

# STACIONÁRNÍ STAVY MNOHOATOMOVÝCH MOLEKUL Z HLEDISKA OPTICKÉ SPEKTROSKOPIE

## 1. Hamiltonián mnohoatomové molekuly

$N$  jader o hmotnostech  $M_j = A_j M_0$ , nábojích  $Q_j = Z_j q_{el}$  a prostorových souřadnicích  $\vec{R}_j \equiv (X_j; Y_j; Z_j)$ ,  $j=1, \dots, N$ ;  $A_j$  a  $Z_j$  jsou hmotové a atomové číslo.

$n$  elektronů o hmotnostech  $m_{el}$ , nábojích  $-q_{el}$  a prostorových souřadnicích  $\vec{r}_i \equiv (x_i; y_i; z_i)$ ,  $i=1, \dots, n$ .

$$\text{Pro neutrální molekulu } n = \sum_{j=1}^N Z_j$$

Pro základní charakteristiku optických přechodů:

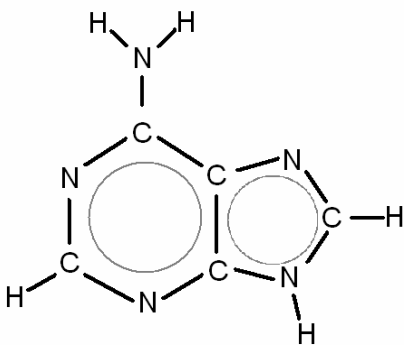
- zanedbání všech členů popisujících energii závislou na spinu (spin-spinová a spin-orbitální interakce)
- zbývají elektrostatické interakce nezávislé na spinech; Hamiltonián obsahuje pouze operátory týkající se prostorových souřadnic (lze tedy separovat spinové a prostorové souřadnice):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}, \quad (1)$$

$$\text{kde } \hat{T} = \hat{T}_{el} + \hat{T}_{jad} = -\frac{\hbar^2}{2m_{el}} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2M_0} \sum_{j=1}^N \frac{1}{A_j} \Delta_j^{jad} \quad (2)$$

$$\text{a } \hat{U} = -\frac{q_{el}^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1, j=1}^{n, N} \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{q_{el}^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1, i' > i}^{n, n} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|} + \frac{q_{el}^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1, j' > j}^{N, N} \frac{Z_j Z_{j'}}{|\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}|} \quad (3)$$

Příklad: molekula adeninu



$N = 15$  (5x C, 5x N, 5x H)

$n = 70$  (5x 6 (C), 5x 7 (N) 5x 1 (H))

Hamiltonián obsahuje 85 polohových vektorů, neboli 255 souřadnic.

## 2. Separace na jadernou a elektronovou část

Je snaha nalézt řešení  $\Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\})$  stacionární Schrödingerovy rovnice  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  (4)

ve tvaru  $\Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = \Phi(\{\vec{r}\}) \cdot \Theta(\{\vec{R}\})$ . (5)

Není to přesně takto možné, protože v prvním (nejdůležitějším) členu  $\hat{U}$  se kombinují souřadnice elektronů a jader. Protože však jsou jádra mnohem hmotnější než elektrony ( $M_0 = 1,66 \cdot 10^{-24}$  g,  $m_{el} = 9,11 \cdot 10^{-28}$  g), jsou jejich rychlosti mnohem menší než elektronů, a proto lze vyjít z řešení Schrödingerovy rovnice v aproximaci nepohyblivých jader ( $\{\vec{R}\}$  je soubor konstantních parametrů). Potom pro každý soubor  $\{\vec{R}\}$  dostaneme sadu stacionárních elektronových vlnových funkcí  $\Phi_{\{\vec{R}\}}(\{\vec{r}\})$ , které řeší jako vlnové funkce v  $\{\vec{r}\}$  rovnici

$$\hat{T}_{el} \Phi_{\{\vec{R}\}}(\{\vec{r}\}) + \hat{U} \Phi_{\{\vec{R}\}}(\{\vec{r}\}) = E(\{\vec{R}\}) \Phi_{\{\vec{R}\}}(\{\vec{r}\}) . \quad (6)$$

Pro stabilní molekulární systém mají význam lokalizovaná řešení, která jsou kvantovaná: elektronové kvantové stavy budeme obecně označovat  $e$ , tedy řešením rovnice (6) jsou energie  $E^e(\{\vec{R}\})$  (energetické nadplochy v prostoru různých  $\{\vec{R}\}$ ) a vlnové funkce  $\Phi^e_{\{\vec{R}\}}(\{\vec{r}\})$ . V některých případech budeme používat označení  $g$  pro základní elektronový stav.

Při dosazení do rovnice (4) dostaneme

$$\begin{aligned} \Phi^e_{\{\vec{R}\}}(\{\vec{r}\}) \hat{T}_{jad} \Theta(\{\vec{R}\}) + \Theta(\{\vec{R}\}) \hat{T}_{jad} \Phi^e_{\{\vec{R}\}}(\{\vec{r}\}) + \Phi^e_{\{\vec{R}\}}(\{\vec{r}\}) E^e(\{\vec{R}\}) \Theta(\{\vec{R}\}) = \\ = E \cdot \Phi^e_{\{\vec{R}\}}(\{\vec{r}\}) \Theta(\{\vec{R}\}) \end{aligned} \quad (7)$$

K tomu, aby z rovnice (7) bylo možné jednoduše vyloučit  $\Phi^e_{\{\vec{R}\}}(\{\vec{r}\})$ , brání druhý člen. Protože vlnová funkce  $\Phi^e_{\{\vec{R}\}}(\{\vec{r}\})$  závisí (parametricky) na souřadnicích jader, působí na ní operátor kinetické energie jader. Jedná se vlastně o vyjádření vlivu pohybu jader na pohyb elektronů. Lze tedy očekávat, že tento člen je malý oproti zbývajícím členům hamiltoniánu kvůli pomalému jadernému pohybu.

V nultém přiblížení lze tento člen zanedbat zcela (**Born-Oppenheimerova aproximace**). Vlnová rovnice jader je potom řešením rovnice:

$$\hat{T}_{jad} \Theta(\{\vec{R}\}) + E^e(\{\vec{R}\}) \Theta(\{\vec{R}\}) = E \cdot \Theta(\{\vec{R}\}) , \quad (8)$$

kde  $E^e(\{\vec{R}\})$ , což je elektronová energie zvýšená o energii repulze jader, má význam efektivní potenciální energie pro jádra.

Při přesnějším řešení můžeme druhý člen na levé straně rovnice (7) brát jako poruchu. V prvním řádu se tato oprava projeví změnou členu  $E^e(\{\vec{R}\})$  na

$$E_{ad}^e(\{\vec{R}\}) = E^e(\{\vec{R}\}) + \left\langle \Phi^e_{\{\vec{R}\}}(\{\vec{r}\}) \left| \hat{T}_{jad} \right| \Phi^e_{\{\vec{R}\}}(\{\vec{r}\}) \right\rangle_{el} \quad (9)$$

(tzv. **adiabatická aproximace**). V dalším nebudeme rozlišovat mezi  $E^e(\{\vec{R}\})$  a  $E_{ad}^e(\{\vec{R}\})$ .

