

## Výběrová pravidla

### Absorpce/stim. emise

#### Kde se výběrová pravidla vezmou?

Použijeme **semiklasické přiblížení**, tzn. s nabitými částicemi (s indexy 1...N) zacházíme kvantově, s vnějším elektromagnetickým polem zacházíme klasicky (uvažujeme vektorový potenciál A jako harmonickou vlnu). Tento přístup znamená, že nedostaneme spontánní emisi.

Použijeme Hamiltonián

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_n \frac{(\hat{p}_n - Q_n \vec{A}_n)^2}{m_n} + \hat{U}$$

přičemž předpokládáme A malé, U zahrnuje coulombické členy. Když roznásobíme závorku,  $p^2$  reprezentuje kinetickou energii nabitých částic, člen

$$\hat{H}_{\text{por}} = \sum_n \frac{i\hbar Q_n \vec{A}_n \vec{\nabla}_n}{m_n}$$

představuje interakci částic s polem a zbylé dva členy závorky zmizí ( $p \cdot A = 0$  kvůli Coulombově kalibraci a  $A^2$  zanedbáme jako poruchu druhého řádu).

Když teď máme poruchový hamiltonián, použijem **časovou poruchovou teorii**

$$a_{12}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle \Psi_2(\tau) | \hat{H}_{\text{por}}(\tau) | \Psi_1(\tau) \rangle d\tau$$

$a_{12}$  je koeficient, který udává míru „přimíchání“ stavu 2 do stavu 1 v čase t. V kvadrátu  $a \cdot a^*$  udává pravděpodobnost, že v čase t nalezneme systém ve stavu 2.

$$P_{12}(t) = a_{12}(t) a_{12}^*(t) = \frac{E_0^2}{2\omega^2} \left( \vec{e} \cdot \langle \psi_2 | \sum_n \frac{Q_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_n} \vec{\nabla}_n}{m_n} | \psi_1 \rangle \right)^2 \frac{[1 - \cos(\Delta\omega t)]}{\Delta\omega^2}$$

přičemž  $e$  je jednotkový vektor ve směru šíření elmag vlny,  $Q_n$  jsou náboje jednotlivých částic,  $\Delta\omega$  je rozdíl mezi budícím zářením a rozdílem energií stavu 1 a 2 (takže když na to svítím světlem o frekvenci přesně rovné energii daného přechodu, tak je  $\Delta\omega=0$ ). V limitě  $\Delta\omega=0$  se poslední člen (týkající se spektrálního profilu) s časem chová jako  $t^2$ , ačkoli by náš výraz vzhledem ke svému smyslu neměl přesáhnout 1. Je to proto, že se pohybujeme v 1. řádu poruchové teorie, která platí jen pro  $t \ll \hbar / \langle \psi_2 | H_{\text{por}} | \psi_1 \rangle$ .

Závorka v kvadrátu nám dá kýžená výběrová pravidla (když je malá či dokonce nulová, hodnota pravděpodobnosti přechodu je taky malá či nulová).

### Dipólová aproximace

Dipólová aproximace znamená, že operátor v braketu předchozího výrazu rozvineme do Taylorovy řady

$$e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_n} \cong 1 + i\vec{k} \cdot \vec{r}_n$$

a z toho uvažujeme pouze nultý člen, tedy jedničku. Braket tak můžeme zjednodušit na

$$\vec{e} \cdot \langle \psi_2 | \sum_n \frac{Q_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_n} \vec{\nabla}_n}{m_n} | \psi_1 \rangle \cong \vec{e} \cdot \langle \psi_2 | \sum_n \frac{Q_n \vec{\nabla}_n}{m_n} | \psi_1 \rangle$$

což upravíme pomocí komutátoru

$$\hat{p}_n = \frac{im_n}{\hbar} [\vec{r}_n, \hat{H}_0] \Rightarrow \nabla_n = -\frac{m_n}{\hbar^2} [\vec{r}_n, \hat{H}_0]$$

a vyjde

$$\vec{e} \cdot \langle \psi_2 | \sum_n \frac{Q_n e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_n}}{m_n} \nabla_n | \psi_1 \rangle \cong \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\hbar^2} \vec{e} \cdot \vec{D}_{12}$$

kde  $\varepsilon$  jsou energie obou stavů a

$$\vec{D}_{12} = \langle \psi_2 | \sum_n Q_n \vec{r}_n | \psi_1 \rangle = \langle \psi_2 | \hat{D} | \psi_1 \rangle$$

je dipólový moment přechodu. **Za pozornost stojí** také, co dipólový moment přechodu není: není to rozdíl dipólových momentů konečného a počátečního stavu (to by bylo  $\langle 2|H|2 \rangle - \langle 1|H|1 \rangle$ ).

