

Metódy diagnostiky materiálov

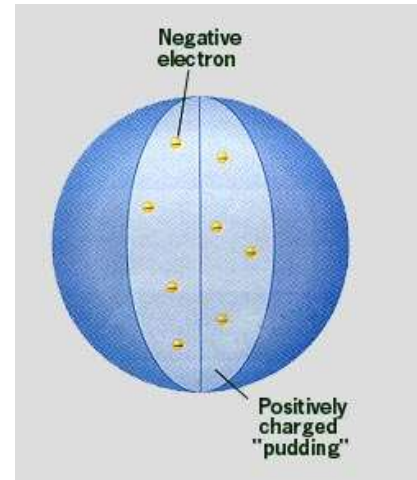
Marcel MiGLiERiNi

2. Štruktúra látok

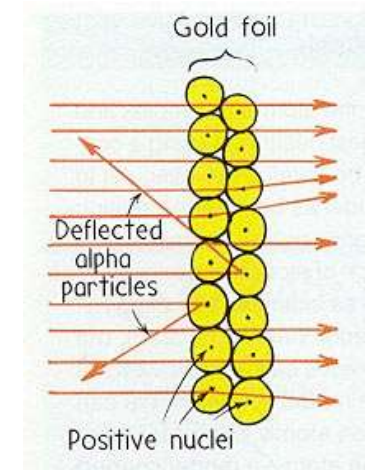
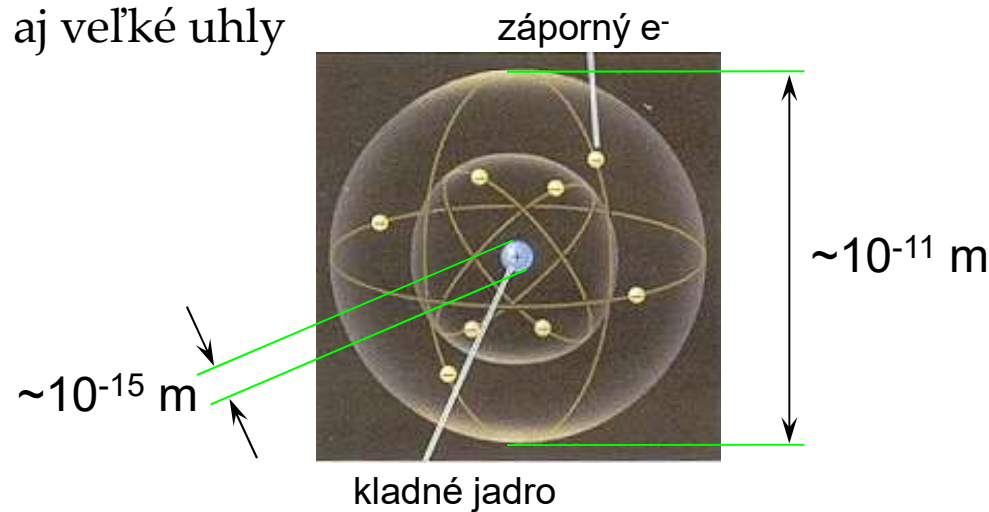
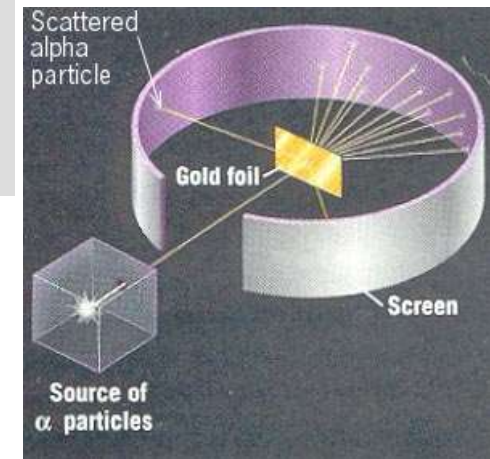
- energetické hladiny atómov
- energetické stavy molekúl

Stavba atómu

- Thomson
 - 1897 – objav elektrónu
 - 1898 – pudingový model atómu



- Rutherford
 - návrh experimentu
 - Geiger a Marsden 1911
 - predpoklad: $\Theta \approx 1^\circ$
 - skutočnosť: aj veľké uhly
 - model atómu
 - $\Sigma \oplus = \Sigma \ominus$
 - e^- sa musia pohybovať



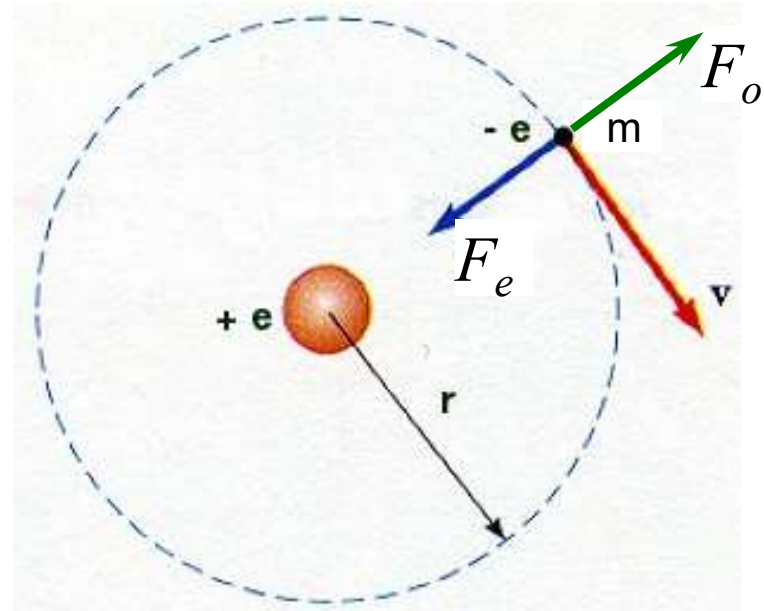
Rutherfordov model atómu

$$F_o = \frac{m \cdot v^2}{r} \quad F_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

$$F_o = F_e$$

$$\frac{m \cdot v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

$$v = \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{m \cdot r}}$$



$$T = \frac{1}{2} m \cdot v^2$$

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$E = T + V = \frac{1}{8} \frac{e^2}{\pi\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

$$E = -13.6 \text{ eV} \Rightarrow r \sim 5.3 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

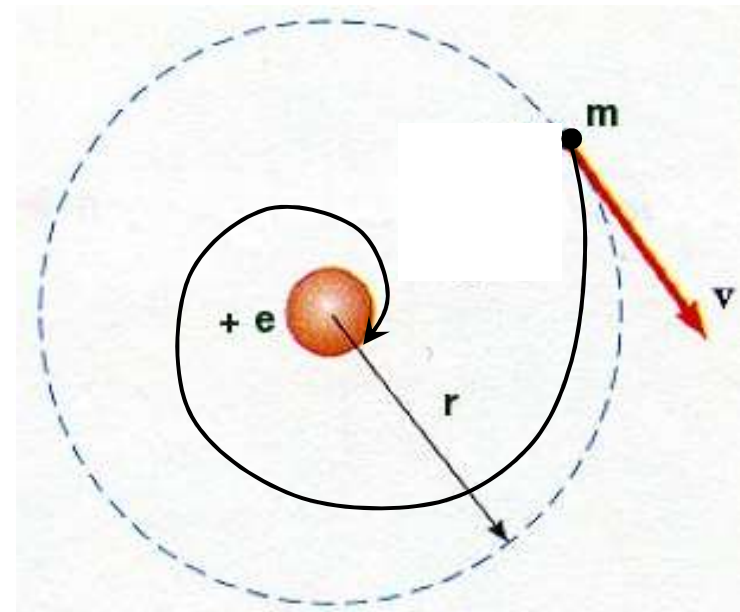
Problém nestability

- ale: časová zmena energie $= P = \frac{2}{3} \frac{e^2 a^2}{4\pi\epsilon_0 c^3}$
- kde: $a = \frac{v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m r^2}$
- potom: $P \propto \frac{1}{r^4}$

ak $r \sim 5.3 \cdot 10^{-11} \text{ m}$

$$P \sim 2.9 \cdot 10^{10} \text{ eV/s} \Rightarrow 10^{-16} \text{ s}$$

doba existencie atómu!



