

Elektronová a absorpční spektroskopie, Vibrační spektroskopie (absorpční a Ramanova rozptylu)

Průchod optického záření absorbujičím prostředím

- V dipólové aproximaci platí Einsteinův vztah pro pravděpodobnost přechodu ze stavu 2 do 2:

$$\frac{dP_{22}}{dt} = B_{22}(\nu) \cdot w \quad (1)$$

kde w je prostorová hustota energie EM záření o rezonanční frekvenci $\nu_{rez} = (E_2 - E_1)/h$ a B_{22} je Einsteinův koeficient absorpce, pro nějž platí:

$$B_{22}(\nu) = konst (d_{22})^2 (\cos\alpha)^2 g_{22}(\nu) \quad (2)$$

kde d_{22} je dipólový moment přechodu, α je úhel mezi směrem dipólového momentu přechodu a směrem kmitů elektrické intenzity optického záření a g_{22} je funkce určující spektrální tvar absorpční čáry přechodu 2→2.

- Úbytek počtu fotonů ve svazku EM záření v důsledku absorpce při průchodu tenkou vrstvou tloušťky x je:

$$\Delta N_{fot} = -b(\nu) N_f \Delta x \quad (3)$$

Jiné vyjádření:

$$N_f = N_f^0 \exp(-b(\nu)x) \quad (4)$$

neboli v intenzitách získáváme Lambertův zákon:

$$I = I_0 \exp(-b(\nu)x) \quad (5)$$

V absorbujičím prostředí je tedy útlum intenzity exponenciální, roste s dráhou světla uraženou v tomto prostředí a závisí také na absorpčním koeficientu, který je úměrný koncentraci absorbujičích molekul C přes tzv. extinkční koeficient $\varepsilon =$ Beerův zákon:

$$b(\nu) = C \varepsilon(\nu) \quad (6)$$

Pro systém neinteragujících molekul platí zobecněný Beerův zákon:

$$b(\nu) = \sum C_n \varepsilon_n(\nu) \quad (7)$$

- Z praktických důvodů se Lambert-Beerův zákon $I = I_0 e^{-C\varepsilon(\nu)l}$ přepisuje do dekadické podoby $I = I_0 20^{-C\varepsilon_{20}(\nu)l} = I_0 20^{-A}$, kde molekulární parametr $\varepsilon_{20}(\nu)$ se nazývá dekadický molární extinkční koeficient. Pro A se používá název absorbance, nebo také optická hustota (OD). Její určování je hlavní náplní absorpční spektroskopie. Absorbanci lze určit z propustnosti (transmise) $T=I/I_0$ vzorku.

Výběrová pravidla

- Pokud je dipólový moment přechodu (v určité aproximaci) $\vec{D}_{22} = 0$, tak k přechodu nedochází, i když má působící záření rezonanční frekvenci. Jde o dipólově zakázaný přechod. I k takovým přechodům však s velmi malou pravděpodobností dochází. Ostatní jsou přechody povolené. Podmínky pro vlastnosti výchozího a konečného stavu, aby mezi nimi docházelo

k povoleným přechodům se nazývají výběrová pravidla.

- **Dipólový moment přechodu:**

$$\vec{D}_{22} = \langle \Psi^{e_2\{n_2\}}(R, r) | \hat{D}(R, r) | \Psi^{e_2\{n_2\}}(R, r) \rangle \quad (8)$$

kde operátor elektrického dipólového momentu lze vyjádřit jako součet elektronového a jaderného členu: $\hat{D}(R, r) = \hat{D}_{el}(r) + \hat{D}_{jad}(R)$. (9)

Vlnovou funkci molekuly ve stavu 2 můžeme vyjádřit (v adiabatické aproximaci, vynechání vnějšího pohybu a v aproximaci malých výchylek jader z rovnovážných poloh):

$$\Psi^{e_2\{n_2\}}(R, r) = \Phi_{\{R\}}^{e_2}(\{r\}) \theta_{\{n_2\}}^{e_2}(\{\zeta\}) \quad ; \quad \theta_{\{n_1\}}^{e_1}(\{\zeta\}) = \prod_{i=1}^{3N-6} \vartheta_{n_1,i}^{e_1}(\zeta_i) \quad (10)$$

kde Φ je vlnová funkce popisující pohyb elektronů (polohy r) v poli nehybných jader (R) (=adiabatická aproximace); θ je vlnová funkce jader; ζ označují normální souřadnice.

