - A_{ij}).$$

Pro spinové stavy i -tého a a -tého orbitalu existují čtyři možnosti

$$(\phi_i \alpha)(\phi_a \alpha), \quad (\phi_i \alpha)(\phi_a \beta), \quad (\phi_i \beta)(\phi_a \alpha), \quad (\phi_i \beta)(\phi_a \beta), \quad (4.458)$$

z nichž pouze funkce s $\alpha(1)\alpha(2)$ a $\beta(1)\beta(2)$ jsou vlastními funkcemi spinových operátorů

$$\begin{aligned} \hat{S}_z &= \hat{s}_z(1) + s_z(2), \\ \hat{S}^2 &= [\hat{\mathbf{s}}(1) + \hat{\mathbf{s}}(2)]^2. \end{aligned} \quad (4.459)$$

Z funkcí $\alpha(1)\beta(2)$ a $\beta(1)\alpha(2)$ je zapotřebí sestavit lineární kombinace

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2)], \quad (4.460)$$

kde znaménko (+) odpovídá vlastním hodnotám $S = 1, M_s = 0$, znaménko (−) vlastním hodnotám $S = 0, M_s = 0$.

Protože uzavřené slupky spinových determinantových funkcí nepřispívají k celkovému spinu, jsou spinově adaptované vlnové funkce pro excitovaný singletový a tripletový stav lineárními kombinacemi Slaterových determinantů

$$\begin{aligned} {}^1\Phi_i^a &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left| \phi_1 \dots \bar{\phi}_{i-1} \phi_i \bar{\phi}_a \phi_{i+1} \dots \bar{\phi}_n \right| - \left| \phi_1 \dots \bar{\phi}_{i-1} \bar{\phi}_i \phi_a \phi_{i+1} \dots \bar{\phi}_n \right| \right\}, \\ {}^3\Phi_i^a(1) &= \left| \phi_1 \dots \bar{\phi}_{i-1} \phi_i \phi_a \phi_{i+1} \dots \bar{\phi}_n \right|, \quad M_s = 1, \\ {}^3\Phi_i^a(0) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left| \phi_1 \dots \bar{\phi}_{i-1} \phi_i \bar{\phi}_a \phi_{i+1} \dots \bar{\phi}_n \right| + \left| \phi_1 \dots \bar{\phi}_{i-1} \bar{\phi}_i \phi_a \phi_{i+1} \dots \bar{\phi}_n \right| \right\}, \quad M_s = 0, \\ {}^3\Phi_i^a(-1) &= \left| \phi_1 \dots \bar{\phi}_{i-1} \bar{\phi}_i \bar{\phi}_a \phi_{i+1} \dots \bar{\phi}_n \right|, \quad M_s = -1. \end{aligned} \quad (4.461)$$

Energie singletního a tripletního excitovaného stavu spočítané pomocí Slaterových-Condonových pravidel jsou

$$\begin{aligned}
{}^{1,3}E(\Phi_i^a) = & 2 \sum_{j \neq i} (h_{jj} + h_{ii} + h_{aa}) + \sum_{j,k \neq i} (2C_{jk} - A_{jk}) + \sum_{j \neq i} (2C_{ij} - A_{ij}) + \\
& + \sum_{j \neq i} (2C_{ja} - A_{ja}) + (C_{ia} \pm A_{ia}).
\end{aligned}
\tag{4.462}$$

Pro excitační energie dostáváme výrazy

$${}^{1,3}E(\Phi_i^a) - {}^1E(D_0) = \varepsilon_a - \varepsilon_i - (C_{ia} - A_{ia}) \pm A_{ia},
\tag{4.463}$$

odkud plyne

$${}^{1,3}E(\Phi_i^a) - {}^1E(\Phi_i^a) = 2A_{ia}.
\tag{4.464}$$

Protože $A_{ij} \geq 0$, je energie nejnižšího tripletního stavu nižší než energie nejnižšího excitovaného stavu, což je ve shodě s Hundovým pravidlem.

Příklad : Nalezněme možné termy pro elektronové konfigurace np^3 , nd^2 a np^4 a s pomocí Hundových pravidel určíme nejnižší ležící termy.

Řešení : Máme určit, které stavy s ostrými hodnotami operátorů celkových impulsmomentů \hat{L}^2 , \hat{S}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}_z se realizují na prostoru jednodeterminantových funkcí utvořených z 6 jednoelektronových funkcí

$$|n, l, m, s\rangle
\tag{4.465}$$

kde $m = -1, 0, 1$, $s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$.

Těchto determinantů je 20 (tvorba trojic bez opakování)

$$N = \binom{6}{3} = 20. \quad (4.466)$$

Každý z determinantů je již vlastní funkcí operátorů \hat{L}_z , \hat{S}_z a sice

$$\hat{L}_z \det(m_1 s_1, m_2 s_2, m_3 s_3) = \sum_{i=1}^3 m_i \hbar \det(m_1 s_1, m_2 s_2, m_3 s_3), \quad (4.467)$$

$$\hat{S}_z \det(m_1 s_1, m_2 s_2, m_3 s_3) = \sum_{i=1}^3 s_i \hbar \det(m_1 s_1, m_2 s_2, m_3 s_3).$$

Můžeme proto seřadit všechny determinanty podle jejich průmětů M_L a M_S do následující tabulky:

Tab. 4.1

$M_S \backslash M_L$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$
2	$(1, 0, \bar{1})$	$(1, 0 1)$	$(1 0 1)$	$(1, 0, \bar{1})$
1		$(1, 0 0) (1, \bar{1} 1)$	$(0 1 0) (1 1 \bar{1})$	
0		$(1, 0 \bar{1}) (1, \bar{1} 0) (0, \bar{1} 1)$	$(\bar{1} 1 0) (0 1 \bar{1}) (1 0 \bar{1})$	
-1		$(\bar{1}, 0 0) (\bar{1}, 1 \bar{1})$	$(0 \bar{1} 0) (\bar{1} \bar{1} 1)$	
-2		$(\bar{1}, 0 \bar{1})$	$(\bar{1} \bar{1} 0)$	

Pro označení determinantů v tabulce 4.1 jsme zavedli stručnou notaci, v níž píšeme u každé jednoelektronové funkce v determinantu jen kvantové číslo m a záporná m značíme \bar{m} . Kladná a záporná s oddělujeme svíslou čarou, přičemž kladné hodnoty s píšeme nalevo, záporné napravo od této čáry. Například

$$\begin{aligned}
\det\left(\left|1, \frac{1}{2}\right\rangle, \left|0, \frac{1}{2}\right\rangle, \left|-1, \frac{1}{2}\right\rangle\right) &\equiv (10\bar{1}|), \\
\det\left(\left|1, \frac{1}{2}\right\rangle, \left|0, \frac{1}{2}\right\rangle, \left|-1, -\frac{1}{2}\right\rangle\right) &\equiv (10|1), \\
\det\left(\left|1, \frac{1}{2}\right\rangle, \left|0, -\frac{1}{2}\right\rangle, \left|-1, -\frac{1}{2}\right\rangle\right) &\equiv (1|0\bar{1}), \\
\det\left(\left|1, -\frac{1}{2}\right\rangle, \left|0, -\frac{1}{2}\right\rangle, \left|-1, -\frac{1}{2}\right\rangle\right) &\equiv (|10\bar{1}).
\end{aligned} \tag{4.468}$$

Kombinací determinantů v prostoru $D(M_L, M_S)$ s touž hodnotou M_L a M_S lze nalézt stavy mající I ostrou hodnotu L a S kvantující \mathbf{L}^2 a \mathbf{S}^2 . Je-li prostor $D(M_L, M_S)$ jednorozměrný, musí mít tuto vlastnost už příslušný jediný determinant. V našem případě se jedná o prostor $D\left(0, \frac{3}{2}\right)$ s jediným determinantem daným prvním řádkem (4.468).

Zřejmě patří k termu $L = 0, S = 3/2$, tj. 4S , takže můžeme tento determinant zapsat ve tvaru $|LSM_L M_S\rangle$ jako

$$(10\bar{1}|) \equiv \left|0, \frac{3}{2}, 0, \frac{3}{2}\right\rangle. \tag{4.469}$$

Vhodnou kombinací determinantů v prostorech $D(M_L, M_S)$ obdržíme i ostatní ze 4 stavů tohoto termu lišící se průmětem M_S , stavu $\left|0, \frac{3}{2}, 0, -\frac{3}{2}\right\rangle$ však odpovídá opět jen jediný determinant $(10\bar{1}|)$.

Term ${}^{2S+1}L$ přispěje ke každému z prostorů $D(M_L, M_S)$ jediným stavem, takže mu můžeme přiřadit obdélníkové schéma o rozměrech $(2L+1) \times (2S+1)$ tvořené jedničkami:

Tab. 4.2

$M_S \backslash M_L$	S	$S-1$	\dots	$-S$
L	1	1	\dots	1
$L-1$	1	1	\dots	1
\vdots	\vdots	\vdots	\dots	
$-L$	1	1	\dots	1

Tabulku 4.2 pak můžeme přepsat s uvedením dimenzí prostorů $D(M_L, M_S)$ jako

$$\begin{array}{cccccccc}
 1 & 1 & & & & & 1 & 1 \\
 2 & 2 & & & & & 1 & 1 & 1 & 1 \\
 1 & 3 & 3 & 1 \equiv 1 & 1 & 1 & 1 \oplus 1 & 1 \oplus 1 & 1 \equiv 4S \oplus 2D \oplus 2P. & (4.470) \\
 2 & 2 & & & & & 1 & 1 & 1 & 1 \\
 1 & 1 & & & & & 1 & 1
 \end{array}$$

Na prostoru dvaceti determinantů konfigurace $(np)^3$ vede započtení zbytkové interakce ke vzniku termů $4S$ (čtyři stavy), $2D$ (10 stavů), $2P$ (6 stavů). Původně dvacetkrát degenerovaná energie se rozštěpí na tři hladiny uvedených degenerací. Podle Hundova pravidla vidíme, že nejnižše leží term $4S$.

V případě konfigurace $(nd)^2$ je dimenze prostoru determinantových funkcí rovna

$$N = \binom{10}{2} = 45. \quad (4.471)$$

Tyto funkce opět seřadíme do tabulky dle průmětů M_L a M_S :

3P (9 stavů), 1S (1 stav). Původní hladina se tedy rozštěpí zbytkovou interakcí na 5 hladin a podle Hundova pravidla leží nejnižší term 3F .

Konfigurace $(np)^4$ má tytéž stavy jako $(np)^2$ (dohromady tvoří uzavřenou slupku). Pro $(np)^2$ můžeme sestavit tabulku

Tab. 4.4

$M_S \backslash M_L$	1	0	-1
2		$(1 1)$	
1	$(1,0)$	$(0 1)(1 0)$	$(1,0)$
0	$(1,\bar{1})$	$(0 0)(1 \bar{1})(\bar{1} 1)$	$(\bar{1},\bar{1})$
-1	$(\bar{1},0)$	$(0 \bar{1})(\bar{1} 0)$	$(\bar{1},0)$
-2		$(\bar{1} \bar{1})$	

Kterou lze opět přepsat jako

$$\begin{array}{ccccccc}
 & 1 & & 1 & & & \\
 1 & 2 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\
 1 & 3 & 1 \equiv 1 \oplus 1 & 1 & 1 \oplus 1 \equiv {}^1D \oplus {}^3P \oplus {}^1S. & & (4.473) \\
 1 & 2 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\
 & 1 & & 1 & & &
 \end{array}$$

Na prostoru $N = \binom{6}{2} = 15$ jednodeterminantových stavů konfigurace

$(np)^2$, resp. $(np)^4$ máme tedy 1D (5 stavů), 3P (9 stavů), 1S (1 stav). Původní hladina se zbytkovou interakcí rozštěpí na 3 hladiny, z nichž nejnižší leží dle Hundova pravidla term 3P .

Nestacionární poruchová teorie

Věnujme se nyní případu, kdy je kvantový systém podroben působení časově závislé vnější poruchy. Příkladem může být atom nebo molekula interagující s elektromagnetickou vlnou. V takovém případě předpokládáme hamiltonián ve tvaru

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{W}(t), \quad (4.474)$$

v němž jsou vyznačeny časové závislosti poruchového členu $\hat{W}(t)$ a tedy i výsledného hamiltoniánu $\hat{H}(t)$. Neporušený hamiltonián \hat{H}_0 (např. atomu nebo molekuly před dopadem elektromagnetické vlny) budeme považovat za časově neproměnný.

Z výkladu základních pojmů kvantové mechaniky v kapitole 3 víme, že systém s hamiltoniánem \hat{H}_0 má stacionární stavy a budeme vycházet z toho, že jsou nám známy. Jejich energie E_n a vlnové funkce ψ_n zapíšeme přímo do již vyřešené neporušené úlohy

$$\hat{H}_0 \psi_n = E_n \psi_n. \quad (4.475)$$

Naproti tomu porušený hamiltonián (4.474) již žádné stacionární stavy nemá. Nestacionární poruchová teorie je tedy spojena s naprosto odlišným typem úlohy než teorie stacionární. Cílem nemůže být výpočet nových (porušených) stacionárních stavů, protože žádné takovéto stavy nemohou existovat. Základní úlohou je v tomto případě studium přechodů mezi neporušenými stavy vyvolané časově závislou poruchou.

Usnadníme si formulaci problému předpokladem, že nestacionární porucha \hat{W} působí pouze v časovém intervalu $0 < t < \tau$. V takovém případě je v časových intervalech $t < 0$ (před zapnutím poruchy) a $t > \tau$ (po vypnutí poruchy) $W(t) = 0$ a $H(t) = H_0$ a systém v nich má stacionární stavy.

Můžeme proto očekávat, že je-li systém až do zapnutí poruchy v určitém počátečním stavu, může se po jejím odeznění nalézat ve stavu jiném, neboli dojde k přechodu mezi stacionárními stavy.

K vyšetření změn kvantových stavů systému v celé časové škále je nutné řešit nestacionární Schrödingerovu rovnici. Nejobecnější tvar jejího řešení je rozvoj vlnové funkce do báze funkcí ψ_n stavového prostoru V

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n(t) \psi_n(\mathbf{r}) \exp\left(-i \frac{E_n}{\hbar} t\right). \quad (4.476)$$

Konkrétní řešení získáme volbou počáteční podmínky a výpočtem časově závislých koeficientů $c_n(t)$, které tvoří maticové elementy rozvoje evolučního operátoru v této bázi.

Volbou počáteční podmínky

$$\psi(\mathbf{r}, t = 0) = \psi_p \quad (4.477)$$

stanovíme, že byl kvantový systém před zapnutím poruchy v p -tém (počátečním) stavu popsaném neporušenou vlnovou funkcí ψ_p . Tato volba vede k jedinému konkrétnímu řešení

$$\psi^{(p)}(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n^{(p)}(t) \psi_n(\mathbf{r}) \exp\left(-i \frac{E_n}{\hbar} t\right), \quad (4.478)$$

kde počáteční hodnoty koeficientů $c_n^{(p)}(t)$ se určí z podmínky

$$\psi^{(p)}(\mathbf{r}, t = 0) = \sum_n c_n^{(p)}(t) \psi_n(\mathbf{r}) = \psi_p. \quad (4.479)$$

Snadno nahlédneme, že musí být

$$c_n^{(p)}(t = 0) = \delta_{np}. \quad (4.480)$$

Podají-li se nám vypočítat všechny koeficienty $c_n^{(p)}(t)$, můžeme pomocí nich určit veličinu

$$P_{p \rightarrow k}(\tau) = \left| c_k^{(p)}(t = \tau) \right|^2 = \left| \sum_p c_k^{(p)}(t) \right|^2, \quad (4.481)$$

kteřou lze s odvoláním na princip superpozice stavů oprávněně považovat za pravděpodobnost, že se systém v čase $t = \tau$ (při vypnutí poruchy) bude nalézat v k -tém (konečném) stavu.

Protože však byl kvantový systém před zapnutím poruchy až do okamžiku $t = 0$ v počátečním stavu charakterizovaném kvantovým číslem p , je $P_{p \rightarrow k}(\tau)$ zároveň pravděpodobnost přechodu

z počátečního stavu ψ_p do konečného stavu ψ_k .

Není možné stanovit, do kterého konkrétního konečného stavu systém působením nestacionární poruchy přejde. Vypočítat lze pouze pravděpodobnosti jednotlivých přechodů, z nichž některé mohou vyjít identicky rovny nule. Takové přechody se nazývají **zakázané přechody**, v ostatních případech hovoříme o **dovolených přechodech**. Souhrn dovolených a zakázaných přechodů nazýváme **Výběrovými pravidly**.

Změní-li se stacionární stav kvantového systému v jiný stacionární stav, je to nutně doprovázeno přebytkem nebo deficitem energie. Je-li např. poruchou elektromagnetické záření, projeví se to emisí nebo absorpcí fotonu, kterou můžeme experimentálně studovat. Proto je nestacionární poruchová teorie nejčastěji spojována se spektroskopii atomů, molekul, kondenzovaných soustav aj.

Teoreticky vypočítané pravděpodobnosti přechodů a výběrová pravidla pak mohou být vodítkem pro interpretaci spekter těchto mikrosystémů.

Pro konfrontaci teoretických výpočtů s experimentálními výsledky bývá někdy výhodnější počítat místo pravděpodobností přechodů (4.481) veličiny

$$w_{p \rightarrow k}(\tau) = \frac{d}{d\tau} P_{p \rightarrow k}(\tau), \quad (4.482)$$

kteřé mají význam pravděpodobností přechodů za jednotku času a měří se v jednotkách $[s^{-1}]$.

Věnujme se nyní postupu výpočtu koeficientů funkcí $c_n^{(p)}(t)$, jejichž znalost je nezbytná pro dosažení do vzorců (4.481) a (4.482). Nejprve dosadíme předpokládaný tvar řešení (4.478) do nestacionární Schrödingerovy rovnice:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^{(p)} &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n c_n^{(p)} \psi_n \exp\left(-i \frac{E_n}{\hbar} t\right) = \\ &= i\hbar \sum_n \frac{d}{dt} c_n^{(p)} \psi_n \exp\left(-i \frac{E_n}{\hbar} t\right) + i\hbar \sum_n c_n^{(p)} \psi_n \left(-i \frac{E_n}{\hbar}\right) \exp\left(-i \frac{E_n}{\hbar} t\right) = \\ &= H_0 \sum_n c_n^{(p)} \psi_n \exp\left(-i \frac{E_n}{\hbar} t\right) + \hat{W} \sum_n c_n^{(p)} \psi_n \exp\left(-i \frac{E_n}{\hbar} t\right). \end{aligned} \quad (4.483)$$

Druhý člen na druhém řádku a první člen na třetím řádku jsou díky platnosti rovnice (4.475) stejné, takže zbývá

$$i\hbar \sum_n \frac{d}{dt} c_n^{(p)} \psi_n \exp\left(-i \frac{E_n}{\hbar} t\right) = \hat{W} \sum_n c_n^{(p)} \psi_n \exp\left(-i \frac{E_n}{\hbar} t\right). \quad (4.484)$$

Utvoříme-li skalární součin funkce $\psi_k \exp\left(-i \frac{E_k}{\hbar} t\right)$ s oběma stranami této rovnice a využijeme-li ortonormality funkcí ψ_n , dostaneme soustavu rovnic pro výpočet časových závislostí koeficientů $c_k^{(p)}(t)$:

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_k^{(p)}(t) = \sum_n \langle \psi_k | \hat{W}(t) | \psi_n \rangle \exp\left(\frac{E_k - E_n}{\hbar} t\right) c_n^{(p)}(t). \quad (4.485)$$

Známe-li tvar poruchy W a je-li tato porucha dostatečně slabá, můžeme soustavu rovnic (4.485) řešit v první aproximaci poruchové teorie tak, že dosadíme do pravé strany (4.485) za neznámé funkce $c_n^{(p)}(t)$ jejich nulté přiblížení, kterým jsou jejich známé hodnoty v počátečním časovém okamžiku $t = 0$, tj.

$$c_n^{(p)}(t) \approx c_n^{(p)}(t=0) = \delta_{np}. \quad (4.486)$$

Diferenciální rovnice (4.485) se tím zjednoduší na

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_k^{(p)}(t) = \sum_n \langle \psi_k | \hat{W}(t) | \psi_p \rangle \exp\left(\frac{E_k - E_p}{\hbar} t\right) c_k^{(p)}(t). \quad (4.487)$$

Zajímáme-li se pouze o přechody, můžeme se při jejím řešení omezit na případy $k \neq p$ a po její integraci vyjádřit hledané funkce ve tvaru

$$c_k^{(p)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle \psi_k | \hat{W}(t) | \psi_p \rangle \exp\left(\frac{E_k - E_p}{\hbar} t\right) dt. \quad (4.488)$$

Fermiho zlaté pravidlo

Pro časově neproměnnou poruchu zapnutou v čase t_0 dostaneme do 1. řádu poruchové teorie

$$P_{p \rightarrow k}(t_0 \rightarrow t) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_k | \hat{W}(t) | \psi_p \rangle \right|^2 \delta(\omega_{kp}) \Delta t, \quad (4.489)$$

kde $\Delta t = t - t_0$ a úhlová frekvence

$$\omega_{kp} \equiv \frac{E_k - E_p}{\hbar}. \quad (4.490)$$

Funkce

$$\delta(\omega_{kp}) = \frac{\sin^2 \frac{\omega_{kp} \Delta t}{2}}{\pi \frac{\omega_{kp}^2 \Delta t}{2}} \quad (4.491)$$

má v okolí nuly ostré maximum pološířky

$$\text{FWHM} \approx 2\pi\Delta t \quad (4.492)$$

a výšky

$$I = \frac{\Delta t}{2\pi}. \quad (4.493)$$

Za dobu Δt dojde k přechodům prakticky pouze v oblasti tohoto maxima, tj.

$$\omega_{kp} \leq \frac{2\pi}{\Delta t}. \quad (4.494)$$

Označíme-li

$$\Delta E \equiv |E_k - E_p|, \quad (4.495)$$

dostaneme

$$\Delta E \Delta t \geq h, \quad (4.496)$$

což je vztah blízky Heisenbergově relaci neurčitosti mezi energií a časem.

Pokud lze na okolí E_i pohlížet jako na kontinuum hladin, např. jedná-li se o přechod do spojité části spektra, nebo se v tomto okolí nachází velké množství diskrétních hladin o celkové hustotě $\rho_k(E)$, můžeme pravděpodobnost (4.482) psát ve tvaru

$$w_{p \rightarrow k}(t_0 \rightarrow t) \equiv \frac{P_{p \rightarrow k}(t_0 \rightarrow t)}{\Delta t} = \frac{2\pi}{\hbar} |W|^2 \rho_k(E) \Big|_{E=E_i}, \quad (4.497)$$

kteřý udává rychlost přechodu z počátečního stavu p do celého jeho okolí $k \in K$, na kterém je porucha W přibližně konstantní. Vztah (4.497) nazýváme **Fermiho zlatým pravidlem** kvantové mechaniky. V případě harmonické poruchy o frekvenci ω

$$\hat{W} = \hat{h}^+ e^{i\omega t} + \hat{h}^- e^{-i\omega t} \quad (4.498)$$

zapnuté po dobu

$$\Delta t \gg \frac{2\pi}{\omega}, \quad (4.499)$$

dostaneme obdobným postupem jako v případě konstantní poruchy vztah

$$\omega_{kp} \approx \pm \omega, \quad (4.500)$$

neboli

$$E_k \approx E_p \pm \hbar \omega. \quad (4.501)$$

Fermiho zlaté pravidlo v tomto případě dává

$$w_{p \rightarrow k}(t_0 \rightarrow t) = \frac{2\pi}{\hbar} |h_{kp}^+|^2 \rho_k(E) \Big|_{E=E_i - \hbar\omega} = \frac{2\pi}{\hbar} |h_{kp}^-|^2 \rho_k(E) \Big|_{E=E_i + \hbar\omega}. \quad (4.502)$$

Máme-li periodickou poruchu která není harmonická, můžeme ji pomocí Fourierovy analýzy rozložit na harmonické komponenty a počítat pravděpodobnost přechodu pro každou komponentu zvlášť.

Fotoelektrický jev

Hamiltonián atomu vodíku má tvar

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{\hat{r}}, \quad (4.503)$$

Hamiltonián, popisující interakci jeho elektronu s elektromagnetickým polem, má tvar

$$\hat{H}(t) = \frac{1}{2m_e} \left(\hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}, t) \right)^2 + e\varphi(\hat{\mathbf{r}}) - \frac{e^2}{\hat{r}}. \quad (4.504)$$

Ve speciální **coulombické kalibraci**

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{A} &= 0, \\ \Phi &= 0, \end{aligned} \quad (4.505)$$

lze přepsat (4.504) do tvaru

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 - \frac{e}{m_e c} \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}, t) \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{m_e c} \mathbf{A}^2(\hat{\mathbf{r}}, t) \approx \hat{H}_0 - \frac{e}{m_e c} \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}, t) \cdot \hat{\mathbf{p}}. \quad (4.506)$$

Druhý člen napravo (4.506) budeme považovat za poruchu $\hat{W}(t)$ a za vektorový potenciál dosadíme monochromatickou vlnu

$$\hat{W}(t) = -\frac{2eA_0 \boldsymbol{\varepsilon}}{m_e c} \cos(\boldsymbol{\kappa} \hat{\mathbf{r}} - \omega t) = -\frac{eA_0}{m_e c} \left(e^{i(\boldsymbol{\kappa} \hat{\mathbf{r}} - \omega t)} + e^{-i(\boldsymbol{\kappa} \hat{\mathbf{r}} - \omega t)} \right) \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{p}}, \quad (4.507)$$

kde $\boldsymbol{\varepsilon}$ je vektor polarizace vln, $\boldsymbol{\kappa}$ je vlnový vektor. Nás bude zajímat pouze existence, stačí tedy vzít pouze část

$$\hat{W}(t) = \hat{h} e^{-i\omega t}, \quad (4.508)$$

kde

$$\hat{h} = -\frac{eA_0}{m_e c} e^{i\boldsymbol{\kappa} \hat{\mathbf{r}}} \boldsymbol{\varepsilon} \hat{\mathbf{p}}. \quad (4.509)$$

Vlnová funkce základního stavu atomu vodíku je

$$\psi_p(\mathbf{r}) = R_{10}(r) Y_{00}(\vartheta, \varphi) = \frac{e^{i\boldsymbol{\kappa} \hat{\mathbf{r}}}}{\sqrt{\pi a_0^3}}, \quad (4.510)$$

kde \mathbf{k} je vlnový vektor elektronu s energií E_e ,

$$E_e = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (4.511)$$

Výpočet přechodu mezi spojitou a diskrétní částí spektra zjednodušíme předpokladem, že elektron není zcela volný, alebž uzavřený v trojrozměrné nekonečně hluboké pravoúhlé potenciálové jámě o objemu V . Budeme předpokládat, že rozměry jámy jsou tak velké, že výrazněji neovlivní spektrum atomu vodíku se kterým počítáme. Nakonec provedeme limitu $V \rightarrow \infty$.

Vlnová funkce elektronu v krabici má tvar

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\sqrt{V}}. \quad (4.512)$$

V tomto případě je \mathbf{k} důsledkem konečných rozměrů kvantovaná veličina. Pokud je však objem V dostatečně velký, lze s ní nadále počítat jako se spojitou.

Objem fázového prostoru klasicky se pohybujícího volného elektronu v krabici je

$$V_{\Omega}(E) = \int_V d^3\mathbf{x} \int \delta\left(E - \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e}\right) d^3\mathbf{p} = V \int_{\Omega} d\Omega \int_0^{\infty} \delta\left(E - \frac{p^2}{2m_e}\right) p^2 dp. \quad (4.513)$$

Budeme se ptát po hustotě hladin s vlnovým vektorem mířícím do elementu prostorového úhlu $d\Omega$, tj.

$$\begin{aligned} \frac{d\rho(E)}{d\Omega} &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{dV_{\Omega}(E)}{d\Omega} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\infty} \delta\left(E - \frac{p^2}{2m_e}\right) p^2 dp = \\ &= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{2m_e}{\sqrt{2m_e E}} \delta\left(p - \sqrt{2m_e E}\right) p^2 dp = \\ &= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{2m_e}{\sqrt{2m_e E}} 2m_e E = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} m_e \sqrt{2m_e E}. \end{aligned} \quad (4.514)$$

či v závislosti na veličině k

$$\frac{d\rho(k)}{d\Omega} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \hbar k m_e. \quad (4.515)$$

K výpočtu pravděpodobnosti, resp. rychlosti přechodu použijeme Fermiho zlaté pravidlo. Maticový element, který v něm vystupuje je

$$\begin{aligned} h_{kp} &= \langle \psi_k | \hat{h} | \psi_p \rangle = -\frac{eA_0}{m_e c} \int \psi_k^*(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} \psi_p(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \\ &= \frac{i\hbar e A_0}{m c \sqrt{\pi a_0^3 V}} \boldsymbol{\varepsilon} \int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} \nabla e^{-\frac{r}{a_0}} d^3\mathbf{r} = \frac{i\hbar e A_0}{m c a_0 \sqrt{\pi a_0^3 V}} \boldsymbol{\varepsilon} \int e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{\mathbf{r}}{r} e^{-\frac{r}{a_0}} d^3\mathbf{r} = \\ &= \frac{i\hbar e A_0}{m c a_0 \sqrt{\pi a_0^3 V}} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{I}(\mathbf{q}). \end{aligned} \quad (4.516)$$

Jediný vektor, na kterém závisí integrál $\mathbf{I}(\mathbf{q})$ je právě $\mathbf{q} \equiv \mathbf{k} - \mathbf{k}'$. To ale znamená, že integrál musí být možné vyjádřit jako

$$\mathbf{I} = \mathbf{q} I. \quad (4.517)$$

Budeme tedy počítat výraz

$$q^2 I = \int e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{\mathbf{q}\mathbf{r}}{r} e^{-\frac{r}{a_0}} d^3\mathbf{r}. \quad (4.518)$$

Položíme-li osu z paralelní s vektorem \mathbf{q} a přejdeme do sférických souřadnic, máme

$$q^2 I = \int_0^\infty r e^{-\frac{r}{a_0}} dr \int_0^\pi e^{iqr \cos\vartheta} q r \cos\vartheta \sin\vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi. \quad (4.519)$$

Řešení provádíme nejprve substitucí

$$\begin{aligned}
 u &= \cos \vartheta \\
 du &= -\sin \vartheta d\vartheta
 \end{aligned}
 \tag{4.520}$$

po níž přejde integrál (4.519) na

$$q^2 I = 2\pi q \int_0^{\infty} r e^{-\frac{r}{a_0}} dr \int_{-1}^1 e^{iqr u} u du .
 \tag{4.521}$$

Dále již postupujeme per partes

$$\begin{aligned}
 q^2 I &= 2\pi q \int_0^{\infty} r e^{-\frac{r}{a_0}} dr \left\{ \left[\frac{ue^{iqr u}}{iqr} \right]_{-1}^1 - \frac{1}{iqr} \int_{-1}^1 e^{iqr u} du \right\} = \\
 &= 2\pi q i \int_0^{\infty} r e^{-\frac{r}{a_0}} dr \left\{ \frac{e^{iqr} + e^{-iqr}}{qr} + i \frac{e^{iqr} - e^{-iqr}}{(qr)^2} \right\} = \\
 &= 2\pi i \int_0^{\infty} r \left[e^{-r\left(\frac{1}{a_0} + iq\right)} + e^{-r\left(\frac{1}{a_0} - iq\right)} \right] dr - \frac{2\pi}{q} \int_0^{\infty} \left[e^{-r\left(\frac{1}{a_0} + iq\right)} - e^{-r\left(\frac{1}{a_0} - iq\right)} \right] dr = \\
 &= -2\pi i J_1 - \frac{2\pi}{q} J_2 .
 \end{aligned}
 \tag{4.522}$$

Protože pro $\alpha > 0$ platí

$$\begin{aligned}
 \int_0^{\infty} e^{-\alpha r} dr &= \frac{1}{\alpha}, \\
 \int_0^{\infty} r e^{-\alpha r} dr &= \frac{1}{\alpha} \int_0^{\infty} e^{-\alpha r} dr = \frac{1}{\alpha^2},
 \end{aligned}
 \tag{4.523}$$

takže

$$J_1 = \frac{1}{\left(\frac{1}{a_0} + iq\right)^2} + \frac{1}{\left(\frac{1}{a_0} - iq\right)^2} = a_0^2 \frac{(1 - iqa_0)^2 + (1 + iqa_0)^2}{(1 + q^2 a_0^2)^2} = \frac{2a_0(1 - q^2 a_0^2)}{(1 + q^2 a_0^2)^2},$$

$$J_1 = \frac{1}{\frac{1}{a_0} + iq} - \frac{1}{\frac{1}{a_0} - iq} = a_0 \frac{1 - iqa_0 - 1 - iqa_0}{1 + q^2 a_0^2} = \frac{2iqa_0^2}{1 + q^2 a_0^2},$$

(4.524)

a po dosazení do (4.522) dostaneme

$$q^2 I = -4\pi i a_0^2 \left[\frac{1 - q^2 a_0^2}{(1 + q^2 a_0^2)^2} - \frac{1}{1 + q^2 a_0^2} \right] = -4\pi i a_0^2 \frac{1 - q^2 a_0^2 - 1 - q^2 a_0^2}{1 + q^2 a_0^2} =$$

$$= \frac{8i\pi q^2 a_0^4}{(1 + q^2 a_0^2)^2},$$

(4.525)

neboli

$$\mathbf{I} = \frac{8i\pi q^2 a_0^4}{(1 + q^2 a_0^2)^2} \mathbf{q}.$$

(4.526)

Pro hledaný maticový element odtud plyne

$$h_{kp} = \frac{i\hbar e A_0}{mca_0 \sqrt{\pi a_0^3 V}} \frac{8i\pi q^2 a_0^4}{(1 + q^2 a_0^2)^2} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot (\boldsymbol{\kappa} - \mathbf{k}) = \frac{i\hbar e A_0}{mca_0 \sqrt{\pi a_0^3 V}} \frac{8i\pi q^2 a_0^4}{(1 + q^2 a_0^2)^2} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{k},$$

(4.527)

neboť z vlastností coulombické kalibrace plyne $\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\kappa} = 0$.

Nyní již máme v rukou vše, co potřebujeme k použití Fermiho zlatého pravidla (4.502):

$$\begin{aligned} \frac{dw_{p \rightarrow k}}{d\Omega} &= \frac{2\pi}{\hbar} |h_{kp}|^2 \frac{d\rho}{d\Omega} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \frac{i\hbar e A_0}{m c a_0 \sqrt{\pi a_0^3 V}} \frac{8i\pi q^2 a_0^4}{(1+q^2 a_0^2)^2} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{k} \right|^2 \frac{V \hbar k m}{(2\pi \hbar)^3} = \\ &= \frac{k (4e A_0 \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{k})^2 a_0^3}{\pi \hbar m_e c^2 (1+q^2 a_0^2)^4}. \end{aligned} \quad (4.528)$$

Účinný průřez procesu je definován jako poměr počtu procesů $p \rightarrow k$ za jednotku času ku celkovému toku částic. V našem případě je to tedy absorbovaná energie za jednotku času dělená tokem energie dopadajícího elektromagnetického záření, neboli

$$\frac{d\sigma_{p \rightarrow k}}{d\Omega} = \frac{U_{p \rightarrow k}}{\Phi}. \quad (4.529)$$

Absorbovaná energie za jednotku času je dána součinem rychlosti přechodu (4.528) a absorbované energie $E = \hbar\omega$

$$U_{p \rightarrow k} = \hbar\omega \frac{dw_{p \rightarrow k}}{d\Omega}. \quad (4.530)$$

Tok energie je součin rychlosti přenosu energie a hustoty energie:

$$\Phi = \frac{c}{16\pi} (\mathbf{E}_0^2 + \mathbf{B}_0^2) = \frac{c}{16\pi} \frac{8A_0^2 \omega^2}{c^2} = \frac{A_0^2 \omega^2}{2\pi c}. \quad (4.531)$$

Po dosazení do (4.529) tedy máme

$$\frac{d\sigma_{p \rightarrow k}}{d\Omega} = \frac{2\pi \hbar c}{\omega A_0^2} \frac{dw_{p \rightarrow k}}{d\Omega} = \frac{32e^2 (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{k})^2 k a_0^3}{m c \omega (1+q^2 a_0^2)^4}. \quad (4.532)$$

Natočme nyní soustavu souřadnou tak, aby vektor polarizace $\boldsymbol{\varepsilon}$ mířil do směru osy x , vlnový vektor dopadající vlny \mathbf{k} do směru osy z . Ve sférických souřadnicích pak dostaneme

$$\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{k} = k \sin \vartheta \cos \varphi,$$

$$q^2 = k^2 - 2\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\kappa} + \kappa^2 = k^2 - 2k \frac{\omega}{c} \cos \vartheta + \left(\frac{\omega}{c} \right)^2. \quad (4.533)$$

Energii, kterou získá vyražený elektron, aproximujeme energií dopadajících fotonů

$$k = \frac{\sqrt{2m_e E_e}}{\hbar} = \frac{\sqrt{2m_e \omega c}}{\hbar}, \quad (4.534)$$

přičemž zanedbáváme vliv coulombického pole atomu na vyražený elektron, který tak popisujeme jako volný.

Jelikož $\kappa = \frac{\omega}{c}$, dostáváme

$$\frac{\kappa}{k} = \frac{\hbar k}{2mc} = \frac{p}{2mc} = \frac{v}{2c} \quad (4.535)$$

a můžeme aproximovat

$$1 + q^2 a_0^2 \approx 1 + k^2 a_0^2 \left(1 - \frac{v}{c} \cos \vartheta \right) \approx k^2 a_0^2 \left(1 - \frac{v}{c} \cos \vartheta \right). \quad (4.536)$$

Diferenciální účinný průřez tak můžeme aproximovat jako

$$\frac{d\sigma_{p \rightarrow k}}{d\Omega} \approx \frac{32e^2}{mc\omega (ka_0)^5} \frac{\sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi}{\left(1 - \frac{v}{c} \cos \vartheta \right)^4}. \quad (4.537)$$

Ten nabývá maxima pro $\varphi = 0$ a pro ϑ dané rovnicí

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\vartheta} \frac{\sin^2 \vartheta}{1 - \frac{v}{c} \cos \vartheta} &= 2 \sin \vartheta \cos \vartheta \left(1 - \frac{v}{c} \cos \vartheta\right)^4 - 4 \frac{v}{c} \sin^3 \vartheta \left(1 - \frac{v}{c} \cos \vartheta\right)^3 = \\ &= 2 \cos \vartheta - 2 \frac{v}{c} \cos^2 \vartheta - \frac{v}{c} \sin^2 \vartheta = 0. \end{aligned} \quad (4.538)$$

Ta má řešení

$$\cos \vartheta = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 8 \left(\frac{v}{c}\right)^2}}{2 \frac{v}{c}} \approx \frac{c}{2v} \left[-1 \pm 1 \pm 4 \left(\frac{v}{c}\right)^2 \right] \approx \begin{cases} \frac{c}{v} \\ 2 \frac{v}{c} \end{cases} \quad (4.539)$$

První řešení nevyhovuje, neboť pravá strana je větší než 1. Maximální pravděpodobnost emise je tedy do směru

$$\vartheta = \frac{\pi}{2} - 2 \frac{v}{c}, \quad \varphi = 0. \quad (4.540)$$

Molekulová spektra

Snahou je separovat operátor kinetické energie na

$$\hat{T}_n = \hat{T}^{transl} + \hat{T}^{rot} + \hat{T}^{vnitřní}, \quad (4.541)$$

kde by každý z dílčích operátorů působil jen na jeden typ souřadnic a pro energie platilo

$$E = E^{transl} + E^{rot} + E^{vnitřní}. \quad (4.542)$$

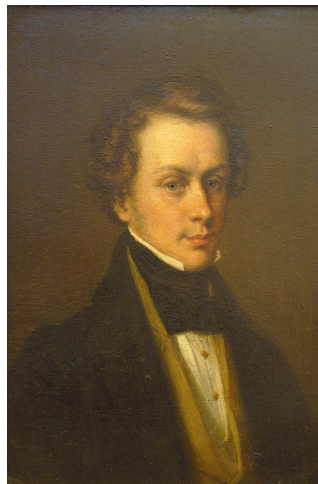
Translační pohyb

Translační pohyb lze exaktně separovat přechodem do těžišťové soustavy souřadnic (inerciální), kde samozřejmě platí

$$E^{transl} = \frac{p^2}{2M} = \frac{Mv^2}{2}. \quad (4.543)$$

Při interakci translačního pohybu molekuly s dopadajícím zářením frekvence f dochází vlivem dopplerova jevu k frekvenčnímu posuvu

$$\Delta f = \frac{v}{c} f. \quad (4.544)$$



Christian Andreas Doppler (1803 – 1853)

Rotační pohyb

Při zanedbání vnitřních pohybů molekuly platí

$$T^{rot} = \frac{\hat{L}^2}{2J_a} + \left(\frac{1}{2J_b} - \frac{1}{2J_a} \right) \hat{L}_b^2 + \left(\frac{1}{2J_b} - \frac{1}{2J_a} \right) \hat{L}_a^2, \quad (4.545)$$

kde J_i jsou momenty setrvačnosti ve směru hlavních os i momentu setrvačnosti, \hat{L} , \hat{L}_i jsou operátor celkového impulsmomentu a

operátory impulsmomentu ve směru hlavních os momentu setrvačnosti.