Poznámka: Uvedené aproximace jsou oprávněné pouze pro elektronové stavy, které jsou dostatečně energeticky odlišné od ostatních elektronových stavů.

Rovnice (8) je rovnice Schrödingerova rovnice pro pohyb jader. Vystupuje v ní  $3N$  souřadnic, ale efektivní potenciální energie  $E^e(\{\vec{R}\})$  závisí pouze na vzájemné poloze jader, to znamená na  $3N-6$  souřadnicích ( $3N-5$  pokud jsou atomy seřazené v přímce – lineární molekuly). Na zbývajících 6 (případně 5) souřadnic působí pouze operátor kinetické energie a reprezentují vnější translační a rotační pohyb molekuly.

Příklady:

molekula  $O_2$  : 3 stupně volnosti na pohyb translační, 2 na rotační, 1 na vnitřní  
molekula adeninu: 3 stupně volnosti na pohyb translační, 3 na rotační, 39 na vnitřní

### 3. Translační pohyb

Translační pohyb lze exaktně separovat přechodem do těžišťové soustavy souřadnic (inerciální)

$$\vec{R}_j = \vec{R}_j^{tez} + \vec{R}_{TEZ} \quad (10)$$

pak  $E^e(\{\vec{R}\}) = E^e(\{\vec{R}^{tez}\})$  a

$$\hat{T}_{jad} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{TEZ} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1, k=1}^{N-1, N-1} \beta_{jk} \left( \frac{\partial^2}{\partial X_j^{tez} \partial X_k^{tez}} + \frac{\partial^2}{\partial Y_j^{tez} \partial Y_k^{tez}} + \frac{\partial^2}{\partial Z_j^{tez} \partial Z_k^{tez}} \right) \quad (11)$$

Potom lze separovat rovnici (8) na rovnici pro souřadnice těžiště a rovnici pohybu jader v těžišťové soustavě. Pro výslednou vlnovou funkci a stacionární energie pak platí

$$\Theta(\{\vec{R}\}) = \Theta^{tez}(\{\vec{R}^{tez}\}) T(\vec{R}_{TEZ}) \quad , \quad E = E^{tez} + E^{transl} \quad (12)$$

Pro pohyb jader nemá Schrödingerova rovnice operátor potenciální energie.

$$\text{Řešením je vlnová funkce "volné částice" } T(\vec{R}_{TEZ}) = \text{const exp}(-\vec{q} \cdot \vec{R}_{TEZ}) \quad (13)$$

$$\text{a pro energii a hybnost platí } \vec{p}^{transl} = \hbar \vec{q} \quad , \quad E^{transl} = \frac{\hbar^2 q^2}{2M} = \frac{1}{2} M v^2 \quad .$$

Energie volné translace není kvantovaná a může se měnit spojitě. V plynech v rovnovážném stavu se řídí statistickým rozdělením.

Příklad: Molekula  $O_2$  za teploty 300K ... střední kvadratická rychlost 484  $\text{ms}^{-1}$  .

V kondenzovaném prostředí je volný translační pohyb znemožněn mezimolekulárními interakcemi.

V **kapalinách** dochází ke stochastickému translačnímu pohybu – **translační difuze**. Popisuje se pomocí koeficientu translační difuze  $D_T$  . Mikroskopicky je definován pomocí pravděpodobnosti  $\Gamma_T(\vec{R}_{TEZ}, t)$  nalezení molekuly v místě  $\vec{R}_{TEZ}$  čase  $t$ . Pro difuzní pohyb platí

$$\frac{\partial \Gamma_T(\vec{R}_{TEZ}, t)}{\partial t} = -D_T \Delta \Gamma_T(\vec{R}_{TEZ}, t) \quad (14)$$

$D_T$  je totožný s koeficientem vystupujícím ve 2. Fickově zákonu pro vyrovnávání gradientů

$$\text{koncentrace } C(x) : \frac{\partial C(x)}{\partial t} = -D_T \frac{\partial^2 C(x)}{\partial x^2} \quad (15)$$

V **pevných látkách** se stupně volnosti původního translačního pohybu uplatňují v periodických mezimolekulárních pohybech – **mezimolekulární vibrace**.

### Interakce optického záření a translačního pohybu molekuly

1. Přímá výměna energie pouze mezi translačním pohybem molekuly a fotony není možná (absolutně zakázané přechody).

2. Translační pohyb je ovlivněn při absorpci nebo emisi fotonu, kdy se mění molekulární stavy v těžišťovém systému, tím, že se celková hybnost  $\vec{p}^{transl}$  zvýší nebo sníží o hybnost fotonu. Podobně při elastickém rozptylu, kdy jeden foton zaniká a vzniká jiný foton o téměř stejné frekvenci ale s jiným směrem šíření, vyrovnává změna hybnosti molekuly rozdíl hybností obou fotonů.

Příklad: Při absorpci fotonu o vlnové délce 800 nm molekulou  $O_2$  která byla původně nehybná, dostane molekula rychlost  $0,016 \text{ ms}^{-1}$ .

3. Na druhé straně translační pohyb mění frekvenční podmínku pro optickou rezonanci (rovnost mezi energií fotonu a rozdílem energií dvojice stacionárních stavů) díky **Dopplerově jevu**. Při pohybu

molekuly rychlostí  $v$  vzhledem ke zdroji je vnímán frekvenční posun  $\Delta \nu = \frac{v}{c} \nu$ .

Příklad: U kyslíku se střední kvadratickou rychlostí  $484 \text{ ms}^{-1}$  se původně ostrá rezonance na vlnové délce  $\lambda_{rez} = 800 \text{ nm}$  rozmaže na  $\lambda_{rez} = (800,0000 \pm 0,0013 \text{ nm})$ .

Spektroskopické techniky pracující s rozlišením a efekty rozšiřujícími spektrální čáry na úrovni nebo pod úrovni Dopplerova rozšíření: dopplerovská a subdopplerovská spektroskopie.

## 4. Rotační pohyb

Eliminace vnější rotace molekuly – přechod do rotující těžišťové soustavy, která sleduje pohyb hlavních os tenzoru momentu setrvačnosti. Polohové souřadnice  $\{\vec{R}^{tez}\}$  se transformují na 3 Eulerovy úhly  $\epsilon_i$  a na  $3N-6$  (případně  $3N-5$ ) vnitřních souřadnic  $\{\xi\}$ , které už nemají charakter polohových vektorů:  $\{\vec{R}\} \rightarrow \vec{R}_{TEZ}, \{\epsilon\}, \{\xi\}$ .

Platí  $E^e(\{\vec{R}\}) = E^e(\{\vec{R}^{tez}\}) = E^e(\{\xi\})$ .

Je snaha separovat operátor kinetické energie na  $\hat{T}_{jad} = \hat{T}^{transl} + \hat{T}^{rot} + \hat{T}^{vnitrni}$ , kde by každý z dílčích operátorů působil jen na jeden typ souřadnic a pro energie platilo  $E = E^{transl} + E^{rot} + E^{vnitrni}$ .