- **Výběrová pravidla vibračních absorpčních přechodů**

1. předpoklady: nemění se elektronový stav molekuly, ale vibrační stav ano:

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

Dipólový moment přechodu popsany původně vztahem (8) pak lze vyjádřit jako:

$$\vec{D}_{12} = \langle \theta_{\{n_1\}}^{e_1}(\{\zeta\}) | \vec{d}_{el}(\{R\}) + \hat{D}_{jad}(\{R\}) | \theta_{\{n_2\}}^{e_1}(\{\zeta\}) \rangle \quad (11)$$

kde θ je vlnová funkce jader; ζ označují normální souřadnice stejně jako ve vzorci (10) a

$\vec{d}_{el}(\{R\}) = \langle \Phi_R(\{R\}) | \hat{D}_{el}(\{r\}) | \Phi_R(\{R\}) \rangle$ je elektrický dipólový moment elektronového obalu připojeného k jader R .

Z dipólového momentu jsme tedy vynechali závislost na vlnové funkci pohybu elektronů.

2. aproximace malých výchylek

$\hat{D}_{jad}(\{R\})$ rozvineme do Taylorovy řady kolem rovnovážné polohy jader R_0 :

$$\hat{D}_{jad}(\{R\}) = \hat{D}_{jad}(\{R_0\}) + \sum_{i=1}^{3N-6} \left. \frac{\partial \hat{D}_{jad}(\{R\})}{\partial \zeta_i} \right|_{\{R\}=\{R_0\}} \cdot \zeta_i + \dots \quad (12)$$

Nultý člen k velikosti D_{12} nepřispívá, neboť při integraci přes všechny vibrační souřadnice je nulový, jde totiž o překryvový integrál vlnových funkcí, které představují dvě různá řešení téže Schr. rce, tedy jsou na sebe OG.

1. člen vede na vyjádření dip. momentu přechodu:

$$\vec{D}_{12} = \sum_{i=1}^{3N-6} \left. \frac{\partial \hat{D}_{jad}(\{R\})}{\partial \zeta_i} \right|_{\{R\}=\{R_0\}} \langle \vartheta_{n_2,i}(\zeta_i) | \zeta_i | \vartheta_{n_1,i}(\zeta_i) \rangle \prod_{k=1, k \neq i}^{3N-6} \langle \vartheta_{n_2,k}(\zeta_k) | \vartheta_{n_1,k}(\zeta_k) \rangle \quad (13)$$

kde $\vartheta_{n_2,i}(\zeta_i)$ je vlnová funkce normálního vibračního módu v normálních vibračních souřadnicích

Na 1. pohled je to velice komplikovaný výraz. Stav 1 a 2 vyjadřují soubor kvantových čísel.

Vlnové funkce s různým kvantovým číslem jsou pro daný vibrační mód vzájemně ortogonální.

Pokud se budou měnit kvantová čísla více než jednoho jediného vibračního módu, tak vyjde

$\vec{D}_{12} = 0$, protože u všech členů bude překryvový integrál nulový.

JSOU ZAKÁZÁNY VŠECHNY VIBRAČNÍ ABSORPČNÍ PŘECHODY, KDY SE MĚNÍ SOUČASNĚ KVANTOVÝ STAV VÍCE NEŽ JEDNOHO NORMÁLNÍHO VIBRAČNÍHO MÓDU.

Pokud se tedy bude měnit jenom jeden normální vibrační mód L, pak \vec{D}_{12} je nenulový pouze pokud $n_{2,L} = n_{1,L} \pm 1$, protože jinak je výraz $\langle \vartheta_{n_{2,L}}(\zeta_L) | \zeta_L | \vartheta_{n_{1,L}}(\zeta_L) \rangle = 0$.

náznak Dk.: Vibrační vlnové funkce jsou funkce lin. harm. oscilátoru, tohle nemůže být nenula pouze pro $n_{2,L} = n_{1,L} \pm 1$ (liché číslo), neboť vlnové funkce LHO se střídají sudá – lichá – sudá – lichá...