Spektrálne série

- fenomenologický popis spektrálnych čiar H₂

- Balmer 1885

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, 5 \dots$$

- Lyman 1906

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, 4 \dots$$

- Paschen 1908

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 4, 5, 6 \dots$$

- Brackett 1922

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 5, 6, 7 \dots$$

- Pfund 1924

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 6, 7, 8 \dots$$

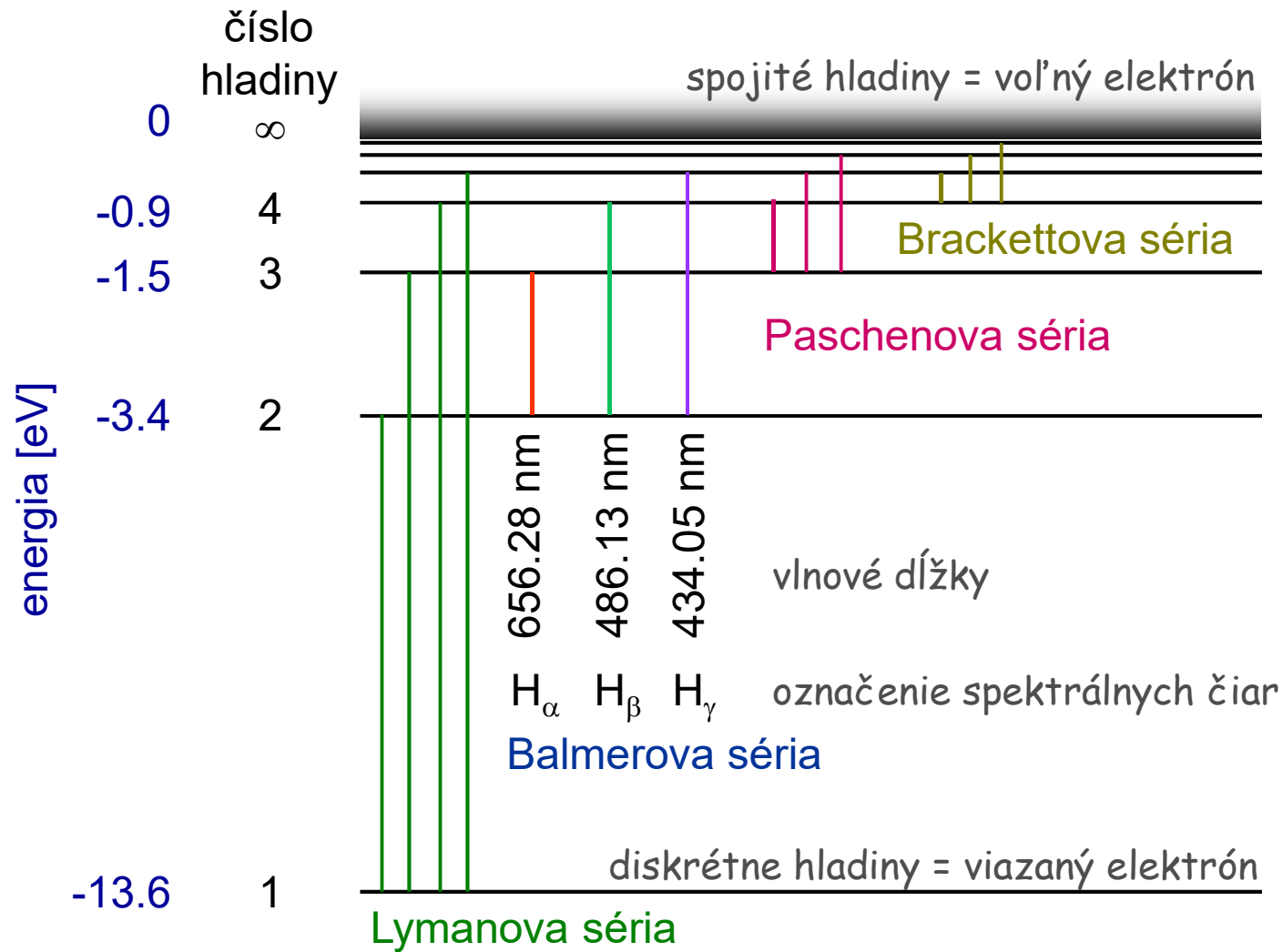
- Humphreys 1952

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{6^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 7, 8, 9 \dots$$

- Hansen – Strong 1973

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{7^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 8, 9, 10 \dots$$

Energetický diagram



Bohrov model atómu

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{h}{e} \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0 r}{m}}$$

- 1913

- klasický prístup zlyhal => **vlnové vlastnosti**

- de Broglie

- ak: $v = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 m \cdot r}}$

- potom: $\lambda \approx 3.3 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 2\pi r$

- $n \cdot \lambda = 2\pi \cdot r_n, n = 1, 2, 3, \dots$

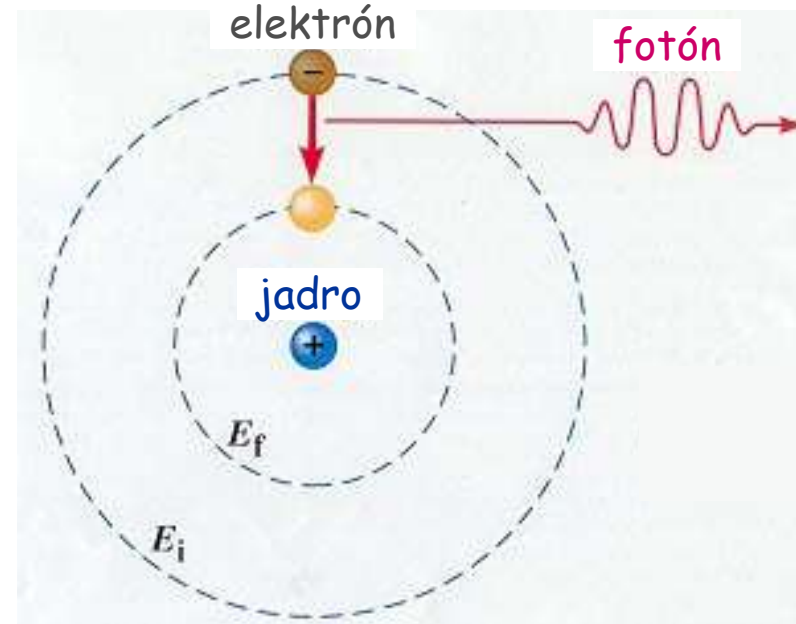
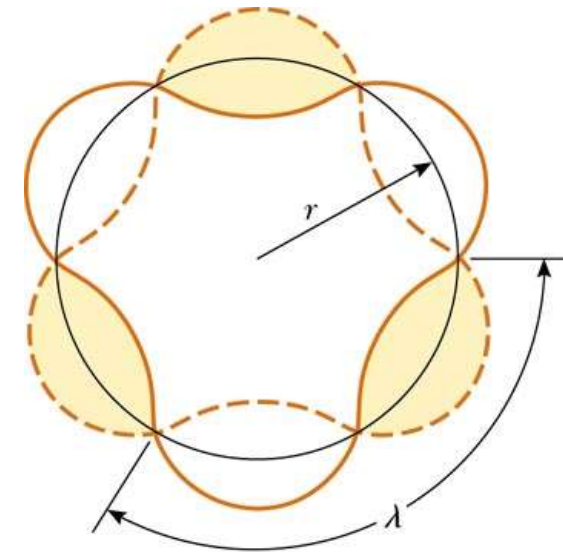
- e^- existuje nekonečne dlho

