

Lambertův-Beerův zákon

Intenzita záření po průchodu kavitou se vzorkem:

$$I_{final} = I_{initial} e^{-\varepsilon \times c \times L}$$

Integrovaný absorpční koeficient:

$$A = \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$

Bezjednotková veličina – síla oscilátoru:

$$f = 4.32 \times 10^{-9} A$$

v cm^{-1}

Síla oscilátoru lze určit teoreticky z kvantověchemických výpočtů:

$$f = \frac{8\pi^2}{3} \frac{m_e \nu}{h e^2} |\mu|^2$$

kde

Transitní elektrický dipólový moment

$$\mu = -e \int \Psi_f^* \cdot \hat{\mu} \cdot \Psi_i d\tau$$

τ - prostorové a spinové proměnné

Operátor elektrického dipólového momentu

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

Operátor elektrického dipólového moment molekuly

r_k — Poloha k -tého elektronu

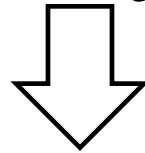
R_l — Poloha l -tého jádra

Z_l — Protonové číslo l -tého jádra

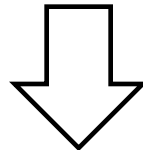
Pro “zamrzlou” geometrickou konfiguraci (všechna R_l *fixovaná*): $\Psi \equiv \Psi(r_1, \dots, r_N, \zeta_1, \dots, \zeta_N)$

Prostorové proměnné
elektronů

Spinové proměnné
elektronů



$$\mu = -e \int \Psi_f^* \cdot \sum_i r_i \cdot \Psi_i d\tau$$



$$\mu = -e \int \Psi_f^* \cdot r_{el} \cdot \Psi_i d\tau$$

Vlastnosti transitního elektrického dipólového momentu

$$\mu = -e \int \Psi_f^* \cdot r_{el} \cdot \Psi_i d\tau$$

Základní elektronový stav

Excitovaný elektronový stav

Intenzita (= pravděpodobnost) přechodu je nulová pokud je integrand = 0

$$\left. \begin{array}{l} r - \text{lichá funkce} \\ \text{Je-li } \Psi_f^* \Psi_i \text{ sudá funkce} \end{array} \right\} \mu \rightarrow 0$$

Souvisí se změnou elektronové konfigurace
tj. se změnou rozložení elektronové hustoty

$$|\Psi_i|^2 \rightarrow |\Psi_f|^2$$

$$\text{Je-li změna malá } |\Psi_i|^2 \approx |\Psi_f|^2$$

$$\left. \begin{array}{l} r - \text{lichá funkce} \\ \text{Je-li } \Psi_f^* \Psi_i \text{ lichá funkce} \end{array} \right\} \mu \neq 0$$

$$\text{pak } \mu \rightarrow 0$$

Vlastnosti transitního elektrického dipólového momentu

$$\mu = -e \int \Psi_f^* \cdot r_{el} \cdot \Psi_i d\tau \equiv -e \langle \Psi_f | r | \Psi_i \rangle$$

Pro jednu geometrickou konfiguraci (R) lze pro elektronovou vlnovou funkci separovat části závislé na prostorových a spinových proměných:

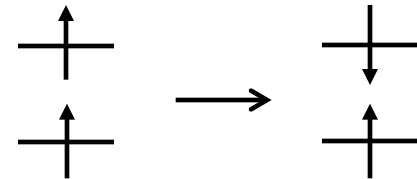
$$\Psi^R(r_{el}, \zeta_{spin}) = \Phi_{el}(r_{el}) \cdot \chi_{el}(\zeta_{spin})$$

$$\text{Pak } \mu = -e \langle \Phi_f | r | \Phi_i \rangle \cdot \langle \chi_f | \chi_i \rangle$$

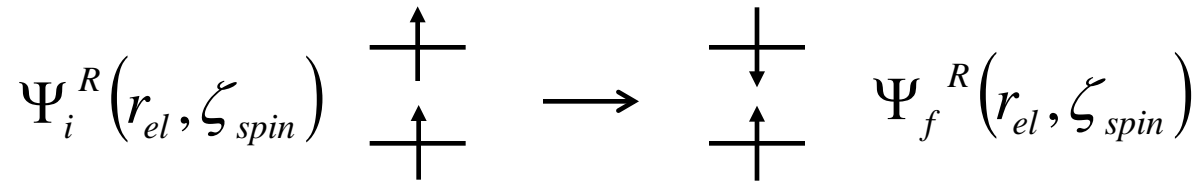
- Symetricky zakázané vs. povolené přechody

→ Orbitální výběrová pravidla

- Spinově zakázané vs. povolené přechody



Spinově dovolené vs zakázané elektronové přechody



$$\Psi_i^R(r_{el}, \zeta_{spin}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(2)\alpha(2) \\ \phi_2(1)\alpha(1) & \phi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Phi(r_{el}) \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \alpha(1) & \alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$\Psi_f^R(r_{el}, \zeta_{spin}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(2)\alpha(2) \\ \phi_2(1)\beta(1) & \phi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Phi(r_{el}) \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix}$$

$$\mu = -e \langle \Phi_f | r | \Phi_i \rangle \cdot \langle \chi_f | \chi_i \rangle$$

Úkol na cvičení

$$\left\langle \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix} \middle| \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \alpha(1) & \alpha(2) \end{vmatrix} \right\rangle = 0$$

Specifická výběrová pravidla: $\Delta S = 0$

$$\Delta S = 0 \quad \text{—}$$

Toto výběrové pravidlo není striktní díky tzv. spin-orbitální vazbě (relativistický efekt), ale každopádně přechod se změnou spinového stavu je spojen s malou intenzitou v absorpčním pásu

Výběrová pravidla jednoelektronových systémů: H, H₂⁺, Li²⁺

$$I \propto |\mu|^2 \propto \left| \langle \Phi_f | r | \Phi_i \rangle \right|^2$$

Intenzity přechodů v elektronová spektroskopii atomu vodíku:

$$I \propto \left| \langle 2p | r | 1s \rangle \right|^2 \neq 0$$

$$I \propto \left| \langle 3d | r | 1s \rangle \right|^2 = 0$$

$$I \propto \left| \langle 3s | r | 1s \rangle \right|^2 = 0$$

atd

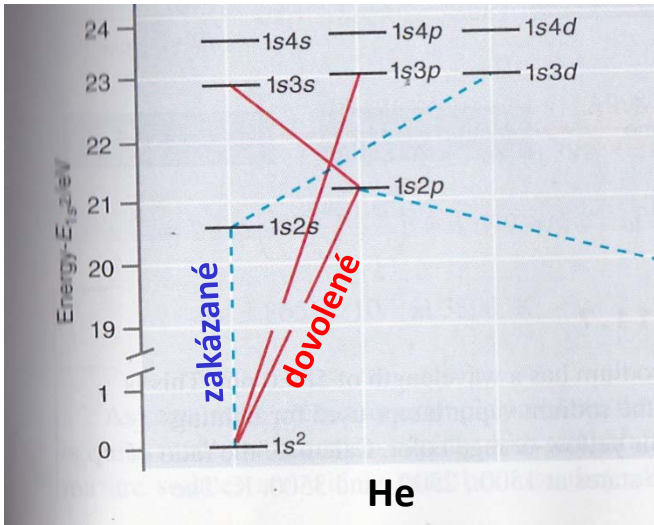
Kulově symetrické funkce (sudé funkce) → sudá • lichá • sudá funkce = lichý integrand