Lze dopočítat, že i ostatní skoky mezi vibračními stavy kromě ± 1 jsou zakázané.

V PŘÍBLÍŽENÍ MALÝCH VÝCHYLEK JADER Z ROVNOVÁŽNÝCH POLOH JSOU POVOLENY POUZE TAKOVÉ ABSORPČNÍ VIBRAČNÍ PŘECHODY, KDY SE U JEDNOHO VIBRAČNÍHO MÓDU ZMĚNÍ KVANTOVÉ ČÍSLO O JEDNIČKU A KVANTOVÝ STAV OSTATNÍCH MÓDŮ ZŮSTANE ZACHOVÁN. TYTO PŘECHODY NAZÝVÁME FUNDAMENTÁLNÍ.

V případě symetrické molekuly mohou vznikat další omezení na povolenost přechodů.

středově symetrické molekuly – zakázány přechody, kdy je příslušný vibr. mód středově symetrický

molekuly s rovinou symetrie – módy symetrické – d_{12} kolmá k rovině symetrie je nulová

módy antisymetrické – d_{12} ležící v té rovině sym. je nulová

Slabší přechody kromě fundamentálních:

Vyšší harmonické – změna kv. č. o více než 1

Kombinační – změna kv. č. více módů o 1

Diferenční – fundamentální přechody z vyššího počátečního vibračního stavu

• **Výběrová pravidla elektronových absorpčních přechodů**

1. předpoklady: mění se obecně jak vibrační, tak elektronový stav molekuly

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

Operátor dip. momentu jader se ve výrazu (8) s dosazením (9) pro \vec{D}_{12} neuplatňuje, protože nezávisí na elektronových souřadnicích. Vibrační vlnové funkce popisují dva vibrační stavy dvou různých elektronových hladin, a tak operátor dip. momentu jader vede k překryvovému integrálu dvou vzájemně OG elektronových funkcí.

Potom:

$$\vec{D}_{12} = \langle \theta_{\{n_2\}}^{e_2}(\{\zeta\}) | \hat{D}_{e_1,e_2}(\{R\}) | \theta_{\{n_1\}}^{e_1}(\{\zeta\}) \rangle \quad (14)$$

kde dipólový moment elektronového přechodu $\hat{D}_{e_1,e_2}(\{R\})$ po rozvinutí do Taylorovy řady je:

$$\hat{D}_{e_1,e_2}(\{R\}) = \hat{D}_{e_1,e_2}(\{R_0\}) + \sum_{i=1}^{3N-6} \left. \frac{\partial \hat{D}_{e_1,e_2}(\{R\})}{\partial \zeta_i} \right|_{\{R\}=\{R_0\}} \cdot \zeta_i + \dots \quad (15)$$

2. Franck-Condonova aproximace

Nultý člen Taylora: je obecně nenula

Při zanedbání vyšších členů rozvoje = Franck-Condonova aproximace – tj. zanedbáme závislost na okamžité pozici jader

Dip. moment přechodu má pak tvar:

$$\vec{D}_{12} = \hat{D}_{e_1,e_2}(\{R_0\}) \langle \theta_{\{n_2\}}^{e_2}(\{\zeta\}) | \theta_{\{n_1\}}^{e_1}(\{\zeta\}) \rangle \quad (16)$$

(Dvě funkce θ jsou dvě řešení dvou různých Schr. r., elektrony jsou v jiném potenciálu, tedy jejich bra-ket nedává nulu.)

tj. všechny Franck-Condonovy elektronově-vibrační přechody mají stejný směr dip- momentu přechodu. Směr D_{12} je určen pouze směrem D_{e_1, e_2} .

