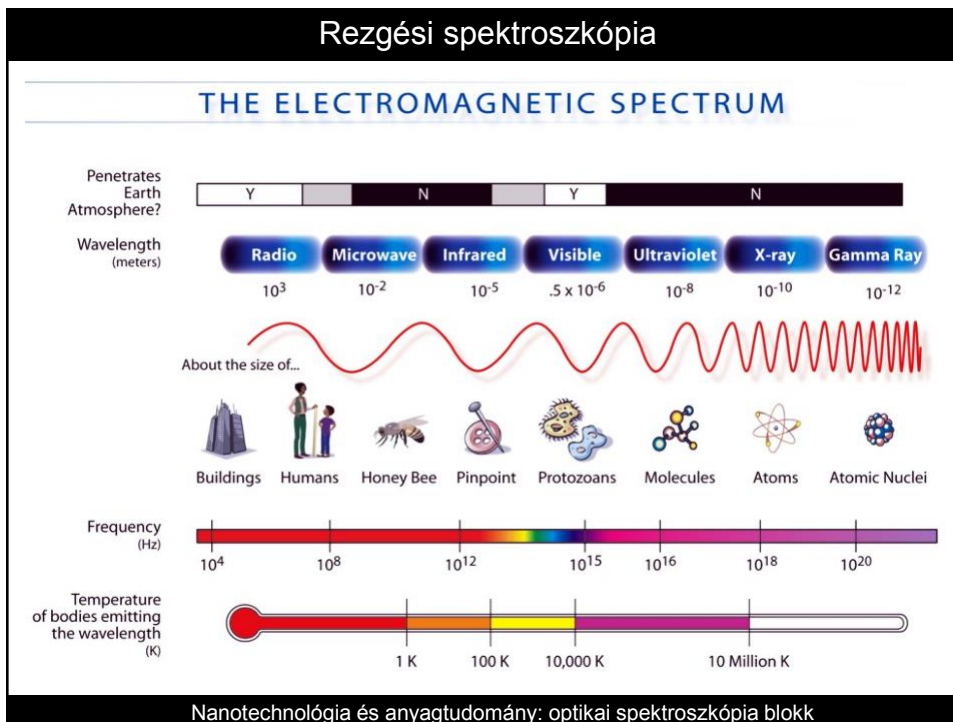


## Rezgési spektroszkópia



## Rezgési spektroszkópia

Ajánlott irodalom:

Atkins: Molecular quantum mechanics

Struve: Fundamentals of molecular spectroscopy

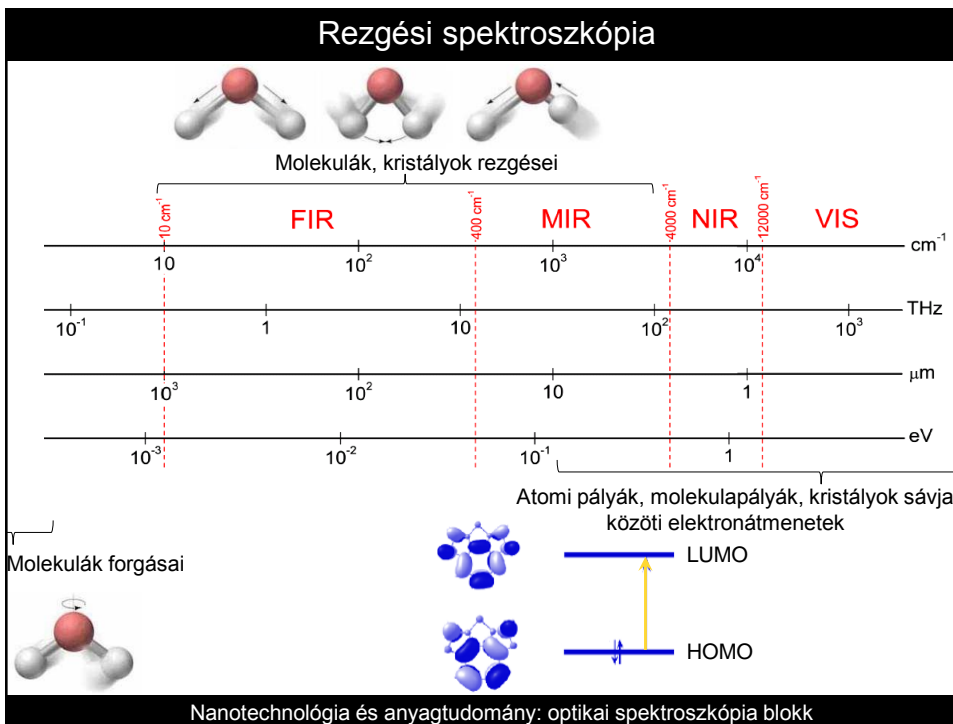
Tinkham: Group theory and quantum mechanics (FI könyvtár)

Dressel: Electrodynamics of solids (FI könyvtár)

Sólyom: A modern szilárdtest-fizika alapjai I. 13. fejezet (FI könyvtár)

Kamarás: Bevezetés a modern optikába V. 11. fejezet (FI könyvtár)

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk



### Rezgési spektroszkópia

*Maxwell egyenletek anyagban* 1./8.

$$\begin{cases} \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \\ \nabla \times (\mathbf{B} - 4\pi \mathbf{H}) - \frac{1}{c} \frac{\partial (\mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P})}{\partial t} = \nabla \times \mathbf{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial t} = 0 \\ \nabla (\mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}) = \nabla \rho = 0 \end{cases}$$

*Lineáris válasz a külső térre:*  
(negatív - anyag kkt.)

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{q,\omega} &= \hat{\chi}_{q,\omega}^e \mathbf{E}_{q,\omega} \rightarrow \mathbf{Q}_{q,\omega} = (1 + 4\pi \hat{\chi}_{q,\omega}^e) \mathbf{E}_{q,\omega} = \hat{\epsilon}_{q,\omega} \mathbf{E}_{q,\omega} \\ \mathbf{H}_{q,\omega} &= \hat{\chi}_{q,\omega}^m \mathbf{H}_{q,\omega} \rightarrow \mathbf{B}_{q,\omega} = (1 + 4\pi \hat{\chi}_{q,\omega}^m) \mathbf{H}_{q,\omega} = \hat{\mu}_{q,\omega} \mathbf{H}_{q,\omega} \end{aligned}$$

$$\begin{cases} q (\hat{\epsilon}_{q,\omega} \mathbf{E}_{q,\omega}) = 0 \\ q (\hat{\mu}_{q,\omega} \mathbf{H}_{q,\omega}) = 0 \\ q \times \mathbf{H}_{q,\omega} + \frac{i\omega}{c} \hat{\epsilon}_{q,\omega} \mathbf{E}_{q,\omega} = 0 \\ q \times \mathbf{E}_{q,\omega} - \frac{i\omega}{c} \hat{\mu}_{q,\omega} \mathbf{H}_{q,\omega} = 0 \end{cases}$$


- lineáris egyenletrendszer  $\hat{\epsilon}_{q,\omega}, \hat{\mu}_{q,\omega}$  együttbratolók  
- ezek tenzormennyiségek, a hullámegyenlet általánosan  
vagyis

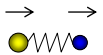
Izotróp eset, azaz  $\hat{\epsilon}_{q,\omega} = \epsilon_{q,\omega} \mathbb{1} \Rightarrow q^2 = \frac{\omega^2}{c_v^2} \epsilon_{q,\omega}$


Alecsok: „optikai tartomány” -  $\hat{\mu}_{q,\omega} = \mathbb{1}$   
hullámegyenlet:  $q \times (q \times \mathbf{E}_{q,\omega}) + \frac{\omega^2}{c^2} \hat{\epsilon}_{q,\omega} \mathbf{E}_{q,\omega} = 0 / q \Rightarrow q (\hat{\epsilon}_{q,\omega} \mathbf{E}_{q,\omega}) = 0$   
„mágneses rezonancia tartomány” -  $\hat{\epsilon}_{q,\omega} = \text{const.}$

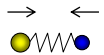
Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

### Rezgési spektroszkópia

**2 atomos molekula:**   $m_1, +e$     $m_2, -e$    Elmozdulástér 2×3 dimenziós:  $\{x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2\}$


  
transzlációs módusok


  
rotációs módusok


  
vibrációs módus

**Mozgásegyenletek:**

$$\left. \begin{aligned} m_1 \frac{d^2 u_1}{dt^2} &= -c(u_1 - u_2) - 2\gamma m_1 \frac{du_1}{dt} + eE(t) \\ m_2 \frac{d^2 u_2}{dt^2} &= -c(u_2 - u_1) - 2\gamma m_2 \frac{du_2}{dt} - eE(t) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} E(t) &= E_\omega e^{i\omega t} \\ u_2(t) - u_1(t) &= \delta u_\omega e^{i\omega t} \end{aligned}$$

$$\Downarrow$$


$$-\omega^2 \delta u_\omega = -2c \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \delta u_\omega + 2i\gamma \omega \delta u_\omega + \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} e E_\omega \quad \omega_0^2 = 2c \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}$$

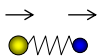
$$\Downarrow$$


$$D_\omega = \varepsilon_\omega E_\omega = E_\omega + P_\omega = E_\omega + e \delta u_\omega = \left( 1 + \frac{e^2}{2c} \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\gamma\omega} \right) E_\omega \quad \varepsilon(\omega) = 1 + \frac{e^2}{2c} \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\gamma\omega}$$

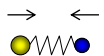
Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

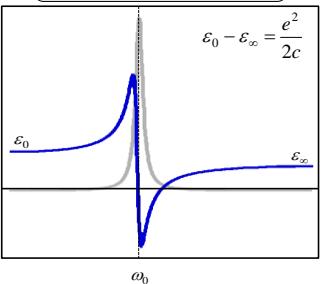
### Rezgési spektroszkópia

**2 atomos molekula:**   $m_1, +e$     $m_2, -e$    Elmozdulástér 2×3 dimenziós:  $\{x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2\}$


  
transzlációs módusok


  
rotációs módusok


  
vibrációs módus

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{e^2}{2c} \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\gamma\omega}$$


$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = \frac{e^2}{2c}$

**Abszorpciós együttható (a):**

$$E(r, t) = E_{q, \omega} e^{i(qr - \omega t)} = E_{q, \omega} e^{i \left[ \frac{\omega}{c_v} \sqrt{\varepsilon} r - \omega t \right]} = E_{q, \omega} e^{i \left[ \frac{\omega}{c_v} (n + ik) r - \omega t \right]}$$

$$\sqrt{\varepsilon} = n + ik \Leftrightarrow \begin{cases} n^2 - k^2 = \varepsilon' \\ 2nk = \varepsilon'' \end{cases}$$

$$\overline{I}(r) = |E_{q, \omega}|^2 e^{-2k \frac{\omega}{c_v} r} \equiv I_0 e^{-ar} \approx I_0 e^{-\sqrt{2\varepsilon''} \frac{\omega}{c_v} r}$$

↑ rezonanciához közel

**Reflektivitás:**

$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{\sqrt{\varepsilon} + 1} \right|^2 \quad \varepsilon' = 0 \Rightarrow R = 1$$

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

### Rezgési spektroszkópia

**Polarizáció/polarizálhatóság:**

$P_0 \neq 0$   
 $m_1, +e \quad m_2, -e$

$P_0 = 0$   
 $m_1, +e \quad m_2, -e$

$P_\omega \neq 0, \frac{\partial P_\omega}{\partial E_\omega} \neq 0$   
IR, Raman

$P_\omega \neq 0, \frac{\partial P_\omega}{\partial E_\omega} = 0$   
IR

$P_\omega = 0, \frac{\partial P_\omega}{\partial E_\omega} \neq 0$   
Raman

$$P_\omega \propto \langle f | \hat{x} | i \rangle = \int dx f(x) \cdot x \cdot 1$$

IR

$$\frac{\partial P_\omega}{\partial E_\omega} \propto \langle f | \hat{x}^2 | i \rangle = \int dx f(x) \cdot x^2 \cdot 1$$

Raman

Ha a molekulának van inverziós szimmetriája, azaz  $[\hat{H}, i] = 0$ , akkor  $\hat{H}$  sajátfüggvényei v. páros v. páratlan függvények.

