

# TEORIE ABSORPČNÍCH PŘECHODŮ

## 1. Obecné vztahy

Jedná se nám o určení elektrického dipólového momentu přechodu

$\vec{d}_{12} = \langle \Psi^{e_2\{n_2\}}(R, r) | \hat{d}(R, r) | \Psi^{e_1\{n_1\}}(R, r) \rangle$ , kde operátor elektrického dipólového momentu lze vyjádřit jako součet elektronového a jaderného členu

$$\hat{d}(R, r) = \hat{d}_{el}(r) + \hat{d}_{jad}(R) = -q_{el} \sum_i \vec{r}_i + \sum_{J=1}^{3N-6} Q_J \vec{R}_J \quad (1)$$

Vlnovou funkci molekuly ve stavu 1 můžeme (při adiabatické aproximaci, vynechání vnějšího pohybu a aproximaci malých výchylek jader z rovnovážných poloh) vyjádřit (obdobně pro stav 2)

$$\Psi^{e_1\{n_1\}}(R, r) = \Phi_{\{R\}}^{e_1}(\{r\}) \Theta_{\{n_1\}}^{e_1}(\{\zeta\}) \quad ; \quad \Theta_{\{n_1\}}^{e_1}(\{\zeta\}) = \prod_{i=1}^{3N-6} \vartheta_{n_{1,i}}^{e_1,i}(\zeta_i) \quad (2)$$

## 2. Vibrační absorpční přechody

Nemění se elektronový stav molekuly, tedy  $e_1 = e_2$ ;  $\{n_1\} \neq \{n_2\}$ .

(Pro jednoduchost nebudeme v odstavci 2 elektronový kvantový stav vyznačovat)

$$\vec{d}_{12} = \langle \Theta_{\{n_2\}}(\{\zeta\}) | \vec{D}_{el}(\{R\}) + \hat{d}_{jad}(\{R\}) | \Theta_{\{n_1\}}(\{\zeta\}) \rangle \quad , \quad (3)$$

kde  $\vec{D}_{el}(\{R\}) = \langle \Phi_R(\{r\}) | \hat{d}_{el}(\{r\}) | \Phi_R(\{r\}) \rangle$  je elektrický dipólový moment elektronového obalu molekuly při poloze jader  $R$  (závislost na poloze jader se dostává díky závislosti elektronové vlnové funkce na poloze jader jako parametru).

Celkový výraz  $\vec{D}(R) = \vec{D}_{el}(R) + \hat{d}_{jad}(R)$  má význam celkového elektrického dipólu molekuly při poloze jader  $R$ .

Dále aplikujeme (v souladu s použitým přístupem při vyjádření vlnové funkce) pro tuto veličinu aproximaci malých výchylek z rovnovážné polohy, které vyjádříme pomocí normálních vibračních souřadnic:

$$\vec{D}(\{R\}) = \vec{D}(\{R_0\}) + \sum_{i=1}^{3N-6} \left. \frac{\partial \vec{D}(\{R\})}{\partial \zeta_i} \right|_{\{R\}=\{R_0\}} \cdot \zeta_i + \dots \quad (4)$$

0 - tý člen rozvoje k velikosti dipólového momentu přechodu nepřispívá, protože vede k výrazu  $\vec{D}(\{R_0\}) \langle \Theta_{\{n_2\}}(\{\zeta\}) | \Theta_{\{n_1\}}(\{\zeta\}) \rangle$ , který při integraci přes vibrační souřadnice je nulový, protože jde o překryvový integrál vlnových funkcí, které představují dvě různá řešení téže Schrödingerovy rovnice

Člen rozvoje prvního řádu vede potom na vyjádření dipólového momentu přechodu, který lze při uvážení tvaru vibrační vlnové funkce upravit na tvar

$$\vec{d}_{12} = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial \vec{D}(\{R\})}{\partial \zeta_i} \Big|_{\{R\}=\{R_0\}} \langle \vartheta_{n_{2,i}}(\zeta_i) | \zeta_i | \vartheta_{n_{1,i}}(\zeta_i) \rangle \prod_{k=1, k \neq i}^{3N-6} \langle \vartheta_{n_{2,k}}(\zeta_k) | \vartheta_{n_{1,k}}(\zeta_k) \rangle \quad (5)$$