Celková pravděpodobnost elektronového přechodu:

$$\frac{dP_{e_1, e_2}}{dt} = \sum_{\forall \{n_2\}} (\vec{e} \cdot \hat{D}_{12})^2 \approx (\vec{e} \cdot \hat{D}_{e_1, e_2}(\{R_0\}))^2 \quad (17)$$

Výběrová pravidla pro elektronový přechod ($\hat{D}_{e_1, e_2}(\{R_0\}) = 0$) seřazená dle stupně zákazu:

- **spinový zákaz** – zákaz přechodů mezi elektr. stavy s různým spinem, tj. třeba singlet-tripletní přechody jsou zakázány
Malá pravděp. těchto přechodů je dána spin-orbitální interakcí, v naší aprox. je však oddělen spin.
- **symetrický zákaz** – zákaz přechodů, kdy součin elektronových vlnových fčí počátečního a koncového stavu nemá symetrii ani jedné ze složek polohového vektoru
- **překryvový zákaz** – zákaz přechodů, kdy elektron přechází mezi MO se vzájemným nulovým překryvem

3. Elektronově-vibrační přechody

tvoří se absorpční spektrum v podobě čistého elektronového přechodu s vibračními satelity na vysokofrekvenční straně

neplatí tady pravidlo, že musí docházet ke změně pouze jednoho vibračního módu, může dojít k vybuzení několika vibr. módů současně

Elektronově-vibrační struktura závisí na tzv. Condonově integrálu: $\langle \theta_{\{n_2\}}^{e_2}(\{\zeta\}) | \theta_{\{n_1\}}^{e_1}(\{\zeta\}) \rangle$, tj.

druhý člen v D_{12} u elektronových přechodů. Ten je nenula – vibr. módy se mohou v různých elektronových stavech lišit frekvencí a posunem rovnovážné hodnoty vibrační souřadnice. Jde o dvě řešení dvou Schr. r. pro elektronový stav e_1 a e_2 .

Ramanův rozptyl

Jedná se o neelastický rozptyl – mění se vnitřní energie rozptylujícího objektu, tato změna je malá v porovnání s energií primárního nebo rozptýleného fotonu.

Ramanův jev – objeven C. V. Ramanem, Nobelovka 1930

Kvantová představa:

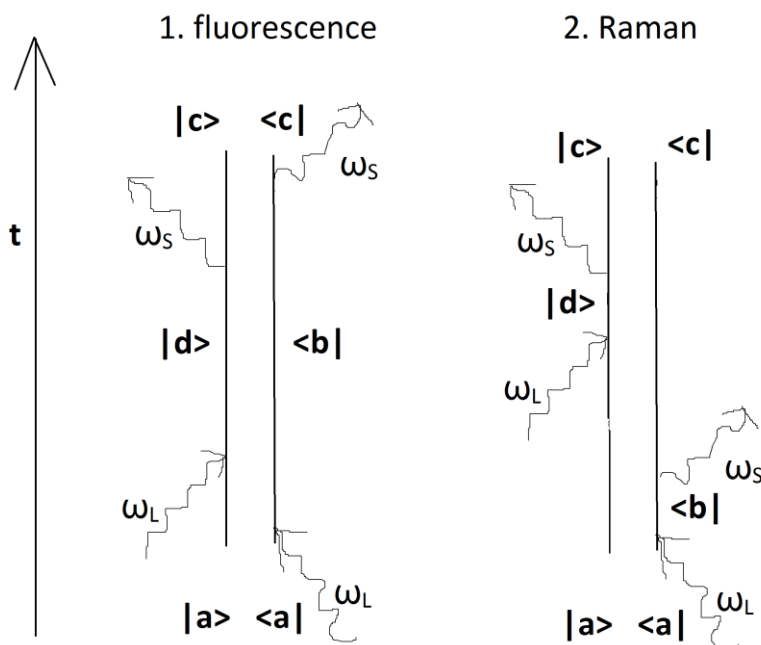
je to 2fotonový jev – jsou zde 4 interakce záření s hmotou:

- nejprve přiletí budící foton o frekvenci ω_L a zainteraguje se systémem třeba „zprava“, změní se tím ket vektor
 - pak se vyzáří rozptýlený foton „zprava“ o frekvenci změněné na ω_S
 - potom zainteraguje opět budící záření, teď „zleva“
 - a nakonec se vyzáří ω_S „zleva“
- VYPADÁ TO NEPOCHOPITELNĚ – PODÍVEJ SE NA OBRÁZEK! (Feynmanovy diagramy pro fluorescenci a Ramana) Je tam srovnání absorpce a následné emise (tj. fluorescence) a Ramanova jevu. Obojí je velice podobné, jen u Ramana nedojde k úplné absorpci,