Tato separace bohužel není exaktně možná, protože přechodem do neinerciální soustavy dostaneme členy odpovídající zdánlivým silám (odstředivá a Coriolisova), kde se míchají vnitřní souřadnice a Eulerovy úhly.

V aproximaci zanedbání vlivu vnitřních pohybů na rotaci (aproximace fixní vzájemné polohy jader)

$$\text{platí } \hat{T}^{rot} = \frac{\hat{L}^2}{2J_a} + \left( \frac{1}{2J_b} - \frac{1}{2J_a} \right) \hat{L}_b^2 + \left( \frac{1}{2J_c} - \frac{1}{2J_a} \right) \hat{L}_c^2, \quad (16)$$

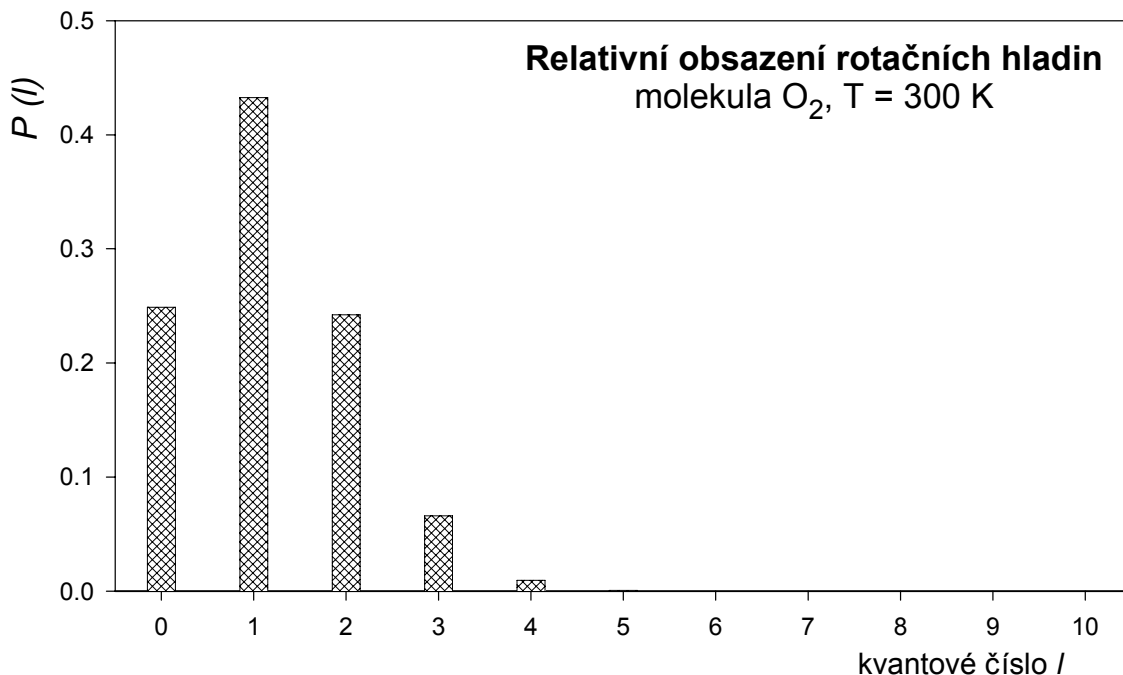
kde  $\hat{L}, \hat{L}_a, \hat{L}_b$  jsou operátor celového impulsmomentu a operátory impulsmomentu ve směru hlavních os  $a, b$  momentu setrvačnosti.

$$\text{V případě dvouatomové molekuly se zjednodušuje na } \hat{T}^{rot} = \frac{\hat{L}^2}{2J}. \quad (17)$$

$$\text{Řešením Schrödingerova rovnice je v tomto případě } E_l^{rot} = \frac{\hbar^2}{2J} l(l+1), \quad l = 0, 1, \dots \quad (18)$$

Pro každou hodnotu rotačního kvantového čísla  $l$  je energetická hladina  $(2l + 1) \times$  degenerovaná.

Příklad: Pro molekulu kyslíku je za teploty 300 K následující rozložení obsazení rotačních hladin:



V kondenzovaném prostředí je volný rotační pohyb znemožněn mezimolekulárními interakcemi.

**V kapalinách** dochází vedle translačního i ke stochastickému rotačnímu pohybu – *rotační difuze*. Popisuje se pomocí koeficientu rotační difuze  $\mathbf{D}_R$ , který je tenzorovou veličinou pro molekuly s různými hlavními momenty setrvačnosti. Mikroskopicky je definován pomocí pravděpodobnosti  $\Gamma_R(\{\varepsilon\}, t)$  nalezení molekuly v orientaci danou trojicí Eulerových úhlů v čase  $t$ .

Pro rotační difuzní pohyb platí

$$\frac{\partial \Gamma_R(\{\varepsilon\}, t)}{\partial t} = - \sum_{n=1, m=1}^{3,3} (\mathbf{D}_R)_{nm} \frac{\partial^2 \Gamma_R(\{\varepsilon\}, t)}{\partial \varepsilon_n \partial \varepsilon_m} \quad (19)$$

Makroskopické vyjádření pro rotační difuzi není.

**V pevných látkách** se stupně volnosti původního translačního pohybu uplatňují v periodických kývavých pohybech molekul – **librace**.

### Interakce optického záření a rotačního pohybu molekuly

1. U molekul s nenulovým elektrickým dipólovým momentem může docházet k absorpčním a emisním přechodům mezi rotačními stavy. Přitom platí výběrové pravidlo, že jsou povolené pouze přechody, kde se rotační číslo  $l$  mění o jedničku. Rezonanční frekvence pro jednotlivé přechody tedy postupně roste:

$$\begin{aligned} 0 \rightarrow 1 \dots h\nu_{01} &= \frac{\hbar^2}{2J} 1 \cdot 2 - \frac{\hbar^2}{2J} 0 \cdot 1 = \frac{\hbar^2}{J} \\ 1 \rightarrow 2 \dots h\nu_{12} &= \frac{\hbar^2}{2J} 2 \cdot 3 - \frac{\hbar^2}{2J} 1 \cdot 2 = 2 \frac{\hbar^2}{J} \\ 2 \rightarrow 3 \dots h\nu_{23} &= \frac{\hbar^2}{2J} 3 \cdot 4 - \frac{\hbar^2}{2J} 2 \cdot 3 = 3 \frac{\hbar^2}{J} \\ 3 \rightarrow 4 \dots h\nu_{34} &= \frac{\hbar^2}{2J} 4 \cdot 5 - \frac{\hbar^2}{2J} 3 \cdot 4 = 4 \frac{\hbar^2}{J} \end{aligned} \quad (20)$$

... atd.

Příklad: Pro molekulu  $O_2$  je rezonanční frekvence rotačního přechodu  $\nu_{01} = 2,7 \cdot 10^{11}$  Hz, čemuž odpovídá vlnová délka 1,1 mm.

