

Projevy mezimolekulárních interakcí v optických spektrech.

1 Vibrační přechody

Vibrace mnohoatomových molekul lze měřit infračervenou absorpční spektroskopií nebo pomocí Ramanova rozptylu. Molekula o N atomech má $3N - 6$ vnitřních stupňů volnosti a stejný počet normálních vibračních módů v harmonickém přiblížení. Každý mod má vlastní systém stacionárních stavů. Možných vibračních stavů má tedy mnohoatomová molekula velké množství.

Výběrová pravidla vibračních přechodů

Pravděpodobnost absorpčního přechodu je v dipólovém přiblížení úměrná čtverci dipólového momentu přechodu. Nemění se elektronový stav molekuly a na dipólový moment přechodu použijeme přiblížení

aproximace malých výchylek, vyjádřena pomocí normálních vibračních souřadnic

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

kde R_j vyjadřuje polohy jader a \vec{D} je dipólový moment přechodu. Nultý člen rozvoje nepřispívá k velikosti dipólového momentu přechodu, protože vede na překryvový integrál ortogonálních vlnových funkcí.

Z aproximace malých výchylek plyne, že povolené jsou pouze *fundamentální přechody*, tj. zvýšení kvantového čísla jediného normálního módu právě o jedničku. Rezonanční frekvence pro fundamentální přechod je

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

kde jsme označili jako L vibrační mód, kterého se týká fundamentální přechod a n jsou vibrační stavy pro něž platí $n_{2,L} = n_{1,L} \pm 1$. V případě fundamentálního přechodu vidíme, že frekvence absorbovaného záření je přímo rovna frekvenci příslušného vibračního módu. Symetrické molekuly mají ještě další omezení

střed symetrie znamená, že jsou zakázány přechody, kdy je příslušný vibrační mód středově symetrický,

rovina symetrie u módů symetrických podle roviny znamená, že 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.

Pro molekuly se středem symetrie platí v případě nerezonančního Ramanova rozptylu alternativní zákaz: vibrace, které mohou být aktivní ve vibračním absorpčním spektru jsou zakázány ve spektru Ramanova rozptylu a naopak. Výskyt jiných než fundamentálních přechodů ve vibračních absorpčních spektrech je dán odchylkami od harmonické aproximace. Jsou to

kombinační přechody, kdy se mění současně kvantové číslo několika módů,
vyšší harmonické přechody označují změnu kvantového čísla o víc než jedna,
diferenční přechody jsou fundamentální přechody z vyššího počátečního stavu.

Vliv mezimolekulových interakcí na vibrační spektra

V kondenzovaném prostředí oproti plynnému stavu dochází k zesílení vzájemných interakcí v důsledku malých mezimolekulových vzdáleností. Změny v optických spektrech jsou pak dvojího druhu.

Nespecifické interakce zahrnují vzájemné působení elektrostatickými a disperzními silami. Díky stínícímu účinku elektronového obalu jsou těmito interakcemi vibrační energetické hladiny vibrujících jader ovlivněny poměrně málo. V případě polárních rozpouštědel dochází k snížení frekvence vibrace o několik cm^{-1} díky spřažení vibrace molekuly s polarizační odezvou okolí.

Specifické interakce mají naopak významný vliv na polohy vibračních linií. Spočívají v tvorbě komplexů, které jsou spojeny se změnami konformace nebo sekundární struktury, s deformací geometrie, se vznikem vodíkových můstků nebo s úplným přenosem protonu apod. Pás vibrace se pak značně rozšíří a posouvá se o desítky cm^{-1} k nižším (u valenčních vibrací) nebo vyšším (deformační vibrace) vlnočtům.