Na konci výrazu jsou součiny jednodimenzionálních vlnových funkcí jednotlivých normálních vibračních módů. Uvážíme-li, že pro daný mód jsou jeho vlnové funkce s různým kvantovým číslem vzájemně ortogonální, dojdeme k prvnímu důležitému závěru pro vibrační absorpční přechody v aproximaci malých výchylek:

***Jsou zakázány všechny vibrační absorpční přechody, kdy se mění současně kvantový stav více než jednoho normálního vibračního módu***

Uvažujme povolený přechod; mód, jehož vibrační stav se mění, označme  $L$ .

Potom z vlastností vlnových funkcí jednorozměrného harmonického oscilátoru vyplývá, že dipólový moment přechodu bude

$$\vec{d}_{12} = \frac{\partial \vec{D}(\{R\})}{\partial \zeta_L} \Big|_{\{R\}=\{R_0\}} \langle \vartheta_{n_{2,L}}(\zeta_L) | \zeta_L | \vartheta_{n_{1,L}}(\zeta_L) \rangle = \frac{\partial \vec{D}(\{R\})}{\partial \zeta_L} \Big|_{\{R\}=\{R_0\}} \sqrt{\frac{(n_{1,L} + \frac{1}{2})h}{8\pi^2 \mu_L f_L}}$$

pro  $n_{2,L} = n_{1,L} \pm 1$ . V ostatních případech je dipólový moment přechodu nulový. (6)

Konečný závěr tedy je:

***V přiblížení malých výchylek jader z rovnovážné polohy jsou povoleny pouze takové absorpční vibrační přechody, kdy se u jednoho vibračního módu zvýší kvantové číslo o jedničku a kvantový stav ostatních módu zůstane zachován. Tyto přechody se nazývají FUNDAMENTÁLNÍ.***

Rezonanční optická frekvence pro fundamentální vibrační přechod je

$$\nu_{12} = \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{h f_L (n_{2,L} + \frac{1}{2}) - h f_L (n_{1,L} + \frac{1}{2})}{h} = f_L \quad (7)$$

Intenzita absorpčního přechodu odpovídá změně dipólového momentu molekuly při pohybu jader v příslušném normálním vibračním módu.

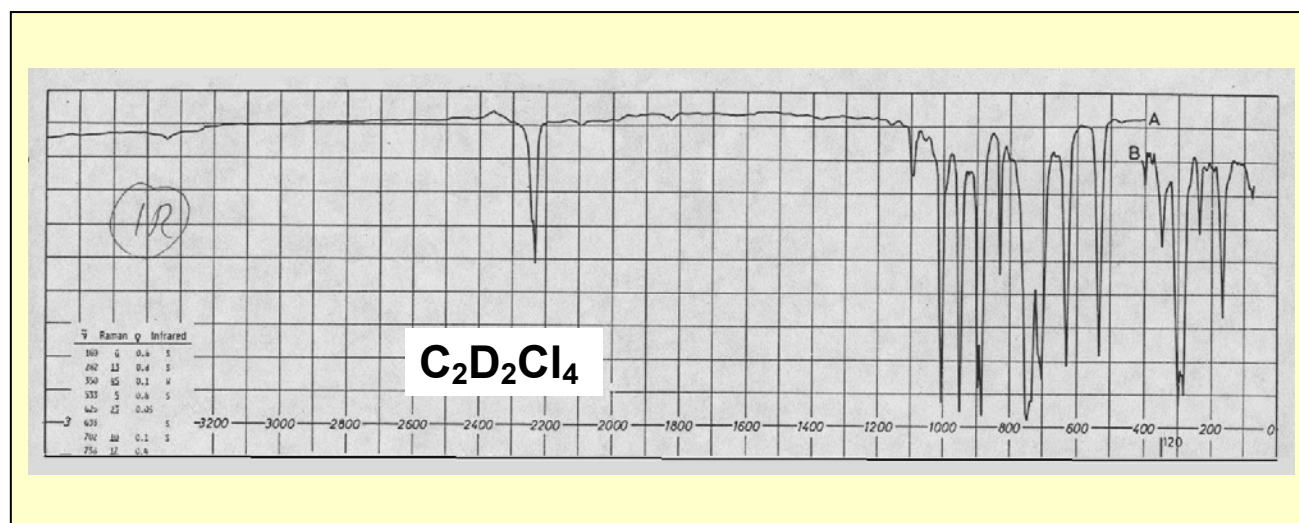
V případě symetrických molekul mohou tak vznikat další omezení na povolenost přechodů:

- středově symetrické molekuly:  
jsou zakázány přechody, kdy je příslušný vibrační mód středově symetrický
- molekuly s rovinou symetrie:  
u módů symetrických podle roviny je nulová složka  $d_{12}$  kolmá k rovině symetrie  
u módů antisymetrických vůči rovině symetrie jsou nulové složky  $d_{12}$ , které v rovině symetrie leží

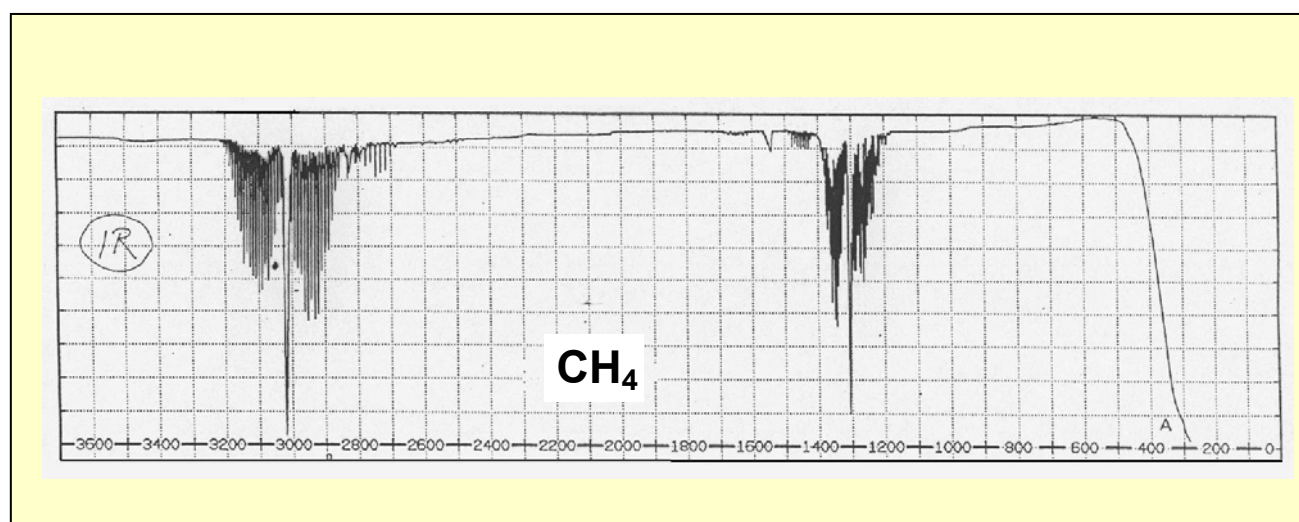
Kromě fundamentálních vibračních absorpčních přechodů jsou pozorovatelné i slabší (protože jsou povolené až ve vyšších řádech aproximací) přechody. Nejčastější jsou:

- VYŠŠÍ HARMONICKÉ PŘECHODY** změna kvantového čísla o více než 1
- KOMBINAČNÍ PŘECHODY** změna kvantových čísel více módů (zpravidla dvou) o 1)
- DIFERENČNÍ PŘECHODY** fundamentální přechody z vyššího počátečního vibračního stavu (mají odlišnou rezonanční frekvenci díky anharmonicitě)

### Příklady vibračních absorpčních spekter (optická propustnost)



V oblasti  $2240 \text{ cm}^{-1}$  je absorpční pás C-D valenčních vibrací. Pásky ostatních fundamentálních přechodů leží v oblasti pod  $1100 \text{ cm}^{-1}$ .