- $E_i - E_f = h\nu$

$$r_n = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi \cdot m \cdot e^2} = n^2 \cdot a$$

a – Bohrov polomer

$a = 0.0529 \text{ nm}$



Bohrov model atómu (pokr.)

$$E = -\frac{e^2}{8\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r} \quad r_n = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi \cdot m \cdot e^2}$$

$$E_n = -\frac{m \cdot e^4}{8\epsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n^2}; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$E_i - E_f = h \cdot \nu$$

$$\left(-\frac{m \cdot e^4}{8\epsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n_i^2} \right) - \left(-\frac{m \cdot e^4}{8\epsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n_f^2} \right) = \frac{m \cdot e^4}{8\epsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\nu = \frac{m \cdot e^4}{8\epsilon_0^2 \cdot h^3} \cdot \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{m \cdot e^4}{8\epsilon_0^2 \cdot c \cdot h^3} \cdot \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = R \cdot \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$R = \frac{m \cdot e^4}{8\epsilon_0^2 \cdot c \cdot h^3}$$



$$m \rightarrow m^* = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

$$E_n = -\frac{m^* \cdot Z^2 \cdot e^4}{8\epsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

Kvantovo-mechanický popis

- Schrödingerova rovnica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \Psi = E\Psi$$

$$V = -\frac{Z.e^2}{4\pi.\epsilon_0.r}$$

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r).\Theta(\vartheta).\Phi(\varphi)$$

- nevýhody Bohrovo modelu

- uvažuje kruhové dráhy
- nevysvetľuje jemnú štruktúru čiar (Michelson 1887)
- korekcia – Sommerfeld 1916
 - eliptické dráhy
 - relativistická hmotnosť elektrónu
- Heisenberg 1925 – kvantová teória

Štruktúra atómu

■ kvantové čísla

- hlavné kvantové číslo: $n = 1, 2, 3, \dots$
 - energetický stav
- orbitálové (vedľajšie): $\ell = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$
 - špecifikuje vlnové funkcie – orbitály – a ich stavy
- magnetické: $m_\ell = -\ell, -(\ell-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, (\ell-1), \ell$
 - orientácia orbitálu v priestore
- spinové: $s = 1/2$

n	hladina	ℓ	podhladina
1	K	0	s
2	L	1	p
3	M	2	d
4	N	3	f
5	O	4	g
6	P	5	h
⋮		⋮	

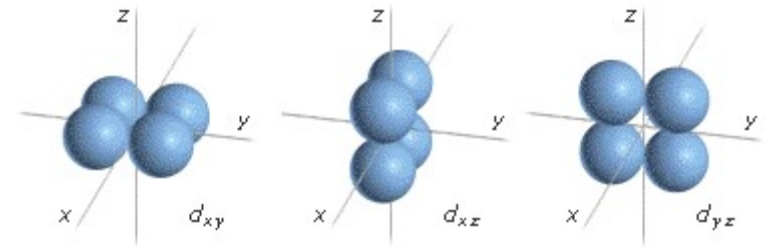
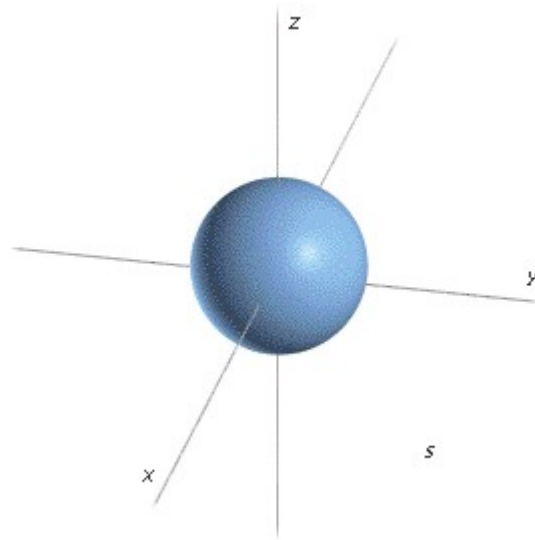
■ vodík a vodíku podobné atómy

- 1 e⁻ okolo Z.e → centrálnne pole

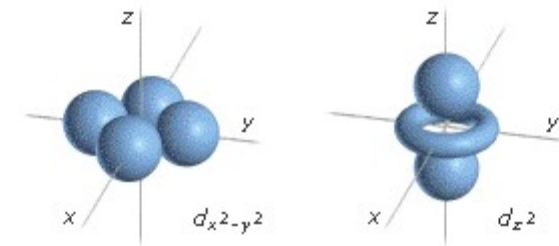
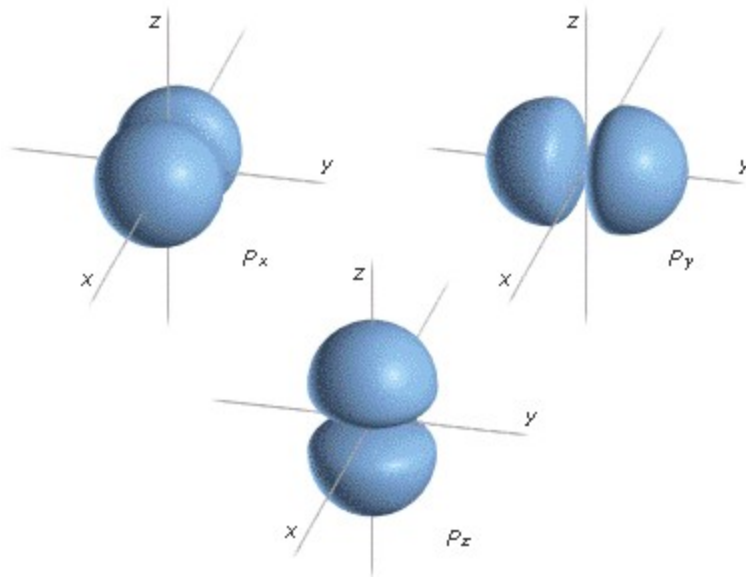
$$E_n = -\frac{m^* \cdot Z^2 \cdot e^4}{8\varepsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad V(r) = -\frac{Z \cdot e^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \nabla^2 + V(r)$$

Orbitály

s-orbitál



p-orbitály



d-orbitály

Atóm

■ štruktúra atómu – Bohrov model

- energetické hladiny (orbity): K, L, M, N, ...
- základný stav (minimum energie)