V případě dvouatomové molekuly se operátor (4.545) zjednoduší na

$$\hat{T}^{rot} = \frac{\hat{L}^2}{2J} \quad (4.546)$$

jehož vlastní hodnoty jsou

$$E_l^{rot} = \frac{\hbar^2}{2J} l(l+1), \quad l = 0, 1, \dots \quad (4.547)$$

Pro každou hodnotu rotačního kvantového čísla l je hladina $(2l + 1)$ -krát degenerovaná.

U molekul s nenulovým elektrickým dipólovým momentem může docházet a absorpčním a emisním přechodům mezi rotačními stavy.

Přitom opět platí výběrové pravidlo

$$\Delta l = \pm 1. \quad (4.548)$$

Rezonanční frekvence pro jednotlivé přechody je tedy dána rozdílem

$$h\nu_{ij} = \frac{\hbar^2}{2J} [l_i(l_i - 1) - l_k(l_k - 1)] = i \frac{\hbar^2}{J}, \quad i - k = 1. \quad (4.549)$$

Jelikož jsou ve skutečnosti molekulové vazby elastické, dochází vlivem odstředivé síly k deformaci molekuly. Označíme-li tuhost vazby jako k , bude elastická síla, působící na jádra molekuly $k(R - R_0)$, kde výraz v závorce představuje vychýlení jader z rovnovážné polohy vlivem odstředivé síly. Tato síla reprezentuje běžnou dostředivou sílu, takže můžeme položit

$$k(R - R_0) = \omega^2 MR, \quad (4.550)$$

odkud

$$R = \frac{kR_0}{k - M\omega^2}. \quad (4.551)$$

Celková energie rotující molekuly je tedy součtem její rotační kinetické energie a elastické potenciální energie napjaté vazby:

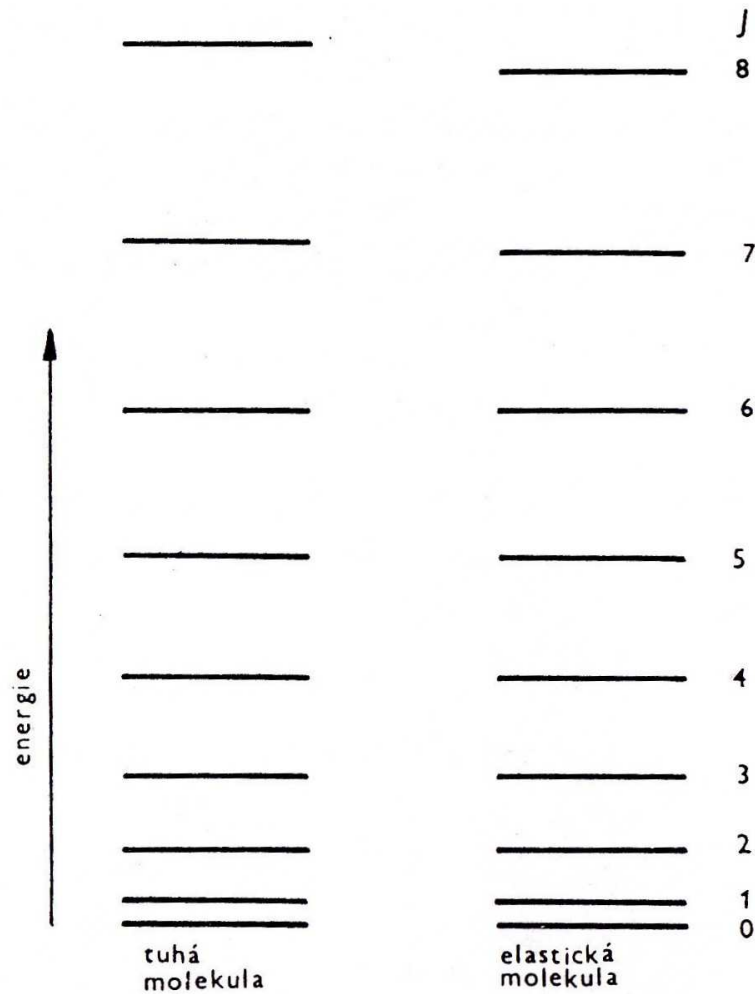
$$\begin{aligned} E^{rot} &= \frac{1}{2} \left(J\omega^2 + k \cdot (R - R_0)^2 \right) = \frac{1}{2} \left(J\omega^2 + \frac{M^2 \omega^4 R^2}{k} \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left(J\omega^2 + \frac{(J\omega^2)^2}{kR^2} \right) = \frac{L^2}{2J} \left(1 + \frac{L^2}{JkR^2} \right). \end{aligned} \quad (4.552)$$

Pro celkovou energii elastické dvouatomové molekuly tak dostáváme

$$E^{rot} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2J} \left(1 + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{JkR^2} \right) \approx \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2MR_0^2} \left(1 + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{MkR_0^4} \right). \quad (4.553)$$

Srovnáním (4.549) a (4.553) se ukazuje, že rotační energetické hladiny elastické molekuly jsou nižší, než odpovídající hladiny tuhé molekuly.

Obr. 4.11



Vibrační energetické hladiny

Teorie malých kmitů molekul vychází z jednoduchého modelu, v němž atomy (hmotné body) kmitají okolo rovnovážných poloh. V dvouatomové molekule je potenciální energie $V(r)$ vyjádřena vztahem

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2, \quad (4.554)$$

kde r_0 je rovnovážná mezijaderná vzdálenost a k je silová konstanta. Energie vibračních hladin dvouatomové molekuly je v aproximaci harmonického oscilátoru kvantována a určena vztahem

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \nu \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (4.555)$$

kde v je vibrační kvantové číslo nabývající hodnot $0, 1, 2, 3, \dots$, h je Planckova konstanta, ν je frekvence vibrace a μ je redukovaná hmotnost.

Vyjdeme z předpokladu, že vnější pohyb molekuly byl odseparován. Ve Schrödingerově rovnici tak zbývá již jen vzájemný pohyb jader

$$\hat{T}_n^{\text{vnitřní}} \Theta(\{\xi\}) + E^e(\{\xi\}) \Theta(\{\xi\}) = E^{\text{vnitřní}} \Theta(\{\xi\}). \quad (4.556)$$

Rovnice (4.556) obsahuje $3N - 6$ vnitřních stupňů volnosti (pro speciální případ lineární molekuly je to $3N - 5$, neboť odečítáme 3 stupně volnosti na translaci, ale jen 2 na rotaci, která je v ose molekuly invariantní). Rovnici (4.556) nelze obecně analyticky řešit, v případě dostatečně tuhých molekul lze však použít tzv. **aproximaci malých výchylek**:

$$\hat{T}_n^{\text{vnitřní}} = \sum_{j,k=1}^{3N-6} T_{jk} \frac{\partial^2}{\partial \Delta \xi_j \partial \Delta \xi_k}. \quad (4.557)$$

V případě víceatomové molekuly můžeme potenciální energii vyjádřit pomocí Taylorova rozvoje

$$V = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots \quad (4.558)$$

kde V_0 značí potenciální energii rovnovážného stavu molekuly (a zpravidla ji pokládáme rovnu nule), druhý člen je roven nule, což odpovídá podmínce pro minimum energie

$$\left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 = 0, \quad (4.559)$$

q_i jsou souřadnice výchylek z rovnovážné polohy.

Označíme-li druhé parciální derivace ve třetím členu rozvoje k_{ij} (**silové konstanty**) a zanedbáme členy řádu vyššího než 2 (harmonická aproximace), potom dostáváme

$$V_{ij} = V_0(q_0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{3N-6} F_{ij} q_i q_j, \quad (4.560)$$

a Schrödingerova rovnice (4.556) získá tvar

$$\sum_{i,k=1}^{3N-6} \left[F_{ik} q_i q_k - T_{ik} \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_k} \right] \Theta(q) = [E^{\text{vnitřní}} - V_0(q_0)](q). \quad (4.561)$$

Pro jednu vnitřní souřadnici ($3N - 6 = 0$) je tato rovnice rovnicí

lineárního harmonického oscilátoru s hmotností $\mu = \frac{2\hbar^2}{T}$ a vlastní

frekvencí $f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{4FT}{\hbar^2}}$. Rovnici (4.561) bychom tedy uměli

vyřešit, pokud by se nám ji podařilo převést na diagonální tvar. Dá se ukázat, že to lze provést použitím lineární transformace

$$Q_i = \sum_{j=1}^{3N-6} L_{ij} q_j. \quad (4.562)$$

Ačkoli tedy vnitřní pohyb vibrující molekuly není jednoduchý harmonický pohyb, lze jej rozložit na jednoduché harmonické vibrační pohyby – tzv. **normální vibrace** nebo **normální vibrační mody** molekuly. Každému z nich přísluší v dané molekule určitá frekvence. Počet normálních vibrací odpovídá počtu vibračních stupňů volnosti. Dále jsme viděli, že lze nalézt souřadnice Q_i v nichž se hamiltonián pro vibrační pohyb víceatomové molekuly redukuje do diagonální formy a může být vyjádřen pomocí čtverců těchto souřadnic a jejich derivací

$$\hat{H}_v = \sum_{i=1}^{3N-6} \left[\left(\sum_{j,k=1}^{3N-6} F_{jk} L_{ji}^{-1} L_{ki}^{-1} \right) Q_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{3N-6} T_{jk} L_{ji} L_{ki} \right) \frac{\partial^2}{\partial \zeta_i^2} \right]. \quad (4.563)$$

Tím dostáváme hamiltonián ve tvaru součtu $3N - 6$ hamiltoniánů lineárních harmonických oscilátorů, které právě nazýváme normálními vibračními módy. S ohledem na vztah mezi parametry oscilátoru a členy v jeho hamiltoniánu můžeme (4.563) přepsat do tvaru

$$\hat{H}_v = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{\mu_i} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \lambda_i \mu_i Q_i^2, \quad (4.564)$$

kde λ_i jsou konstanty. Schrödingerovu rovnici pro vibrační pohyb molekuly

$$\hat{H}_v \chi_v = E_v \chi_v, \quad (4.565)$$

kde E_v je celková vibrační energie a χ_v je celková vibrační vlnová funkce, lze separovat na $3N - 6$ rovnic (v případě nelineární molekuly)

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2 \chi_{v_i}^i}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \chi_{v_i}^i(Q_i) = E_{v_i} \chi_{v_i}^i(Q_i) \quad i = 1, 2, \dots, 3N - 6 \quad (4.566)$$

přičemž celková vibrační energie je rovna součtu vlastních hodnot E_{v_i} a vibrační vlnová funkce molekuly je součinem vibračních funkcí $\chi_{v_i}^i(Q_i)$

$$E_v = \sum_{i=1}^{3N-6} E_{v_i}, \quad (4.567)$$

$$\chi_v = \prod_{i=1}^{3N-6} \chi_{v_i}^i(Q_i).$$

Rovnice (4.566) má tvar rovnice harmonického oscilátoru, a tedy vibrační energie E_{v_i} pro jednotlivé normální vibrace jsou dány vztahem

$$E_{v_i} = \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \hbar f_i, \quad (4.568)$$

kde v_i je vibrační kvantové číslo a v_i je vibrační frekvence i -té normální vibrace odpovídající normální souřadnici Q_i , přičemž

$$f_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_i}{\mu_i}} = \sqrt{\lambda_i}. \quad (4.569)$$

Vibrační vlnové funkce mají tvar

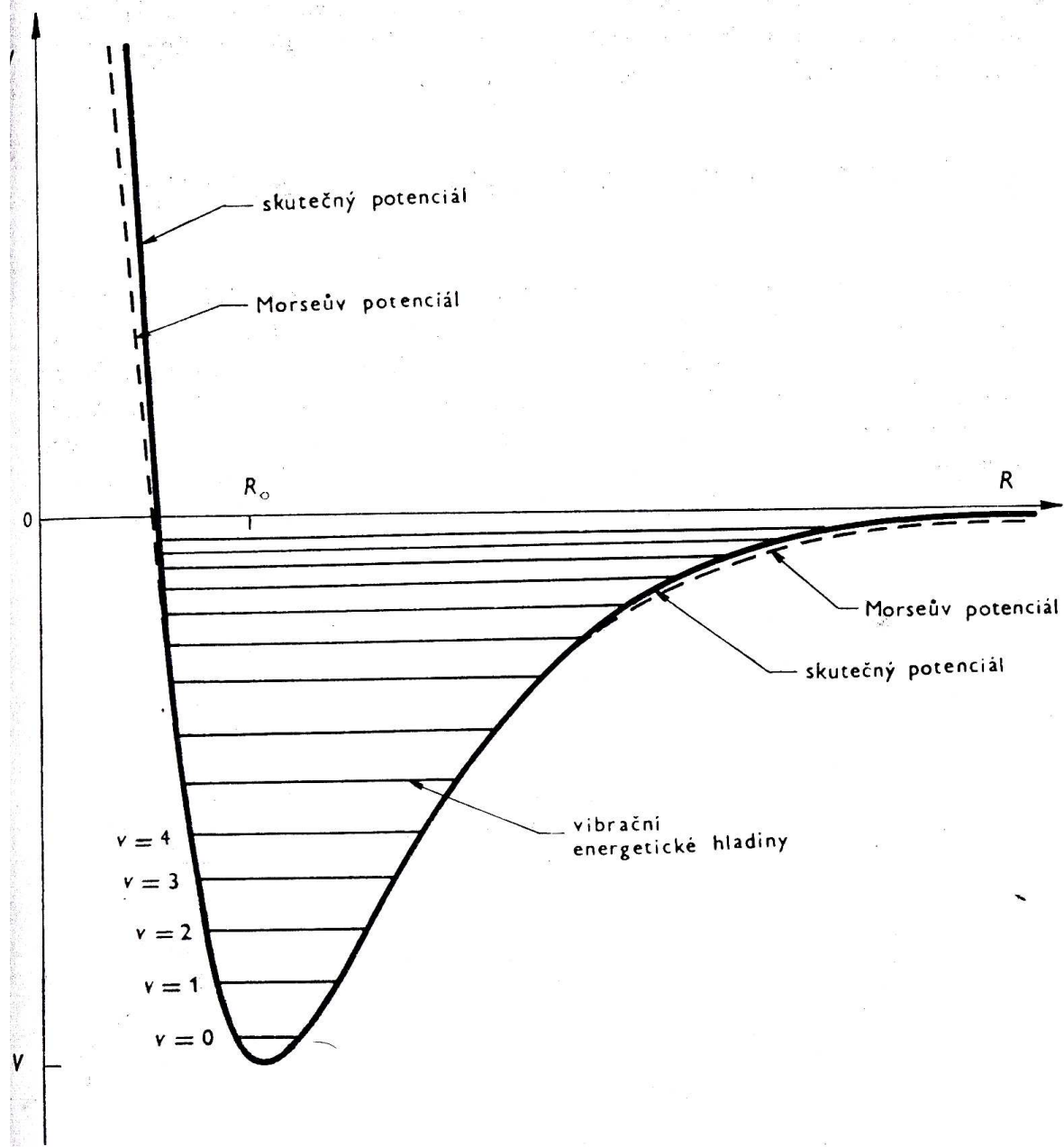
$$\chi_{v_i}^i(\xi_i) = N_{v_i} H_{v_i}(\xi_i) \exp\left(-\frac{1}{2}\xi_i^2\right) \quad \text{kde} \quad \xi_i = \lambda_i^{1/4} Q_i \quad (4.570)$$

kde $H_{v_i}(\xi_i)$ je Hermitův polynom stupně v_i .



Charles Hermite (1822 – 1901)

Obr. 4.12



Vliv spinu na energie elektronových stavů

Předpokládejme přechod, při němž elektron přejde z výchozího orbitalu φ_i na orbital φ_j . Předpokládejme dále, že výchozí orbital je obsazen dvěma elektrony 1, 2. Spinové části vlnové funkce elektronu značíme $\alpha(s_z = 1/2)$, $\beta(s_z = -1/2)$. Slaterův determinant pro základní stav bude

$$\begin{aligned}
 D_{II} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_I(1)\alpha(1) & \varphi_I(2)\alpha(2) \\ \varphi_I(1)\alpha(1) & \varphi_I(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_I(1)\varphi_I(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)].
 \end{aligned}
 \tag{4.571}$$

Tato vlnová funkce je vlastní funkcí operátoru celkového spinu i operátoru zetové komponenty spinu. Je symetrická vzhledem k výměně elektronů v prostorové části a antisymetrická v části spinové. Celková velikost spinu je rovna nule.

Pro excitovaný stav dostáváme 4 možné Slaterovy determinanty:

$$\begin{aligned}
 D_{IJ}^1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_I(1)\alpha(1) & \varphi_I(2)\alpha(2) \\ \varphi_J(1)\alpha(1) & \varphi_J(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_I(1)\varphi_J(2) - \varphi_J(1)\varphi_I(2)] \alpha(1)\alpha(2),
 \end{aligned}
 \tag{4.572}$$

$$\begin{aligned}
 D_{IJ}^2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_I(1)\beta(1) & \varphi_I(2)\beta(2) \\ \varphi_J(1)\beta(1) & \varphi_J(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_I(1)\varphi_J(2) - \varphi_J(1)\varphi_I(2)] \beta(1)\beta(2),
 \end{aligned}
 \tag{4.573}$$

$$\begin{aligned}
 D_{IJ}^3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_I(1)\alpha(1) & \varphi_I(2)\alpha(2) \\ \varphi_J(1)\beta(1) & \varphi_J(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_I(1)\varphi_J(2)\alpha(1)\beta(2) - \varphi_J(1)\varphi_I(2)\beta(1)\alpha(2)],
 \end{aligned}
 \tag{4.574}$$

$$\begin{aligned}
 D_{IJ}^4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_I(1)\beta(1) & \varphi_I(2)\beta(2) \\ \varphi_J(1)\alpha(1) & \varphi_J(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_I(1)\varphi_J(2)\beta(1)\alpha(2) - \varphi_J(1)\varphi_I(2)\alpha(1)\beta(2)].
 \end{aligned}
 \tag{4.575}$$

První dva determinanty jsou již vlastními funkcemi operátoru celkového spinu i operátoru projekce celkového spinu do osy z , takže je můžeme považovat za možné vlnové funkce. Pro druhé dva determinanty to neplatí, ale můžeme snadno sestavit vlastní funkce jejich lineárními kombinacemi:

$$\begin{aligned}\Phi_T(1,2) &= \frac{1}{2}(D_{IJ}^3 + D_{IJ}^4) = \\ &= [\varphi_I(1)\varphi_J(2) - \varphi_J(1)\varphi_I(2)] + [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)], \\ \Phi_S(1,2) &= \frac{1}{2}(D_{IJ}^3 - D_{IJ}^4) \\ &= [\varphi_I(1)\varphi_J(2) - \varphi_J(1)\varphi_I(2)] + [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)].\end{aligned}\tag{4.576}$$

Výsledkem jsou tedy 4 možné vlnové funkce.

První tři mají prostorovou část antisymetrickou vůči výměně elektronů a spinovou část symetrickou. Celková hodnota spinu je rovna 1 a projekce spinu do osy z jsou po řadě +1, -1, 0. Energie odpovídající těmto třem vlnovým funkcím je stejná (viz níže). Jedná se tedy o 3x degenerovanou energetickou hladinu. Při umístění molekuly do magnetického pole se Zeemanovým efektem hladiny rozštěpí podle S_z , takže dostaneme trojici blízkých hladin. Excitovanému stavu, který lze charakterizovat jednou z těchto tří vlnových funkcí říkáme stav **tripletní**.

Čtvrtá vlnová funkce má prostorovou část symetrickou vůči výměně elektronů a spinovou část antisymetrickou. Celková hodnota spinu je rovna 0. Jedná se o nedegenerovanou energetickou hladinu, která se při umístění molekuly do magnetického pole samozřejmě neštěpí. Excitovanému stavu, který představuje tato vlnová funkce, říkáme stav **singletní**. (Singletní byl i výše uvažovaný základní stav).

Při výpočtu celkové energie excitovaného stavu po přechodu $I \rightarrow J$ jako diagonálního maticového prvku hamiltoniánu se rozdíl mezi singletním a tripletním stavem může projevit pouze při výpočtu příspěvku elektrostatického odpuzování mezi elektrony 1, 2. Jedná se tedy o porovnání velikostí integrálů přes prostorové souřadnice elektronů 1,2:

$$\Delta E_T = \left\langle \Phi_T(1,2) \left| \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \Phi_T(1,2) \right\rangle, \quad (4.577)$$

$$\Delta E_S = \left\langle \Phi_S(1,2) \left| \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \Phi_S(1,2) \right\rangle.$$

Když dosadíme výše uvedený tvar prostorových částí vlnových funkcí, zjistíme, že se v obou případech výsledek skládá ze dvou jednodušších integrálů, a to Coulombického integrálu.

$$C_{IJ} = \left\langle \varphi_I(1)\varphi_J(2) \left| \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \varphi_I(1)\varphi_J(2) \right\rangle = \quad (4.578)$$

$$= \left\langle \varphi_J(1)\varphi_I(2) \left| \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \varphi_J(1)\varphi_I(2) \right\rangle,$$

a výměnného integrálu

$$K_{IJ} = \left\langle \varphi_I(1)\varphi_J(2) \left| \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \varphi_J(1)\varphi_I(2) \right\rangle = \quad (4.579)$$

$$= \left\langle \varphi_J(1)\varphi_I(2) \left| \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \varphi_I(1)\varphi_J(2) \right\rangle.$$

Příspěvky k energii jsou

$$\Delta E_T = 2(C_{IJ} - K_{IJ}), \quad (4.580)$$

$$\Delta E_S = 2(C_{IJ} + K_{IJ}).$$

Protože výměnný integrál je kladný, dostáváme závěr, že pokud může molekula při stejném obsazení elektronových orbitalů být v singletním i tripletním stavu, je energie tripletního stavu vždy nižší.

Pokud není základní hladina degenerovaná, jsou orbitály s nejnižší energií většiny molekul (sudý počet elektronů) obsazené

elektronovými páry, takže je tento stav singletní. Výjimkou jsou molekuly s degenerovaným základním stavem, například molekula kyslíku. Její základní elektronový stav je proto tripletní.

Absorpční přechody

Elektrický dipólový moment přechodu má tvar

$$\mathbf{d}_{12} = \left\langle \Psi_{v_2}^{e_2}(R, r) \left| \hat{\mathbf{d}}(R, r) \right| \Psi_{v_1}^{e_1}(R, r) \right\rangle, \quad (4.581)$$

kde operátor elektrického dipólového momentu lze vyjádřit jako součet elektronového a jaderného členu

$$\hat{\mathbf{d}}(R, r) = \hat{\mathbf{d}}_e(r) + \hat{\mathbf{d}}_n(R) = -e \sum_i \mathbf{r}_i + \sum_{j=1}^{3N-6} Q_j \mathbf{R}_j. \quad (4.582)$$

Vlnové funkce molekuly ve stavu 1 a 2 můžeme v adiabatické aproximaci, odseparování vnějších pohybů a aproximaci malých výchylek jader z rovnovážné polohy vyjádřit jako

$$\begin{aligned} \Psi_{v_1}^{e_1}(R, r) &= \Phi_R^{e_1}(r) \Theta_{v_1}^{e_1}(Q) = \Phi_R^{e_1}(r) \prod_{j=1}^{3N-6} \vartheta_{v_{1,i}}^{e_{1,i}}(Q_i), \\ \Psi_{v_2}^{e_2}(R, r) &= \Phi_R^{e_2}(r) \Theta_{v_2}^{e_2}(Q) = \Phi_R^{e_2}(r) \prod_{j=1}^{3N-6} \vartheta_{v_{2,i}}^{e_{2,i}}(Q_i), \end{aligned} \quad (4.583)$$

Vibrační přechody

Při vibračních absorpčních přechodech se nemění elektronový stav, takže $e_1 = e_2$, $v_1 \neq v_2$, takže v tomto odstavci elektronový kvantový stav explicitně vyjadřovat. Pro elektrický dipólový moment přechodu nyní máme

$$\mathbf{d}(R, r) = \left\langle \Theta_{v_2}^{e_1}(Q) \left| \hat{\mathbf{D}}(R) \right| \Theta_{v_1}^{e_1}(Q) \right\rangle, \quad (4.584)$$

kde

$$\mathbf{D}(R) = \mathbf{D}_e(R) + \hat{\mathbf{d}}_n(R) \quad (4.585)$$

a vektor

$$\mathbf{D}_e(R) = \langle \Phi_R(r) | \hat{\mathbf{d}}_e(r) | \Phi_R(r) \rangle \quad (4.586)$$

je elektrický dipólový moment elektronového obalu molekuly při poloze jader R , přičemž závislost na poloze jader vzniká díky závislosti elektronové vlnové funkce na poloze jader jako parametru. Výraz $\mathbf{D}(R)$ má význam celkového elektrického dipólového momentu molekuly při poloze jader R . V souladu s již dříve použitým přístupem dále aplikujeme na tuto veličinu aproximaci malých výchylek z rovnovážné polohy, které vyjádříme pomocí normálních vibračních souřadnic Taylorovým rozvojem

$$\mathbf{D}(R) = \mathbf{D}(R_0) + \sum_{i=1}^{3N-6} \left. \frac{\partial \mathbf{D}(R)}{\partial Q_i} \right|_{R=R_0} Q_i + \dots \quad (4.587)$$

Nultý člen rozvoje k velikosti dipólového momentu přechodu nepřispívá, neboť vede k výrazu

$$\mathbf{D}(R_0) \langle \Theta_{v_2}(Q) | \Theta_{v_1}(Q) \rangle, \quad (4.588)$$

který při integraci přes vibrační souřadnice dává nulu, neboť jde o překryvový integrál vlnových funkcí, které jsou každá různým řešením téže Schrödingerovy rovnice.

Člen rozvoje prvního řádu vede potom na vyjádření dipólového momentu přechodu, který lze při uvážení tvaru vibrační vlnové funkce upravit na tvar

$$\mathbf{d}_{12} = \sum_{i=1}^{3N-6} \left. \frac{\partial \mathbf{D}(R)}{\partial Q_i} \right|_{R=R_0} \langle \vartheta_{v_{2,i}}(Q_i) | Q_i | \vartheta_{v_{1,i}}(Q_i) \rangle \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{3N-6} \langle \vartheta_{v_{2,k}}(Q_k) | \vartheta_{v_{1,k}}(Q_k) \rangle. \quad (4.589)$$

Na konci výrazu jsou součiny jednodimenzionálních vlnových funkcí jednotlivých normálních vibračních módů. Uvážíme-li, že pro daný mód jsou jeho vlnové funkce s různým kvantovým číslem vzájemně ortogonální, dojdeme k prvnímu důležitému závěru pro vibrační absorpční přechody v aproximaci malých výchylek:

Jsou zakázány všechny vibrační absorpční přechody, kdy se mění současně kvantový stav více než jednoho normálního vibračního módu

Uvažujme povolený přechod; mód, jehož vibrační stav se mění, označme K . Potom z vlastností vlnových funkcí jednorozměrného harmonického oscilátoru vyplývá, že dipólový moment přechodu bude

$$\mathbf{d}_{12} = \left. \frac{\partial \mathbf{D}(R)}{\partial Q_K} \right|_{R=R_0} \langle \vartheta_{n_{2,K}}(Q_K) | Q_K | \vartheta_{n_{1,K}}(Q_K) \rangle = \left. \frac{\partial \mathbf{D}(R)}{\partial Q_K} \right|_{R=R_0} \sqrt{\frac{\hbar \left(v_{i,L} + \frac{1}{2} \right)}{4\pi\mu_K f_K}} \quad (4.590)$$

pro $v_{2,K} = v_{1,K} \pm 1$. V ostatních případech je dipólový moment přechodu nulový. Konečný závěr tedy zní:

V přiblížení malých výchylek jader z rovnovážné polohy jsou povoleny pouze takové absorpční vibrační přechody, kdy se u jednoho vibračního módu zvýší kvantové číslo o jedničku a kvantový stav ostatních módů zůstane zachován. Tyto přechody se nazývají FUNDAMENTÁLNÍ.

Rezonanční optická frekvence pro fundamentální vibrační přechod tedy činí

$$\begin{aligned}
 f_{12} &= \frac{E_2 - E_1}{h} = f_K \left[\left(\nu_{2,K} + \frac{1}{2} \right) - \left(\nu_{1,K} + \frac{1}{2} - 1 \right) \right] = \\
 &= f_K \left[\left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \left(\nu + \frac{1}{2} - 1 \right) \right] = f_K.
 \end{aligned}
 \tag{4.591}$$

Intenzita absorpčního přechodu odpovídá změně dipólového momentu molekuly při pohybu jader v příslušném normálním vibračním módu.

Vibračně rotační přechody

Jak jsme ukázali v předchozím odstavci, v aproximaci harmonického oscilátoru je výběrové pravidlo pro přechody mezi vibračními stavy $\Delta\nu = \pm 1$. Toto pravidlo vyplývá z toho, že dipól oscilující na frekvenci f_K , může absorbovat nebo emitovat jen elektromagnetické záření téže frekvence a energie hf_K . Takový dipól pak může naráz absorbovat i emitovat pouze toto kvantum energie, takže změna jeho energie bude

$$\Delta E = hf_K \left[\left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \left(\nu + \frac{1}{2} - 1 \right) \right].
 \tag{4.592}$$

Výběrové pravidlo tak zní

$$\Delta\nu = \pm 1.
 \tag{4.593}$$

Výběrové pravidlo pro harmonický oscilátor se formálně získá výpočtem integrálu

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* x \psi_m dx,
 \tag{4.594}$$

kde ψ_n a ψ_m jsou vlnové funkce stavů n a m harmonického oscilátoru. Pravděpodobnost přechodu oscilátoru ze stavu n do stavu m je přitom přímo úměrná čtverci absolutní hodnoty tohoto integrálu, jehož hodnota je nulová s výjimkou přechodů $m = n \pm 1$.

Výběrová pravidla pro anharmonický oscilátor jsou

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (4.595)$$

Nicméně, čím větší je změna kvantového čísla, tím menší je pravděpodobnost příslušného přechodu, takže v praxi jsou přechody (4.593) daleko nejpravděpodobnější.

Protože je

$$hf_K > kT, \quad (4.596)$$

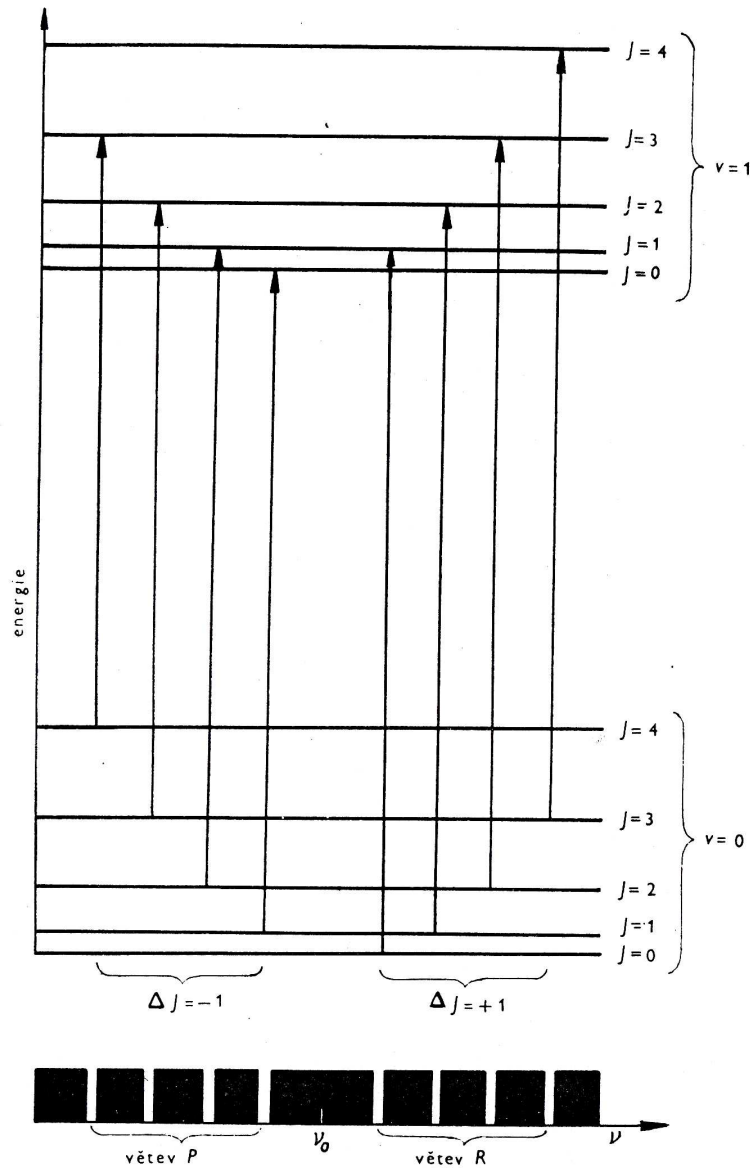
je ve vzorku při pokojové teplotě jen málo molekul v excitovaných vibračních stavech. Proto jsou zřetelné jen přechody ze stavu $v = 0$ do stavu $v = 1$. Přechody do vyšších stavů jsou mnohem řidší a vedou k mnohem slabším absorpčním čárám.

U rotujících molekul můžeme v první aproximaci považovat kmity a rotace molekuly za navzájem nezávislé a rovněž zanedbáváme vliv enharmonických členů a odstředivé deformace. Za těchto okolností jsou energetické hladiny dvouatomové molekuly dány prostým součtem vibrační a rotační energie

$$E_{v,l} = \hbar \left(v + \frac{1}{2} \right) \sqrt{\frac{k}{\mu}} + \frac{\hbar^2}{2J} l(l+1). \quad (4.597)$$

Na obr. 4.13 vidíme rotační hladiny dvouatomové molekuly pro vibrační stavy $v = 0$ a $v = 1$ spolu s absorpčními spektrálními čarami, jež jsou v souladu s výběrovými pravidly $\Delta v = +1$, $\Delta l = \pm 1$.

Obr. 4.13



Přechody $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$ jsou dvojího druhu a dělí se na větev P , kde $\Delta l = -1$ a větev R , kde $\Delta l = +1$. Na základě (4.597) jsou kmitočty spektrálních čar v těchto větvích dány vztahy

$$f_P = E_{1,l-1} - E_{0,l} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} + \frac{\hbar}{4\pi J} [l(l-1) - l(l+1)] = f_0 - \frac{\hbar}{2\pi J} l,$$

$$f_R = E_{1,l+1} - E_{0,l} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} + \frac{\hbar}{4\pi J} [l(l+1)(l+2) - l(l+1)] =$$

$$= f_0 + (l+1) \frac{\hbar}{2\pi J} l, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

(4.598)

Vzdálenost sousedních čar v obou větvích je

$$\Delta f = \frac{\hbar}{2\pi J} . \quad (4.599)$$

Moment setrvačnosti molekuly lze tudíž stanovit z jejího infračerveného vibračně rotačního spektra i z jejího čistě rotačního spektra v mikrovlnné oblasti.

U víceatomových molekul mohou navíc nastávat i příčné kmity, na jejichž základě se výběrové pravidlo pro orbitální kvantové číslo mění na

$$\Delta l = 0, \pm 1, \quad (4.600)$$

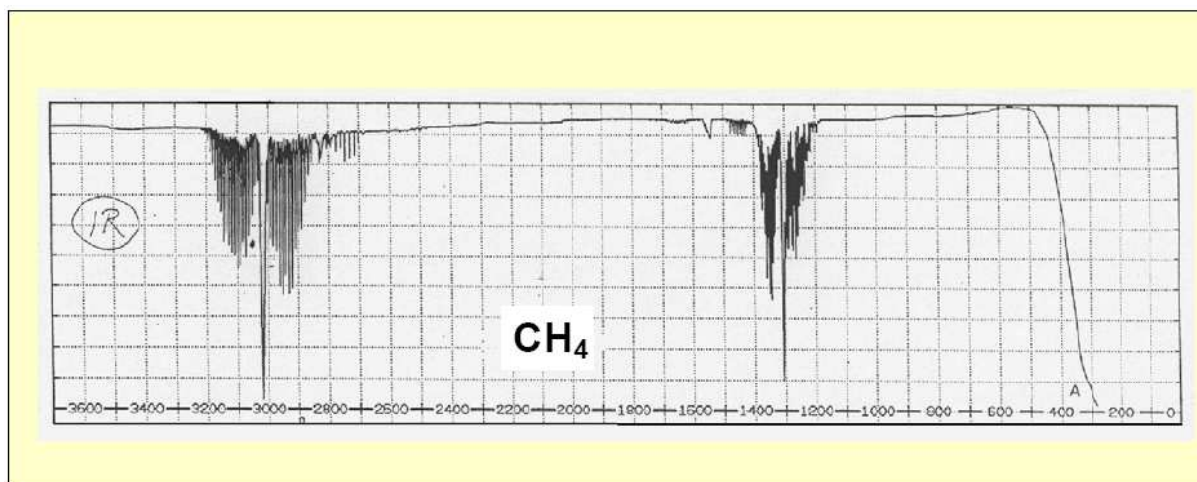
což značí, že vibrační přechody mohou nastat i bez současného rotačního přechodu. Nyní tedy bude existovat čára $\nu = \nu_0$, která se nazývá větev Q . Ta je velmi intenzivní, neboť k ní mohou přispívat všechny obsazené hladiny l přechodem $\Delta l = 0$.

Molekuly tvaru symetrického setrvačnicku mají též dvojí výběrová pravidla pro vibračně rotační přechody. Výběrová pravidla platná pro **rovnoběžné kmity**, to jest pro vibrace, které vedou k oscilujícím dipólovým momentům rovnoběžným s osou symetrie, jsou $\Delta \nu = \pm 1, \Delta l = 0, \pm 1, \Delta M = 0$, kde M je magnetické kvantové číslo

$$L_z = \hbar M . \quad (4.601)$$

Tato spektra tedy připomínají odpovídající ortogonálním kmitům lineární molekuly. Výběrová pravidla pro ortogonální kmity molekuly tvaru symetrického setrvačnicku však budou

$\Delta \nu = \pm 1, \Delta l = 0, \pm 1, \Delta M = \pm 1$ následkem čehož může mít větev Q čáry na obě strany od ν_0 a objevuje se zde mnoho skupin čar větví P a R tak těsně u sebe, že mohou být navzájem nerozlišitelné – viz obr. 4.14.



