

Seriál: Optická spektroskopie molekul

Drahé čtenářstvo, dovoluji si vás přivítat u druhého dílu seriálu zaměřeného na experimentální metody ve fyzice. Dnes budeme opět nahlížet pod pokličku spektroskopických metod, avšak oproti minulému dílu se v rámci elektromagnetického spektra posuneme poněkud níže – zejména se budeme pohybovat kolem viditelné oblasti a podíváme se na metody optické spektroskopie. Dostaneme se až na hranu fyziky, a tak zavítáme i do brány chemické. Vše vyložíme s důrazem na to, aby nadšení středoškoláci (jako vy) porozuměli alespoň základním principům, jak několik běžně používaných experimentálních metod teoreticky funguje, a především poznali význam takových experimentů.

O všech zde zmíněných technikách se pak v mnohem větších detailech můžete dozvědět během vysokoškolského studia či v obrovském množství dostupných skript. Tento seriál se nesnaží být vyčerpávajícím přehledem, nýbrž vaším vodítkem rozšíření obzorů. Nedomnívám se, že by hlubšímu pochopení přispělo to, kdybychom nyní naložili na bedra nebohého čtenáře hromadu rigorózní matematiky či metod pokročilé kvantové mechaniky. Teorie bez experimentu by byla jen tělem bez duše. Pro zájemce však budou doplněny i podrobnější vysvětlivky. Pojďme na to.

Úvod do úvodu chemických vazeb

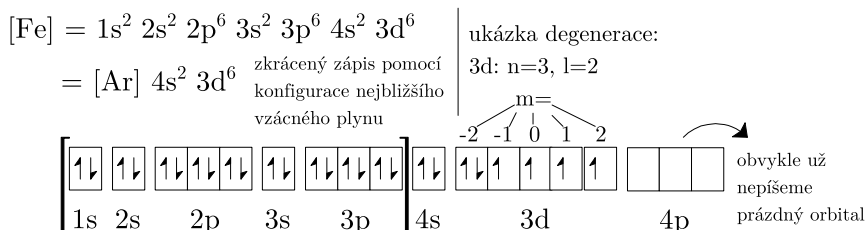
Molekulou rozumíme dva nebo více atomů vázaných chemickou vazbou, ve které je uložena určitá energie. Co ale ta chemická vazba je? Jak jste se již dočetli v minulém díle, každý atom má jádro obklopené elektronovým obalem, který se skládá z vrstev (slupek); ty číslujeme podle *hlavního kvantového čísla* n . Elektrony nejdále od jádra jsou nejvíce reaktivní se svým okolím. Poslední elektronové slupce říkáme valenční a podle počtu valenčních elektronů atom jednoznačně zařadíme do skupin periodické tabulky prvků, tak např. poznáme alkalické kovy od halogenů.

To ale není všechno. Druhou a další slupky (směrem od jádra) totiž dělíme na podslupky, kterým říkáme orbitály. Ty popisuje *vedlejší kvantové číslo* l , které má hodnotu 0 až $n - 1$. Tvar orbitalu lze přesně spočítat (možná znáte z chemie základní typy orbitalů: s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f a hypoteticky bychom mohli pokračovat), což bylo velkým úspěchem kvantové teorie.

Kvantová mechanika nám dále říká, že intuitivní chápání elektronů jako *nabitých kuliček* nemůže z vícero důvodů fungovat. Elektron je totiž vždy trochu „rozplizlý“ do okolí. Přecházíme tak přirozeně k popisu pomocí orbitalů, tedy myšlených částí prostoru, kde s nějakou pravděpodobností můžeme elektron zachytit. V každém orbitalu se mohou nacházet maximálně dva elektrony najednou, a to výhradně s opačným spinem, což značíme např. krabičkami se šipkami nahoru a dolů.

Vyšší orbitály jsou navíc tzv. degenerované, tedy např. orbital p je ve skutečnosti trojnásobný a pojme šest elektronů, d je pětinasobný a pojme deset elektronů a tak dále. Degenerované jsou však pouze za podmínky, že nepůsobíme magnetickým polem. Jednotlivé orbitály totiž s magnetickým polem interagují různě, takže je již dokážeme rozpoznat (říkáme, že pole „sejme“

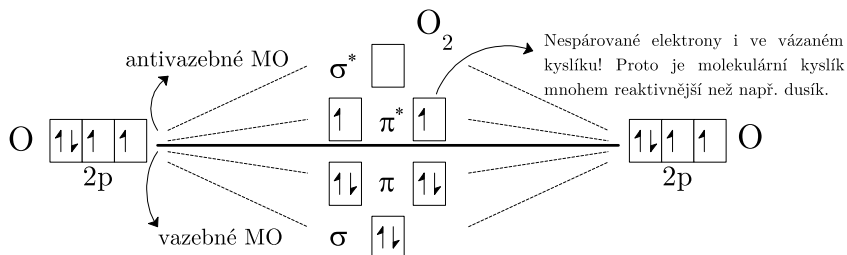
degeneraci), a to podle tzv. *magnetického čísla* m , které nabývá hodnot $-l$ až $+l$. Zázpisu všech elektronů atomu říkáme elektronová konfigurace, která například pro atom železa vypadá takto:



Obrázek 1: Schematické znázornění orbitalů a elektronová konfigurace atomu.