Po vyintegrování přes různé frekvence:

$$\frac{dP_{12}(t)}{dt} \cong \int \frac{\omega_{12}^2}{2\varepsilon_0 \hbar^2 \omega^2} (\vec{e} \cdot \vec{D}_{12})^2 g(\Delta\nu) w_\nu d\nu$$

kde  $g$  je normovaná funkce vyjadřující spektrální profil,  $w$  je spektrální hustota působícího záření.

Když je  $D_{12} = 0$ , pravděpodobnost přechodu je v **dipólové aproximaci** nulová.

### Vyšší aproximace

Kdybychom při rozvoji exponenciály

$$e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_n} \cong 1 + i\vec{k} \cdot \vec{r}_n$$

vzali v úvahu i druhý člen, dostali bychom místo

$$\frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\hbar^2} \vec{e} \cdot \vec{D}_{12}$$

ještě dva členy navíc

$$\frac{\omega_{12}}{\hbar} \vec{e} \cdot \vec{D}_{12} - \frac{i}{6\hbar^2} \sum_{\alpha\beta} \left[ e_\alpha k_\beta (\vec{Q}_{12})_{\alpha\beta} \right] + \frac{1}{\mu_0 \hbar} \vec{e} \cdot (\vec{k} \times \vec{M}_{12})$$

kde

$$(\vec{Q}_{12})_{\alpha\beta} = \langle \psi_2 | 3 \sum_n Q_n \left[ (\vec{r}_n)_\alpha (\vec{r}_n)_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} |\vec{r}_n|^2 \right] | \psi_1 \rangle$$

je elektrický kvadrupólový moment přechodu a

$$\vec{M}_{12} = \frac{\mu_0}{2} \langle \psi_2 | \sum_n \frac{Q_n}{m_n} (\vec{r}_n \times \hat{p}_n) | \psi_1 \rangle$$

je magnetický dipólový moment přechodu.

Ve vzorcích pro pravděpodobnost jsou ale tyto tři členy pohromadě v závorce a na druhou, takže se míchají dohromady.

Jejich existence vysvětluje, proč i přechody s  $D_{12} = 0$  lze někdy slabě pozorovat.

Vyšetříme teď podrobněji, kdy platí s  $D_{12} = 0$ .

## Výběrová pravidla

### Čistě vibrační přechody

Elektronová vlnová funkce molekuly zůstává při přechodu stejná, vibrační stav se mění

$$e_1 = e_2; \{n_1\} \neq \{n_2\}$$

**Uvažujeme dipólovou aproximaci.** Rozepíšeme dipólový moment přechodu na elektronovou a jadernou část

$$\vec{D}_{12} = \langle \Theta_{\{n_2\}}(\{\zeta\}) | \vec{d}_{el}(\{R\}) + \hat{D}_{jad}(\{R\}) | \Theta_{\{n_1\}}(\{\zeta\}) \rangle, \quad (1)$$

kde

$$\vec{d}_{el}(\{R\}) = \langle \Phi_R(\{r\}) | \hat{D}_{el}(\{r\}) | \Phi_R(\{r\}) \rangle$$

$d_{el}$  je tedy vyintegrovaná (dle souřadnic elektronů  $r$ ) elektronová část dipolového momentu přechodu, v níž souřadnice jader  $R$  zůstaly jako parametry (**tady používáme Born-Oppenheimerovu aproximaci**)  $r$  jsou kartézské souřadnice elektronů,  $R$  kartézské souřadnice jader a  $\zeta$  jsou normální vibrační souřadnice jader.  $d_{el}$  a  $D_{jad}$  označíme dohromady  $D$ . Toto  $D$  pak rozvineme podle normálních vibračních souřadnic jader

$$\vec{D}(\{R\}) = \vec{D}(\{R_0\}) + \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial \vec{D}(\{R\})}{\partial \zeta_i} \Big|_{\{R\}=\{R_0\}} \cdot \zeta_i + \dots \quad (2)$$

První člen nepřispívá, protože neobsahuje proměnné, a při obložení vlnovými funkcemi různých vibr. stavů (které jsou ortogonální) naintegrujeme nulu.