"Křídla" satelitních pásky vibračně- rotačních přechodů.

### 3. Elektronové absorpční přechody

Mění se elektronový stav a obecně i vibrační stav molekuly, tedy  $e_1 \neq e_2$ ;  $\{n_1\} \neq \{n_2\}$ .

Při výpočtu dipólového momentu přechodu

$$\vec{d}_{12} = \left\langle \Phi_{\{R\}}^{e_2}(\{r\}) \Theta_{\{n_2\}}^{e_2}(\{\zeta\}) \left| \hat{d}_{el}(\{r\}) + \hat{d}_{jad}(\{R\}) \right| \Phi_{\{R\}}^{e_1}(\{r\}) \Theta_{\{n_1\}}^{e_1}(\{\zeta\}) \right\rangle$$

je zřejmé, že operátor dipólového momentu jader se neuplatňuje, neboť díky tomu, že nezávisí na elektronových souřadnicích vede k překryvovému integrálu dvou vzájemně ortogonálních elektronových funkcí.

Bude tedy

$$\vec{d}_{12} = \left\langle \Theta_{\{n_2\}}^{e_2}(\{\zeta\}) \left| \vec{D}_{e_1, e_2}(\{R\}) \right| \Theta_{\{n_1\}}^{e_1}(\{\zeta\}) \right\rangle, \text{ kde} \quad (8)$$

$\vec{D}_{e_1, e_2}(\{R\}) = \left\langle \Phi_{\{R\}}^{e_2}(\{r\}) \left| \hat{d}_{el}(\{r\}) \right| \Phi_{\{R\}}^{e_1}(\{r\}) \right\rangle$  je dipólový moment elektronového přechodu  $e_1 \rightarrow e_2$ .

V dalším postupu opět v přiblížení malých výchylek jader z rovnovážných poloh provedeme rozvoj této veličiny podle normálních vibračních souřadnic

$$\vec{D}_{e_1, e_2}(\{R\}) = \vec{D}_{e_1, e_2}(\{R_0\}) + \sum_{i=1}^{3N-6} \left. \frac{\partial \vec{D}_{e_1, e_2}(\{R\})}{\partial \zeta_i} \right|_{\{R\}=\{R_0\}} \cdot \zeta_i + \dots \quad (9)$$

Na rozdíl od vibračních přechodů je příspěvek nultého členu obecně nenulový (přinejmenším v případě tzv. čistě-elektronového přechodu, kdy  $\{n_1\} = \{n_2\}$ ) a jako příspěvek pocházející z nejnižšího řádu aproximace je dominantní. Pokud zanedbáme vyšší členy rozvoje, jedná se o tzv. **Franck-Condonovu aproximaci**.

Pro konkrétní elektronově-vibrační přechod bude potom

$$\vec{d}_{12} = \vec{D}_{e_1, e_2}(\{R_0\}) \left\langle \Theta_{\{n_2\}}^{e_2}(\{\zeta\}) \left| \Theta_{\{n_1\}}^{e_1}(\{\zeta\}) \right\rangle. \quad (10)$$

To znamená, že všechny (Franck-Condonovy) elektronově-vibrační přechody mají stejný směr dipólového momentu přechodu.