První kvantově mechanické popisy chemické vazby, které publikovali v roce 1927 *W. H. Heitler* a *F. W. London*, pracovaly pouze se sečtením (překrytím) orbitalů. Nedokázaly však vysvětlit vlastnosti molekul vzniklých z těžších atomů. Dnes již víme, že ve skutečnosti původní orbitály zaniknou a vzniknou orbitály nové, tzv. molekulové, s trochu jiným chováním a hladinami energie. K tomuto poznání ale potřebujeme hlubší znalosti skládání vlnových funkcí (to jsou, zhruba řečeno, funkce, které popisují výskyt) elektronů. Pro odlišení od atomových orbitalů ty molekulové značíme řeckými písmeny (stejně jako příslušné chemické vazby): σ , π , (δ , ...) V případě, kdy je jejich energie nižší než u atomových orbitalů, jim říkáme *vazebné*, jinak *antivazebné*. Antivazebné orbitály značíme hvězdičkou, např. σ^* .

Ano, i toto pravidlo má výjimku. V případě, že atomový orbital nemá prostorově (tvarově) a energeticky vhodný protějšek, jeho tvar a energie se téměř nezmění. Takovým orbitalům říkáme *nevazebné* a značíme je obecně n nebo písmenem původního orbitalu.¹



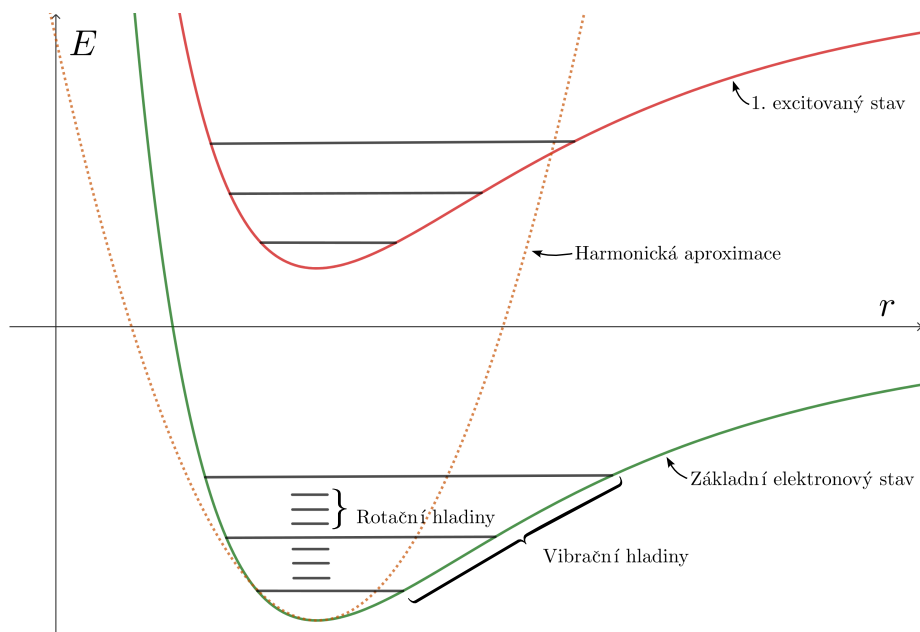
Obrázek 2: Tvorba molekulových orbitalů v O_2 kombinací atomových orbitalů.

Dalším důležitým pojmem je polarita vazby – u této vlastnosti zmíníme dva extrémní případy: nepolární vazba a v opačném případě vazba vysoce polární, tedy iontová. K tomu se ještě vrátíme.

¹Příkladem jsou p orbitály např. kyslíku v molekule vody, fluoru v molekule fluorovodíku (HF) a naši bychom řadu dalších. Nevazebné orbitály běžně vznikají u vazeb atomů s výrazně odlišnou elektronovou strukturou.

Molekula je oscilátor. . . skoro

Vyložíme si vznik vazby na dvouatomové molekule. Pokud budeme přibližovat atomy k sobě, budou se elektronové obaly odpuzovat, protože mezi elektrony působí odpuzivá elektrostatická Coulombova interakce, zároveň jsou však elektrony stejnou interakcí silně přitahovány k jádrům. Průběh této potenciální energie popisuje např. Lennard-Jonesův potenciál na obrázku 3, který je ale složitý na počítání (vzniklé rovnice nejsou přesně řešitelné). Elegantním řešením složitých rovnic je často jejich nahrazení rovnicemi podobnými, avšak jednoduššími. S oběma očima zavřenými tak budeme předstírat, že má potenciál v okolí minima zhruba parabolický tvar, tedy že je *harmonický*. Pak dostaneme mnohem krotší výraz, který připomíná rovnici harmonického oscilátoru – on to vlastně maskovaný oscilátor je. Vlastnosti molekuly můžeme popsat pomocí tuhosti pružiny k , klidové vzdálenosti r_0 a okamžité vzdálenosti r . Mezi atomy působí síla $F = -k(r - r_0)$. V základních středoškolských úlohách většinou počítáme kmity hmotného bodu vůči nepohyblivému tělesu, na které je pružina na svém druhém konci upevněna.