- prechody medzi hladinami

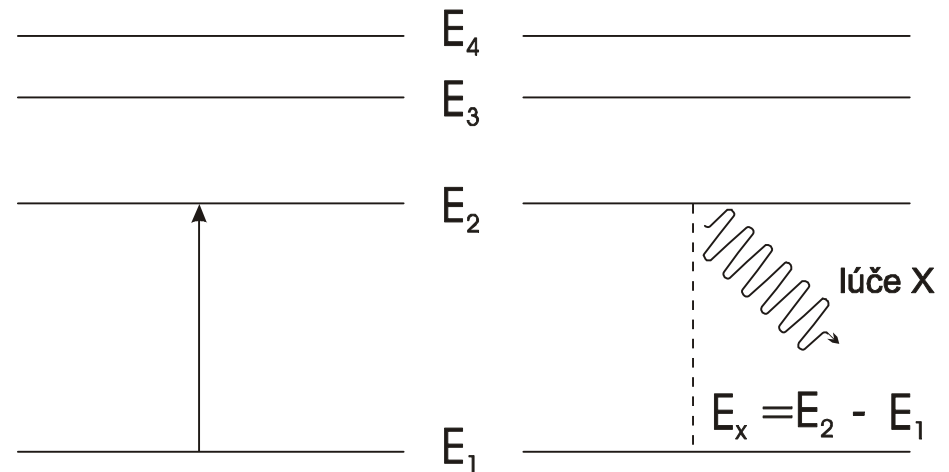
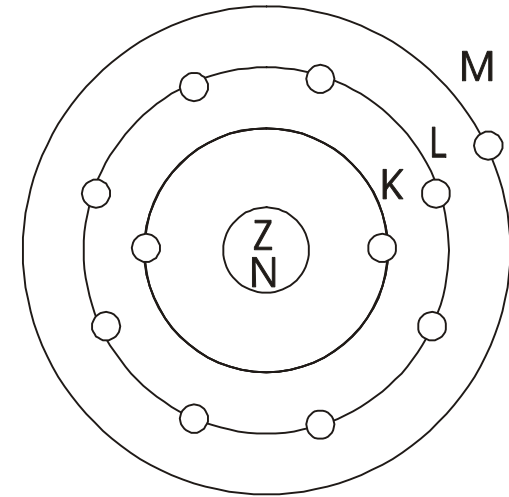
- excitácia (vybudenie)
- ionizácia => ión

$$E_{\text{fotón}} = h \cdot \nu$$

$$h \cdot \nu = E_2 - E_1$$

$$\nu = (E_2 - E_1)/h$$

$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Planckova konštanta



Excitácia

Deexcitácia

Elektrónový obal

Elektrónová konfigurácia na energetických hladinách

hlavná hladina	n - hlavné kvantové číslo	l - vedľajšie kvantové číslo podhladina	počet elektrónov v podhladine	elektróny celkom v hladine
K	1	s	2	2
L	2	s	2	8
		p	6	
M	3	s	2	18
		p	6	
		d	10	
N	4	s	2	32
		p	6	
		d	10	
		f	14	

Atómové momenty

- orbitálny moment
- spinový moment
- magnetické momenty:

$$|\vec{M}_\ell| = \hbar \cdot \sqrt{\ell(\ell+1)}$$

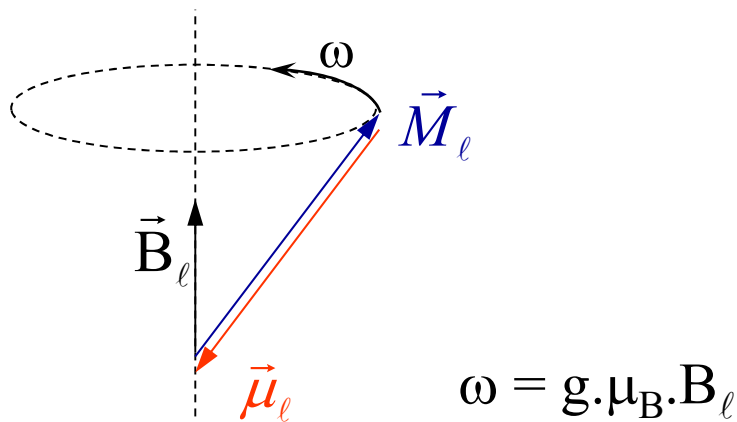
$$|\vec{M}_s| = \hbar \cdot \sqrt{s(s+1)}$$

$$\vec{\mu}_\ell = -g_\ell \cdot \mu_B \cdot \vec{M}_\ell$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$$

$$\vec{\mu}_s = -g_s \cdot \mu_B \cdot \vec{M}_s$$

Bohrov magnetón



Landého g-faktor

$$g_\ell = 1$$

$$g_s = 2$$

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Spin-orbitálna interakcia

- e^- sa pohybuje v elektrickom poli jadra a je ovplyvnený \vec{B}_ℓ
- energia spin-orbitálnej interakcie $E_{\text{SO}} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_\ell = \xi \cdot \vec{M}_\ell \cdot \vec{M}_s$
- \vec{M}_ℓ, \vec{M}_s sú vo väzbe $\Rightarrow \vec{M}_j$ celkový moment

$$\vec{M}_j = \vec{M}_\ell + \vec{M}_s \quad |\vec{M}_j| = \hbar \cdot \sqrt{j(j+1)}$$

$$\begin{aligned} s &= \frac{1}{2} \\ \ell &= 0, 1, 2, \dots \\ j &= \ell \pm \frac{1}{2} \end{aligned}$$

$$\vec{M}_j^2 = (\vec{M}_\ell + \vec{M}_s)^2 = \vec{M}_\ell^2 + \vec{M}_s^2 + 2 \cdot \vec{M}_\ell \cdot \vec{M}_s$$

$$E_{\text{SO}} = \xi \cdot \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)}{2}$$

- hyperjemné štiepenie medzi dvoma j hladinami: $\Delta E_{\text{SO}} = \xi(\ell + \frac{1}{2})$
- $j \uparrow \uparrow \Delta E_{\text{SO}}$ – platí pre p orbitály alkalických kovov $\xi \propto \frac{1}{n_{\text{eff}}^3}$
- pre $\ell > 1$ – hladinová inverzia \Leftarrow jadrová polarizácia, $j \uparrow \downarrow E_{\text{SO}}$

Viacelektrónové sústavy

$$\hat{H} = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_{ij}} + \sum_i \xi_i(r_i) \cdot \vec{M}_{\ell_i} \cdot \vec{M}_{s_i}$$

■ model nezávislej častice

- 1 e⁻ v poli jadra a ostatných e⁻
- centrálné pole
 - závisí na r
 - Pauliho vylučovací princíp => hladinový model
 - elektrónová konfigurácia
- necentrálne pole (porucha) <= odpudzovacia sila medzi e⁻

■ makroskopický orbitálny moment

- kvantové číslo: L

$$\vec{M}_L = \sum_i \vec{M}_{\ell_i}$$

$2S+1$ X

■ makroskopický spinový moment

- kvantové číslo: S

$$\vec{M}_S = \sum_i \vec{M}_{s_i}$$

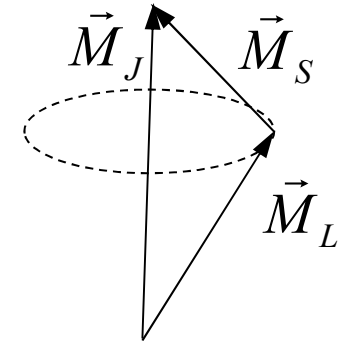
spektrálny term

■ nomenklatúra: L = 0 1 2 3 4

X = S P D F G

Väzba medzi momentami

- **LS väzba** (Russel-Soundersova) – ľahké atómy
 - spin-orbitálna interakcia je ako porucha (veľmi malá)
 - celkový makroskopický moment: $\vec{M}_J = \vec{M}_L + \vec{M}_S$
 - kvantové číslo: $J = L+S, L+S-1, \dots, -1, 0, 1, \dots, |L-S-1|, |L-S|$



$$E_{\text{SO}} = A(L, S) \cdot \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2}$$

$$\Delta E_{\text{SO}} = A \cdot J$$

Landého pravidlo štiepenia

- **jj väzba** – vnútorné sféry ťažkých atómov
 - dominantná spin-orbitálna interakcia

