

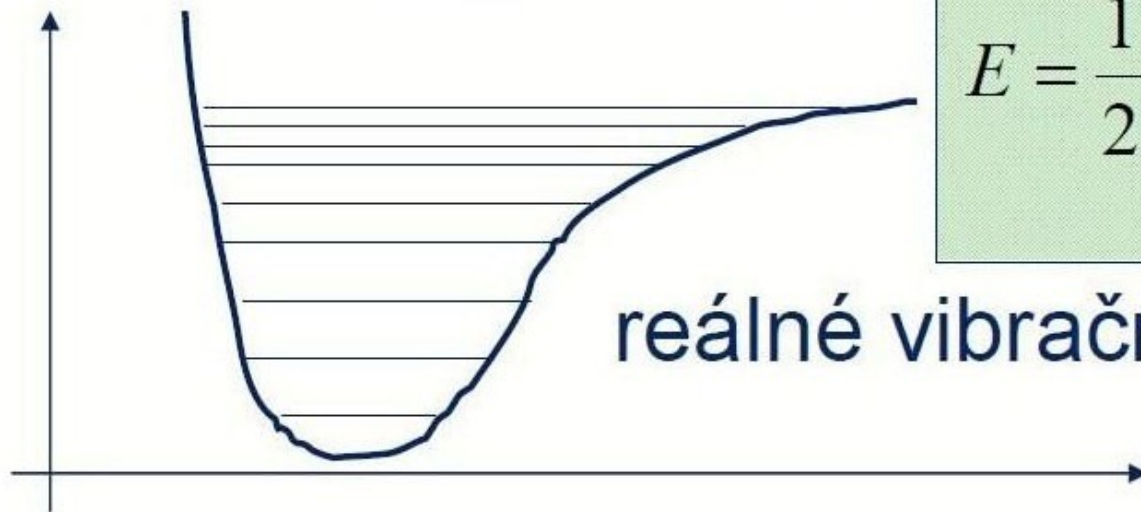
# Profil absorpčnéj čiary v harmonickej a dipólovej aproximácii

Barbora Beňušová

# Harmonická aproximácia

harmonická aproximácia platí dobre len blízko rovnovážnej polohy, kde sa dá priebeh potenciálnej energie aproximovať kvadratickou funkciou, ktorá v princípu nedovoľuje disociáciu

vyššie vibračné stavy sú bližšie



$$E = \frac{1}{2} E_D \left( 1 - e^{-a(r-r_0)} \right)^2$$

Morseho pot.

reálne vibrační stavy

# Dva postupy vhodné pre harmonickú aproximáciu

## „ŠTANDARDNÝ POSTUP“

Od úplnej SR

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{H} |\Psi\rangle$$

prejdeme k hľadaniu **stacionárnych stavov** z

nečasovej SR

$$|\Psi\rangle = e^{-iEt/\hbar} |\Phi\rangle$$

$$\hat{H} |\Phi\rangle = E |\Phi\rangle$$

**Len** v harmonickej aproximácii je možná separácia promenných

$$|\Phi\rangle = \prod_{\alpha} |\alpha; n_{\alpha}\rangle$$

$$\hat{H} = \sum_{\alpha} \hat{H}_{\alpha}$$

$$E = \sum_{\alpha} (n_{\alpha} + \frac{1}{2}) \omega_{\alpha}$$

# Dva postupy vhodné pre harmonickú aproximáciu

## SMEROM KU "KLASIKE"

Počítame strednú hodnotu pozorovateľných  
v závislosti na čase.

$$\langle \Psi | A | \Psi \rangle \equiv \langle A \rangle$$

To zodpovedá klasickému obrazu. Pre časovú zmenu platí  
**Ehrenfestov teorém**

$$\langle \hat{A} \rangle^{\cdot} = \langle (\mathbf{i} \hbar)^{-1} [\hat{A}, \hat{H}] \rangle$$

Tieto vzťahy majú podobu pohybových rovníc, ktoré však  
spravidla nie su uzavreté.

**Harmonická aproximácia je v tom výnimočná**

# dipólová aproximácia

dipólová aproximácia je založená na popise oscilácie vodivostných elektrónov , ktorá je vyvolaná elektromagnetickým poľom svetelnej vlny, ktorá následne produkuje oscilujúce dipóly v smere poľa, vyvolaného pohybom vodivostných elektrónov k povrchu častice.