▷ A rezgési módusok v. IR v. Raman aktívak.

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

### Rezgési spektroszkópia

Elmozdulástér  $N \times 3$  dimenziós:  $\{x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N\}$

**Klasszikus:**  $m_j \frac{d^2 u_j(t)}{dt^2} = - \frac{\partial E_{\text{harm}}}{\partial u_j} = - \sum_{k \neq j} D_{j,k} u_k(t) \quad u_j(t) = u_j e^{i\omega t}$

⇓

$$m_j \omega_j^2 u_j = \sum_{k \neq j} D_{j,k} u_k$$

$\omega_j$  sajátfrekvenciák és  $u_j$  normálkoordináták meghatározása  $\hat{D}_{j,k}$  diagonalizálása

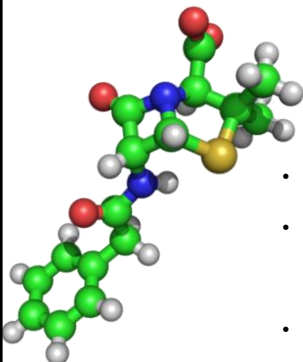
**Kvantumos:**  $\hat{H} = \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m_j} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} u_j D_{j,k} u_k = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3N} (\tilde{p}_j^2 + \omega_j^2 \tilde{u}_j^2) = \left[ \sum_{j=1}^{3N} \hbar \omega_j \left( \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j + \frac{1}{2} \right) \right]$

$\omega_j$  sajátfrekvenciák és  $u_j$  normálkoordináták (polarizációk) meghatározása  $\hat{D}_{j,k}$  diagonalizálása

▷ 3N db harmonikus oszcillátor

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Rezgési spektroszkópia



Elmozdulástér  $N \times 3$  dimenziós:  $\{x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N\}$

$3N$  db harmonikus oszcillátor

- 3 db translációs módus: tömegközéppont elmozdulásai
- 3db rotációs módus: tömegközéppont körüli merev forgások, lineáris molekula esetén 2 db, fényel gerjeszthető, ~MHz
- $(N-2) \times 3$  db tömegközépponti vibrációs módus,  $\omega_j$  sajátfrekvenciák

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \sum_j \frac{e^2}{K_j} \frac{\omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - 2i\gamma_j\omega}$$

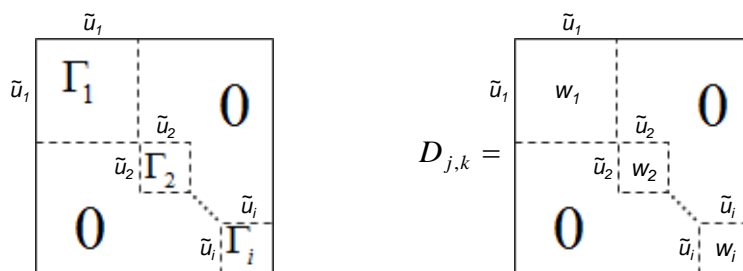
- Nem az összes vibrációs módus hordoz polarizációt (elektromos dipólmomentumot), azaz nem mind infravörös aktív
- Raman aktív módusok: a molekula polarizációja nem változik, csak a polarizálhatósága
- Csendes módusok: sem infravörös, sem Raman aktív módusok

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Rezgési spektroszkópia

### Szimmetriák szerepe a rezgési módusok meghatározásában

Szimmetria kvantumoz megfogalmazásban:  $[\hat{H}, g] = 0 \quad \forall g \in G \quad \Rightarrow \quad \hat{H}, g$  közös sajátállapotok



$G_j$ -k a szimmetriacsoport invariáns alterei,  $\hat{H}$ -nak ezen altereken belül a sajátértékei megegyeznek

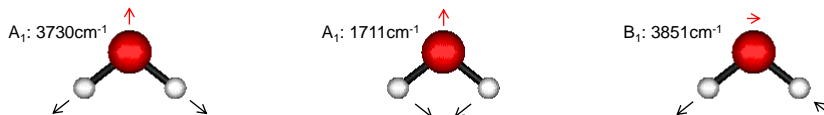


- A molekula szimmetriájának ismeretében megadható, hogy hány darab, hányszorosan degenerált rezgési módus van,  $D_{j,k}$  pontos alakjának ismerete nélkül!!!!
- Megadható, hogy mely módusok infravörös ill. Raman aktvak ill. melyek csendes módusok

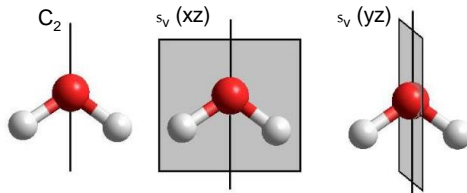
Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Rezgési spektroszkópia

Víz molekula:  $(N-2) \times 3 = 3$  vibrációs módus



- Molekula pontcsoportja: a molekula összes szimmetriája az alapállapotában,
- Pontcsoport generátorai: a minimális számú szimmetria, melynek szorzataként a többi előáll,



- Pontcsoport karaktertáblája:

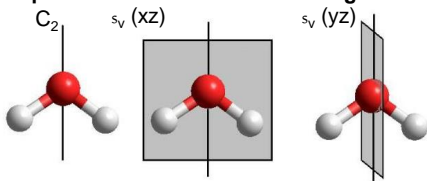
	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	linear, rotations
$A_1$	1	1	1	1	z
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_1$	1	-1	1	-1	x, $R_y$
$B_2$	1	-1	-1	1	y, $R_x$

↙ ↘ ↗ ↖  
a csoport invariáns alterei (polár- és axiálvektor)

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Rezgési spektroszkópia

Recept módusszám és -karakter meghatározására



	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	linear, rotations	quadratic
$A_1$	1	1	1	1	z	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	xy
$B_1$	1	-1	1	-1	x, $R_y$	xz
$B_2$	1	-1	-1	1	y, $R_x$	yz
$H_2O$	9	-1	3	1		

↑ ↑  
IR      Raman  
rotációs

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$C_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_v(xz) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_v(yz) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\Gamma_{H_2O} = \bigoplus_i c_i \Gamma_i, \text{ ahol } c_i = \frac{1}{h} \sum_{g \in G} \chi_{H_2O}(g) \chi_i^*(g) \quad \text{Összes módus: } \Gamma_{H_2O} = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$$

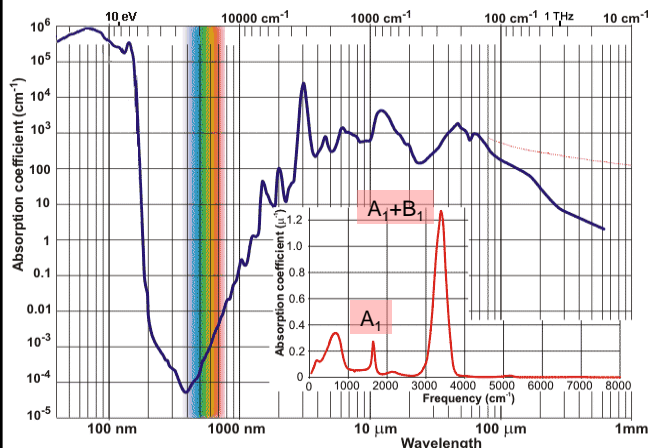
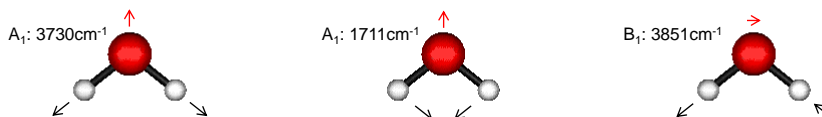
$$\text{Rezgési módusok: } \Gamma_{H_2O}^{vibr} = \Gamma_{H_2O} - 3 \times \text{transz} - 3 \times \text{rot} = 2A_1 + B_1$$

IR és Raman aktív

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Rezgési spektroszkópia

<http://www.chemtube3d.com/vibrationsH2O.htm>



- Alacsony frekvenciákon rotációs módusok
- Környezet hatása, H-H kötések, ...
- Látható-közeli-infravörös ablak: szövetek átlátszósága
- Ultrahelya tartomány: elektronikus gerjesztések

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Rezgési spektroszkópia

NAME		POSITIONS OF INFRARED BANDS		FUNCTIONAL GROUP REPRESENTATION			
<b>Aliphatic</b>		<b>C-H</b>		<b>Methyl</b>	<b>Methylene</b>	<b>Alkene</b>	<b>Alkyne</b>
	Methyl	2960		<chem>CH3-</chem>	<chem>-CH2-</chem>	<chem>C=C</chem>	<chem>C#C</chem>
	Methylene	2930		<chem>R1-CH=CH2</chem>	<chem>R1-CH=CH-R2</chem>	<chem>R1-CH=CH-R2</chem>	<chem>R1-C#C-R2</chem>
<b>Unsaturated</b>		<b>C=C</b>		<b>Vinylidene</b>	<b>Cis</b>	<b>Trans</b>	
	Alkenes	3050 1640		<chem>R1-CH=C(H)-R2</chem>	<chem>R1-CH=C(H)-R2</chem>	<chem>R1-CH=C(H)-R2</chem>	
	Vinyl	910 1640		<chem>R1-CH=C(H)-R2</chem>	<chem>R1-CH=C(H)-R2</chem>	<chem>R1-CH=C(H)-R2</chem>	
	Vinylidene	890 1640		<chem>R1-CH=C(H)-R2</chem>	<chem>R1-CH=C(H)-R2</chem>	<chem>R1-CH=C(H)-R2</chem>	
	Cis	700 1640		<chem>R1-CH=C(H)-R2</chem>	<chem>R1-CH=C(H)-R2</chem>	<chem>R1-CH=C(H)-R2</chem>	
	Trans	965 1670		<chem>R1-CH=C(H)-R2</chem>	<chem>R1-CH=C(H)-R2</chem>	<chem>R1-CH=C(H)-R2</chem>	
	Alkynes	3200	2200	<chem>R1-C#C-R2</chem>	<chem>R1-C#C-R2</chem>	<chem>R1-C#C-R2</chem>	
<b>Aromatics</b>			<b>Ring</b>	<b>Mono</b>	<b>Ortho</b>	<b>Meta</b>	<b>Para</b>
	Mono	750	700	<chem>c1ccccc1R1</chem>	<chem>c1ccccc1R1R2</chem>	<chem>c1ccccc1R1R2</chem>	<chem>c1ccccc1R1R2</chem>
	Ortho	750	---	<chem>c1ccccc1R1R2</chem>	<chem>c1ccccc1R1R2</chem>	<chem>c1ccccc1R1R2</chem>	<chem>c1ccccc1R1R2</chem>
	Meta	782	700	<chem>c1ccccc1R1R2</chem>	<chem>c1ccccc1R1R2</chem>	<chem>c1ccccc1R1R2</chem>	<chem>c1ccccc1R1R2</chem>
	Para	817	---	<chem>c1ccccc1R1R2</chem>	<chem>c1ccccc1R1R2</chem>	<chem>c1ccccc1R1R2</chem>	<chem>c1ccccc1R1R2</chem>
<b>Oxygen Groups</b>			<b>C-O</b>	<b>Aldehyde</b>	<b>Ketone</b>	<b>Ester</b>	
	Ether	1100	1100	<chem>R1-C(=O)-H</chem>	<chem>R1-C(=O)-R2</chem>	<chem>R1-C(=O)-O-R2</chem>	
	Alcohol	1100	3350	<chem>R1-C(=O)-O-R2</chem>	<chem>R1-C(=O)-O-R2</chem>	<chem>R1-C(=O)-O-R2</chem>	
<b>Carbonyl Groups</b>			<b>C=O</b>	<b>Ether</b>	<b>CarbAcid</b>	<b>Alcohol</b>	
	Aldehyde	2700	1730	<chem>R1-O-R2</chem>	<chem>R1-C(=O)-OH</chem>	<chem>R1-O-R2</chem>	
	Ketone	1700	1700	<chem>R1-C-O-R2</chem>	<chem>R1-C(=O)-OH</chem>	<chem>R1-O-R2</chem>	
	Ester	1740	1740	<chem>R1-C-O-R2</chem>	<chem>R1-C(=O)-OH</chem>	<chem>R1-O-R2</chem>	
	Carboxylic Acid	3100	1720	<chem>R1-C-O-R2</chem>	<chem>R1-C(=O)-OH</chem>	<chem>R1-O-R2</chem>	
<b>Nitrogen Groups</b>			<b>N-H</b>	<b>Amide</b>	<b>Amine</b>	<b>Nitrile</b>	
	Amide	1640	3200	<chem>R1-C(=O)-NH2</chem>	<chem>R1-NH2</chem>	<chem>R1-C#N</chem>	
	Amine	3300	3300	<chem>R1-C#N</chem>	<chem>R1-NH2</chem>	<chem>R1-C#N</chem>	
	Nitrile	2250	2250	<chem>R1-C#N</chem>	<chem>R1-NH2</chem>	<chem>R1-C#N</chem>	