- celkový moment:

$$\vec{M}_{j_i} = \vec{M}_{\ell_i} + \vec{M}_{s_i}$$

- makroskopický celkový moment: $\vec{M}_J = \sum_i \vec{M}_{j_i}$

neexistuje pravidlo štiepenia

- experimentálne stanovenie energetických hladín => **termy**

Spektrálne termy

- symbolika spektrálnych termov:

- multiplicita: $\eta = 2S+1$
- $L = S, P, D, F, \dots$
- $L+S \leq J \leq |L-S|$

$$2S+1 L_J$$

- elektróny

- ekvivalentné
- neekvivalentné

s^2	$1S$	ss	$1S, 3S$
p^2	$1S, 1D, 3P$	sp	$1P, 3P$
p^3	$2P, 2D, 4S$	sd	$1D, 3D$
p^4	$1S, 1D, 3P$	pp	$1S, 1P, 1D, 3S, 3P, 3D$
p^5	$2P$	pd	$1P, 1D, 1F, 3P, 3D, 3F$
p^6	$1S$		

Príklad väzby

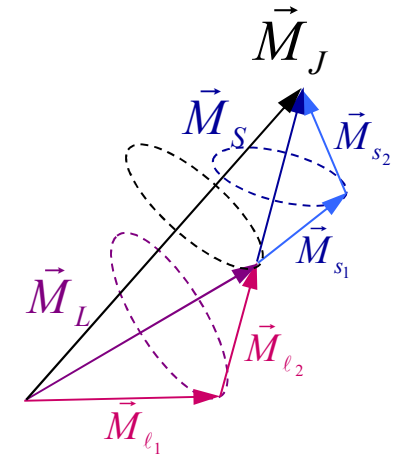
- 2 elektróny:

$$\vec{M}_J = \vec{M}_{\ell_1} + \vec{M}_{s_1} + \vec{M}_{\ell_2} + \vec{M}_{s_2}$$

- LS väzba

- o ľahké atómy (malé Z)

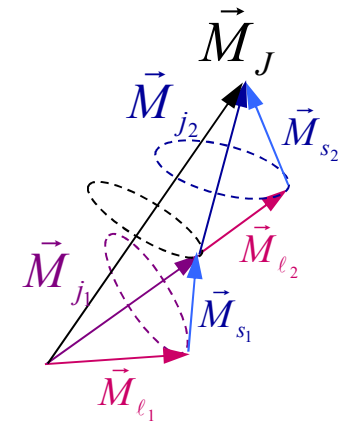
$$\vec{M}_J = \underbrace{\vec{M}_{\ell_1} + \vec{M}_{\ell_2}}_{\vec{M}_L} + \underbrace{\vec{M}_{s_1} + \vec{M}_{s_2}}_{\vec{M}_S}$$



- jj väzba

- o ťažké atómy (vysoké Z)

$$\vec{M}_J = \underbrace{\vec{M}_{\ell_1} + \vec{M}_{s_1}}_{\vec{M}_{j_1}} + \underbrace{\vec{M}_{\ell_2} + \vec{M}_{s_2}}_{\vec{M}_{j_2}}$$



Kvantové čísla

	<i>elektrón</i>		<i>atóm</i>	
hlavné	n	$E_n = -\frac{m \cdot e^4}{8\epsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$	n	$E_n = -\frac{m^* \cdot Z^2 \cdot e^4}{8\epsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$
vedľajšie	ℓ	$ \vec{M}_\ell = \hbar \cdot \sqrt{\ell(\ell+1)}$	L	$ \vec{M}_L = \hbar \cdot \sqrt{L(L+1)}$
magnetické	m_ℓ	$M_{\ell_z} = \hbar \cdot m_\ell$	L_z	$M_{L_z} = \hbar \cdot L_z$
spinové	s	$ \vec{M}_s = \hbar \cdot \sqrt{s(s+1)}$	S	$ \vec{M}_S = \hbar \cdot \sqrt{S(S+1)}$
magnetické spinové	m_s	$M_{s_z} = \hbar \cdot m_s$	S_z	$M_{S_z} = \hbar \cdot S_z$
celkové	j	$ \vec{M}_j = \hbar \cdot \sqrt{j(j+1)}$	J	$ \vec{M}_J = \hbar \cdot \sqrt{J(J+1)}$
magnetické celkové	m_j	$M_{j_z} = \hbar \cdot m_j$	J_z	$M_{J_z} = \hbar \cdot J_z$

Atóm → molekula

- 1 elektrón v atóme: $\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 - \frac{Z \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$
- molekula: M elektrónov (i, j), N jadier (α, β)

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_{\alpha}^N \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{h^2}{8\pi^2} \sum_i^M \nabla_i^2 - \sum_{\alpha}^N \sum_i^M \frac{Z_{\alpha} \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_{\alpha > \beta}^N \sum_{\beta}^N \frac{Z_{\alpha} \cdot Z_{\beta} \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}} + \sum_{j > i}^M \sum_i^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

1. kinetická energia jadier

2. kinetická energia elektrónov

3. potenciálna energia priťahovania sa jadier a elektrónov

4. energia odpudzovania sa jadier

5. energia odpudzovania sa elektrónov

$$\hat{H}\Psi = E \cdot \Psi$$

nemožno riešiť exaktne

Riešenie molekulového Hamiltoniánu

■ Born-Oppenheimerovo priblíženie

- pohyb e^- je veľmi rýchly oproti pohybu jadier \Rightarrow jadrá stoja: 1. $E_{kj} = 0$

$$\left(\hat{H}_{el} + V_{\alpha\beta}\right)\Psi_{el} = E \cdot \Psi_{el} \quad V_{\alpha\beta} - \text{repulzia jadier}$$

ak $r_{\alpha\beta} = \text{konšt.} \Rightarrow V_{\alpha\beta} = \text{konšt.}$

potom hľadané riešenie: $\Psi = \Psi_{el} \cdot \Psi_N \rightarrow \Psi_N = \Psi_{vib} + \Psi_{rot}$

čiže:
$$E_{mol} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$$

■ tri kategórie prechodov v molekule:

- elektrónový
 - medzi rôznymi hladinami, $\sim eV \Rightarrow$ VIS, UV
- vibračný
 - v dôsledku oscilácií jadier, $0.1-0.01 eV \Rightarrow$ IF
- rotačný
 - rotácia jadier okolo spoločnej osi, $\sim 10^{-3} eV \Rightarrow$ ďaleká IF, mikrovlny

LCAO aproximácia

■ LCAO = Linear Combination of Atomic Orbitals

- ψ_i – priestorová časť MO
- χ_μ - atómový orbitál (s, p, d, ...) $\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu}$
- $c_{\mu i}^2$ - hustota výskytu e^- na χ_{μ}

○ „gerade“ vlnová funkcia (priama)