Obr. 4.14: Křídla satelitních pásů vibračně – rotačních přechodů

Elektronové přechody

Při elektronových přechodech se mění elektronový stav a obecně i vibrační stav molekuly, takže $e_1 \neq e_2$, $v_1 \neq v_2$. Při výpočtu dipólového momentu přechodu (4.581) je zřejmé, že operátor dipólového momentu jader se nyní neuplatňuje, neboť nezávisí na elektronových souřadnicích, což vede k překryvovému integrálu dvou vzájemně ortogonálních elektronových funkcí. Bude tedy

$$\mathbf{d}_{12} = \left\langle \Theta_{v_2}^{e_2}(Q) \left| \mathbf{D}_{e_1, e_2}(R) \right| \Theta_{v_1}^{e_1}(Q) \right\rangle, \quad (4.602)$$

kde vektor

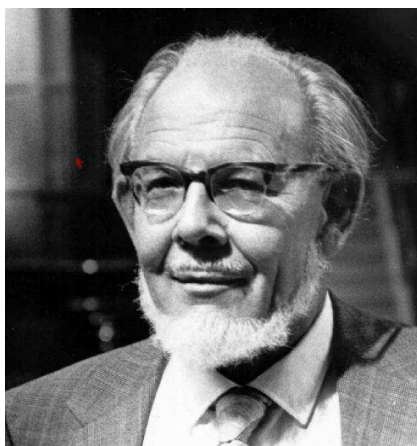
$$\mathbf{D}_{e_1, e_2}(R) = \left\langle \Phi_R^{e_2}(r) \left| \hat{\mathbf{d}}_e(r) \right| \Phi_R^{e_1}(r) \right\rangle \quad (4.603)$$

je dipólový moment elektronového přechodu $e_1 \rightarrow e_2$.

V dalším postupu opět v přiblížení malých výchylek jader z rovnovážných poloh provedeme rozvoj této veličiny podle normálních vibračních souřadnic

$$\mathbf{D}_{e_1, e_2}(R) = \mathbf{D}_{e_1, e_2}(R_0) + \sum_{i=1}^{3N-6} \left. \frac{\partial \mathbf{D}_{e_1, e_2}(R)}{\partial Q_i} \right|_{R=R_0} Q_i + \dots \quad (4.604)$$

Na rozdíl od vibračních přechodů je příspěvek nultého členu obecně nenulový (přinejmenším v případě tzv. čistě-elektronového přechodu, kdy $\nu_1 = \nu_2$) a jako příspěvek pocházející z nejnižšího řádu aproximace je dominantní. Pokud zanedbáme vyšší členy rozvoje, jedná se o tzv. **Franck-Condonovu aproximaci**.



Sir Frederick Charles Frank (1911 – 1998)

Pro konkrétní elektronově-vibrační přechod bude potom

$$\mathbf{d}_{12} = \mathbf{D}_{e_1, e_2} (R_0) \langle \Theta_{\nu_2}^{e_2} (Q) | \Theta_{\nu_1}^{e_1} (Q) \rangle. \quad (4.605)$$

To znamená, že všechny (Franck-Condonovy) elektronově-vibrační přechody mají stejný směr dipólového momentu přechodu.

Výběrová pravidla pro elektronové přechody

Budeme-li chtít určit celkovou pravděpodobnost elektronového přechodu (bez ohledu na to, jak se mění vibrační stav molekuly), bude tato veličina

$$\frac{dP_{e_1, e_2}}{dt} \approx \sum_{\forall n_2} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{d}_{12})^2 = (\mathbf{e} \cdot \mathbf{D}_{e_1, e_2} (R_0))^2 \sum_{\forall n_2} \langle \Theta_{\nu_2}^{e_2} (Q) | \Theta_{\nu_1}^{e_1} (Q) \rangle^2. \quad (4.606)$$

Jednotlivé členy sumace můžeme chápat jako kvadráty projekce vibrační vlnové funkce $\Theta_{n_1}^{e_1} (Q)$ do jednotlivých prvků báze tvořené vibračními vlnovými funkcemi elektronového stavu e_2 . Jako řešení

Schrödingerovy rovnice tvoří tyto funkce úplný systém, a proto musí být celková suma přes něj rovna

$$\sum_{\forall n_2} \langle \Theta_{v_2}^{e_2}(Q) | \Theta_{v_1}^{e_1}(Q) \rangle^2 = \langle \Theta_{v_2}^{e_2}(Q) | \Theta_{v_1}^{e_1}(Q) \rangle^2 = 1. \quad (4.607)$$

Je tedy

$$\frac{dP_{e_1, e_2}}{dt} \approx (\mathbf{e} \cdot \mathbf{D}_{e_1, e_2}(R_0))^2. \quad (4.608)$$

Nyní můžeme formulovat výběrová pravidla pro elektronové přechody, seřazená sestupně podle supně zákazu (nulovost $\mathbf{D}_{e_1, e_2}(R_0)$):

- **spinový zákaz:** zakázané přechody mezi elektronovými stavy s různým spinem (například zákaz singlet-tripletních přechodů)
- **symetrický zákaz:** zakázané přechody, kdy součin elektronových vlnových funkcí počátečního a konečného elektronového stavu nemá symetrii ani jedné ze složek polohového vektoru (například u molekuly se středem symetrie nesmí mít vlnová funkce počátečního a konečného stavu stejnou symetrii vůči středu symetrie)
- **překryvový zákaz:** zakázané elektronové přechody, kdy elektron přechází mezi molekulovými orbitaly, které mají nulový překryv (například $n-\pi^*$ přechody jsou velmi slabé)

Vliv mezimolekulárních interakcí na elektronové stavy

Elektronové přechody významné pro běžnou elektronovou spektroskopii se týkají vnější části elektronového obalu molekuly, který je silně ovlivňován mezimolekulárními interakcemi v kondenzovaných fázích (případně interakcemi mezi různými částmi makromolekul).

U molekul v roztoku vede interakce s molekulami rozpouštědla ke snížení energetických hladin. Z hlediska spektroskopie je důležitý

rozdíl tohoto poklesu mezi různými elektronovými stavy molekuly. U polárních rozpouštědel záleží v případě malých molekul na tom, zda se při excitaci zvýší nebo sníží polarita molekuly. Při snížení je efekt rozpouštědla na excitovaný stav menší, a proto dojde ke zvýšení energetického rozdílu hladin (*hypsochromní* neboli *modrý posun* ve spektru). V opačném případě dojde ke snížení (*batochromní* neboli *červený posun* ve spektru). U větších molekul s nerovnoměrně rozloženým nábojem (všechny relativně dobře rozpustné molekuly) se vždy molekuly rozpouštědla zorientují v jejím okolí energeticky nejvýhodnějším způsobem. Při excitaci do vyššího elektronového stavu se tedy snižuje výhodnost uspořádání okolí, protože optický přechod je velmi rychlý. Absorpce má tedy modrý posun. Pak následuje relaxace okolí a snížení energie elektronového stavu. Při emisním přechodu jde naopak o přechod z energeticky relaxovaného okolí do méně výhodného uspořádání při nižším stavu – červený posun.

Elektronově – vibrační (vibronické) přechody

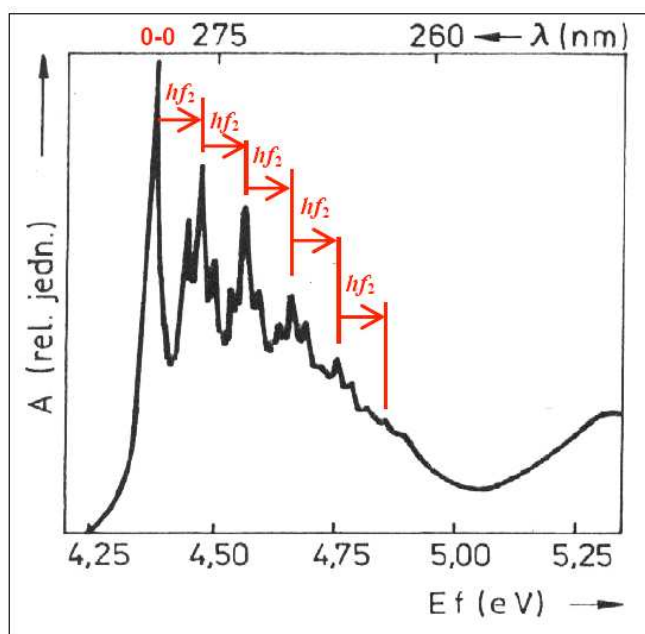
Jednotlivé elektronově – vibrační přechody mají rezonanční frekvence

$$f_{12} = \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{[E_{e_2}(R_0) - E_{e_1}(R_0)] + h \left[\sum_{i=1}^{3N-6} f_i^{e_2} \left(v_{2,i} + \frac{1}{2} \right) - \sum_{i=1}^{3N-6} f_i^{e_1} \left(v_{1,i} + \frac{1}{2} \right) \right]}{h}. \quad (4.609)$$

Tvoří se tedy absorpční spektrum v podobě čistě-elektronového přechodu a systému vibračních satelitů na vysokofrekvenční straně (předpokládáme, že vesměs dochází k přechodům ze základního vibračního stavu molekuly). Vibronická struktura závisí na Condonově integrálu

$$\langle \Theta_{v_2}^{e_2}(Q) | \Theta_{v_1}^{e_1}(Q) \rangle = \prod_{i=1}^{3N-6} \langle \vartheta_{v_{2,i}}^{e_{2,i}}(Q_i) | \vartheta_{v_{1,i}}^{e_{1,i}}(Q_i) \rangle. \quad (4.610)$$

Pro $n_1 \neq n_2$ nemusí být tento integrál nulový, protože se nejedná o vlnové funkce téže Schrödingerovy rovnice. I při harmonické aproximaci se mohou vibrační módy v různých elektronových stavech lišit - jednak frekvencí, jednak posunem rovnovážné hodnoty vibrační souřadnice (ve stavu e_2 není rovnovážná poloha jader při $\zeta = 0$, ale $\zeta = \Delta\zeta^0$). Je zřejmé, že díky součinu překryvových integrálů se mohou kombinovat vibrační přechody několika módů současně, přičemž relativní pravděpodobnost kombinačního přechodu (v poměru vůči čistě-elektronovému přechodu) je součinem relativních pravděpodobností jednoduchých přechodů.



Obr. 4.15: Příklad elektronově-vibračního spektra: CYTOSIN (monokrystal hydrátu), teplota 78K. Dominantní posloupnost dýchací vibrace s frekvencí f_2

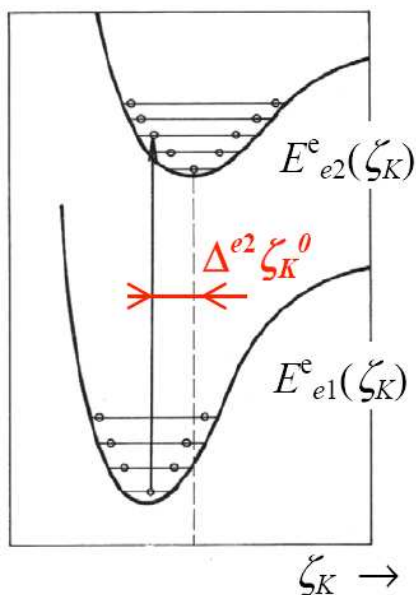
Velikosti překryvových integrálů pro jednotlivý mód při znalosti posunu rovnovážné hodnoty vibrační souřadnice a posunu frekvence (způsobené daným elektronovým přechodem) jsou analyticky vyjádřitelné. Pro jednoduchost probereme jen dva speciální případy pro elektronově-vibrační přechod v jediném (K-tém) módu, přičemž budeme uvažovat pouze základní počáteční vibrační stav:

1) - nemění se frekvence

$$\langle \vartheta_u^{e_2, K} (Q_K) | \vartheta_0^{e_1, K} (Q_K) \rangle = \frac{\gamma^u}{\sqrt{u!}} \exp\left(-\frac{\gamma^2}{2}\right), \quad \gamma = |\Delta^{e_2} Q_K^0| \pi \sqrt{\frac{\mu_K f_K}{h}}. \quad (4.611)$$

Podle velikosti posunu rovnovážné hodnoty souřadnice je posloupnost klesající, nebo zpočátku rostoucí a posléze klesající.

Obr. 4.16



Nejpravděpodobnější vibrační excitace je pro tento případ ukázána na obr. 4.16.

2) Nemění se rovnovážná hodnota vibrační souřadnice

$$\langle \vartheta_u^{e_2, K} (Q_K) | \vartheta_0^{e_1, K} (Q_K) \rangle = \sigma^u \frac{u!}{\sqrt{2^u \left(\frac{u!}{2}\right)^2}} \sqrt[4]{1 - \sigma^2}, \quad \sigma = \frac{f_K^{e_2} - f_K^{e_1}}{f_K^{e_1}} \quad (4.612)$$

U neúplně symetrických vibrací může nastat jen tento případ. Pro lichá u je překryvový integrál nulový.

Aproximace, kdy se započítává člen prvního řádu v rozvoji dipólového momentu elektronového přechodu (tzv. **Herzberg-Tellerova aproximace**) se uplatňuje především tehdy, jestliže ve Franck-Condonově přiblížení nejsou elektronově-vibrační přechody

povoleny (elektronový přechod nemění geometrii ani efektivní silové pole mezi jádry), případně je v F-C přiblížení zakázán samotný elektronový přechod.

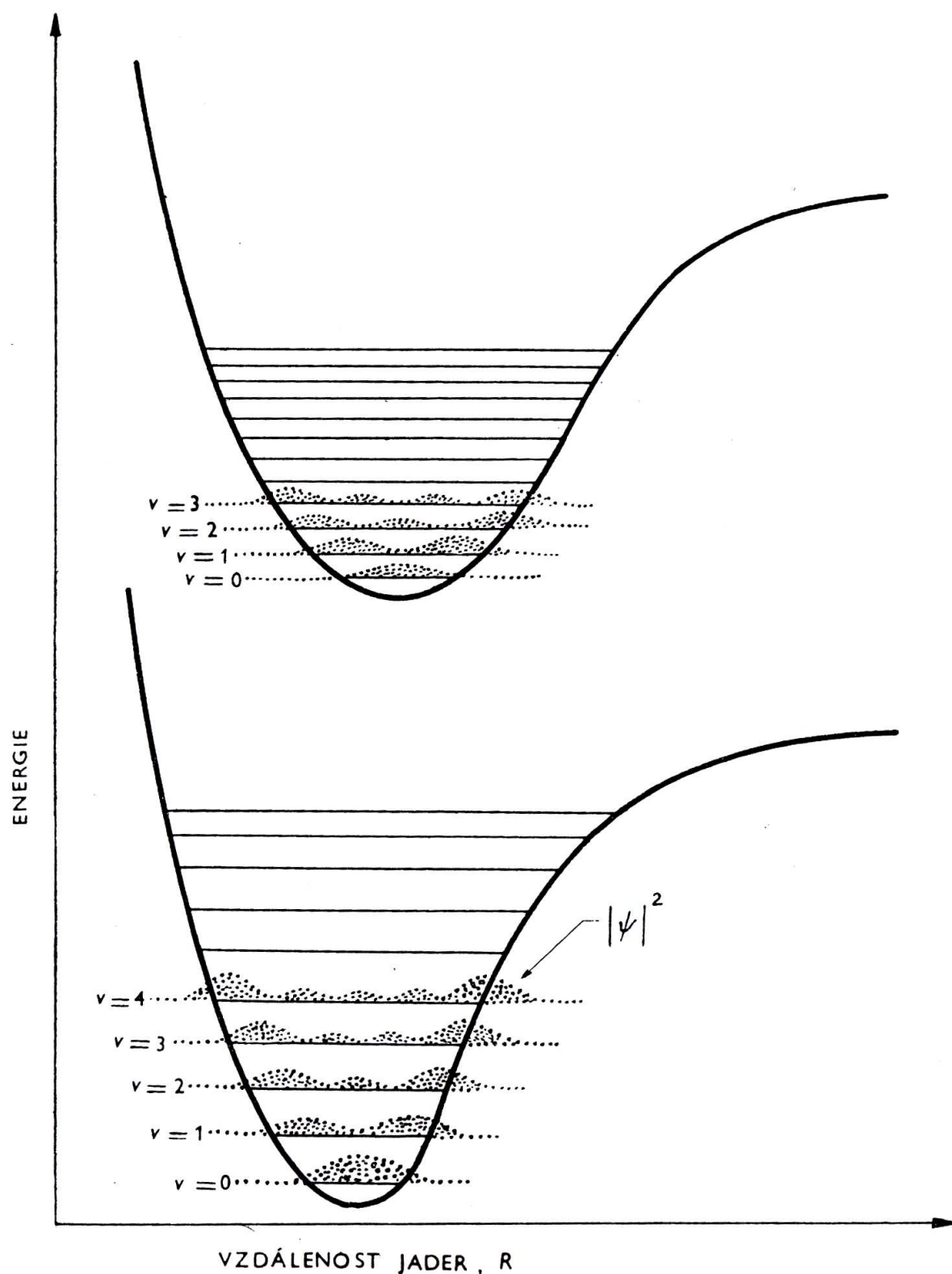
Vzájemná vzdálenost elektronových přechodů je mnohem větší než vzdálenost sousedních rotačních a vibračních hladin. Elektronové přechody jsou proto provázeny zářením ve viditelné a ultrafialové části spektra, kde každý přechod se jeví jako série těsně u sebe položených čar (pás), vznikající vlivem přítomnosti různých rotačních a vibračních stavů molekuly v každém elektronovém stavu.

Elektronová spektra se vyskytují u všech molekul, poněvadž změna v elektronové konfiguraci molekuly je vždy provázena změnou dipólového momentu. Elektronové přechody nastávají ve zlomku času ve srovnání s periodou vibračních či rotačních cyklů molekuly.

Takový přechod je ve skutečnosti tak rychlý, že během něho můžeme považovat mezijaderné vzdálenosti za neměnné, což je pravý význam Franckova – Condonova principu.

Obr. 4.17 ukazuje křivky potenciální energie v závislosti na mezijaderné vzdálenosti pro elektronový základní a první excitovaný stav v typické dvouatomové molekule spolu s vibračními energetickými hladinami pro každý stav.

Obr. 4.17:

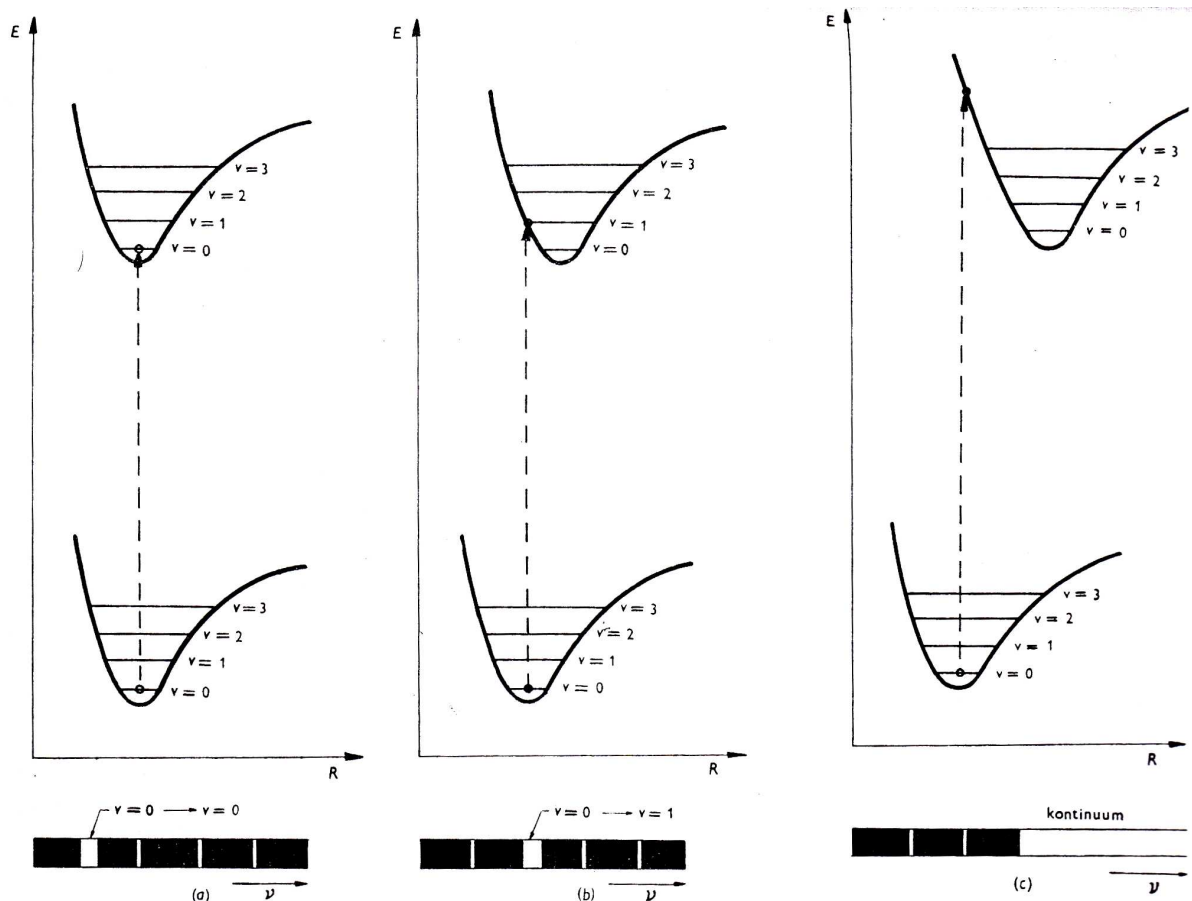


Na těchto vibračních hladinách jsou vždy znázorněny odpovídající hustoty pravděpodobnosti pro harmonický oscilátor. Čím vyšší je tato hustota při daném R na vibrační hladině, tím větší je pravděpodobnost

výskytu jader v této vzájemné vzdálenosti. Na hladinách $v = 0$ je $|\psi|^2$ maximální uprostřed rozsahu pohybu. Pro vyšší vibrační hladiny to bude naopak v krajních polohách pohybu jader.

Obecně jsou favorizovány elektronové přechody ze stavu o vysoké pravděpodobnosti opět do stavů s vysokou pravděpodobností. Takže při $v = 0$ nastává elektronový přechod nejpravděpodobněji v rovnovážné poloze jader, pro $v > 0$ naopak v krajních polohách. Na obr. 4.18 vidíme 3 možné případy: v části *a* jsou mezijaderné vzdálenosti v obou elektronových stavech stejné, v *b* je střední vzdálenost v excitovaném stavu o něco vyšší a v *c* je v excitovaném stavu vzdálenost jader ještě vyšší.

Obr. 4.18



Je-li molekula ve svém základním stavu, je nejpravděpodobnější hodnota vyznačena plnou tečkou na nejnižší vibrační hladině. Podle Franckova – Condonova principu se během přechodu nemění mezijaderná vzdálenost R , takže přechody znázorňují svislé čáry. V případě *a* je tak favorizován přechod na hladinu $v = 0$ horního

(excitovaného) stavu, neboť takovýto přechod spojuje konfigurace s vysokou pravděpodobností. V případě *b* je nyní favorizován přechod na hladinu $\nu = 1$ horního stavu, protože $|\psi|^2$ je maximální v krajních polohách pohybu jader na vyšších vibračních hladinách. V případě *c* svislá čára přechodu protíná horní křivku potenciální energie v bodě, kde již nejsou možné žádné vázané stavy, takže pravděpodobně dojde k disociaci molekuly. Přechody do vázaných stavů mohou nastat s menší pravděpodobností, takže spektrum tvoří několik slabých čar a kontinuum bez čárové struktury.

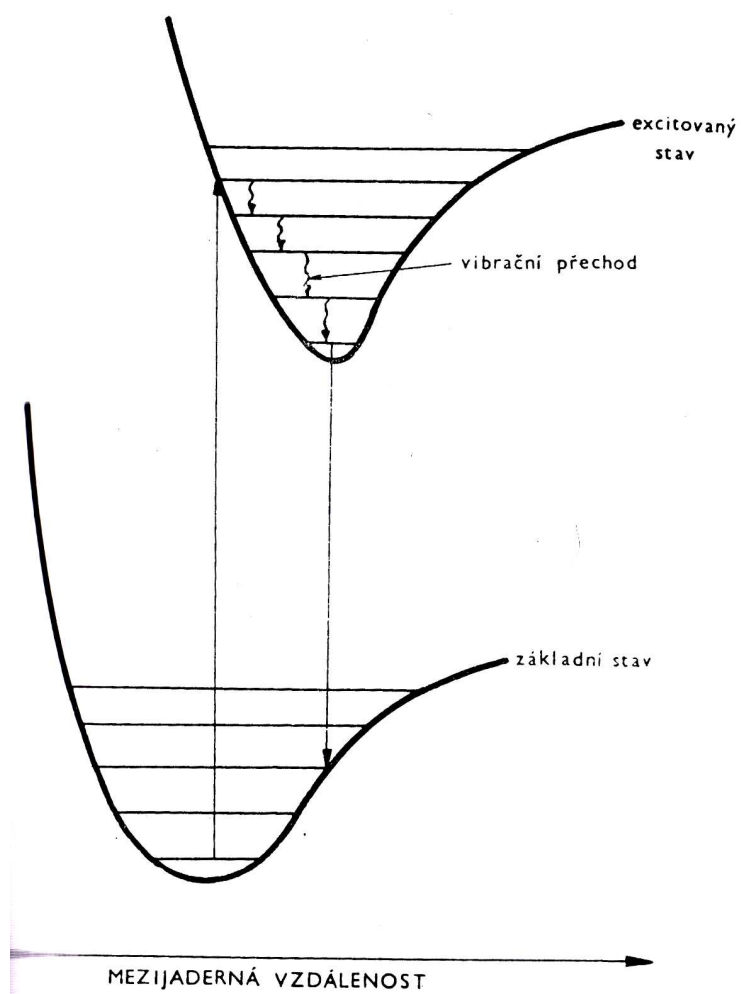
Emisní spektra – luminiscence molekul

Molekula v excitovaném elektronovém stavu může ztratit energii a vrátit se do svého základního stavu různými způsoby. Může samozřejmě emitovat foton na stejné frekvenci jakou měl excitační foton a vrátit se tak jediným procesem zpět do základního stavu. Často však dříve, než se tak stane, přejdá molekula část svojí energie nezářivým přechodem jiným molekulám, s nimiž mezi tím stihne zainteragovat. Zářivý přechod směrem dolů pak nastane z nižší energetické hladiny excitovaného elektronového stavu a emitované záření má pak nižší frekvenci než byla frekvence absorbovaného excitačního fotonu. Doba, po níž dojde k zářivé deexcitaci molekuly je velmi krátká a pohybuje se typicky od 10^{-8} s do 10^{-6} s. K emisi záření na nižší frekvenci tedy prakticky dochází pouze po dobu trvání excitace. Tento jev se nazývá **fluorescence**.



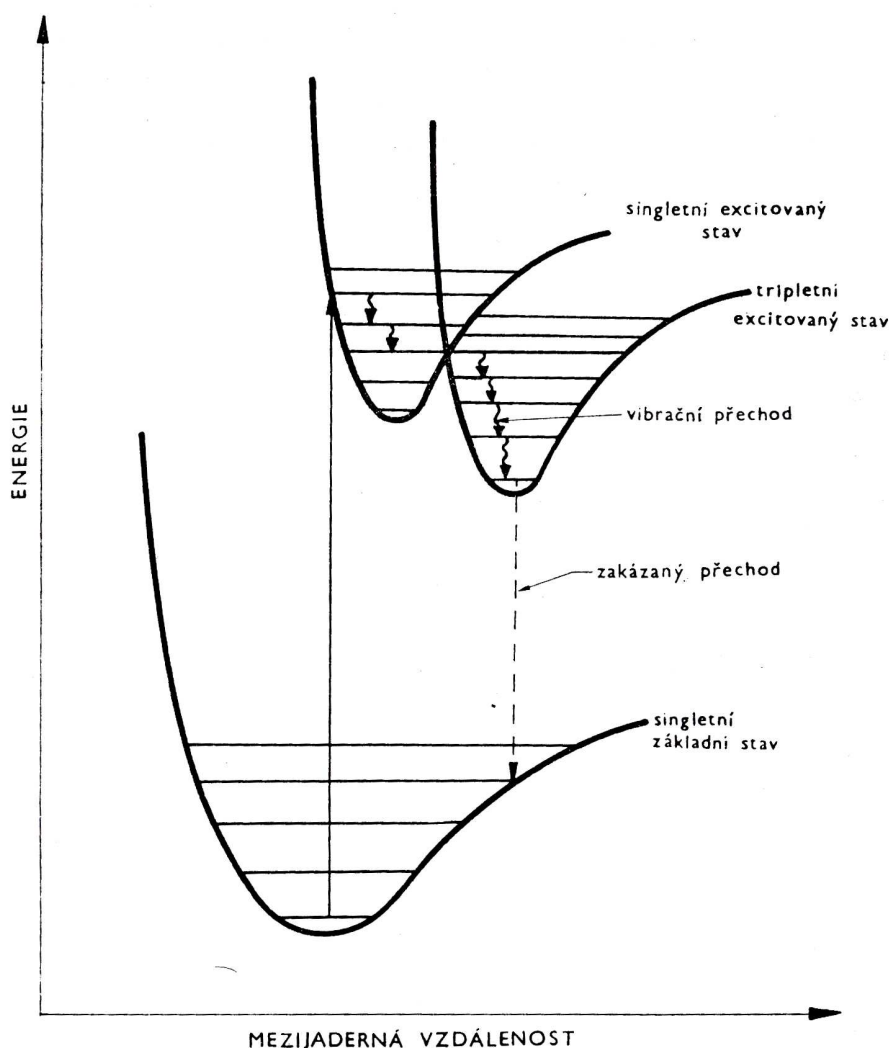
Alexander Jablonski
(1898-1980)

Obr. 4.19



Obr. 4.20 Znázorňuje případ, kdy molekula v singletním základním stavu absorbuje foton a přejde do vyššího singletního stavu. Při interakci s okolními molekulami však může opět dojít k nezářivým přechodům na nižší vibrační hladiny. Pokud má náhodou jedna z nich energii přibližně stejnou, jako některá z hladin v tripletním excitovaném stavu, pak existuje jistá nenulová pravděpodobnost, že molekula samovolně přejde do tripletního stavu. Další srážky v tripletním stavu přivedou molekulu pod energii průsečíku, takže je nyní zachycena v tripletním stavu, odkud nakonec dospěje na hladinu $v = 0$. Zářivý přechod z tripletního do singletního stavu je spinově zakázaný, takže k němu dochází jen s velmi malou pravděpodobností. Takové přechody proto mohou nastat až za značně dlouhou dobu po excitaci a výsledné záření může být emitováno po dobu minut nebo i hodin po excitaci. Tento jev se nazývá **fosforescence**.

Obr. 4.20



Klasická teorie Ramanova rozptylu

Ačkoliv klasická teorie nedokáže vysvětlit všechny aspekty Rayleighova a Ramanova rozptylu, nevystihuje kvantování energetických stavů molekul a jejich interakcí a nedovede vysvětlit např. rozdíl intenzit Stokesovy a anti-Stokesovy oblasti, dokáže uspokojivě vysvětlit především frekvenční závislost a částečně i výběrová pravidla.

Jak v klasickém, tak i v kvantově-mechanickém přístupu jsou za původce rozptýleného záření považovány oscilující elektrické a magnetické multipólové momenty indukované v molekule elektromagnetickým polem dopadajících světelných vln. Běžně je nejdůležitějším multipólovým zdrojem oscilující elektrický dipól. Oscilující magnetický dipól a elektrický kvadrupól jsou dalšími nejdůležitějšími zdroji v řadě, ale velikost jejich příspěvku je typicky o několik řádů menší ve srovnání s oscilujícím elektrickým dipólem. Proto se zde omezíme pouze na oscilující indukovaný elektrický dipól jako zdroj rozptýleného záření.

Indukované oscilující elektrické dipóly jako zdroje rozptýleného záření

Ačkoliv klasická teorie nedokáže vysvětlit všechny aspekty Rayleighova a Ramanova rozptylu, nevystihuje kvantování energetických stavů molekul a jejich interakcí a nedovede vysvětlit např. rozdíl intenzit Stokesovy a anti-Stokesovy oblasti, dokáže uspokojivě vysvětlit především frekvenční závislost a částečně i výběrová pravidla.

Jak v klasickém, tak i v kvantově-mechanickém přístupu jsou za původce rozptýleného záření považovány oscilující elektrické a magnetické multipólové momenty indukované v molekule elektromagnetickým polem dopadajících světelných vln. Běžně je nejdůležitějším multipólovým zdrojem oscilující elektrický dipól. Oscilující magnetický dipól a elektrický kvadrupól jsou dalšími nejdůležitějšími zdroji v řadě, ale velikost jejich příspěvku je typicky o několik řádů menší ve srovnání s oscilujícím elektrickým dipólem.

Proto se zde omezíme pouze na oscilující indukovaný elektrický dipól jako zdroj rozptýleného záření.

Elektrický dipól, sestávající z dvojice bodových nábojů $-q$ a $+q$ vzdálených od sebe R , je charakterizován dipólovým momentem \mathbf{d} definovaným jako

$$\mathbf{d} = q\mathbf{R} \quad (4.613)$$

kde \mathbf{R} je vektor mířící od $-q$ k $+q$. Jestliže takový dipól kmitá

s frekvencí $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ nebo vlnočtu $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$, potom emituje

elektromagnetické záření o stejné frekvenci.

Mějme elektrický dipól v počátku soustavy souřadné, který kmitá ve směru osy z .

V tzv. vlnové zóně, tj. při splnění podmínky $r \gg \lambda$ (kde je vzdálenost bodu, ve kterém vyšetřujeme pole generované kmitajícím dipólem od počátku, a λ je vlnová délka) bude pro intenzitu elektrické a magnetické komponenty pole generovaného dipólem platit

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{\mu_0 q}{4\pi r} \left[\ddot{\mathbf{R}} \left(t - \frac{r}{c} \right) \times \mathbf{s} \right] \times \mathbf{s} \quad (4.614)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \frac{q}{4\pi cr} \left[\ddot{\mathbf{R}} \left(t - \frac{r}{c} \right) \times \mathbf{s} \right]$$

kde

$$\mathbf{s} = \frac{\mathbf{r}}{r} \quad (4.615)$$

je jednotkový vektor definující směr šíření.

Poyntingův vektor potom můžeme vyjádřit jako

$$\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H} = \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{\mu_0 q^2}{16\pi^2 cr^2} \left[\ddot{\mathbf{R}} \left(t - \frac{r}{c} \right) \times \mathbf{s} \right]^2 \cdot \mathbf{s}. \quad (4.616)$$

Jestliže

$$\mathbf{R} = (0, 0, Z_0 \cos \omega t), \quad (4.617)$$

potom

$$\mathbf{E} = \frac{\mu_0 q}{4\pi r} \begin{pmatrix} -\omega^2 Z_0 \cos \omega \left(t - \frac{r}{c} \right) s_x s_z \\ -\omega^2 Z_0 \cos \omega \left(t - \frac{r}{c} \right) s_y s_z \\ \omega^2 Z_0 \cos \omega \left(t - \frac{r}{c} \right) (s_x^2 + s_y^2) \end{pmatrix} \quad (4.618)$$

a

$$\begin{aligned} E^2 = \mathbf{E}\mathbf{E} &= \left(\frac{\mu_0 q}{4\pi r} \right)^2 \left[\omega^2 Z_0 \cos \omega \left(t - \frac{r}{c} \right) \right]^2 \left(s_x^2 s_z^2 + s_y^2 s_z^2 + (s_x^2 + s_y^2)^2 \right) = \\ &= \left(\frac{\mu_0 q}{4\pi r} \right)^2 \left[\omega^2 Z_0 \cos \omega \left(t - \frac{r}{c} \right) \right]^2 (s_x^2 + s_y^2 + s_z^2) (s_x^2 + s_y^2) = \\ &= \left(\frac{\mu_0 q}{4\pi r} \right)^2 \left[\omega^2 Z_0 \cos \omega \left(t - \frac{r}{c} \right) \right]^2 (s_x^2 + s_y^2) \end{aligned} \quad (4.619)$$

V polárních souřadnicích (r, φ, ϑ) můžeme jednotkový vektor \mathbf{s} vyjádřit jako

$$\mathbf{s} = (s_x, s_y, s_z) = (\cos \varphi \sin \vartheta; \sin \varphi \sin \vartheta; \cos \vartheta). \quad (4.620)$$

Potom

$$(s_x^2 + s_y^2) = (\cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi) \sin^2 \vartheta = \sin^2 \vartheta \quad (4.621)$$

a

$$E = \frac{\mu_0 q Z_0 \omega^2}{4\pi r} \sin \vartheta \cos \left[\omega \left(t - \frac{r}{c} \right) \right] = \frac{\mu_0 p_0 \omega^2}{4\pi r} \sin \vartheta \cos \left[\omega \left(t - \frac{r}{c} \right) \right] \quad (4.622)$$

kde $p_0 = qZ_0$ je amplituda dipólového momentu.

S užitím vztahů pro vlnové číslo a rychlost šíření elektromagnetického záření

$$k \equiv \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (4.623)$$

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}},$$

potom dostáváme

$$E = \frac{p_0 k^2}{4\pi \epsilon_0} \frac{\sin \vartheta}{r} \cos \left[\omega \left(t - \frac{r}{c} \right) \right] = E_0 \cos \left[\omega \left(t - \frac{r}{c} \right) \right], \quad (4.624)$$

kde E_0 je velikost amplitudy intenzity elektrického pole oscilujícího dipólu

$$E_0 = \frac{p_0 k^2}{4\pi \epsilon_0} \frac{\sin \vartheta}{r}. \quad (4.625)$$

Analogicky pro vektor \mathbf{H} :

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \frac{q}{4\pi cr} \left(\omega^2 Z_0 \cos \left[\omega \left(t - \frac{r}{c} \right) \right] s_y; -\omega^2 Z_0 \cos \left[\omega \left(t - \frac{r}{c} \right) \right] s_x; 0 \right), \quad (4.626)$$

$$\begin{aligned}
H^2 &= \left\{ \frac{q\omega^2 Z_0}{4\pi cr} \cos \left[\omega \left(t - \frac{r}{c} \right) \right] \right\}^2 (s_x^2 + s_y^2) = \\
&= \left\{ \frac{p_0\omega^2}{4\pi cr} \cos \left[\omega \left(t - \frac{r}{c} \right) \right] \right\}^2 \sin^2 \vartheta,
\end{aligned} \tag{4.627}$$

$$\begin{aligned}
H &= \frac{p_0\omega^2}{4\pi c} \frac{\sin \vartheta}{r} \cos \left[\omega \left(t - \frac{r}{c} \right) \right] = \frac{p_0 k^2 c}{4\pi} \frac{\sin \vartheta}{r} \cos \left[\omega \left(t - \frac{r}{c} \right) \right] = \\
&= H_0 \cos \left[\omega \left(t - \frac{r}{c} \right) \right],
\end{aligned} \tag{4.628}$$

kde H_0 je velikost amplitudy intenzity magnetického pole oscilujícího dipólu

$$H_0 = \frac{p_0 k^2 c}{4\pi} \frac{\sin \vartheta}{r}. \tag{4.629}$$

Pro Poyntingův vektor udávající hustotu toku energie potom dostáváme

$$\begin{aligned}
\mathbf{S} &= \mathbf{E} \times \mathbf{H} = \frac{\mu_0 p_0^2 \omega^4}{16\pi^2 cr^2} \cos^2 \left[\omega \left(t - \frac{r}{c} \right) \right] \left[s_x (s_x^2 + s_y^2); s_y (s_x^2 + s_y^2); s_z (s_x^2 + s_y^2) \right] = \\
&= \frac{\mu_0 p_0^2 \omega^4}{16\pi^2 cr^2} \cos^2 \left[\omega \left(t - \frac{r}{c} \right) \right] (s_x; s_y; s_z) \sin^2 \vartheta = \\
&= \frac{p_0^2 \omega^4}{16\pi^2 \epsilon_0 c^3} \frac{\sin^2 \vartheta}{r^2} \cos^2 \left[\omega \left(t - \frac{r}{c} \right) \right] \mathbf{s},
\end{aligned} \tag{4.630}$$

a pro časovou střední hodnotu velikosti Poyntingova vektoru (střední hodnota energie přenesené za jednotku času přes jednotkovou plochu)

$$\langle S \rangle = \frac{p_0^2 \omega^4}{16\pi^2 \epsilon_0 c^3} \frac{\sin^2 \vartheta}{r^2} \left\langle \cos^2 \left[\omega \left(t - \frac{r}{c} \right) \right] \right\rangle = \frac{p_0^2 \omega^4}{32\pi^2 \epsilon_0 c^3} \frac{\sin^2 \vartheta}{r^2}.$$

(4.631)

Budeme-li používat, jak je v Ramanově spektroskopii obvyklé, namísto frekvence ω vlnčet $\tilde{\nu}$

$$\tilde{\nu} = \frac{\omega}{2\pi c}, \quad (4.632)$$

potom můžeme vztahy (4.615), (4.628), (4.631) psát ve tvaru

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{\pi \tilde{\nu}^2 p_0 \sin \vartheta}{\varepsilon_0 r}, \\ H_0 &= \pi c \tilde{\nu}^2 p_0 \frac{\sin \vartheta}{r}, \\ \langle S \rangle &= \frac{\pi c \tilde{\nu}^4 p_0^2 \sin^2 \vartheta}{2\varepsilon_0 r^2}. \end{aligned} \quad (4.633)$$

Časová střední hodnota hustoty energie záření v daném bodě ve směru šíření je

$$\langle u \rangle = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E_0^2 = \frac{\pi^2 \tilde{\nu}^4 p_0^2 \sin^2 \vartheta}{2\varepsilon_0 r^2}. \quad (4.634)$$

Rozdělení hustoty energie má osovou symetrii s rotační osou mířící ve směru kmitů dipólu. Ze vztahu (4.634) je zřejmé, že hustota energie je maximální v ekvatoriální rovině (rovina xy , $\vartheta = \pi/2$) a směrem k pólům klesá a dosahuje nulové hodnoty na pólech ($\vartheta = 0$).