Druhý člen pak po obložení vlnovými funkcemi upravíme:

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

Velká theta  $\Theta$  souhrnně označovala dyadický (nebo tenzorový nebo jak tomu chcete říkat) součin vlnových funkcí jednotlivých vibračních módů jader molekuly, z nichž je každý popsán souřadnicí  $\zeta_i$ . Teď jsme tuto velkou thetu  $\Theta$  rozepsali do mnoha malých thet  $\theta$ . V každém sčítanci sumy (3) tak můžeme oddělit ty vlnové podfunkce, na něž působí daná část operátoru  $D$  (=ta první závorka), od všech ostatních (= ten člen  $\prod \langle \dots \rangle$ ).

Z výrazu (3) jsou vidět dva důležité závěry pro dipólovou aproximaci:

**1) Jsou zakázány všechny přechody, kde se mění víc než jedna vibrační souřadnice.**

**2) Navíc ten mód, který se mění, se smí měnit právě o  $\pm 1$ .** ( $\theta_i$  jsou totiž fce LHO a pro ty to, když jsou ještě přenásobeny souřadnicí, takhle vychází)

Zbylé přechody – tzn. mění-li se právě jeden mód o  $\pm 1$  – se nazývají **FUNDAMENTÁLNÍ**.

Intenzita fundamentálního přechodu však záleží na samotné hodnotě dipolového momentu přechodu – to, že je fundamentální, ještě neznamená, že nemůže být slabý či nulový z nějakého jiného důvodu.

Platí např. ještě omezení:

**3) Je-li molekula středově symetrická, jsou zakázány přechody příslušného symetrického vibračního módu**

4) má-li molekula rovinu symetrie, pak u módů symetrických podle této roviny je nulová složka  $d_{12}$  kolmá k rovině symetrie, kdežto u módů antisymetrických vůči rovině symetrie jsou nulové složky  $d_{12}$ , které v rovině symetrie leží.

Ve vyšších aproximacích, než je dipólová, jsou povoleny i nefundamentální přechody, jsou však samozřejmě slabší:

-**vyšší harmonické přechody**: změna kvantového čísla o víc než 1

-**kombinační přechody**: přechod více módů současně

-**diferenční přechody**: fundamentální přechody z vyššího počátečního vibr. stavu (mají odlišnou frekvenci kvůli anharmonicitě)

#### Elektronově-vibrační (vibronické) přechody

=mění se elektronový i vibrační stav molekuly.

Opět používáme dipólovou aproximaci. V dipólovém momentu přechodu

$$\bar{D}_{12} = \langle \Phi_{\{R\}}^{e_2}(\{r\}) \Theta_{\{n_2\}}^{e_2}(\{\zeta\}) | \bar{D}_{el}(\{r\}) + \bar{D}_{jad}(\{R\}) | \Phi_{\{R\}}^{e_1}(\{r\}) \Theta_{\{n_1\}}^{e_1}(\{\zeta\}) \rangle$$

se tentokrát neuplatňuje  $D_{jad}$ , protože neobsahuje elektronové souřadnice a v integrálu tak bude součin 2 ortogonálních elektronových funkcí (u čistě vibračních přechodů byly ty elektronové funkce stejné)

Výraz se tedy zjednoduší na

$$\bar{D}_{12} = \langle \Theta_{\{n_2\}}^{e_2}(\{\zeta\}) | \bar{D}_{e_1, e_2}(\{R\}) | \Theta_{\{n_1\}}^{e_1}(\{\zeta\}) \rangle$$

kde

$$\bar{D}_{e_1, e_2}(\{R\}) = \langle \Phi_{\{R\}}^{e_2}(\{r\}) | \bar{D}_{el}(\{r\}) | \Phi_{\{R\}}^{e_1}(\{r\}) \rangle$$

je dipólový moment elektronové části přechodu (jeho nulovost je zodpovědná za některá výběrová pravidla, ale budem ji zkoumat až dále).

