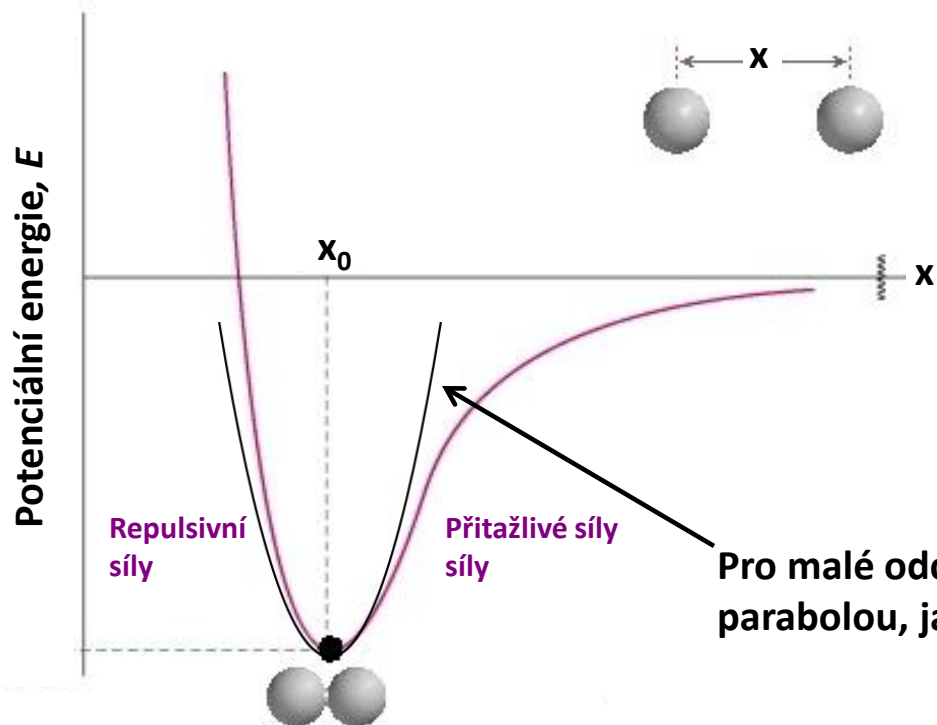


Molekulová vibrace dvoatomové molekuly

Disociační křivka dvoatomové molekuly



$$E = E(x_0) + \boxed{\frac{dE(x)}{dx} \Big|_{x=x_0} (x-x_0)} + \frac{1}{2!} \frac{d^2 E(x)}{dx^2} \Big|_{x=x_0} (x-x_0)^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 E(x)}{dx^3} \Big|_{x=x_0} (x-x_0)^3 + \frac{1}{4!} \frac{d^4 E(x)}{dx^4} \Big|_{x=x_0} (x-x_0)^4 + \dots$$

$= k > 0$ (silová konstanta)

Zanedbané členy

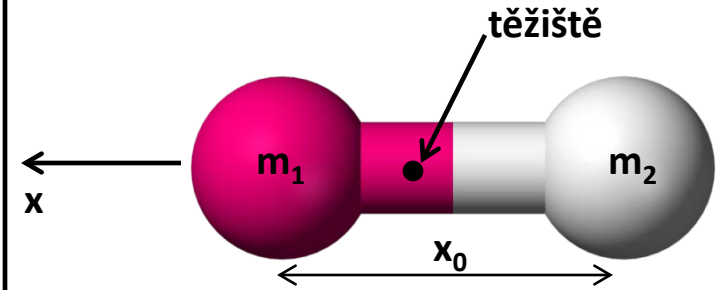
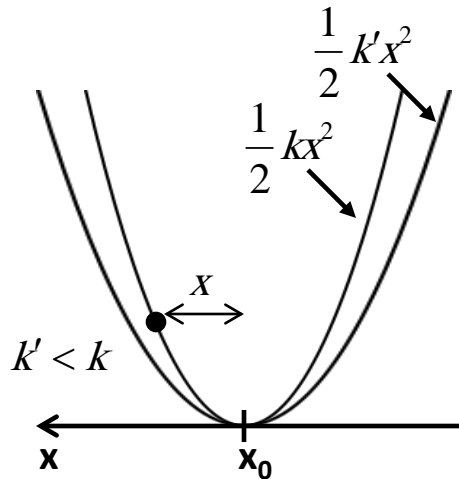
Molekulová vibrace dvojitomové molekuly

Odchylka od rovnovážné vzdálenosti:

$$X \equiv x - x_0$$

Operátor potenciální energie pro harmonický oscilátor:

$$\hat{V} = \frac{1}{2} kx^2$$



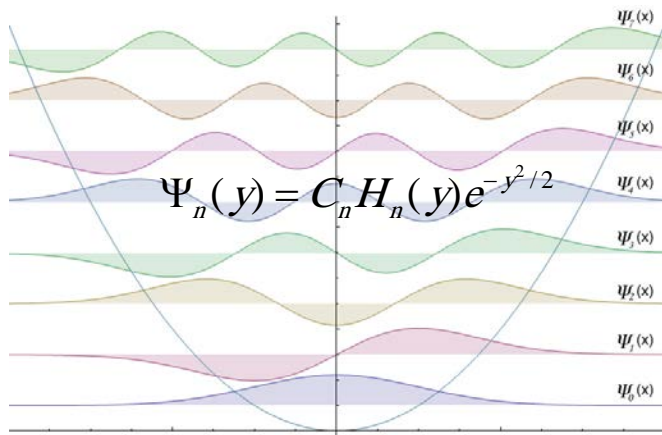
Redukovaná hmotnost:

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$$

Hamiltonián pro harmonický oscilátor:

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right) \xrightarrow{\text{Schrödingerova rovnice}} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right) \Psi(x) = E\Psi(x)$$

Řešení



H_n - Hertmitovy polynomy:

$$H_0 = 1 \quad H_1 = 2y \quad H_2 = 4y^2 - 2 \quad \text{atd..}$$

Vibrační Energie: $E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$

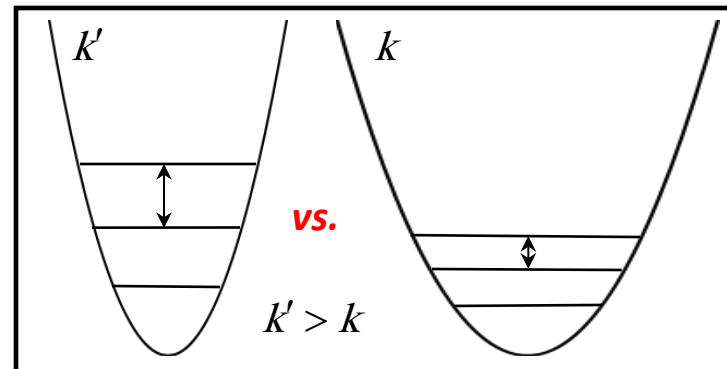
Frekvence kmitu: $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

Vibrační kvantové číslo: $n = 0, 1, 2, \dots$

Molekulová vibrace dvojjatomové molekuly

Pro nejnižší vibrační stav (tj. $n=0$): $E_0 = \frac{1}{2} h\nu > 0 \longrightarrow$ **i při 0K molekula vibruje!**
[v souladu s Heisenbergovým principem neurčitosti]

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \longrightarrow \text{Perioda vibračního pohybu: } T = \frac{1}{\nu}$$



Tužší vazba \Rightarrow větší $k \Rightarrow$ vyšší frekvence/vlnočet kmitu \Rightarrow kratší perioda vibračního pohybu

Těžší atomy \Rightarrow větší $\mu \Rightarrow$ nižší frekvence/vlnočet kmitu \Rightarrow delší perioda vibračního pohybu

Příklad:

$$^{16}\text{O}_2 \quad \tilde{\nu} = 1580 \text{ cm}^{-1}$$

$$^1\text{H}_2 \quad \tilde{\nu} = 4400 \text{ cm}^{-1}$$

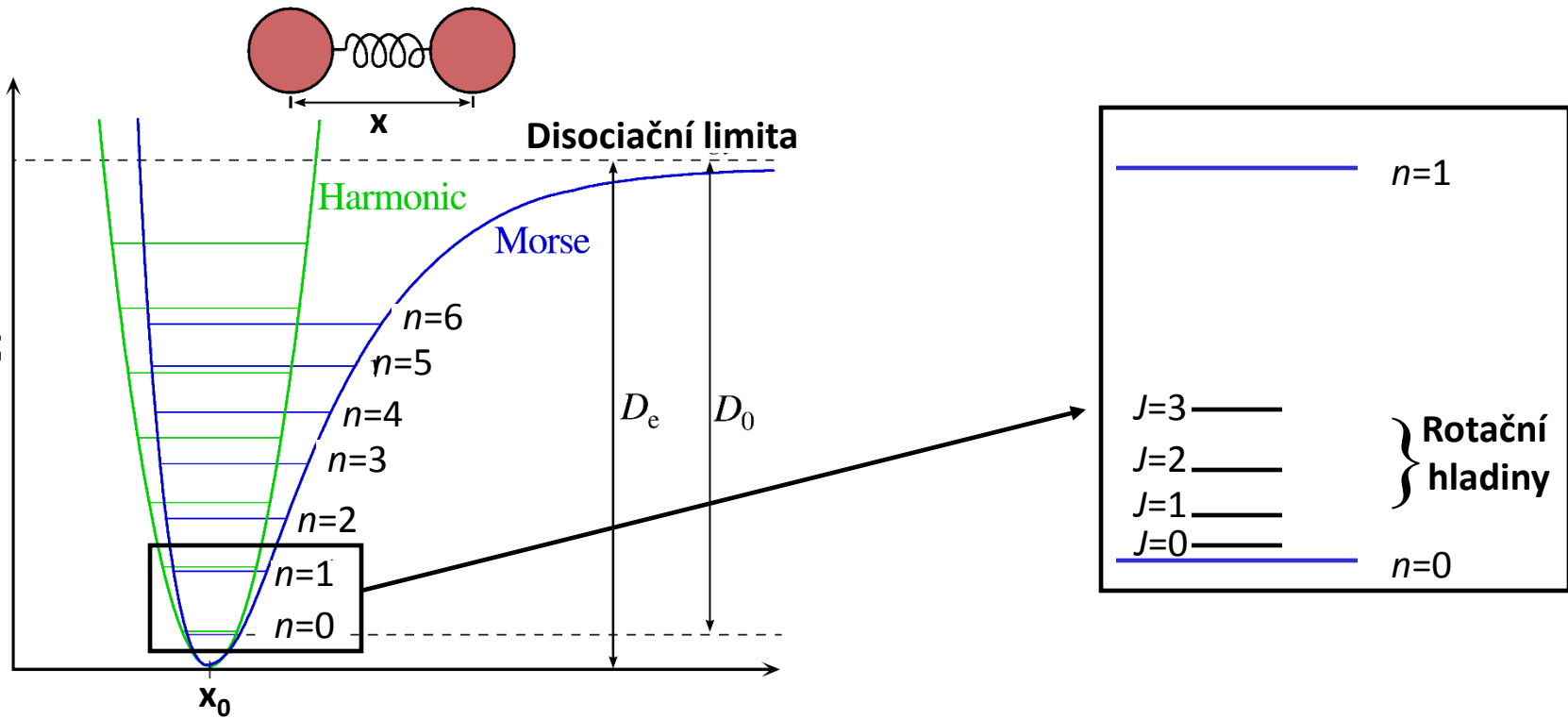
Hmotnostní

atomová jednotka: $1.660539 \times 10^{-27} \text{ kg}$

a) Kolik kmitů udělá molekula H_2 za dobu, kterou potřebuje enzym acetylcholinesteráza (AChE) k hydrolýze jedné molekuly acetylcholinu na acetát a cholin (počet cyklů AChE: $3 \times 10^7 \text{ min}^{-1}$)

b) Porovnejte tuhost vazby v O_2 vs. H_2 .