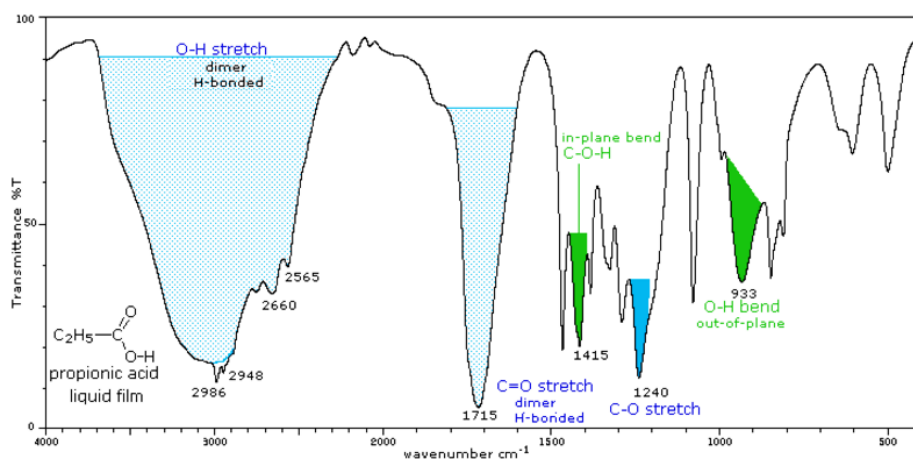
  

**RELATIVE PEAK INTENSITIES**

<https://www.thermofisher.com>

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

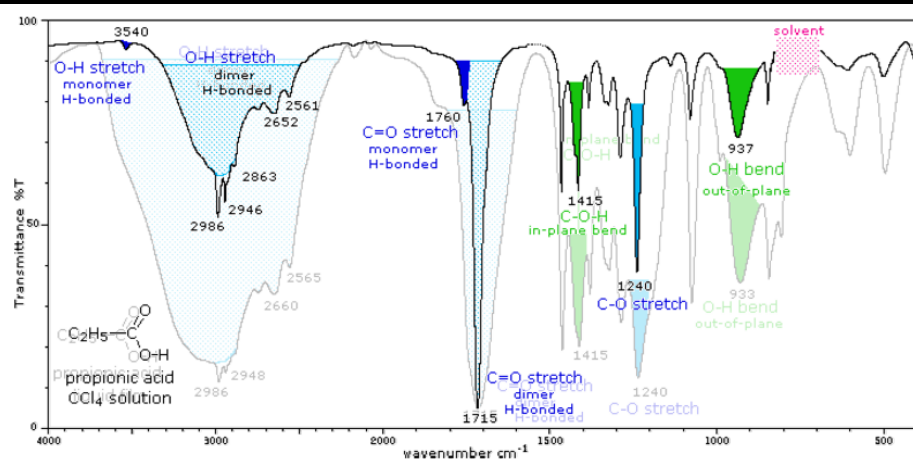
## Rezgési spektroszkópia



- Ismert molekulák IR és Raman spektruma tabulálva adatbázis/software szinten  $\rho$  összetétel, koncentráció spektroszkópiai meghatározása
- Jellemző strukturális egységek (O-H, C=O, ...) gerjesztési frekvenciája keveset változik molekuláról molekulára  $\rho$  új molekulák spektroszkópiai azonosítása
- Kisebb molekuláknál a szerkezet és gerjesztések meghatározása első elvű számolásokból

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Rezgési spektroszkópia




- Ismert molekulák IR és Raman spektruma tabulálva adatbázis/software szinten  $\rho$  összetétel, koncentráció spektroszkópiai meghatározása
- Jellemző strukturális egységek (O-H, C=O, ...) gerjesztési frekvenciája keveset változik molekuláról molekulára  $\rho$  új molekulák spektroszkópiai azonosítása
- Kisebb molekuláknál a szerkezet és gerjesztések meghatározása első elvű számolásokból
- Közeg hatása a gerjesztésekre: eltolódás, vonalszélesség változása

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

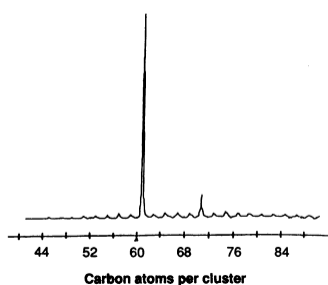


## Rezgési spektroszkópia

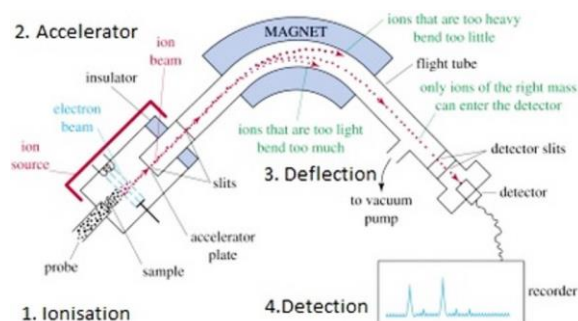
**C<sub>60</sub> fullerén:**  The Nobel Prize in Chemistry 1996  
Robert F. Curl Jr., Sir Harold Kroto, Richard E. Smalley

The discovery of carbon atoms bound in the form of a ball is rewarded

Robert F. Curl, Richard E. Smalley: *Probing C<sub>60</sub>*  
*Science* **242**, 1017 (1988)




**Fig. 1.** Mass spectra of carbon cluster distributions in a supersonic beam produced by laser vaporization



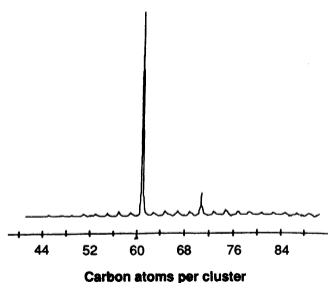
Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Rezgési spektroszkópia

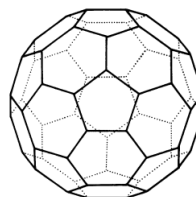
**C<sub>60</sub> fullerén:**  The Nobel Prize in Chemistry 1996  
Robert F. Curl Jr., Sir Harold Kroto, Richard E. Smalley

The discovery of carbon atoms bound in the form of a ball is rewarded

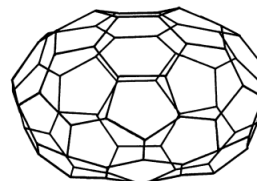
Robert F. Curl, Richard E. Smalley: *Probing C<sub>60</sub>*  
*Science* **242**, 1017 (1988)



**Fig. 1.** Mass spectra of carbon cluster distributions in a supersonic beam produced by laser vaporization



**Fig. 2.** Truncated icosahedral structure proposed for C<sub>60</sub>.



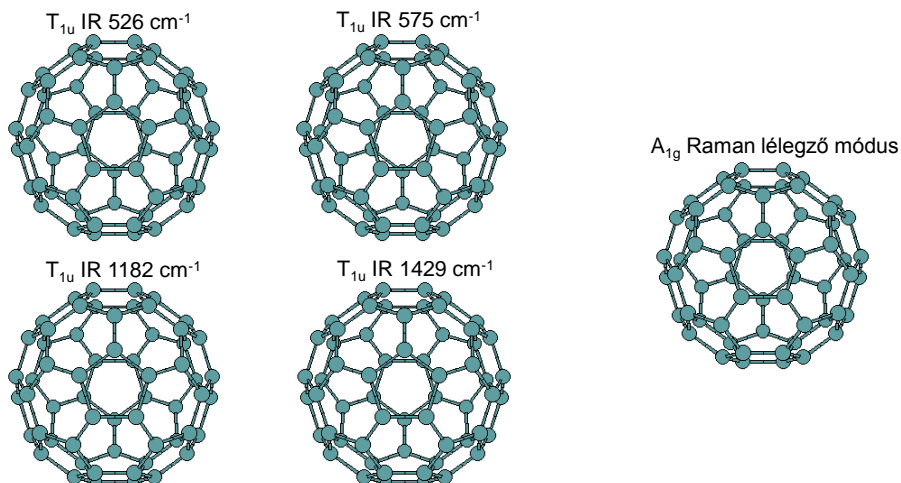
**Fig. 3.** A possible fullerene structure for the cluster C<sub>72</sub>.

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Rezgési spektroszkópia

### $C_{60}$ fullerén rezgései

- Rezgési módusok:  $N \times 3 - 6 = 174$  harmonikus oszcillátor
- Ikozaéderez szimmetria  $\Rightarrow$  46 normál módus: 4 IR aktív, 10 Raman aktív, 32 csendes módus

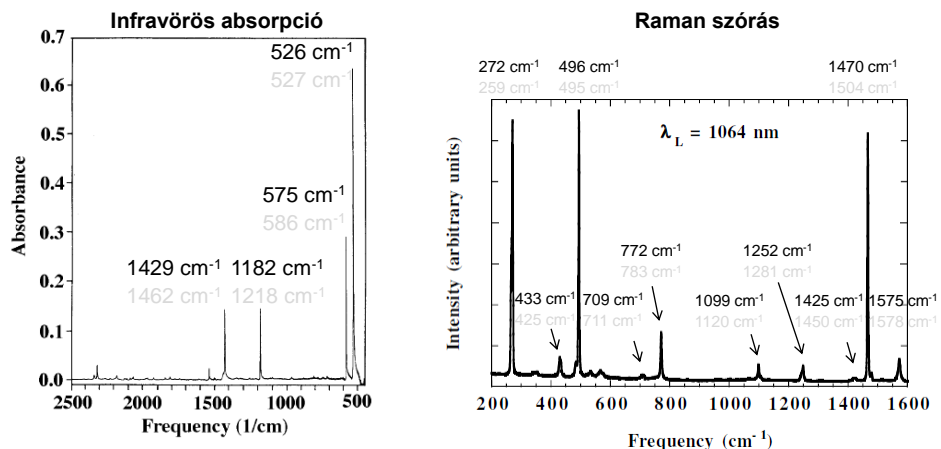


Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Rezgési spektroszkópia

### $C_{60}$ fullerén rezgései

- Ikozaéderez szimmetria  $\Rightarrow$  46 normál módus: 4 IR aktív, 10 Raman aktív, 32 csendes módus
- Első elvű számolások:  $C_{60}$  alapállapota ikozaéderez, rezgési frekvenciák  $\sim 1$ -2% hibával