### **Parametry elektronového přechodu (bez rozlišování doprovodných vibračních přechodů):**

Budeme-li chtít určit celkovou pravděpodobnost elektronového přechodu (bez ohledu na to, jak se mění vibrační stav molekuly), bude tato veličina

$$\frac{dP_{e_1, e_2}}{dt} \approx \sum_{\forall \{n_2\}} \left( \vec{e} \cdot \vec{d}_{12} \right)^2 = \left( \vec{e} \cdot \vec{D}_{e_1, e_2}(\{R_0\}) \right)^2 \sum_{\forall \{n_2\}} \left\langle \Theta_{\{n_2\}}^{e_2}(\{\zeta\}) \left| \Theta_{\{n_1\}}^{e_1}(\{\zeta\}) \right\rangle^2. \quad (11)$$

Jednotlivé členy sumace můžeme chápat jako kvadráty projekce vibrační vlnové funkce  $\Theta_{\{n_1\}}^{e_1}(\{\zeta\})$  do jednotlivých prvků báze tvořené vibračními vlnovými funkcemi elektronového stavu  $e_2$ . Jako řešení Schrödingerovy rovnice tvoří tyto funkce úplný systém, a proto musí být celková suma přes něj rovna

$$\sum_{\forall \{n_2\}} \left\langle \Theta_{\{n_2\}}^{e_2}(\{\zeta\}) \left| \Theta_{\{n_1\}}^{e_1}(\{\zeta\}) \right\rangle^2 = \left\langle \Theta_{\{n_1\}}^{e_1}(\{\zeta\}) \left| \Theta_{\{n_1\}}^{e_1}(\{\zeta\}) \right\rangle^2 = 1.$$

$$\text{Je tedy } \frac{dP_{e_1, e_2}}{dt} \approx \left( \vec{e} \cdot \vec{D}_{e_1, e_2}(\{R_0\}) \right)^2. \quad (12)$$

Výběrová pravidla pro elektronový přechod (nulovost  $\vec{D}_{e_1, e_2}(\{R_0\})$ ), seřazená podle stupně zákazu:

• **spinový zákaz:** zakázané přechody mezi elektronovými stavy s různým spinem (*například zákaz singlet-tripletních přechodů*)

• **symetrický zákaz:** zakázané přechody, kdy součin elektronových vlnových funkcí počátečního a konečného elektronového stavu nemá symetrii ani jedné ze složek polohového vektoru (*například u molekuly se středem symetrie nesmí mít vlnová funkce počátečního a konečného stavu stejnou symetrii vůči středu symetrie*)

• **překryvový zákaz:** zakázané elektronové přechody, kdy elektron přechází mezi molekulovými orbitály, které mají nulový překryv (*například n- $\pi^*$  přechody jsou velmi slabé*)

### Struktura elektronově-vibračních přechodů:

Jednotlivé elektronově-vibrační přechody mají rezonanční frekvence

$$\nu_{12} = \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{E_{e_2}(\{R_0\}) - E_{e_1}(\{R_0\}) + h \sum_{i=1}^{3N-6} f_i^{e_2} \left( n_{2,i} + \frac{1}{2} \right) - h \sum_{i=1}^{3N-6} f_i^{e_1} \left( n_{1,i} + \frac{1}{2} \right)}{h} \quad (13)$$

Tvoří se tedy absorpční spektrum v podobě čistě-elektronového přechodu a systému vibračních satelitů na vysokofrekvenční straně (předpokládáme, že vesměs dochází k přechodům ze základního vibračního stavu molekuly).

Elektronově-vibrační (vibronická) struktura závisí na

$$\left\langle \Theta_{\{n_2\}}^{e_2}(\{\zeta\}) \middle| \Theta_{\{n_1\}}^{e_1}(\{\zeta\}) \right\rangle = \prod_{i=1}^{3N-6} \left\langle \vartheta_{n_{2,i}}^{e_2, i}(\zeta_i) \middle| \vartheta_{n_{1,i}}^{e_1, i}(\zeta_i) \right\rangle \quad (14)$$

(tzv. Condonův integrál). Pro  $\{n_1\} \neq \{n_2\}$  nemusí být tento integrál nulový, protože se nejedná o vlnové funkce téže Schrödingerovy rovnice. I při harmonické aproximaci se mohou vibrační módy v různých elektronových stavech lišit - jednak frekvencí, jednak posunem rovnovážné hodnoty vibrační souřadnice (ve stavu  $e_2$  není rovnovážná poloha jader při  $\zeta = 0$ , ale  $\zeta = \Delta\zeta^0$ ). Je zřejmé, že díky součinu překryvových integrálů se mohou kombinovat vibrační přechody několika módů současně, přičemž relativní pravděpodobnost kombinačního přechodu (v poměru vůči čistě-elektronovému přechodu) je součinem relativních pravděpodobností jednoduchých přechodů.