Korekce k harmonické aproximaci – cesta k reálnějšímu popisu:



- **anharmonická korekce** (zahrnutí členů vyšších řádů ($n > 2$) z Taylorova rozvoje; nahrazení harmonického potenciálu Morseho potenciálem atd)
- **spřažení rotačního a vibračního pohybu**

Harmonická aproximace

dvoatomová molekula

- 1 vibrační stupeň volnosti (=1 vibrační mód)
- Vibrační energie n -tého stavu:

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

- Energie nulového bodu:

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu$$

- Frekvence vibračního módu:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

víceatomová molekula

- **3N-5** vibračních módů (*lineární molekula*)
- **3N-6** vibračních módů (*nelineární molekula*)

→ libovolný vibrační pohyb molekuly je složen ze všech vib. módů (tj. vzájemně ortonormální módy tvoří bázi pro vibrační pohyb)

- Vibrační energie n -tého stavu:

$$E_n = \sum_{i=1}^{3N-6} h\nu_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right)$$

- Energie nulového bodu:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} h\nu_i$$

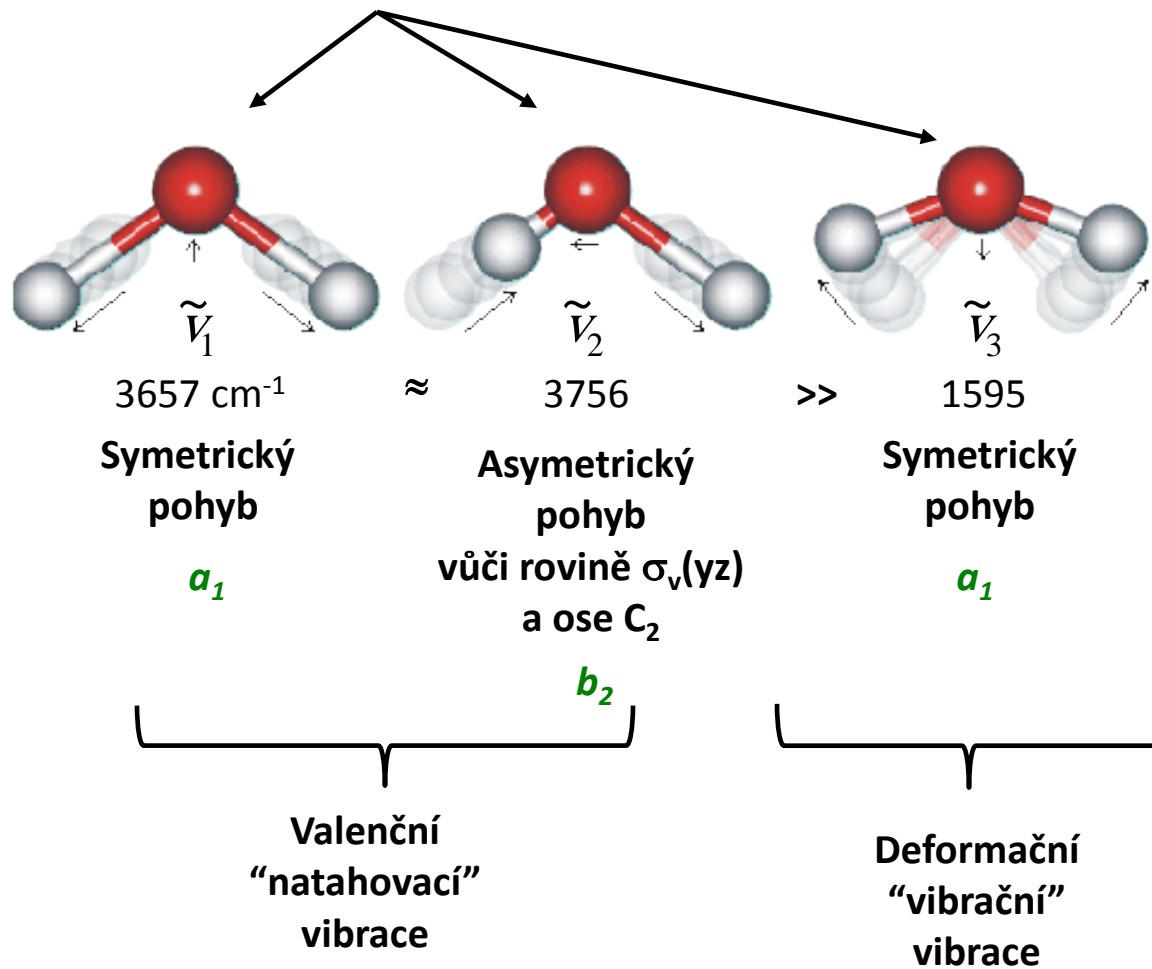
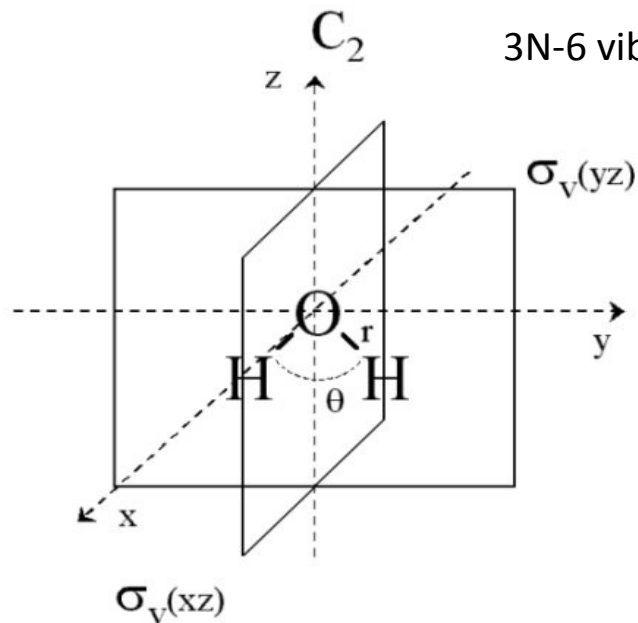
- Frekvence i -tého vibračního módu:

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_i}{\mu_i}}$$

- Symetrie molekuly předurčuje symetrii 3N-6 vibrační módů. Symetrie klasifikována podle příslušné bodové grupy – viz dále

Klasifikace symetrie molekul a vibračních módů – příklad H₂O

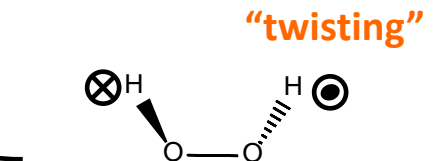
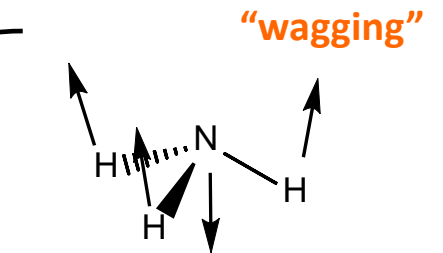
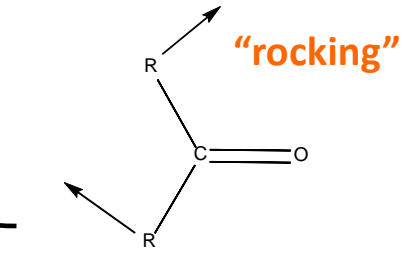
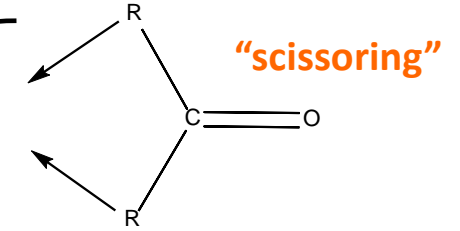
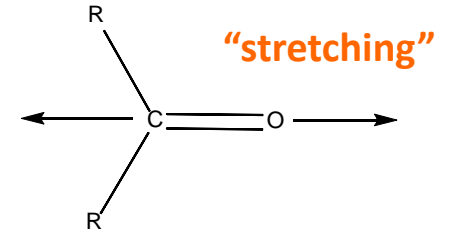
3N-6 vibračních módů: 3x3-6 = 3



C_{2v}	\hat{E}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_v^{(xz)}$	$\hat{\sigma}_v^{(yz)}$
<i>a</i> ₁	1	1	1	1
<i>a</i> ₂	1	1	-1	-1
<i>b</i> ₁	1	-1	1	-1
<i>b</i> ₂	1	-1	-1	1

Různé typy vibračních módů a jejich tuhost / frekvence kmitu

Valenční "natahovací" módy – "stretching modes"



Klesá tuhost / frekvence vibračních módů



"ohýbací" módy
– "bending modes"

1) v rovině
"in-plane bending mode"

2) Mimo rovinu
"out-of-plane bending modes"

Infračervená spektroskopie – nejjednodušší experimentální uspořádání / ukázka spektra

- Optická metoda umožňující studium vibračních stavů látek, u kterých vzdálenosti vibračních stavů odpovídají energii fotonů infračerveného záření.

Dispersní IČ spektroskopie:

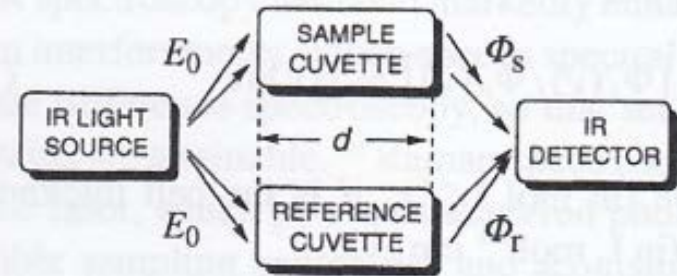
Transmittance:

$$T = \frac{\Phi_{\text{vzorek}}}{\Phi_{\text{reference}}}$$

Absorbance:

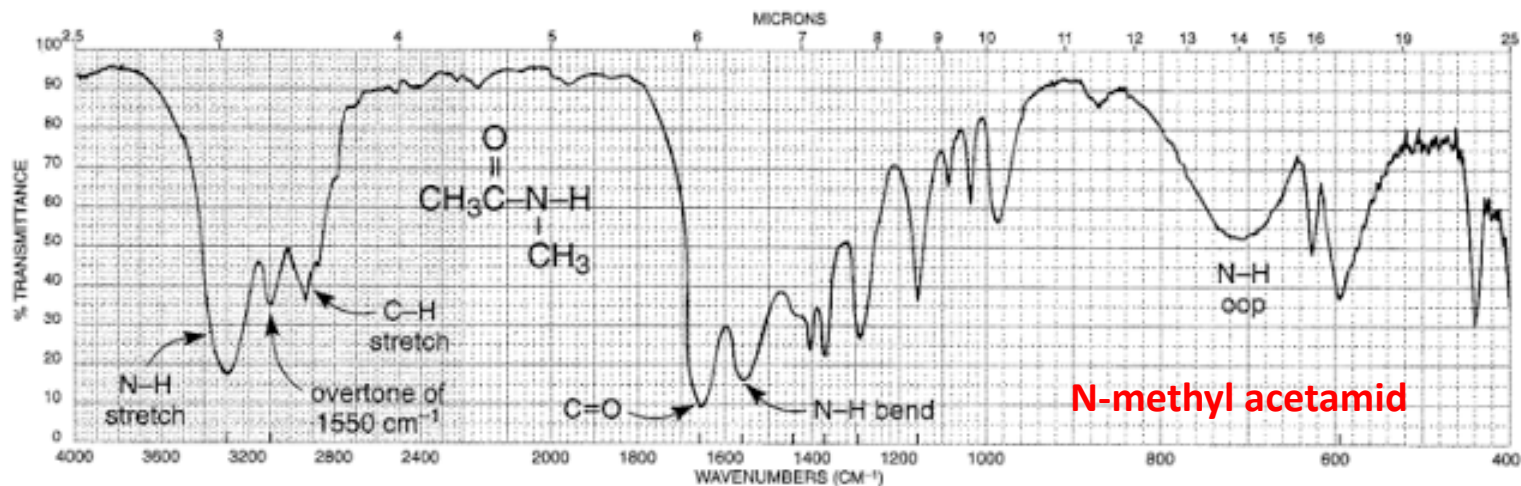
$$A = -\log T(\tilde{\nu}) = \varepsilon(\tilde{\nu})dc$$