2. Rotační přechody se mohou kombinovat s přechody mezi vnitřními energetickými stavy molekuly – například při vibračním přechodu se současně může zvýšit nebo snížit rotační energie. V plynech proto vznikají kolem čar vibračních přechodů „hřebínky“ ekvidistantně položených čar **vibračně-rotačních** přechodů. Podobně existují i **elektronově-vibračně-rotační** přechody. V kondenzovaných látkách se zabrzděnou volnou rotací molekul způsobuje difuzně-rotační pohyb pouze rozšíření případně deformaci pásu vnitřního přechodu. Podobně se za pokojových a vyšších teplot projevují librační pohyby v pevných látkách.

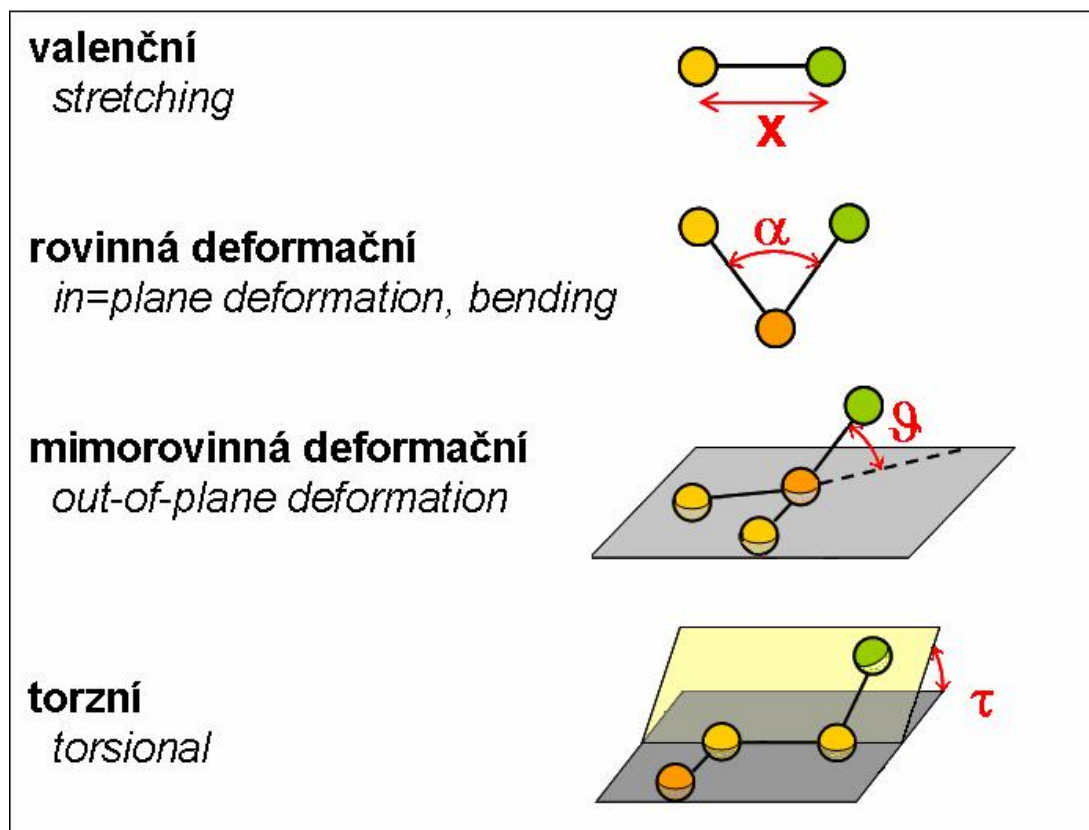
## 5. Vibrační stavy mnohoatomových molekul

Vycházíme z předpokladu, že vnější pohyb molekuly byl odseparován. Potom zůstává Schrödingerova rovnice pro vzájemný pohyb jader

$$\hat{T}_{jad}^{vnitřní} \Theta(\{\xi\}) + E^e(\{\xi\}) \Theta(\{\xi\}) = E^{vnitřní} \cdot \Theta(\{\xi\}) \quad , \quad (21)$$

která obsahuje  $3N-6$  ( $3N-5$ ) vnitřních souřadnic.

Vnitřní souřadnice už nemají charakter původních kartézských souřadnic. Lze je zavádět různým způsobem. Nejčastější jsou tzv. **valenčně-silové souřadnice**, které vystihují geometrii uspořádání skupin atomů spojených chemickými vazbami:



Explicitní tvar operátoru  $\hat{T}_{jad}^{vnitřní}$  je ve vnitřních souřadnicích velmi složitý, takže nedovoluje pokračovat v obecném řešení rovnice (21). Pro stabilní molekuly, kdy se jádra nacházejí v polohách blízkých minimu energie  $E^e(\{\xi\})$  daného elektronového stavu, se používá tzv. **aproximace malých výchylek**. Při ní vyjadřujeme okamžitou hodnotu vnitřní souřadnice pomocí odchylky od její hodnoty pro rovnovážnou polohu:  $\xi_j = \xi_j^0 + \Delta\xi_j$  ,  $j=1,2,\dots,3N-6(3N-5)$  . Aproximace malých výchylek vychází z toho, že  $\Delta\xi_j \ll \xi_j^0$  . Za tohoto předpokladu lze operátor kinetické energie vyjádřený ve výchylkách, které nyní představují nové souřadnice ve Schrödingerově rovnici (hodnoty  $\xi_j^0$  jsou konstantní parametry) napsat ve tvaru:

$$\hat{T}_{jad}^{vnitřní} = - \sum_{j,k=1}^{3N-6(3N-5)} (\mathbf{T})_{jk} \frac{\partial^2}{\partial \Delta\xi_j \partial \Delta\xi_k} \quad (22)$$

Závislost členu, který vyjadřuje potenciální energii v rovnici (21), na výchylkách z rovnovážné polohy můžeme vyjádřit Taylorovým rozvojem (možnost, že vnitřních souřadnic je jen  $3N-5$ , nebudeme dále explicitně uvádět):

$$E^e(\{\xi\}) \cong E^e(\{\xi^0\}) + \sum_{j=1}^{3N-6} \left. \frac{\partial E^e}{\partial \Delta \xi_j} \right|_{\{\xi\}=\{\xi^0\}} \cdot \Delta \xi_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^{3N-6} \left. \frac{\partial^2 E^e}{\partial \Delta \xi_j \partial \Delta \xi_k} \right|_{\{\xi\}=\{\xi^0\}} \cdot \Delta \xi_j \Delta \xi_k + \text{atd.} \quad (23)$$

Protože je rozvoj v minimu energie  $E^e(\{\xi\})$ , je člen prvního řádu nulový. Pokud zanedbáme členy vyššího než 2. řádu (**harmonická aproximace**), můžeme potenciální energii pro vnitřní pohyb jader vyjádřit vztahem

$$E^e(\{\xi\}) \cong E^e(\{\xi^0\}) + \sum_{j,k=1}^{3N-6} (F)_{jk} \cdot \Delta \xi_j \Delta \xi_k \quad (24)$$

a Schrödingerova rovnice bude mít tvar

$$\sum_{j,k=1}^{3N-6} \left[ (F)_{jk} \cdot \Delta \xi_j \Delta \xi_k - (T)_{jk} \frac{\partial^2}{\partial \Delta \xi_j \partial \Delta \xi_k} \right] \Theta(\{\Delta \xi\}) = \left[ E^{\text{vnitřní}} - E^e(\{\xi^0\}) \right] \Theta(\{\Delta \xi\}) . \quad (25)$$