Mérések 1.4 mm vastag filmen: B. Chase, N. Herron, E. Holler: J. Phys. Chem. **96**, 4262 (1992)

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

### Rezgési spektroszkópia

**Kristályok rezgései**

$$m_u \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -c(u_n - v_{n-1}) - c(u_n - v_n)$$

$$m_v \frac{d^2 v_n}{dt^2} = -c(v_n - u_n) - c(v_n - u_{n+1})$$

$$-\omega^2 u_m = 2c \left( v \cos \frac{qa}{2} - u \right)$$

$$-\omega^2 v_m = 2c \left( u \cos \frac{qa}{2} - v \right)$$

**Diszperziós reláció:**  $\omega(q)^2 = c \frac{m_u + m_v}{m_u m_v} \pm c \sqrt{\left( \frac{m_u + m_v}{m_u m_v} \right)^2 - \frac{4 \sin^2(qa/2)}{m_u m_v}}$

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

### Rezgési spektroszkópia

$$m_u \frac{d^2 u_n}{dt^2} = c(v_n + v_{n-1} - 2u_n) - 2\gamma m_u \frac{du_n}{dt} + eE(t)$$

$$m_v \frac{d^2 v_n}{dt^2} = c(u_n + u_{n-1} - 2v_n) - 2\gamma m_v \frac{dv_n}{dt} - eE(t)$$

$$\lambda \gg a \Rightarrow q \ll \frac{\pi}{a} \Rightarrow \begin{cases} E(r,t) \approx E_\omega e^{i\omega t} \\ u_n(t) \approx u e^{-i\omega t} \\ v_n(t) \approx v e^{-i\omega t} \end{cases}$$

$$\omega_{TO} = \sqrt{2c \frac{m_u + m_v}{m_u m_v}}$$

$$D_\omega = E_\omega + e(u_\omega - v_\omega) = \left( 1 + \frac{e^2}{4c} \frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - 2i\gamma\omega} \right) E_\omega$$

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{e^2}{4c} \frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - 2i\gamma\omega}$$

**q=0 esetén ugyanaz mint a kétatomos molekula, hiszen az elemi cella tömegközépponti rezgése!**

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

### Rezgési spektroszkópia

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{e^2}{4c} \frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} = \varepsilon_\infty \frac{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \omega_{TO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2}, \quad 1 \rightarrow \varepsilon_\infty \text{ nagyobb frekvenciás elektrongerjzések miatt, } \gamma \approx 0$$

Hullámegyenlet Fourier komponensekre:

$$0 = \mathbf{q} \times (\mathbf{q} \times \mathbf{E}_{\mathbf{q},\omega}) + \frac{\omega^2}{c_v^2} \varepsilon(\omega) \mathbf{E}_{\mathbf{q},\omega} = \mathbf{q} \times (\mathbf{q} \times \mathbf{E}_{\mathbf{q},\omega}) + \frac{\omega^2}{c_v^2} \varepsilon_\infty \frac{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \omega_{TO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} \mathbf{E}_{\mathbf{q},\omega}$$

Longitudinális megoldás:  $0 = \mathbf{q} \times \mathbf{E}_{\mathbf{q},\omega} \Leftrightarrow \varepsilon(\omega) = 0 \Rightarrow \omega^2 = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \omega_{TO}^2 \equiv \omega_{LO}^2$

$$\omega_{TO} = \sqrt{2c \frac{m_u + m_v}{m_u m_v}}$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2}$$

Transzverzális

$q \ll \frac{\pi}{a}$

$\uparrow$

$E_\omega$

Longitudinális

$q \ll \frac{\pi}{a}$

$\leftarrow E_\omega$

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

### Rezgési spektroszkópia

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{e^2}{4c} \frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} = \varepsilon_\infty \frac{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \omega_{TO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2}, \quad 1 \rightarrow \varepsilon_\infty \text{ nagyobb frekvenciás elektrongerjzések miatt, } \gamma = 0$$

Hullámegyenlet Fourier komponensekre:

$$0 = \mathbf{q} \times (\mathbf{q} \times \mathbf{E}_{\mathbf{q},\omega}) + \frac{\omega^2}{c_v^2} \varepsilon(\omega) \mathbf{E}_{\mathbf{q},\omega} = \mathbf{q} \times (\mathbf{q} \times \mathbf{E}_{\mathbf{q},\omega}) + \frac{\omega^2}{c_v^2} \varepsilon_\infty \frac{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \omega_{TO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} \mathbf{E}_{\mathbf{q},\omega}$$

Longitudinális megoldás:  $0 = \mathbf{q} \times \mathbf{E}_{\mathbf{q},\omega} \Leftrightarrow \varepsilon(\omega) = 0 \Rightarrow \omega^2 = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \omega_{TO}^2 \equiv \omega_{LO}^2$

Diszperziós reláció:  $q^2 = \frac{\omega^2}{c_v^2} \varepsilon(\omega) = \frac{\omega^2}{c_v^2} \varepsilon_\infty \frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} \Rightarrow \omega(q) = \frac{1}{2} \left( \frac{c_v^2 q^2}{\varepsilon_\infty} + \omega_{LO}^2 \pm \sqrt{\left( \frac{c_v^2 q^2}{\varepsilon_\infty} + \omega_{LO}^2 \right)^2 - 4 \frac{c_v^2 q^2}{\varepsilon_\infty} \omega_{TO}^2} \right)$

$\omega = cq$

$\omega = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_\infty}} q$

$\omega = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_0}} q$

$\omega_{LO}$

$\omega_{TO}$

ilyen frekvenciájú rezgés nem terjed az anyagban

$I(r) = I_0 e^{-\alpha r}$

$\alpha \approx \sqrt{2\varepsilon''} \frac{\omega}{c_v}$

$\frac{e(\omega)}{e''(\omega)}$

$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = \frac{e^2}{4c}$

$\varepsilon_\infty = \frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2}$

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Rezgési spektroszkópia

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{e^2}{2c} \frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} = \varepsilon_\infty \frac{\varepsilon_0 \omega_{TO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2}, \quad 1 \rightarrow \varepsilon_\infty \text{ nagyobb frekvenciás elektrongerjések miatt, } \gamma = 0$$

Hullámegyenlet Fourier komponensekre:

$$0 = \mathbf{q} \times (\mathbf{q} \times \mathbf{E}_{\mathbf{q},\omega}) + \frac{\omega^2}{c_v^2} \varepsilon(\omega) \mathbf{E}_{\mathbf{q},\omega} = \mathbf{q} \times (\mathbf{q} \times \mathbf{E}_{\mathbf{q},\omega}) + \frac{\omega^2}{c_v^2} \varepsilon_\infty \frac{\varepsilon_0 \omega_{TO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} \mathbf{E}_{\mathbf{q},\omega}$$

Longitudinális megoldás:  $0 = \mathbf{q} \times \mathbf{E}_{\mathbf{q},\omega} \Leftrightarrow \varepsilon(\omega) = 0 \Rightarrow \omega^2 = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \omega_{TO}^2 \equiv \omega_{LO}^2$

Diszperziós reláció:  $q^2 = \frac{\omega^2}{c_v^2} \varepsilon(\omega) = \frac{\omega^2}{c_v^2} \varepsilon_\infty \frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} \Rightarrow \omega(q) = \frac{1}{2} \left( \frac{c_v^2 q^2}{\varepsilon_\infty} + \omega_{LO}^2 \pm \sqrt{\left( \frac{c_v^2 q^2}{\varepsilon_\infty} + \omega_{LO}^2 \right)^2 - 4 \frac{c_v^2 q^2}{\varepsilon_\infty} \omega_{TO}^2} \right)$

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Rezgési spektroszkópia

### Rezgési módusok meghatározása rugalmatlan neutronszórással

Cubic SrTiO<sub>3</sub>

$$\hat{H} = \frac{1}{2M} \sum_{\mathbf{q}} |\hat{\mathbf{p}}(\mathbf{q})|^2 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \lambda_s(\mathbf{q}) |\hat{\mathbf{u}}(\mathbf{q})|^2$$

⇓

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{q},s} \hbar \omega_s(\mathbf{q}) \left( \hat{\mathbf{a}}_{\mathbf{q},s}^+ \hat{\mathbf{a}}_{\mathbf{q},s} + \frac{1}{2} \right)$$

⇓

3×N×M harmonikus oszcillátor:

- 3×N fononág
- Minden ágban M módus

Neutron-kristály kölcsönhatásnál megmaradási tételek

$$\begin{cases} \frac{p'^2}{2M_n} = \frac{p^2}{2M_n} \pm \hbar \omega(\mathbf{q}) \\ \hbar \mathbf{q} = \mp \mathbf{p}' - \mathbf{p} - \hbar \mathbf{G} \end{cases}$$

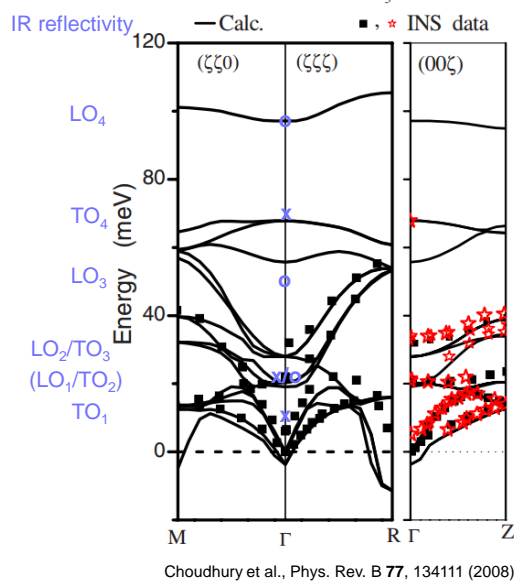
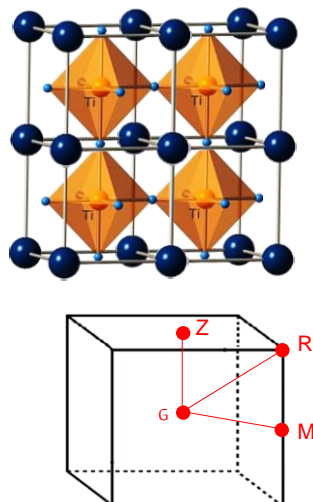
Choudhury et al., Phys. Rev. B **77**, 134111 (2008)

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Rezgési spektroszkópia

Rezgési módusok meghatározása rugalmatlan neutronszórással

$\text{SrTiO}_3$



Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Rezgési spektroszkópia

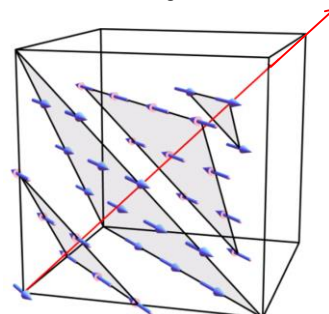
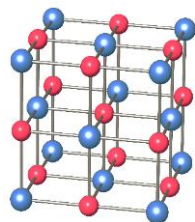
Szimmetriaváltozás megnyilvánulása rezgési módusokban



The Nobel Prize in Physics 1994  
Bertram N. Brockhouse, Clifford G. Shull

The Nobel Prize in Physics 1994 was awarded "for pioneering contributions to the development of neutron scattering techniques for studies of condensed matter"

- MnO**
- FCC rács 2 atomos bázissal, NaCl struktúra
  - Antiferromágneses rendeződés  $T_N=118\text{K}$ -en (Nobel-díj, neutron szórás)
  - Kristályrács szimmetriája köbösről trigonálisra csökken a mágneses rendeződés miatt