(c) An Infrared Experiment

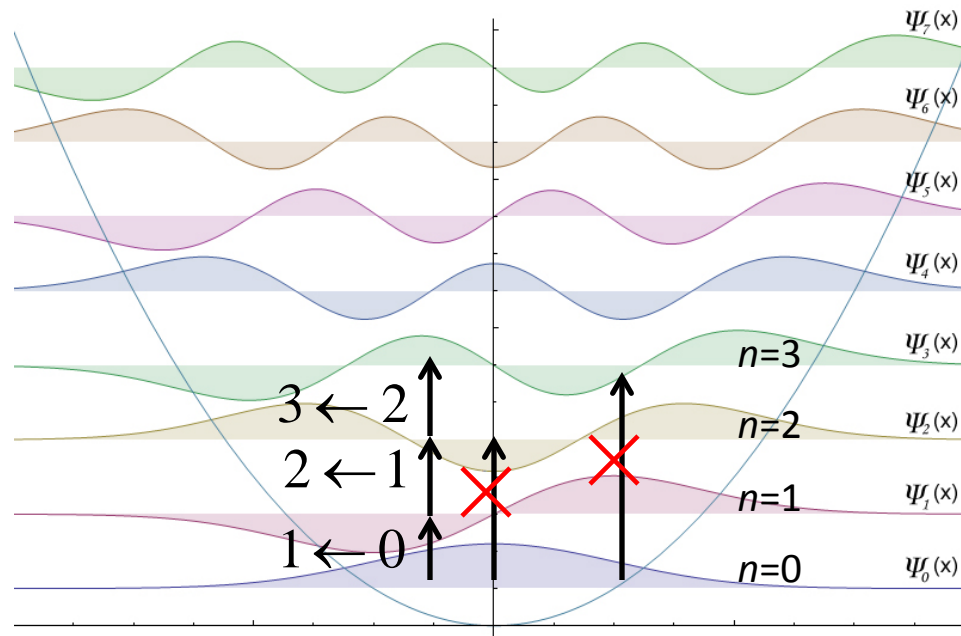


$$A = -\log(\Phi_S / \Phi_T) \propto dc$$

A comparative measurement
of transmitted light.



Infračervená spektroskopie - principy



Harmonická aproximace: Možný přechod pouze sousedními hladinami: $n+1$ a n .

Energie pohlceného fotonu
= 1 vibrační kvantum:

$$E_{\text{foton}} = h\nu_{\text{foton}} = E_{n+1} - E_n = h\nu_{\text{vibrace}}$$

$$\nu_{\text{foton}} = \nu_{\text{vibrace}} \Leftrightarrow \boxed{\tilde{\nu}_{\text{foton}} = \tilde{\nu}_{\text{vibrace}}}$$

Energetické rozmezí IČ spekter: do $\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$

$$\mu = \mu_{el} + \mu_{nuc} = \int \Psi_f^* \cdot \left(-e \sum_k r_k + e \sum_l Z_l R_l \right) \cdot \Psi_i d\tau$$

Bornova-Oppenheimerova separace elektronového a jaderného pohybu

$$\Psi \equiv \Psi(r_{el}, R_{nuc}) \approx \Psi_{el}(r_{el}) \cdot \Psi_{vib}(R_{nuc})$$

$$\langle \Psi_{el,i}(r_{el}) \cdot \Psi_{vib,f}(R_{nuc}) | (\hat{\mu}_{el} + \hat{\mu}_{nuc}) | \Psi_{el,i}(r_{el}) \cdot \Psi_{vib,i}(R_{nuc}) \rangle =$$

=

$$\underbrace{\langle \Psi_{vib,f}(R_{nuc}) | \Psi_{vib,i}(R_{nuc}) \rangle}_{= 0 \text{ (podmínka ortonormality)}} \cdot \langle \Psi_{el,i}(r_{el}) | \hat{\mu}_{el} | \Psi_{el,i}(r_{el}) \rangle +$$

$$\underbrace{\langle \Psi_{el,i}(r_{el}) | \Psi_{el,i}(r_{el}) \rangle}_{= 1 \text{ (podmínka ortonormality)}} \cdot \langle \Psi_{vib,f}(R_{nuc}) | \hat{\mu}_{nuc} | \Psi_{vib,i}(R_{nuc}) \rangle$$

= 1 (podmínka ortonormality)

Infračervená spektroskopie - principy

Navození výběrových pravidel

Pravděpodobnost přechodu/absorpce (intenzita pásu) je dána **transitním elektrickým dipólovým momentem:**

$$\langle \Psi_{vib,f}(R_{nuc}) | \hat{\mu}_{nuc} | \Psi_{vib,i}(R_{nuc}) \rangle \quad (1)$$

Dipólový moment molekuly závislý na jejím pohybu:

$$\mu(R) = \mu(R_0) + \left. \frac{d\mu(R)}{dR} \right|_{R_0} (R - R_0) + \left. \frac{1}{2!} \frac{d^2\mu(R)}{dR^2} \right|_{R_0} (R - R_0)^2 + \dots \quad (2)$$

Zanedbané členy

Dosazením (2) do (1):

Podmínka ortonormality vibračních vlnových funkcí v harmonické aproximaci
= 0

$$\langle \Psi_{vib,f}(R) | \left[\mu_{nuc}(R_0) + \left(\frac{d\mu}{dR} \right)_{R_0} dR \right] | \Psi_{vib,i}(R) \rangle = \mu(R_0) \langle \Psi_{vib,f}(R) | \Psi_{vib,i}(R) \rangle + \left(\frac{d\mu}{dR} \right)_{R_0} \langle \Psi_{vib,f}(R) | R - R_0 | \Psi_{vib,i}(R) \rangle$$

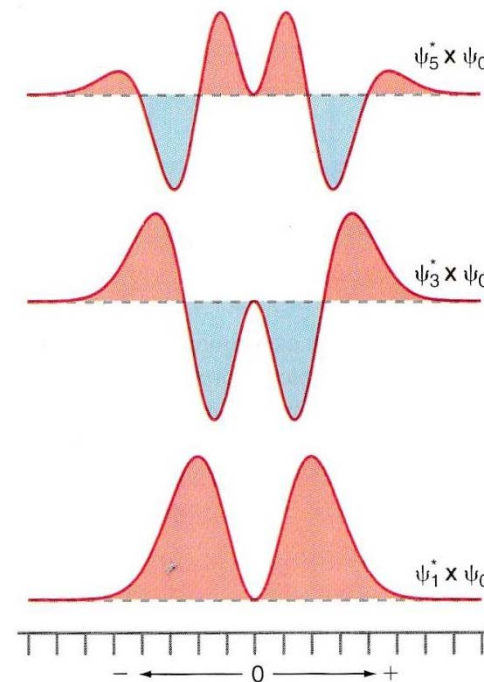
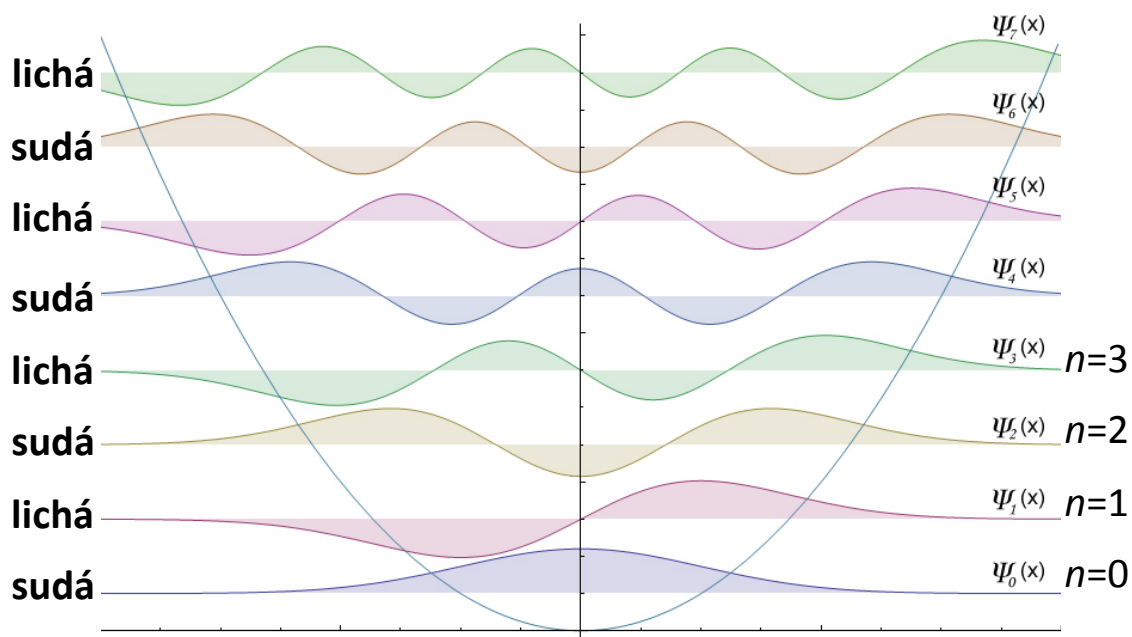
≠ 0 pokud:

- a)** $\left(\frac{d\mu}{dR} \right)_0 \neq 0 \Rightarrow$ *S vibrací se mění dipólový moment molekuly ("hrubé výběrové pravidlo")*
Důvod proč C—O natahování ve skupině R₂C=O vede v IČ k nejsilnějším pásům a N₂ nevykazuje žádné IČ spektrum..
- b)** $\langle \Psi_{vib,f}(R) | R - R_0 | \Psi_{vib,i}(R) \rangle$ *určuje které přeskoky jsou dovolené ("specifické výběrové pravidlo")*
Důvod proč Δn = ±1

$$\text{Kdy } \langle \Psi_{vib,f}(X) | X | \Psi_{vib,i}(X) \rangle \neq 0?$$

=> Když je integrand je **sudá funkce**, potom $\neq 0$

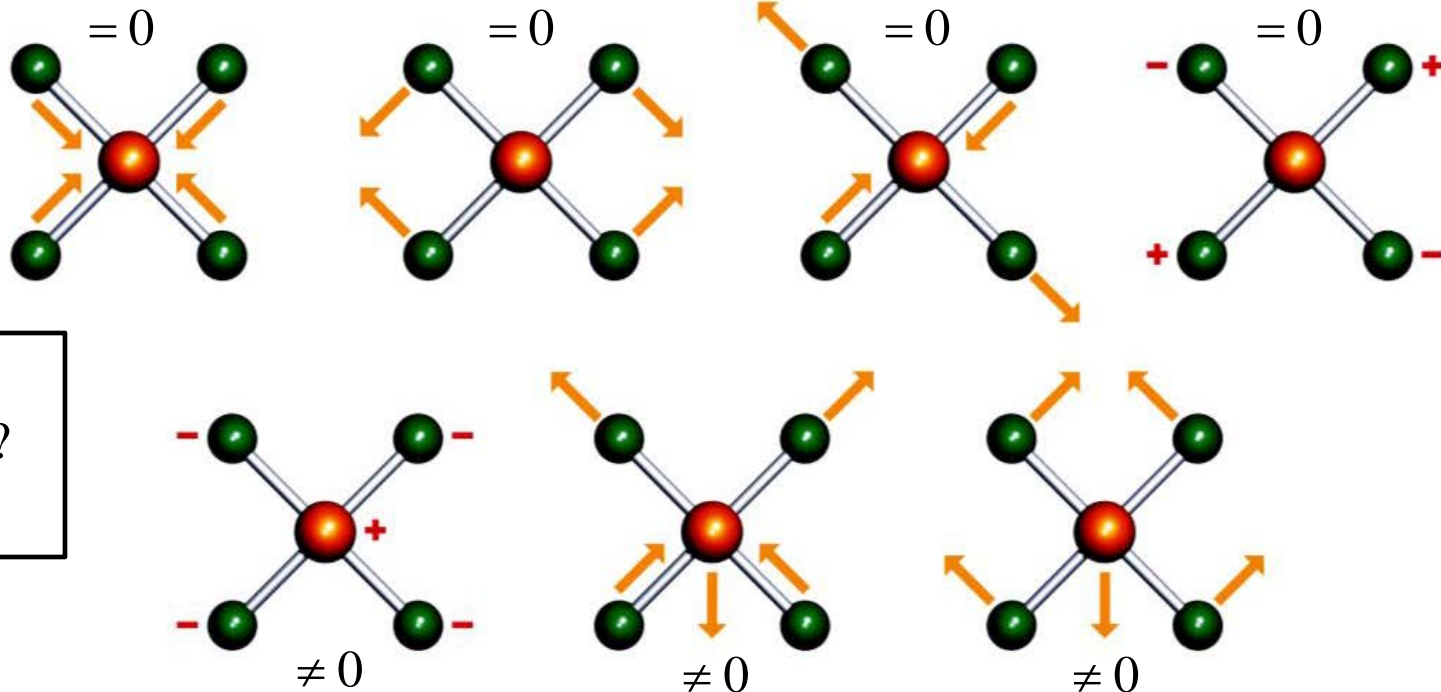
X je lichá funkce => $\Psi_f^*(X) \cdot \Psi_i(X)$ musí být **lichá funkce** => když $\Psi_f(X)$ **lichá funkce** pak $\Psi_i(X)$ **sudá** nebo opačně