Obrázek 3: Znázornění energetických hladin molekuly. Srovnání Lennard-Jonesova a harmonického potenciálu.

V molekule se ovšem vůči těžišti při kmitání pohybují oba atomy. Tuto situaci ale můžeme převést na první případ zavedením redukované hmotnosti

$$m' = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

kde m_1 a m_2 jsou hmotnosti jednotlivých atomů. Pak pro frekvenci vibrací dané dvojice atomů

pak platí

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m'}}, \text{ nebo } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m'}}.$$

Právě jsme prohlásili, že vibrace zkracují a natahují vazby. To ale nutně předznamenává, že ani molekulové orbitály nejsou pevné. Důležitým důsledkem jsou jemné posuvy hladin energií, které jsme schopni měřit a interpretovat. Kvůli kvantové mechanice ale nejsou tyto posuny libovolné. Kmity harmonického oscilátoru jsou kvantované a pro jejich energii platí

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

kde h je Planckova konstanta a n je hladina oscilátoru (to je jiné n než hlavní kvantové číslo, ale bohužel písmen je málo). Jelikož v kvantové mechanice platí relace neurčitosti, souřadnice a hybnost přesně nejsou známy najednou. Ani energie základního stavu oscilátoru tak nesedí v nule, jak bychom intuitivně předpokládali, ale je posunuta o konstantní člen, kterému říkáme *energie nulových kmitů*.

Nezávisle na zvolené aproximaci je výsledkem, že existuje určitá vzdálenost, kde je energie minimální možná. Atomy se stabilizují ve vzdálenosti, kde dojde „tak akorát“ k překryvu orbitalů a vzniku tzv. kovalentní vazby, kde jsou sdíleny elektrony oběma atomy. Tak může vzniknout energeticky výhodnější vázaný stav, tedy molekula.

Nejjednodušší představa dvouatomové molekuly jako mechanické struktury je činka, kde atomy jsou závaží a chemická vazba je tyč. Pokud je tato molekula samostatná, např. jako částice plynu, může se otáčet v prostoru. Má proto nějakou rotační energii danou svým momentem hybnosti a momentem setrvačnosti. Protože se vlivem vibrací vazeb a odstředivé síly mění samotné délky vazeb, nemůžeme při podrobném popisu považovat moment setrvačnosti za konstantu. Důležité ale pro nás je, že jak roste velikost molekuly, počet možností oscilace (přesněji řečeno stupňů volnosti) mezi atomy roste s počtem N atomů podle pravidla $3N - 6$, kdežto rotace jsou možné stále jen ve třech osách. Pro rozumně velkou molekulu jsou ve výsledku rotace energeticky zanedbatelné oproti vibracím a ve většině metod jsou důležitější vibrační hladiny. V kondenzovaných látkách, což jsou pevné látky, jejich roztoky a kapaliny, je volná rotace omezená a jednotlivé rotační stupně volnosti nepozorujeme.

Molekula jako kmitající dipól

Pokud vznikne kovalentní vazba mezi dvěma různými atomy, nejsou ke každému z nich elektrony přitahovány stejnou silou. Tím se na molekule rozmístí kladný a záporný parciální náboj. Vazba s rozdílem elektronegativity² přes 0,4 se obvykle nazývá polární (došlo k polarizaci molekuly). Vzniká tedy oblast vyšší a nižší hustoty elektronů – to se projeví na tvaru molekulových orbitalů. Někdy může dojít situace až do extrému, kdy se např. molekula soli ve vodě rozpadne na sodný kationt (s kladným jednotkovým nábojem) a chloridový aniont (se záporným nábojem), což je podstatou iontové (vysoce polární) vazby. Nás ale zajímají především situace, kdy molekula drží pohromadě a kdy došlo pouze k přeskupení náboje. Elektrický dipól je struktura, která se z dálky jeví elektricky neutrální (nemá celkový náboj), avšak má kladně a záporně nabitě póly o náboji q , posunuté vůči sobě o polohový vektor $\mathbf{r}$. Definujeme dipólový moment jako vektorovou veličinu

$$\mathbf{p} = q\mathbf{r}.$$

²Elektronegativita je vlastnost atomu popisující jeho schopnost přitahovat elektrony.