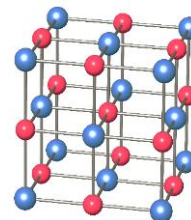
Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Rezgési spektroszkópia

### Szimmetriaváltozás megnyilvánulása rezgési módusokban

- MnO**
- FCC rács 2 atomos bázissal, NaCl struktúra
  - Antiferromágneses rendeződés  $T_N=118\text{K}$ -en (Nobel-díj, neutron szórás)
  - Kristályrács szimmetriája köbösről trigonálisra csökken a mágneses rendeződés miatt

$Fm\bar{3}m$  [https://en.wikipedia.org/wiki/Fm-3m\\_point\\_group](https://en.wikipedia.org/wiki/Fm-3m_point_group)



Character table for  $O_h$  point group

	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2=(C_4)^2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	linear, rotations	quadratic
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(R_x, R_y, R_z)$	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1		
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		$(xz, yz, xy)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
$E_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	$(x, y, z)$	
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		
<b>MnO</b>	6	-2	-2	2	-2	-6	-2	2	2	2		

Összes módus:  $\Gamma_{MnO} = 2T_{1u}$

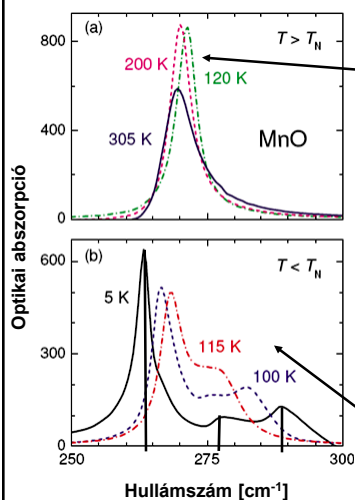
Vibrációs módus:  $\Gamma_{MnO}^{vibr} = T_{1u}$

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Rezgési spektroszkópia

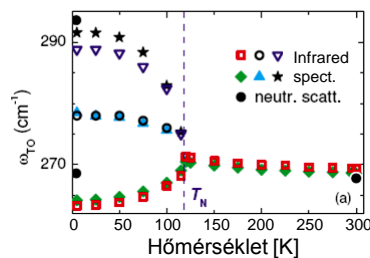
### Szimmetriaváltozás megnyilvánulása rezgési módusokban

MnO szimmetriája trigonálisra ~~trigonális~~ köbösre csökken a mágneses rend miatt!!!



Hőmérséklet csökkentésével az optikai fonon:

- keményedik, mivel rácsállandó csökken
- keskenyedik, mivel az anharmonicitás csökken



- 2 atomos bázis: 3 akusztikus + 3 optikai módus
- $T > T_N$   $3\times$  degeneráció, köbös fázis
- $T < T_N$  nincs degeneráció, ortorombos fázis

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

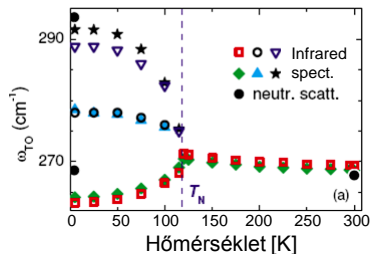
## Rezgési spektroszkópia

### Szimmetriaváltozás megnyilvánulása rezgési módusokban

MnO szimmetriája ~~trigonálisra~~ trigonálisnál alacsonyabba csökken a mágneses rend miatt!!!

Character table for  $D_{3d}$  point group

	E	$2C_3$	$3C_2$	$i$	$2S_6$	$3\sigma_d$	linear, rotations	quadratic
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$	
$E_g$	2	-1	0	2	-1	0	$(R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy) (xz, yz)$
$A_{1u}$	1	1	1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$	
$E_u$	2	-1	0	-2	1	0	$(x, y)$	
$T_{1u}$	3	0	-1	-3	0	1		



Vibrációs módus:  $\Gamma_{MnO}^{vibr} = A_{2u} + E_u$

Subgroups of  $D_{3d}$  point group:  $C_s, C_i, C_2, C_3, D_3, C_{3v}, S_6$

Character table for  $C_i$  point group

	E	$i$	linear, rotations	quadratic
$A_g$	1	1	$R_x, R_y, R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
$A_u$	1	-1	$x, y, z$	

Character table for  $C_s$  point group

	E	$\sigma_h$	linear, rotations	quadratic
$A'$	1	1	$x, y, R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$A''$	1	-1	$z, R_x, R_y$	$yz, xz$

Character table for  $C_2$  point group

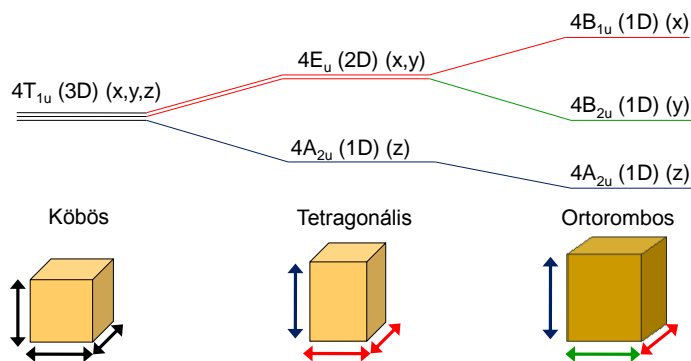
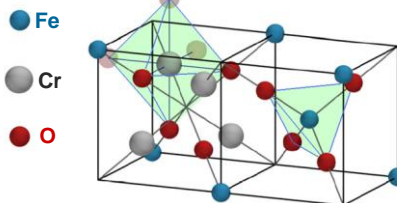
	E	$C_2$	linear, rotations	quadratic
$A$	1	1	$z, R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$B$	1	-1	$x, y, R_x, R_y$	$yz, xz$

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Rezgési spektroszkópia

### Szimmetriaváltozás megnyilvánulása rezgési módusokban

- Spinell szerkezet:  $AB_2X_4$
- Lapcentrált köbös elemi cella 2 képletegységgel
- Infravörös-aktív módusok szimmetriaanalízise



Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

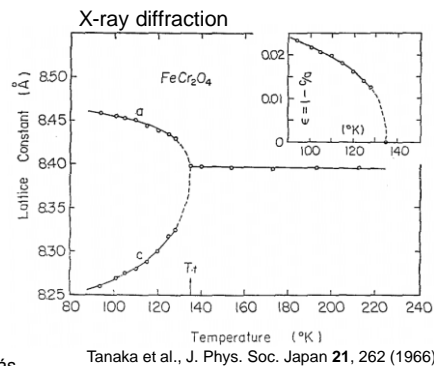
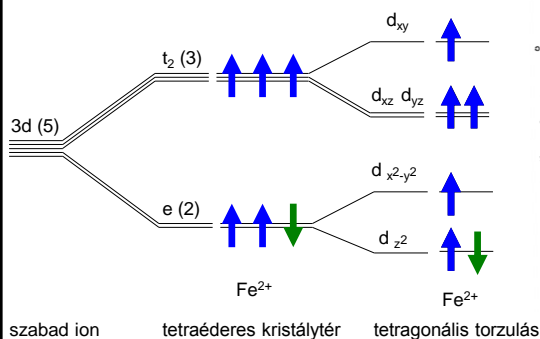
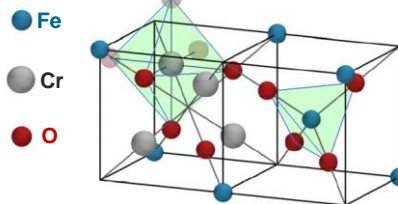


## Rezgési spektroszkópia

### Szimmetriaváltozás megnyilvánulása rezgési módusokban

$\text{Fe}^{2+}$  ionok részlegesen betöltött d-héjjal:

- Pályadegeneráció  $\rightarrow$  Jahn-Teller torzulás,  $T_{JT}$
- Mágneses rendeződés,  $T_C$



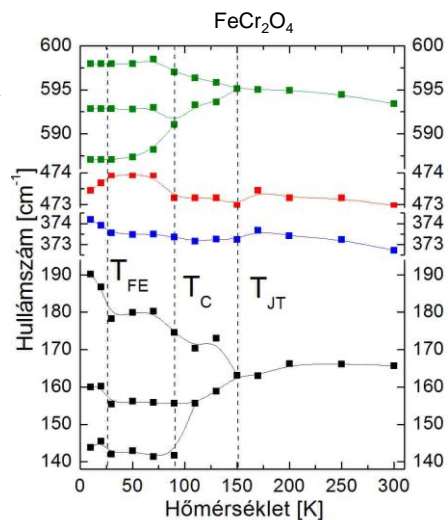
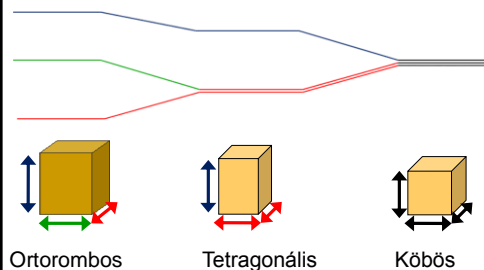
Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Rezgési spektroszkópia

### Szimmetriaváltozás megnyilvánulása rezgési módusokban

$\text{Fe}^{2+}$  ionok részlegesen betöltött d-héjjal:

- Pályadegeneráció  $\rightarrow$  Jahn-Teller torzulás,  $T_{JT}$
- Mágneses rendeződés,  $T_C$

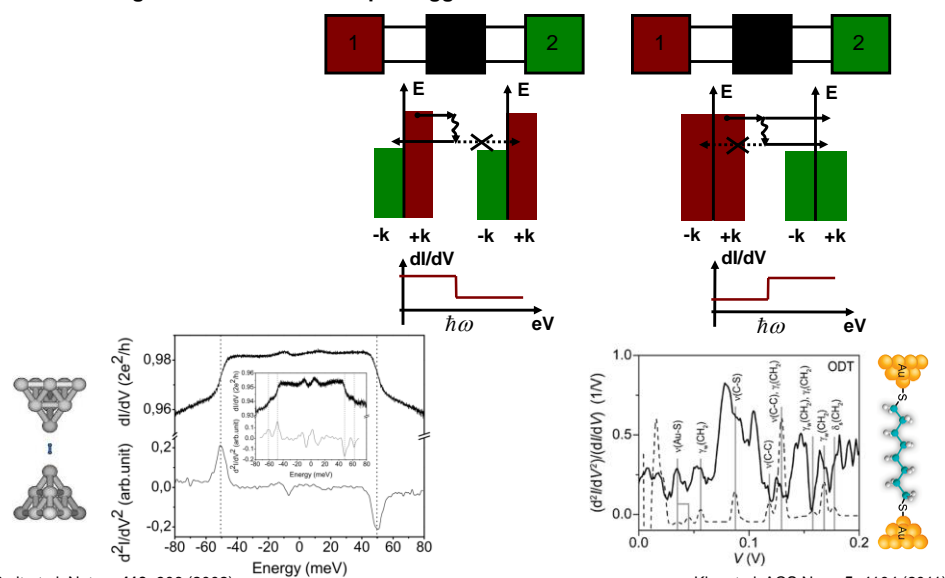


Bordács et al., Phys. Rev. Lett. **103**, 077205 (2009)