Tvar vibračních linií je určen především vazbou mezi vnitromolekulovými vibracemi a vnějším pohybem molekul. V kondenzovaných látkách není možný volný rotační a translační pohyb molekul. Místo toho vzniká řada pohybů lokálního nebo kolektivního charakteru, periodické nebo nahodilé. Doba života excitovaných vibračních stavů je zkrácena díky rychlému předávání energie excitovaných stavů na mezimolekulové vibrace. Vibrační linie se proto popisují pomocí Lorentzových křivek (přesnější je Voigtův tvar). Výjimku dobré aproximace Lorentzových či Voigtových křivek mají vibrace jader zúčastněných v tvorbě komplexů, jejichž pásy mohou mít nesymetrický tvar. Intenzitu linií je díky jejich rozšíření nutné určovat pomocí integrálu absorpce (absorpční spektra) nebo spektrální hustoty intenzity (Ramanův rozptyl). Pásy se ale často překrývají a tak není mnohdy přesnost dostatečná pro kvantitativní porovnávání spekter. Z praktického hlediska mají proto význam především výrazné změny intenzit vibračních pásů způsobené změnami charakteru vibrace.

2 Elektronová absorpční spektra

Pravděpodobnost dipólově povoleného absorpčního přechodu závisí tak jako v předchozím případě na hodnotě dipólového momentu přechodu. Pro výpočet \vec{D} využijeme také aproximaci malých výchylek s tím, že tentokrát budeme uvažovat i různé elektronové stavy a navíc bude potřeba přijmout další aproximace. Navíc operátor dipólového momentu jader se neuplatňuje, protože vede na překryvový integrál ortogonálních elektronových funkcí.

Aproximace malých výchylek bude podobně jako (1)

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

kde uvažujeme přechod $e_1 \rightarrow e_2$.

Franck-Condonova aproximace se musí vypořádat s prvním členem aproximace malých výchylek, protože na rozdíl od vibračních přechodů je obecně nenulový, ba naopak dominantní. Ve F-C aproximaci zanedbáváme všechny vyšší členy rozvoje. A protože pro konkrétní elektronově-vibrační přechod bude

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

budou mít všechny elektronově-vibrační přechody stejný směr dipólového momentu přechodu. Z podmínky $D_{e_1, e_2}(R_0) = 0$

spinový zákaz: zakázané přechody mezi elektronovými stavy s různým spinem (např. singlet-tripletní přechody, ty nastávají díky spin-orbitální interakci)

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

překryvový zákaz: zakázané elektronové přechody, kdy elektron přechází mezi molekulovými orbitaly, které mají nulový překryv

Jednotlivé elektronově-vibrační přechody mají rezonanční frekvence

$$\nu_{12} = \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{E_{e_2}^e(R_0) - E_{e_1}^e(R_0) + h \sum_{i=6}^{3N-6} f_i^{e_2}(n_{2,i} + \frac{1}{2}) - h \sum_{i=6}^{3N-6} f_i^{e_1}(n_{1,i} + \frac{1}{2})}{h}. \quad (5)$$

Herzberg-Tellerova aproximace započítává i člen prvního řádu v rozvoji dipólového momentu přechodu. Uplatňuje se především v případech, kdy ve F-C aproximaci nejsou elektronově-vibrační přechody povoleny. Nejintenzivnější jsou fundamentální přechody, platí stejná výběrová pravidla jako pro vibrační absorpční přechody.

Tvoří se tedy absorpční spektrum v podobě čistě elektronového přechodu a systému vibračních satelitů na vysokofrekvenční straně.

Vliv mezimolekulových interakcí na elektronová absorpční spektra

Elektronová spektra jsou ovlivněna specifickými i nespecifickými interakcemi podstatně více než spektra vibrační. Nespecifické interakce způsobují snížení energie molekuly o velikost interakční energie s polarizovaným okolím. V důsledku změny dipólového momentu a polarizovatelnosti při elektronovém přechodu dochází k posunu frekvence příslušného přechodu. Při zvýšení hodnoty dipólového momentu se posune absorpční pás k vyšším frekvencím, což se označuje jako *batochromní posun*. V případě, kdy se hodnota dipólového momentu sníží, nastává *hypsochromní posun* k nižším frekvencím. To platí pro molekulu v polárním rozpouštědle, v nepolárních rozpouštědlech dochází pouze k batochromnímu posuvu.

Nespecifické interakce způsobují kromě změny polohy absorpčních maxim také k značnému nehomogennímu rozšíření čar absorpčních přechodů do nesymetrických širokých pásů.