Pro jednu vnitřní souřadnici, tj. v případě  $3N-6 = 1$ , je tato rovnice rovnicí lineárního harmonického oscilátoru s hmotností  $\mu = \frac{2\hbar^2}{T}$  a vlastní frekvencí  $f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{4FT}{\hbar^2}}$ . Rovnici (25) bychom tedy uměli vyřešit, pokud by se nám povedlo převést jí na diagonální tvar. Dá se ukázat, že to lze při použití lineární transformace souřadnic  $\{\Delta \xi\}$  na nové souřadnice  $\{\zeta\}$

$$\zeta_m = \sum_{j=1}^{3N-6} L_{mj} \Delta \xi_j \quad (26)$$

Tyto nové souřadnice se nazývají **normální souřadnice** a v nich se Hamiltonián v (25) redukuje do diagonální formy:

$$\sum_{i=1}^{3N-6} \left[ \left( \sum_{j,k=1}^{3N-6} (F)_{jk} L_{ji}^{-1} L_{ki}^{-1} \right) \zeta_i^2 - \left( \sum_{j,k=1}^{3N-6} (T)_{jk} L_{ji} L_{ki} \right) \frac{\partial^2}{\partial \zeta_i^2} \right] \Theta(\{\zeta\}) = E^{\text{vibr}} \Theta(\{\zeta\}) \quad , \quad (27)$$

kde  $E^{\text{vibr}} = E^{\text{vnitřní}} - E^e(\{\xi^0\})$ . Tím dostáváme Hamiltonián ve tvaru součtu  $3N-6$  Hamiltoniánů lineárních harmonických oscilátorů, které odpovídají nezávislým vibračním pohybům molekuly, které nazýváme **normální vibrační módy**. S ohledem na známý vztah mezi parametry oscilátoru a členy v jeho Hamiltoniánu můžeme rovnici (27) přepsat na

$$\sum_{i=1}^{3N-6} \left[ 2\pi^2 f_i^2 \mu_i \zeta_i^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_i} \frac{\partial^2}{\partial \zeta_i^2} \right] \Theta(\{\zeta\}) = E^{\text{vibr}} \Theta(\{\zeta\}) \quad , \quad (28)$$

kde  $f_i$  je frekvence a  $\mu_i$  efektivní hmotnost  $i$ -tého normálního módu. Celková vibrační vlnová funkce bude tedy součinem vlnových funkcí jednotlivých módů a celková vibrační energie jejich součtem:

$$\Theta_{\{n\}}(\{\zeta\}) = \prod_{i=1}^{3N-6} \mathfrak{G}_{n_i}^i(\zeta_i) \quad , \quad E_{\{n\}}^{\text{vibr}} = \sum_{i=1}^{3N-6} h f_i \left( n_i + \frac{1}{2} \right) . \quad (29)$$

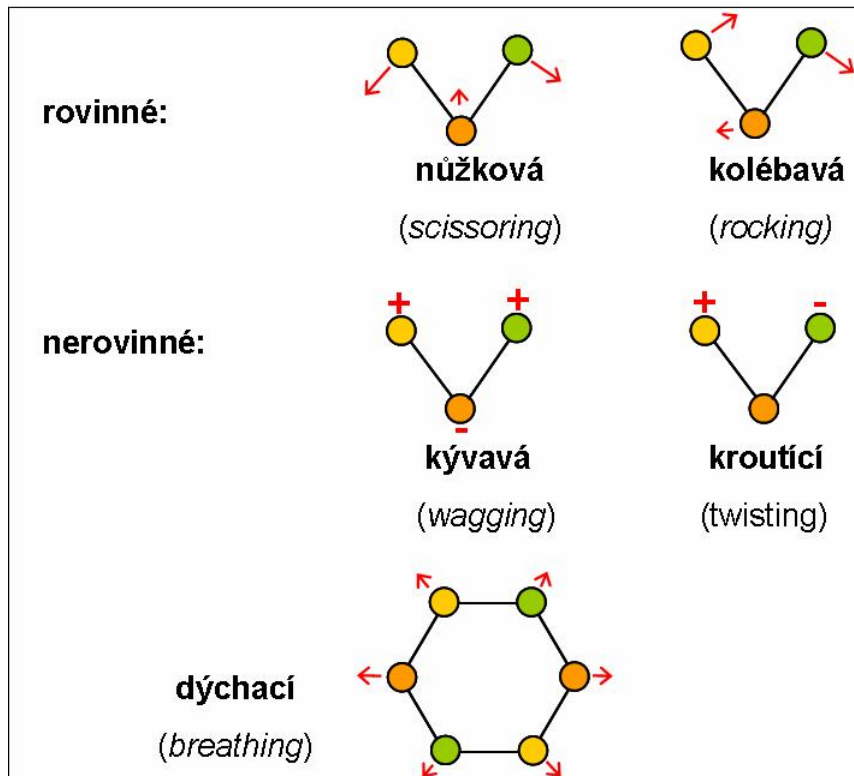
Při transformaci posunů vnitřních souřadnic na normální souřadnice bývá u symetrických molekul užitečným mezikrokem zavedení tzv. **souřadnic symetrie**, což jsou lineární kombinace  $\{\Delta \xi\}$ , které se při operacích symetrie molekuly transformují jako ireducibilní reprezentace bodové grupy. V souřadnicích symetrie přecházejí matice  $T$  a  $F$  na blokový tvar.



Charakterizace normálních vibračních módů. Jednotlivé normální vibrační módy představují obecně periodické změny celé řady vnitřních souřadnic. V řadě případů jsou však lokalizované na určitou skupinu nebo mají jednoduchou geometrickou interpretaci.

Normální módy, u kterých se mění dominantně jedna valenčně-silová souřadnice, nazýváme podle ní – tedy valenční, rovinné deformační, nerovinné deformační, torzní.

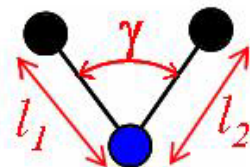
U změn několika souřadnic v jedné skupině mají speciální názvy tyto módy:



Popis kolektivních vibrací:

graficky (šípky, rovnovážná poloha a poloha s několikanásobně zvětšenými výchylkami, animace),  
 PED = distribuce potenciální energie  
 transformační matice

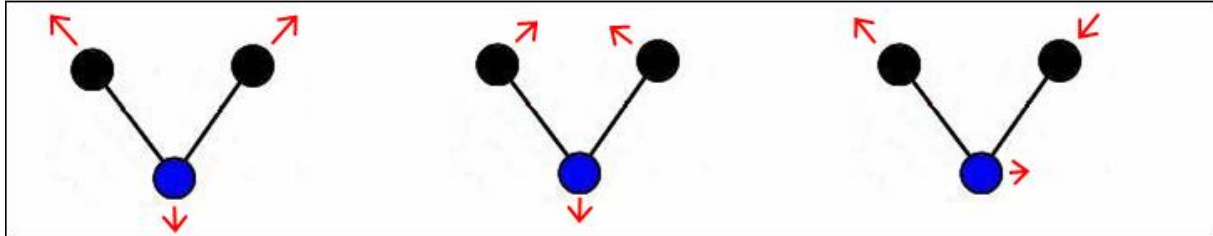
Příklad: Normální vibrační módy vody.  $\text{H}_2\text{O}$  má 3 atomy, tedy 3 vnitřní souřadnice. Zřejmě valenčně-silové souřadnice budou podle obrázku dvě valenční  $l_1$  a  $l_2$  a jedna deformační  $\gamma$ .