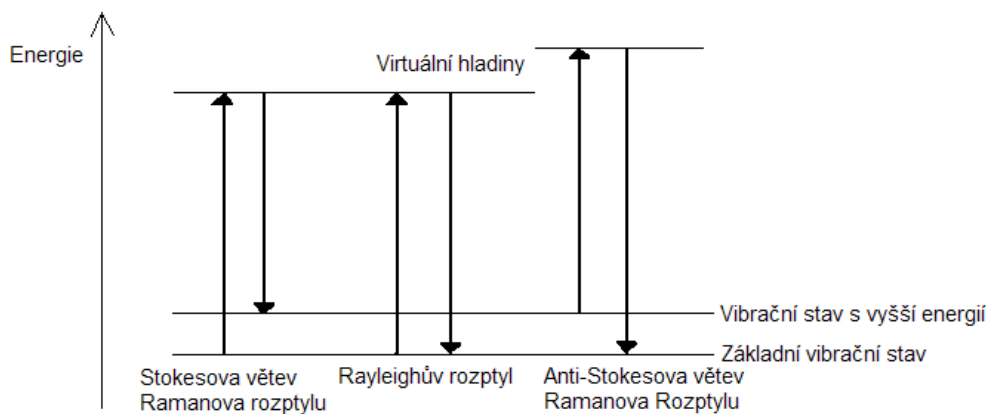
nezmění se bra i ket vektor systému. $|a\rangle$, $|c\rangle$ jsou vlastní stavy základní elektronové hladiny, $|b\rangle$, $|d\rangle$ první excitované elektronové hladiny. Je vidět, že při absorpci dojde k dvěma interakcím systému s příchozím polem – zprava a zleva. Pak je systém převeden celý na excitovanou hladinu popsanou $\langle d|b\rangle$. Pak dojde opět k dvěma interakcím s okolím, tentokrát s vakuem – protože do vakua se vyzáří foton o frekvenci ω_s . Vyzáření fotonu jsou tedy opět 2 interakce, a to s vakuem. Systém pak přejde opět do základní hladiny popsané $\langle c|c\rangle$, tedy je to obecně jiný stav než původní, ale jde o základní elektronovou hladinu.

- Oproti tomu u Ramana – nedojde k mezistavu, kdy je celý systém vyexcitovaný na excitovanou elektronovou hladinu. Ale v systému je jakási paměť o tom, že si příchozí pole osahával a stav elektromagnetického vakua to je schopen cítit. Proto bude vyzářen foton o jiné frekvenci než je ta příchozí. Je to divné a nepochopitelné, v klasickém světě to nemá analogii.

Obr.: Feynmanovy diagramy pro fluorescenci a Ramana



Klasičtější představa:



Po ozáření elmag. zářením je molekula ze základní hladiny vybudena na virtuální elektronovou hladinu, odkud spadne zpět do základního elektronového stavu, ale na jinou vibrační hladinu. Tato představa však není správná, protože, jak už bylo řečeno, k žádné absorpci a excitaci úplně nedochází. K pohlcení a vyzáření fotonu dochází současně.

Klasické vysvětlení Ramanova rozptylu:

Elektrická složka EM záření vyvolává nucené oscilace elektronů a jader. Vibrační pohyb jader molekuly s frekvencí f mírně mění její polarizovatelnost α , proto má indukovaný dipólový moment $\vec{D} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}^0 \cos(2\pi\nu t)$ vedle dominantní složky kmitající na frekvenci ν_0 ještě podstatně menší příspěvky oscilující na frekvencích $\nu_0 \pm f$.

Problém klasického popisu: Stokesův i anti-Stokesův Ramanův rozptyl mají stejnou intenzitu. Ale v reálu je Stokesova větev intenzivnější, neboť výchozí stav má dle Boltzmannova rozdělení větší pravděpodobnost obsazení než u anti-Stokesovy větve.