Specifická výběrová pravidla

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta m_l = 0, \pm 1$$

Orbitální výběrová pravidla víceelektronových atomů



(zde uvažujeme excitace,
kde se zachovává celkový spin helia)

Zobecnění na pravidla
víceelektronových atomů:

$$L = \sum_i l_i$$

$$M_L = -L, -L+1, \dots, +L$$

Specifická výběrová pravidla

$$\Delta L = \pm 1$$

$$\Delta M_L = 0, \pm 1$$

Orbitální výběrová pravidla - Koncept molekulových orbitalů a spojitost se spektroskopií

- **Spektroskopická symbolika nelineárních molekul**

Stavy: A, B 1 (stupeň degenerace)

E 2

T 3

A, B --- symetrický/antisymetrický vůči C_n (C_n – hlavní osa, tj. osa s nejvyšší četností)

Pravý dolní index --- 1 nebo 2 (symetrický/antisymetrický vůči rovině zrcadlení σ_v)
 C_n leží v této rovině

Pravý horní index --- ‘ nebo “ (symetrický/antisymetrický vůči rovině zrcadlení σ_h)
tato rovina kolmá na C_n

u nebo g – v případě molekul se středem symetrie

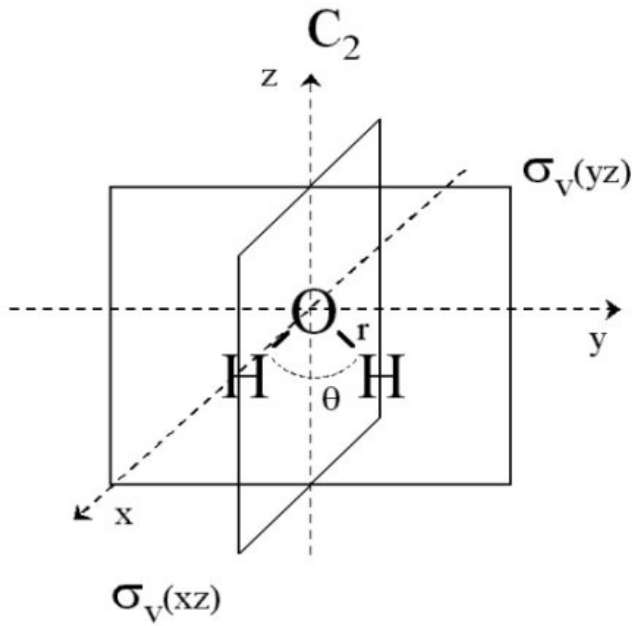
Orbitaly malými písmeny: a, b, e, t

Celkové elektronové stavy: A, B, E, T a přidávají se spinové multiplicity ^{2S+1}A , ^{2S+1}B atd

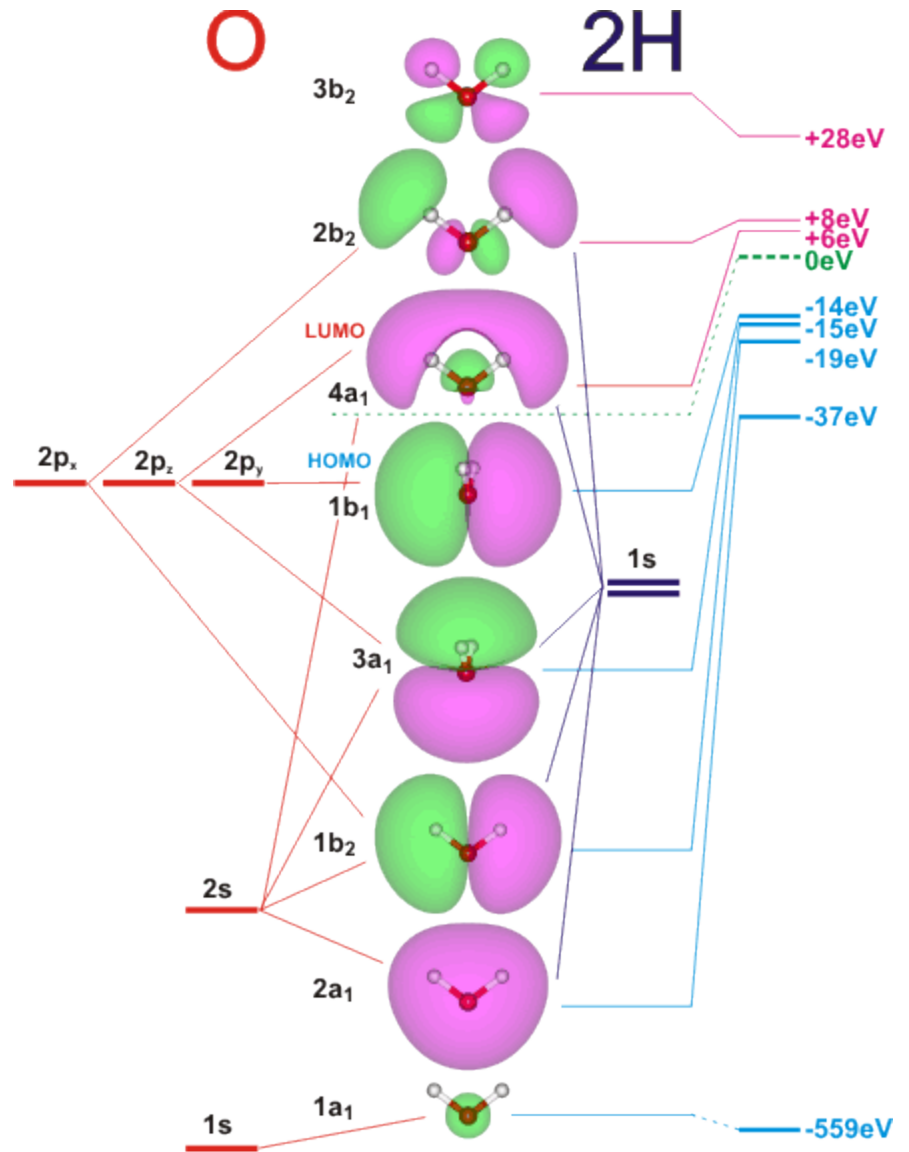
Jak odvodit z el. konfigurace charakter celkového elektronového stavu (vůči symetrii molekuly):

Jednoduše jen pro A a B ; E, T se určí jen s pomocí teorie grup.