Velikosti překryvových integrálů pro jednotlivý mód při znalosti posunu rovnovážné hodnoty vibrační souřadnice a posunu frekvence (způsobené daným elektronovým přechodem) jsou analyticky vyjádřitelné. Pro jednoduchost probereme jen dva speciální případy pro elektronově-vibrační přechod v jediném ( $K$ -tém) módu, přičemž budeme uvažovat pouze základní počáteční vibrační stav:

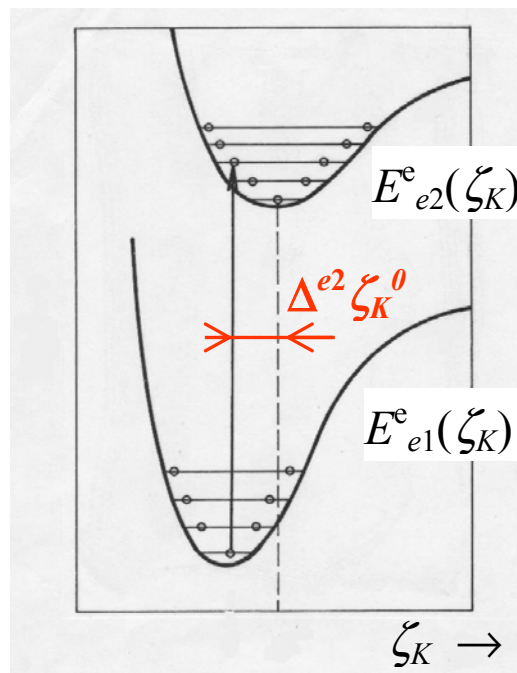
#### Případ 1 - nemění se frekvence

$$\langle \vartheta_u^{e_2, K}(\zeta_K) | \vartheta_0^{e_1, K}(\zeta_K) \rangle = \frac{\gamma^u}{\sqrt{u!}} \exp\left(-\frac{\gamma^2}{2}\right), \quad \gamma = |\Delta^{e_2} \zeta_K^0| \pi \sqrt{\frac{\mu_K f_K}{h}} \quad (15)$$

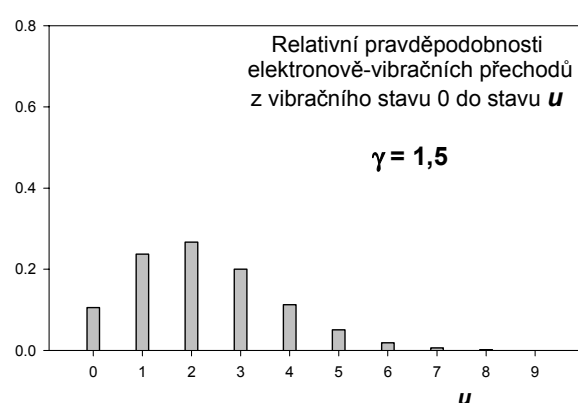
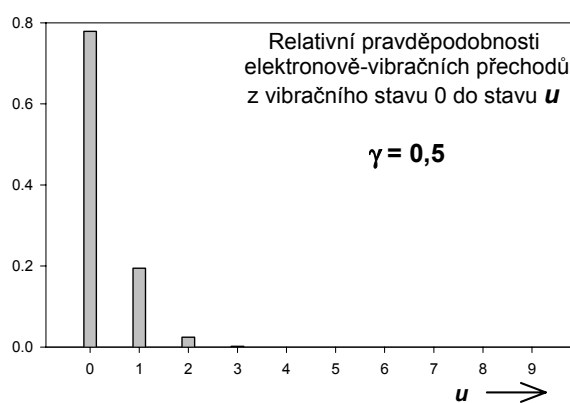
Podle velikosti posunu rovnovážné hodnoty souřadnice je posloupnost klesající, nebo zpočátku rostoucí a posléze klesající.