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Rezgési spektroszkópia

Molekularezgések mérése vezetőképességgel

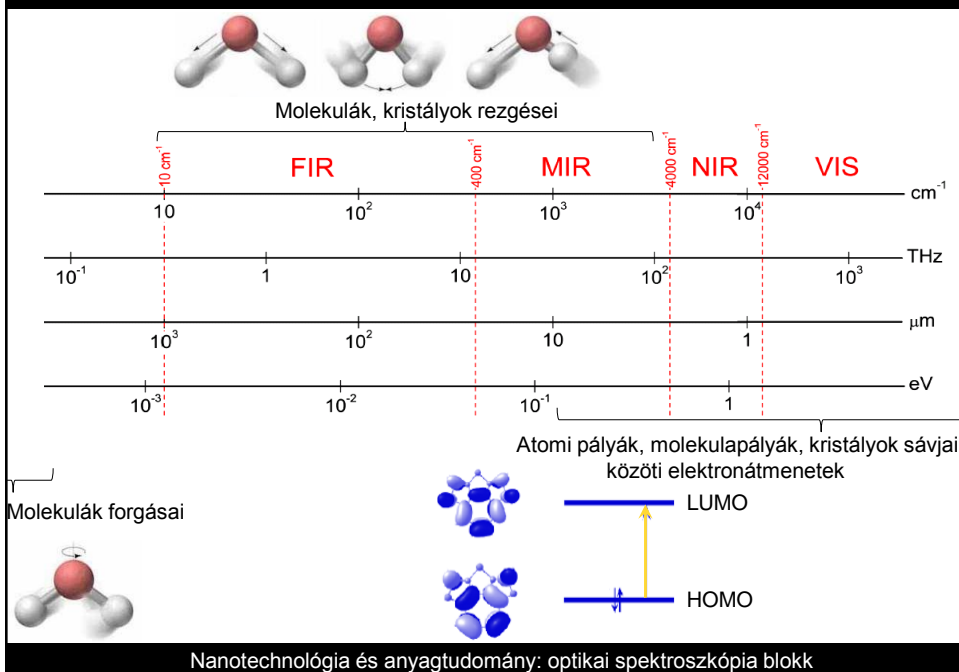


Smit et al. Nature **419**, 906 (2002)

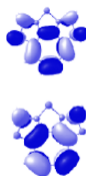
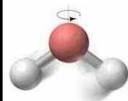
Kim et al. ACS Nano **5**, 4104 (2011)

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Elektrongerjesztések spektroszkópiája



Molekulák forgásai



Atomi pályák, molekulapályák, kristályok sávjai közötti elektronátmenetek

LUMO

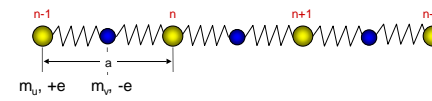
HOMO

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

### Elektrongerjesztések spektroszkópiája

$$m_u \frac{d^2 u_n}{dt^2} = c(v_n + v_{n-1} - 2u_n) - 2m_u \frac{du_n}{dt} + eE(t)$$

$$m_v \frac{d^2 v_n}{dt^2} = c(u_n + u_{n-1} - 2v_n) - 2m_v \frac{dv_n}{dt} - eE(t)$$



$\lambda \gg a \Rightarrow q \ll \frac{\pi}{a} \Rightarrow \begin{cases} E(r,t) \approx E_0 e^{i\omega t} \\ u_n(t) \approx u e^{-i\omega t} \\ v_n(t) \approx v e^{-i\omega t} \end{cases}$

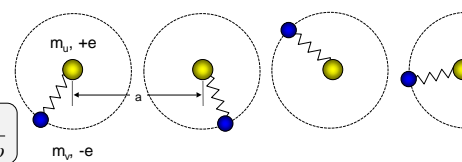
$$D_\omega = E_\omega + e(u_\omega - v_\omega) = \left( 1 + \frac{ne^2}{4c} \frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - 2i\gamma\omega} \right) E_\omega$$

$$\omega_{TO} = \sqrt{2c \frac{m_u + m_v}{m_u m_v}}$$

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{ne^2}{4c} \frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - 2i\gamma\omega}$$

**Atomi kötött elektronok**

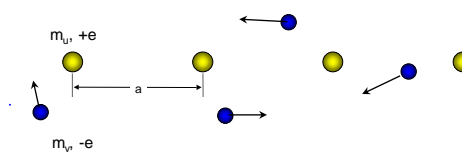
$m_u \gg m_v \Rightarrow \omega_{TO} = \sqrt{c \frac{m_u + m_v}{m_u m_v}} \approx \sqrt{\frac{c}{m_v}}$



$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{ne^2}{2c} \frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - 2i\gamma\omega}$$

**Fémes (szabad) elektronok**

$m_u \gg m_v$  &  $c=0 \Rightarrow \begin{cases} \frac{ne^2}{2c} \omega_{TO}^2 = \frac{ne^2}{2c} 2c \frac{m_u + m_v}{m_u m_v} \approx \frac{ne^2}{m_v} \\ \omega_{TO} = 0 \end{cases}$



$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{ne^2}{m_v} \frac{1}{\omega^2 + 2i\gamma\omega}$$

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

### Elektrongerjesztések spektroszkópiája

**Fémes (szabad) elektronok: Drude modell**

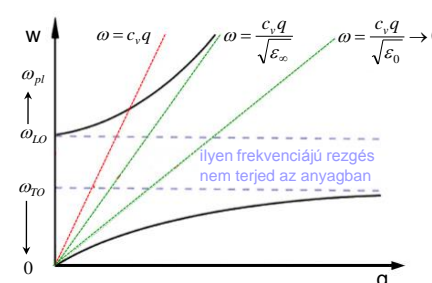
$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{ne^2}{m_v} \frac{1}{\omega^2 + 2i\gamma\omega} = 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2 + 2i\gamma\omega}$$

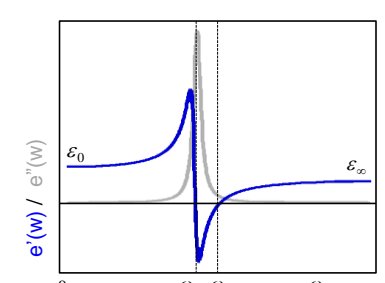
Hullámegyenlet Fourier komponensekre:

$$0 = \mathbf{q} \times (\mathbf{q} \times \mathbf{E}_{\mathbf{q},\omega}) + \frac{\omega^2}{c_v^2} \varepsilon(\omega) \mathbf{E}_{\mathbf{q},\omega} = \mathbf{q} \times (\mathbf{q} \times \mathbf{E}_{\mathbf{q},\omega}) + \frac{\omega^2}{c_v^2} \left( 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2} \right) \mathbf{E}_{\mathbf{q},\omega}$$

Longitudinális megoldás:  $0 = \mathbf{q} \times \mathbf{E}_{\mathbf{q},\omega} \Leftrightarrow \varepsilon(\omega) = 0 \Rightarrow \omega = \omega_{pl}$

Diszperziós reláció:  $q^2 = \frac{\omega^2}{c_v^2} \varepsilon(\omega) = \frac{\omega^2}{c_v^2} \left( 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2} \right) \Rightarrow \omega(q) = \sqrt{\frac{c_v^2 q^2 + \omega_{pl}^2}{1}}$





Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Elektrongerjesztések spektroszkópiája

**Fémek (szabad) elektronok: Drude modell**

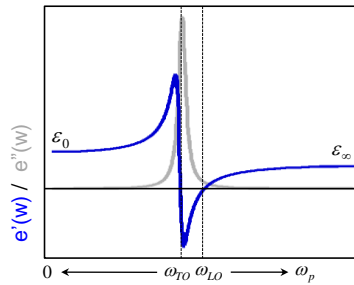
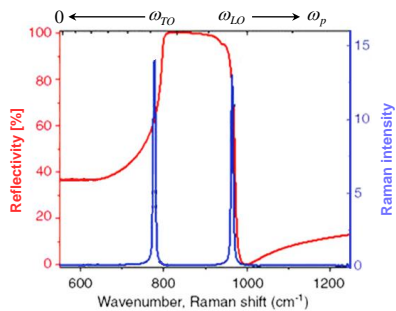
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{ne^2}{m_v} \frac{1}{\omega^2 + 2i\gamma\omega} = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2 + 2i\gamma\omega}$$

Hullámegyenlet Fourier komponensekre:

$$0 = \mathbf{q} \times (\mathbf{q} \times \mathbf{E}_{\mathbf{q},\omega}) + \frac{\omega^2}{c_v^2} \varepsilon(\omega) \mathbf{E}_{\mathbf{q},\omega} = \mathbf{q} \times (\mathbf{q} \times \mathbf{E}_{\mathbf{q},\omega}) + \frac{\omega^2}{c_v^2} \left( \varepsilon_\infty - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2} \right) \mathbf{E}_{\mathbf{q},\omega}$$

Longitudinális megoldás:  $0 = \mathbf{q} \times \mathbf{E}_{\mathbf{q},\omega} \Leftrightarrow \varepsilon(\omega) = 0 \Rightarrow \omega = \frac{\omega_{pl}}{\sqrt{\varepsilon_\infty}} = \omega_p$

Diszperziós reláció:  $q^2 = \frac{\omega^2}{c_v^2} \varepsilon(\omega) = \frac{\omega^2}{c_v^2} \left( \varepsilon_\infty - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2} \right) \Rightarrow \omega(q) = \sqrt{\frac{c_v^2 q^2 + \omega_{pl}^2}{\varepsilon_\infty}}$



Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Elektrongerjesztések spektroszkópiája

**Fémek (szabad) elektronok: Drude modell**

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2 + 2i\gamma\omega} = \left[ \varepsilon_\infty - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right] + i \left[ \frac{\omega_{pl}^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \right] = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad \omega_p = \frac{\omega_{pl}}{\sqrt{\varepsilon_\infty}}$$

$$\omega \ll \gamma, \omega_{pl}$$

$$\varepsilon(\omega) \approx \left[ \varepsilon_\infty - \frac{\omega_{pl}^2}{\gamma^2} \right] + i \left[ \frac{\omega_{pl}^2}{\gamma\omega} \right]$$

$$R(\omega) \approx 1 - 2 \sqrt{\frac{2\gamma\omega}{\omega_{pl}^2}}$$

$$\gamma \ll \omega \ll \omega_{pl}$$

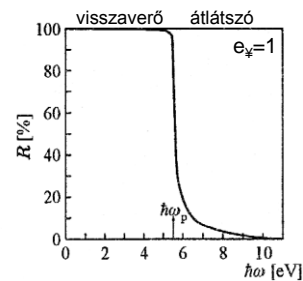
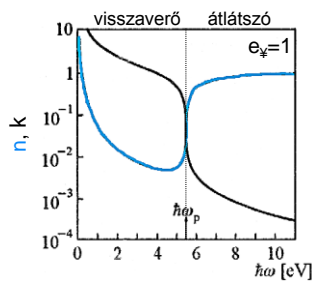
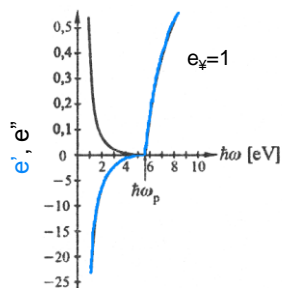
$$\varepsilon(\omega) \approx \left[ \varepsilon_\infty - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2} \right] + i \left[ \frac{\gamma\omega_{pl}^2}{\omega^3} \right]$$

$$R(\omega) \approx 1 - \frac{2\gamma}{\omega_{pl}}$$

$$\gamma, \omega_{pl} \ll \omega$$

$$\varepsilon(\omega) \approx \left[ \varepsilon_\infty - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2} \right] + i \cdot 0$$

$$R(\omega) \approx \frac{1 - \sqrt{\varepsilon_\infty}}{1 + \sqrt{\varepsilon_\infty}}, \quad T(\omega) \approx 1$$



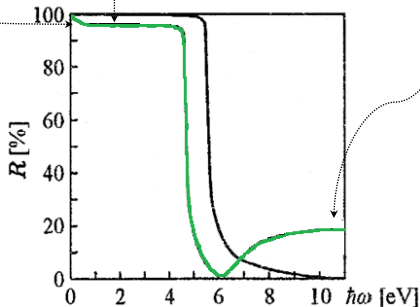
Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Elektrongerjesztések spektroszkópiája