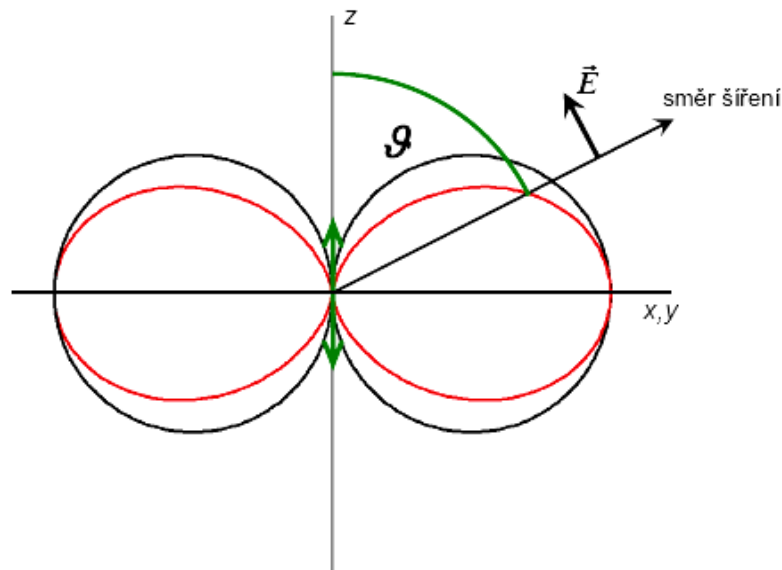
Střední výkon (zářivý tok) $d\Phi$

$$d\Phi = \langle S \rangle dA = \frac{\pi c \tilde{\nu}^4 p_0^2 \sin^2 \vartheta}{2\varepsilon_0 r^2} dA = \frac{\pi c \tilde{\nu}^4 p_0^2}{2\varepsilon_0} \sin^2 \vartheta d\Omega, \quad (4.635)$$

protože element prostorového úhlu

$$d\Omega = \frac{dA}{r^2}. \quad (4.636)$$

Obr. 4.21



Obr. 1: Úhlové rozlišení amplitudy E_0 (černě) a zářivosti I (červeně) kmitajícího elektrického dipólu p . Zdroj [2]

Celkový výkon vyzářený dipólem dostaneme z (4.635) integrací podle $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$

$$\Phi = \frac{\pi c \tilde{V}^4 p_0^2}{2\epsilon_0} \int \sin^2 \vartheta d\Omega = \frac{\pi c \tilde{V}^4 p_0^2}{2\epsilon_0} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \sin^3 \vartheta d\vartheta d\varphi = \frac{4\pi^3 c \tilde{V}^4 p_0^2}{3\epsilon_0}. \quad (4.637)$$

Pro *zářivost* (irradiance) potom dostáváme

$$I = \frac{d\Phi}{d\Omega} = \frac{\pi^2 c \tilde{V}^4 p_0^2}{2\epsilon_0} \sin^2 \vartheta. \quad (4.638)$$

V reálném experimentu zpravidla detekujeme zářivý tok v konečném prostorovém úhlu

$$\Delta\Phi = \frac{\pi^2 c \tilde{V}^4 p_0^2}{2\epsilon_0} \int_{\varphi-\Delta\varphi}^{\varphi+\Delta\varphi} \int_{\vartheta-\Delta\vartheta}^{\vartheta+\Delta\vartheta} \sin^2 \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (4.639)$$

V rozptylových experimentech zavádíme veličinu **účinný průřez rozptylu** (scattering cross-section) σ jako poměr rozptýleného světelného výkonu (totálního, tj. do celého prostorového úhlu) a plošné hustoty zářivého toku dopadajícího záření

$$\sigma \equiv \frac{\Phi}{\langle S \rangle}. \quad (4.640)$$

Pro soubor rozptylujících molekul zpravidla vztahujeme účinný průřez na jednu molekulu případně i na jednotkový interval vlnočtů. Mimo to ještě zavádíme diferenciální účinný průřez rozptylu vztahem

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{d\Phi}{d\Omega} \frac{1}{\langle S \rangle}. \quad (4.641)$$

Intenzita I (střední výkon vyzářený oscilujícím dipólem indukovaným v molekule elektrickým polem dopadajícího záření o frekvenci ω_1 do jednotkového prostorového úhlu ve směru svírajícím úhel ϑ s osou dipólu) je dána vztahem plynoucím z (4.638)

$$I = k'_{\tilde{v}} \tilde{V}_s^4 p_0^2 \sin^2 \vartheta, \quad (4.642)$$

kde jsme označili

$$k'_{\tilde{v}} = \frac{\pi^2 c}{2\epsilon_0}. \quad (4.643)$$

Tenzorový popis Rayleighova a Ramanova rozptylu

Úkolem teorie rozptylu světla je ukázat, jak ω_s a p_0 souvisí s vlastnostmi rozptylující molekuly a s frekvencí ω_l dopadajícího elektromagnetického záření.



Chandrasekhara Venkata Raman (1888 – 1970)

Frekvenčně závislý indukovaný dipólový moment molekuly má tvar

$$\mathbf{d} = \boldsymbol{\alpha}\mathbf{E}, \quad (4.644)$$

kde \mathbf{E} je vektor elektrické intenzity dopadající rovinné monochromatické vlny o frekvenci ω_l a $\boldsymbol{\alpha}$ je tenzor polarizovatelnosti molekuly. Vztah (4.644) je systémem 3 lineárních rovnic

$$\begin{pmatrix} d_x \\ d_y \\ d_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}, \quad (4.645)$$

kde 9 koeficientů $\alpha_{\rho\sigma}$ tvoří komponenty tenzoru polarizovatelnosti $\boldsymbol{\alpha}$.

V případě nerezonančního rozptylu je tenzor polarizovatelnosti symetrický, tj. $\alpha_{\rho\sigma} = \alpha_{\sigma\rho}$, potom má pouze šest nezávislých složek.

Tenzor polarizovatelnosti molekuly si můžeme graficky vyjádřit jako elipsoid mající v obecném případě tři různé poloosy. Ačkoli tvar

elipsoidu polarizovatelnosti molekuly nezávisí na volbě souřadného systému, aktuální hodnoty jeho složek na orientaci os závisí. Pokud osy souřadného systému koincidují s hlavními osami elipsoidu polarizovatelnosti, nabývá tenzor polarizovatelnosti jednodušší diagonální tvar, tj. všechny nediagonální složky vymizí a délky poloos elipsoidu budou

$$\frac{1}{\sqrt{\alpha_{xx}}}; \frac{1}{\sqrt{\alpha_{yy}}}; \frac{1}{\sqrt{\alpha_{zz}}}. \quad (4.646)$$

Ačkoli jednotlivé složky tenzoru polarizovatelnosti se při rotaci souřadného systému mění, některé jejich kombinace jsou invariantní. V případě symetrického tenzoru polarizovatelnosti existují dva takové invarianty: *střední polarizovatelnost* a definovaná vztahem

$$a = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (4.647)$$

a *anizotropie* γ definovaná vztahem

$$\gamma^2 = \frac{1}{2} \left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2) \right]. \quad (4.648)$$

Pro nesymetrický tenzor polarizovatelnosti existuje ještě třetí *antisymetrický invariant* δ , definovaný vztahem

$$\delta^2 = \frac{3}{4} \left(|\alpha_{xy} - \alpha_{yx}|^2 + |\alpha_{xz} - \alpha_{zx}|^2 + |\alpha_{yz} - \alpha_{zy}|^2 \right). \quad (4.649)$$

Tyto invarianty získávají na významu v případě souboru náhodně orientovaných molekul, kdy je mohutnost rozptýleného záření dána prostorovým středováním čtverců složek tenzoru polarizovatelnosti. Dá se ukázat, že střední hodnoty čtverců složek tenzoru polarizovatelnosti mohou být vyjádřeny pomocí invariantů a a γ

$$\begin{aligned}\overline{\alpha_{xx}^2} &= \overline{\alpha_{yy}^2} = \overline{\alpha_{zz}^2} = \frac{45a^2 + 4\gamma^2}{45}, \\ \overline{\alpha_{xy}^2} &= \overline{\alpha_{xz}^2} = \overline{\alpha_{yz}^2} = \frac{\gamma^2}{15}, \\ \overline{\alpha_{xx}\alpha_{yy}} &= \overline{\alpha_{xx}\alpha_{zz}} = \overline{\alpha_{yy}\alpha_{zz}} = \frac{45a^2 - 2\gamma^2}{45}.\end{aligned}\tag{4.650}$$

Tenzor polarizovatelnosti bude obecně funkcí jaderných souřadnic a tudíž bude záviset i na frekvencích vibrací molekuly

$$\alpha_{\rho\sigma} = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots\tag{4.651}$$

kde $(\alpha_{\rho\sigma})_0$ je hodnota $\alpha_{\rho\sigma}$ v rovnovážné konfiguraci molekuly, Q_k, Q_l, \dots jsou normální souřadnice vibrací o frekvencích $\omega_k, \omega_l, \dots$ a sčítá se přes všechny normální souřadnice.

Index '0' u derivací znamená, že jsou počítány v rovnovážné konfiguraci. Omezíme se pouze na první dva členy rozvoje, tj. zanedbáme členy zahrnující vyšší než první mocninu Q (harmonická aproximace). Soustředíme se pro začátek pouze na jednu normální vibraci k Q . V tom případě můžeme vztah (4.651) psát ve tvaru

$$(\alpha_{\rho\sigma})_k = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + (\alpha'_{\rho\sigma})_k Q_k,\tag{4.652}$$

kde složky derivace tenzoru polarizovatelnosti tvoří derivace polarizovatelnosti podle normálních souřadnic Q_k

$$(\alpha'_{\rho\sigma})_k = \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0.\tag{4.653}$$

Vztah (4.652) platí pro všechny složky tenzoru, a proto můžeme psát

$$\mathbf{\alpha}_k = \mathbf{\alpha}_0 + \mathbf{\alpha}'_k Q_k.\tag{4.654}$$

Uvažujeme-li jednoduchý harmonický pohyb, potom můžeme závislost Q_k na čase vyjádřit jako

$$Q_k = Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k), \quad (4.655)$$

kde Q_{k0} je amplituda normální vibrace a δ_k je fázový faktor.

Dosazením (4.655) do (4.654) dostaneme časovou závislost tenzoru polarizovatelnosti vyplývající z k -tého vibračního módu

$$\mathbf{a}_k = \mathbf{a}_0 + \mathbf{a}'_k Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k). \quad (4.656)$$

Do rovnice (4.644) nyní dosadíme frekvenční závislost dopadajícího pole \mathbf{E} danou vztahem

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \omega_1 t. \quad (4.657)$$

Potom

$$\mathbf{d} = \mathbf{a}_0 \mathbf{E}_0 \cos \omega_1 t + \mathbf{a}'_k \mathbf{E}_0 Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \cos \omega_1 t. \quad (4.658)$$

Užitím trigonometrické identity

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A + B) + \cos(A - B)] \quad (4.659)$$

můžeme vztah (4.658) vyjádřit ve tvaru

$$\begin{aligned} \mathbf{d} &= \mathbf{d}(\omega_1) + \mathbf{d}(\omega_1 - \omega_k) + \mathbf{d}(\omega_1 + \omega_k) = \\ &= \mathbf{d}_0^{\text{Rayleigh}} \cos \omega_1 t + \mathbf{d}_0^{\text{Raman}} \cos[(\omega_1 - \omega_k)t - \delta_k] + \mathbf{d}_0^{\text{Raman}} \cos[(\omega_1 + \omega_k)t + \delta_k] = \\ &= \mathbf{a}_0^{\text{Rayleigh}} \mathbf{E}_0 \cos \omega_1 t + \mathbf{a}_k^{\text{Raman}} \mathbf{E}_0 \cos[(\omega_1 - \omega_k)t - \delta_k] + \mathbf{a}_k^{\text{Raman}} \mathbf{E}_0 \cos[(\omega_1 + \omega_k)t + \delta_k] = \\ &= \mathbf{a}_0^{\text{Rayleigh}} \mathbf{E}_0 \cos \omega_1 t + \frac{1}{2} \{ \mathbf{a}'_k Q_{k0} \mathbf{E}_0 \cos[(\omega_1 - \omega_k)t - \delta_k] + \mathbf{a}'_k Q_{k0} \mathbf{E}_0 \cos[(\omega_1 + \omega_k)t + \delta_k] \}. \end{aligned} \quad (4.660)$$

Kosinové funkce definují frekvence indukovaných dipólů, vztahy pro α^{Rayleigh} a α^{Raman} definují klasické **tenzory Rayleighova a Ramanova rozptylu**. Ze vztahu (4.660) je zřejmé, že indukovaný lineární dipól má tři složky o různých frekvencích: $\mathbf{d}(\omega_1)$, která je příčinou záření o stejné frekvenci jako je dopadající záření a vysvětluje pružný Rayleighův rozptyl; dále složku $\mathbf{d}(\omega_1 - \omega_k)$, která je příčinou záření o frekvenci $\omega_1 - \omega_k$ a vysvětluje Stokesův Ramanův rozptyl; a nakonec složku $\mathbf{d}(\omega_1 + \omega_k)$, která je příčinou záření o frekvenci $\omega_1 + \omega_k$ a vysvětluje anti-Stokesův Ramanův rozptyl.



George Gabriel Stokes (1819 – 1903)

Povšimněme si, že zatímco indukovaný dipól $\mathbf{d}(\omega_1)$ má stejnou fázi jako dopadající vlna, indukované dipóly $\mathbf{d}(\omega_1 \pm \omega_k)$ jsou fázově posunuty vůči dopadajícímu vlně o δ_k . Tato veličina definuje relativní fázi normální vibrace Q_k vzhledem k dopadající vlně a pro různé molekuly může být různá. Tento jednoduchý klasický přístup nám poskytuje užitečný kvalitativní obrázek mechanismu Rayleighova a Ramanova rozptylu. Rayleighův rozptyl vzniká díky kmitům elektrického dipólu o frekvenci ω_1 indukovaného v molekule elektrickým polem dopadajícího záření, jež samo kmitá s frekvencí ω_1 . Ramanův rozptyl vzniká díky elektrickým dipólům kmitajícím s frekvencemi $\omega_1 \pm \omega_k$, které vznikají následkem modulace elektrického dipólu kmitajícího s frekvencí ω_1 molekulárními vibracemi s frekvencí ω_k . Nezbytnou vazbu mezi pohybem jader a elektrickým polem zajišťují elektrony, jež sledují pohyby jader a způsobují harmonickou modulaci polarizovatelnosti. Frekvence

pozorované při Ramanově rozptylu jsou frekvence rázů mezi frekvencí záření ω_1 a frekvencí molekulární vibrace ω_k .

Je zřejmé, že nutnou podmínkou pro existenci Rayleighova rozptylu je nenulovost α^{Rayleigh} .

Jelikož všechny molekuly jsou v menší či větší míře polarizovatelné, klasický rovnovážný tenzor α_0 bude vždy mít nějaké nenulové složky a tudíž α^{Rayleigh} bude vždy nenulový. Všechny molekuly tedy vyvolávají Rayleighův rozptyl.

Analogickou podmínkou pro existenci Ramanova rozptylu spojeného s molekulovou vibrací o frekvenci ω_k je nenulovost α^{Raman} . To znamená, že alespoň jedna ze složek derivace tenzoru polarizovatelnosti α'_k musí být nenulová. Podle vztahu (4.653) je $(\alpha'_{\rho\sigma})_k$ derivací $\rho\sigma$ složky tenzoru polarizovatelnosti podle normální souřadnice Q_k v rovnovážné konfiguraci jader. Podmínkou pro existenci Ramanova rozptylu tedy je, aby alespoň pro jednu ze složek tenzoru polarizovatelnosti měla její závislost na normální souřadnici v rovnovážné konfiguraci nenulový gradient, tedy

$$(\alpha'_{\rho\sigma})_k = \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0. \quad (4.661)$$

Takováto vibrace je pak aktivní v Ramanově spektru. Vztah (4.661) odráží citlivost polarizovatelnosti molekuly na změny konfigurace jader při normální vibraci Q_k .

Kvantová teorie Ramanova rozptylu

Kvantový popis Ramanova rozptylu [1] vychází z řešení Schrödingerovy rovnice pro pole o dvou frekvencích. Pravděpodobnost P přechodu molekuly ze stavu 1 do stavu 2 mechanismem Ramanova rozptylu je v 1. řádu poruchové teorie pro optické frekvence nulová. Ve druhém řádu poruchové teorie dostáváme pro pravděpodobnost tohoto přechodu spojeného s emisí fotonu o polarizaci \mathbf{e}^R do prostorového úhlu $d\Omega$ vztah

$$\frac{dP_{12}^R}{d\Omega} = \frac{16\pi^4}{hc^4} \left[e_i^R (\alpha_{12}^R)_{ij} e_j^0 \right] F_{12}^R(\nu) \nu_R^3 I_0, \quad (4.662)$$

kde

$$(\alpha_{12}^R)_{ij} = \sum_{s \neq 1,2} \left(\frac{\langle \Psi_2 | \hat{D}_i | \Psi_s \rangle \langle \Psi_s | \hat{D}_j | \Psi_1 \rangle}{E_1 - E_s + h\nu_0} + \frac{\langle \Psi_2 | \hat{D}_j | \Psi_s \rangle \langle \Psi_s | \hat{D}_i | \Psi_1 \rangle}{E_2 - E_s - h\nu_0} \right) \quad (4.663)$$

je tenzor Ramanova rozptylu pro přechod ze stavu 1 do stavu 2, \mathbf{e}^R resp. \mathbf{e}^0 je jednotkový vektor ve směru rozptýleného resp. dopadajícího záření, F_{12}^R popisuje tvar Ramanovy čáry a $\hat{\mathbf{D}}$ je operátor dipólového momentu skládající se z elektronové $\hat{\mathbf{D}}^e$ a jaderné $\hat{\mathbf{D}}^n$ části

$$\hat{\mathbf{D}} = \hat{\mathbf{D}}^e + \hat{\mathbf{D}}^n = -e \sum_l \mathbf{r}^l + \sum_{p=1}^N Z_p \mathbf{R}^p, \quad (4.664)$$

kde \mathbf{r}^l jsou souřadnice elektronů, \mathbf{R}^p souřadnice jader a Z_p je atomové číslo p -tého jádra.

Adiabatická aproximace dává

$$\Psi_s(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_m^u(\mathbf{R}), \quad (4.665)$$

kde $\Phi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ jsou elektronové a $\chi_m^u(\mathbf{R})$ jaderné vlnové funkce.

Symboly m a u označují elektronový a vibrační stav. Dále se omezíme pouze na přechody mezi různými vibračními stavy v základním elektronovém stavu g , neboť s jinými přechody se v molekulární Ramanově spektroskopii prakticky nesetkáváme.

Označme tedy počáteční stav $1 = g\{v_1\}$ a konečný stav $2 = g\{v_2\}$. Za tohoto předpokladu bude řada členů v sumaci (4.662) nulová buď z důvodu ortogonality vlnových funkcí, nebo antisymetričnosti v některé souřadnici. Ze sumace tak vypadnou stavy $s = g\{u\}$, ve kterých se kombinuje základní elektronový stav s libovolným vibračním stavem u . Potom můžeme psát Ramanův tenzor ve tvaru

$$\begin{aligned}
(\alpha_{12}^R)_{ij} = \sum_e \sum_{\{u\}} & \left(\frac{\langle \Psi_{g\{v_2\}} | \hat{D}_i | \Psi_{e\{u\}} \rangle \langle \Psi_{e\{u\}} | \hat{D}_j | \Psi_{g\{v_1\}} \rangle}{E_1 - E_s + h\nu_0} + \right. \\
& \left. + \frac{\langle \Psi_{g\{v_2\}} | \hat{D}_j | \Psi_{e\{u\}} \rangle \langle \Psi_{e\{u\}} | \hat{D}_i | \Psi_{g\{v_1\}} \rangle}{E_2 - E_s - h\nu_0} \right)
\end{aligned} \tag{4.666}$$

kde suma probíhá přes všechny excitované elektronové stavy a přes všechny vibrační stavy.

Jelikož z důvodu ortogonalit elektronových vlnových funkcí platí

$$\begin{aligned}
& \langle \Phi_g(r, R) \chi_g^{v_2}(R) | R_i^k | \Phi_e(r, R) \chi_g^u(R) \rangle = \\
& = \langle \Phi_g | \Phi_e \rangle_r \langle \chi_g^{v_2}(R) | R_i^k | \chi_g^u(R) \rangle_R = 0,
\end{aligned} \tag{4.667}$$

vypadnou z výrazu (4.666) všechny členy obsahující jadernou část operátoru dipólového momentu. K Ramanově rozptylu tak může docházet pouze při interakci záření s elektronovým obalem molekuly. Vazba na vibrační přechody je umožněna především tím, že elektrony sledují vibrace jader.

Vazbu mezi elektronovým a jaderným pohybem vyjadřuje závislost elektronové vlnové funkce na souřadnicích jader.

Ve vlnové funkci tak zbudou členy

$$\langle \Phi_g(r, R) \chi_e^{v_2}(R) | r_i^l | \Phi_e(r, R) \chi_e^u(R) \rangle = \langle \chi_e^{v_2} | (D_e)_i | \chi_e^u \rangle_R = 0, \tag{4.668}$$

kde

$$(D_e)_i = \langle \Phi_g | \hat{D}_i^e | \Phi_e \rangle_r \tag{4.669}$$

je maticový element dipólového momentu elektronového přechodu $g \leftrightarrow e$.

Pro malé výchylky jader z rovnovážných poloh lze závislost elektronové vlnové funkce na souřadnicích jader aproximovat prvními dvěma členy Taylorova rozvoje funkce $\Phi(r, R)$ v okolí hodnot vibračních souřadnic odpovídajících rovnovážné konfigurace jader $\mathbf{R} = \mathbf{R}_0$

$$\Phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \Phi_{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r}) + (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) \text{grad}_{\mathbf{R}} \Phi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \Big|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0}. \quad (4.670)$$

První člen rozvoje představuje tzv. Condonovu aproximaci elektronové vlnové funkce a druhý člen, odpovědný za synchronizaci pohybů jader a elektronů, tzv. Herzberg-Tellerovu aproximaci.



**Gerhard Heinrich Friedrich
Otto Julius Herzberg (1904 – 1999)**



Edward Teller (1908 – 2003)

Potom se výraz pro tenzor Ramanova rozptylu rozpadne na tři členy (termy)

$$\left(\alpha_{12}^R\right)_{ij} = \left(A_{12}^R\right)_{ij} + \left(B_{12}^R\right)_{ij} + \left(C_{12}^R\right)_{ij}, \quad (4.671)$$

kde první člen A zahrnuje pouze Condonovu aproximaci:

$$\left(A_{12}^R\right)_{ij} = \sum_e (D_e)_i (D_e)_j \sum_{\{u\}} \left\{ \frac{C_{u2}^e C_{u1}^e}{\Delta E_{u1}^e} + \frac{C_{u2}^e C_{u1}^e}{\Delta E_{u2}^e} \right\}, \quad (4.672)$$

kde

$$(D_e)_i = \left\langle \Phi_e(r, R_0) \left| \hat{D}_i^e \right| \Phi_g(r, R_0) \right\rangle_r \quad (4.673)$$

je maticový element dipólového momentu elektronového přechodu $e \leftrightarrow g$,

$$C_{uv}^e = \left\langle \chi_e^u(R) \left| \chi_g^v(R) \right. \right\rangle \quad (4.674)$$

je Condonův překryvový integrál vibračních funkcí a

$$\Delta E_{u1}^e = E_{gv_1} - E_{eu} + h\nu_0, \quad (4.675)$$

$$\Delta E_{u2}^e = E_{gv_2} - E_{eu} - h\nu_0,$$

jsou rezonanční členy

$$E_{eu} - E_{gv_1} \rightarrow h\nu_0 \Rightarrow \Delta E_{u1}^e \rightarrow 0, \quad (4.676)$$

$$E_{gv_2} - E_{eu} \rightarrow h\nu_0 \Rightarrow \Delta E_{u2}^e \rightarrow 0.$$

Druhý člen B představuje Herzberg-Tellerovu opravu k elektronové funkci excitovaných elektronových stavů

$$\begin{aligned} (B_{12}^R)_{ij} = & \sum_e \sum_p \left((V_e)_p \right)_i (D_e)_j \sum_{\{u\}} \left[\frac{(G_{u2}^e)_p C_{u1}^e}{\Delta E_{u1}^e} + \frac{C_{u2}^e (G_{u1}^e)_p}{\Delta E_{u2}^e} \right] + \\ & + \sum_e \sum_p (D_e)_i \left((V_e)_p \right)_j \sum_{\{u\}} \left[\frac{(G_{u1}^e)_p C_{u2}^e}{\Delta E_{u1}^e} + \frac{C_{u1}^e (G_{u2}^e)_p}{\Delta E_{u2}^e} \right], \end{aligned} \quad (4.677)$$

kde

$$\left((V_e)_p \right)_i = \left\langle \frac{\partial \Phi_e(r, R)}{\partial R_p} \left| \hat{D}_i^e \right| \Phi_g(r, R) \right\rangle_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0} \quad (4.678)$$

a

$$(G_{uv}^e)_p = \left\langle \chi_e^u(R) \left| (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)_p \right| \chi_g^v(R) \right\rangle \quad (4.679)$$

je maticový element operátoru výchylky souřadnic jader mezi stavy eu a gv , přičemž $(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)_p$ je výchylka p -tého jádra z rovnovážné polohy.

Třetí člen C je Herzberg-Tellerovou opravou k elektronové funkci základního elektronového stavu

$$(C_{12}^R)_{ij} = \sum_e \sum_p ((U)_p)_i (D_e)_j \sum_{\{u\}} \left[\frac{(G_{u2}^e)_p C_{u1}^e}{\Delta E_{u1}^e} + \frac{C_{u2}^e (G_{u1}^e)_p}{\Delta E_{u2}^e} \right] + \\ + \sum_e \sum_p (D_e)_i ((U)_p)_j \sum_{\{u\}} \left[\frac{(G_{u1}^e)_p C_{u2}^e}{\Delta E_{u1}^e} + \frac{C_{u1}^e (G_{u2}^e)_p}{\Delta E_{u2}^e} \right], \quad (4.680)$$

kde

$$((U)_p)_i = \left\langle \Phi_e(r, R) \left| \hat{D}_i^e \left| \frac{\partial \Phi_g(r, R)}{\partial R_p} \right| \right. \right\rangle_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0}. \quad (4.681)$$

Hodnota této opravy je zpravidla zanedbatelná a proto tento člen nebudeme v další diskusi uvažovat.

Vztahy (4.671) představují výchozí vztahy pro výpočet intenzity Ramanova rozptylu na daném vibračním přechodu. O tom, které členy budou dominantní, rozhoduje kromě druhu přechodu a symetrií zúčastněných vibrací i velikost frekvence budícího záření ν_0 s ohledem na vzdálenosti energetických hladin molekuly.

Nerezonanční přiblížení

Je-li frekvence budícího záření dostatečně vzdálená od frekvencí odpovídajících elektronové absorpci dané molekuly, lze užít tzv. nerezonanční přiblížení.

V tomto přiblížení zanedbáváme rozdíly v energiích jednotlivých elektronově vibračních stavů E_{eu} a přiřazujeme jim jednu hodnotu \bar{E}_e odpovídající poloze maxima absorpčního pásu elektronového přechodu.

$$\begin{aligned}\Delta E_{u1}^e &= E_{gv_1} - E_{eu} + h\nu_0 \approx \bar{E}_e + h\nu_0, \\ \Delta E_{u2}^e &= E_{gv_2} - E_{eu} - h\nu_0 \approx \bar{E}_e - h\nu_0.\end{aligned}\quad (4.682)$$

Potom bude

$$\begin{aligned}\left(A_{12}^R\right)_{ij} &= \sum_e (D_e)_i (D_e)_j \sum_{\{u\}} \left\{ \frac{C_{u2}^e C_{u1}^e}{\bar{E}_e + h\nu_0} + \frac{C_{u2}^e C_{u1}^e}{\bar{E}_e - h\nu_0} \right\} = \\ &= \sum_e (D_e)_i (D_e)_j \frac{2\bar{E}_e}{(\bar{E}_e)^2 - (h\nu_0)^2} \sum_{\{u\}} C_{u2}^e C_{u1}^e.\end{aligned}\quad (4.683)$$

Protože ale vibrační vlnové funkce daného elektronového stavu tvoří úplný ortogonální systém, bude platit

$$\begin{aligned}\sum_{\{u\}} C_{u2}^e C_{u1}^e &= \sum_{\{u\}} \langle \chi_g^{v_2}(R) | \chi_g^u(R) \rangle \langle \chi_g^u(R) | \chi_g^{v_1}(R) \rangle = \\ &= \langle \chi_g^{v_2}(R) | \chi_g^{v_1}(R) \rangle = \delta_{v_1 v_2}.\end{aligned}\quad (4.684)$$

V nerezonančním přiblížení je tedy člen $\left(A_{12}^R\right)_{ij}$ pro Ramanův rozptyl nulový (nenulový je pouze pro elastický Rayleighův rozptyl).

V případě Hezberg-Tellerova členu $\left(B_{12}^R\right)_{ij}$ dostáváme

$$\begin{aligned}
\sum_{\{u\}} (G_{u2}^e)_p C_{u1}^e &= \sum_{\{u\}} \langle \chi_g^{v_2}(R) | (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)_p | \chi_e^u(R) \rangle \langle \chi_e^u(R) | \chi_g^{v_1}(R) \rangle = \\
&= \langle \chi_g^{v_2}(R) | (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)_p | \chi_g^{v_1}(R) \rangle, \\
\sum_{\{u\}} C_{u2}^e (G_{u1}^e)_p &= \sum_{\{u\}} \langle \chi_g^{v_2}(R) | \chi_e^u(R) \rangle \langle \chi_e^u(R) | (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)_p | \chi_g^{v_1}(R) \rangle = \\
&= \langle \chi_g^{v_2}(R) | (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)_p | \chi_g^{v_1}(R) \rangle,
\end{aligned} \tag{4.685}$$

a tedy v nerezonanční aproximaci bude

$$\begin{aligned}
(B_{12}^R)_{ij} &= \sum_e \sum_p \frac{2\bar{E}_e}{(\bar{E}_e)^2 - (h\nu_0)^2} \left[((V_e)_p)_i (D_e)_j + (D_e)_i ((V_e)_p)_j \right] \cdot \\
&\quad \cdot \langle \chi_g^{v_2}(R) | (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)_p | \chi_g^{v_1}(R) \rangle
\end{aligned} \tag{4.686}$$

Přejdeme nyní od okamžitých výchylek $\Delta\mathbf{R}$ k normálním souřadnicím Q_k

$$\begin{aligned}
\Delta R_i^p &= \sum_k L_i^{pk} Q_k, \quad p = 1, 2, \dots, N \text{ (číslování jader)}, \\
&\quad i = x, y, z \text{ (číslování souřadnic)}.
\end{aligned} \tag{4.687}$$

Unimodulární matice \mathbf{L} udává transformaci souřadnic jaderných výchylek na normální vibrační souřadnice plus 6 souřadnic udávajících polohu a orientaci molekuly jako celku a je tedy čtvercová.

Celkový vibrační stav je souhrnem kvantových čísel jednotlivých normálních modů a celková vibrační vlnová funkce součinem vibračních funkcí normálních modů, tedy

$$\chi_g^u = \prod_{a=1}^{3N-6} \xi_{u_a}^a(Q_a), \tag{4.688}$$

kde ξ_u^a jsou vlnové funkce a -tého normálního módu, tj. lineárního harmonického oscilátoru proměnné Q_a o frekvenci f_a v kvantovém stavu u_a .

Potom

$$\begin{aligned}
 (B_{12}^R)_{ij} &\approx \sum_k \left\langle \prod_a \xi_{v_2^a}^a(Q_a) |Q_k| \prod_a \xi_{v_1^a}^a(Q_a) \right\rangle \cdot \\
 &\cdot \sum_{p,r} L_r^{pk} \sum_e \frac{2\bar{E}_e}{(\bar{E}_e)^2 - (h\nu_0)^2} \left[((V_e)_p)_i (D_e)_j + (D_e)_i ((V_e)_p)_j \right] \\
 &= \sum_k \left\langle \xi_{v_2^k}^k(Q_k) |Q_k| \xi_{v_1^k}^k(Q_k) \right\rangle \prod_{a \neq k} \left\langle \xi_{v_2^a}^a(Q_a) | \xi_{v_1^a}^a(Q_a) \right\rangle \cdot \\
 &\cdot \sum_{p,r} L_r^{pk} \sum_e \frac{2\bar{E}_e}{(\bar{E}_e)^2 - (h\nu_0)^2} \left[((V_e)_p)_i (D_e)_j + (D_e)_i ((V_e)_p)_j \right].
 \end{aligned} \tag{4.689}$$

Tento výraz připouští pouze fundamentální přechody, tj. přechody, kdy $|v_2^k - v_1^k| = 1$ a

$$v_1^a = v_2^a \quad \forall a \neq k. \tag{4.690}$$

Z výrazu (4.689) je zřejmé, že v nerezonančním přiblížení je

$$B_{12}^R = B_{21}^R \tag{4.691}$$

a

$$(B_{12}^R)_{ij} = (B_{21}^R)_{ji}, \tag{4.692}$$

tj. symetrický tenzor. Frekvence přechodu se rozpadne na 2 části:

$$f = \frac{E_2 - E_1}{h} = f_k \left[\nu_1^k + \frac{1}{2} + 1 \right] - f_k \left[\nu_1^k + \frac{1}{2} \right] = f_k \quad \text{Stokes} \quad (E_2 > E_1)$$

$$f = \frac{E_2 - E_1}{h} = f_k \left[\nu_1^k + \frac{1}{2} \right] - f_k \left[\nu_1^k + \frac{1}{2} - 1 \right] = f_k \quad \text{antiStokes} \quad (E_2 < E_1)$$

(4.693)

Rezonanční přiblížení

Při přibližování frekvence ν_0 budícího záření k frekvenci $(E_g - E_h)/h$ elektronového přechodu $g \leftrightarrow h$ dojde ve vztazích pro Ramanův tenzor (4.670) ke snížení jmenovatelů některých členů (tzv. rezonanční členy) termů A a B týkajících se rezonančního stavu h . U sledované čáry nastane prudké zvýšení intenzity rozptylu, pokud je účast dané vibrace v elektronově vibračních přechodech $g \leftrightarrow h$ povolena v Condonově aproximaci (A term) nebo je silná závislost elektronové části vlnové funkce molekuly ve stavu h na daném vibračním pohybu (B term).

V ostatních případech se intenzita čáry zřetelně nezvyšuje a čára zaniká v pozadí jiných rezonančně zesílených linií. Celkově se tedy při přibližování frekvence budícího záření k absorpční hraně intenzita Ramanova rozptylu zvyšuje a mění se i tvar spektra.

V rezonančním přiblížení (4.683) nabývá tvar

$$(A_{12}^R)_{ij} = (D_h)_i (D_h)_j \sum_{\{u\}} \frac{C_{u2}^h C_{u1}^h}{E_{g1} - E_{hu} + h\nu_0}, \quad (4.694)$$

kde

$$C_{uv}^h = \langle \chi_h^u(R) | \chi_g^v(R) \rangle \quad (4.695)$$

je Condonův překryvový integrál vibračních funkcí stavů u (v rezonančním excitovaném elektronovém stavu h) a v (v základním elektronovém stavu g) a

$$(D_h)_i = \langle \Phi_h(r, R_0) | \hat{D}_i^e | \Phi_g(r, R_0) \rangle_r \quad (4.696)$$

je maticový element dipólového momentu elektronového přechodu $g \leftrightarrow h$, a (4.689) nabývá tvar

$$\begin{aligned} (B_{12}^R)_{ij} = & \sum_p ((V_e)_p)_i (D_h)_j \sum_{\{u\}} \left[\frac{(G_{u2}^h)_p C_{u1}^h}{\Delta E_{u1}^e} \right] + \\ & + \sum_p (D_h)_i ((V_h)_p)_j \sum_{\{u\}} \left[\frac{(G_{u1}^h)_p C_{u2}^h}{\Delta E_{u1}^e} \right], \end{aligned} \quad (4.697)$$

kde

$$((V_e)_p)_i = \left\langle \frac{\partial \Phi_h(r, R)}{\partial R_p} \middle| \hat{D}_i^e \middle| \Phi_g(r, R) \right\rangle_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0} \quad (4.698)$$

a

$$(G_{uv}^e)_p = \left\langle \chi_u^e(R) \middle| (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)_p \middle| \chi_v^e(R) \right\rangle \quad (4.699)$$

je maticový element operátoru výchylky jader mezi stavy hu a gv . Dva členy A (4.694) a B (4.697) odpovídají dvěma mechanismům rezonančního zesílení (na rozdíl od nerezonančního přiblížení je člen A nenulový pokud jsou nenulové překryvové integrály

$\langle \chi_h^u(R) | \chi_g^v(R) \rangle$ mezi vibračními funkcemi základního g a

rezonančního excitovaného elektronového stavu h). To nastává v případě plně symetrických vibračních modů, pokud při přechodu ze základního do excitovaného elektronového stavu dojde k posunu minima (tj. ke změně rovnovážné konfigurace molekuly). V opačném případě (nulový posun minima) bude vždy jeden z činitelů součinu $C_{u2}^h C_{u1}^h$ a tudíž i celý člen A nulový.

V případě Condonova mechanismu rezonančního zesílení (člen A) nejsou kladeny žádné restriktce na změnu vibračního kvantového čísla,

v rezonančních Ramanových spektrech mohou být (a jsou) pozorovány posloupnosti vyšších harmonických vibračních přechodů, kdy relativní intenzity pásů v posloupnosti jsou dány pouze velikostí příslušných překryvových integrálů $\langle \chi_h^u(R) | \chi_g^v(R) \rangle$.