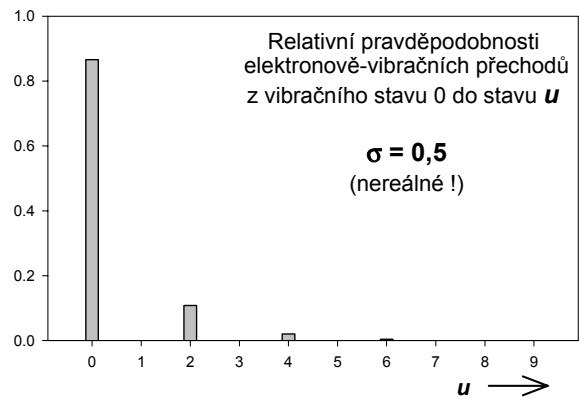
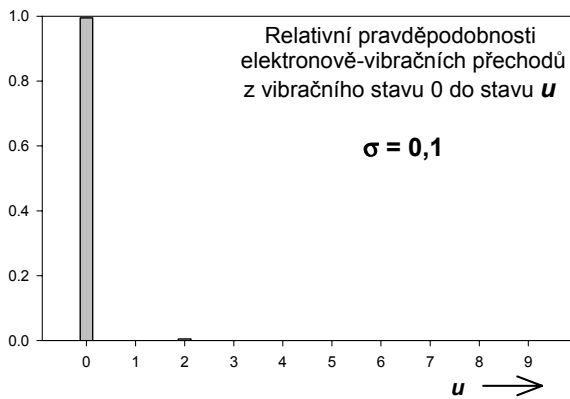
Nejpravděpodobnější vibrační excitace:

Případ 2 - nemění se vibrační souřadnice (u vibrací může nastat jen



rovnovážná \_\_\_\_\_ hodnota  
neúplně \_\_\_\_\_ symetrických  
tento případ)





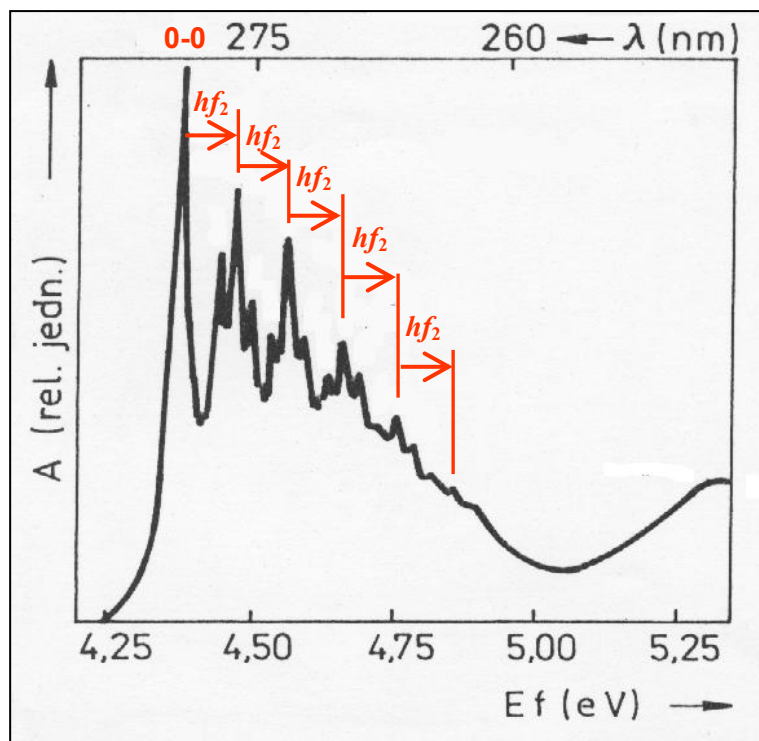
$$\langle \psi_u^{e_2, K}(\zeta_K) | \psi_0^{e_1, K}(\zeta_K) \rangle = \sigma^u \sqrt{\frac{u!}{2^u (\frac{u!}{2!})^2}} \sqrt[4]{1-\sigma^2}, \quad \sigma = \frac{f_K^{e_2} - f_K^{e_1}}{f_K^{e_1}} \quad (16)$$

pro  $u$  sudé. Pro  $u$  liché je překryvový integrál nulový.