Každá polární vazba tedy přispívá svým dipólovým momentem. Samotná přítomnost polárních vazeb ale neznamená, že se chová celá molekula jako dipól. Ještě je potřeba, aby byl nenulový i vektorový součet všech dipólů. Např. oxid uhličitý dipólem není, protože uhlík leží přesně mezi atomy kyslíku, takže oba dipóly mezi C–O směřují opačně a vzájemně se odečtou. Naopak voda už je dipólem sama o sobě, protože jde o nelineární molekulu s takovou geometrií, že je výslednice dipólového momentu nenulová.

Pokud dochází k vibraci vazeb, může se měnit se dipólový moment molekuly. Z elektrodynamiky vyplývá, že oscilující dipól (zde molekula) vysílá elektromagnetické záření. Naopak dopadající záření (světlo) může dipólový moment indukovat právě „šouchnutím“ do některé vazby. Tím se např. právě v oxidu uhličitém jedna vazba natáhne a druhá zkrátí. Aby tento děj proběhl, musí se u molekuly při dané vibraci měnit její dipólový moment.

Zbývá nám zodpovědět následující otázku: pokud dochází k vyzařování molekulového dipólu, musí být vyzářené světlo na stejné vlnové délce jako světlo dopadající? Odpověď je, že nikoliv, ale na vysvětlení vás ještě necháme chvíli čekat.

Na závěr této části ještě zmiňme, že molekuly mohou mít různý počet vibračních módů, tedy různých částí, které kmitají. Ve dvouatomové molekule se může měnit jenom délka vazby. Pro tříatomovou molekulu se ale mohou měnit už délky dvou vazeb a také jejich vzájemný úhel. Víceatomové molekuly pak mají ještě další a další módy kmitání. Pomocí optických metod však můžeme jednotlivé módy rozlišit, a tím určit konfiguraci atomů v molekule. Zatímco v prvním dílu jsme si povídali o experimentech, které umožňují určit strukturu krystalů a jejich meziatomové vzdálenosti, tyto metody jsou naopak vhodné např. pro molekuly rozpuštěné v roztoku. Pojdme nyní odbočit k optice.

Optické záření

Slovo optika má původ v řeckém *οψις* – *opsis* – zrak, pohled. V užším smyslu byla optika vědou o světle, dnes bychom řekli viditelné oblasti elektromagnetického záření. Optika i pojem optického záření však nyní zahrnuje v širším smyslu, jak ho budeme chápat dále, i oblast infračerveného a ultrafialového záření. Stále se však jedná o frekvence či vlnové délky záření řádově blízké viditelnému záření, tedy pro ně používáme taktéž čočky či jiné optické prvky. Konkrétně obvykle uvažujeme oblast od 100 nm do 1 mm, tedy energie od 1 meV až po 10 eV³. Absorpce energií ve zlomcích eV se typicky projeví pouze zahřátím vzorku. Dochází k rotacím a vibracím molekul, které se nakonec rozptýlí jako teplo. V jednotkách eV již dochází k excitaci elektronů do vyšších orbitalů a takové záření již umožňuje proběhnout některým chemickým reakcím. Pro příklad nemusíme daleko – například to, že vůbec vidíte tento text, je důsledek chemických a následně elektrických signálů ve vašich očích. V rostlinách vede ozáření chlorofylu viditelným světlem ke kaskádě chemických procesů, které souhrnně nazýváme fotosyntézou. Od 5 eV je energie tak velká, že vede typicky k vytržení valenčních elektronů (tj. těch v poslední slupce) z atomů. Takové záření nazýváme ionizující a způsobuje chemické reakce napřímo, čímž může poškodit živé organismy. Patří sem část UV záření, rentgenové záření a gama záření. O významu rentgenového záření pro spektroskopii se můžete dočíst v minulém díle.

Pojdme konečně rozebrat pár základních metod optické spektroskopie, se kterými se můžete v rámci výzkumu setkat.

³Přepočet mezi energií fotonů a vlnovou délkou jsme vysvětlovali v minulém díle

Elektronová spektroskopie

Na úvod zmiňme malou vysvětlivku: pojem „elektronová“ v kontextu chemické fyziky neznamená, že bychom museli elektrony vytrhávat jako v rentgenových metodách, nýbrž že pracujeme s relativně energetickými procesy, které zahrnují přeskoky elektronů mezi různými hladinami, tedy excitace v řádově až jednotkách eV. Z angličtiny se často přejímá slovo „elektronická“, které má ale v české literatuře spíš asociaci s elektronikou jako oborem.