To zas rozvineme Taylorem

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

zde se ale obecně upatňuje už nulový člen. Pokud zbytek zanedbáme, provedeme tzv. **Franck-Condonovu aproximaci**. Dostaneme:

$$\bar{D}_{12} = \bar{D}_{e_1, e_2}(\{R_0\}) \langle \Theta_{\{n_2\}}^{e_2}(\{\zeta\}) | \Theta_{\{n_1\}}^{e_1}(\{\zeta\}) \rangle \quad (4)$$

Franck-Condonovy elektronově-vibrační (vibronické) přechody mají tedy stejný směr dipólového momentu přechodu.

Braket není obecně nula, protože to sice jsou různé vibrační funkce, ale přísluší různým elektronovým funkcím. Takže sice to jsou oboje vlastní funkce LHO, ale ten potenciál, v němž jsou uvězněné, může být v prostoru nějak posunutý a mít jinou strmost (pokud se mění jen strmost a ne poloha jaderných souřadnic, jsou z důvodu parity nulové přechody mezi sudými a lichými stavy).

Celková pravděpodobnost elektronového přechodu (tak tomu říká Štěpánek, ale připadá mi, že je to hustota pravděpodobnosti, kterou když zintegruju od  $t_1$  do  $t_2$ , dostanu pravděpodobnost, že za tu dobu došlo k přechodu bez ohledu na vibrační přechody je:

$$\frac{dP_{e_1, e_2}}{dt} \approx \sum_{\forall \{n_2\}} (\vec{e} \cdot \vec{D}_{12})^2 = (\vec{e} \cdot \vec{D}_{e_1, e_2}(\{R_0\}))^2 \sum_{\forall \{n_2\}} |\Theta_{\{n_2\}}^{e_2}(\{\xi\}) \Theta_{\{n_1\}}^{e_1}(\{\xi\})|^2$$

Suma braketů dá jedničku (sčítá se jen přes  $n_2$ , tedy je to jakoby projekce výchozího stavu do bázových funkcí koncového stavu), vibrace tak z výrazu zmizí a zbyde jen ta první závorka (=skalární součin jednotkového vektoru ve směru kmitání elmag pole  $e$ , s dipólovým momentem elektronového přechodu  $D_{e_1, e_2}$ )

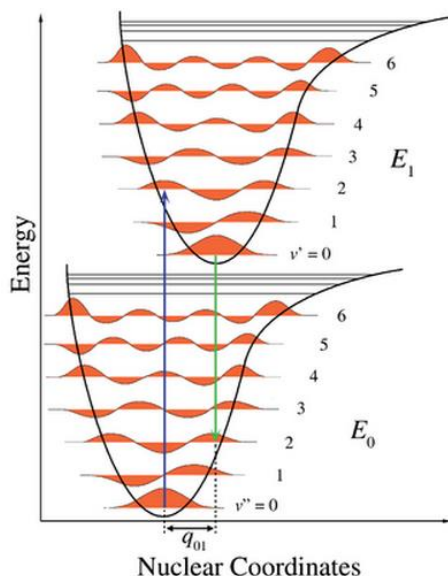
Pravděpodobnost je tedy nulová když

- 1)  $e$  a  $D_{e_1, e_2}$  jsou kolmé
- 2)  $D_{e_1, e_2}$  je nulové

Druhá podmínka vede na výběrová pravidla:

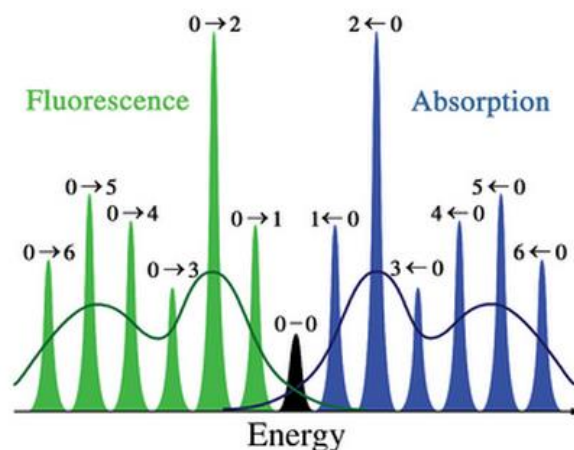
- 1) **spinový zákaz**: zakázané přechody mezi stavy s různým spinem (např. singlet-triplet...proto je fosforescence slabá a pomalá)
- 2) **symetrický zákaz**: zakázané jsou přechody, kdy součin elektronových vlnových funkcí počátečního a konečného elektronového stavu nemá symetrii ani jedné ze složek polohového vektoru (třeba u středově symetrické molekuly nesmí být počáteční a koncové stavy oba symetrické či oba antisymetrické, protože  $D$  je lichý operátor...a *sudá fce x lichá fce x sudá fce* i *lichá fce x lichá fce x lichá fce* je dohromady *lichá fce*, a integrál z ní je nula)
- 3) **překryvový zákaz**: jsou zakázány elektronové přechody mezi stavy s nulovým překryvem (např.  $n-\pi^*$  jsou slabé, přičemž  $n$  značí non-bonding orbital)