Výběrová pravidla - zopakování:

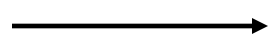
$$\Delta n = \pm 1 \quad \left(\frac{d\mu}{dR_{nuc}} \right)_0 \neq 0 \quad \text{platí i pro víceatomové molekuly}$$

Symetrie molekuly a změna dipólového momentu s vibrací ; příklad PtCl_4^-



$$\left(\frac{d\mu}{dR} \right) = ?$$

$$\left(\frac{d\mu}{dR} \right) = 0$$



Vibrační mód v IČ spektroskopii inaktivní
 (pro tento vibrační mód jsou mezi vibračními hladinami přechody zakázány → nemá svůj absorpční pás (nebo jen velmi slabý))

$$\left(\frac{d\mu}{dR} \right) \neq 0$$



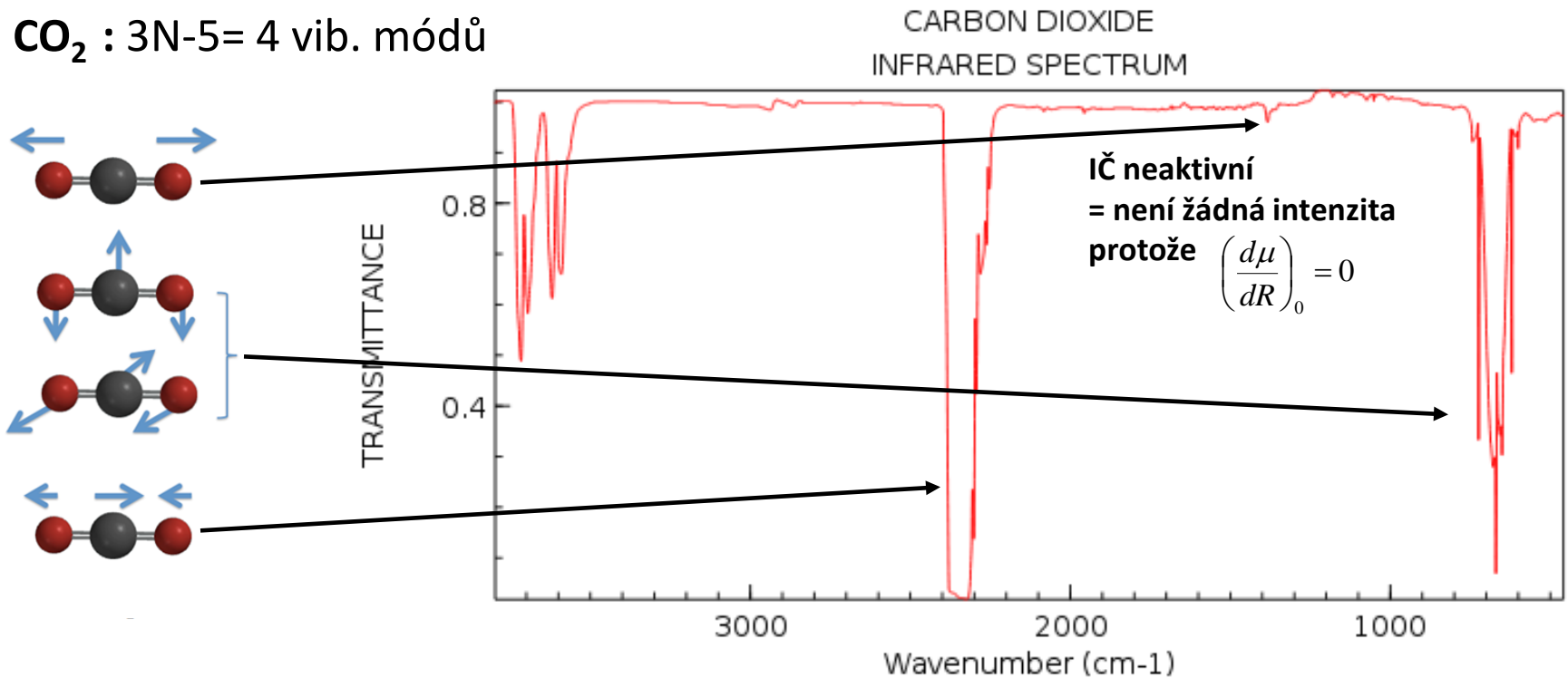
Vibrační mód v IČ spektroskopii aktivní
 (pro tento vibrační mód jsou mezi vibračními hladinami přechody dovolené → má svůj absorpční pás)

Absorbce infračerveného záření vs. skleníkový efekt

$O_2 + N_2 + H_2 - 99.93\%$ atmosféry => pro IČ záření transparentní látky...už víte proč!?
(s vibrací se nemění dipólový moment molekuly)

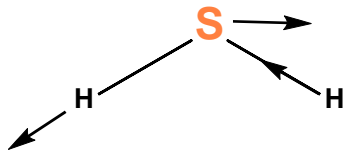
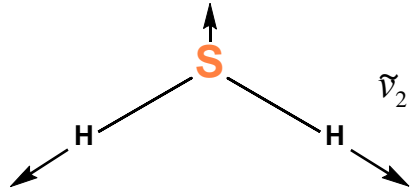
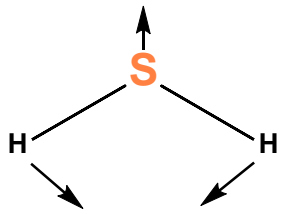
$CO_2 + NO_x + CH_4$ => absorbují IČ záření

$CO_2 : 3N - 5 = 4$ vib. módů



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Typy vibračních přechodů : příklad H₂S



(n_1, n_2, n_3) – vibrační stav se charakterizuje trojicí kvantových čísel

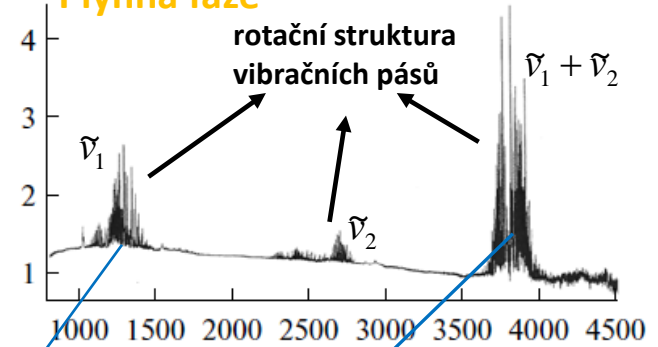
Fundamentální pásy (přechody): např: $(1,0,0) \leftarrow (0,0,0)$

Kombinační pásy (přechody): např: $(1,1,0) \leftarrow (0,0,0)$

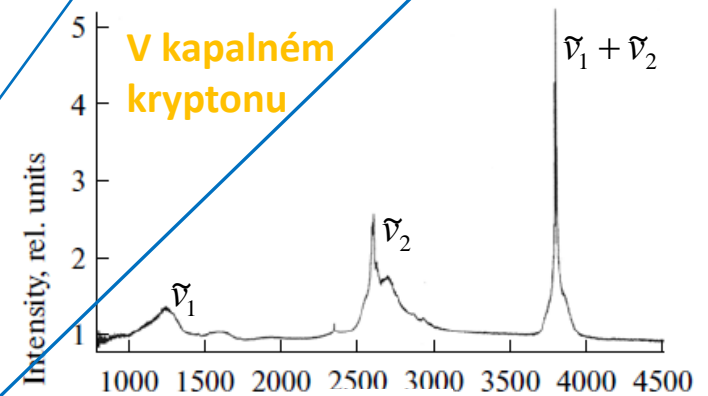
Vyšší harmonické vibrační přechody: např: $(2,0,0) \leftarrow (0,0,0)$
(zakázané striktně v harmonické aproximaci
– experimentálně lze pozorovat slabé pásy)

Horké (diferenční) pásy (přechody): např: $(1,0,1) \leftarrow (1,0,0)$
(nutnost populovat vyšší vibrační stavy => pás roste se teplotou)

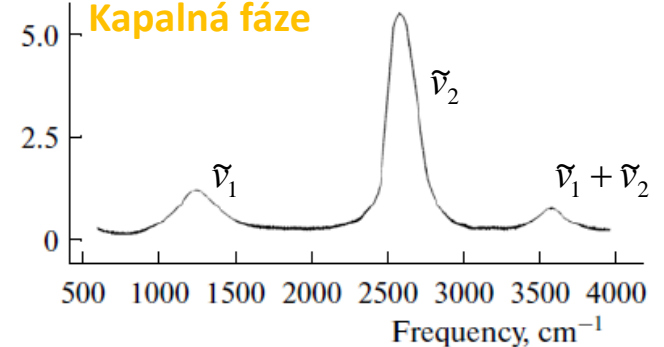
Plynná fáze



V kapalném kryptonu



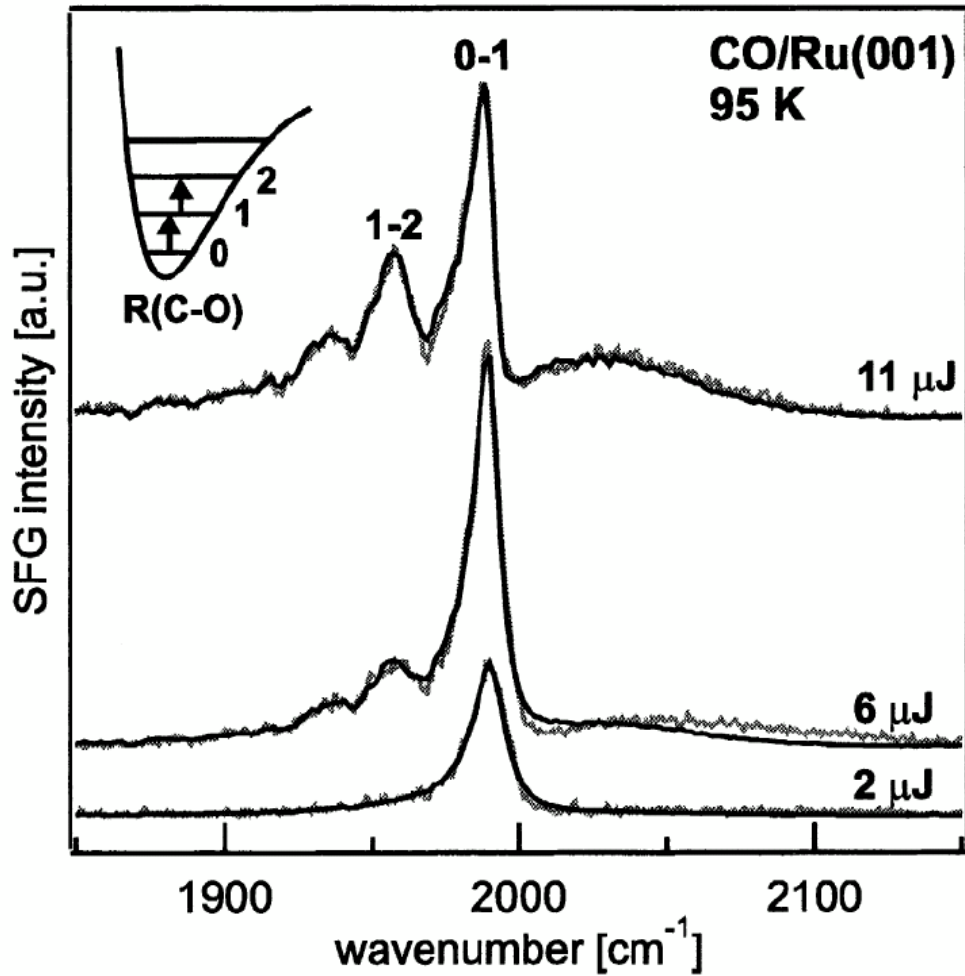
Kapalná fáze



DOI:

10.1134/S1990793113060079

Hot bands CO

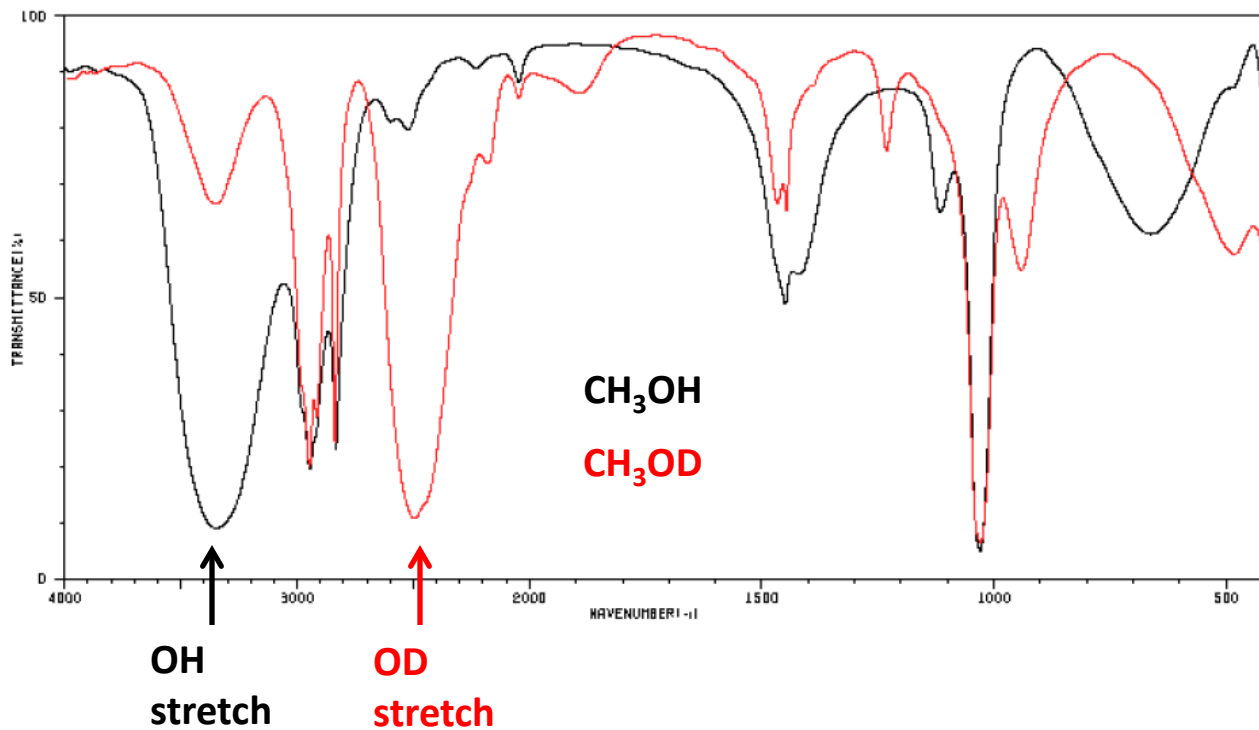


Proč 1-2 přechod je pozorován při nižší vlnočtu než 0-1?

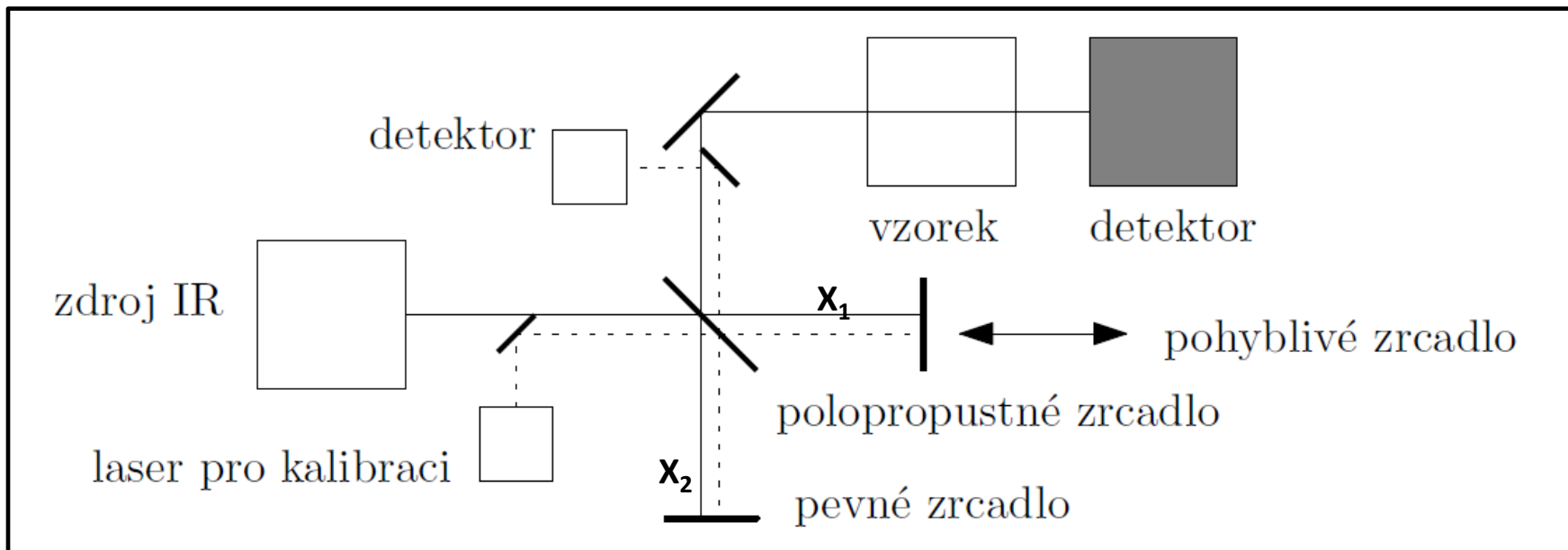
Isotopový efekt v IČ spektrech

$$\nu \approx \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad \frac{\nu_{\text{OH}}}{\nu_{\text{OD}}} \approx \sqrt{\frac{m_{\text{D}} m_{\text{O}} + m_{\text{H}}}{m_{\text{H}} m_{\text{O}} + m_{\text{D}}}} \approx 1.37$$

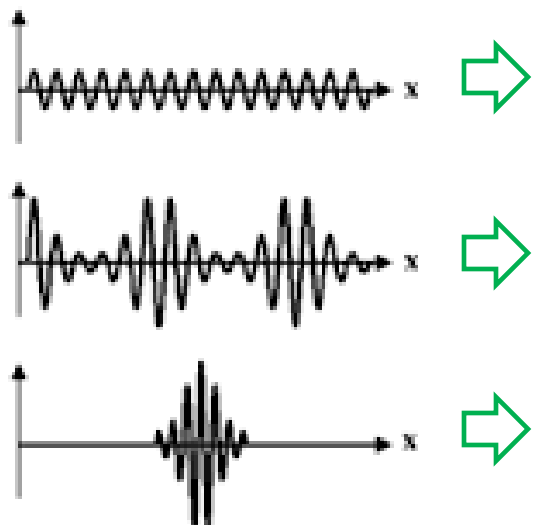
$$\frac{\tilde{\nu}(\text{OH v CH}_3\text{OH})}{\tilde{\nu}(\text{OD v CH}_3\text{OD})} \approx \frac{3350 \text{ cm}^{-1}}{2490 \text{ cm}^{-1}} \approx 1.35$$



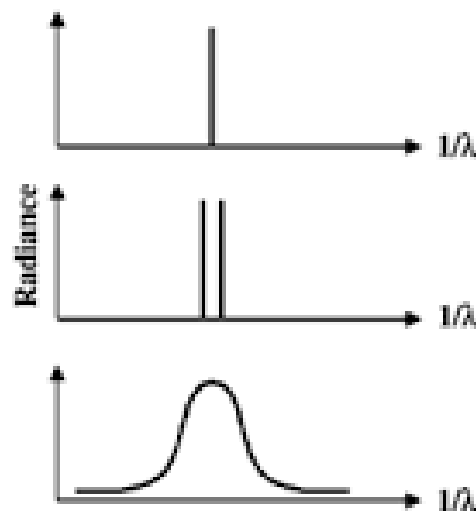
Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR (IČ spektroskopie s Fourierovskou transformací)