Příklad : molekula vody



C_{2v}	\hat{E}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_v^{(xz)}$	$\hat{\sigma}_v^{(yz)}$
a_1	1	1	1	1
a_2	1	1	-1	-1
b_1	1	-1	1	-1
b_2	1	-1	-1	1



Příklad : molekula vody

Charakter základního elektronového stavu:

$$1a_1 \times 1a_1 \times 1a_1 \times 1a_1 \times 2a_1 \times 2a_1 \times 1b_2 \times 1b_2 \times 3a_1 \times 3a_1 \times 1b_1 \times 1b_1 = A_1$$

Součin všech dílčích symetrií spinorbitalů vody
(jsou-li plné slupky je vždy součin A)

Charakter prvního excitovaného elektronového stavu:

$$1a_1 \times 1a_1 \times 1a_1 \times 1a_1 \times 2a_1 \times 2a_1 \times 1b_2 \times 1b_2 \times 3a_1 \times 3a_1 \times 1b_1 \times 4a_1 = B_1$$

Stav je totálně symetrický vůči všem operacím symetrie molekuly vody

**Excitace
z HOMO do LUMO**

Tabulka charakterů pro symetrii C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1		R_z, xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

Složky dipólového momentu molekuly

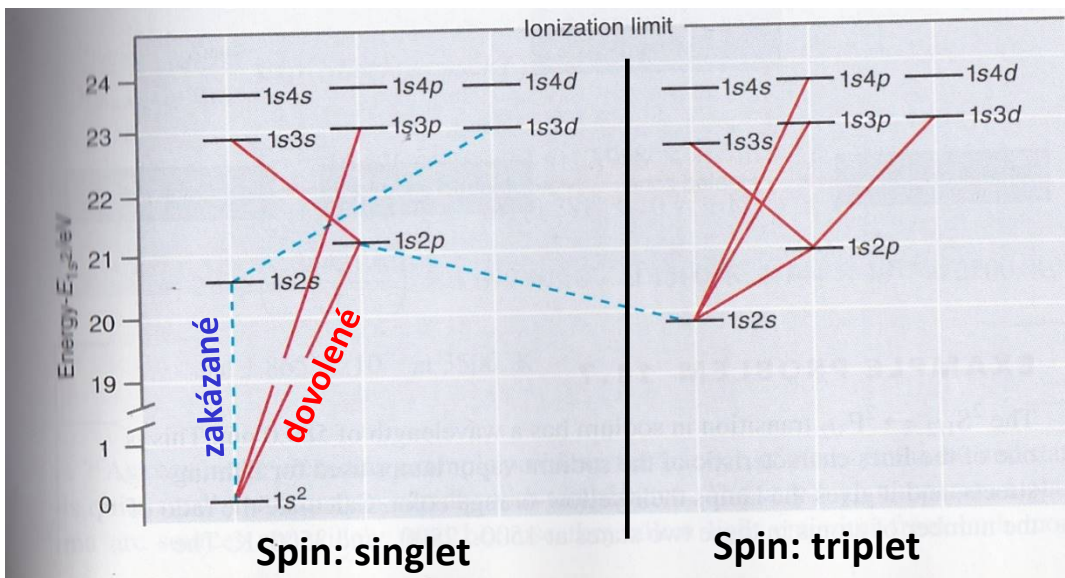
Např:

$A_1 \rightarrow A_2$
je orbitálně zakázaný

$A_1 \rightarrow B_1$
je orbitálně dovolený, protože
 $A_1 \times B_1 \times B_1$

$$-e \langle \Psi_f | r | \Psi_i \rangle \neq 0$$

Integrand musí být totálně symetrický vůči symetrii molekuly



Intenzita elektronových přechodů

ϵ [$M^{-1} \text{ cm}^{-1}$]

Spinově a orbitalově dovolené

$10^3 - 10^5$

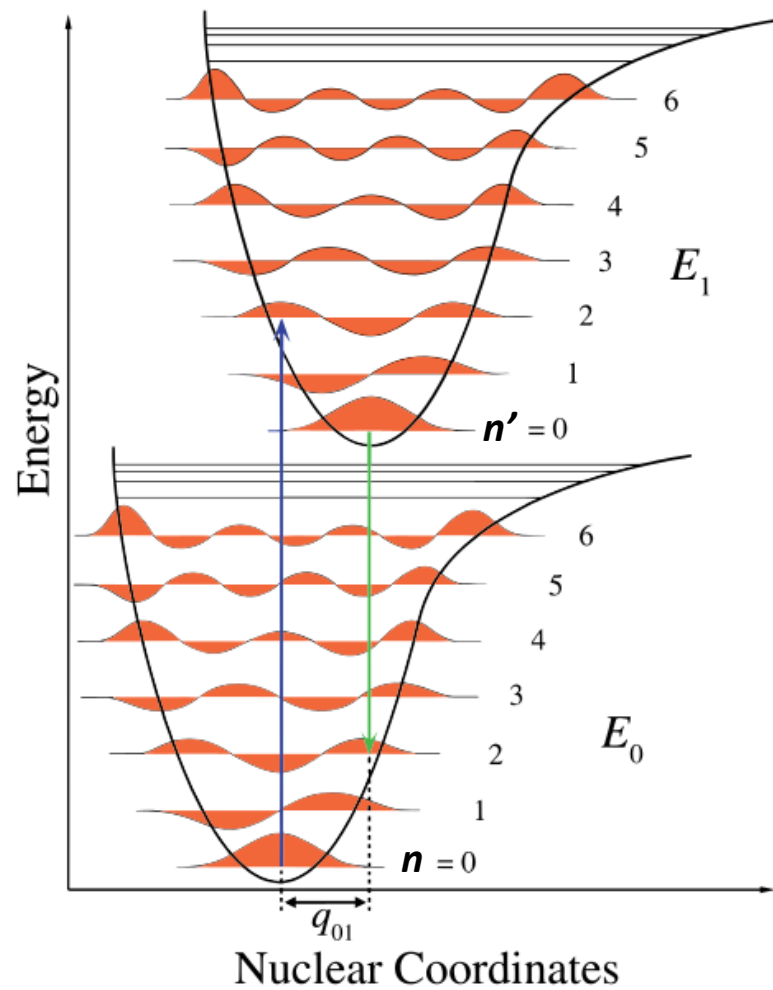
Spinově dovolené a orbitalově zakázané

$10^0 - 10^3$

Spinově zakázané a orbitalově dovolené

$10^{-5} - 10^0$

Franck-Condonův princip – vibronické přechody



FC princip – vibronické přechody

Bornova-Oppenheimerova separace elektronového a jaderného pohybu

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

Pak lze transitní elektrický dipólový moment přepsat z $\mu = -e \langle \Psi_f | r | \Psi_i \rangle$

na $\mu = -e \langle \Psi_{f,el} | r_{el} | \Psi_{i,el} \rangle \cdot \langle \Psi_{f,vib} | \Psi_{i,vib} \rangle$