Zatímco deformační souřadnice je symetrická, u valenčních souřadnic musíme přejít k souřadnicím symetrickým a antisymetrickým vůči dvojčetné rotační ose (zároveň přejdeme na výchylky z rovnovážné polohy):

$$\{\Delta l_1, \Delta l_2, \Delta \gamma\} \rightarrow \left\{ \frac{\Delta l_1 + \Delta l_2}{2}, \frac{\Delta l_1 - \Delta l_2}{2}, \Delta \gamma \right\}$$

V případě této jednoduché molekuly jsou již souřadnice symetrie normálními souřadnicemi, protože v nich má Hamiltonián diagonální tvar. Normální módy vody jsou tedy tyto:



1. mód  
symetrický valenční

$$\zeta_1 = \frac{\Delta l_1 + \Delta l_2}{2}$$

$$f_1 = 1,08 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\tilde{\nu}_1 = 3601 \text{ cm}^{-1}$$

2. mód  
symetrický deformační

$$\zeta_2 = \Delta \gamma$$

$$f_2 = 4,83 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

$$\tilde{\nu}_2 = 1609 \text{ cm}^{-1}$$

3. mód  
antisymetrický deformační

$$\zeta_3 = \frac{\Delta l_1 - \Delta l_2}{2}$$

$$f_3 = 1,11 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\tilde{\nu}_3 = 3696 \text{ cm}^{-1}$$

Některé skupiny atomů si zachovávají své typické normální módy v různých molekulách a lze je proto podle příslušných vibračních frekvencí identifikovat. Hovoříme pak o tzv. **charakteristických vibracích**.

Některé charakteristické vibrace:

|             |                       |                   |                       |
|-------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|
| C (sp1) – H | 3300 cm <sup>-1</sup> | C (sp2) = O       | 1700 cm <sup>-1</sup> |
| C (sp2) – H | 3020 cm <sup>-1</sup> | C (sp2) = N       | 1650 cm <sup>-1</sup> |
| C (sp3) – H | 2960 cm <sup>-1</sup> | C (sp1) ≡ C (sp1) | 2050 cm <sup>-1</sup> |
| O – H       | 3680 cm <sup>-1</sup> | C (sp2) = C (sp2) | 1650 cm <sup>-1</sup> |
| S – H       | 2570 cm <sup>-1</sup> | C (sp3) - C (sp3) | 900 cm <sup>-1</sup>  |
| N – H       | 3500 cm <sup>-1</sup> | P = O             | 1270 cm <sup>-1</sup> |

Případy, kdy neplatí harmonická aproximace

1. Anharmonický potenciál – hladiny vibrační energie nejsou ekvidistantní
2. Zabrzděné rotace – štěpení vibračních hladin tunelovým efektem.
3. Fermiho rezonance – při náhodné shodě energií dvou vibračních módů s různými kvantovými čísly dochází ke kombinaci módů a vytvoření více oddělených energetických hladin.

Vliv mezimolekulárních interakcí na vibrační stavy

Vliv okolních molekul na vibrační stavy je do určité míry odstíněn elektronovým obalem, takže si vibrační módy zachovávají svůj charakter. Dochází ale k mírným změnám – například mezimolekulární interakce zpravidla vedou u valenčních vibrací ke snížení frekvence, neboť se zvyšuje efektivní hmotnost.

Nejvíce se projevuje vznik vodíkových můstků. Ten vede ke snížení frekvence valenční vodíkové vibrace až o několik stovek cm<sup>-1</sup>. Naopak u deformačních vodíkových vibrací se může frekvence zvýšit.

## 6. Elektronové stacionární stavy molekul

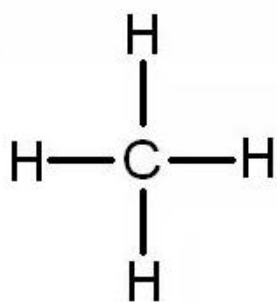
Při řešení Schrödingerovy rovnice (6) se užívá celá řada aproximací. Je snaha separovat jednoelektronové vlnové funkce a po jejich určení konstruovat elektronovou konfiguraci obsazením jednoelektronových prostorových vlnových funkcí (orbitalů) elektrony s příslušnou orientací spinu ( $s_z = \pm \frac{1}{2}$ ).

Často se používá *metoda selfkonzistentního pole* (SCF), kdy se řeší vlnová rovnice pro jednoelektronové prostorové vlnové funkce – interakce s ostatními elektrony se aproximuje efektivním elektrostatickým potenciálem pocházejícím ze středování přes souřadnice všech ostatních elektronů. Nedostatek – nazapočítává se tzv. *korelační energie*. Proto se používají další přístupy: Moeller-Plessetova metoda – MPn, oprava technikou poruchového počtu nebo metoda funkcionálu elektronové hustoty – DFT, počítání s celkovou elektronovou hustotou, které naopak přeceňuje korelační energii.

Při hledání jednoelektronových funkcí se nyní vychází z báze abstraktních analytických funkcí - *ab initio* výpočty. Pro charakterizaci elektronových stavů v optické spektroskopii se ale vychází z jednoduššího semiempirického přístupu metodou MOLCAO, tj. „Molecular Orbitals as Linear Combination of Atomic Orbitals“. Přitom se ještě používá aproximace valenční sféry, což znamená, že u elektronů pocházejících z vnitřních slupek atomů skládajících molekulu se předpokládá, že zůstávají na atomových orbitalech a jejich vlnové funkce se při popisovaných optických přechodech nemění. To je oprávněné u elektronových spekter mimo vakuovou UV oblast.