# dipólová aproximácia

Infračervená absorpcia: dvojatómová molekula

$$E = E_0 \mathbf{n} e^{-i\omega t}$$

homogénne pole



oscilátor ...  $a \sim \text{nm} \ll \lambda (\text{IR}) \sim 5 - 100 \mu\text{m}$

klasická pohybová rovnica

$$q = q_2 - q_1$$

efektívny náboj

$$m\ddot{u} = -m\omega_0^2 u - \gamma\dot{u} + qE(t)$$

ustálené riešenie

$$u = u_0 e^{-i\omega t}$$

tlmenie-fenomenologicky pridané

$$m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)u_0 = qE_0$$

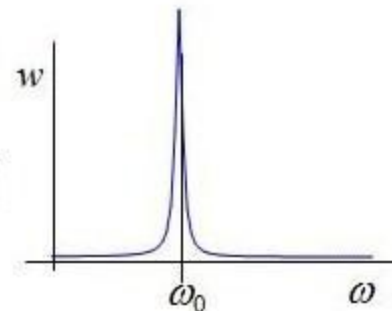
$$u_0 = \frac{q}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} E_0$$

absorbovaný výkon

$$\langle q\dot{u}E \rangle$$

→

$$w = \frac{\gamma q^2}{m} \frac{\omega^2 E_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}$$



# dipólová aproximácia

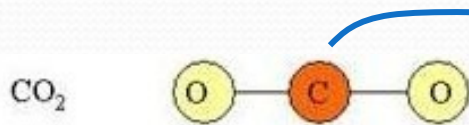
## Infračervená absorpcia viacatómovými molekulami

**Systematicky:** Hamiltonián doplníme o dipólovú interakciu

$$\hat{H} = \sum_{I\alpha} \frac{1}{2M_I} \mathbf{p}_{I\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{I\alpha} \sum_{J\beta} \mathbf{u}_{I\alpha} K_{I\alpha, J\beta} \mathbf{u}_{J\beta} - \sum_{I\alpha, \beta} \chi_{I\alpha, \beta} \mathbf{u}_{I\alpha} \mathbf{E}_{\beta} e^{-i\omega t}$$

Aj tu platia klasické pohybové rovnice pre stredné výchylky, očakávame teda **rezonancie pri charakteristických frekvenciách normálnych kmitov**

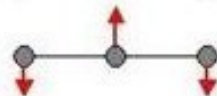
podmienka nenulových polarizovateľností, *záleží na polarizácii (smere) elektrického vektoru*




rozdielne  
efektívne náboje



$\nu_1$  symetrický kmit ... nevyvolá dipólovou polarizáciu



$\nu_2$   dipólový moment sa viaže na  $E_{y,z}$



$\nu_3$   dipólový moment sa viaže na  $E_x$

# Infračervená spektroskopia

Princípom metódy je absorpcia infračerveného žiarenia pri prechode vzorkom, pri ktorej dochádza ku zmenám rotačne vibračných energetických stavov molekuly v závislosti na zmenách dipólového momentu molekuly.

Infračervená spektroskopia je analytická technika určená predovšetkým pre identifikáciu a štruktúrnu charakterizáciu organických zlúčenín a anorganických látok. Táto technika meria pohltenie infračerveného žiarenia s rôznou vlnovou dĺžkou analyzovaným materiálom. Infračerveným žiarením je elektromagnetické žiarenie v rozsahu vlnových dĺžok 0,78 – 1000 mm, čo zodpovedá rozsahu vlnočtov 12800 – 10  $\text{cm}^{-1}$ . Analyzované vzorky môžu byť veľmi malé. Zo vzorku 10x i 100x menšieho ako makové zrnko je možno získať potrebné spektrum (niekoľko mg).

Celá oblasť býva rozdelená na:

- blízku: 13000 - 4000  $\text{cm}^{-1}$
- strednú: 4000 - 200  $\text{cm}^{-1}$  (najpoužívanejšia oblasť)
- vzdialenú infračervenú oblasť: 200 - 10  $\text{cm}^{-1}$



# Ramanova spektroskopia

Merenie intenzity a vlnovej dĺžky svetla nepružne rozptylovaného molekulami. Ramanovsky rozptýlené svetlo se objavuje na vlnových dĺžkach, ktoré sú od dopadajúceho svetla posunuté o energiu molekulových vibrácií. Mechanizmus Ramanovho rozptylu je odlišný od IR absorpcie, a Ramanove spektrá poskytujú doplnkovú informáciu k IRA.

Typickými aplikáciami sú určenie štruktúry, kvalitatívna a kvantitatívna analýza zmesí.

**Ďakujem za pozornosť**