**Překryvový integrál vibračních funkcí
základního a excitovaného elektronového
stavu**

FC princip – vibronické přechody

$$\langle \Psi_{f,vib} | \Psi_{i,vib} \rangle = \langle n'_{f,vib} | n_{i,vib} \rangle \Rightarrow \langle n'_{f,vib} | 0_{i,vib} \rangle = S_{n'0}$$

Obvykle je populován u základního elektronového stavu pouze první vibrační stav (ten s $n = 0$)

Intenzita jednoho vibronického přechodu je:

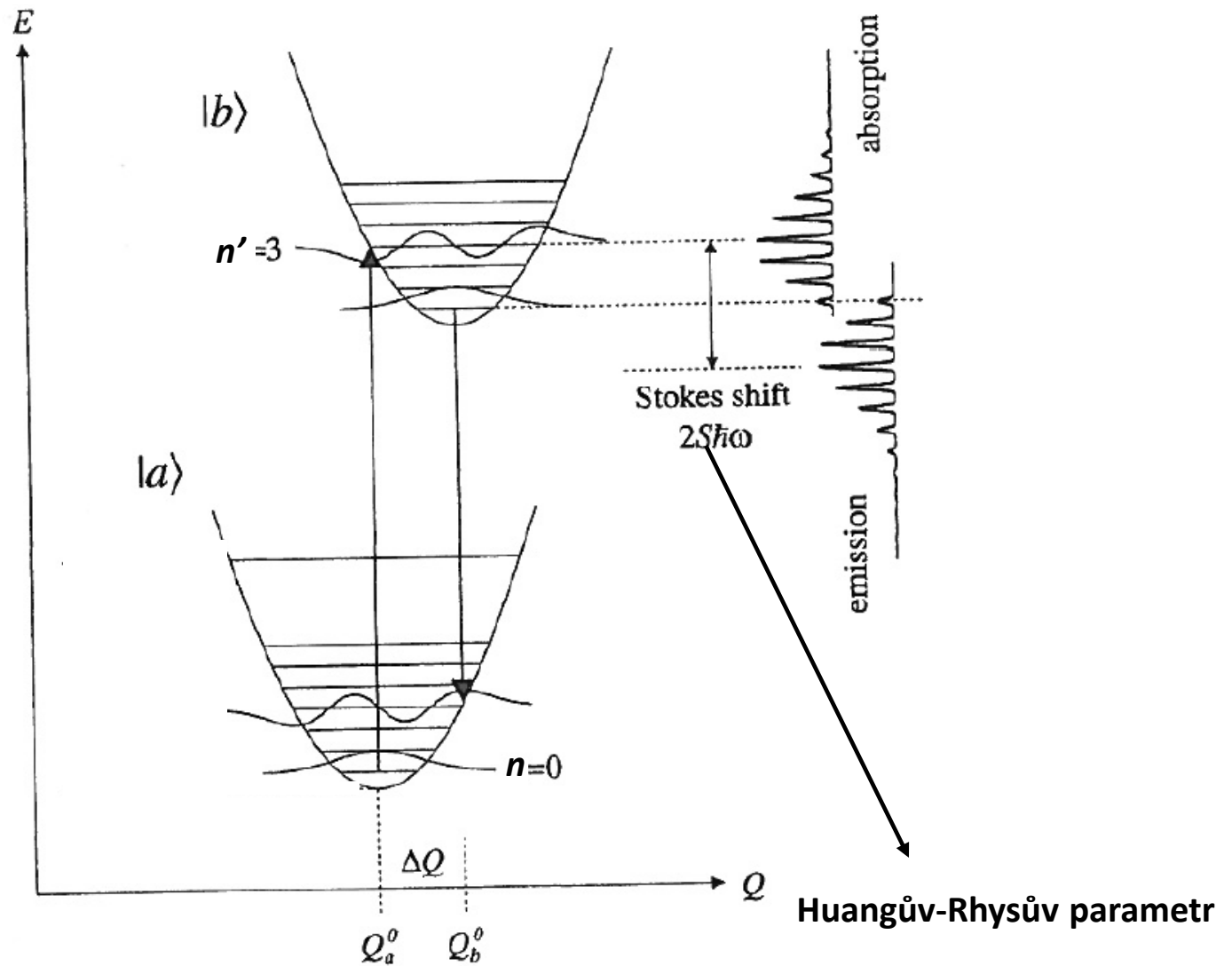
$$I_{0 \rightarrow n'} \propto |\mu|^2 = |\mu_{el}|^2 S_{n'0}^2 \quad \text{kde } S_{n'0}^2 \text{ -- Franckův-Condonův faktor}$$

Celková intenzita elektronového přechodu je:

$$I = \sum_{n'} I_{0 \rightarrow n'} \propto |\mu|^2 = |\mu_{el}|^2 \sum_{n'=0}^{\infty} S_{n'0}^2 \quad \text{kde } \sum_{n'=0}^{\infty} S_{n'0}^2 = 1$$

Distribuce celkové intenzity podle překryvu vibračních funkcí

FC princip – vibronické přechody



FC princip – vibronické přechody

Huangův-Rhysův Faktor S a jeho závislost na změně geometrie ΔQ :