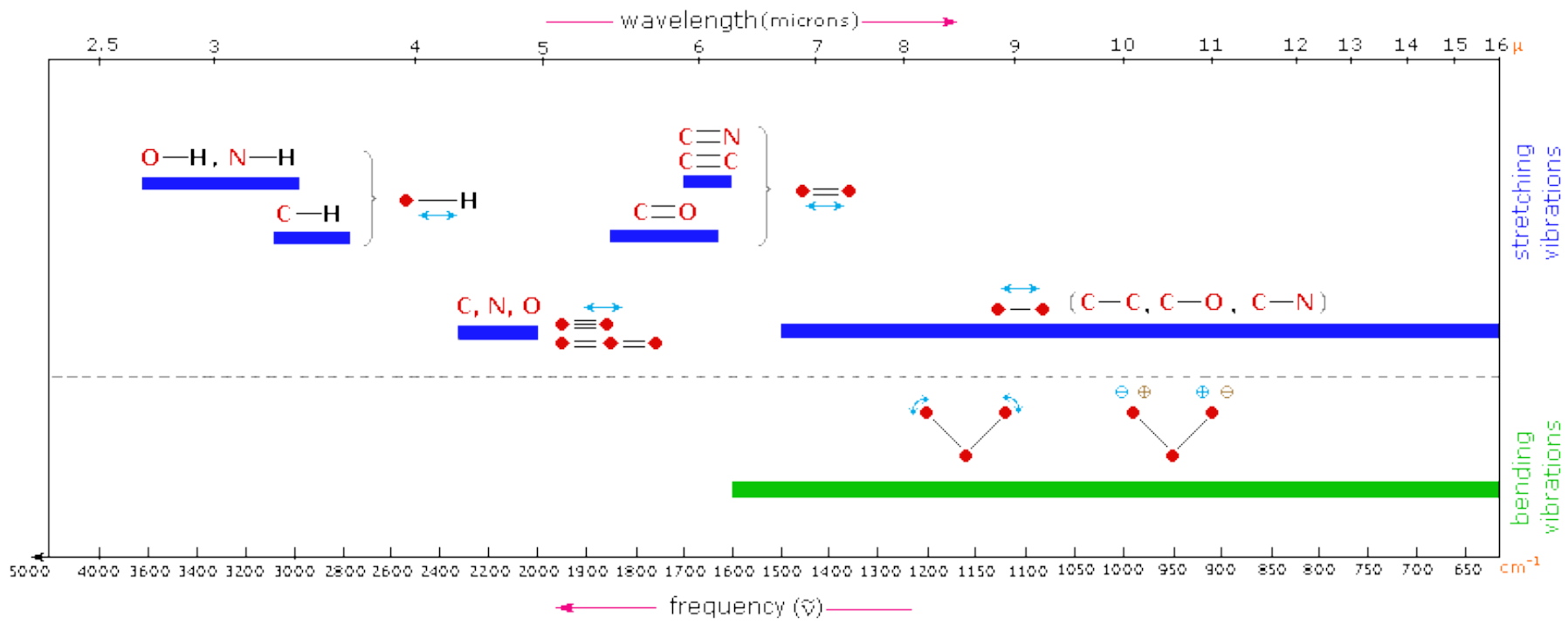


Signál závislý na
Rozdílu v délce optických drah
=> interferogram

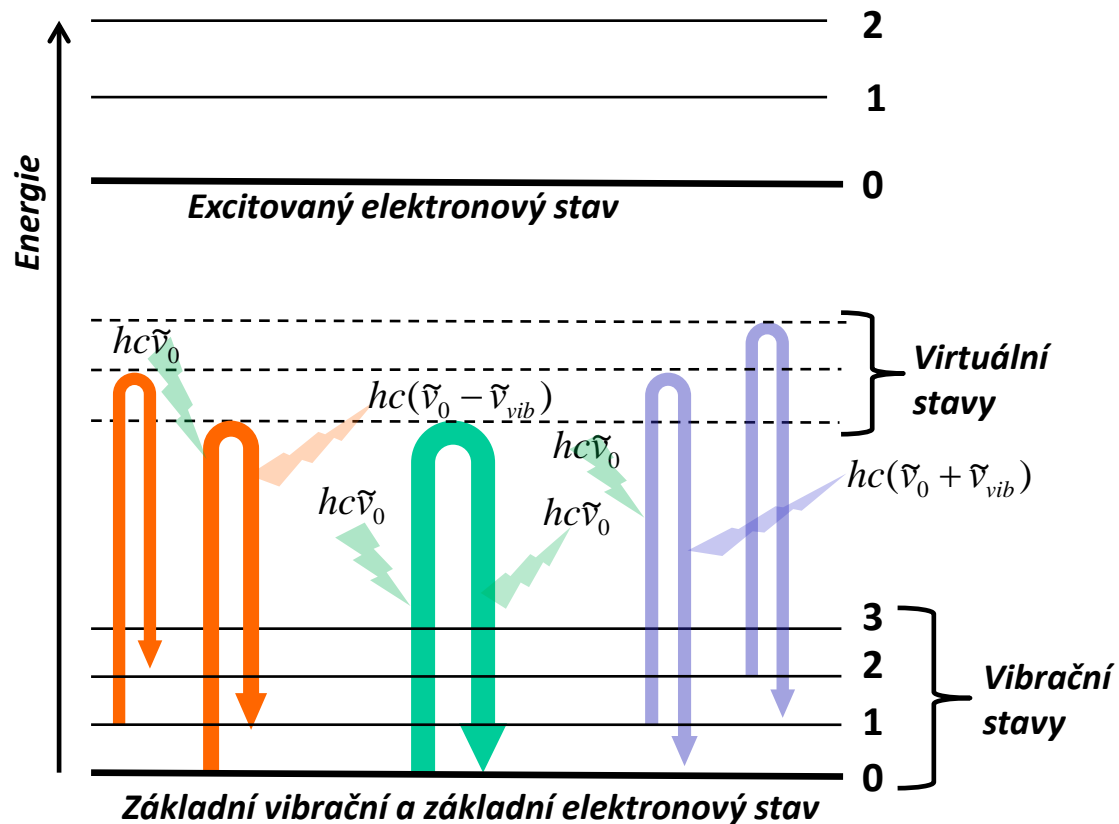
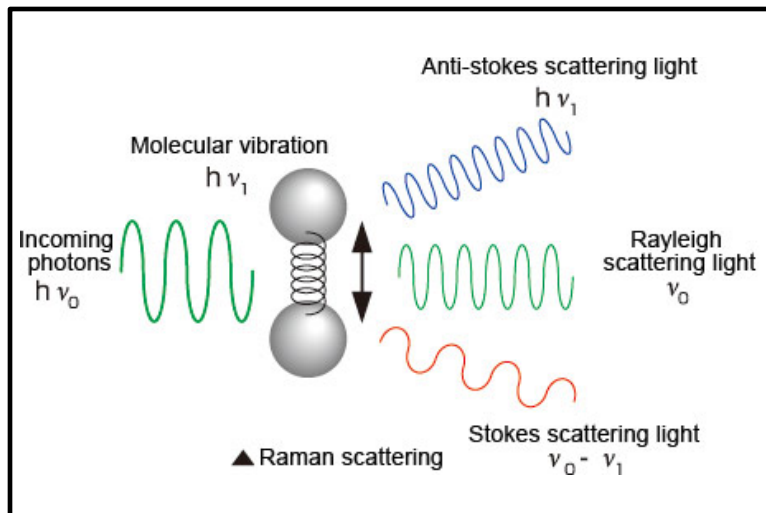


IČ spektrum po Fourierově transformaci
interferogramu





Ramanova spektroskopie – principy / experimentální uspořádání



**Neelastický
 Ramanův rozptyl –
 Stokesovy přechody**

**Elastický
 Rayleighův
 rozptyl**

**Neelastický
 Ramanův rozptyl –
 anti-Stokesovy přechody**

– jejich intenzita závisí na teplotě; obvykle výrazně slabší pásy, protože stavy jsou málo populované

1 z 10^7 fotonů je neelasticky rozptýlen

Ramanova spektroskopie - výběrových pravidel

Pravděpodobnost přechodu v Ramanově spektroskopii je dána **transitním elektrickým dipólovým momentem**:

$$\langle \Psi_f | \hat{\mu} | \Psi_i \rangle \quad (1)$$

x-složka indukovaného dipólového momentu molekuly:

$$\vec{\mu}_x(x) = \alpha_{xx} \vec{E} = \alpha_x(x) E_0 \cos(\omega t) \longrightarrow \text{Vnější elektrické pole (elektrické pole záření)}$$

— pro vlnovou délku záření (cca 1000-500 nm) užívanou v Ramanově spec. můžeme E pokládat, v místě molekuly za nezávislé na x .

Polarizovatelnost molekuly α závislá na jejím pohybu: (pro jednoduchost uvažujeme pouze jednu proměnou tj. jednorozměrný prostor)

$$\alpha(x) = \alpha(0) + \left. \frac{d\alpha(x)}{dx} \right|_{x=0} x + \boxed{\frac{1}{2!} \left. \frac{d^2\alpha(x)}{dx^2} \right|_{x=0} x^2 + \dots} \quad (2)$$

Zanedbané členy

Dosazením (2) do (1):

= 0 Podmínka ortonormality vibračních vlnových funkcí v harmonické aproximaci

$$\langle \Psi_f(x) | \left[\left(\alpha(0) + \left(\frac{d\alpha}{dx} \right)_0 x \right) E \right] | \Psi_i(x) \rangle = \alpha(0) E \langle \Psi_f(x) | \Psi_i(x) \rangle + \left(\frac{d\alpha}{dx} \right)_0 E \langle \Psi_f(x) | x | \Psi_i(x) \rangle$$

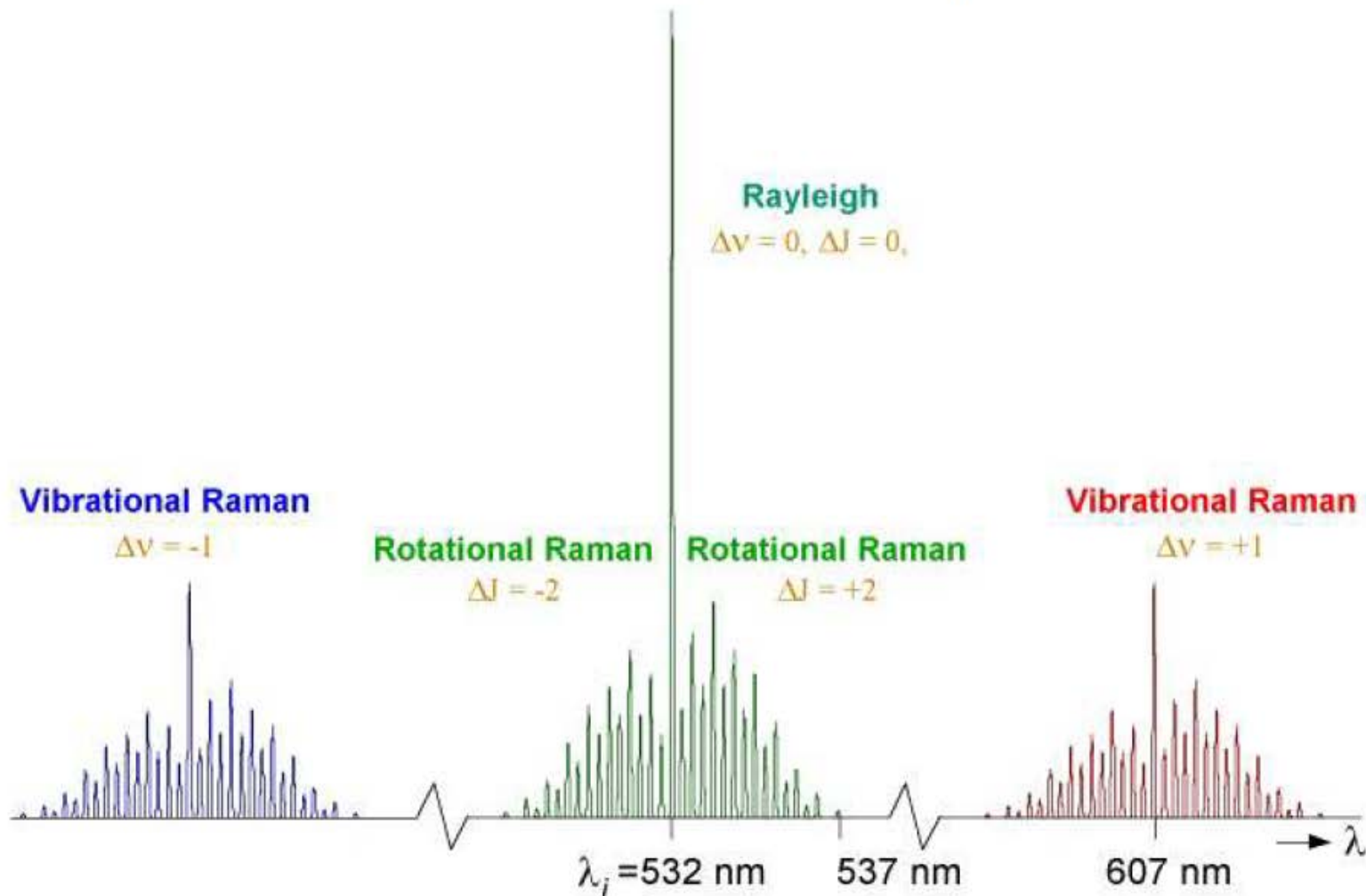
≠ 0 pokud:

a) $\left(\frac{d\alpha}{dx} \right)_0 \neq 0 \Rightarrow$ **S vibrací se mění polarizovatelnost molekuly ("hrubé výběrové pravidlo")**
 Důvod proč natahování O_2 , N_2 apod vede v Ramanově spektroskopii k pásům, které nejsou vidět v IČ.