Symetrie a molekulové vibrace

Charakter vibračních módů molekuly je výsledkem určitých symetrií v jejím prostorovém uspořádání. Pro teoretické uchopení těchto vlastností byl v minulosti vypracován rozsáhlý matematický aparát založený na teorii grup.

Operace symetrie a jejich vlastnosti

Operace symetrie (viz tabulka 4.5) převádějí molekulu do symetricky ekvivalentní polohy.

Tab. 4.5: Prvky, operátory a operace symetrií.

<i>Prvky symetrie</i>	<i>Označení</i>	<i>Operátory symetrie</i>	<i>Označení</i>	<i>Operace symetrie</i>
Identita	E	Operátor identity	$E(I)$	Identita
Rotační osa	C_n	Operátor rotace	C_n^k	rotace o úhel $\frac{2\pi k}{n}$ kolem C_n
Roviny symetrie	$\sigma_v, \sigma_h, \sigma_d$	Operátor zrcadlení	σ	zrcadlení v rovině $\sigma_v, \sigma_h, \sigma_d$
Střed symetrie	i	Operátor inverze	i	inverze vůči středu i
Rotačně reflexní osa	S_n	Operátor nevlastní rotace	S_n^k	kompozice C_n^k a σ v rovině kolmé k C_n

Uvedme si dále některé důležité vlastnosti operací symetrie

$$\text{Rotace:} \quad C_n^n = \underbrace{C_n C_n \dots C_n}_n = E \quad (4.670)$$

$$C_n^{-1} = C_n^{n-1} \quad (4.701)$$

$$\forall \frac{n}{l} \in \mathbb{Z}: C_n^{n/l} = C_l \quad (4.702)$$

z existence n -četné rotační osy vyplývá i existence n/l -četné rotační osy.

$$\text{Reflexe:} \quad P(x, y, z) \xrightarrow{\sigma(xy)} P(x, -y, z) \quad (4.702)$$

$$\sigma^2 = E \quad (4.704)$$

$$\sigma^{-1} = \sigma \quad (4.705)$$

σ_v – vertikální roviny symetrie (obsahují hlavní osu)

σ_h – horizontální roviny symetrie (kolmé na hlavní osu)

σ_d – vertikální roviny symetrie (obsahují hlavní osu – tj. osu s nejvyšší četností – a diagonální dvojčetnou osu)

Komposice operací symetrie

$$\text{Inverze:} \quad P(x, y, z) \xrightarrow{i} P(-x, -y, -z) \quad (4.706)$$

$$i^2 = E \quad (4.707)$$

$$i^{-1} = i \quad (4.708)$$

$$\text{Nevlastní rotace:} \quad S_n = C_n \sigma_h = \sigma_h C_n \quad (4.709)$$

$$S_n^k = (C_n \sigma_h)^k = \begin{cases} C_n^k \sigma_h & \forall k \text{ liché} \\ C_n^k & \forall k \text{ sudé} \end{cases} \quad (4.710)$$

Skládání operací symetrie znamená jejich postupné provádění, přičemž obecně záleží na pořadí. Pro každou molekulu můžeme najít úplnou množinu navzájem různých operací symetrie, v níž libovolný součin dvou operací symetrie je opět nějakou operací z této množiny. Operace symetrie každé molekuly tvoří tzv. **bodovou grupu symetrie** (bodovou proto, že alespoň jeden bod zůstává při aplikaci libovolné

operace symetrie beze změny - všechny prvky symetrie dané molekuly se v tomto bodě protínají).

Grupové postuláty

Množina \mathfrak{S} prvků A, B, \dots, F, \dots tvoří grupu, je-li pro tuto množinu definována grupová operace $*$, která každé uspořádané dvojici prvků grupy \mathfrak{S} jednoznačně přiřazuje prvek $A * B = F$ tak, že jsou splněny následující 4 postuláty:

1) uzavřenost vůči grupové operaci

$$A * B = F \quad F \in \mathfrak{S}$$

2) asociativní zákon

$$(A * B) * C = A * (B * C) = A * B * C \quad A, B, C \in \mathfrak{S}$$

3) existence jednotkového prvku

$$\forall A \in \mathfrak{S} \exists E \in \mathfrak{S}: \quad A * E = E * A = A$$

4) existence inverzního prvku

$$\forall A \in \mathfrak{S} \exists A^{-1} \in \mathfrak{S}: \quad A * A^{-1} = A^{-1} * A = E$$

izomorfismus a homomorfismus grup

Mějme grupy $\mathfrak{S} = \{A, B, \dots, F, \dots\}$ a $\mathfrak{S}' = \{A', B', \dots, F', \dots\}$.

Lze-li mezi prvky obou grup stanovit vzájemně jednoznačné přiřazení $A \leftrightarrow A', B \leftrightarrow B', \dots, F \leftrightarrow F', \dots$ takové, že ze vztahu $AB = F$ vyplývá $AB = F \leftrightarrow A'B' = F'$, kde A, B a A', B' jsou libovolné dvojice grupových prvků, pak grupy \mathfrak{S} a \mathfrak{S}' jsou *izomorfní*.

Není-li vzájemná jednoznačnost přiřazení prvků grup \mathfrak{S} a \mathfrak{S}' zachována, jde o homomorfní přiřazení. Říkáme, že grupa \mathfrak{S} je *homomorfní* s grupou \mathfrak{S}' , když každému prvku $A \in \mathfrak{S}$ odpovídá právě jeden prvek $A' \in \mathfrak{S}'$ a každému prvku z \mathfrak{S}' odpovídá alespoň jeden prvek z \mathfrak{S} .

Třídy konjugovaných prvků

Říkáme, že prvek A je konjugován s prvkem B grupy \mathfrak{S} , lze-li najít prvek S téže grupy takový, že platí

$$A = S^{-1} * B * S. \quad (4.711)$$

Je-li A konjugován s B , je i B konjugován s A .

Je-li kromě prvku A konjugován s B i prvek C téže grupy, potom i prvky A a C jsou navzájem konjugovány.

Množina vzájemně konjugovaných prvků se nazývá třída (konjugovaných) prvků.

Např. z tabulky 4.6 je zřejmé, že grupa C_{3v} se rozpadá na tři třídy (K_1 , K_2 , K_3) konjugovaných prvků.

Tab. 4.6: Multiplikační tabulka grupy C_{3v}

X	$X^{-1}EX$	$X^{-1}C_3X$	$X^{-1}C_3^2X$	$X^{-1}\sigma_vX$	$X^{-1}\sigma_v'X$	$X^{-1}\sigma_v''X$
E	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3	E	C_3	C_3^2	σ_v''	σ_v	σ_v'
C_3^2	E	C_3	C_3^2	σ_v'	σ_v''	σ_v
σ_v	E	C_3^2	C_3	σ_v	σ_v''	σ_v'
σ_v'	E	C_3^2	C_3	σ_v''	σ_v'	σ_v
σ_v''	E	C_3^2	C_3	σ_v'	σ_v	σ_v''
	$K_1 = \{E\}$	$K_2 = \{C_3, C_3^2\}$		$K_3 = \{\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}$		

Obecně platí:

- každá třída je jednoznačně určena svým libovolným prvkem,
- grupa je sjednocením tříd konjugovaných prvků, přičemž tyto třídy jsou neprázdné a navzájem disjunktní,
- třídy obsahují obecně různý počet prvků, přičemž počet prvků třídy je dělitelem řádu grupy.

Maticové reprezentace grup

Jestliže $\forall R \in \mathfrak{S}$ přiřadíme matici $\mathbf{D}(R)$ tak, že zobrazení $\mathfrak{S} \rightarrow \Gamma = \{\mathbf{D}(R)\}$ je homomorfní, pak grupa matic Γ je reprezentací grupy \mathfrak{S} . Grupová operace v Γ je reprezentována operací násobení matic.

Báze reprezentace

například v trojdimenzionální bázi reprezentace $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$ bude reprezentace Γ^x bodové grupy C_{2v} tvořena čtveřicí matic

$$\begin{aligned}
 E &\rightarrow \mathbf{D}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
 C_2 &\rightarrow \mathbf{D}(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
 \sigma(xz) \equiv \sigma_v &\rightarrow \mathbf{D}(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
 \sigma(yz) \equiv \sigma'_v &\rightarrow \mathbf{D}(\sigma'_v) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{4.712}$$

jako jinou trojdimenzionální bázi můžeme použít vnitřní souřadnice (r_1, r_2, α) v této bázi bude reprezentace Γ^u bodové grupy C_{2v} tvořena dvěma maticemi

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \tag{4.713}$$

neboť

$$\begin{aligned}
 E: \quad & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ \alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ \alpha \end{pmatrix} & \sigma_v: \quad & \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ \alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_2 \\ r_1 \\ \alpha \end{pmatrix} \\
 C_2: \quad & \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ \alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_2 \\ r_1 \\ \alpha \end{pmatrix} & \sigma'_v: \quad & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ \alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ \alpha \end{pmatrix}
 \end{aligned}
 \tag{4.714}$$

Ve vibrační spektroskopii hraje důležitou roli reprezentace Γ^{3N} (kde N je počet atomů v molekule) generovaná množinou jednotkových vektorů $3N$ jednotkových vektorů ($\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$) (matice $3N \times 3N$) pro molekulu vody (bodová grupa C_{2v}) bude maticová reprezentace Γ^{3N} tvořena maticemi

$$\begin{aligned}
 \mathbf{D}^{3N}(E) = & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \mathbf{D}^{3N}(C_2) = & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
 \mathbf{D}^{3N}(\sigma'_v) = & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \mathbf{D}^{3N}(\sigma_v) = & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}
 \end{aligned}
 \tag{4.715}$$

Lze se snadno přesvědčit, že uvedené čtyři matice tvoří reprezentaci grupy C_{2v} .

Maticové operátory symetrií

V trojdimenzionální bázi reprezentace $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$ platí:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{D}(E) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \mathbf{D}(i) &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \mathbf{D}(\sigma_{xy}) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \\
 \mathbf{D}(\sigma_{xz}) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \mathbf{D}(\sigma_{yz}) &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \mathbf{D}(C_n) &= \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
 \mathbf{D}(S_n) &= \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, & \alpha &= \frac{2\pi}{n}, & C_n, S_n &\parallel z
 \end{aligned}$$

(4.716)

jsou ortogonální matice ($\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A}^T$).

Podobnostní transformace

Nechť \mathbf{X} , \mathbf{Y} jsou čtvercové matice téhož řádu. Existuje-li regulární matice \mathbf{S} taková, že platí

$$\mathbf{Y} = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{X} \mathbf{S}, \quad (4.717)$$

říkáme, že matice \mathbf{X} a \mathbf{Y} jsou podobné, a předchozí vztah nazýváme **podobnostní transformací**. Jestliže na všechny matice v maticové rovnici aplikujeme tutéž podobnostní transformaci, zůstává v platnosti i pro transformované matice. Je-li například

$$\mathbf{A} \mathbf{B} = \mathbf{C}, \quad \mathbf{A}' = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{S}, \quad \mathbf{B}' = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{B} \mathbf{S}, \quad (4.718)$$

potom

$$\mathbf{A}' \mathbf{B}' = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{S} \mathbf{S}^{-1} \mathbf{B} \mathbf{S} = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{B} \mathbf{S} = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{C} \mathbf{S} = \mathbf{C}'. \quad (4.719)$$

Někdy je možno k dané čtvercové matici \mathbf{A} nalézt takovou podobnostní transformaci, která tuto matici převede na kvazidiagonální tvar:

$$\mathbf{S}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{S} = \mathbf{D},$$

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \mathbf{D}_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \mathbf{D}_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \mathbf{D}_n \end{pmatrix}, \quad (4.720)$$

kde $\mathbf{D}_1, \dots, \mathbf{D}_n$ jsou čtvercové submatice obecně různé dimenze. Podobné matice mají stejné stopy

$$\text{Tr } \mathbf{B} = \text{Tr} (\mathbf{S}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{S}) = \text{Tr} (\mathbf{S}^{-1}\mathbf{A})\mathbf{S} = \text{Tr } \mathbf{S}(\mathbf{S}^{-1}\mathbf{A}) = \text{Tr} (\mathbf{S}\mathbf{S}^{-1}\mathbf{A}) = \text{Tr } \mathbf{A}. \quad (4.721)$$

Je-li matice \mathbf{D} direktním součinem matic $\mathbf{D}_1, \dots, \mathbf{D}_n$

$$\mathbf{D} = \bigoplus_i^n \mathbf{D}_i \quad (4.722)$$

pak zřejmě

$$\text{Tr } \mathbf{D} = \sum_i^n (\text{Tr } \mathbf{D}_i). \quad (4.723)$$

Charakter reprezentace

Stopu operátoru symetrie ve vybrané bázi nazýváme *charakterem reprezentace*.

V trojdimenzionální bázi $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$ budou charaktery

$$\text{Tr } \mathbf{D}(E) = 3 \quad (\text{dimenze reprezentace}) \quad (4.724)$$

$$\text{Tr } \mathbf{D}(C_n) = 2 \cos \alpha + 1 \quad (4.725)$$

$$\text{Tr } \mathbf{D}(S_n) = 2 \cos \alpha - 1 \quad (4.726)$$

$$\text{Tr } \mathbf{D}(\sigma) = 1 \quad (4.727)$$

$$\text{Tr } \mathbf{D}(i) = -3 \quad (4.728)$$

Obecněji, vyjdeme-li z nějaké reprezentace grupy, můžeme sestrojít s pomocí podobnostní transformace nekonečně mnoho ekvivalentních reprezentací téže dimenze. Veličinou, která je invariantní vůči podobnostní transformaci je stopa matice, čili charakter.

Uvažujme reprezentaci $\Gamma\{\mathbf{D}(R)\}$ dimenze d , potom stopa matice $\mathbf{D}(R)$ se nazývá charakterem prvku R v reprezentaci Γ a značí se $\chi(R)$

$$\text{Tr } \mathbf{D}(R) = \sum_{k=1}^d D_{kk}(R) = \chi(R). \quad (4.729)$$

Množina čísel

$$\chi = \{\chi(R), \quad R \in \mathfrak{S}\} \quad (4.730)$$

je charakterem reprezentace Γ .

Protože jednotkový prvek bodové grupy symetrie je vždy reprezentován jednotkovou maticí, je charakter prvku E vždy roven dimenzi reprezentace. Ukážeme, že charaktery prvků grupy, jež patří do stejné třídy konjugovaných prvků, jsou si rovny. Necht' prvky A, B téže třídy grupy \mathfrak{S} spolu souvisejí vztahem

$$A = S^{-1}BS, \quad (4.731)$$

kde S je nějaký prvek grupy \mathfrak{S} . Jsou-li $\mathbf{D}(A), \mathbf{D}(B), \mathbf{D}(S)$ odpovídající matice libovolné reprezentace grupy \mathfrak{S} , musí splňovat podmínku

$$\mathbf{D}(A) = [\mathbf{D}(S)]^{-1} \mathbf{D}(B) \mathbf{D}(S). \quad (4.732)$$

S použitím vlastnosti stopy $\text{Tr}(\mathbf{AB}) = \text{Tr}(\mathbf{BA})$ dostáváme

$$\text{Tr}\mathbf{D}(A) = \text{Tr}\mathbf{D}(B). \quad (4.733)$$

Reducibilní a ireducibilní reprezentace

Mějme reprezentaci $\Gamma = \{\mathbf{D}(R)\}$ grupy $\mathfrak{S} = \{R\}$. Předpokládejme, že platí vztah

$$\mathbf{D}(A)\mathbf{D}(B) = \mathbf{D}(C). \quad (4.734)$$

Nechť \mathbf{X} je libovolná regulární čtvercová matice téhož řádu jako $\mathbf{D}(R)$.

S pomocí podobnostní transformace zkonstruujeme matice

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{D}}(A) &= \mathbf{X}^{-1}\mathbf{D}(A)\mathbf{X}, \\ \bar{\mathbf{D}}(B) &= \mathbf{X}^{-1}\mathbf{D}(B)\mathbf{X}. \end{aligned} \quad (4.735)$$

Snadno ověříme, že pro tyto matice platí stejná multiplikační tabulka jako pro matice původní

$$\bar{\mathbf{D}}(A)\bar{\mathbf{D}}(B) = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{D}(A)\mathbf{X}\mathbf{X}^{-1}\mathbf{D}(B)\mathbf{X} = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{D}(AB)\mathbf{X} = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{D}(C)\mathbf{X} = \bar{\mathbf{D}}(C). \quad (4.736)$$

To ale znamená, že množina matic $\bar{\Gamma} = \{\bar{\mathbf{D}}(R)\}$ je rovněž reprezentací původní grupy. Říkáme, že reprezentace Γ a $\bar{\Gamma}$ jsou *ekvivalentní*. Naopak dvě libovolné reprezentace téže grupy jsou neekvivalentní, neexistuje-li žádná podobnostní transformace, která by převáděla jednu reprezentaci v druhou.

Lze ukázat, že je možno najít takovou matici \mathbf{X} , která by převáděla libovolnou matici reprezentace Γ , např. matici $\mathbf{D}(A)$, na kvazidiagonální tvar

$$\mathbf{D}(A) = \begin{pmatrix} \mathbf{D}_1(A) & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \mathbf{D}_2(A) & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \mathbf{D}_n(A) \end{pmatrix}. \quad (4.737)$$

Má-li matice $\mathbf{D}(A)$ takovou strukturu, potom z pravidel o násobení matic plyne:

1. Všechny matice reprezentace lze stejnou podobnostní transformací (pomocí stejné matice \mathbf{X}) převést na kvazidiagonální tvar. Takto získané matice mají stejnou blokovou strukturu.

2. Pro submatice ve stejnohleých blocích platí též pravidla pro násobení jako pro původní matice $\mathbf{D}(A), \mathbf{D}(B), \mathbf{D}(C), \dots$, tj. je-li splněna rovnice (4.734), budou splněny i rovnice

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{D}}_1(A)\bar{\mathbf{D}}_1(B) &= \bar{\mathbf{D}}_1(C) \\ \bar{\mathbf{D}}_2(A)\bar{\mathbf{D}}_2(B) &= \bar{\mathbf{D}}_2(C) \\ \bar{\mathbf{D}}_3(A)\bar{\mathbf{D}}_3(B) &= \bar{\mathbf{D}}_3(C) \\ &\vdots \\ \bar{\mathbf{D}}_n(A)\bar{\mathbf{D}}_n(B) &= \bar{\mathbf{D}}_n(C) \end{aligned} \quad (4.738)$$

To však neznamená nic jiného, než že množiny submatic $\{\bar{\mathbf{D}}_1(R)\}, \{\bar{\mathbf{D}}_2(R)\}, \{\bar{\mathbf{D}}_3(R)\}, \dots, \{\bar{\mathbf{D}}_n(R)\}$ rovněž tvoří reprezentace grupy \mathfrak{S} . Tímto způsobem jsou matice vyšších řádů *redukovány* na matice nižších řádů. V případě, že taková podobnostní transformace existuje, říkáme, že reprezentace Γ je *reducibilní* (redukovatelná), v opačném případě se nazývá *ireducibilní* (neredukovatelná).

Důležité věty pro ireducibilní reprezentace

- 1) Počet neekvivalentních ireducibilních reprezentací grupy se rovná počtu tříd konjugovaných prvků grupy.

2) Součet čtverců dimenzí všech neekvivalentních ireducibilních reprezentací Γ^α grupy se rovná řádu grupy

$$\sum_{\alpha} d_{\alpha}^2 = g \quad (4.739)$$

3) Součet čtverců absolutních hodnot charakterů všech prvků grupy v libovolné ireducibilní reprezentaci Γ^α se rovná řádu grupy

$$\sum_R |\chi^\alpha(R)|^2 = g \quad (4.740)$$

4) Charaktery dvou neekvivalentních ireducibilních reprezentací Γ^α a Γ^β splňují vztah ortogonality pro charaktery

$$\sum_R \chi^\alpha(R) \chi^\beta(R) = 0 \quad (4.741)$$

5) Jestliže charaktery $\chi^\alpha(R)$ prvků $R \in \mathfrak{S}$ reprezentace Γ^α splňují rovnici (4.740), potom Γ^α je ireducibilní reprezentací. Proto se tato rovnice označuje jako kritérium ireducibility. V případě reducibilní reprezentace vždy platí

$$\sum_R |\chi^\alpha(R)|^2 > g. \quad (4.742)$$

Analýza reducibilní reprezentace

Nechť

$$\mathbf{D}(R) = \begin{pmatrix} \mathbf{D}^1(R) & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \mathbf{D}^2(R) & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \mathbf{D}^\alpha(R) \end{pmatrix}. \quad (4.743)$$

Matice $\{\mathbf{D}^\alpha(R)\}$ $R \in \mathfrak{S}$ tvoří opět reprezentaci Γ^α grupy \mathfrak{S} .

Předpokládejme, že Γ^α jsou ireducibilní. Potom

$$\chi(R) = \text{Tr } \mathbf{D}(R) = \sum_{\alpha} [\text{Tr } \mathbf{D}^\alpha(R)] = \sum_{\alpha} \chi^\alpha(R). \quad (4.744)$$

Ekvivalentní reprezentace mají stejné charaktery:

$$\chi(R) = \sum_{\alpha} a_{\alpha} \chi^{\alpha}(R), \quad (4.745)$$

kde koeficient a_{α} udává, kolikrát je Γ^{α} obsažena v reducibilní reprezentaci Γ .

Tyto veličiny vyjádříme pomocí $\chi(R)$ a $\chi^{\alpha}(R)$:

$$\begin{aligned} \sum_R \chi(R) \chi^{\beta}(R)^* &= \sum_R \sum_{\alpha} a_{\alpha} \chi^{\beta}(R)^* \chi^{\alpha}(R) = \\ &= \sum_{\alpha} a_{\alpha} \sum_R \chi^{\beta}(R)^* \chi^{\alpha}(R) = g a_{\alpha}, \end{aligned} \quad (4.746)$$

čili

$$a_{\alpha} = \frac{1}{g} \sum_R \chi(R) \chi^{\alpha}(R)^* = \frac{1}{g} \sum_{K_i} n(K_i) \chi(K_i) \chi^{\alpha}(K_i)^*, \quad (4.747)$$

kde $n(K_i)$ udává počet prvků třídy K_i (využíváme faktu, že charakter prvků grupy, jež patří do stejné třídy konjugovaných prvků, jsou si rovny).

Tab. 4.7: Označení ireducibilních reprezentací bodových grup symetrie.

Symbol reprezentace			Dimenze reprezentace = $\chi(E)$	
A, B			1	
E			2	
T nebo F			3	
A		symetrická	Vůči rotaci o úhel $2\pi/n$ kolem hlavní osy	$\chi(C_n) = +1$
B		antisymetrická		$\chi(C_n) = -1$
Horní index	'	symetrická	Vůči σ_h	$\chi(\sigma_h) = +1$
	"	antisymetrická		$\chi(\sigma_h) = -1$
1. dolní index	1	symetrická	Vůči σ_v	$\chi(\sigma_v) = +1$
	2	antisymetrická		$\chi(\sigma_v) = -1$
2. dolní index	g	symetrická	Vůči i	$\chi(i) = +1$
	u	antisymetrická		$\chi(i) = -1$

Charakter reprezentace Γ^{3N}

Abychom mohli určit a_α , musíme nejprve určit $\chi(R)$ respektive $\chi(K_i)$ $\forall R$ respektive K_i .

Platí: jestliže nějaký atom v molekule a jemu příslušející vektory báze reprezentace mění při aplikaci operace symetrie svoji polohu v prostoru, pak těmto vektorům odpovídají v $\mathbf{D}^{3N}(R)$ nulové diagonální maticové elementy.

Jinými slovy: pouze vektory umístěné na atomech, které zůstaly při působení operace symetrie R beze změny, mohou mít nenulový příspěvek k charakteru dané operace symetrie v reprezentaci Γ^{3N} .

Postup při výpočtu charakterů reprezentace Γ^{3N} je následující:

1. Určit počet atomů invariantních vůči dané operaci symetrie (stačí udělat pro jednotlivé třídy konjugovaných prvků). Prakticky: leží-li atom na prvku symetrie (rovině, rotační ose, ...), potom je vůči této operaci invariantní.

2. Spočítat příspěvek od jednoho invariantního atomu $\chi^0(R)$ pro každou operaci symetrie (třídu).

Tab. 4.8: Tabulka charakterů reprezentace Γ^{3N} .

R	$\chi^0(R)$
C_n^k	$2 \cos \frac{2\pi k}{n} + 1$
S_n^k	$2 \cos \frac{2\pi k}{n} - 1$
E	$\chi^0(C_1)$
σ	$\chi^0(S_1)$
i	$\chi^0(S_2)$

2.3.10 Molekula H₂O

Tab. 4.9: Bodová grupa C_{2v} , 3 atomy, 3 vibrační stupně volnosti.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z, x, y, z	
A_2	1	1	-1	-1	xy	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, xz	R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, yz	R_x
n_R	3	1	1	3		
$\chi^0(R)$	3	-1	1	1		
$\chi(R)$	9	-1	1	3		

Redukce:

$$\begin{aligned}
 a_{A_1} &= \frac{1}{4}[9 - 1 + 1 + 3] = 3, \\
 a_{A_2} &= \frac{1}{4}[9 - 1 - 1 - 3] = 1, \\
 a_{B_1} &= \frac{1}{4}[9 + 1 + 1 - 3] = 2, \\
 a_{B_2} &= \frac{1}{4}[9 + 1 - 1 + 3] = 3.
 \end{aligned}
 \tag{4.748}$$

Tedy

$$\Gamma^{3N} = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 3B_2.
 \tag{4.749}$$

Protože

$$\Gamma^{3N} = \Gamma^{trans} \oplus \Gamma^{rot} \oplus \Gamma^{vib},
 \tag{4.750}$$

máme

$$\Gamma^{vib} = \Gamma^{3N} - (A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 2B_2) = 2A_1 \oplus B_2.
 \tag{4.751}$$

Aktivita: A_1 (IČ, Raman), B_2 (IČ, Raman).

Molekula CCl_4 Tab. 4.10: Bodová grupa T_d , 5 atomů, 9 vibračních stupňů volnosti.

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$		
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$	
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0	$(x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2)$	
F_1	3	0	-1	-1	1		(R_x, R_y, R_z)
F_2	3	0	-1	1	-1	$(x, y, z), (xy, xz, yz)$	
n_R	5	2	1	3	1		
$\chi^0(R)$	3	0	-1	1	-1		
$\chi(R)$	15	0	-1	3	-1		

Redukce:

$$a_{A_1} = \frac{1}{24} [15 - 3 + 18 - 6] = 1,$$

$$a_{A_2} = \frac{1}{24} [15 - 3 - 18 + 6] = 0,$$

$$a_E = \frac{1}{24} [30 - 6] = 1, \quad (4.752)$$

$$a_{F_1} = \frac{1}{24} [45 + 3 - 18 - 6] = 1,$$

$$a_{F_2} = \frac{1}{24} [45 + 3 - 18 - 6] = 3.$$

Tedy

$$\Gamma^{3N} = A_1 \oplus E \oplus F_1 \oplus 3F_2. \quad (4.753)$$

Protože

$$\Gamma^{3N} = \Gamma^{trans} \oplus \Gamma^{rot} \oplus \Gamma^{vib}, \quad (4.754)$$

máme

$$\Gamma^{vib} = \Gamma^{3N} - (F_1 \oplus F_2) = A_1 \oplus E \oplus 2F_2. \quad (4.755)$$

Aktivita: A_1 (Raman), E (Raman), F_2 (IČ, Raman).

Typy vibračních přechodů

V základním stavu budou všechna vibrační kvantová čísla rovna nule. Přechody mezi základní vibrační hladinou a jednou excitovanou hladinou

$$(0, 0, \dots, 0, \dots, 0) \xrightarrow{v_m} (0, 0, \dots, 1, \dots, 0) \quad (4.756)$$

se nazývají **fundamentální**; odpovídající pás v Ramanově nebo infračerveném spektru se nazývá **fundamentální pás**. Kdyby harmonická aproximace platila striktně, byly by povoleny pouze fundamentální přechody. Díky anharmonicitě vibrací reálné molekuly jsou však povoleny i další typy vibračních přechodů – **vyšší harmonické**

$$(0, 0, \dots, 0, \dots, 0) \xrightarrow{v_m} (0, 0, \dots, n, \dots, 0) \quad n = 2, 3, \dots \quad (4.757)$$

a **kombinační**

$$(0, 0, \dots, 0, \dots, 0, \dots, 0) \xrightarrow{v_m \quad v_n} (0, 0, \dots, 1, \dots, 1, \dots, 0) \quad (4.758)$$

Symetrie vlnových funkcí fundamentálních stavů

Vibrační vlnová funkce pro systém $3N - 6$ normálních souřadnic Q_i má v harmonické aproximaci tvar

$$\chi_{\{v_i\}} = N \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \lambda_i^{1/2} Q_i^2\right) \prod_{i=1}^{3N-6} H_{v_i}(\lambda_i^{1/4} Q_i). \quad (4.759)$$

V základním stavu je $v_i = 0$ pro všechna i , a tedy

$$\chi_{\{0\}} = N \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \lambda_i^{1/2} Q_i^2\right), \quad (4.760)$$

kde N je normalizační konstanta. Pro vlnovou funkci k -tého fundamentálního stavu platí

$$\chi_{\{0, \dots, 1, \dots, 0\}} \sim \chi_{\{0\}} H_1(\lambda_k^{1/4} Q_k) \sim \chi_{\{0\}} Q_k. \quad (4.761)$$

Z tohoto vztahu plyne, že vibrační vlnová funkce k -tého fundamentálního stavu a k -tá normální souřadnice Q_k mají stejné transformační vlastnosti.

Pro infračervené absorpční přechody bude integrál

$$\int \chi_{\{0\}} \mu_k \chi_{\{i\}} d\tau \quad k = x, y, z \quad (4.762)$$

nenulový (a tedy $0 \rightarrow i$ bude dovolený přechod), pokud bude integrand totálně symetrický, tj. když charakter reprezentace

$$\Gamma(\chi_0) \otimes \Gamma(\mu_k) \otimes \Gamma(\chi_i) \quad (4.763)$$

je roven jedné pro všechny prvky bodové grupy symetrie dané molekuly. Ze vztahu (4.760) je zřejmé, že vibrační vlnová funkce základního stavu $\chi_{\{0\}}$ je vždy plně symetrická. Z podmínky totální symetrie integrandu (4.762) pak plyne, že součin $\mu_k \chi_{\{i\}}$ musí mít stejnou symetrii, tj. musí patřit téže ireducibilní reprezentaci.

Složky elektrického dipólového momentu μ_x, μ_y, μ_z se transformují působením operací symetrie jako složky translace resp. jako kartézské souřadnice x, y, z . Pokud tedy vlnová funkce $\chi_{\{i\}}$ (resp. i -tá normální souřadnice) přísluší téže ireducibilní reprezentaci bodové grupy symetrie molekuly jako jedna ze souřadnic x, y, z , bude přechod ze základního do i -tého vibračního stavu aktivní (dovolený) v infračervené oblasti spektra.

Vibrační Ramanův přechod ze základního do i -tého fundamentálního stavu je dovolený jen tehdy, když jeden ze šesti integrálů

$$\int \chi_{\{0\}} \alpha_{kl} \chi_{\{i\}} \quad k, l = x, y, z \quad (4.764)$$

je nenulový. Integrál bude nenulový (a tedy $0 \rightarrow i$ bude dovolený přechod), pokud bude integrand opět totálně symetrický, tj. když charakter reprezentace

$$\Gamma(\chi_{\{0\}}) \otimes \Gamma(\alpha_{ik}) \otimes \Gamma(\chi_{\{i\}}). \quad (4.765)$$

je roven jedné pro všechny prvky bodové grupy symetrie dané molekuly.

Ze vztahu (4.760) je zřejmé, že vibrační vlnová funkce základního stavu $\chi_{\{0\}}$ je vždy plně symetrická. Z podmínky, aby integrand (4.764) byl plně symetrický, potom plyne, že součin $\alpha_{kl} \chi_{\{i\}}$ musí být rovněž plně symetrický a tedy že funkce α_{kl} a $\chi_{\{i\}}$ musí mít stejnou symetrii, tj. musí patřit téže ireducibilní reprezentaci.

Lze odvodit, že α_{kl} se transformuje stejným způsobem (tj. přísluší téže ireducibilní reprezentaci bodové grupy symetrie dané molekuly) jako kvadratická funkce kartézských souřadnic (například α_{xx} jako x^2 , α_{yz} jako yz atd.).

Má-li tedy normální vibrace tutéž symetrii jako jeden z výrazů x^2, xy, \dots, z^2 uvedených v tabulce charakterů bodové grupy symetrie

molekuly, potom fundamentální přechod $0 \rightarrow i$ bude v Ramanově spektru aktivní.

Vylučovací pravidlo

Obecně lze říci, že vibrační přechod může být aktivní jak v infračerveném, tak i v Ramanově spektru nebo jenom v jednou z nich popřípadě může být zcela inaktivní. V případě molekul se středem symetrie však platí vylučovací pravidlo (alternativní zákaz): žádná vibrace nemůže být aktivní v obou spektrech současně.

Kartézské souřadnice jsou totiž vždy antisymetrické vůči inverzi (vibrace typu u), zatímco funkce x^2 , xy , atd. jsou vždy symetrické (vibrace typu g). Toto se využívá při řešení molekulové struktury. Dochází-li ke shodě v nějaké vibrační frekvenci molekuly jak v IČ, tak i v Ramanově spektru, nemá molekula střed symetrie, a naopak.

Interakce ionizujícího záření s látkou

a) Interakce záření gama s látkou:

Vlnová délka rentgenového záření určuje základní vlastnosti tohoto záření: schopnost pronikat látkou, působit na fotografickou emulzi, vyvolat ionizaci látky.

Při průchodu RTG záření hmotou dochází k rozptylu a absorpci.

Pro zeslabení svazku fotonů při průchodu látkou platí známý vztah

$$I(x) = I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot x) = I_0 \cdot \exp(-n \cdot \sigma \cdot x), \quad (4.766)$$

kde I_0 je **hustota toku** těsně před vstupem svazku do látky,

μ je **součinitel zeslabení**.

σ je **účinný průřez** pro absorpci fotonu

n je **hustota atomů** tj. počet atomů v objemové jednotce

Probereme nyní podrobněji jednotlivé fyzikální procesy, které k zeslabení svazku fotonů přispívají.

Hlavním typem interakce fotonů s látkou je **fotoelektrický jev**

(fotoefekt), při němž dochází k úplnému předání energie fotonu orbitálnímu elektronu.

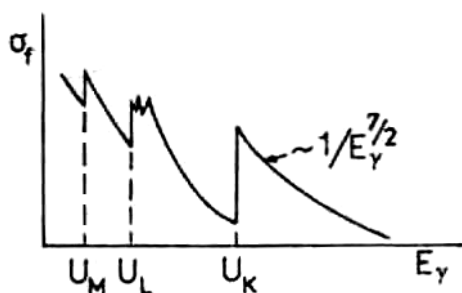
K fotoefektu nemůže docházet na volném elektronu, protože by nemohly být splněny současně zákon zachování energie a zákon zachování hybnosti.

Dochází k němu pouze na elektronu vázaném v atomovém obalu.

Přitom energie fotonu E_γ musí být větší než vazbová energie $U_n = -E_n$ elektronu v atomu dané látky.

Tím je vlastně již určena závislost účinného průřezu σ_f na energii fotonu E_γ , kterou ukazuje obr. 4.12.

Obr. 4.12



Závislost účinného průřezu σ_f pro fotoefekt na energii fotonu E_γ .

Účinný průřez bude mít maxima pro energie E_γ srovnatelné s vazbovými energiemi elektronu v jednotlivých slupkách U_n ($n = K, L, M, \dots$) a bude klesat vždy v intervalu $U_n > E_\gamma > U_{n+1}$.

Protože vazbové energie rostou s poklesem n , k fotoefektu dochází asi v 80 % případů na slupce K.

Poněvadž vazbové energie rostou rovněž s atomovým číslem Z , fotoefekt se více projevuje u těžších atomů než u lehčích.

Teoretický výraz pro účinný průřez σ_f je poměrně složitý, a proto se zpravidla spokojujeme s jeho zjednodušeným tvarem.

Pro fotoefekt na slupce K tak platí Bornova aproximace:

$$\sigma_f^K = \sqrt{2^5} \cdot Z^5 \cdot \sigma_0 \cdot \alpha^4 \cdot k^a, \quad (4.767)$$

kde α je konstanta jemné struktury,

$$k = \frac{E_\gamma}{m_e \cdot c^2}, \quad (4.768)$$

a exponent a nabývá hodnot: $a = -7/2$ pro $E_\gamma \gg U_k$ a pro $\hbar \ll m \cdot c^2$,
 $a = -1$ pro $E_\gamma \gg m \cdot c^2$.

σ_0 je účinný průřez pro tzv. Thomsonův rozptyl fotonu na elektronu.
 Platí:

$$\sigma_0 = \frac{8\pi}{3} \cdot r_0, \quad (4.769)$$

kde r_0 je klasický poloměr elektronu.

Všimněme si silné závislosti účinného průřezu na Z .

Pro účinné průřezy na dalších slupkách platí:

$$\frac{\sigma_f^L}{\sigma_f^K} \approx \frac{1}{5}, \quad \frac{\sigma_f^M}{\sigma_f^L} \approx \frac{1}{4}, \quad (4.770)$$

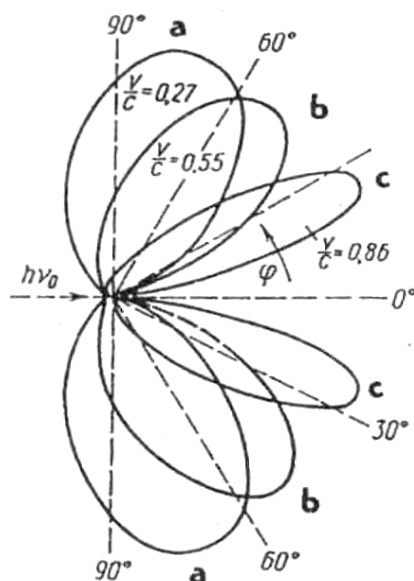
Počítáme-li proto celkový účinný průřez σ_f , který je součtem účinných průřezů na jednotlivých slupkách, klademe $\sigma_f = 5/4 \sigma_f^K$.
 Prostorové rozdělení fotoelektronů závisí na jejich energii.

Úhlové rozdělení fotoelektronů, které je popsáno vztahem

$$\frac{dN}{d\Omega} = \frac{\sin^2 \Theta}{1 - \frac{v}{c} \cdot \cos \Theta} \quad (4.771)$$

kde Θ je úhel mezi dráhou primárního fotonu a dráhou vyraženého fotoelektronu, v je rychlost vyraženého fotoelektronu, znázorňuje obrázek 4.13.

Obr. 4.13



Pokud fotoelektrony mají malou energii, pak se pohybují zejména po dráze která je kolmá k původní dráze pohybu rentgenového fotonu. Se zvětšováním energie fotoelektronů se jejich orientace stále více blíží k dráze původního fotonu.

Při koherentním rozptylu rentgenova záření se mění směr jeho šíření při zachování vlnové délky.

Zásluhou silně vázaných elektronů, působením elektrické složky elektromagnetické vlny, dochází k tzv. **koherentnímu rozptylu záření**.

Elektrony získávají proměnné zrychlení a samy vyzařují elektromagnetické vlny téže frekvence jakou mělo primární záření. Pro rentgenologii má větší význam **nekoherentní**, tj. tzv. **Comptonův rozptyl** fotonů na elektronech.

Jedná se o kvantově-mechanický jev při němž se mění energie rozptýleného fotonu v závislosti na úhlu rozptylu a to podle vztahu:

$$E' = \frac{E}{1 + \frac{E}{m_e \cdot c^2} \cdot (1 - \cos \vartheta)}, \quad (4.772)$$

kde E je počáteční energie fotonu,
 E' je energie rozptýleného fotonu,



Artur Holly Compton (1892 – 1962)

odvozeném roku 1923 A. Comptonem na základě experimentu znázorněném na obr. 4.14.