Pokud jde o vibrační část elektronově-vibračních (vibronických) přechodů, platí tzv. **Franck-Condonův princip**, který říká, že jejich pravděpodobnost závisí na překryvu výchozího a konečného stavu, což je vidět ze vztahu (4). Preferované přechody ( $0 \rightarrow 2$  a  $2 \rightarrow 0$ ) jsou na následujícím obrázku



Potenciály jsou vůči sobě posunuté, protože vlivem přechodu následně dojde k (o dost pomalejšímu) posunu jader.

Z obrázku je taky vidět, proč bývají **absorpční a fluorescenční spektra symetrická** – je to založené na tom, že potenciál uvažujeme harmonický a jednotlivé vibrační hladiny jsou tedy ekvidistantní.



O jeden člen podrobnější než Franck Condonova aproximace je **Herzberg-Tellerova aproximace**.

V rozvoji  $D_{e1,e2}$  nevezmeme jen nultý, ale i první člen. Ten vystoupí do popředí, když ve F-C aproximaci je daný přechod zakázaný. Vlastnosti: nejintenzivnější jsou též fundamentální přechody, výběrová pravidla jsou stejná jako pro vibrační přechody.

Shrnutí vztahu mezi dipólovou, Franck-Condonovou a Herzberg-Tellerovou aproximací:

Dipólovou aproximaci provedu tím, že úplně na začátku rozvinu exponenciálu jako řadu a vezmu jen první člen. V rámci toho pak vzniklý operátor  $D$  vyjádřený v kartézských souřadnicích rozvinu Taylorem podle normálních souřadnic a podle toho, jestli vezmu 1 nebo 2 členy dostanu F-C, resp. H-T.

### Rotační přechody

Aby měla molekula rotační spektrum, musí mít elektrický dipól (být polární). Např.  $\text{CO}_2$  nebo  $\text{O}_2$  (obecně lineární symetrické molekuly) tedy žádné rotační spektrum nemají.

Platí výběrová pravidla

$$\Delta J = \pm 1 \quad \Delta M_J = 0, \pm 1$$

kde  $J$  je celkový moment hybnosti (orbitální a spinový) a  $M_J$  jeho průmět do nějaké vnější osy. Na nutnost změny  $J$  o jedničku lze také pohlížet tak, že moment hybnosti  $+1$  či  $-1$  přinese absorbovaný foton v podobě svého spinu (ano, fotony mají spin, což koresponduje s kruhovou polarizací z klasické fyziky) a předá ho molekule.

Výraz pro vlnové číslo rotačního přechodu je

$$\tilde{\nu} = 2B(J+1) \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots$$

kde  $B$  je konstanta nepřímo úměrná momentu setrvačnosti molekuly vzhledem k příslušné ose otáčení.

Ze vztahu je vidět, že **čáry** náležící dané sérii rotačních přechodů (lišící se J-číslem) **jsou ekvidistantní**.

### Raman

Jen pro srovnání, v případě **nerezonančního** Ramanova rozptylu v **aproximaci malých výchylek** jsou taktéž povolené **jen fundamentální přechody** (mění se jen 1 normální vibrační mód právě o 1).

Má-li molekula navíc střed symetrie, jsou zakázány všechny přechody u vibrací antisymetrických vůči středu symetrie. Oproti vibračním absorpčním přechodům tak platí tzv. **alternativní zákaz**: žádný normální vibrační mód není aktivní zároveň v absorpčním a Ramanově spektru.