Aplikace přístupu MOLCAO k řešení elektronové struktury:

### (i) Molekula METANU



#### Valenční atomové orbitaly:

$$4 \times \chi_{sp^3}^C, \chi_{1s}^{H_1}, \chi_{1s}^{H_2}, \chi_{1s}^{H_3}, \chi_{1s}^{H_4}$$

celkem 8 AO

---

#### Molekulární orbitaly:

$$4 \times \sigma_{C-H}, 4 \times \sigma_{C-H}^*$$

celkem 8 MO

---

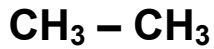
#### valenční elektrony:

$$\text{počet } 1 \times 4 + 4 \times 1 = 8$$

elektronová konfigurace základního stavu  
obsazeny .... všechny  $\sigma$  orbitaly

možné typy elektronových přechodů:  $\sigma - \sigma^*$

## (ii) Molekula ETANU

**Valenční atomové orbitaly:**

$$2 \times \left( 4 \times \chi_{sp^3}^C \right), 6 \times \chi_{1s}^H$$

celkem 14 AO

**Molekulární orbitaly:**

$$6 \times \sigma_{C-H}, 1 \times \sigma_{C-C}, 6 \times \sigma_{C-H}^*, 1 \times \sigma_{C-C}^*$$

celkem 14 MO

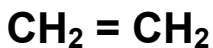
**valenční elektrony:**

$$\text{počet } 2 \times 4 + 6 \times 1 = 14$$

elektronová konfigurace základního stavu  
obsazeny .... všechny  $\sigma$  orbitaly

možné typy elektronových přechodů:  $\sigma - \sigma^*$ 

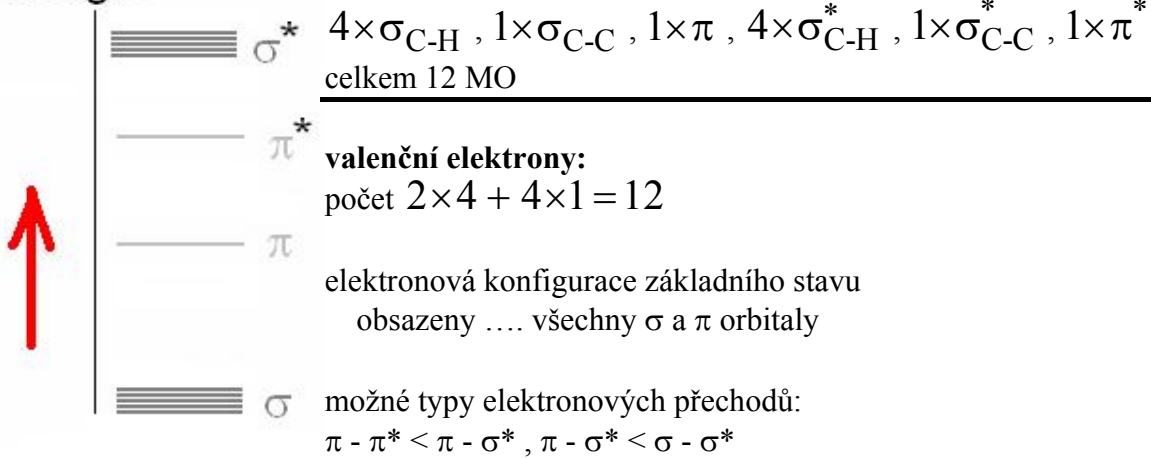
## (iii) Molekula ETENU

**Valenční atomové orbitaly:**

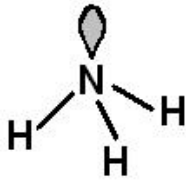
$$2 \times \left( 3 \times \chi_{sp^2}^C \right), 2 \times \left( 1 \times \chi_{2p_z}^C \right), 4 \times \chi_{1s}^H$$

celkem 12 AO

energie



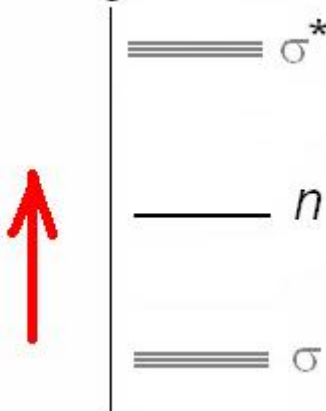
## (iv) Molekula ČPAVKU

**Valenční atomové orbitaly:**

$$4 \times \chi_{sp^3}^N, 3 \times \chi_{1s}^H$$

celkem 7 AO

energie

**Molekulární orbitaly:**

$$3 \times \sigma_{N-H}, 3 \times \sigma_{N-H}^*, 1 \times \chi_{sp^3}^N = n$$

celkem 7 MO

**valenční elektrony:**

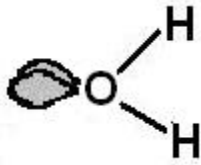
$$\text{počet } 1 \times 5 + 3 \times 1 = 8$$

elektronová konfigurace základního stavu  
obsazeny .... všechny  $\sigma$  orbitaly a  $n$  orbital

možné typy elektronových přechodů:

$$n - \sigma^* < \sigma - \sigma^*$$

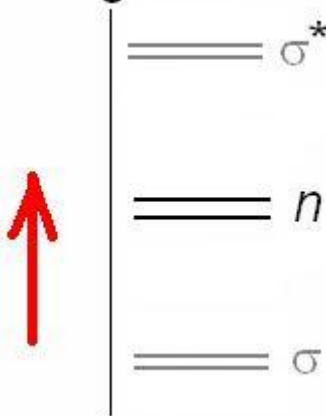
## (v) Molekula VODY

**Valenční atomové orbitaly:**

$$4 \times \chi_{sp^3}^O, 2 \times \chi_{1s}^H$$

celkem 6 AO

energie

**Molekulární orbitaly:**

$$2 \times \sigma_{O-H}, 2 \times \sigma_{O-H}^*, 2 \times \chi_{sp^3}^O = 2 \times n$$

celkem 6 MO

**valenční elektrony:**

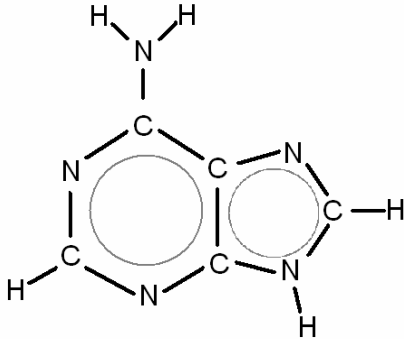
$$\text{počet } 1 \times 6 + 2 \times 1 = 8$$

elektronová konfigurace základního stavu  
obsazeny .... oba  $\sigma$  orbitaly a oba  $n$  orbitaly

možné typy elektronových přechodů:

$$n - \sigma^* < \sigma - \sigma^*$$

## (vi) Molekula ADENINU

**AO:**

$$5 \times \left( 3 \times \chi_{sp^2}^C \right), 5 \times \chi_{p_z}^C, 5 \times \left( 3 \times \chi_{sp^2}^N \right), 5 \times \chi_{p_z}^N,$$

$$5 \times \chi_{1s}^H$$

celkem 45 AO

**MO:**

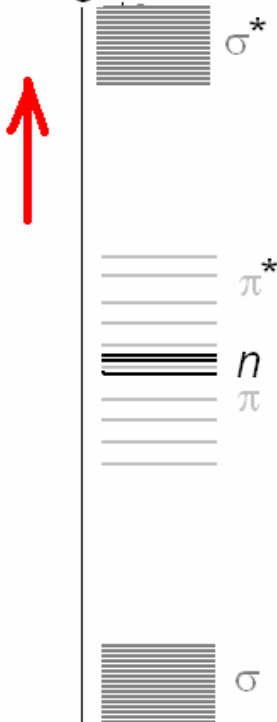
$$2 \times \sigma_{C-H}, 2 \times \sigma_{C-H}^*, 3 \times \sigma_{N-H}, 3 \times \sigma_{N-H}^*$$