Obr. 4.14

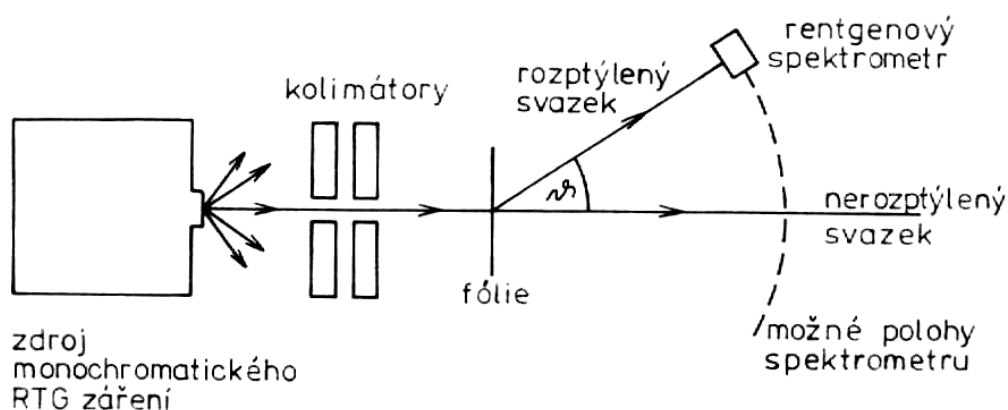


Schéma Comptonova experimentu. Symbolem RTG záření se označuje rentgenové záření.

Z tohoto vztahu vyplývá, že nový foton má energii nejmenší, je-li vyzářen ve směru opačném oproti původnímu směru ($\vartheta = 180^\circ$). Elektron v tomto případě přebírá maximální energii

$$E_{\max} = \frac{E_\gamma}{1 + \frac{m_e \cdot c^2}{2 \cdot E_\gamma}}, \quad (4.773)$$

a je vyzářen ve směru letu původního fotonu.

Souvislost mezi úhlem rozptylu fotonu φ a úhlem Θ , pod nímž je vyražen elektron, je popsána vztahem

$$\operatorname{tg} \Theta = -\frac{m_e \cdot c^2}{m_e \cdot c^2 + h \cdot \nu} \cdot \cot g \frac{\varphi}{2} . \quad (4.774)$$

Jak ukazuje tabulka 13, energie fotonu se mění s úhlem významněji při vyšších počátečních energiích rentgenového fotonu.

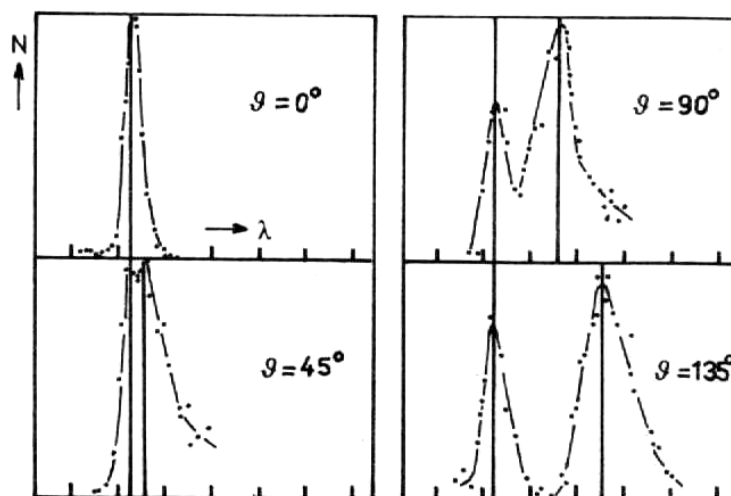
Změny energie fotonu v oblasti energií užívaných v radiodiagnostice jsou pro malé úhly velmi malé.

U prvků s nízkým atomovým číslem je dominantní Comptonův rozptyl, kdežto u prvků s vyšším atomovým číslem má primární vliv fotoelektrická absorpce.

Tab. 14.11: energie rozptýlených fotonů [keV]

počáteční energie fotonů [keV]	Úhel vychýlení fotonu φ			
	30°	60°	90°	180°
25	24,9	24,4	24	23
50	49,6	47,8	46	42
75	74,3	70,0	66	58
100	98,5	91,0	84	72
150	146,0	131,0	116	95
1000	794,0	508,0	341	205

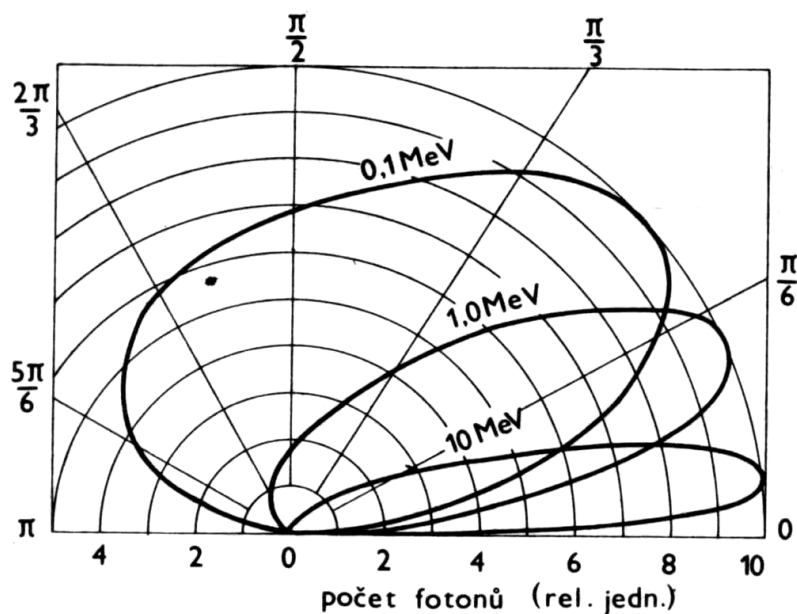
Obr. 4.15



Rozptyl monochromatického rentgenového záření na uhlíku. Na horizontální ose je uvedena vlnová délka λ , na vertikální ose počet detekovaných fotonů N . Maximum vlevo přísluší Comptonovsky rozptýleným fotonům na atomech, maximum vpravo fotonům rozptýleným na elektronech.

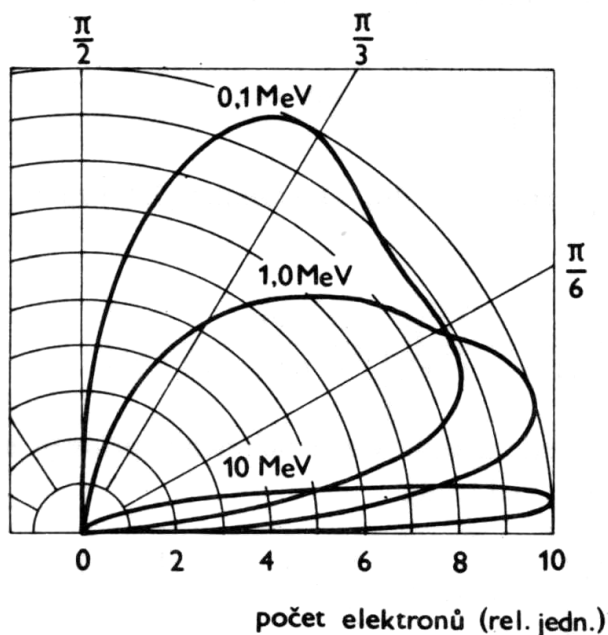
Elektrony uvolněné při Comptonově rozptylu s monoenergetickými fotony mají spojitě energetické spektrum od hodnoty 0 až do E_{max} .

Obr. 4.16



: Úhlové rozložení rozptýlených fotonů při Comptonově jevu (relativní počet na jednotkový interval úhlu)

Obr. 4.17



Úhlové rozložení
elektronů odražených při
Comptonově jevu (relativní
počet na jednotkový interval
úhlu)

Účinný průřez pro tento děj stanovili O. Klein, Y. Nishina a I. E. Tamm :

$$\sigma_c = \frac{3}{4} \cdot Z \cdot \sigma_0 \cdot \left\{ \frac{1+k}{k^2} \cdot \left[\frac{2(1+k)}{1+2k} - \frac{1}{k} \cdot \ln(1+2k) \right] + \frac{1}{2k} \cdot \ln(1+2k) - \frac{1+3k}{(1+2k)^2} \right\}$$

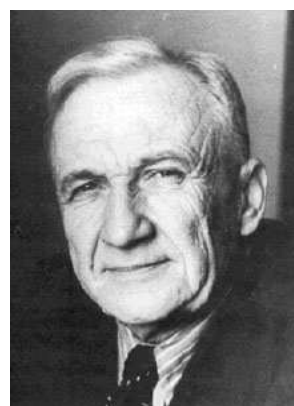
(4.775)



Oskar Benjamin Klein
(1894 – 1977)



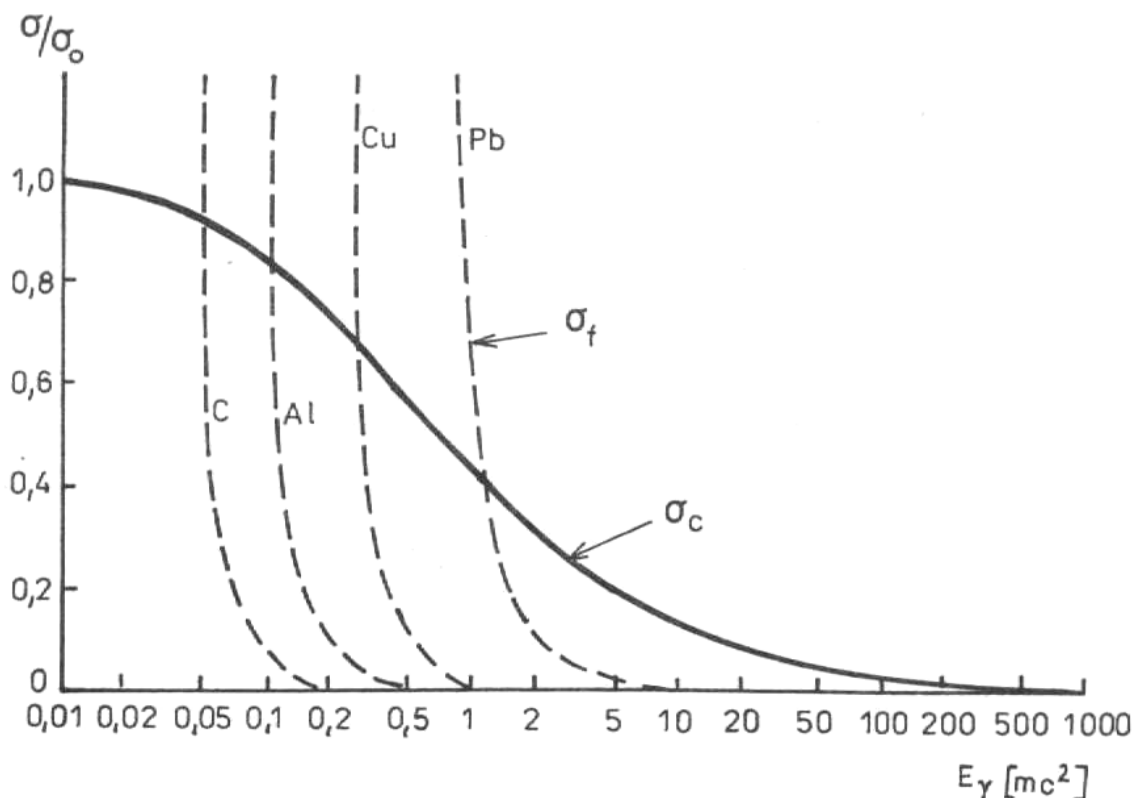
Yoshio Nishina
(1890 – 1951)



Igor Yevgenyevič Tamm
(1895 – 1971)

Závislost účinného průřezu Comptonova rozptylu σ_c na energii fotonu E_γ je znázorněna na obrázku 4.18, kde je také porovnán tento účinný průřez s průřezem σ_f pro fotoefekt na různých látkách.

Obr. 4.18



Závislost účinného průřezu Comptonova rozptylu σ_c na energii fotonu E_γ . Účinný průřez σ_c je porovnán s účinným průřezem σ_f pro různé prvky. Oba účinné průřezy uvedeny v jednotkách σ_0 , energie E_γ v klidových hmotnostech elektronu.

Zatímco fotoefekt pozitivně přispívá k zobrazení tkání s různým rozložením, Comptonův rozptyl naopak kvalitu obrazu zhoršuje. V energetickém oboru rentgenova záření používaného v lékařské diagnostice mají rozptýlené fotony energii srovnatelnou s počáteční energií a jsou příčinou vážné degradace rentgenogramů.

Třetím procesem, který přispívá k oslabení intenzity svazku fotonů pohybujících se v dané látce je **produkce $e^- - e^+$ párů** k níž může dojít v poli atomového jádra nebo s menší pravděpodobností též v poli elektronu.

Přítomnost jádra či elektronu je nutná, aby byly splněny zákony zachování energie a hybnosti soustavy.

Pro vygenerování páru $e^- - e^+$ je nutné aby platilo $E_\gamma > 2m_e \cdot c^2 = 1,022$ MeV pro tvorbu páru v poli jádra, nebo $E_\gamma > 4m_e \cdot c^2 = 2,044$ MeV pro tvorbu páru v poli elektronu.

Teorii tvorby elektron - pozitronových párů zpracovali Bethe a Heitler.



Hans Albrecht Bethe (1906 – 2005)



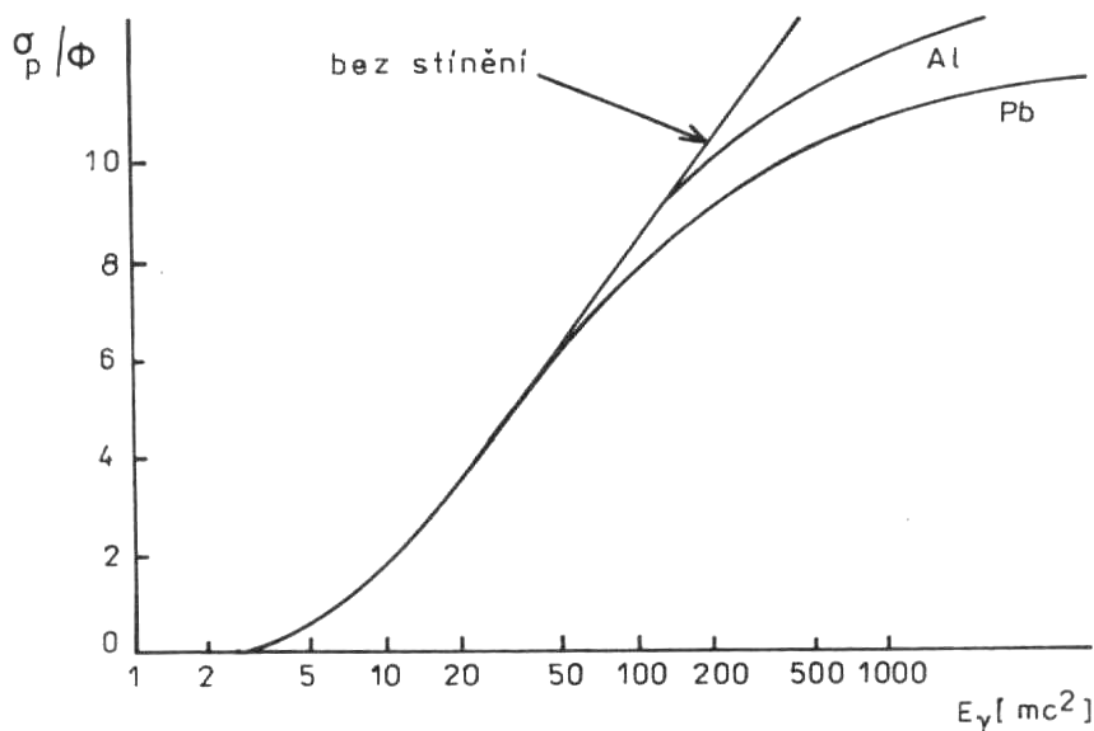
Walter Heinrich Heitler (1904 – 1981)

Přesný výraz pro účinný průřez tvorby párů je opět velmi složitý, při energiích fotonů, jež lze v lékařské fyzice předpokládat, však přibližně platí:

$$\sigma_p = Z^2 \cdot r^2 \cdot \alpha \cdot \left(\frac{28}{9} \cdot \ln(2k) - \frac{218}{27} \right). \quad (4.776)$$

Závislost účinného průřezu pro produkci párů na energii fotonu ukazuje obr. 4.19.

Obr. 4.19



Závislost účinného průřezu pro tvorbu párů σ_p na energii fotonu E_γ . Účinný průřez je vyjádřen v jednotkách $\Phi = \sigma_0 Z^2 \alpha$.

Zpomalováním vzniklého elektronu a pozitronu uvnitř látky samozřejmě dochází k vyzařování fotonů brzdného záření.

Po zpomalení navíc vytvoří pozitron vázaný stav $e^+ - e^-$ s libovolným elektronem dané látky, který se nazývá pozitronium.

Tento systém se chová jako neutrální částice která po určité krátké době zanikne anihilací.

V pozitroniu mohou být spiny elektronu a pozitronu orientovány antiparalelně nebo paralelně.

V prvním případě se pozitronium rozpadá v souladu se zákonem zachování impulsmomentu na dva fotony:



a má dobu života $\sim 10^{-10}$ s.

V druhém případě se musí, jak plyne ze zákona zachování impulsu a impulsmomentu, rozpadat na tři nebo více fotonů.

Tento proces je však méně pravděpodobný, a proto je odpovídající doba života $\sim 10^{-8}$ s.

Docházíme tak k závěru, že tvorba párů vede jak k zeslabování fotonového svazku, tak zároveň k jeho rozptylu, podobně jako je tomu u Compton efektu.

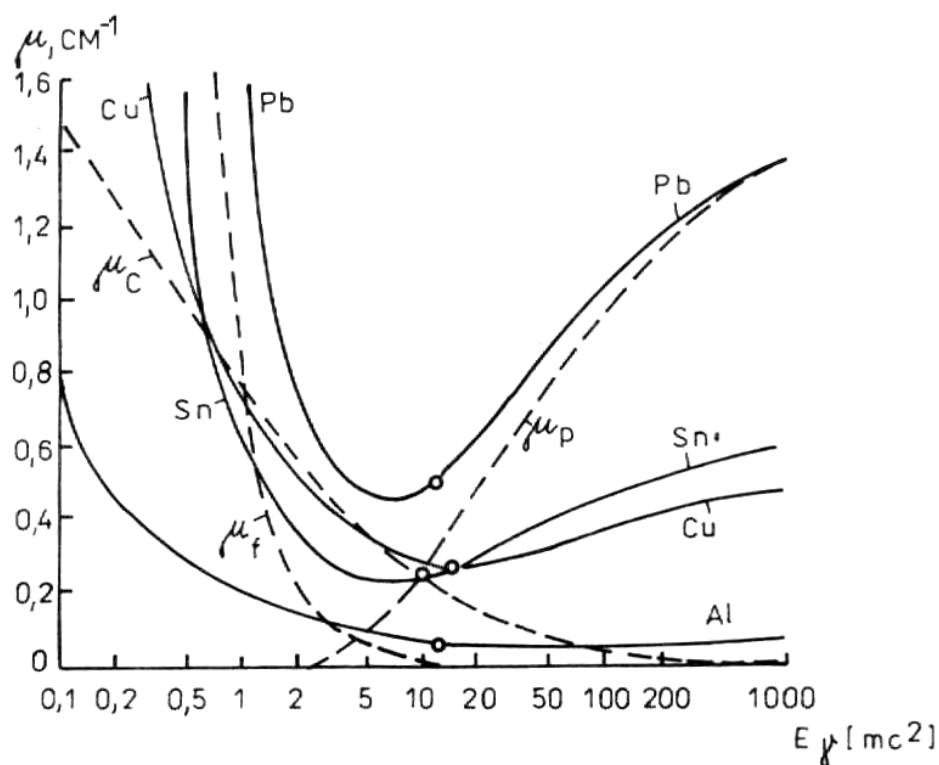
Fotoefekt, Compton efekt a tvorba párů jsou tři procesy, které nezávisle na sobě oslabují intenzitu svazku fotonů procházejících danou látkou.

Celkový účinný průřez absorpce σ charakterizující oslabení intenzity svazku v rovnici (4.766) dostaneme tudíž sumací příslušných účinných průřezů pro jednotlivé procesy:

$$\sigma = \sigma_f + \sigma_c + \sigma_p . \quad (4.778)$$

Závislost součinitele zeslabení μ , který získáme z účinného průřezu absorpce σ ze vztahu (4.766), na energii fotonů znázorňuje obr. 4.20, resp. 4.21.

Obr. 4.20

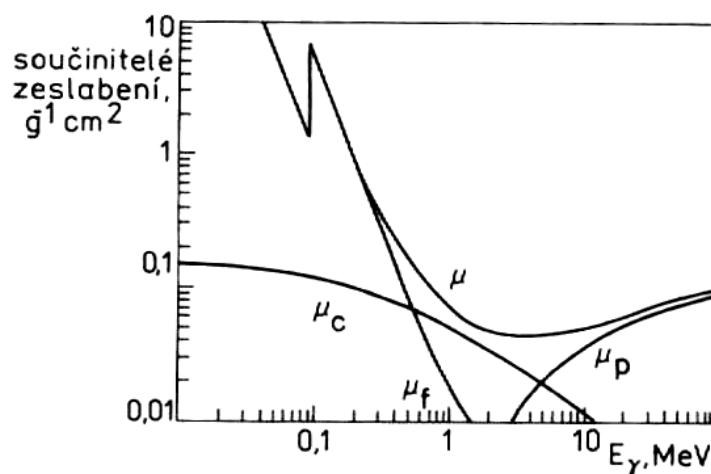


Závislost součinitelů zeslabení $\mu(\mu_f, \mu_c, \mu_p)$ na energii fotonu E_γ pro prvky Al, Cu, Sn, Pb.

Rozeznáme na něm tři oblasti energií.

Pro $E_\gamma < E_1$ převládá fotoefekt, pro $E_1 < E_\gamma < E_2$ Comptonefekt, a pro $E_\gamma > E_2$ tvorba párů.

Obr. 4.21



Závislost dílčích součinitelů zeslabení μ_c , μ_f a μ_p a úhrnného součinitele zeslabení μ na energii fotonů záření γ

Hranice E_1 , E_2 jsou různé pro různé prvky.

Např. pro hliník je $E_1 = 0,05$ MeV a $E_2 = 1,5$ MeV, pro olovo platí $E_1 = 0,5$ MeV a $E_2 = 5$ MeV.

Zajímavé rovněž je, jak se s rostoucím Z zvyrazňuje poloha minima závislosti $\mu(E_\gamma)$.

Viděli jsme, že pohlcování záření značně závisí na hmotnostním čísle Z atomů látky jíž prochází:

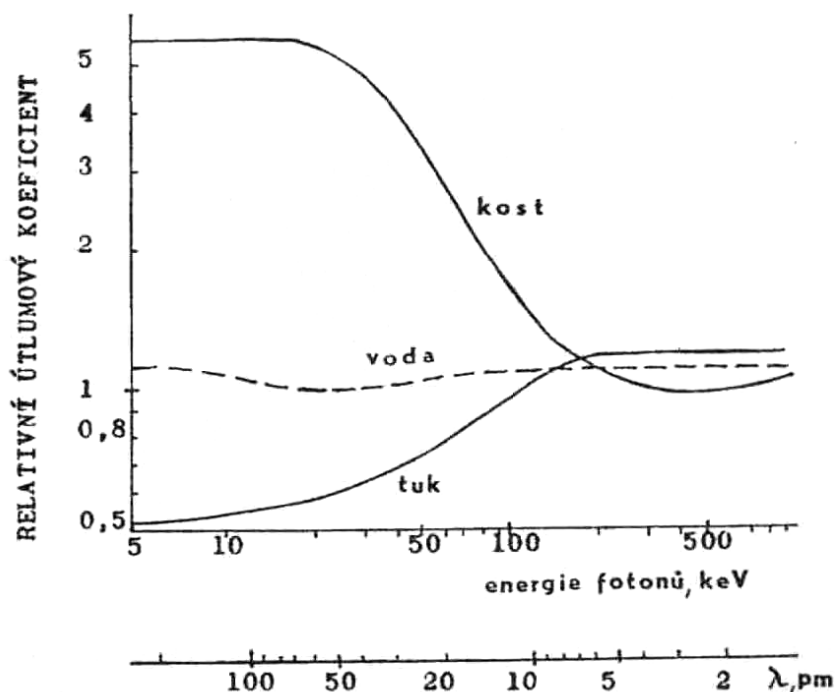
$$\sigma_f \sim \frac{Z^5}{E_\gamma^{7/2}}, \quad \sigma_c \sim \frac{Z}{E_\gamma}, \quad \sigma_p \sim Z^2 \cdot \ln(2E_\gamma). \quad (4.779)$$

Prvky s vyšším Z pohlcují rentgenové záření více, což umožňuje zobrazit jak změny ve vnitřní hustotě tak i změny ve vnitřním chemickém složení těles.

Např. v lidském těle se rentgenové záření pohlcuje 150-krát více v kostech, složených převážně z fosforečnanu vápenatého, než ve svalech, jejichž převažující složkou je voda.

Proto se na rentgenovém snímku jeví kosti světlejší než tkáně (viz obr. 4.22).

Obr. 4.22



Na podobném principu je založena rentgenová defektoskopie, pomocí níž se zjišťují skryté vady v kovových materiálech (např. dutiny v odlitcích).

Záření které vychází z rentgenky, je zeslabováno filtrací (okénko rentgenky, chladící olej atd.), která je ekvivalentní 0.5 - 2 mm Al. K této vlastní filtraci se dále volí tzv. přídavné filtry podle nastaveného napětí tak, aby byly splněny podmínky stanovené předpisy.

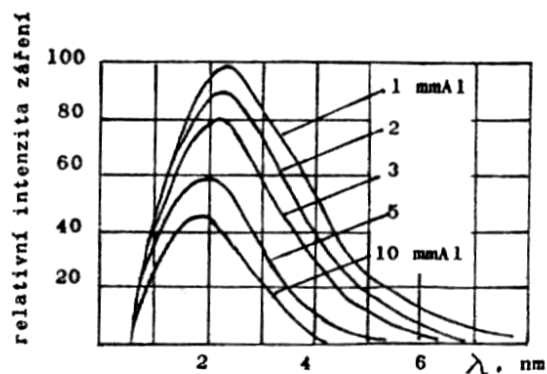
Pro běžnou skiografii jsou přídavné filtry vyrobeny z hliníku, popř. mědi.

Pro mamografická vyšetření kde se vyžaduje velmi měkké záření, se jako přídavný filtr nejčastěji používá molybden, popř. rhodium. Filtry zeslabují nízkoenergetickou složku spojitého rentgenového spektra, která by se jinak absorbovala v těle pacienta neúčelně, neboť by nepřispěla k tvorbě obrazu.

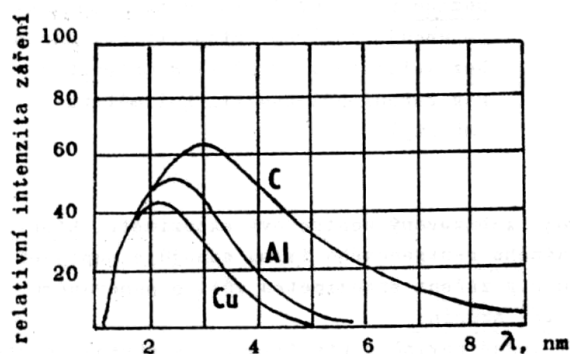
Použitím filtrů se snižuje nejen hustota toku fotonů, ale svazek se stává pronikavějším, vzrůstá střední energie fotonového spektra.

Na obr. 4.23 vidíme, kterak se výstupní záření zeslabuje při použití filtrů téhož atomového čísla, avšak rozdílné tloušťky.

Na obr. 4.24 jsou znázorněny změny relativní intenzity rentgenového záření (v %), pro tři druhy filtrů při napětí rentgenky $U=100$ kV: C - filtrace grafitovým filtrem tloušťky 11 mm, Al - filtrace hliníkovým filtrem tloušťky 4,4 mm, Cu - filtrace měděným filtrem tloušťky 0,25 mm.



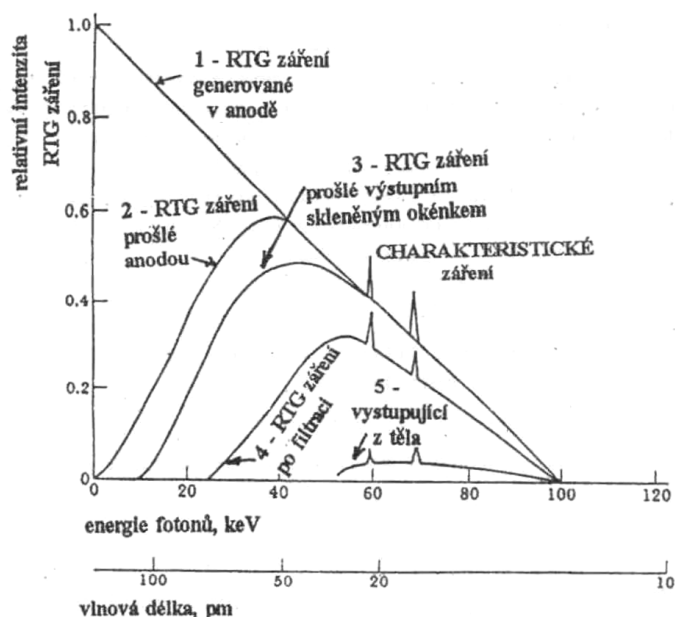
Obr. 4.23



Obr. 4.24

Na obrázku 4.25 můžeme vidět srovnání relativních intenzit rentgenového záření procházejícího postupně jednotlivými prvky zobrazovací soustavy: anoda, okénko rentgenky, filtrace, tělo pacienta, v závislosti na energii RTG. fotonů.

Obr. 4.25



Zavedeme nyní tzv. **polotloušťku** stínění $d_{1/2}$ jakožto tloušťku stínícího materiálu která zeslabí intenzitu prošlého rentgenova záření právě na polovinu.

Polotloušťku lze snadno určit logaritmováním vztahu (4.766) a dosazením $I_0 = 2I$:

$$d_{1/2} = \frac{\ln 2}{\mu} \quad (4.780)$$

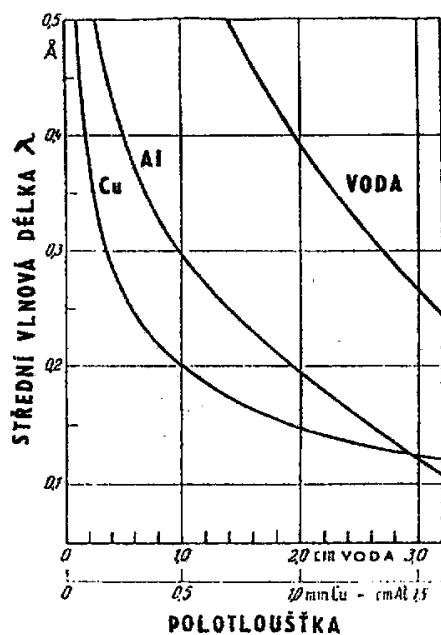
V tabulce 4.12 jsou uvedeny polotloušťky různých materiálů pro fotony různých energií:

Materiál stínění	Energie fotonů [keV]													
	25	50	100	250	500		600		800		1000		1250	
	a	a	a	a	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
Voda	15	32	41	55	72	110	77	110	88	120	98	120	110	140
Beton	—	—	—	—	34	47	37	50	42	58	46	64	52	73
Železo	—	—	—	—	10,5	15	11,5	17	13	20	15	21	17	24
Olovo	0,02	0,08	0,1	0,8	4	5	5,5	6	7	8,5	9,5	10	11	11
a) hodnoty pro úzký svazek záření b) hodnoty pro široký svazek záření														

Tabulka 4.12: polotloušťky [mm] pro různé stínící materiály v závislosti na energii fotonů.

Na obr. 4.26 vidíme relaci mezi střední vlnovou délkou (v Å) a korespondující polotloušťkou mědi, hliníku a vody.

Obr. 4.26



Druhou polotloušťkou $d_{II\ 1/2}$ se rozumí tloušťka stínícího materiálu, při níž se intenzita záření prošlého první polotloušťkou zeslabí opět na polovinu.

To nám umožňuje kvantifikovat tzv. **homogenitu záření** H jakožto podíl

$$H = \frac{d_{I\ 1/2}}{d_{II\ 1/2}}. \quad (4.781)$$

U homogenního záření je $H \approx 1$, u heterogenního záření je $H < 1$.

Interakce elektronů s látkou



Joseph John Thomson (1856 – 1940)

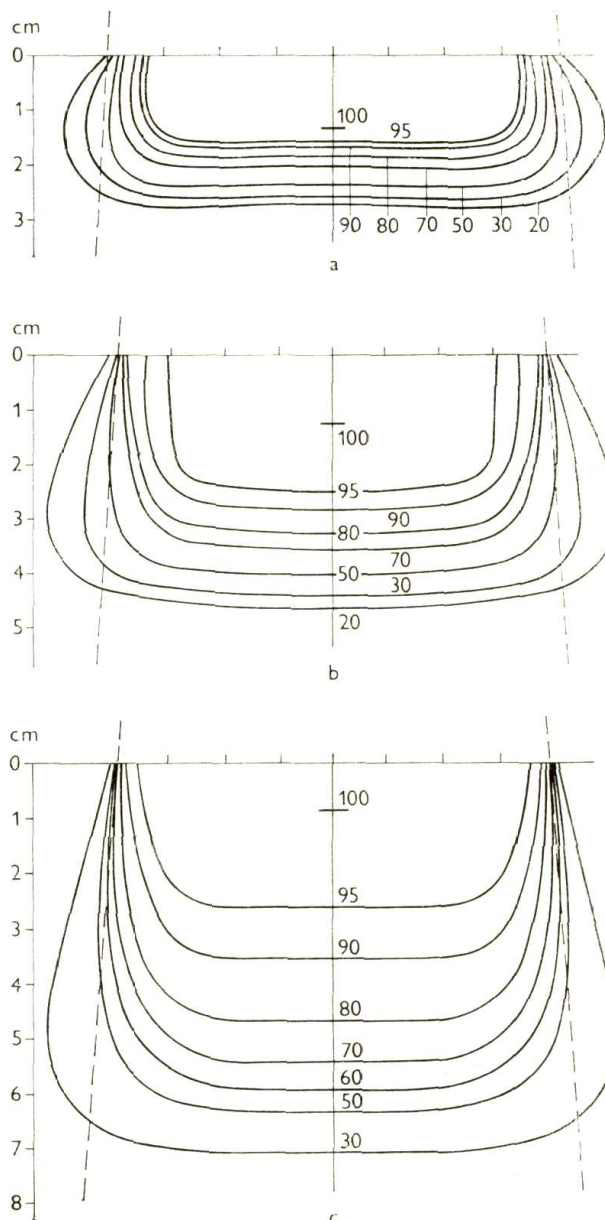
Průchod rychlých elektronů hmotou

Při průchodu rychlých elektronů hmotou dochází k těmto jevům:

Rozptyl elektronů elastickými srážkami s oběžnými elektrony. Primární elektron se přitom vychýlí ze své dráhy bez ztráty energie. Úhel rozptylu může činit až 180° a jednotlivé elektrony mohou pokračovat ve své dráze různým směrem. Tak svazek elektronů ztrácí svoji intenzitu do hloubky a původně ostře ohraničený svazek dostává "bachratý" tvar (obr. 4.27).

Obr. 4.27

Izodozní křivky
elektronového svazku mě-
řené ve vodním fantómu
 a — 7 MeV, kruhové pole
 \varnothing 8 cm, OK 50 cm, 80 %
 izodoze v 1,8 cm. Ve větší
 hloubce než 2 cm je již málo
 záření; b — 11 MeV, kru-
 hové pole \varnothing 8 cm, OK 50 cm.
 80 % izodoze ve 3,2 cm;
 c — 18 MeV, kruhové pole
 \varnothing 8 cm, OK 50 cm. 80 %
 izodoze ve 4,7 cm. Pokles
 hloubkové dávky je mírněj-
 ší než u 7 MeV. V hloubce
 8 cm je již minimum záření.
 80 % izodoze nedosahuje
 na stranách k okraji geo-
 metrického vymezení pole!



Vznik sekundárních elektronů neelastickým nárazem na oběžné elektrony. Oběžný elektron je primárním elektronem vyražen ze své dráhy, část kinetické energie primárního elektronu se spotřebuje na uvolnění sekundárních elektronů (primární ionizace), část energie je předána jako kinetická energie sekundárnímu elektronu, a tak sekundární elektron (paprsek β) může dále na své dráze ionizovat (sekundární a terciární ionizace). Na totální ionizaci při průchodu rychlých elektronů tkání má primární ionizace podíl 1/3, sekundární a terciární ionizace asi 2/3.

Vznik brzděného záření. Při zabrzdění elektronu v silovém poli jádra

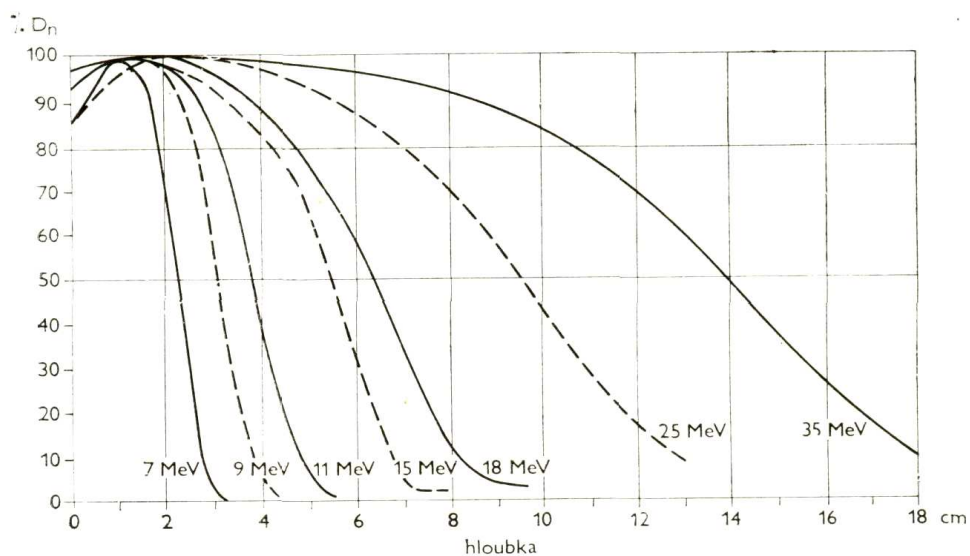
atomu se uvolní kinetická energie primárního elektronu ve formě elektromagnetického záření, jehož intenzita stoupá se zvyšující se energií elektronu a se zvyšujícím se atomovým číslem látky, kterou prochází (okolo energie elektronů 100 MeV a při vysokoatomovém čísle absorpčního materiálu - W, Pb - připadá skoro 100 % absorbované energie na brzdné záření). S přibývajícím energií elektronů přibývá brzdného záření ve směru primárního svazku elektronů. Toto má význam při ochraně před elektronovým zářením o vysoké energii, kdy dáváme přednost větší tloušťce ochranného materiálu o středním atomovém čísle před tenčí vrstvou materiálu o vysokém atomovém čísle.