$$S = \frac{k(\Delta Q)^2}{2\hbar\omega}$$

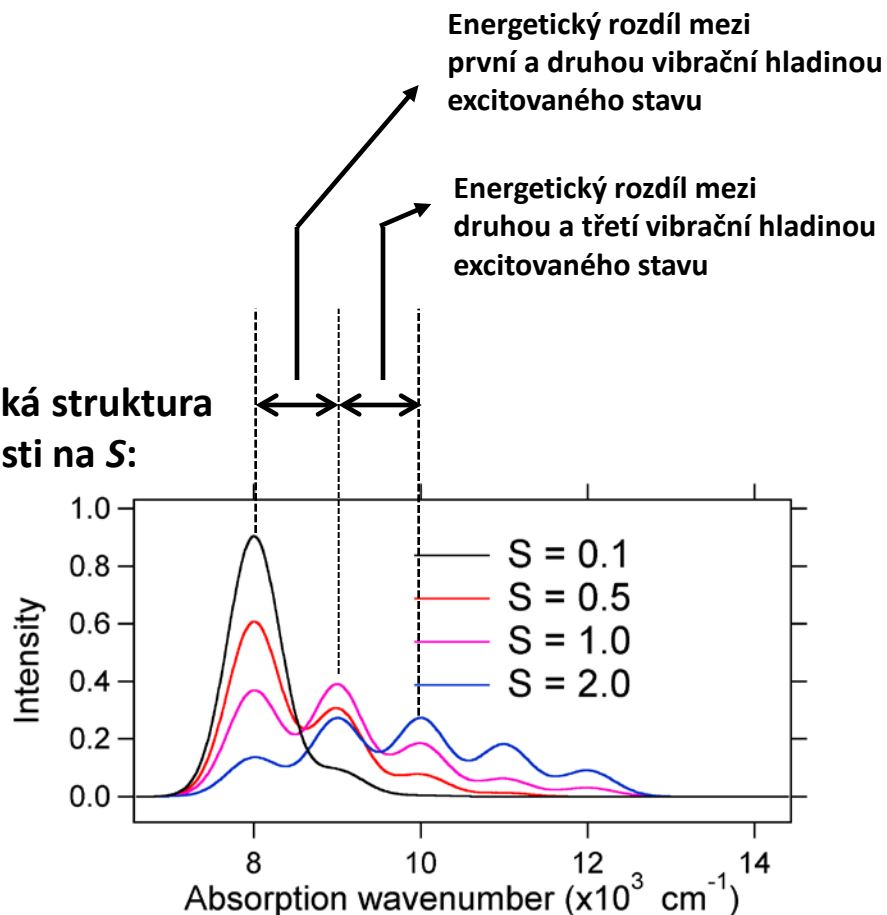
Poissonova distribuce intenzit:

$$S_{n'0}^2 = \frac{e^{-S} S^{n'}}{n'!}$$

=>

$$I_{0 \rightarrow n} = \frac{S^n}{n!} I_{0 \rightarrow 0}$$

Vibronická struktura
v závislosti na S :



Typy absorpčních přechodů

Operátor transičního momentu má různé komponenty (my se do teď bavili o tom nejdominantnějším):

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_{\text{elektrický dipól}} + \hat{\mu}_{\text{magnetický dipól}} + \hat{\mu}_{\text{elektrický kvadrupól}} + \dots$$

- 1) elektrický dipólový přechod (E1)
- 2) magnetický dipólový přechod (M1)
- 3) elektrický kvadrupólový přechod (E2)

E1 je nejdůležitější
ale když je zakázaný
tak potom se uplatňují další mechanismy
(význam dalších seřazen
podle významu)

Poměr intenzit přechodu:

$$1 : 10^{-5} : 10^{-7}$$

Specifické typy elektronových přechodů

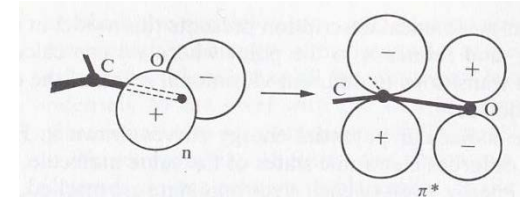
UV-vis
oblast

- **Valenční excitace s přenosem náboje** -- intenzivní pásy kvůli velikému $\mu = -e\langle\Psi_f|r|\Psi_i\rangle$

→ "Metal-to-Ligand Charge Transfer (MLCT)

→ "Ligand-to-Metal Charge Transfer (LMCT)

→ $n \rightarrow \pi^*$ přechody

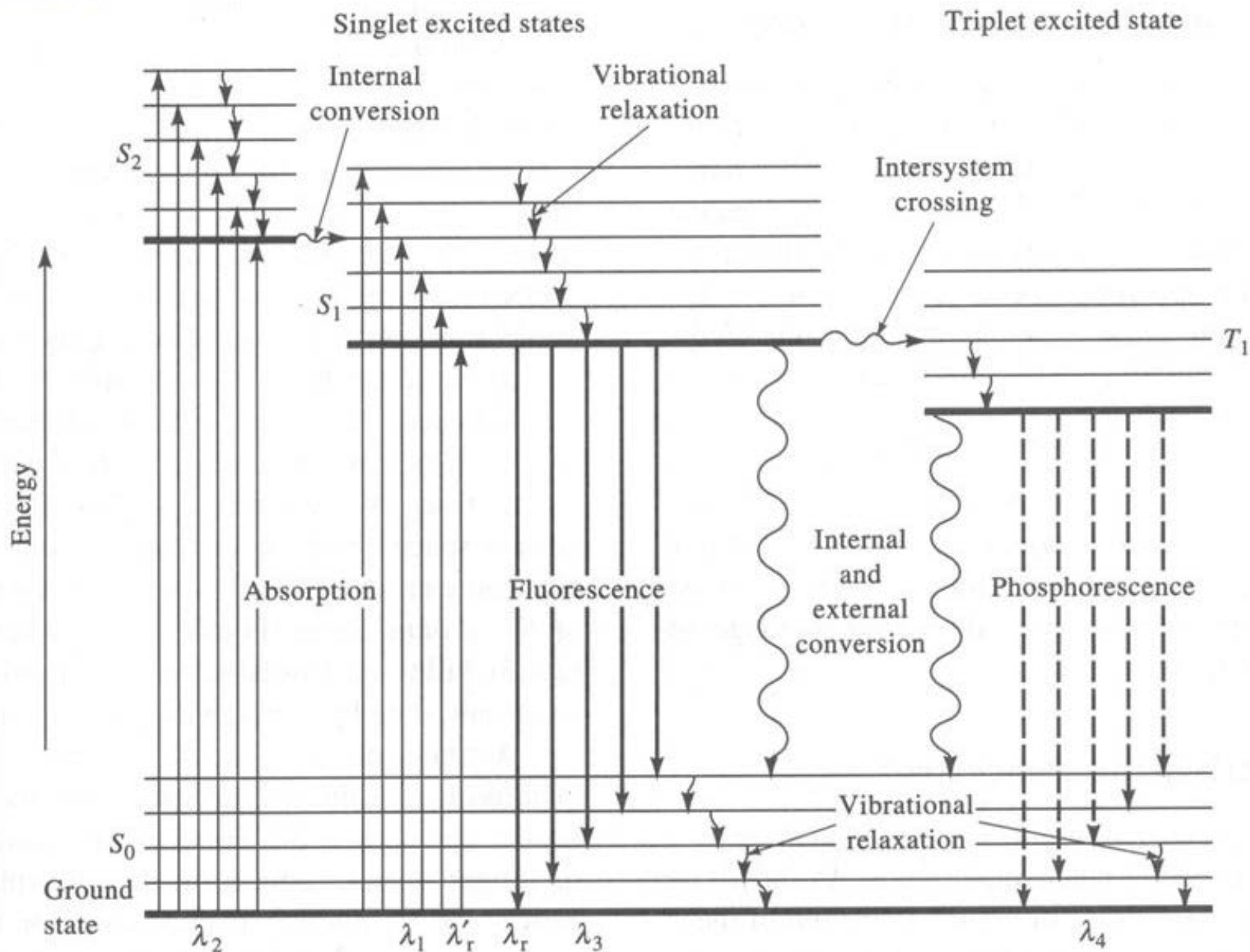


- **Valenční elektronové přechody bez přenosu náboje**
přechody v ligandovém poli (např: $d-d$ přechody v komplexech přechodných kovů)

slabé pásy kvůli malému $\mu = -e\langle\Psi_f|r|\Psi_i\rangle$

- **Excitace z vnitřních slupek do valenční sféry**
např z $1s \rightarrow 4p$ u Cu(I) na ~ 8985 eV ($\sim 72\,500\,000$ cm⁻¹) - **Röntgenová absorpční spektroskopie**
- **Rydbergovy excitace:**
např. vodík excitovaný do stavu $n=137$ má rozměr jeden mikrometr (velikost bakterie)