$$9 \times \sigma_{C-N}, 9 \times \sigma_{C-N}^*, 2 \times \sigma_{C-C}, 2 \times \sigma_{C-C}^*$$

$$10 \times \pi, 3 \times n \left( \equiv \chi_{sp^2}^N \right)$$

celkem 45 MO

energie

**valenční elektrony:**

$$\text{počet } 5 \times 4 + 5 \times 5 + 5 \times 1 = 50$$

elektronová konfigurace základního stavu

obsazeny .... všechny  $\sigma$  orbitaly (32 elektronů)všechny  $n$  orbitaly (6 elektronů)6 nejnižších  $\pi$  orbitalů(obvykle se tyto orbitaly označují  $\pi$  a zbývající 4 ne-obsazené v základním elektronovém stavu jako  $\pi^*$ )**možné typy elektronových přechodů:**nejnižší rezonanční frekvence:  $\pi - \pi^*$ ,  $n - \pi^*$ vyšší rezonanční frekvence:  $\pi - \sigma^*$ ,  $n - \sigma^*$ ,  $\sigma - \pi^*$ nejvyšší rezonanční frekvence:  $\sigma - \sigma^*$

Vliv spinu na energie elektronových stavů

- Elektronový přechod - elektron přejde z orbitalu  $\varphi_I$  na orbital  $\varphi_J$ .
- Při absorpčním přechodu předpokládáme výchozí základní stav s obsazením orbitalu  $\varphi_I$  dvěma elektrony (označení čísla 1,2).
- Spinové části vlnové funkce elektronu označíme  $\alpha$  ( $s_z = 1/2$ ) a  $\beta$  ( $s_z = -1/2$ ).
- Vlnová funkce týkající se této dvojice elektronů. Pro zachování antisymetrie vůči výměně elektronů se musí konstruovat jako lineární kombinace Slaterových determinantů.

Základní stav – jediný Slaterův determinant:

$$SD_{II}(1,2) = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \varphi_I(1)\alpha(1) & \varphi_I(2)\alpha(2) \\ \varphi_I(1)\beta(1) & \varphi_I(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{2} \varphi_I(1)\varphi_I(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (30)$$

Protože je jediný, je to zároveň hledaná vlnová funkce, tedy  $\Phi_{S_0}(1,2) = SD_{II}(1,2)$ . Tato vlnová funkce je vlastní vlnovou funkcí operátoru celkového spinu i operátoru celkové projekce spinu do osy z. Je symetrická vůči výměně elektronů v prostorové části a antisymetrická v části spinové. Celková velikost spinu je rovna nule (velikost projekce do osy z je samozřejmě rovněž nula).

Excitovaný stav – čtyři možné Slaterovy determinanty:

$$SD_{IJ}^i(1,2) = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \varphi_I(1)\alpha(1) & \varphi_I(2)\alpha(2) \\ \varphi_J(1)\alpha(1) & \varphi_J(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{2} [\varphi_I(1)\varphi_J(2) - \varphi_J(1)\varphi_I(2)] \alpha(1)\alpha(2)$$

$$SD_{IJ}^{ii}(1,2) = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \varphi_I(1)\beta(1) & \varphi_I(2)\beta(2) \\ \varphi_J(1)\beta(1) & \varphi_J(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{2} [\varphi_I(1)\varphi_J(2) - \varphi_J(1)\varphi_I(2)] \beta(1)\beta(2)$$

$$\begin{aligned} SIDet_{IJ}^{iii}(1,2) &= \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \varphi_I(1)\alpha(1) & \varphi_I(2)\alpha(2) \\ \varphi_J(1)\beta(1) & \varphi_J(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{2} [\varphi_I(1)\varphi_J(2)\alpha(1)\beta(2) - \varphi_J(1)\varphi_I(2)\beta(1)\alpha(2)] \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} SIDet_{IJ}^{iv}(1,2) &= \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \varphi_I(1)\beta(1) & \varphi_I(2)\beta(2) \\ \varphi_J(1)\alpha(1) & \varphi_J(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{2} [\varphi_I(1)\varphi_J(2)\beta(1)\alpha(2) - \varphi_J(1)\varphi_I(2)\alpha(1)\beta(2)] \end{aligned}$$

První dva determinanty jsou vlastní funkcí operátoru celkového spinu i operátoru celkové projekce spinu do osy z, takže je můžeme přímo brát jako možné vlnové funkce:

$$\Phi_{T_{exc}}^{+1}(1,2) = \text{SIDet}_{IJ}^i(1,2) \quad , \quad \Phi_{T_{exc}}^{-1}(1,2) = \text{SIDet}_{IJ}^{ii}(1,2)$$

Pro druhé dva to neplatí, ale můžeme snadno získat vlnové funkce, které budou vlastními funkcemi operátorů spinu, jako jejich lineární kombinace:

$$\begin{aligned} \Phi_{T_{exc}}^0(1,2) &= \frac{1}{2} \left( \text{SIDet}_{IJ}^{iii}(1,2) + \text{SIDet}_{IJ}^{iv}(1,2) \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left[ \varphi_I(1)\varphi_J(2) - \varphi_J(1)\varphi_I(2) \right] \frac{1}{2} \left[ \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \right] \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{S_{exc}}(1,2) &= \frac{1}{2} \left( \text{SIDet}_{IJ}^{iii}(1,2) - \text{SIDet}_{IJ}^{iv}(1,2) \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left[ \varphi_I(1)\varphi_J(2) + \varphi_J(1)\varphi_I(2) \right] \frac{1}{2} \left[ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \right] \end{aligned}$$

Výsledkem jsou tedy čtyři 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.)

#### Rozdíl energií singletního a tripletního stavu se stejně obsazenými orbitaly

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:

$$\begin{aligned} \Delta E_T &= \left\langle \Phi_{T_{exc}}(1,2) \left| \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right| \Phi_{T_{exc}}(1,2) \right\rangle, \\ \Delta E_S &= \left\langle \Phi_{S_{exc}}(1,2) \left| \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right| \Phi_{S_{exc}}(1,2) \right\rangle \end{aligned} \quad (33)$$

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



$$C_{IJ} = \langle \varphi_I(1)\varphi_J(2) | \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \varphi_I(1)\varphi_J(2) \rangle = \langle \varphi_J(1)\varphi_I(2) | \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \varphi_J(1)\varphi_I(2) \rangle$$

a výměnného integrálu

(34)

$$K_{IJ} = \langle \varphi_I(1)\varphi_J(2) | \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \varphi_J(1)\varphi_I(2) \rangle = \langle \varphi_J(1)\varphi_I(2) | \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \varphi_I(1)\varphi_J(2) \rangle$$

Příspěvky k energii pak jsou:  $\Delta E_T = 2(C_{IJ} - K_{IJ})$ ,  $\Delta E_S = 2(C_{IJ} + K_{IJ})$ .

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.

#### Vliv mezimolekulárních interakcí na elektronové stavy

Elektronové 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.