Fyzikální charakteristiky elektronového svazku záření

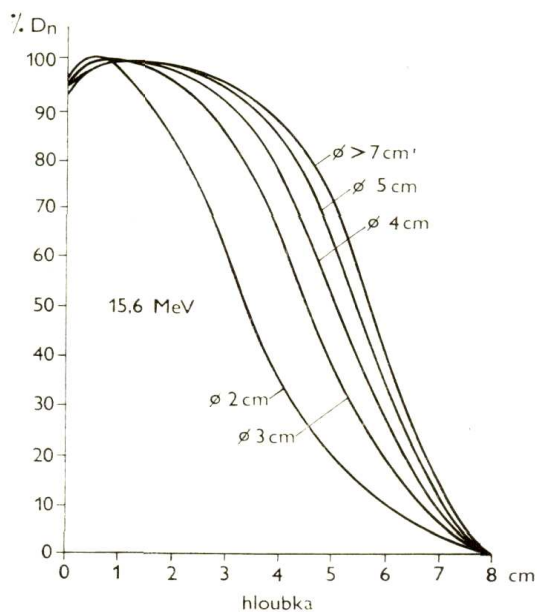
Povrchová dávka je závislá na mnoha faktorech: na energii elektronů, na velikosti pole, na kolimačním systému (otevřené pole nebo tubus) a na vyrovnávacích filtrech. Dále na tom, zda je použita rozptylovací fólie (z urychlovačů a betatronů vychází elektronové záření v úzkém svazku), anebo zda se ozařuje tzv. scanning-systémem, tj. že se úzký svazek elektronů pohybuje, jako by zapisoval jednu řádku za druhou (obdoba katodového paprsku na televizní obrazovce). Tzv. build-up effect je u elektronového záření málo výrazný. Tato zóna nižší dávky na povrchu a těsně pod povrchem může činit několik mm a rovná se asi 90 % maximální dávky. Čím je pole větší nebo energie elektronů vyšší, tím je vyšší relativní povrchová dávka. Okolo 18 MeV je již prakticky 95 %.

Hloubková dávka dosahuje maxima pod povrchem a podle energie elektronů je maximální dávka uložena v různé hloubce a vytváří na spádovém grafu hloubkových dávek různě široké plató. Čím vyšší energie elektronů, tím je toto plató maximální dávky širší a zasahuje do větší hloubky (viz obr. 4.28). Za maximum hloubkové dávky dochází k prudkému (lineárnímu) poklesu. Tento strmý pokles dávky do hloubky prozařovaného objemu je výraznější u nižších energií elektronů. Na tvar spádové křivky hloubkové dávky (i maximální dávky) má vliv též velikost pole, jak je uvedeno na obr. 4.29. Průběh hloubkových dávek je velmi dobře patrný z izodozních křivek (viz obr. 4.27). Je na nich vidět výrazný prudký spád procentuální dávky do hloubky, zejména u nižších energií, ale i průběh 80% izodozy, která se v hloubce nekryje s velikostí geometrického pole.

Obr. 4.28, 4.29



Procentuální hloubkové dávky urychlených elektronů v závislosti na energii. $\%D_n$ klesá prudce se zvětšující se hloubkou zejména u nižších energií urychlených elektronů. Pokles dávky závisí na velikosti pole (viz obr. 167) a na materiálu rozptylových fólií a tubusů



Závislost průběhu relativní hloubkové dávky urychlených elektronů 15,6 MeV na velikosti pole

Generátory Roentgenova záření

Důležitou skupinu zdrojů ionizujícího záření představují urychlovače nabitých částic, v nichž jsou elektrony urychlovány elektrickým polem.

Využívá se buď svazku těchto nabitých částic nebo sekundárních částic vznikajících při interakčních procesech na vhodných terčích.



Wilhelm Konrád Roentgen (1845 – 1923)

Jedním z nejjednodušších takovýchto zařízení je rentgenová lampa (rentgenka).

Její základní části jsou **katoda** emitující elektrony, kterou obvykle tvoří wolframové vlákno žhavené na teplotu 2000 - 2500 °C, a **anoda**, zhotovená obvykle buď z wolframu nebo z molybdenu či rhodia (mamografy).

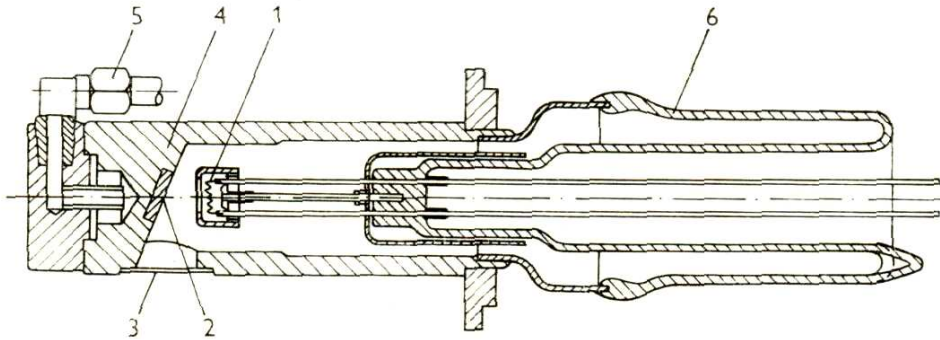
V některých impulsních rentgenkách (tzv. zábleskových) vzniká emise elektronů ze studené katody na kterou se přivede vhodně tvarovaný impuls vysokého napětí.

Mezi katodou a anodou je udržován velký potenciálový rozdíl $U \in \langle 10 \text{ kV} ; 500 \text{ kV} \rangle$ v němž se emitované elektrony pohybují se značným zrychlením směrem k anodě, na níž dopadají vysokou rychlostí s energií $E = U \cdot e$ [J] za vzniku brzděného, případně i charakteristického záření.

Ve skleněné baňce s maximální tloušťkou stěn 2,5 mm, s vakuem 10^{-5} - $5 \cdot 10^{-6}$ Pa, se nalézají katoda s anodou v konstantní vzdálenosti. Sklo rentgenky musí mít vhodné tepelné, vakuové a dielektrické vlastnosti.

Experimentálně bylo zjištěno, že ve skle o tloušťce 2-3 mm se při napětí 50 kV pohlcuje 20 - 25 % rentgenového záření, při napětí 25 kV je to již 60 - 70 %.

V rentgenkách používaných při napětí $U > 30$ kV se někdy používá výstupní okénko vyrobené z berilia, které má pro rentgenové záření nízkou pohltivost.

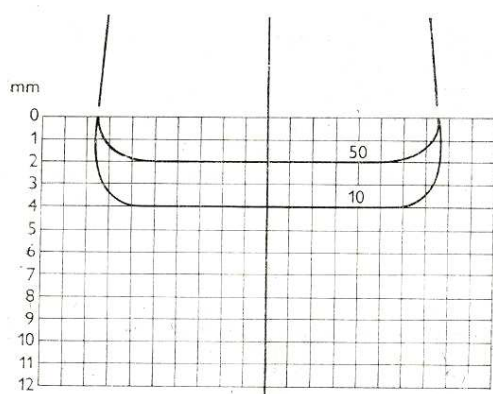


Obr. 4.30: Řez rentgenkou s beryliovým okénkem chlazené vodou 50 kV, 25 m A. Typ AEG 50 (Maohlett): 1 — katoda, 2 — anoda, 3 — beryliové okénko, 4 — anodová hlavice, 5 — přípoj na vodu ke chlazení, 6 — skleněná baňka

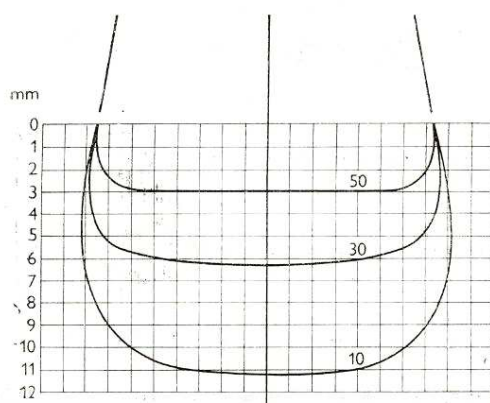


Obr. 4.31: Radioterapeutický zákrok prováděný rentgenkou s beryliovým okénkem

4.32



Izodoze rentgenky
s beryliovým okénkem
50 kV, OK 10 cm, bez filtru

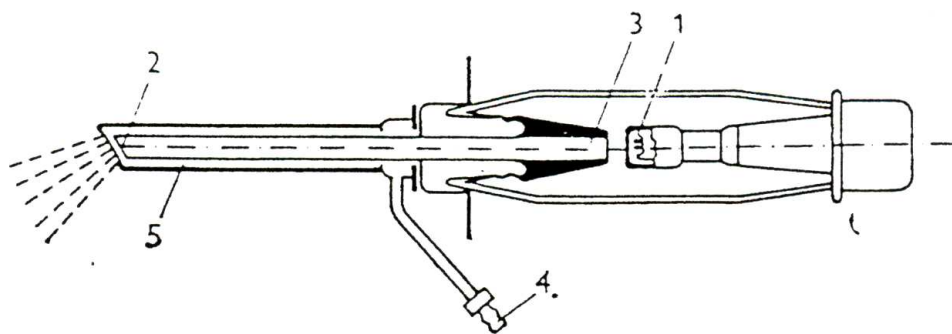


Izodoze rentgenky
s beryliovým okénkem
50 kV, OK 10 cm, filtr 0,1
mm Al

U rentgenek pro napětí $U < 30$ kV se ve skle baňky v místě výstupu rentgenova paprsku vybrušuje ploška o tloušťce 1 - 1,5 mm aby se snížilo zeslabení vystupujícího rentgenova záření.

Rentgenové lampy rozdělujeme na :

- 1) **S pevnou anodou** : její anoda se při expozici nepohybuje



Obr. 4.33:: Schéma rentgenky Metalix pro kontaktní a endoterapii (Philips):

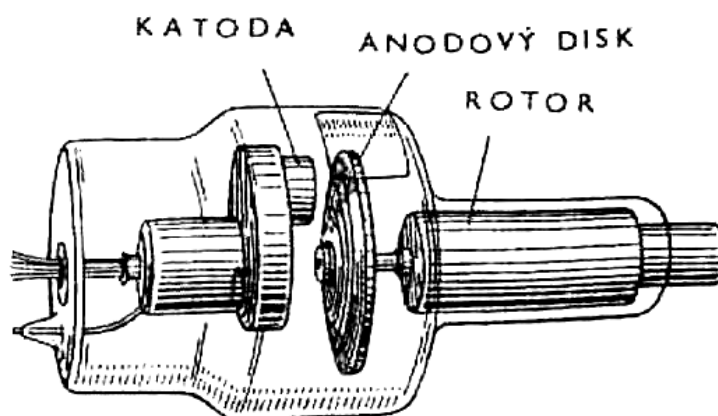
1 — rukojet a 2 — přívodní hadice, kterou je veden vzduch pro chlazení rentgenky a vysokonapěťový kabel; 3 — anoda s napětím 10 — 50 kV proti uzemněné kruhové katodě, 4 — přívod chladícího plynu, 5 — skleněná trubice.

2) **S rotační anodou** : její anoda se při snímkování otáčí s frekvencí závislou na kmitočtu napětí přiváděného na stator rentgenky (50, 100, 150 a 300 Hz) - je to nejčastěji 2800, 5600, 8500, 17000 ot/min.

V rentgenkách s rotační anodou se dosahuje pulsní výkon 50 - 100 kW (krátkodobý výkon během 100 ms. dosahuje až 200 kW).

Maximální provozní napětí u tohoto typu rentgenky bývá zpravidla 25 - 150 kV.

Obr. 4.34



3) **Spínací rentgenka** : má pomocnou mřížku takže napětím na této mřížce lze spínat anodový proud.

4) **Řízená rentgenka** : má velikost a tvar impulsu anodového proudu určený časovou změnou napětí na pomocné mřížce.

Proud elektronů závisí na materiálu, teplotě a ploše povrchu katody. Např. rentgenky pro lékařskou rentgenografii pracují při proudech $I \in \langle 50 \text{ mA} ; 1 \text{ A} \rangle$.

Detailní tvar spektra emitovaných fotonů závisí na materiálu terčíku anody jakož i na použitém napětí.

Procházejí-li elektrony látkou, interagují s jejími atomy či molekulami elektromagneticky čímž ztrácejí energii.

Vzhledem k tomu, že mají stejnou hmotnost jako elektrony v obalu těchto atomů, bude na jejich zbrzdění v látce mít podstatný vliv jejich interakce s těmito elektrony.

Procházející elektron bude ztrácet svoji energii jednak tím, že bude atomy či molekuly ionizovat, a jednak tím, že bude vysílat tzv.

brzdné záření.

Brzdné záření může vzniknout jak při interakci elektronu s elektronem v atomu či molekule, tak i při interakci s jádrem o atomovém čísle Z .

Tyto tzv. **radiační ztráty** energie jsou z klasického hlediska úměrné čtverci zrychlení částice, a proto jsou výraznější pro částice lehké než pro částice těžké.

Radiační ztráty lze velmi přesně spočítat na základě kvantové elektrodynamiky.

Přibližné vyjádření těchto ztrát v závislosti na energii udává následující formule:

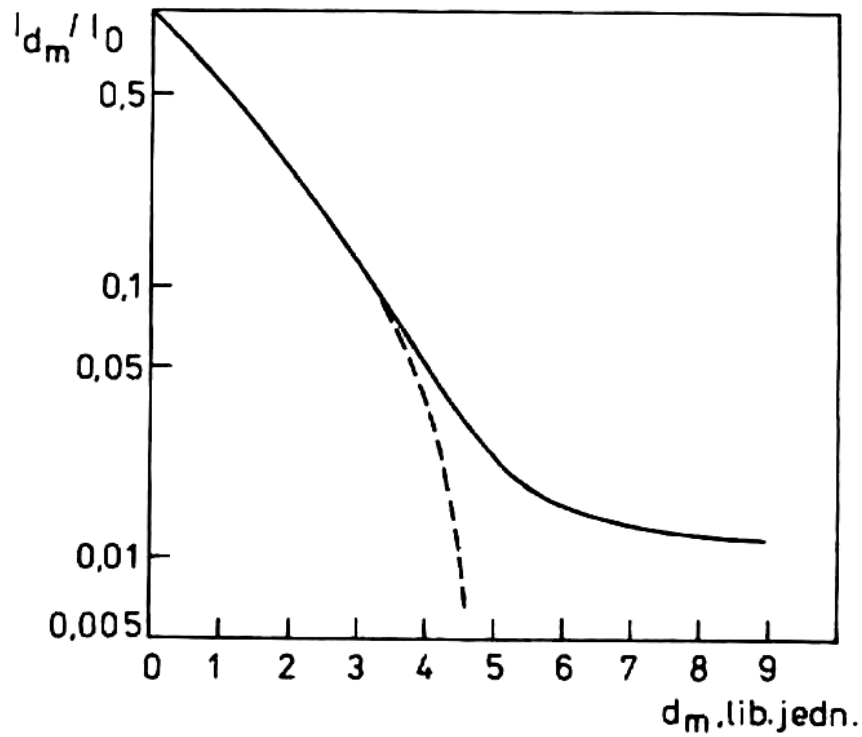
$$-\left(\frac{dE_k}{dx}\right)_{rad} = n \cdot E_k \cdot \frac{Z^2 \cdot r_0^2}{137} \cdot \left(\ln \frac{2 \cdot E}{m_e \cdot c^2} - \frac{1}{3}\right), \quad (4.782)$$

kde

$$r_0 = \frac{e^2}{m_e \cdot c^2}, \quad (4.783)$$

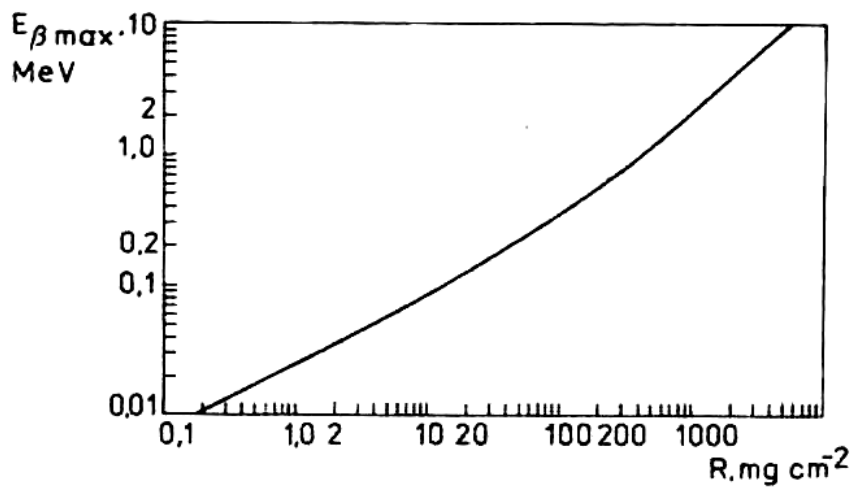
je tzv. **klasický poloměr elektronu**, n je počet atomů v objemové jednotce látky.

Obr. 4.35



Idealizovaná absorpční křivka pro monoenergetické částice β (intenzita I záření jako funkce plošné hmotnosti d_m absorbujícího materiálu)

Obr. 4.36



Závislost dosahu R částic β v hliníku na maximální energii $E_{\beta \text{ max}}$ jejich spektrálního rozdělení

Zavedeme ještě délku X_0 tak, aby platilo

$$E_k(x) = E_{k0} \cdot \exp\left(-\frac{x}{X_0}\right), \quad (4.784)$$

kde E_{k0} je počáteční energie elektronu, $E_k(x)$ je kinetická energie elektronu měřená po průletu dráhy x v daném prostředí.

Potom je X_0 délkou dráhy, na které klesne energie elektronu na $1/e$ původní velikosti. X_0 se nazývá **radiační délkou**.

Přibližně platí:

$$X_0 = \frac{const}{\rho \cdot Z^2}, \quad (4.785)$$

Kde ρ je hustota prostředí.

Brzdné záření elektronu vede při vysokých energiích k jeho rozhodujícím energetickým ztrátám.

Přitom elektron může ztratit velkou část své energie při vzniku jednoho tvrdého fotonu, nebo v několika následných interakcích.

Pro celý děj platí zákony zachování relativistické energie a hybnosti.

Protože elektron vstupuje do reakce s atomem jako volný a jako volný z ní rovněž vystupuje, nejsou jeho energie kvantovány.

Proto leží i energie vyzářených fotonů ve spojitém spektru.

Při zvyšujícím se potenciálovém rozdílu U mezi elektrodami se kromě brzdného záření objevuje v RTG spektru diskrétní složka, složená z nevelkého počtu spektrálních čar.

Zvyšuje-li se dále energie elektronů, počet a intenzita čar roste.

Poloha čar závisí na materiálu anody.

V tomto spektru se čáry sdružují do sérií, Vzdálenosti čar se přitom zmenšují směrem ke krátkovlnné hraně série.

RTG série se označují velkými písmeny abecedy K,L,M,N, ... s postupně rostoucí vlnovou délkou.

čáry uvnitř série se označují řeckými indexy podle abecedy, a to tak, že α přísluší nejdelší vlnové délce.

Buzení jednotlivých sérií závisí na energii elektronů.

Tak např. na rhodiové elektrodě používané v mamografii pozorujeme pro následující potenciálové rozdíly tyto série:

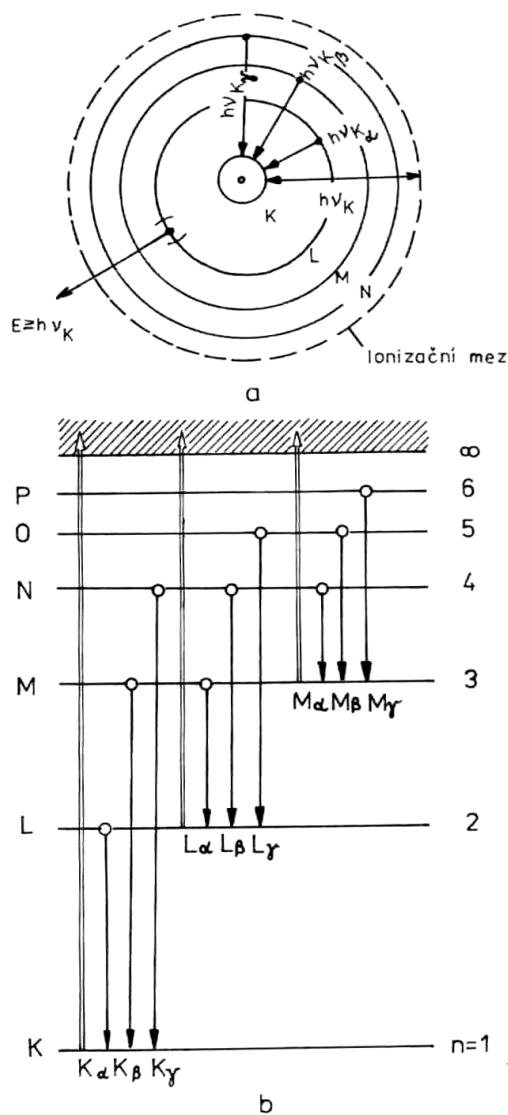
> 0,5 kV — M

> 3,0 kV — M, L

> 23 kV — M, L, K.

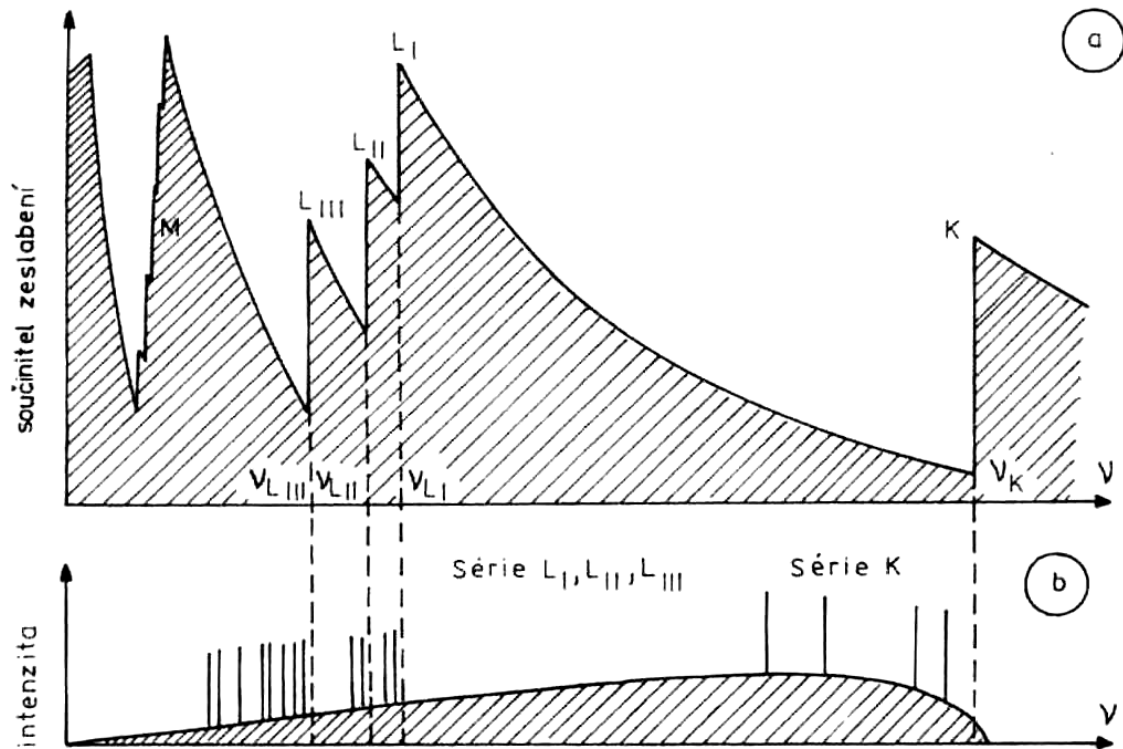
Čáry emisního RTG spektra vykazují multipletní strukturu a jejich poloha závisí na atomovém čísle Z anody.

Obr. 4.37



a – schematický obraz vzniku série K, b – odpovídající zjednodušený diagram RTG termů, $h = 2\pi\hbar$. Čárkovaně je vyznačena ionizační mez. V diagramu termů není zobrazena jejich jemná struktura.

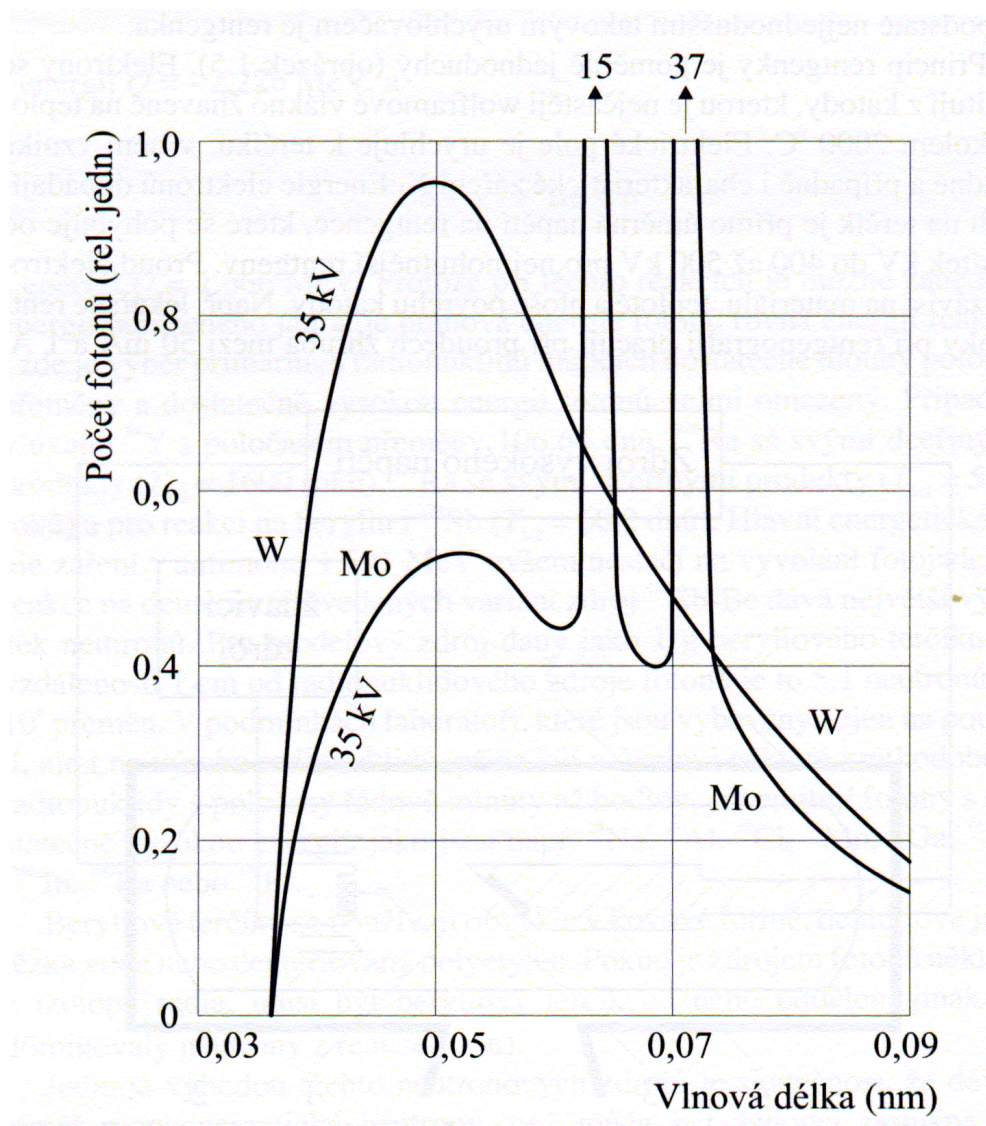
Obr. 4.38



a – absorpční RTG spektrum platiny jako závislost součinitele zeslabení na kmitočtu ν absorbovaného záření. b – zjednodušené spektrum emisní v závislosti na energii excitace $E = h\nu = 2\pi h\nu$ (v případě, že $E > h\nu_K$).

Na obr. 4.39 jsou znázorněna spektra pro wolframový a molybdenový terčik při napětí 35 kV, které stačí k tomu, aby byly buzeny K-čáry molybdenu, ale nikoli wolframu.

Obr. 4.39

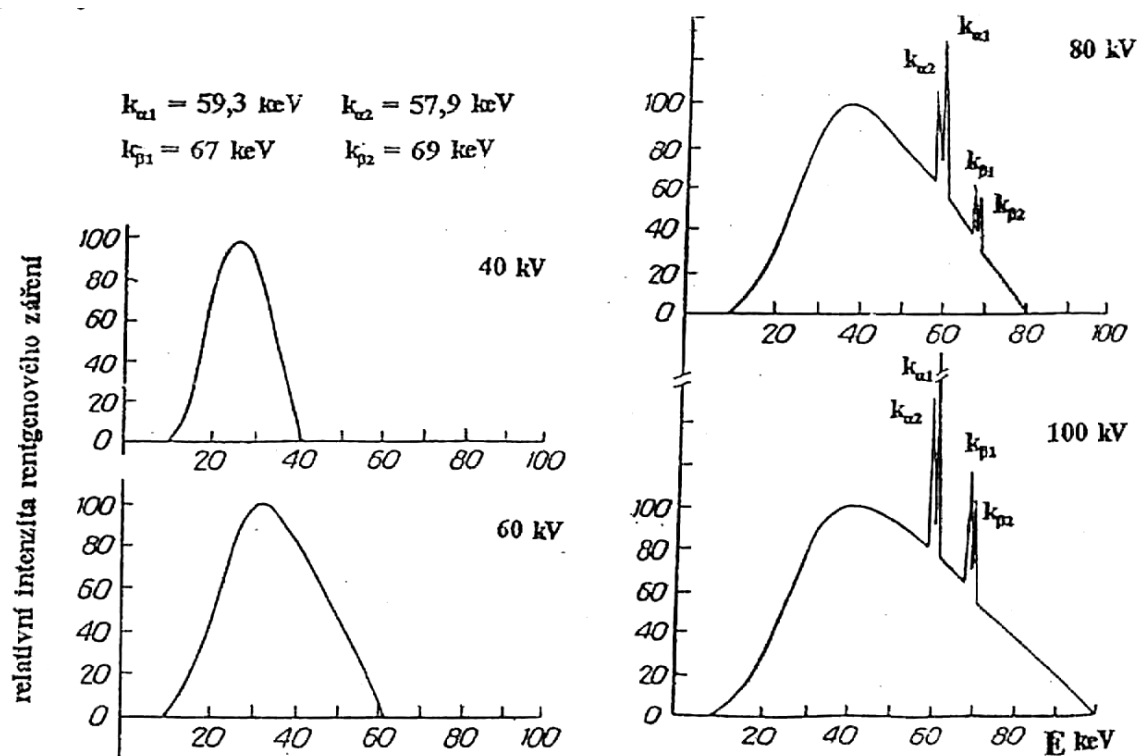


Na obr. 4.40 jsou uvedena spektra jedné a téže rentgenky pro čtyři různé hodnoty anodového napětí.

První částí spektra je *spojitá část*, jejíž původ je v brzděném záření, a druhou je *diskrétní část* projevující se rezonančními vrcholy, kterou nazýváme **charakteristickým spektrem anody**.

Spektrální čáry k_{α} a k_{β} jsou částí podstatně bohatšího charakteristického spektra.

Obr. 4.40



Pro prvky důležité z hlediska konstrukce anod rentgenek jsou spolu s atomovými čísly Z uvedeny v tabulce 4.13 hodnoty budících potenciálů a vlnové délky dominantních spektrálních čar charakteristického záření:

Tab. 4.13

DOMINANTNÍ VLNOVÉ DÉLKY [pm] CHARAKTERISTICKÉHO ZÁŘENÍ

Prvek	At. číslo Z	Potenciál buzení, [kV]	α_1	α_2	β_1	β_2
Pb	82	87,6	16,5	17,0	14,6	14,1
W	74	69,3	20,9	21,3	18,4	17,9
Ag	47	25,5	55,8	56,2	49,6	48,6
Mo	42	20,0	70,8	71,2	63,1	62,0
Cu	29	8,86	153,7	154,1	138,9	137,8
Fe	26	7,10	193,2	193,6	175,3	174,0
Cr	24	5,98	228,5	228,9	208,0	206,7

Rychlost elektronů které uvnitř rentgenky narážejí na anodu je obrovská.

Např. při napětí 200 kV již převyšuje 2/3 rychlosti světla.

Pouze 1 - 2 % elektronů však proniknou až do blízkosti atomových jader materiálu anody kde se nalézá slupka K.

Zde jsou elektrony náhle prudce zabrzděny a jejich kinetická energie se změní v rentgenové záření zvané **nárazové záření**.

Nárazové záření má spojité spektrum, které začíná na nejkratší vlnové délce λ_{\min} určené Duaneovým - Huntovým zákonem:

$$\lambda_{\min} = \frac{1,234}{U} , \quad (4.786)$$

kde λ_{\min} je v jednotkách nm, U je v kV.

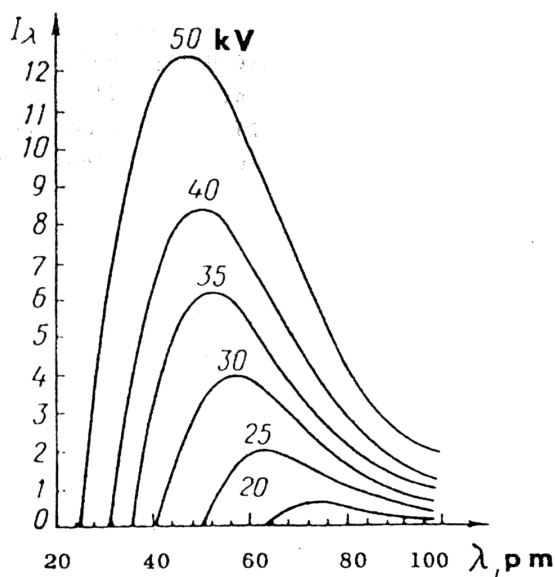
Intenzita I nárazového záření v celém oboru vlnových délek je určena vztahem

$$I = \int_{\lambda_{\min}}^{\infty} I_{\lambda} d\lambda , \quad (4.787)$$

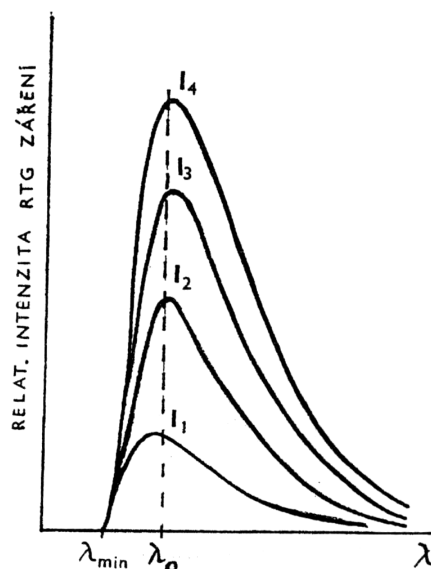
kde $I_{\lambda} = f(\lambda)$ vyjadřuje závislost spektrální hustoty intenzity nárazového záření na vlnové délce.

Rozdělení intenzity rentgenového záření ve spektru nárazového záření je pro různé hodnoty anodového napětí znázorněna na obr. 4.41, při různých hodnotách anodového proudu na obr. 4.42:

Obr. 4.41



Obr. 4.42



kde $I_4 > I_3 > I_2 > I_1$.

Pro intenzitu nárazového záření platí empirický vztah

$$I = k \cdot I_a \cdot Z \cdot U_a^2, \quad (4.788)$$

kde k je konstanta úměrnosti, I_a je anodový proud, Z je atomové číslo materiálu anody a U_a je anodové napětí.

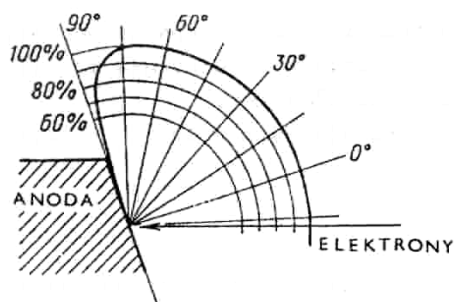
U většiny rentgenek dopadají elektrony na rovinu anody pod úhlem odlišným od kolmice.

Poněvadž k brzdění elektronů, tj. ke generování nárazového záření dochází zejména v povrchové vrstvě anody, má tato vrstva vliv na jeho intenzitu I .

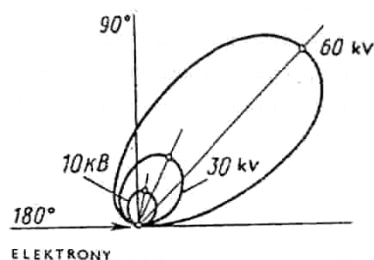
Nárazové záření se průchodem k povrchu anody zeslabuje a poněvadž zeslabování rentgenových paprsků závisí na délce dráhy jíž musí záření uvnitř materiálu anody projít, je rozdělení intenzity nárazového záření vystupujícího z anody značně prostorově nesymetrické - viz obr. 4.43.

Teoretická azimutální rozdělení intenzit nárazového záření pro různá anodová napětí uvádí obr. 4.44:

Obr. 4.43



Obr. 4.44



Z obrázku je patrné, že směrovost nárazového záření se začíná výrazněji projevovat při anodových napětích $U > 30$ kV. Pro ionizační ztráty energie elektronu při průchodu hmotným prostředím platí:

$$\begin{aligned}
 -\left(\frac{dE_k}{dx}\right)_{ion} &= \\
 &= \frac{2\pi \cdot e^4}{m_e \beta^2 c^2} \cdot n \cdot Z \cdot \left[\ln \frac{m_e \beta^2 E_k c^2}{2I^2 \cdot \gamma^2} - \ln 2 \cdot (2 \cdot \gamma - 1 + \beta^2) + 1 - \beta^2 + \frac{(1 - \gamma)^2}{8} \right] \\
 & \quad (4.789)
 \end{aligned}$$

Porovnáme-li výrazy (4.782) a (4.789), zjistíme, že

$$\frac{\left(\frac{dE_k}{dx}\right)_{rad}}{\left(\frac{dE_k}{dx}\right)_{ion}} \approx \frac{E_k \cdot Z}{800} \quad (4.790)$$

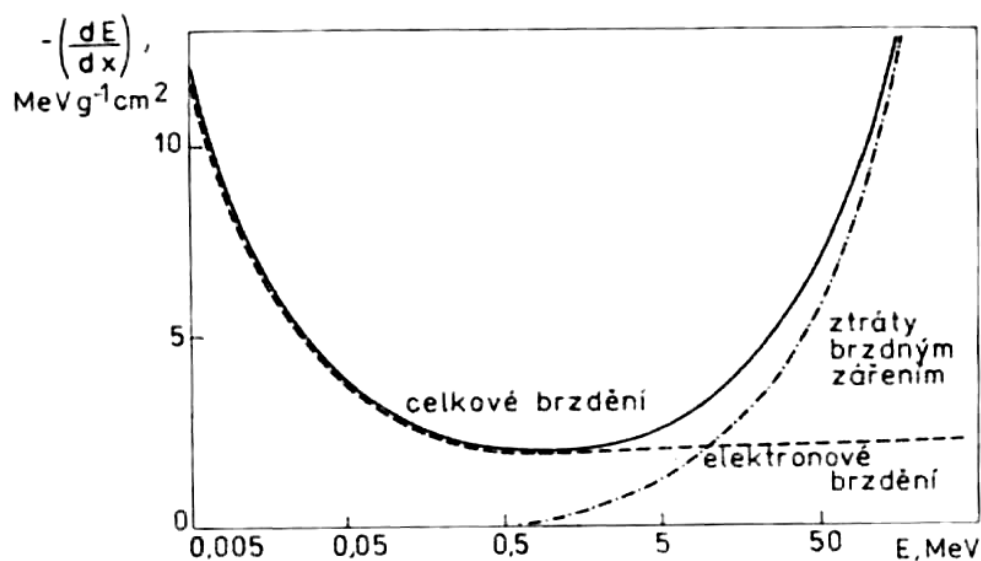
Energii, při které dochází k vyrovnání obou druhů ztrát, nazýváme **kritickou energií**.

Její hodnoty pro různé látky uvádí tabulka 4.14.