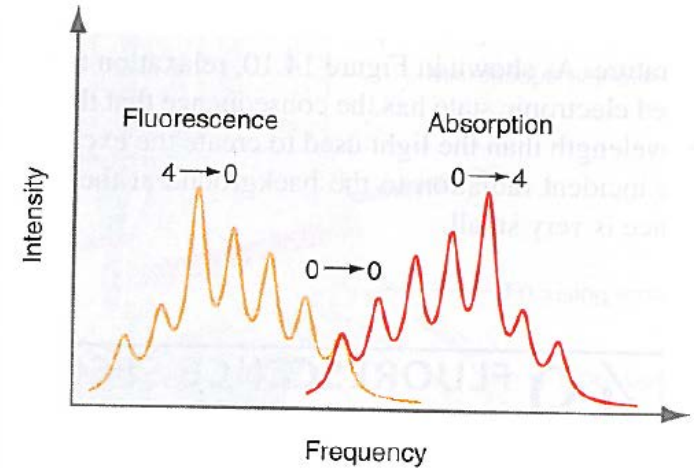
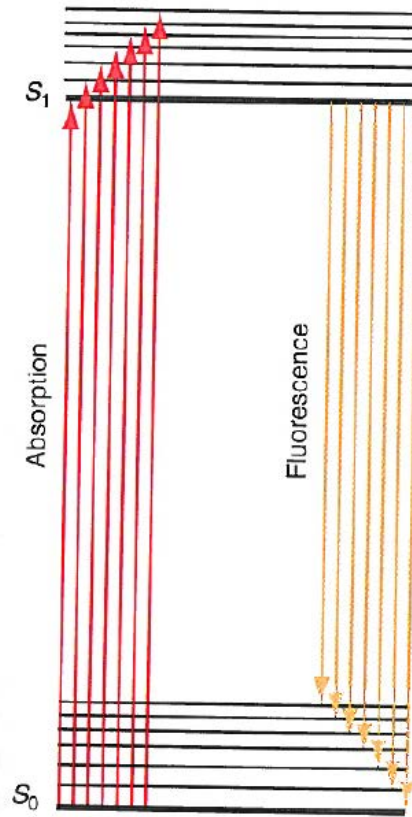
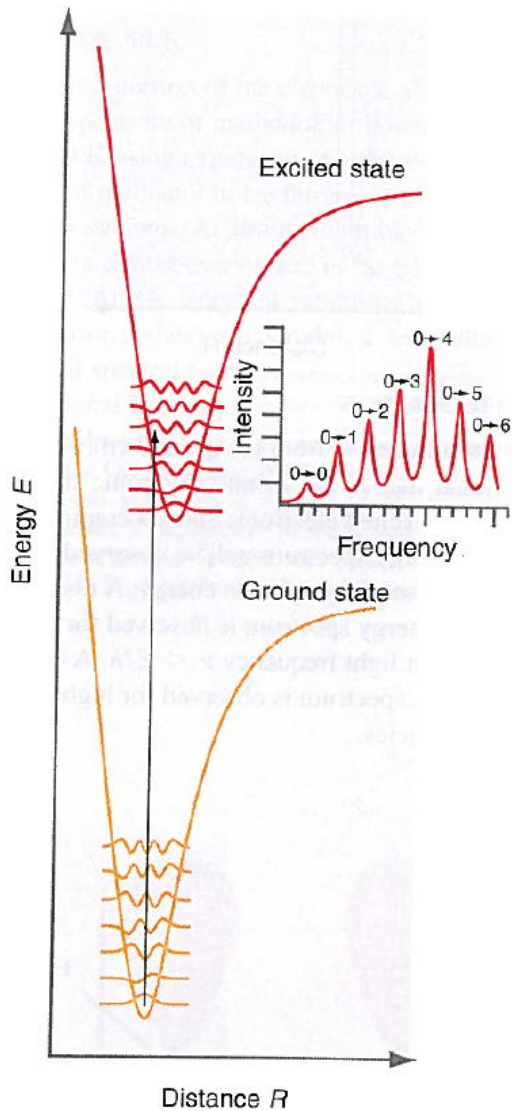
Zářivé /nezářivé přechody ; dovolené/zakázané – Jablonskiho diagram



Jablonskiho diagram : časové škály

Absorpce do dovoleného stavu:	10^{-15} s
Vibrační relaxace:	$10^{-14} - 10^{-11}$ s
Interní konverze	$10^{-14} - 10^{-11}$ s
Fluorescence	$10^{-9} - 10^{-7}$ s
Mezisystémový přechod	$10^{-8} - 10^{-3}$ s
Fosforescence	$10^{-4} - 10^{-1}$ s