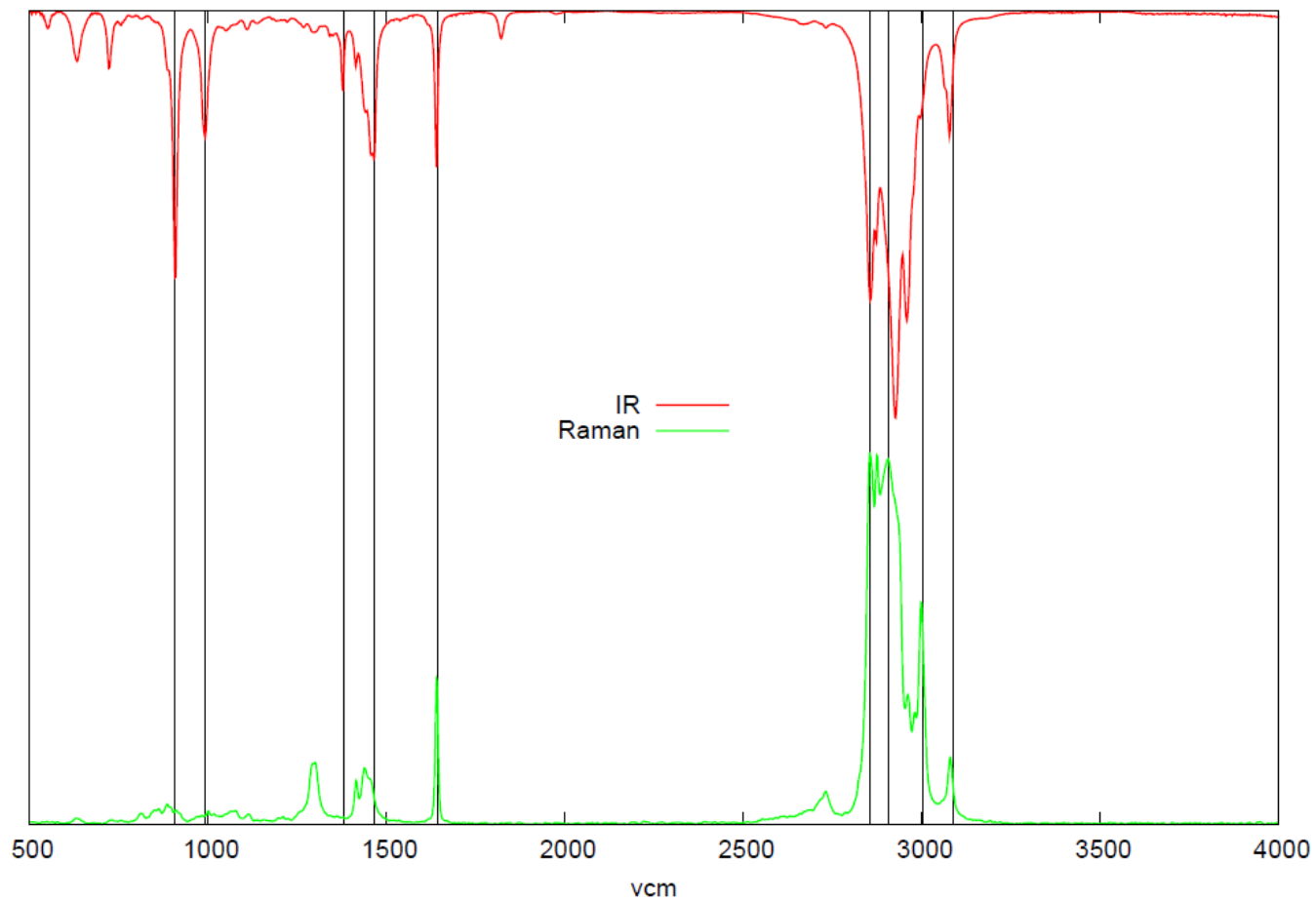
b) $\langle \Psi_f(x) | x | \Psi_i(x) \rangle \neq 0$ určuje které přeskoky jsou dovolené ("specifické výběrové pravidlo")
 Důvod proč $\Delta n = \pm 1$

vibrační Ramanova spektroskopie (s rotační strukturou) - ukázka spekter

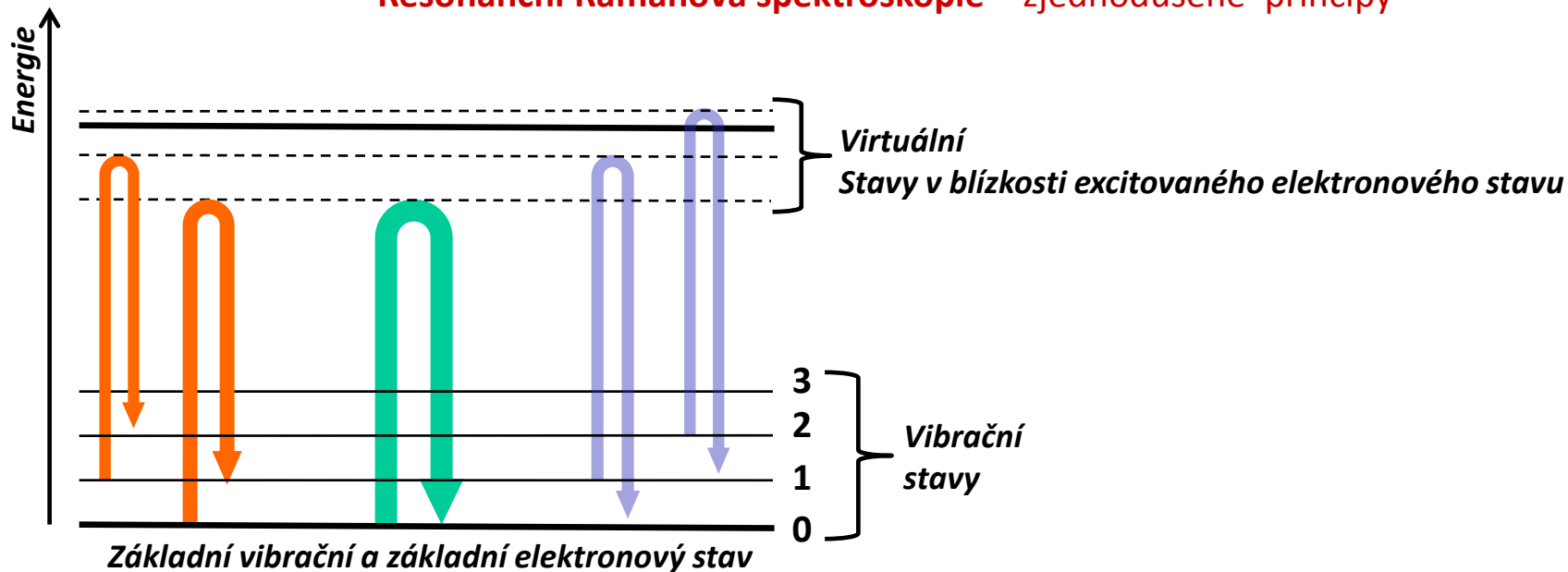
Ramanovo spektrum N_2



IČ a Ramanovo spektrum 1-oktenu



Resonanční Ramanova spektroskopie – zjednodušené principy



Neelastický
Ramanův
rozptyl –
Stokesovy
přechody

Elastický
Rayleighův
rozptyl

Neelastický
Ramanův
rozptyl –
anti-Stokesovy
přechody

Resonanční Ramanova (RR) spektroskopie:

Intenzita Ramanova pásu se zvýší, je-li Ramanův proces spřažen s virtuálním stavem, který se vyskytuje v blízkosti excitovaného elektronového stavu s vysokým absorpčním koeficientem, ε .

(vysoké ε mají elektronové přechody s přenosem náboje)

$$I_{RR} \propto \varepsilon^2$$

Resonanční Ramanova spektroskopie - ukázka

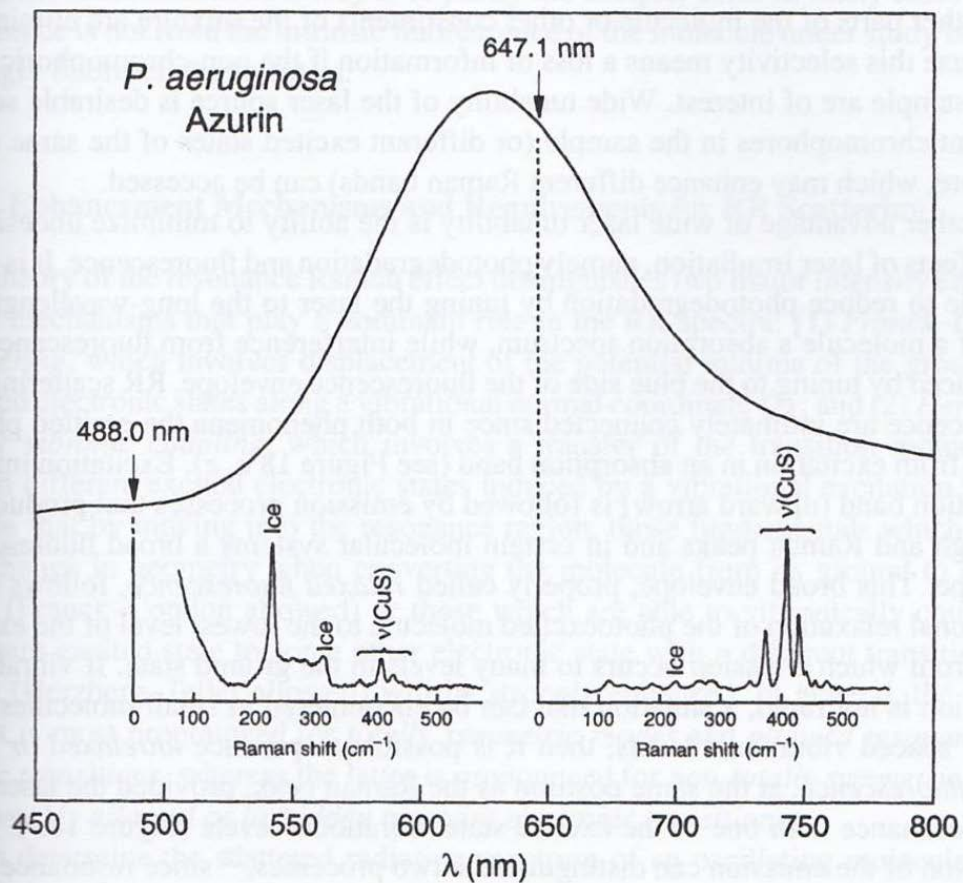


Figure 19. Vibrational enhancement selectivity available from resonance Raman spectroscopy. The UV-visible spectrum of a *P. aeruginosa* azurin is shown together with two different Raman spectra (frozen solution at 77 K⁵⁶) that derive from laser excitation within the S(Cys) \rightarrow Cu(II) charge-transfer absorption band at 625 nm (647.1 nm) and away from the absorption (488.0 nm). Excitation within resonance leads to dramatically increased Raman scattering from the Cu active site, whereas off-resonance excitation produces a spectrum dominated by bands of nonchromophoric ice.