**Fémes (szabad) elektronok: Drude modell**

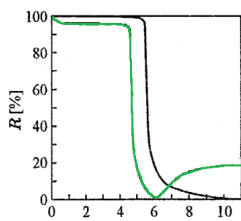
$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2 + 2i\gamma\omega} = \left[ \epsilon_\infty - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right] + i \left[ \frac{\omega_{pl}^2 \gamma}{\omega^2 + \gamma^2} \right] = \epsilon' + i\epsilon'' \quad \omega_p = \frac{\omega_{pl}}{\sqrt{\epsilon_\infty}}$$

$\omega \ll \gamma, \omega_{pl}$	$\gamma \ll \omega \ll \omega_{pl}$	$\gamma, \omega_{pl} \ll \omega$
$\epsilon(\omega) \approx \left[ \epsilon_\infty - \frac{\omega_{pl}^2}{\gamma^2} \right] + i \left[ \frac{\omega_{pl}^2}{\gamma\omega} \right]$	$\epsilon(\omega) \approx \left[ \epsilon_\infty - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2} \right] + i \left[ \frac{\gamma\omega_{pl}^2}{\omega^3} \right]$	$\epsilon(\omega) \approx \left[ \epsilon_\infty - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2} \right] + i \cdot 0$
$R(\omega) \approx 1 - 2 \sqrt{\frac{2\gamma\omega}{\omega_{pl}^2}}$	$R(\omega) \approx 1 - \frac{2\gamma}{\omega_{pl}}$	$R(\omega) \approx \left[ \frac{1 - \sqrt{\epsilon_\infty}}{1 + \sqrt{\epsilon_\infty}} \right]^2, T(\omega) \approx 1$

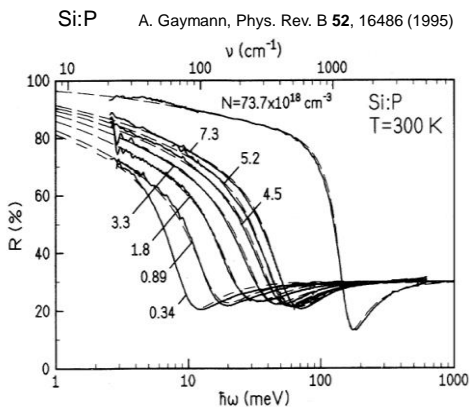
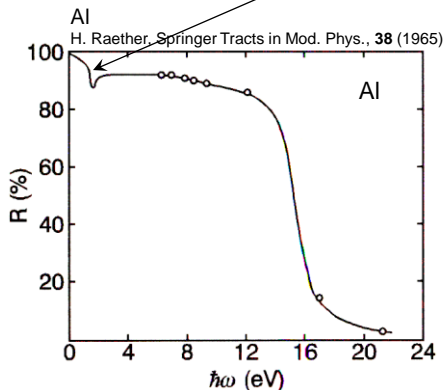


Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Elektrongerjesztések spektroszkópiája



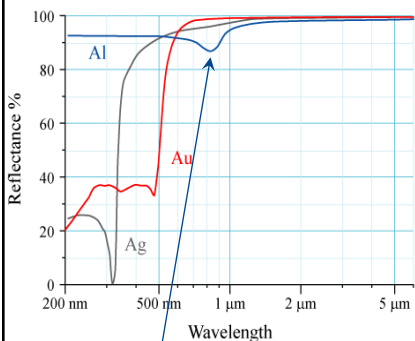
Itt van a plazma él, de összeér a sáv-sáv gerjesztések tartományával, ezért nem esik le drasztikusan a reflektivitás.



Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

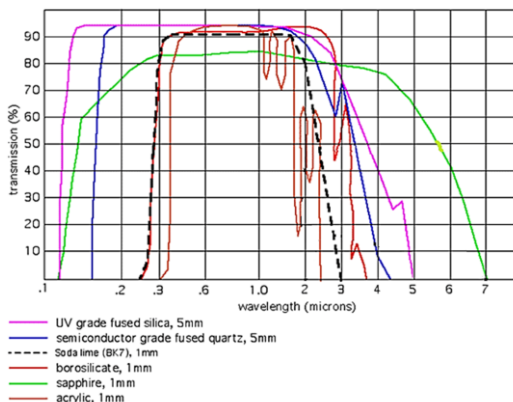
## Elektrongerjesztések spektroszkópiája

Referencia tükörnek leggyakrabban használt fémek



Itt van a plazma él, de összeér a sáv-sáv gerjesztések tartományával, ezért nem esik le drasztikusan a reflektivitás.

Lencsének, optikai ablaknak, küvettának leggyakrabban használt félvezető, szigetelő



Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Elektrongerjesztések spektroszkópiája

Kétszintű atom optikai átmenetei

VI./1.

Dinam. egyenletből:

$$H_D = \frac{1}{2m} (p + eA)^2 - e\phi + \int (\sigma) \mathcal{L}_S + \frac{e}{m} S \mathcal{L} + \dots$$

Statisztikus eset, H-atom zérus mágneses térben:

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi r} + \int (\sigma) \mathcal{L}_S = H_0 + H_{SO}$$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi r} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{\hbar^2 l^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{4\pi r}$$

$$[l_i, l_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} l_k$$

$$[l_i, l^2] = 0$$

Mivel gömbi koordinátákban  $l = l(\theta, \varphi) \Rightarrow [l_i, H_0] = [l^2, H_0] = 0$

$\Rightarrow$  rajtállapotok:  $|n l m\rangle = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$ , ahol  $l^2 Y_l^m = l(l+1) \hbar^2 Y_l^m$   
 $l_z Y_l^m = m \hbar Y_l^m$

$$E_{n l m} = E_n$$

Inverz szimmetria:  $[i, H_0] = 0 \Rightarrow i |n l m\rangle = (-1)^l |n l m\rangle$

H-atom hullámfüggvény-ei paritás rajtáll.

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Elektrongerjesztések spektroszkópiája

Hidrogén-szerű atom optikai átmenetei

VI./4.

Földel elektron esetén:  $H^1 = \sum_i \left( \frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_j (r_j) \delta_{ij} \epsilon_i \epsilon_j \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$

centrális tér közelítés

$H^1 \approx \sum_i \left( \frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_j (r_j) \delta_{ij} \epsilon_i \epsilon_j + U_i(r_i) \right)$ , ahol  $U_i(r_i) = \left\langle \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\rangle$

$H_0^1 = \sum_i \left( \frac{p_i^2}{2m} + V_i(r_i) \right) \Rightarrow |n l m_l\rangle = R_{nl}^1(r_i) Y_l^{m_l}(\theta_i, \varphi_i)$

gömbösített állapot  
dein a közelítőben a radiális része a hullámfüggvények változik csak  $E_S \rightarrow E_{n,l}$

s, p, d, f átmenet felmaradása a Coulomb korr. miatt az s-ok között

Mi az optikai ( $h\nu \leq 10\text{eV}$ ) csak a legkülső bűj elektronjainak gerjesztéseit tekintjük. Persze több külső elektron is lehet, ekkor antiszimmetrizált sorsokat hullámfüggvényekkel dolgozunk.

$L = \sum_i l_i, S = \sum_i s_i$  - val minden ugyanaz, ha ettől tekintünk a konfiguráció keverékét

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Elektrongerjesztések spektroszkópiája

Hidrogén-szerű atom optikai átmenetei

VI./5.

Kiválasztási szabályok:

EO:  $\langle f | E_x | i \rangle$

• paritásváltó (MD, EQ paritásváltó)

•  $|\Psi\rangle = |\tau\rangle \otimes |\sigma\rangle \Rightarrow \langle s^+ | s^+ \rangle \langle \tau^+ | E_x | \tau^- \rangle = \sum_{s_i, s_j} \langle \tau^+ | E_x | \tau^- \rangle$   
vagyis, ha  $\sigma$  és  $\tau$  keveri, akkor EO operátor nem változtatja meg a spin csak a pályamomentumot

• H-szerű atomra:  $\sum_{s_i, s_j} \langle R_{nl}^1(r) Y_l^{m_l} | r Y_1^{m_1} | R_{n'l'}^1(r) Y_{l'}^{m_{l'}} \rangle = \sum_{s_i, s_j} \langle R_{nl}^1(r) | r | R_{n'l'}^1(r) \rangle \underbrace{\langle Y_l^{m_l} | Y_1^{m_1} | Y_{l'}^{m_{l'}} \rangle}_{\text{ez a rész adja a kiválasztási szabályt}}$

- $\Rightarrow$  {  
I.  $m_l = m_{l'} + m_{m_1}$   
II.  $l + l' + 1$  páros (paritás kiv. szabály)  
III.  $|l - l'| \leq 1 \leq l + l'$

II. + III.:  $s \rightarrow p, p \rightarrow d, d \rightarrow f$  ( $l - l' = \pm 1$ )

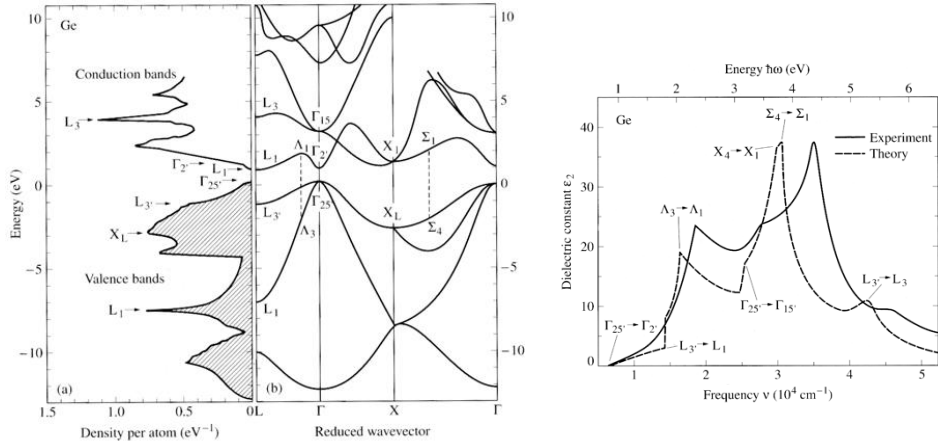
I.: foton polarizációjára  $m_{m_1}$

$\langle f | E_x | i \rangle = \langle f | \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_1^1 - Y_1^{-1}) | i \rangle; \langle f | E_y | i \rangle \propto \langle f | Y_1^1 + Y_1^{-1} | i \rangle$   
 $\langle f | E_z | i \rangle \propto \langle f | Y_0^0 | i \rangle; \langle f | E(x \pm iy) | i \rangle \propto \langle f | Y_1^{\pm 1} | i \rangle$

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Elektronerjesztések spektroszkópiája

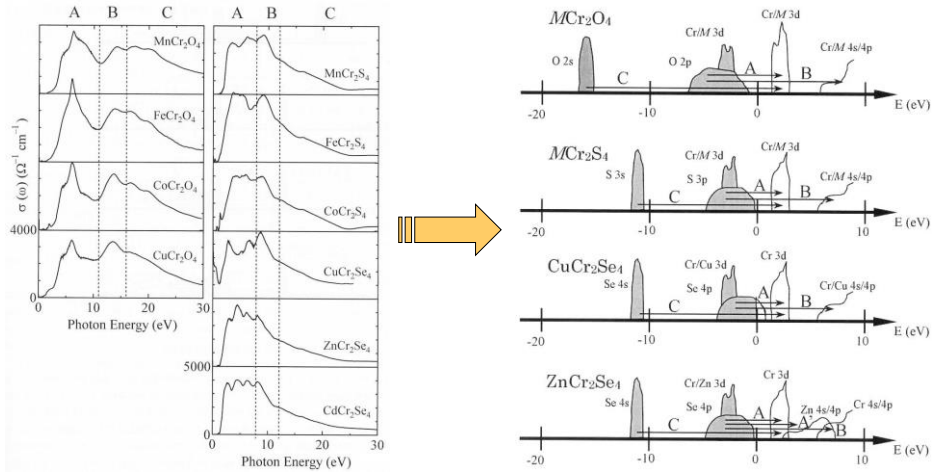
### Germánium sáv szerkezete és abszorpciós spektruma



Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Elektronerjesztések spektroszkópiája

### Sáv-sáv átmenetek



Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk



## Elektrongerjesztések spektroszkópiája

### Exciton gerjesztések

$\text{Cu}_2\text{O}$ : direkt sáv-sáv átmenet tiltott a szimmetria miatt, de "p" típusú ( $l=1$ ) exciton állapotokba való gerjesztés megengedett.