Absorpce / Fluorescence

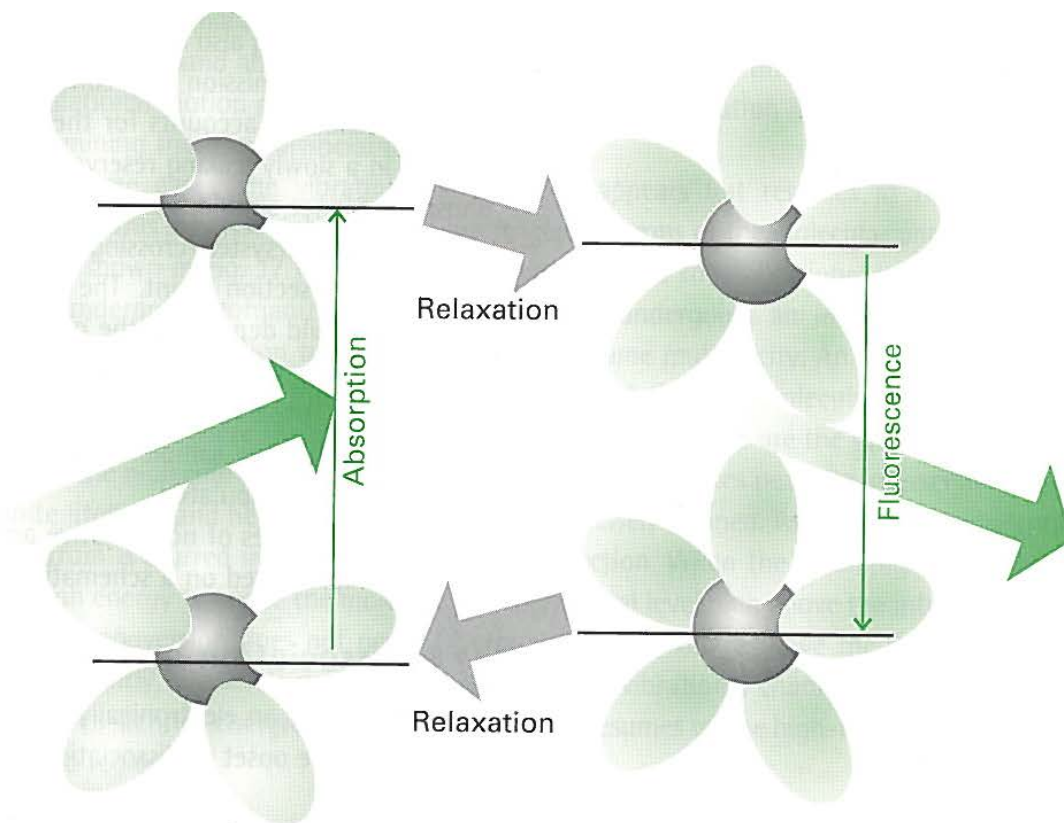


- Absorpce má vibrační strukturu excitovaného stavu
- Fluorescence má vibrační strukturu základního stavu
- Ani přechod $0 \rightarrow 0$ není nutně shodný kvůli efektu rozpouštědla (viz další strana)

Vliv solventu na posun fluorescence vůči absorpci



17.13 The solvent can shift the fluorescence spectrum relative to the absorption spectrum. On the left we see that the absorption occurs with the solvent (the ellipses) in the arrangement characteristic of the ground electronic state of the molecule (the sphere). However, before fluorescence occurs, the solvent molecules relax into a new arrangement, and that arrangement is preserved during the subsequent radiative transition.