UV/Vis absorpční spektroskopie

Jak název napovídá, tato spektroskopie využívá faktu, že každá látka část záření absorbuje, to popisuje Beer-Lambertův zákon

$$I = I_0 10^{-\varepsilon c l}.$$

Absorpce (a tedy i útlum signálu) je exponenciálně úměrná délce dráhy ve vzorku l , koncentraci látky c , kterou světlo prochází, a molárnímu absorpčnímu koeficientu ε , který je typicky silně závislý na vlnové délce. Kdyby závislý nebyl, celý svět by byl zahalen v šedi. Tato spektroskopie využívá excitace a deexcitace elektronů mezi molekulovými orbitaly (například mezi $\sigma - \sigma^*$ nebo $\pi - \pi^*$), což jsou energetické rozdíly právě na úrovni UV/Vis spektra (vlnová délka 200 nm – 800 nm). Dobře se měří aromatické uhlovodíky (to jsou třeba ty, které obsahují ve struktuře benzenová jádra), protože silně absorbují v měkkém UV.

Ve viditelném spektru většina látek absorbuje alespoň jeho část. Schválně se podívejte, kolik předmětů kolem vás je barevných – je to většina. UV/Vis absorpční spektroskopie je tedy velmi univerzální a jednoduchá metoda.

Tato univerzálnost je ale za cenu nižší přesnosti. Z toho, jaké vlnové délky jsou absorbovány, získáme pouze informace o elektronových excitacích uvnitř molekuly, přičemž z poklesu intenzity můžeme určit z Beer-Lambertova zákona koncentraci dané látky. Nedokážeme však více určit strukturu molekul. Existují také výjimky, kterými jsou průhledné látky – třeba voda nebo nasycené uhlovodíky jsou pro UV/Vis (s výjimkou velmi tvrdého UV pod 200 nm vlnové délky) zcela průhledné. Tím jsou vhodnými rozpouštědly pro ostatní materiály, ale nejsou samy o sobě měřitelné.

Fluorescenční spektroskopie

Po absorpci záření může také nastat jeho emise. Vyzářené světlo pak bývá posunuté k delším vlnovým délkám v důsledku vnitřního uvolnění energie v látce. Zde hrají roli již zmíněné vibrace uvnitř molekuly: foton excituje elektron, který přeskočí nejen na vyšší molekulový orbital, ale i vyšší vibrační hladinu. Můžeme si pak dále představit, že vibrační energii předá zbytku molekuly vnitřní relaxací (kdy dojde k disipaci energie a tím k zahřátí) a spadne na základní hladinu vyzářením pouze energie rozdílu molekulových orbitalů. Část energie fotonu, která způsobila vibraci, se tedy efektivně ztratí a emitovaný foton má vyšší vlnovou délku než absorbovaný. Tomu říkáme Stokesův posun.

Emise může nastat buď v řádu pikosekund při fluorescenci (která právě zde nachází využití), nebo v řádu desetin sekundy až hodin při fosforescenci, kterou můžete znát z dekorací svítících ve tmě. Jejich mechanismus je ale fyzikálně podstatně odlišný. Zjednodušeně můžeme říct, že fosforescenci způsobuje zachycení energie takovým způsobem, při kterém je její zpětné uvolnění nepravděpodobné, a proto trvá mnohem déle.



Obrázek 4: Extrémně silná fluorescence roztoku disodné soli fluoresceinu při ozáření fialovým laserem. Původní paprsek lze vidět pouze v odraženém světle. V prošlém světle lze pozorovat slabou fluorescenci textilu, ta je způsobena optickými zjasňovači v pracím prostředí.

Pokud zkoumaná látka vykazuje fluorescenci, doplňují fluorescenční měření často základní UV/Vis absorpci. Tato metoda dále nachází obrovské využití ve studiu buněčných membrán obsahujících lipidy a další biomolekuly. Například u proteinů závisí jejich fluorescence na aktuální konformaci (prostorovém uspořádání), proto se jedná o nepostradatelnou metodu v biofyzice živých organismů.

Vibrační spektroskopie

Následující dvě metody budou spolu mít společné to, že se používají ke studiu pohybu molekul a jejich identifikaci. Zkoumáme při nich méně energetické procesy. Společné mají také spektroskopické značení. Většinou se jejich výsledek zaznamenává jako spektrum intenzity signálu vynesené v závislosti na poněkud netypické jednotce vlnčet $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$. Vlnčet popisuje počet opakování na dané délce, je tedy podobný frekvenci, se kterou souvisí dle vztahu