P.W. Baumeister, PR 121, 359 (1957)

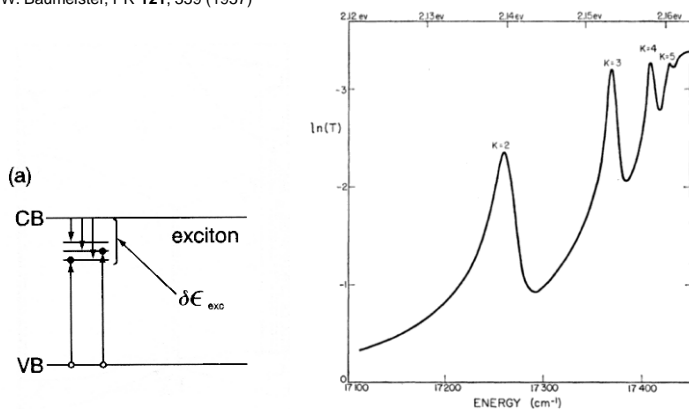
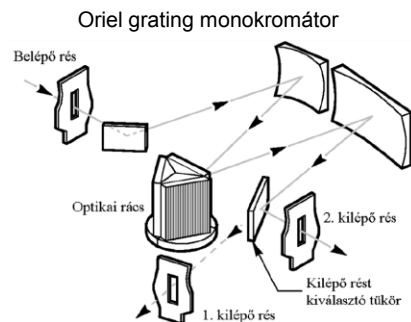
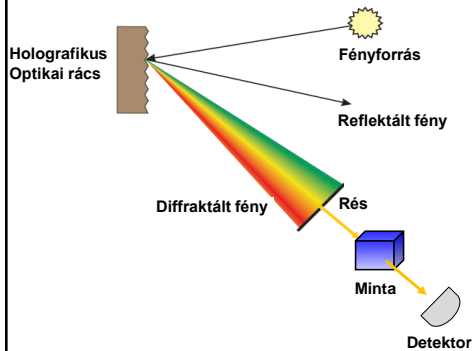


FIG. 6. The logarithm of the transmission as a function of photon energy of a  $\text{Cu}_2\text{O}$  sample at  $77^\circ\text{K}$ , showing the details of the yellow series of exciton lines.

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Elektrongerjesztések spektroszkópiája

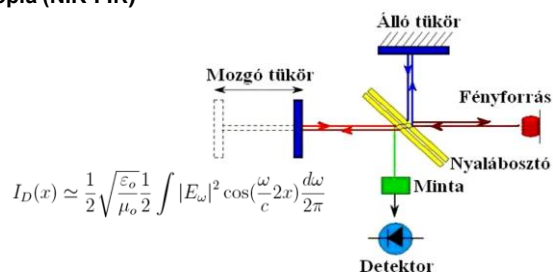
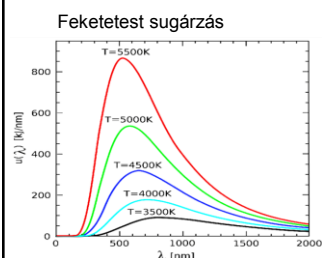
### Diszperziós spektroszkópia (UV-NIR)



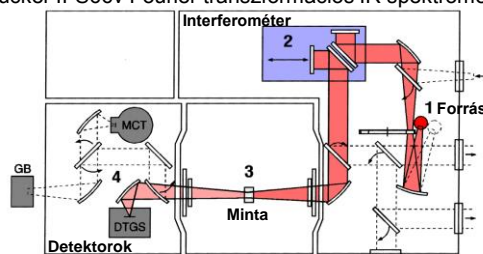
Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Elektronerjesztések spektroszkópiája

### Fourier transzformációs spektroszkópia (NIR-FIR)



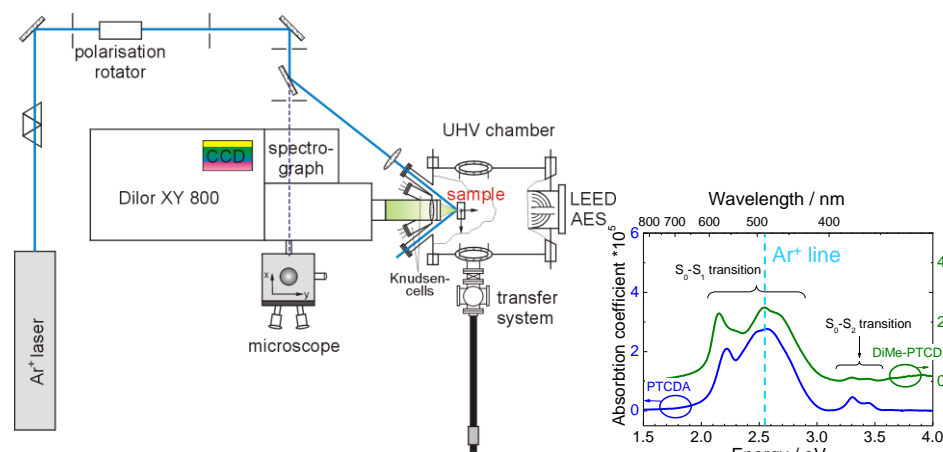
### Brucker IFS66v Fourier transzformációs IR spektrométer



Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Elektronerjesztések spektroszkópiája

### Raman spektrométer



#### Dilor XY 800 Spectrometer

Monochromatic light source: Ar<sup>+</sup> Laser (2.54eV), Detector: CCD

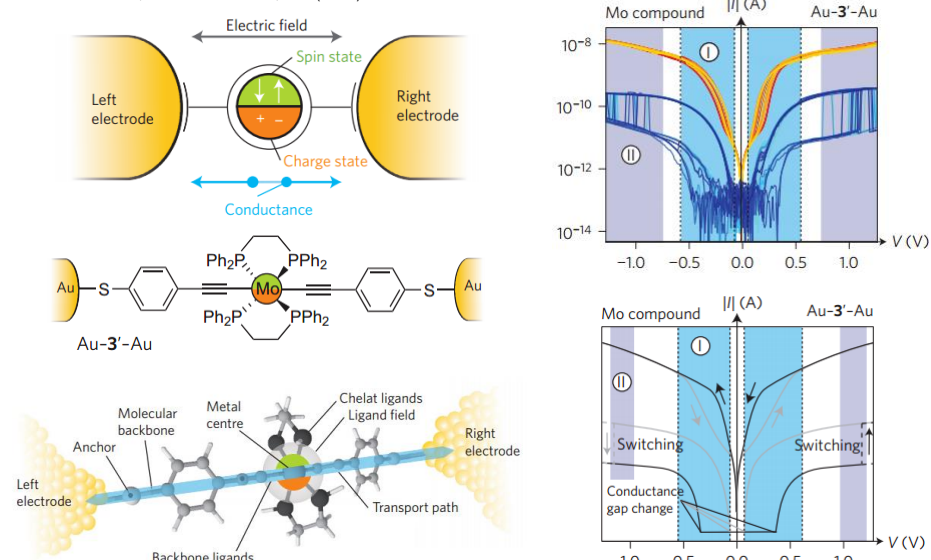
- resonance condition with the absorption band of the **organic crystalline material**.
- resolution: 1.2 cm<sup>-1</sup> to 3.5 cm<sup>-1</sup>.

Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Rezgési spektroszkópia

### Molekulapályák, töltésállapot mérése vezetőképességgel

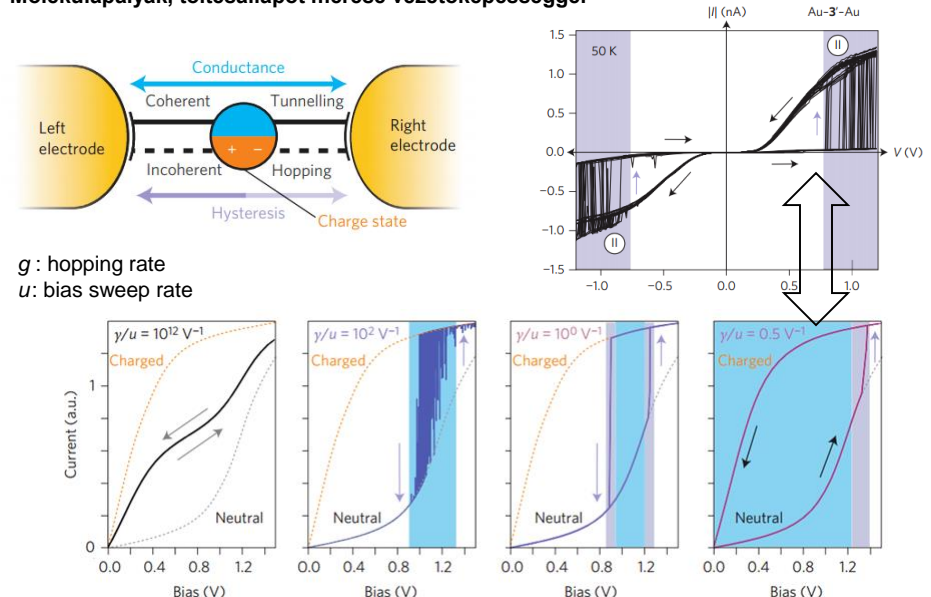
Schwartz et al., Nat. Nanotech. 11, 170 (2016)



Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Rezgési spektroszkópia

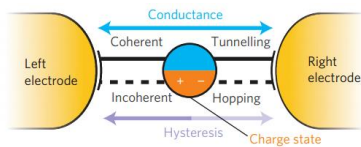
### Molekulapályák, töltésállapot mérése vezetőképességgel



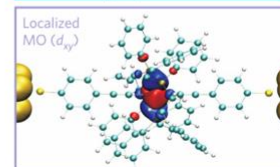
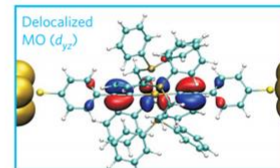
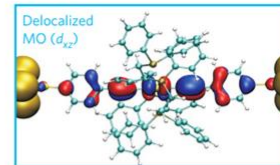
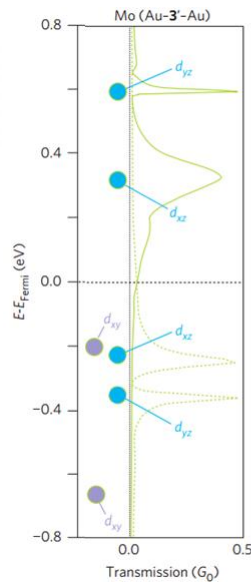
Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk

## Rezgési spektroszkópia

### Molekulapályák, töltésállapot mérése vezetőképességgel



"Here, the conductance is governed by a coherent tunneling channel mediated by a delocalized molecular orbital (MO) ('fast channel'), whereas hysteresis is related to charging of a localized MO in an electron-hopping channel ('slow channel'). The probability that the localized MO is occupied determines the respective conductance contributions from the two charging states at every bias increase."



Nanotechnológia és anyagtudomány: optikai spektroszkópia blokk