Dodatek

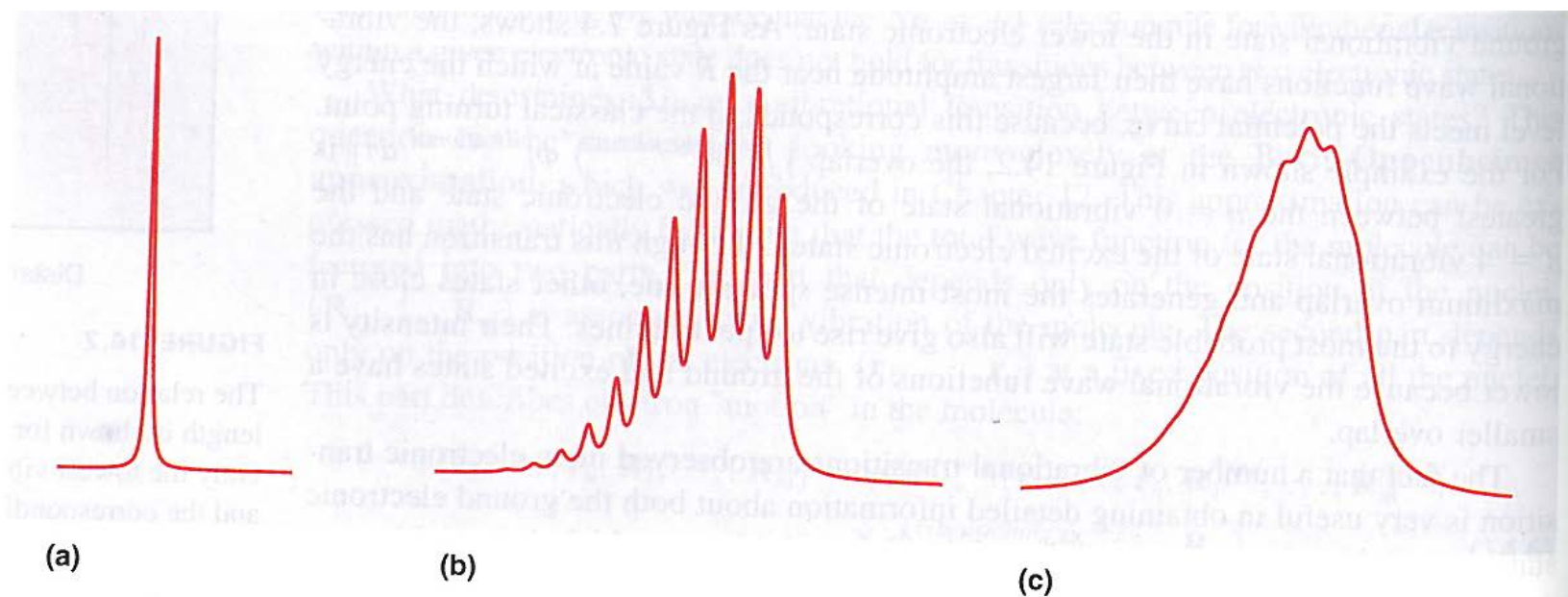
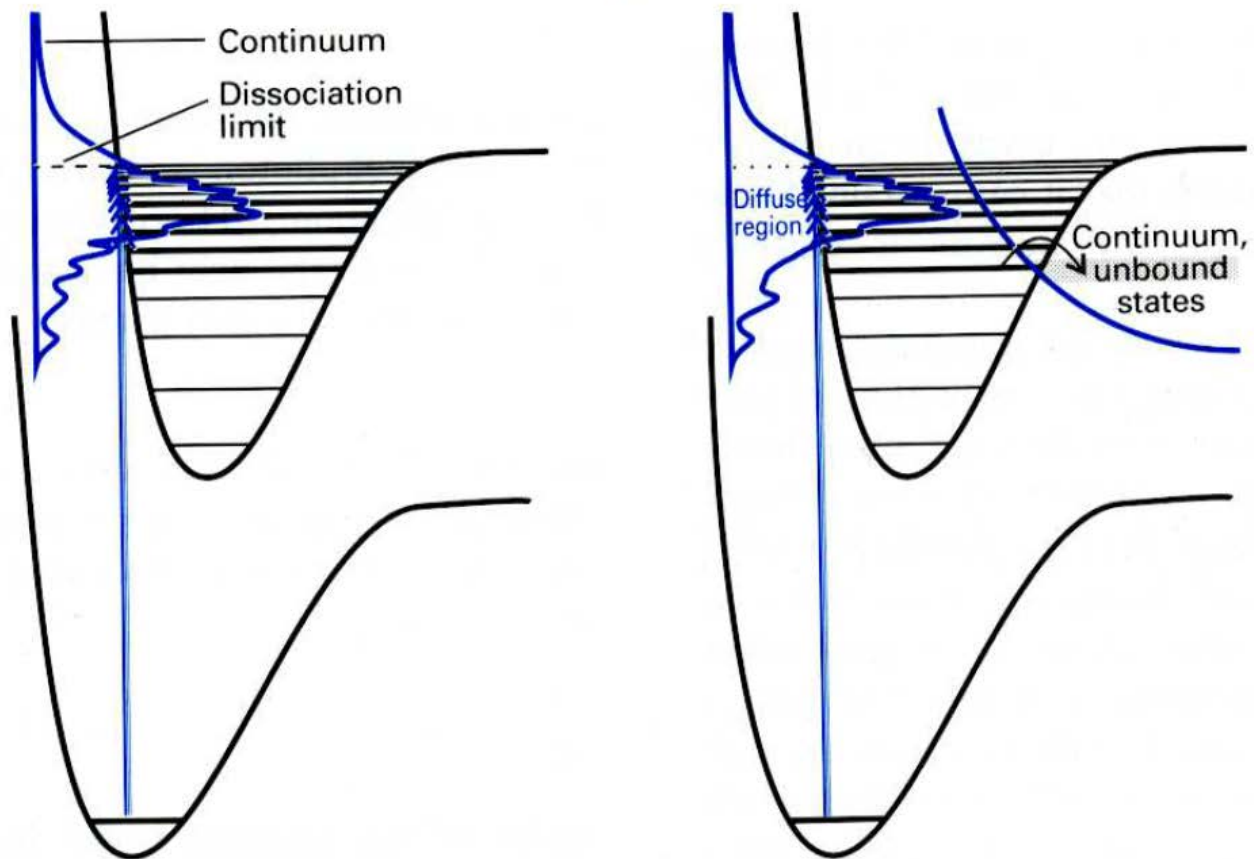
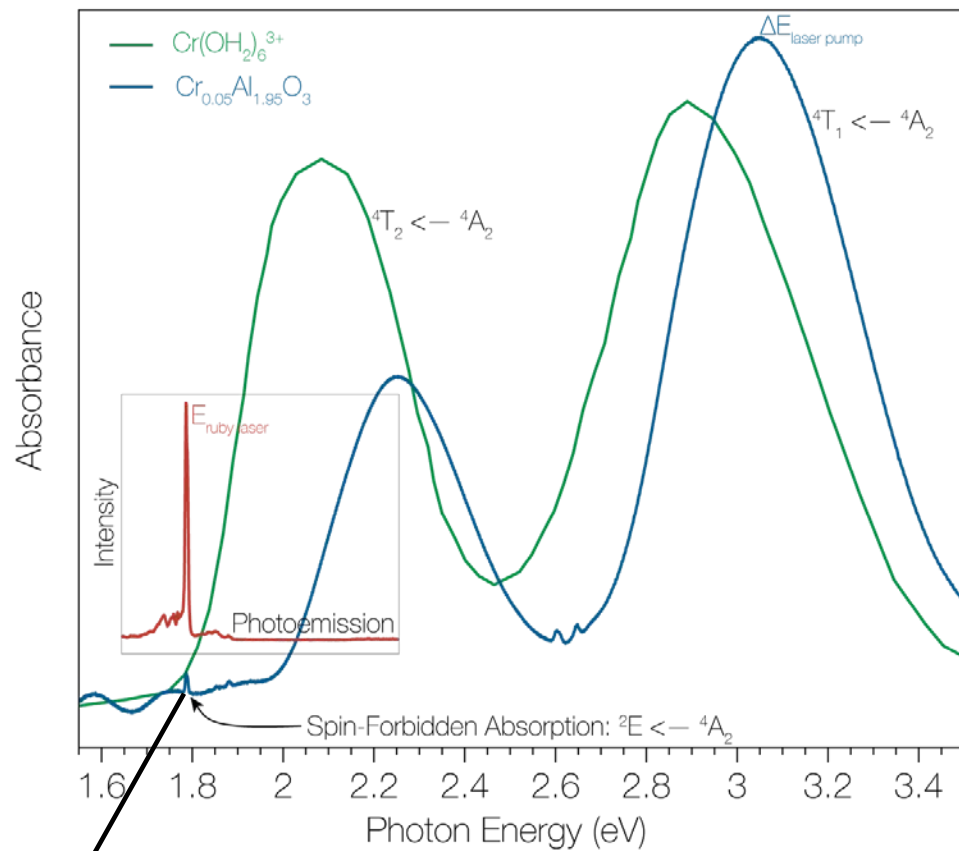
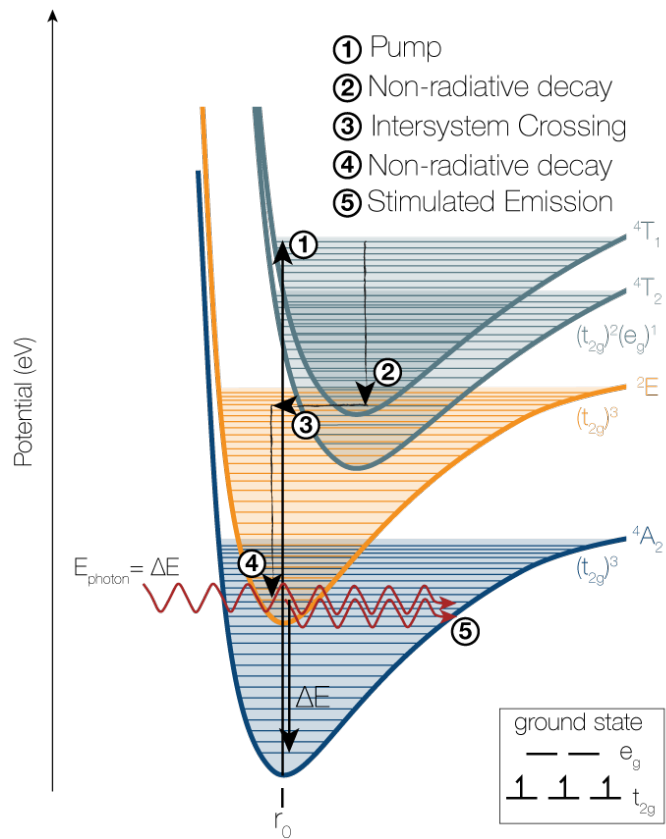


FIGURE 14.4

The intensity of absorption in a small part of the UV-visible range of the electromagnetic spectrum is shown schematically for (a) an atom, (b) a diatomic molecule, and (c) a polyatomic molecule.

Disociace a predisociace





úzký, málo intenzivní pás pro spinově zakázaný elektronový přechod

Fotofyzikální a fotochemické procesy