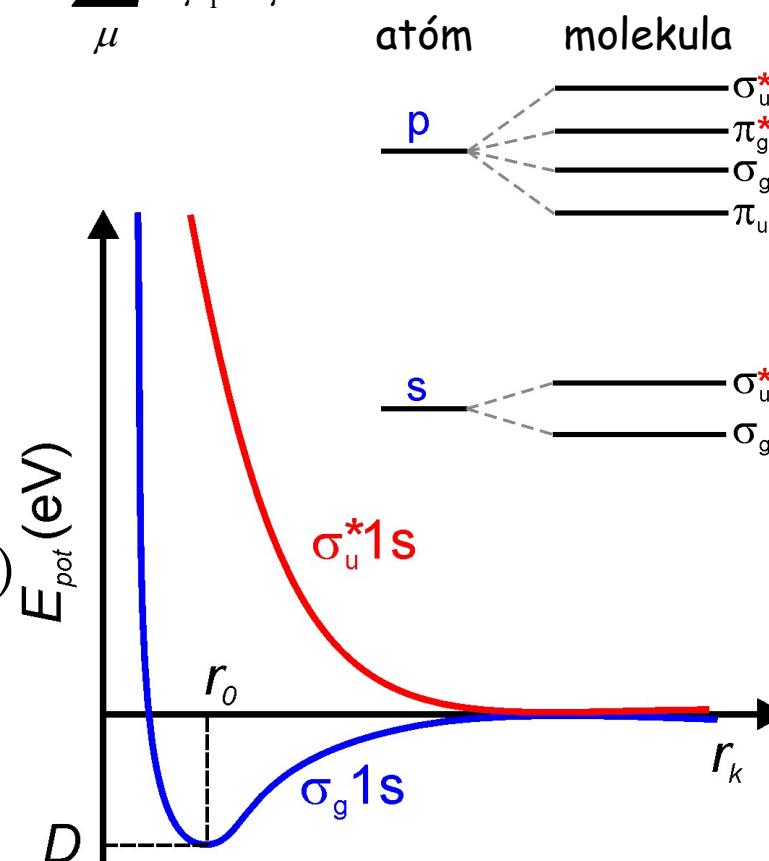
- e^- aj medzi jadrami
- viazaný orbital

$$\psi_g = C_g (\psi_1(\vec{r}) + \psi_2(\vec{r})): \sigma_g 1s$$

○ „ungerade“ vlnová funkcia (obrátená)

- žiadne e^- medzi jadrami
- voľný orbital

$$\psi_u = C_g (\psi_1(\vec{r}) - \psi_2(\vec{r})): \sigma_u^* 1s$$



Elektrónové stavy

- popis **elektrónových** orbitálnych uhlových momentov:

$\ell \rightarrow \lambda: \lambda = 0, 1, 2, 3, \dots \rightarrow \sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$

- stav **molekuly**: suma orbitálnych uhlových momentov: \vec{M}_L

$L \rightarrow \Lambda: \Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots \rightarrow \Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$

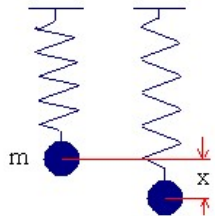
- Λ : charakterizuje projekciu \vec{M}_L do smeru osi $z \rightarrow M_{Lz}$
- podobne: $S \rightarrow S_z \Rightarrow \Sigma$ – spinové číslo
- multiplicita (ako v atóme): $2S+1 \rightarrow {}^2\Sigma, {}^4\Pi$
- celkový moment: $\Phi = \Lambda + \Sigma$
 - $\Lambda = 1$ a $\Sigma = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$
 ${}^4\Pi_{5/2}, {}^4\Pi_{3/2}, {}^4\Pi_{1/2}, {}^4\Pi_{-1/2}$
- jednotlivé stavy: X – základný
 A, B, C – vyššie, a, b – ďalšie
 - základný stav $H_2: X^1\Sigma_g$

kvantové čísla

kvan. číslo	elektrónové		celkové	
	ℓ	λ	L	Λ
0	s	σ	S	Σ
1	p	π	P	Π
2	d	δ	D	Δ
3	f	ϕ	F	Φ
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

Harmonický oscilátor

- teleso (m) na pružine (k):



- substitúcie:

$$\xi = x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}; \quad C = \frac{2E}{\hbar\omega}; \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

- vlnová funkcia:

$$\psi_n(\xi) = H_n(\xi) \exp\left(-\frac{1}{2}\xi^2\right)$$

- diferenciálna rovnica:

$$\frac{d^2 H}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH}{d\xi} + (C - 1)H = 0$$

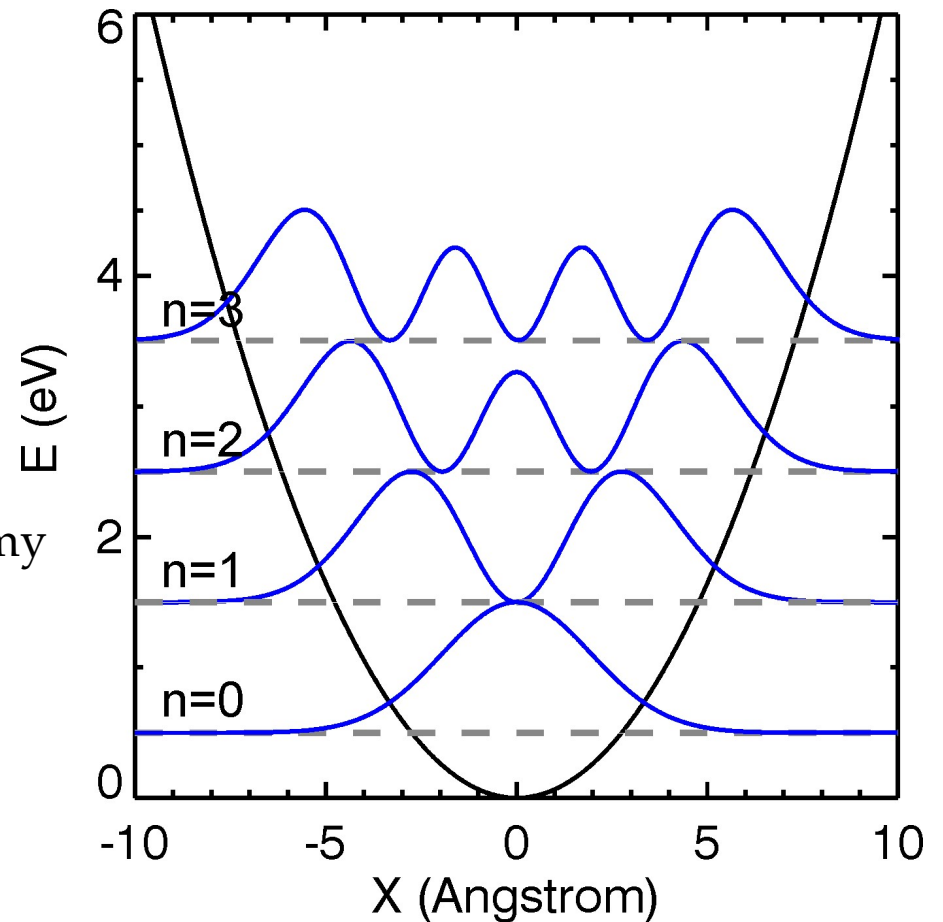
- riešenie – Hermitovské polynómy

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \hbar \omega_0$$

$$n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_0$$

E_0 – energia nulových kmitov

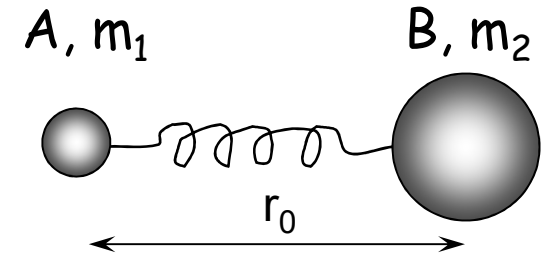
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi = E \psi$$



Vibračné stavy - teória

- harmonický oscilátor (netlmený)
- potenciál: $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m^*}} \quad m^* = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad m^* - \text{redukovaná hmotnosť}$$