Příklad elektronově-vibračního spektra:

CYTOSIN (monokrystal hydrátu), teplota 78K

Dominantní posloupnost dýchací vibrace s frekvencí  $f_2$



Vyšší aproximace v závislosti dipólového momentu elektronového přechodu na aktuální poloze jader:

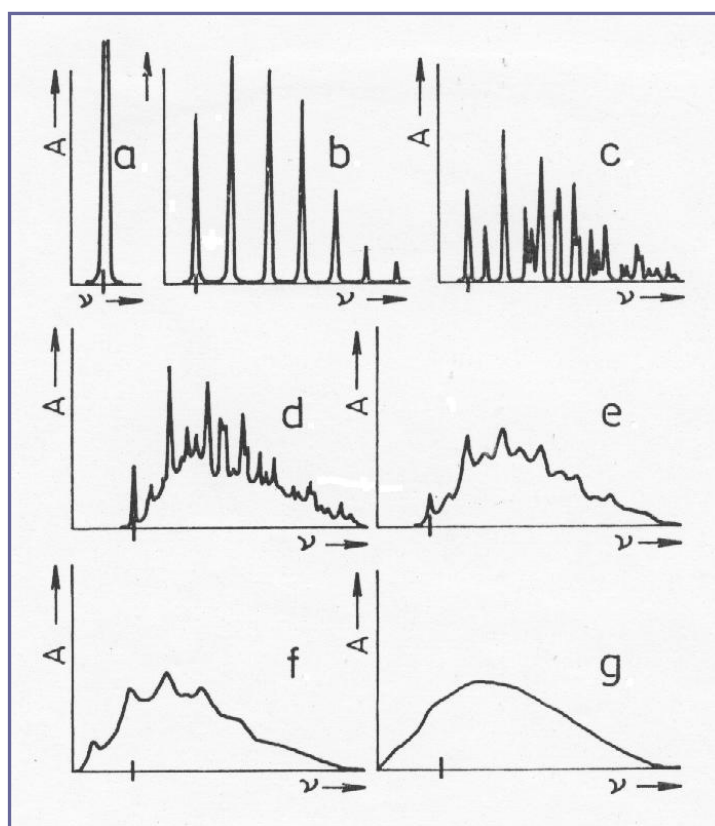
Aproximace, kdy se započítává člen prvního řádu v rozvoji dipolového momentu elektronového přechodu (tzv. **Herzberg-Tellerova aproximace**) se uplatňuje především tehdy, jestliže ve Franck-Condonově přiblížení nejsou elektronově-vibrační přechody povoleny (elektronový přechod nemění geometrii ani efektivní silové pole mezi jádry), případně je v F.-C. přiblížení zakázán samotný elektronový přechod.

Charakteristiky H.-T. přechodů:

různé polarizace e.-v. přechodů

nejintenzivnější fundamentální přechody, stejná výběrová pravidla jako pro vibrační absorpční přechody

### **Tvar absorpčních pásů elektronových přechodů mnohoatomových molekul v roztoku:**



**a** – čistě elektronový přechod v izolované molekule, **b** – posloupnost elektronově-vibračních přechodů dominantního vibračního módu, **c** – veškeré elektronově-vibrační přechody ve Franck-Condonově aproximaci, **d** – započtení i Herzberg-Tellerových přechodů, **e** – rozšíření čar vlivem tepelného pohybu, **f** – vlivem interakce s rozpouštědlem se spektrum dále rozšíří a posune se, **g** – výsledné spektrum souboru molekul, které nemají zcela identické okolí (heterogenní rozšíření).