Koherence Ramanova rozptylu:

Vibr. pohyby jednotlivých molekul mají nahodilý fázový posun vůči kmitům působícího záření, tedy vlny Ramanova rozptylu (narozdíl od Rayleighova na neposunuté frekvenci) nejsou vzájemně koherentní. Celková intenzita Ramana je tedy pouhým součtem příspěvků od jednotlivých molekul.

Kvantový popis, určení intenzity:

používá se 2. řád Poruchové Teorie v přiblížení dlouhých vln, porucha = vliv dvou elmag vln – té přichází a rozptýlené jako je to popsáno na tom Feynmanově diagramu
pravděpodobnost přechodu mechanismem Ramanova rozptylu mezi stavem 1 a 2:

$$\frac{dP_{12}(\vec{e}^0, \vec{e}^R)}{dt} \approx \sum_{i,j=1}^3 [e_i^R (\alpha_{12}^R)_{ij} e_j^0]^2 (\nu_{12}^R)^3 I_0 \quad (18)$$

α^R je tenzor Ramanova přechodu (Ramanův tenzor), I_0 intenzita budícího záření, \vec{e}^0, \vec{e}^R jsou jednotkové vektory ve směru polarizace budícího a rozptýleného záření.

důležité: **celková hustota pravděp. přechodu pomocí Ramanova rozptylu je úměrná 3. mocnině frekvence rozptýleného záření a intenzitě budícího záření.**

Ramanův tenzor:

$\{\alpha_{12}^R\}$ je v nejjednodušším případě tenzor 3x3

$\{\alpha_{12}^R\}^2$ pro soubor neuspořádaných molekul je to lineární kombice tří invariantů Ramanaova tenzoru – izotropního, anizotropního a antisymetrického

Ramanův tenzor je molekulární charakteristika, která určuje schopnost Ramanova rozptylu. Jeho existence je primárně podmíněna dipólovou interakcí optického záření s elektronovým obalem molekuly, a to i přes to, že Ramanův jev je přechod mezi vibračními stavy téhož elektronového stavu.

Ramanův tenzor v nerezonančním přiblížení

Ramanův rozptyl je nejčastěji buzen frekvencí ν_0 , která je větší než rozdíl vibračních hladin, ale zase o dost menší než je rozdíl elektronových hladin, tedy se zdaleka nedosáhne vybudění na 1. excitovanou elektronovou hladinu. Za těchto podmínek lze použít nerezonanční aproximaci, kdy zanedbáme rozdíly mezi vibračními energiemi a budemem uvažovat jen rozdíly energií elektronových stavů. = Nerezonanční Ramanův rozptyl.

Ramanův tenzor je v tomto přiblížení symetrický – je to symetrická matice a zároveň se nemění při záměně stavů 1 a 2. V nerezonančním přiblížení je tedy stejný Stokesův a anti-Stokesův rozptyl v dané dvojici vibračních stavů. Ale pozor!, velikost Ramanova rozptylu není stejná, neboť se liší obsazenost výchozího stavu pro Stokesa a anti-Stokese.

V aproximaci malých výchylek jsou v nerezonančním Ramanovi povolené pouze **fundamentální přechody** (tj. pouze změna jednoho vibračního módu v jeho kvantovém vibračním čísle o 1).

Tenzor Ramanova rozptylu je úměrný změně polarizovatelnosti molekuly při daném vibračním pohybu při průchodu rovnovážnou polohou.

Alternativní zákaz – u molekul se středem symetrie není u žádného normálního vibračního módu povolen současně přechod v absorpčním i nerezonančním Ramanově spektru.

Ramanův tenzor v rezonančním přiblížení

rezonanční Ramanův rozptyl (RRS) – budící frekvence ν_0 je shodná s energetickým rozdílem elektronových hladin.

Ramanův tenzor ztrácí veškerou symetrii.

Největší intenzita RRS je u plně symetrických vibračních módů, kde dochází ke změně rovnovážné hodnoty normální vibrační souřadnice. Lze také očekávat výskyt vyšších harmonických a kombinačních přechodů.