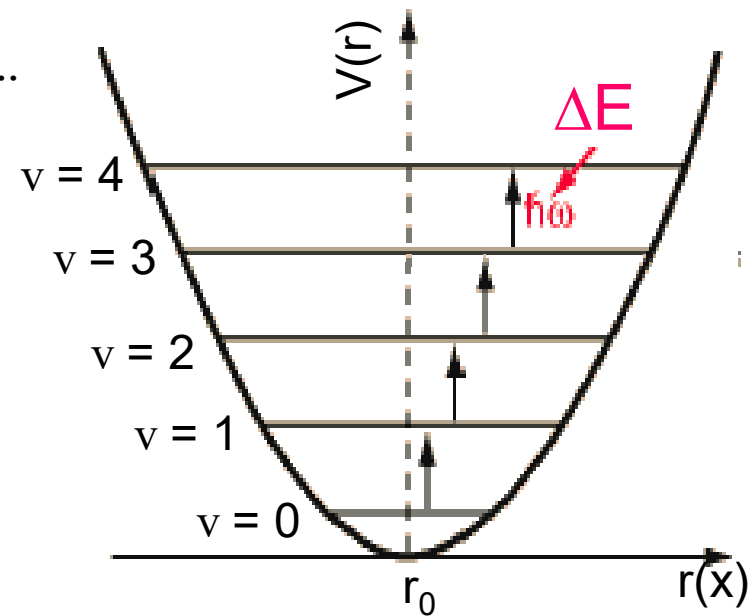
$$E_{vib} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \cdot \hbar \omega_0$$

- v – vibračné kvantové číslo, $v = 0, 1, 2, \dots$

○ prechod: $\Delta E = E_1 - E_0 = \frac{3}{2} \hbar \omega_0 - \frac{1}{2} \hbar \omega_0$

$$\Delta E = \hbar \omega_0$$

- $v_0 \rightarrow v_1$ základný prechod
- $v_0 \rightarrow v_2, v_0 \rightarrow v_3$ vyššie prechody (overtóny: $2x, 3x \omega_0$)



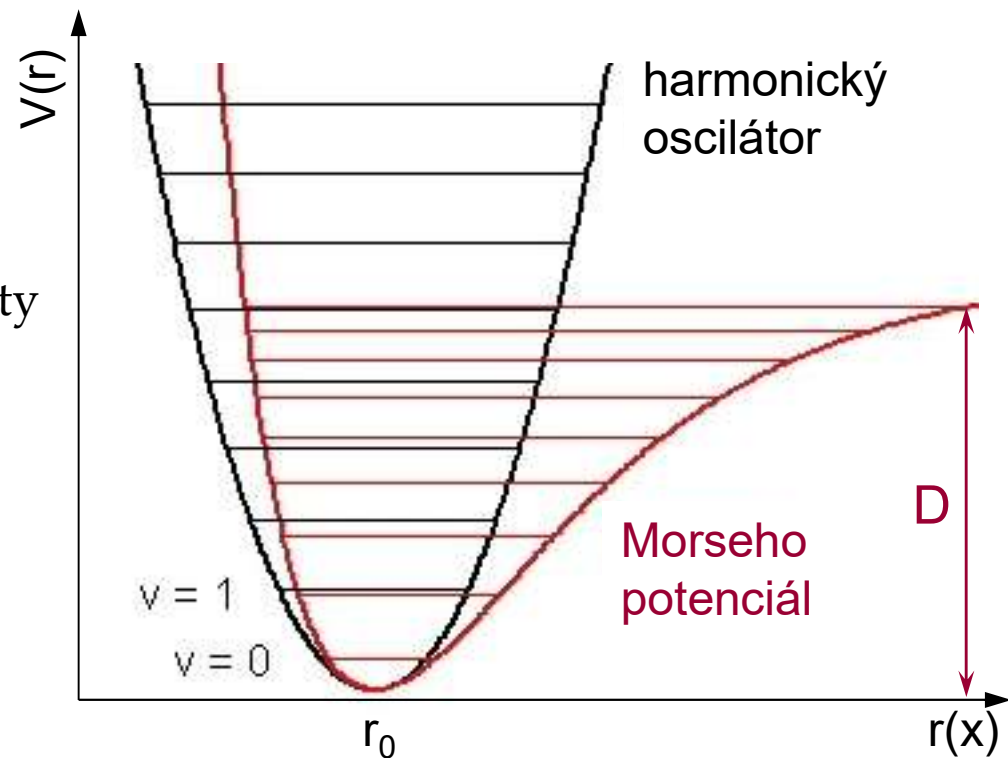
Vibračné stavy – reálny systém

- Morseho potenciál: $V(r) = D_e (1 - \exp\{-\alpha(r - r_0)\})^2$ $D_e = D - \frac{1}{2} \hbar \omega_0$
 - D – disociačná energia
 - α – konšanta tuhosti ($k = 2D\alpha^2$)

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 + kx^3 + \dots$$

$$E_{vib} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar \omega_0 X + \dots$$

- X – koeficient anharmonicity oscilátora
- existujú aj prechody $\Delta v > 1$
 $\Delta v = 2, 3, \dots$
 - overtóny
- približovanie sa hladín k vyšším hodnotám v



Rotačné stavy

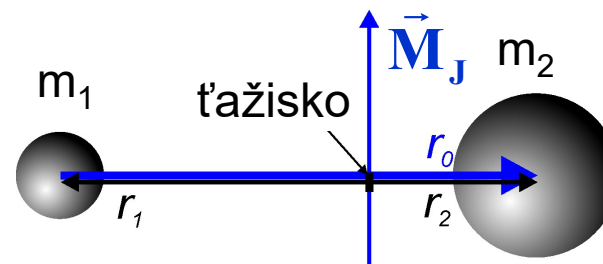
- moment zotrvačnosti:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = m^* \cdot r_0^2$$

$$E = \frac{1}{2} I \cdot \omega^2$$

$$r_0 = r_1 + r_2$$

$$m^* = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$



- uhlový moment:

$$M_J = I \cdot \omega \quad |\vec{M}_J| = \hbar \sqrt{J \cdot (J + 1)}$$

$$E_{rot}(J) = \frac{1}{2I} M_J^2 = \frac{\hbar^2}{2I} J \cdot (J + 1)$$

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m^* E_{rot}}{h^2} \Psi = 0$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