$$f = c\tilde{\nu}.$$

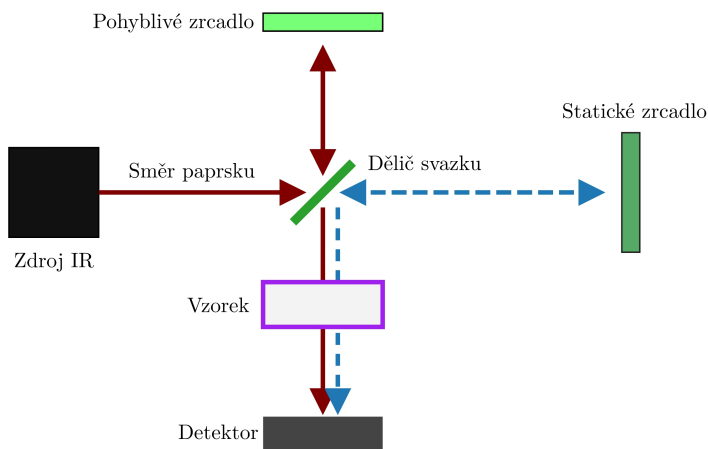
Spektrum zcela závisí na chemické struktuře látky a případném rozpouštědle. Měření vibrací probíhají v oblasti do 4000 cm^{-1} a typicky se dělí na vibrace s vlnčetem menším než 1500 cm^{-1} a větším než 1500 cm^{-1} . Oblast nižších vlnčetů je natolik důležitá, že se anglicky dokonce nazývá *fingerprint region* a je určena přímo geometrií molekuly. Energii absorbují hlavně deformační vibrace, které mění úhly mezi atomy. Oblast vyšších vlnčetů označujeme jako charakteristickou pro dané chemické funkční skupiny (např. $-\text{OH}$ skupinu na uhlovodíku) a představuje valenční vibrace, kdy se samotné vazby zkracují a natahují. Z této oblasti spektra tak dokážeme rozpoznat, které funkční skupiny daná molekula má, protože síla vazeb závisí na uspořádání atomů ve skupinách. Přechod pochopitelně není ostrý, záleží na konkrétní molekule a typu vazeb, které se v ní vyskytují (jednoduché, dvojité, ...).

Infračervená spektroskopie

Jedná se o metodu absorpční spektroskopie, která má ale dost odlišný princip, než UV/Vis. Infračervené zařízení zdaleka nestačí na excitaci elektronů. Má ale srovnatelnou energii s vib-

racemi molekul. Pokud se tedy vlnová délka vhodně „treffi“ do vibrací molekuly, může se daný foton pohltit. Základní podmínkou pro tento proces ale je, že se při těchto vibracích mění dipólový moment. V IR spektru tedy vidíme takové vibrace, při kterých dochází k přeskupení kladného a záporného náboje. Pokud se to neděje, pak k žádné interakci pro danou vibraci nedochází.

Většina dnešních spektrometrů pracuje na principu FTIR (IR s Fourierovou transformací). Přístroj obsahuje žhavenou tyčinku (globar) nebo jiný zdroj spojitého IR záření. To prochází přes sestavu optických prvků v uspořádání Michelsonova interferometru, kde jedno zrcadlo je pohyblivé. Při jeho pohybu se mění optická dráha jedné poloviny paprsku, a tak díky interferenci dochází k zesílení nebo zeslabení zachyceného světla ve spektrometru. Z polohy zrcadel se pak Fourierovou transformací přepočte délka na frekvenci (vlnčet).



Obrázek 5: Schéma FT infračerveného spektrometru využívajícího interferenci.

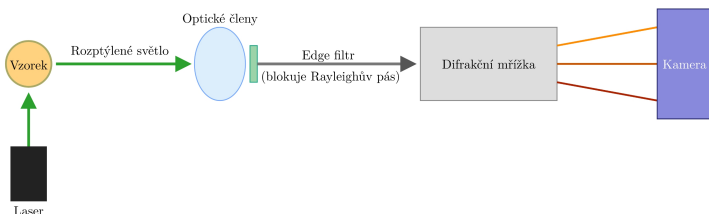
Ramanova spektroskopie

Na rozdíl od dosud zmíněných metod se jedná o rozptylovou metodu, nezávisí tedy v základu na absorpci světla. Jistě jste se setkali s tím, že se světlo kolem nás rozptyluje na takřka libovolném médiu, kterým prochází. Dokonce i ve vzduchu. Klasický rozptyl, který způsobuje například modrou barvu oblohy, nazýváme Rayleighův. Světlo si při něm zachová vlnovou délku – říkáme, že jde o elastický rozptyl. Světlo se šíří do všech směrů od rozptylových center, kterými mohou být různé velké molekuly.

Poněkud jinak funguje neelastický rozptyl (tedy rozptyl bez zachování energie). Představme si, že molekula je např. v základním vibračním stavu. Pak dopadne foton, který je molekulou prakticky okamžitě rozptýlen, přesto však vybudí vibraci. Odletí tedy nový foton s jinou frekvencí, než měl původní. Dokonce tento posun na frekvenci původního fotonu vůbec nezávisí, můžeme tedy použít jakékoliv světlo a měřit pouze odchylku frekvence nebo vlnové délky! To je krásou Ramanova rozptylu, která stojí i za poněkud složitější teorií⁴.

⁴Pořádné vysvětlení by vyžadovalo použití kvantové poruchové teorie, kterou nebudeme čtenáře trápit.

Ramanovy spektrometry mají různé konstrukce. Uvedme např. ten pravouhlý. Koncepce přístrojů se liší tím, zda po rozptylu sbírají odražené nebo prošlé světlo. Vzhledem k tomu, že neelastický rozptyl je o mnoho řádů slabší než elastický, je nutné v přístroji podstatně odfiltrovat běžně (Rayleighovsky) rozptýlené světlo.