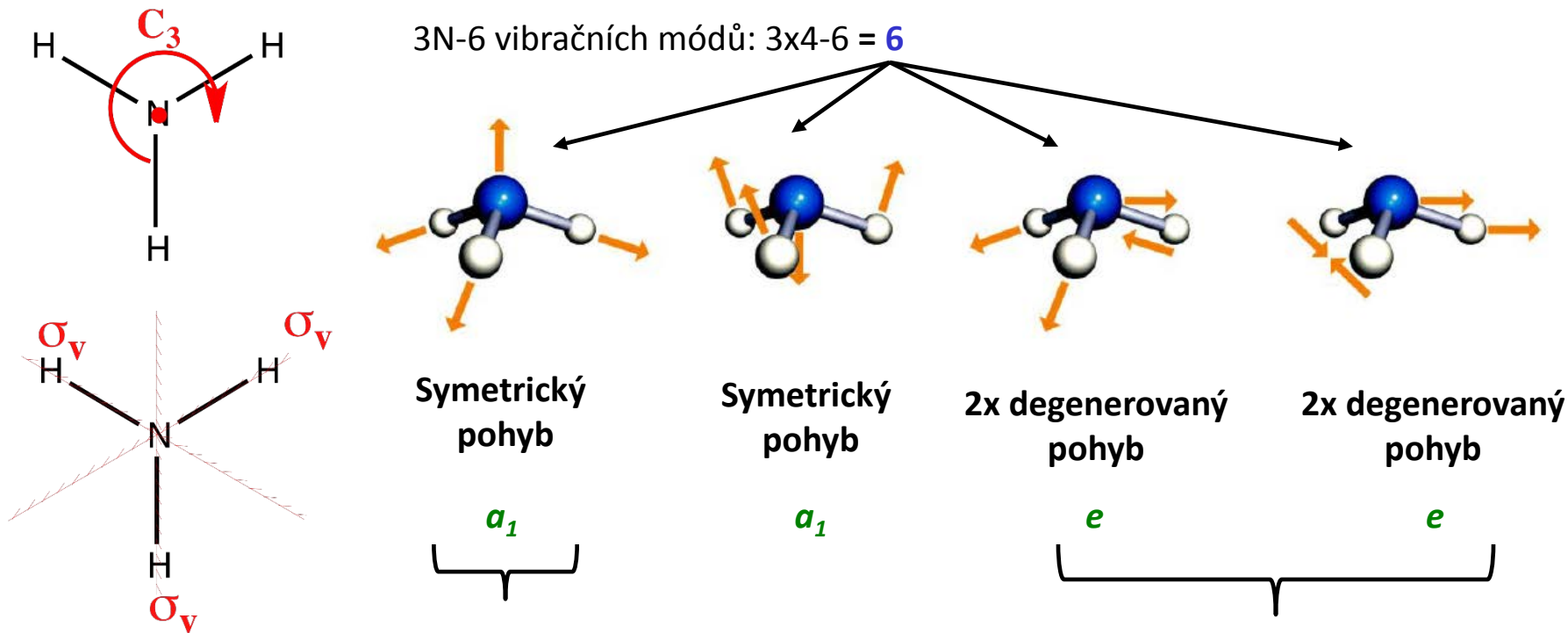
----- **Doplňk** -----

Orientační tabulka IČ a Ramanových pásů

skupina		typ	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	IČ intenzita	R intenzita
C–H	alkyl	stretching	2850–2960	střední až velká	velká
		bending	1350–1470	velká	střední
C–C		bending	250–400	malá	velká
C–H	alkenyl	stretching	3010–3090	střední	velká
		bending	675–1000	velká	
C=C		stretching	1620–1680	proměnná	velká
C–H	alkynyl	stretching	≈ 3300	velká	malá
C \equiv C		stretching	2100–2260	proměnná	velká
Ar–H	aryl	stretching	3000–3030	proměnná	
		bending	675–870	proměnná	
C–H	<i>mono</i> *	bending \diamond	690–710	velmi velká	
			730–770	velmi velká	
C–H	<i>orto</i> \circ	bending \diamond	735–770	velká	
C–H	<i>meta</i> \circ	bending \diamond	680–725	velká	
			750–810	velmi velká	
C–H	<i>para</i> \circ	bending \diamond	800–840	velmi velká	
C–H	aldehyd	stretching	2700, 2900	střední	
C=O	keton	stretching	1705–1725	velmi velká	střední
C=O	aldehyd	stretching	1720–1740	velmi velká	střední
C=O	ester	stretching	1735–1750	velmi velká	střední
C=O	kyselina	stretching	1700–1725	velmi velká	střední
O–H	alkohol	stretching	3200–3600	velká, široký pás	malá
		bending	1590–1620	proměnná	
O–H	kyselina	stretching	2500–3000	velká, široký pás	
		bending	1510–1655	velká	

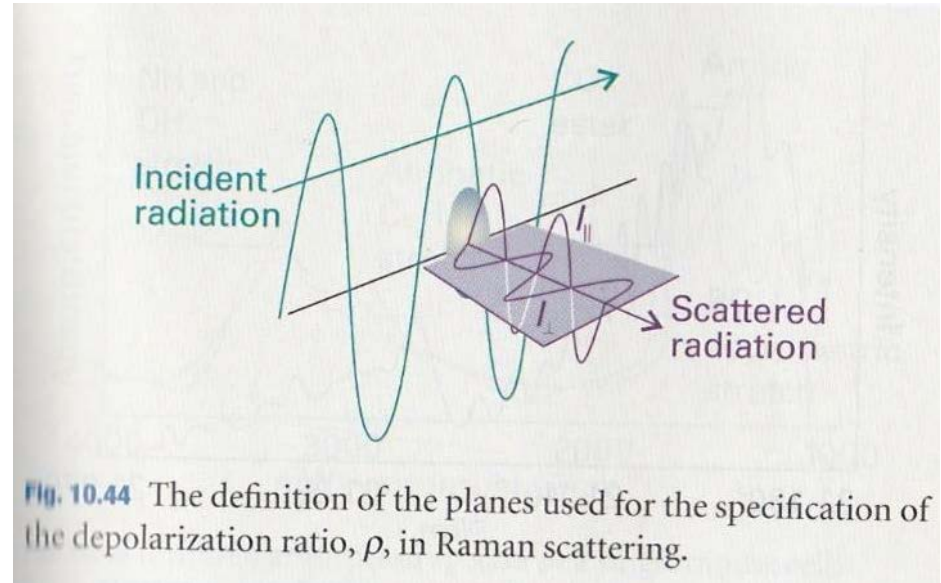
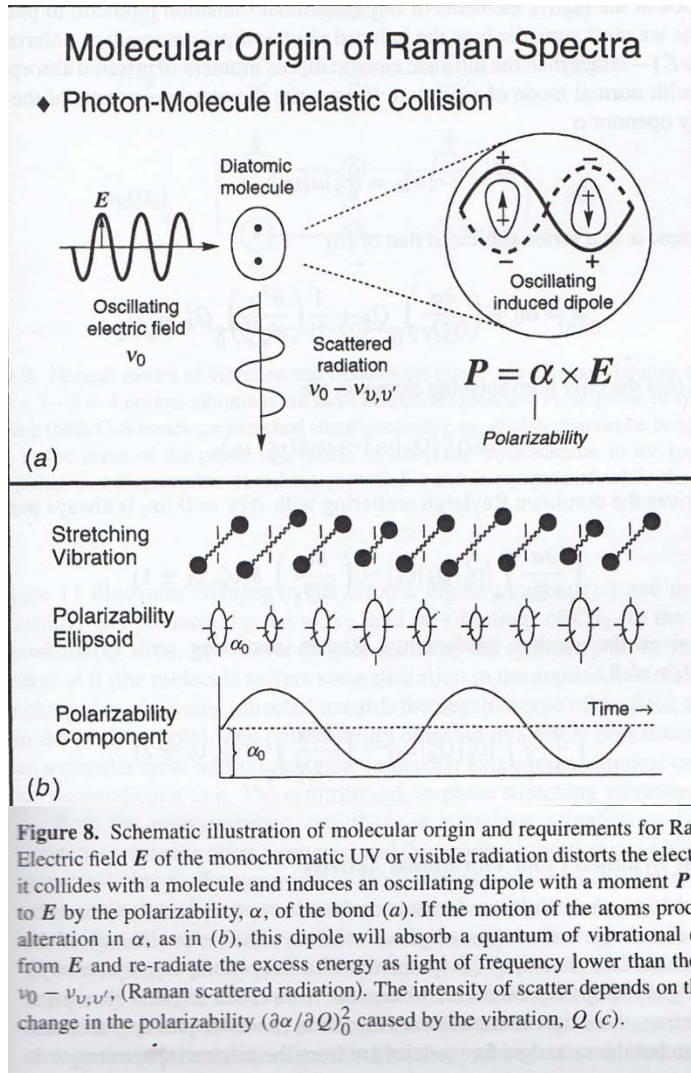
*substituovaný benzen, \circ disubstituovaný benzen, \diamond out of plane bending

Klasifikace symetrie molekul a vibračních módů – příklad NH₃



C_{3v}	\hat{E}	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_3$
a_1	1	1	1
a_2	1	1	-1
e	2	-1	0

Ramanova spektroskopie – principy / depolarizace



Orientační srovnání IČ a Ramanovy spektroskopie

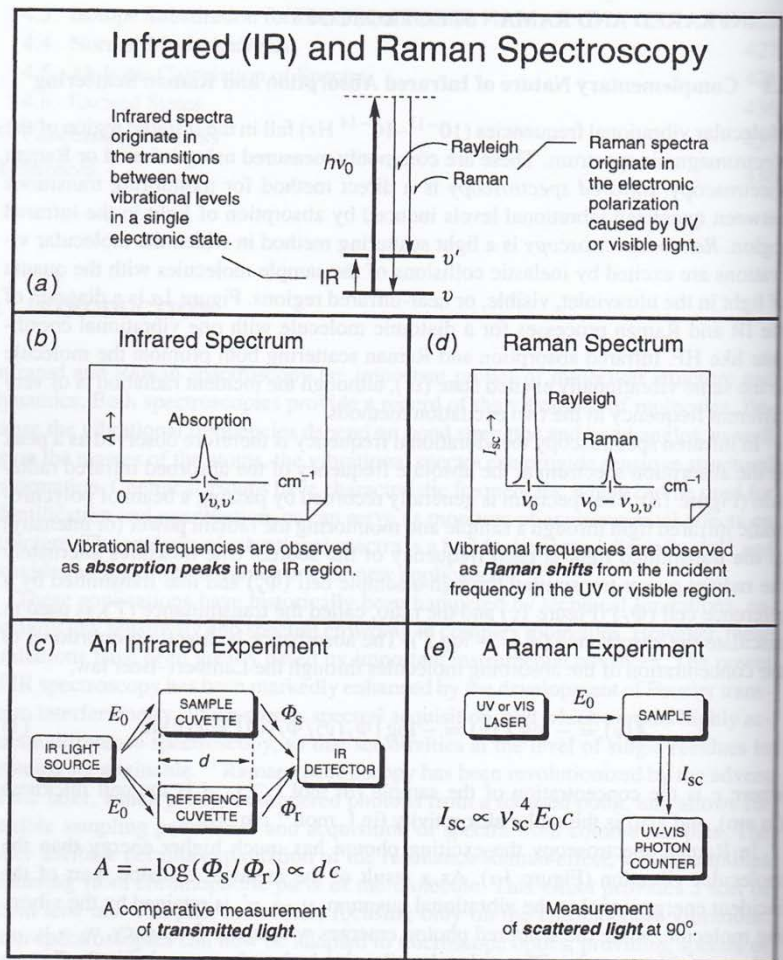


Figure 1. Comparison of IR absorption and Raman scattering: Absorption of an IR photon raises the molecule from the ground (ν) to an excited (ν') vibrational state (a), and produces a peak at $\nu_{\nu, \nu'}$ in the IR spectrum (b). In IR experiment attenuation of polychromatic IR radiation in the measuring and reference beams is alternately monitored as a function of radiation wavenumber (cm^{-1}) (c). The readout signal is proportional to the transmittance ($T = \Phi_s / \Phi_r$) or absorbance ($A = -\log T$). Scattering of UV or visible photons produces an intense Rayleigh peak and weaker Raman peaks, displaced from the Rayleigh by $\nu_{\nu, \nu'}$ (d). These arise because of energy transfer from the incident photon $h\nu_0$ to the molecule, which is raised to an excited vibrational level (a). The excitation for the Raman experiment (e) must be monochromatic. The readout signal is proportional to the radiant power of the scattered light, I_{sc} .