$$E_{rot}(J) = B h c \cdot J(J + 1)$$

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c I}$$

Reálny systém

- energia prechodu: $\Delta J = \pm 1$

$$\Delta E_{rot} = 2Bhc(J + 1)$$

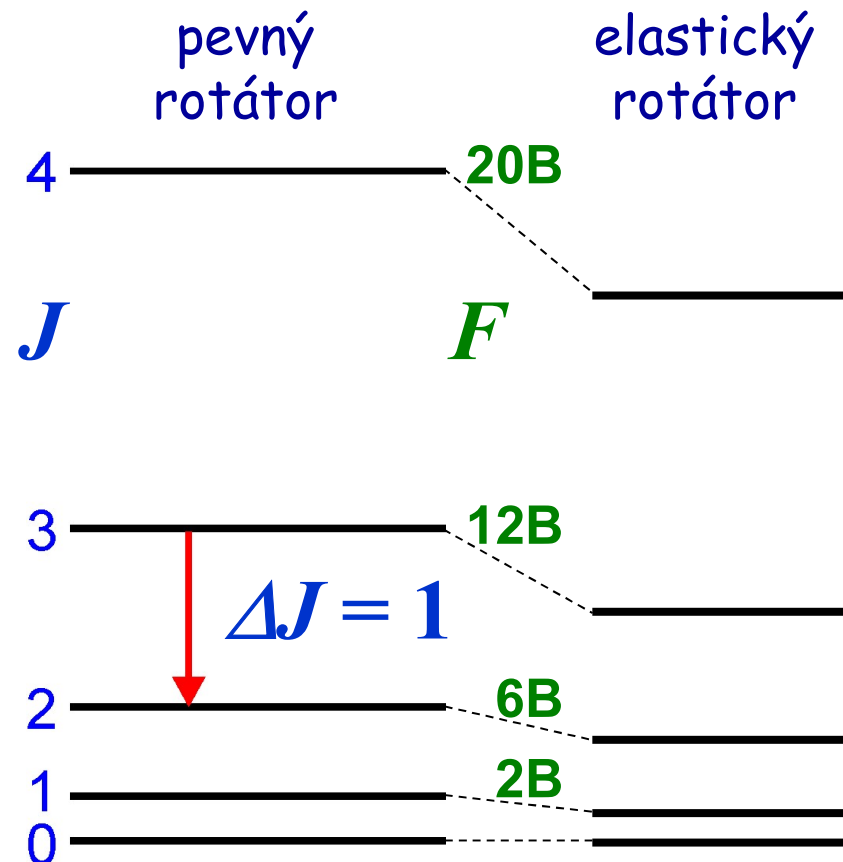
- v jednotkách vlnočtu: $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$

$$F(J) = \frac{E_{rot}}{hc} = B.J(J + 1)$$

- elasticita väzby

$$F(J) = B.J(J + 1) - D[J(J + 1)]^2$$

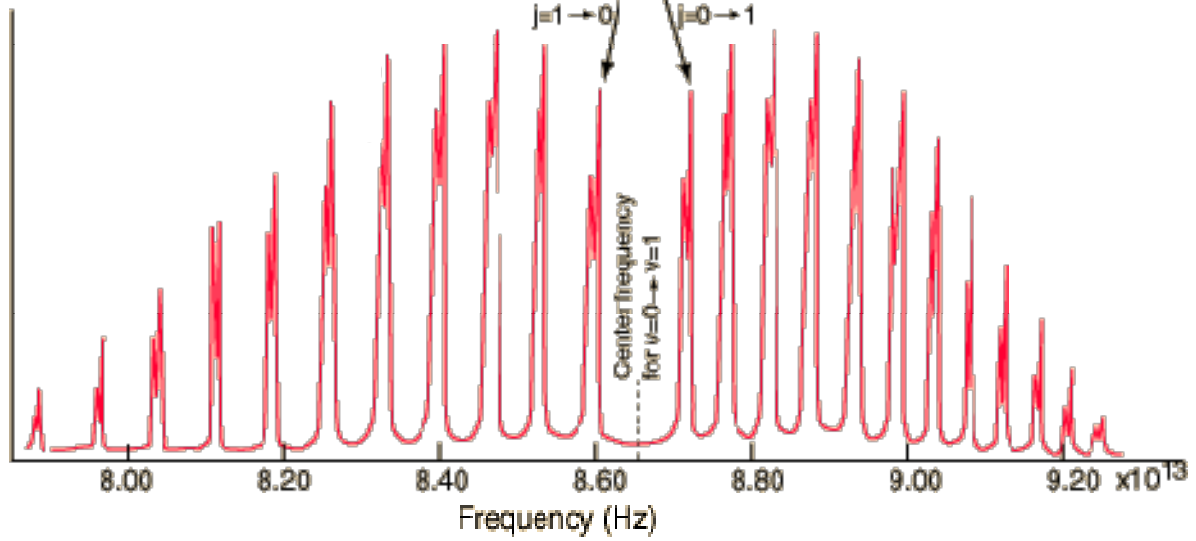
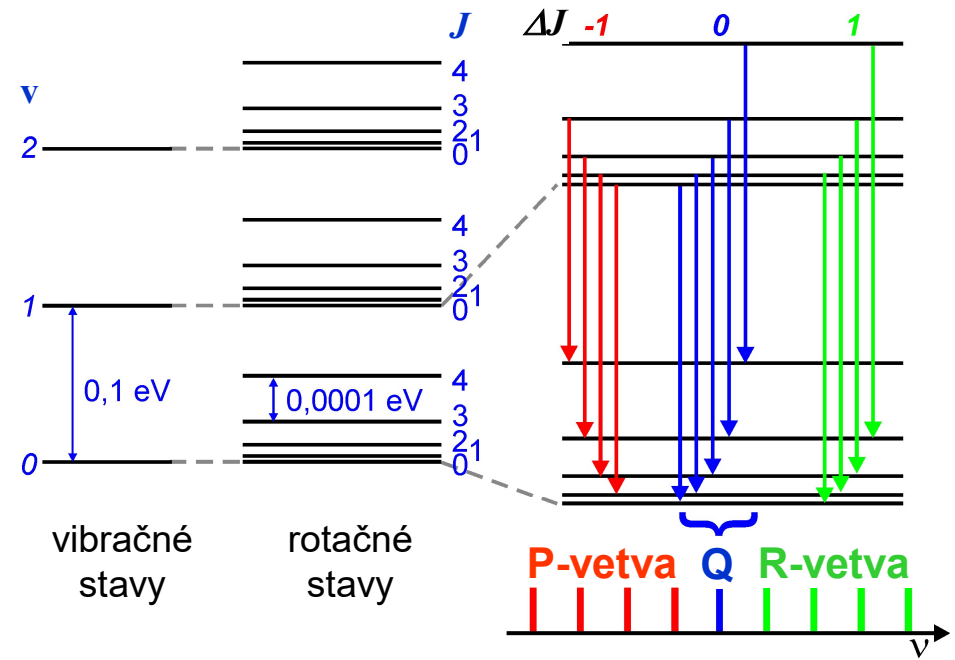
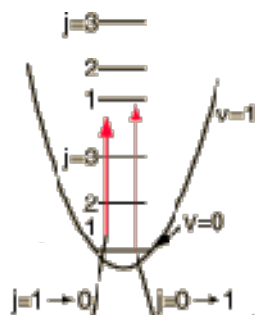
- $D \ll B$ – empirická konštanta



Vibračno-rotačné stavy

$$E_{v,r} = E_{vib} + E_{rot}$$

$$E_{v,r} = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0 + Bhc.J(J + 1)$$



prechod zo základného
vibračného stavu
do prvého vzbuđeného stavu
v molekule HCl ($\Delta J = \pm 1$)

Výberové pravidlá

- celková energia molekulových hladín:

$$E_{\text{mol}} = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$$

- výberové pravidlá pre J:
 - $\Delta J = 0, \pm 1$
 - $J = 0 \not\Rightarrow J = 0$ (neexistuje Q-vetva pre väčšinu základných stavov)
- výberové pravidlá pre v:
 - $\Delta v \neq 0$ (len pre čistý harmonický oscilátor)
- nutnosť existencie dipólového mometu
 - homonukleárne molekuly nemajú dipólový moment
 - možné sú len kvadrupólové čiary ($\Delta J = \pm 2$)

Elektrónové prechody

$$E_{\text{mol}} = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$$

$$E = E_{\text{el}} + \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0 + Bhc.J(J + 1)$$

■ Franck-Condonov princíp:

- elektrónový prechod
 - $10^{-12} - 10^{-14}$ s
- vibračný pohyb molekuly
 - $10^{-7} - 10^{-8}$ s
- počas excitácie sa nemení geometria molekuly
- intenzita prechodov
 - a, b, c