Obrázek 6: Schéma Ramanova spektrometru s pravouhlým uspořádáním.

Z hlediska kvantové mechaniky v molekule kromě skutečných elektronových a vibračních energetických hladin (vzpomeňme na molekulární oscilátor) pozorujeme i další, virtuální hladiny. Existuje zde určitá dualita v relacích neurčitosti: extrémně malý čas vede na značnou nejistotu energetické hladiny. Může se tedy s malou pravděpodobností stát, že světlo způsobí přechod ze základního vibračního stavu mimo jakoukoliv definovanou hladinu. Následně může molekula energeticky spadnout na excitovanou vibrační hladinu, která je vyšší než původní – molekula si tedy z dopadajícího fotonu *sebrala* malý balíček energie.

K Ramanovu rozptylu se můžeme s trochu máváním rukama a pár aproximacemi dostat i čistě klasickou fyzikou. To, jak se mění dipólový moment $\mathbf{p}$ podle intenzity okolního elektrického pole $\mathbf{E}$, popisuje veličina *polarizovatelnost* α

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}. \quad (1)$$

Obecně jde o tenzorovou veličinu, takže vektory $\mathbf{p}$ a $\mathbf{E}$ nemusí mít jen jinou velikost, ale mohou se lišit i ve svém směru.

Uvažujme vibraci v molekule popsanou souřadnicí Q . Ta může symbolizovat třeba měnění se délky vazby nebo také např. i oscilující velikost úhlu mezi vazbami. Tuto vibraci můžeme popsat harmonickým průběhem

$$Q = Q_0 \cos(\omega_{\text{vib}} t).$$

Dále pak předpokládejme, že α bude mít statickou část α_0 a dynamickou část, která bude záviset právě na souřadnici vibrující vazby Q .

Elektrickou složku dopadajícího elektromagnetického záření můžeme v daném směru popsat jako

$$E = E_0 \cos(\omega t),$$

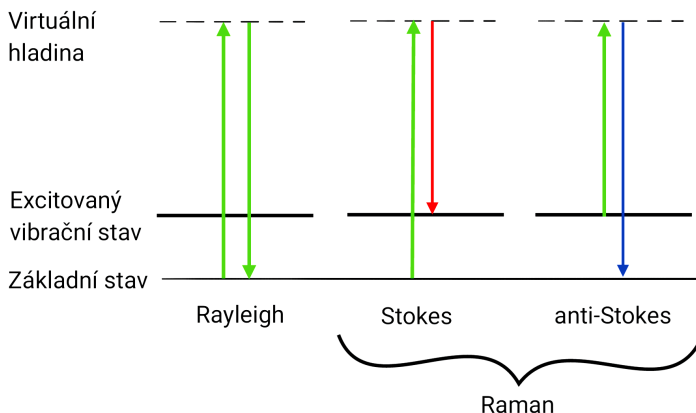
odkud dosazením do (1) s využitím goniometrické identity $\cos x \cos y = (\cos(x+y) + \cos(x-y))/2$ dostaneme

$$p = \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 E_0 \cos((\omega \pm \omega_{\text{vib}}) t),$$

kde první člen interpretujeme jako klasický Rayleighův rozptyl a druhý jako Ramanův rozptyl. Znaménka plus a mínus v argumentu kosinu odpovídají tomu, že foton může energii nejen ztratit

Budoucí fyzici a chemici si ji užijí dostatečně.

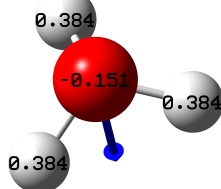
jako v případě fluorescence (Stokesův posun), ale taky ji získat. Tomu říkáme anti-Stokesův posun, který představuje stav, při kterém molekula po excitaci skončí na nižší hladině než před excitací a fotonu tak předá rozdíl těchto energií. Za běžných teplot drtivě převažuje první jmenovaný. Důležitý je faktor $\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$. Pokud se polarizovatelnost v závislosti na vibrační souřadnici nemění, je derivace nulová, a intenzita (anti-)Stokesova rozptylu je tak také nulová.



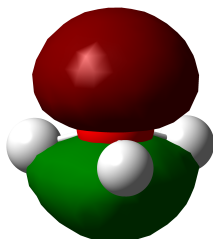
Obrázek 7: Schéma výměny energie při rozptylu fotonu na molekule.

Polarizovatelnost závisí na přesném tvaru molekulových orbitalů a elektronové hustotě. Dá se říct, že pokud se nějaká část molekuly či celá molekula „nafukuje“, změní se lokálně polarizovatelnost. Zejména jsou důležité překryvy molekulových orbitalů, resp. překryv nejvyšší obsazené (HOMO – *highest occupied molecular orbital*) a nejnižší neobsazené hladiny (LUMO – *lowest unoccupied molecular orbital*): zde může snadno docházet k virtuálním excitacím. Takové vibrace jsou pak aktivní (viditelné) v Ramanově spektru. Často je vibrace viditelná v Ramanově spektru neviditelná v infračerveném a naopak, ale nemusí to být podmínkou.