Látka	Protonové číslo Z	Radiační délka X_0 [mm]	Kinetická energie [MeV]
H	1	$15 \cdot 10^3$	1000
C	6	0,224	140
N	7	360	120
O	8	280	100
Al	13	0,0969	60
Ar	18	120	40
Fe	26	0,0182	30
Cu	29	0,0147	25
Pb	82	0,00517	10
vzduch	7,3	330	120

Tab. 4.14: hodnoty radiální délky a kritické energie pro různé materiály

Obr. 4.45



Podíl ztrát energie brzděním zářením (čerchovaná křivka) a elektronovým zářením (čárkovaná křivka) při různé energii E elektronů. Plná křivka vyznačuje celkové brzdění.

$-dE/dx$ je vyjádřeno v $\text{MeV g}^{-1} \text{cm}^2$

Vidíme tedy, že na produkci fotonového záření se spotřebuje jen malá část energie nesené elektrony dopadajícími na terčik.

Poměr mezi energií fotonů brzděného záření a energií ve svazku elektronů K_{ef} je možné vyjádřit aproximativním vztahem vyplývajícím z (4.790):

$$K_{ef} \approx 10^{-6} U \cdot Z, \quad (4.791)$$

kde U je urychlující napětí v kV, Z je protonové číslo materiálu terčíku.

Vezmeme-li tedy např. wolfram, kde $Z = 74$ a dosadíme napětí $U = 100$ kV, dostaneme účinnost převodu energie elektronů na energii fotonů $K_{ef} = 0.0074$, tj. méně než 1 %.

Zbývající energie tedy zůstane absorbována v terčíku a přemění se na teplo.

V důsledku toho se anoda intenzívně zahřívá často na teplotu převyšující 400 °C.

Odtud vyplývají značné nároky na odvod tepla, řešené buď mědí jako materiálem anody, nebo se u rentgenek na vyšší výkony, jak již bylo uvedeno výše, velmi často používají rychle rotující terčíky, kde svazek elektronů postupně zasahuje různá místa terčíku čímž dochází k rozložení dopadající energie po celém jeho povrchu.

Terčíky lze rovněž chladit vodou nebo olejem.

Rentgenka se připojuje na velmi krátkou dobu (obvykle při největším přípustném výkonu).

Během této expoziční doby se rozptýlený výkon na ohniskové dráze rentgenky snižuje tak, aby teplota ohniskové dráhy zůstala konstantní.

Dosahuje se toho tzv. klesající zátěží $P_{kl} = f(t)$.

Anoda rentgenky během expozice obdrží celkové množství energie

$$W = \int_0^t P_{kl} dt . \quad (4.792)$$

Při spojitě klesající zátěži P_{kl} dochází ke spojitě změně anodového proudu.

Klesající zátěž P_{kl} se obvykle zadává graficky.

Zaostření elektronového svazku se dosahuje optimalizací elektrického pole v mezielektrodevém prostoru (v blízkosti anody má na tvar trajektorie elektronů pochopitelně rozhodující vliv tvar anody).

Při bombardování ohniska rentgenky svazkem elektronů se část primárních elektronů odráží od povrchu anody pod různými úhly. Odražené elektrony mají různou rychlost.

Rychlé elektrony při srážce svoji kinetickou energii téměř nemění, kdežto pomalejší elektrony při neelastické srážce ztrácejí část své pohybové energie.

Koeficient sekundární emise σ se s růstem anodového napětí postupně snižuje a při dosažení určitého minima se jeho hodnota s dalším zvyšováním U již nemění.

Sekundární elektrony, brzděné elektrickým polem, mění svoji dráhu a převážně se znovu vrací na anodu, kde vyvolávají tzv. **afokální záření**, které snižuje ostrost zobrazení vyšetřovaného objektu.

Jestliže u wolframové anody činí podíl afokálního záření při napětí 100 kV cca. 20 %, pak s poklesem U velikost afokálního záření klesá: 90 kV - 18 %, 60 kV - 14 %, 40 kV - 11 %, 20 kV - 8,5 %.

Aby se jakost rentgenogramu příliš nesnížila, je třeba co nejvíce potlačit vliv sekundárních elektronů, např. volbou optimální geometrie baňky a jakosti jejího skla, popř. kovovou střední částí.

Dále je třeba dodržet podmínku

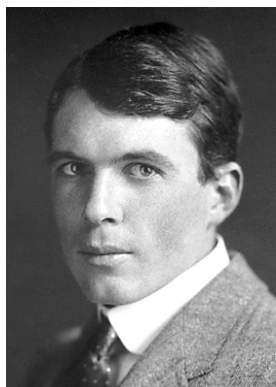
$$R_a = R_f + 2d, \quad (4.793)$$

kde R_a je poloměr anody,

R_f je poloměr ohniska,

d je mezielektrodevá vzdálenost.

c) Interakce těžkých nabitých částic s látkou



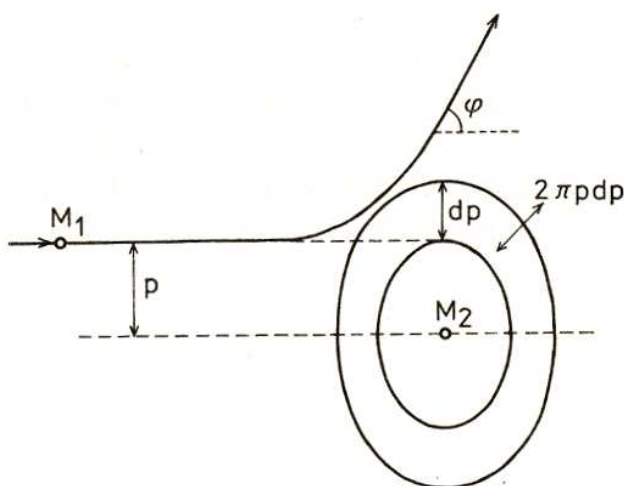
William Lawrence Bragg (1890 – 1971)

Mikroobjekty procházející danou látkou interagují s jejími atomy či molekulami známými interakcemi. Z nich nejpodstatnější bude interakce elektromagnetická, neboť atomy mají elektronový obal a jádra jsou nabitá, dále interakce silná, která se uplatní při srážkách hadronů, iontů či atomových jader s jádry atomů dané látky, a konečně i interakce slabá mezi leptony, případně mezi leptony a hadrony. V této kapitole se soustředíme na elektromagnetickou interakci a pojednáme nejdříve o základních procesech, s nimiž se při průchodu mikroobjektů látkou ve sféře této interakce setkáváme.

Těžká nabitá mikročástice je částice, jejíž klidová hmotnost je srovnatelná s hmotností protonu nebo je větší než hmotnost protonu. Vzhledem k její veliké hmotnosti ve srovnání s hmotností elektronu bude při průchodu látkou jistě interagovat s jádry atomů, z nichž je látka složena. Dojde tedy k jejím srážkám s jádry a k rozptylu. Při každé individuální srážce je možné použít Rutherfordův vzorec pro rozptyl, neboť bariéra vytvořená přítomností členu s momentem hybnosti v hamiltoniánu popisující tento děj nedovolí většinou částici přiblížit se natolik k jádru atomu, aby se viditelně projevila silná interakce. V Rutherfordově rozptylu převládá rozptyl na malé úhly. Tedy v individuální srážce nedojde k velkému odklonu dráhy částice od původního směru. Částice se však s velkou pravděpodobností při průchodu látkou srazí ještě s dalšími atomovými jádry, bude procházet, jak se říká, *mnohonásobným rozptylem*. Při něm se odchylky od původního směru postupně skládají, ale v průměru se prakticky anulují, takže, jak se dá ukázat, střední úhel odchylky "trajektorie" od původního směru je přibližně nepřímo úměrný druhé

mocnině kinetické energie částic. Odchylka je proto tím menší, čím částice bude mít vyšší energii.

Obr. 4.46



Uvažujme srážku těžké částice, jejíž hmotnost je M_1 a energie E_1 , s terčovým atomovým jádrem o hmotnosti M_2 a energii $E_2 = 0$. Při srážce se část kinetické energie částice přeneše na terčové jádro a směr letu částice se při tom změni o úhel φ (viz obr. 4.46). Ze zákonů zachování energie a hybnosti lze vypočítat energie obou částic po srážce. Jestliže $M_1 < M_2$ (což je u jaderného záření nejběžnější případ), je energie E'_1 částice po srážce spojené s rozptylem o úhel φ dána vztahem

$$E'_1 = E_1 \left[\frac{M_1 \cos \varphi + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \varphi)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2. \quad (4.794)$$

Analogický vzorec lze odvodit i pro $M_1 > M_2$. Ze vzorce vyplývá, že částice ztratí relativně tím více energie, čím větší je úhel rozptylu φ . Pro popis brzděného procesu je nutné znát pravděpodobnost srážek částice s atomovými jádry vedoucích k rozptylem o různé úhly (způsobujících různé relativní ztráty energie), a to v závislosti na energii částice. Při srážkách s atomovým jádrem se ovšem částice obecně nechová jako pružná koule a je nutno vzít v úvahu složitější

silové působení mezi oběma partnery, které je charakterizováno tzv. interakčním potenciálem. U jaderného záření se podle vzájemné energie interagujících částic a jejich geometrického přiblížení uplatňují různé interakční potenciály. Forma interakčního potenciálu bude vedle energie částice záviset i na srážkovém impakčním parametru p , tj. na kolmé vzdálenosti původního směru dráhy částice od terčového jádra, a na tomto parametru bude za daných podmínek záviset i úhel rozptylu φ . Z obr. 4.46 je zřejmé, že rozptylem o úhel φ budou z původního rovnoběžného svazku odchýleny ty částice, jejichž impakční oblast je vyznačena šrafovaně, a tedy diferenciální (vztažený k určitému úhlu φ) srážkový účinný průřez bude dán výrazem

$$d\sigma = 2\pi p dp \quad (4.795)$$

Ze souvislosti srážkového parametru s úhlem rozptylu vyplývá dále, že i energie přenesená při srážce na terčové jádro bude záviset na p (k největšímu přenosu energie dojde při $p = 0$, kdy $\varphi = 180^\circ$). Je-li znám průběh interakčního potenciálu, lze integrací příspěvků daných diferenciálními účinnými průřezy pro danou energii získat hodnotu celkového srážkového účinného průřezu (pro pružný rozptyl)

$$\sigma_{sp} = 2\pi \int \sigma_{\Omega}(\varphi) \sin \varphi d\varphi \quad (4.796)$$

kde úhlový účinný průřez $\sigma_{\Omega}(\varphi) = d\sigma/d\Omega$ je měrou počtu částic rozptýlených do prostorového úhlu Ω odchýleného od původního směru o úhel φ . Prolétá-li svazek částic vrstvou prostředí plošné hmotnosti d_m (g cm^{-2}), ve kterém připadá $N_{(A)}$ atomů na 1 g, pak střední podíl částic, který ve vrstvě interaguje, je dán vztahem.

$$N_i = N_{(A)} d_m \sigma_{sp}. \quad (4.797)$$

Střední volná dráha částice mezi srážkami následujícími za sebou je nepřímo úměrná σ_{sp} .

Obecně je účinný průřez σ dán podílem pravděpodobnosti interakce pro jednu terčovou entitu (jádro, atom apod.) a fluence ϕ prošlých

částic (rozměrem jednotky σ je m^2 , resp. cm^2); fluencí částic rozumíme dN/da , kde dN je počet částic, které dopadly na kouli s plochou hlavního řezu da (rozměrem jednotky ϕ je m^{-2} , resp. cm^{-2}).

Řadou následných srážek bude tedy docházet k postupnému brzdění částice a tzv. lineární brzdná schopnost (tj. diferenciální úbytek energie najednotkovém úseku dráhy x) je rovna

$$S_{sp} = -\left(\frac{dE}{dx}\right)_{sp} = N_{(A)}\sigma_{sp}(E), \quad (4.798)$$

kde $\sigma_{sp}(E)$ je účinný průřez pro brzdění částice pružnými srážkami. Jakmile energie těžké nabitě částice v důsledku těchto srážek dostatečně klesne, anebo je z jiných důvodů dostatečně malá, začne rychleji ztrácet energii jiným způsobem, a to nepružnými srážkami s atomy či molekulami dané látky jako celky. Tyto atomy nebo molekuly se při srážce *excitují* a *ionizují*. Při excitaci předá částice část své energie na zvýšení energie atomového či molekulárního obalu. Po excitaci dojde k vyzáření fotonu daným atomem nebo molekulou. Jednotlivé úbytky energie částice jsou však relativně malé, leží, jak je známo, v intervalu (1 eV, 10 eV). Při ionizaci dojde k uvolnění elektronu a ztráta energie u mikročástice je větší.

Při brzdění těžkých jaderných částic se v různých oblastech jejich dráhy (podle energie částic) uplatňují interakční potenciály, jež lze aproximovat různými výrazy. Např. při vyšších energiích (u částic α nebo protonů s energií řádu MeV) se uplatňuje Coulombův potenciál elektrostatického odpuzování jádrem daný rovnicí

$$V_c = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}, \quad (4.799)$$

kde Z_1 a Z_2 je příslušný počet elementárních nábojů částice a terčového jádra, e elementární náboj a r vzdálenost mezi interagujícími částicemi. Rozptyl uskutečňující se v tomto silovém poli se nazývá **Rutherfordovým rozptylem**.

V oblastech nižších energií těžkých částic (řádu desítek až stovek

keV) se při interakcích uplatňuje i částečné stínění jaderného potenciálu elektronovým obalem a při popisu interakce se používá tzv. stíněného potenciálu $V(r)$ vyjádřeného vztahem

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi(r) \quad . \quad (4.800)$$

Stínící faktor $\Phi(r)$ lze aproximovat např. různými formami tzv. mocninových potenciálů typu $\Phi(r) = a/r^s$, kde a je konstanta a s celé číslo.

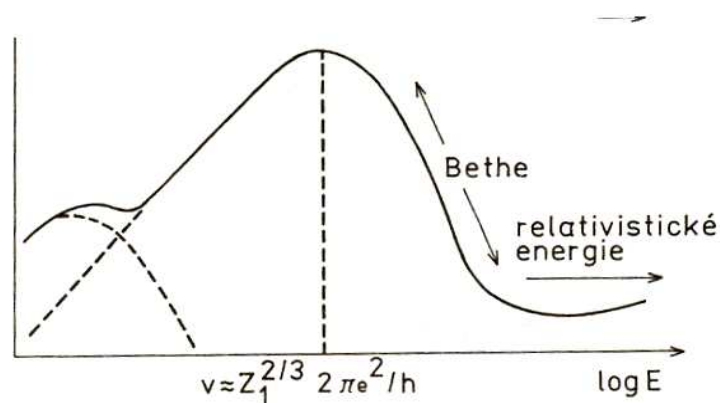
V oboru energií řádu keV a nižších se srážky těžké částice blíží rázu pružných koulí a jako interakčního potenciálu se používá potenciálu tvrdé koule (s poloměrem nepřímo závislým na energii).

V oboru vyšších energií (desetiny až jednotky MeV a výše) se při brzdění těžkých částic uplatňují i interakce s orbitálními elektrony atomů brzdného prostředí. Vzhledem k relativně malé hmotnosti elektronů jsou ztráty energie při těchto jednotlivých interakcích malé a nedochází při nich k významnější změně směru pohybu letící částice. Energie předaná částicí se zde projeví ionizací a elektronovou excitací atomů prostředí. Určité procento elektronů přitom však získá energii dostatečnou k tomu, aby se po uvolnění z terčového atomu chovaly jako sekundární částice (označované jako záření delta) schopné podél vlastní krátké dráhy vyvolat další ionizace a excitace.

Vzhledem k tomu, že jednotlivé akty ionizace a excitace podél dráhy částice následují za sebou v malých vzdálenostech, je částice účinně brzděna i těmito procesy a analogickým způsobem jako při brzdění jaderném lze i zde definovat příslušný účinný průřez pro elektronové brzdění $\sigma_e(E)$ a elektronovou složku lineární brzdné schopnosti

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = N_{(A)} \sigma_e(E) \quad (4.801)$$

S rostoucí energií elektronová složka brzdné schopnosti zpočátku roste a dosahuje maxima při rychlosti u , která je



Obr. 4.47: Složky jaderného a elektronového brzdění těžké částice v závislosti na její energii E

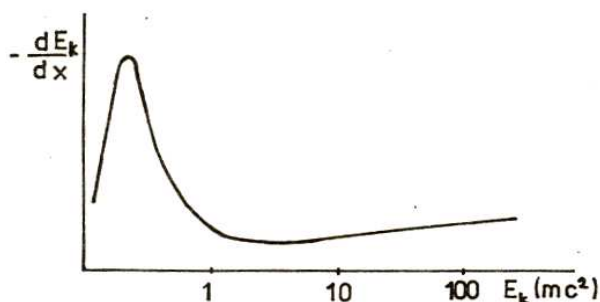
závislá na náboji částice $\left(u \sim \frac{Z_1^{2/3} e^2}{\hbar}\right)$ - viz obr. 4.47. V oblasti ještě vyšších energií pak elektronová brzdná schopnost opět klesá a je dána Betheho formulí

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = \frac{4\pi N_{(A)} Z_1^2 Z_2 e^4}{m_e u^2} \left[\ln \frac{2m_e c^2}{U} - \ln(1 - \beta^2) - \beta^2 \right], \quad (4.802)$$

kde $\beta = u/c$, c je rychlost světla, u je rychlost těžké částice, m klidová hmotnost elektronu a U střední excitační energie atomů prostředí.

Tato funkční závislost ukazuje, že elektronová brzdná schopnost je zhruba nepřímo úměrná energii částice a čtverci jejího náboje. Brzdná schopnost deuteronu určité energie je tedy např. rovna brzdě schopnosti protonu s energií poloviční a u částice α je rovna čtyřnásobku brzdě schopnosti protonu s energií čtvrtinovou.

Obr. 4.48



Závislost ionizačních ztrát energie dE_k/dx na energii částice E_k v jednotkách klidové energie částice mc^2 .

Výsledkem elektronového i jaderného brzdění je postupný pokles energie částice při průletu prostředím. Při tom je však četnost jednotlivých interakcí na jednotkovém úseku dráhy ovlivňována i statistickými zákonitostmi. To znamená, že jednotlivé částice z určitého statistického souboru ztratí po prolétnutí shodných drah obecně různé hodnoty energie.

Konečným výsledkem brzdného procesu je tedy to, že energie částice posléze klesne k hodnotám řádu eV, při kterých těmito způsoby nedochází k její interakci s prostředím (neionizuje, neexcituje elektronové obaly). Celkovou délku dráhy částice od počátečního bodu, kde vnikla do prostředí, až po koncový bod, kde přestala interagovat (měřeno podél skutečné dráhy se všemi případnými odchylkami), označujeme jako **lineární (celkový) dosah (dolet) R** , přímou vzdálenost počátečního a koncového bodu jako tzv. **vektorový dosah** a jeho průmět na směr původního letu částice jako **dosah promítnutý (R_p)**.

Jestliže známe průběhy závislostí obou složek brzdné schopnosti na energii, lze celkový dosah R vypočítat integrací postupných ztrát energie od E_1 do nuly, tj. .

$$R = \frac{1}{N_{(A)}} \int_0^{E_1} \frac{dE}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{sp} \left(\frac{dE}{dx}\right)_e}. \quad (4.803)$$

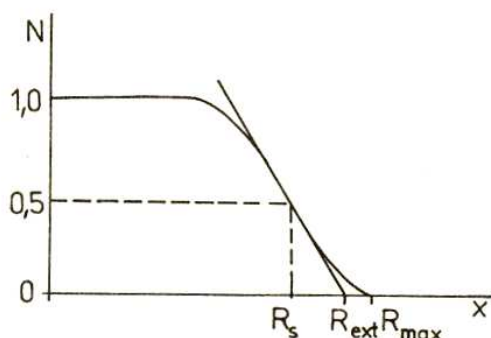
U protonů a částic α je dominantním brzdícím procesem podél dráhy elektronové brzdění, brzdné dráhy jsou prakticky přímé, promítnutý i

vektorový dosah jsou v podstatě totožné s celkovým. U energetických těžkých iontů se větší měrou uplatňuje jaderné brzdění a brzdná dráha je odlišná od přímky. Pro poměr promítnutého a celkového dosahu zde platí přibližný vztah

$$\frac{R_p}{R} = \left(1 + \frac{M_2}{3M_1} \right)^{-1}. \quad (4.804)$$

Podobně jako ztráty energie jeví i dosahy souboru částic s danou počáteční energií určitý rozptyl.

Obr. 4.49



Závislost počtu těžkých nabitých částic N prošlých vrstvou látky na tloušťce vrstvy x . Na obr. je definován střední dolet R_s , extrapolovaný dolet R_{ext} a maximální dolet R_{max} .

Dosah je určen inflexním bodem; někdy je zaváděn extrapolovaný dosah (R_{ext}). Rozptyl dosahů částic α s energiemi řádu MeV je poměrně malý, příslušná hodnota FWHM v diferenciální formě distribuce je řádu 2 – 3%. To ukazuje, že u částic tvořených ionty lehkých prvků jsou jejich dosahy charakteristické a poměrně dobře definované veličiny. Hodnoty dosahů závisí na brzděném prostředí a energii částic a pokud jsou známy příslušné brzděné schopnosti, lze je vypočítat integrací podle vztahu (4.803).

Z výsledků experimentálních měření dosahů částic α ve vzduchu s různou počáteční energií (v centimetrech za normálního tlaku a teploty) E_1 (v MeV) vyzněl následující empirický vztah

$$R_{vzd} = \left(\frac{E_1}{200} + 0,28 \right) E_1^{3/2}. \quad (4.805)$$

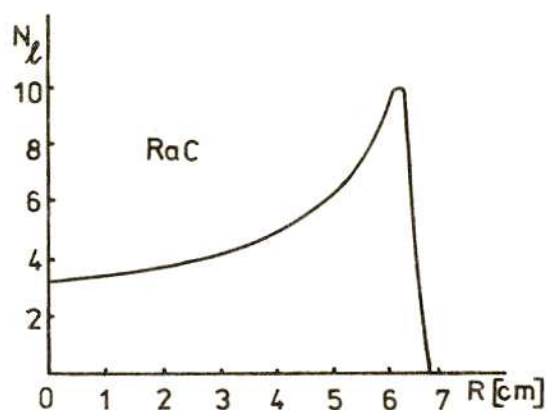
Vedle srážek s atomovými jádry vedoucích k rozptylu a brzdění těžkých částic, mohou probíhat na jádrech při dopadu těchto částic i jaderné reakce. Jejich důsledkem je plná absorpce příslušné částice za případného uvolnění sekundárního záření štěpných produktů.

Pravděpodobnost, že k reakci dojde charakterizujeme příslušným účinným průřezem jaderné reakce σ_j , který závisí na druhu a energii dopadajících částic i na terčovém jádru. Udává se v jednotkách m^2 .

Účinné průřezy jaderných reakcí se pohybují od nepatrných hodnot řádu $10^{-31} m^2$, až po hodnoty $10^{-28} m^2$ mnohonásobně převyšující geometrický průřez jader.

V praxi se často nahrazuje popis závislosti ionizačních ztrát na energii tzv. **Braggova křivku**, která udává závislost ionizační schopnosti částice na délce dráhy R , jíž částice urazí.

Obr. 4.50



Braggova křivka, která udává počet iontů N_i vytvořených na jednotkové dráze částice.

c) Čerenkovovo záření



Maria Curie-Skłodowska (1867 – 1934)



Pavel Alexandrovič Čerenkov (1904 – 1990)

Čerenkovovo záření bylo nejspíše pozorováno již M. Curie Skłodowskou v roce 1910 v roztocích s vysokou aktivitou radia. Čerenkov v roce 1934 zjistil, že se jedná o velmi slabé záření z modré a UV oblasti a vyznačuje se výraznou směrovostí vzhledem k dráze částice, která jej způsobila.

Záření vzniká při průchodu nabitě částice průzračným dielektrickým prostředím jako důsledek polarizace atomů prostředí částicí a následné depolarizace těchto atomů.

Teoreticky byl jev popsán v roce 1937 Frankem a Tammem Frank, Tamm a Čerenkov za tento objev získali roku 1958 Nobelovu cenu za fyziku.

K polarizaci dochází v těsné blízkosti dráhy prolétající částice coulombovskými silami. Jednotlivé depolarizující atomy představují elementární izotropní zdroje sférických světelných vln.

Podle Huygensova principu, mají všechny body nacházející se na společné vlnoploše stejnou fázi.

V prostředí s relativním indexem lomu $n > 1$ se může nabitá částice s rychlostí βc pohybovat rychleji, než se šíří elektromagnetické záření v tomto prostředí. Rychlost elektromagnetického signálu je $v = c/n$, kde n je index lomu. Budeme uvažovat o případě, kdy

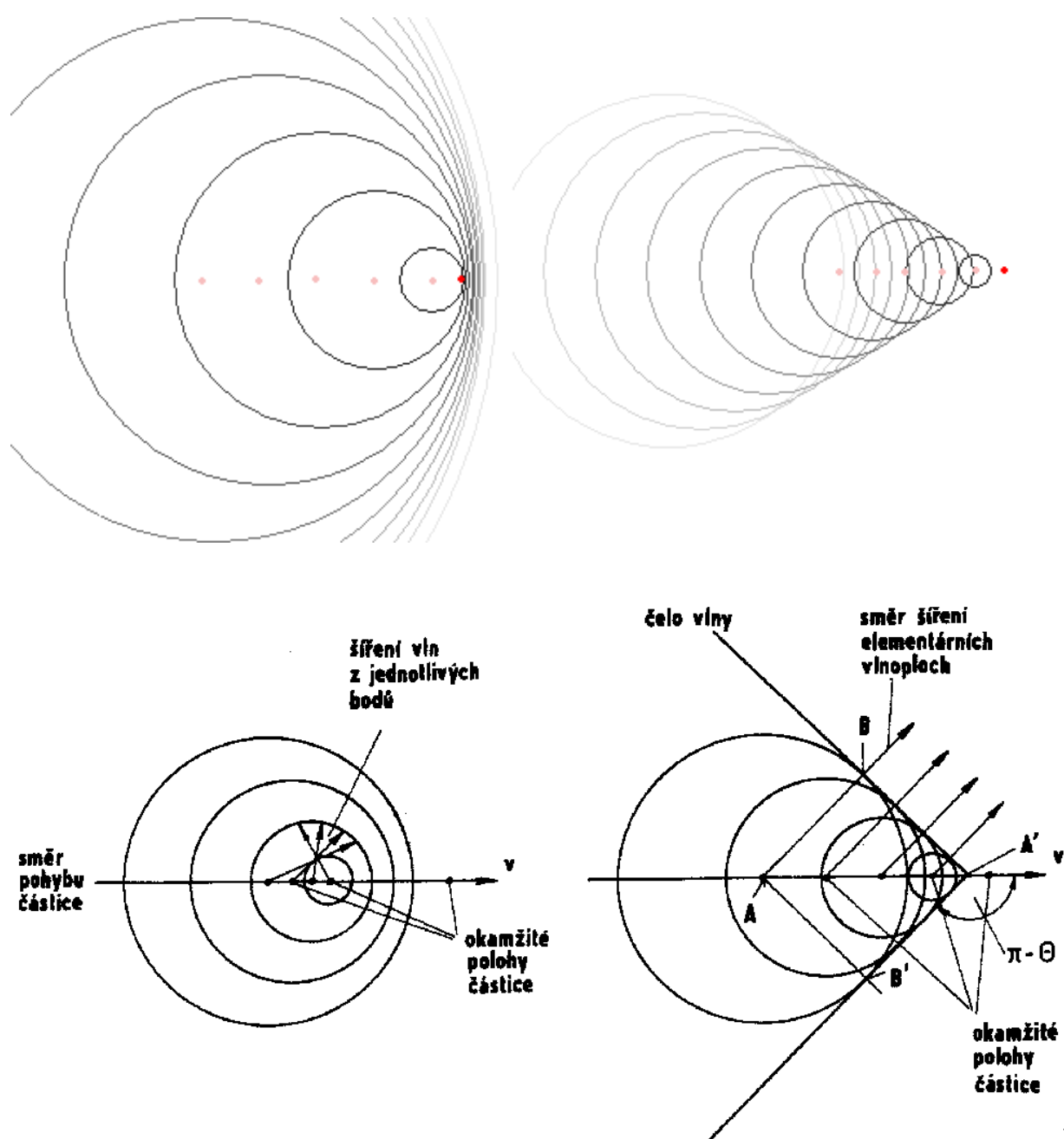
$$v < \beta c.$$

(4.806)

Pokud $v < c/n$, vlny se šíří různými směry s různou fází a jsou nekoherentní – při interferencích se navzájem ruší – emise světla není pozorována.

Pokud $v > c/n$, existuje společný tečný povrch ke všem jednotlivým elementárním vlnoplochám, na němž jsou tyto vlnoplochy ve stejné fázi – dochází k interferenčnímu zesilování – emise koherentního světla. Platí-li (4.806), nabitá částice vysílá elektromagnetické záření v oblasti viditelného spektra – Čerenkovovo záření.

Obr. 4.51



Obr. 4.51 ukazuje Huygensovu konstrukci vlnoplochy elektromagnetických vln vysílaných pohybující se částicí. Čelo vlny je obálkou vlnoploch vysílaných částicí v různých bodech její dráhy a je definováno kuželem s vrcholovým úhlem $\varphi = 2 \arcsin 1/(\beta n)$. Světlo se šíří pod úhlem ϑ vzhledem ke směru pohybu částice. Pro ϑ platí

$$\cos \vartheta = \frac{c't}{c\beta t} = \frac{c}{cn\beta} = \frac{1}{n\beta}. \quad (4.807)$$

Tato konstrukce předpokládá, že se rychlost částice v během jejího průchodu dielektrikem z bodu nemění.

Za čas $t = AA'/v$ dorazí čelo vlny vybuzené v místě A do vzdálenosti

$$AB = AB' = \frac{ct}{n}. \quad (4.808)$$

Přímky BA' a $B'A'$ tohoto rovinného modelu jsou čelem vlny interferenčně zesíleného světla a svírají se směrem pohybu částice AA' úhel ϑ .

Vzhledem k prostorové symetrii vůči dráze částice má čelo vlny Čerenkovova záření tvar pláště kužele s vrcholovým úhlem 2ϑ , přičemž osou kužele je trajektorie částice.

Měřením úhlu ϑ je možno stanovit rychlost a tedy i energii částice. Minimální prahová rychlost nezbytná pro vznik Čerenkovova záření závisí pouze na indexu lomu dielektrika n

$$v_{\min} = \frac{c}{n}. \quad (4.809)$$

Minimální rychlosti odpovídá $\vartheta = 0^\circ$ – emise Čerenkovova záření má směr částice. Pro organické sklo s indexem lomu $n = 1,5$ je $v = 0,67c$. Ultrarelativistickým částicím, jejichž rychlost se blíží rychlosti světla ve vakuu ($\beta \approx 1$), odpovídá maximální úhel:

$$\vartheta_{\max} = \arccos \frac{1}{n}. \quad (4.810)$$

Interval rychlostí částic, ve kterém dochází ke vzniku Čerenkovova záření je tedy dán nerovností

$$\frac{c}{n} \leq v \leq c \quad (4.811)$$

Pro každé prostředí tedy existuje prahová rychlost $\beta_{\min} = 1/n$ pro vznik Čerenkovova záření. Pro vodu je $n = 1,33$, její $\beta_{\min} = 0,75$, čemuž odpovídá relativně malá kinetická energie elektronu

$$E_k = E - mc^2 = 0,26 \text{ MeV}.$$

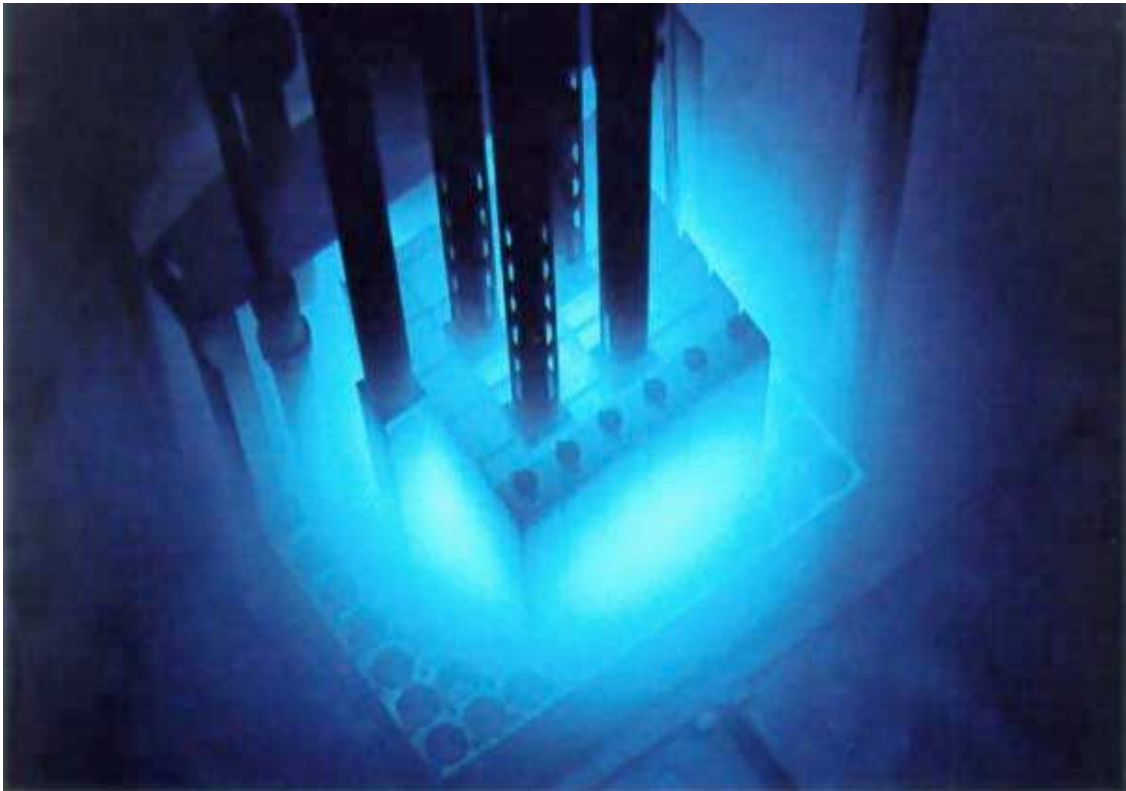
Maximální úhel, pod kterým se pozoruje záření ve vodě, je $\vartheta_{\max} = 41,5^\circ$. Počet fotonů Čerenkovova záření $N(\nu)d\nu$ vyslaných v intervalu kmitočtů $(\nu, \nu + d\nu)$ je charakterizován úměrností

$$N(\nu) d\nu \sim Z^2 \sin^2 \vartheta d\nu, \quad (4.812)$$

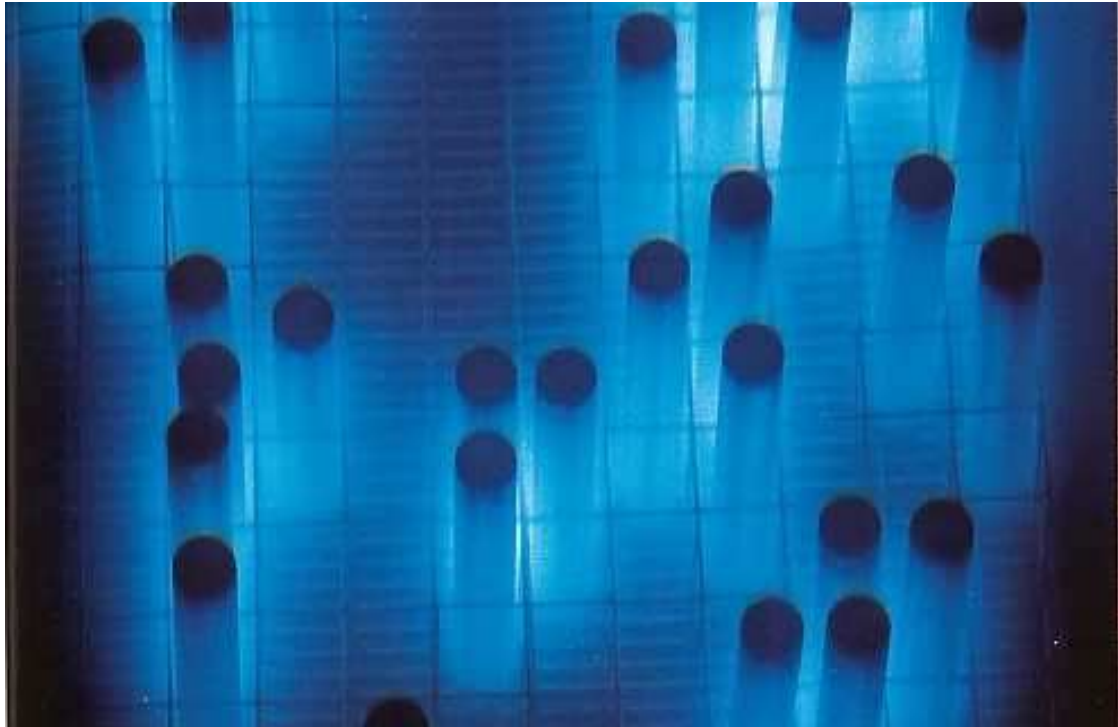
která implicitně obsahuje závislost na β . Vyplývá z něho, že spektrum je spojitě a stejné pro částice se shodným nábojem.

Na následujících obrázcích je zachyceno Čerenkovovo záření vydávané aktivní zónou jaderného reaktoru (obr. 4.52) a nabitými částicemi emitovanými z vyhořelých palivových článků jaderné elektrárny ve **vymíracím bazénu** s vodou (obr. 4.53).

Obr. 4.52



Obr. 4.53



d) Interakce neutronů s látkou

Interakce způsobující brzdění neutronů jsou do jisté míry analogické absorpci záření γ . Ani neutrony samy neionizují prostředí a interagují s atomovými jádry prostředí srážkami, při nichž ztrácejí poměrně velký zlomek své energie. Ionizace prostředí je vyvolávána až sekundárně při brzdění atomů, na něž při srážkách byla předána kinetická energie. Neutrony mohou být ovšem atomovými jádry také absorbovány a vyvolat v nich jaderné reakce (případně jsou přitom emitovány částice, které sekundárně způsobují ionizaci).

Základem vlastního brzdného procesu neutronů jsou však již zmíněné srážky, při nichž se neutron a terčové jádro velmi přibližně chovají jako pružné koule (řídí se zákony zachování energie a hybnosti). Při tom relativní část energie, která se při jednotlivé srážce přenesou z neutronu na terčový atom, závisí vedle geometrie srážky především na poměru hmotnosti neutronu a srážkového partnera. Je-li energie neutronu před srážkou E_1 , bude jeho střední energie po srážce \bar{E}_1 a střední energie terčového atomu (s nukleonovým číslem A) po srážce E_2 dána vztahem

$$\bar{E}_1 = E_1 \frac{A^2 + 1}{(A + 1)^2} \quad (4.813)$$

a

$$\bar{E}_2 = E_1 \frac{2A}{(A + 1)^2}. \quad (4.814)$$

V řadě za sebou následujících srážek se stejnými terčovými atomy bude energie neutronu s počtem srážek klesat exponenciálně. Pro střední logaritmickou ztrátu ξ energie neutronu při jedné srážce platí

$$\xi = \ln \frac{\bar{E}_1}{E_1} = \frac{(A - 1)^2}{2A} \ln \frac{A + 1}{A - 1} - 1. \quad (4.815)$$

Po n srážkách bude tedy energie neutronu rovna

$$\bar{E}_{1,n} = E_1 e^{\xi n}. \quad (4.816)$$

Pro vodík ($A = 1$) se hodnota ξ limitně blíží 1 a ze vzorce lze určit, že ke snížení energie neutronu z několika MeV na energii odpovídající tepelnému pohybu (0,0025 eV) je zapotřebí zhruba 20 srážek. Počet srážek potřebný k analogickému snížení energie neutronu v prvcích s vyšším A je vyšší, protože hodnota ξ klesá s rostoucím A .