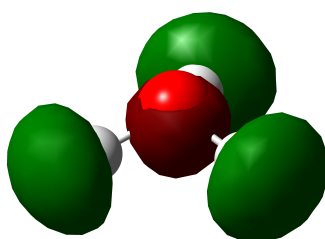
Rozložení náboje a vektor
dipólového momentu
v hydroxoniovém kationtu



HOMO



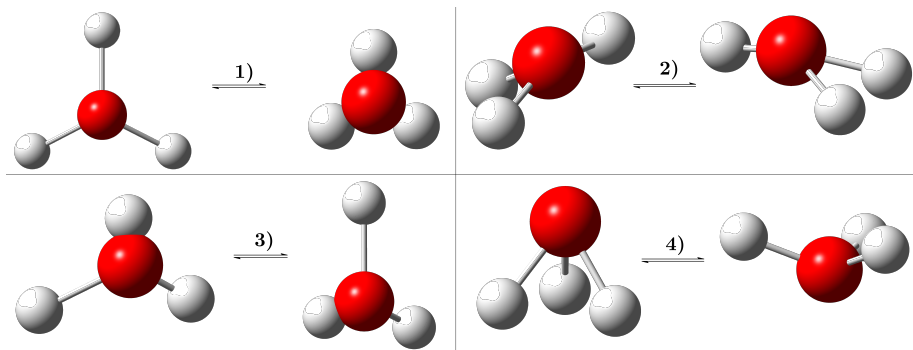
LUMO



Obrázek 8: Znázornění rozložení náboje, dipólového momentu a molekulových orbitalů oxoniového kationtu.

Interpretace spekter složitějších molekul představuje náročný úkol pro každého výzkumníka

a závisí na něm hlubší porozumění tomu, proč se molekula v daném prostředí chová nějakým způsobem, či zde chemicky reaguje apod. V jednom úkolu si na vědce zahrajete a zkusíte si přiřadit vibrace v jednoduchém spektru oxoniového kationtu (H_3O^+). Kationt má tvar trojboké pyramidy a vibruje ve čtyřech normálních módech, z nichž dva jsou zdvojené. To pro úlohu není podstatné, tvar vibrací ale ano. V zadání úlohy pak najdete spektrum s intenzivními vrcholy, ke kterým se pokusíte vibrace přiřadit.

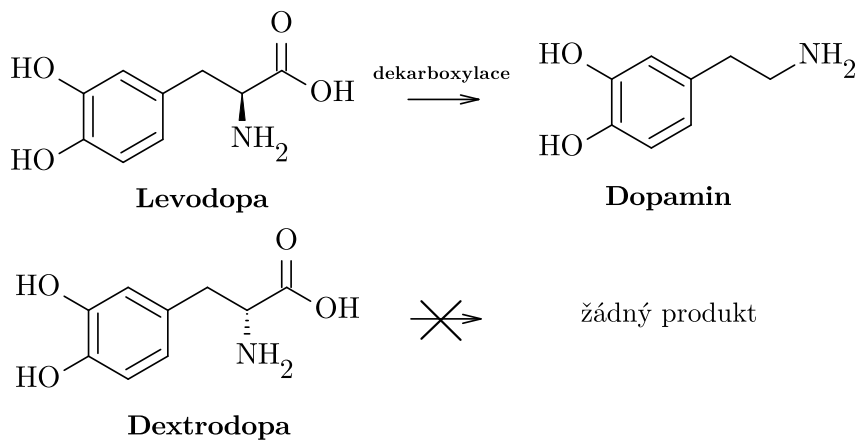


Obrázek 9: Znázornění vibračních módů oxoniového kationtu.

Dodatek: chirálně citlivá spektroskopie

Doposud zmíněné metody nejsou primárně určené k rozlišení chiralit měřeného vzorku. Chiralita je vlastnost molekuly, kdy existují dva tzv. enantiomery, které jsou sobě zrcadlovým obrazem, podobně jako pravá a levá ruka. Chirální jsou zjednodušeně řečeno ty organické sloučeniny, které obsahují na aspoň jednom uhlíku čtyři různé substituenty. Jejich atomová a elektronová struktura je stejná, ale jejich chemická interakce stejná být nemusí. Levodopa (syntetická aminokyselina, viz obrázek 10) uvolňuje při metabolismu do těla dopamin a pomáhá tak se zvládnutím symptomů Parkinsonovy nemoci, kdežto dextrodopa biologický účinek nemá, jelikož tělo nedokáže odbourat D-aminokyseliny (všechny aminokyseliny v přírodě jsou L-aminokyseliny). Předpony *levo-* (vlevo) a *dextro-* (vpravo) se používají jako rozlišení, kam látka v roztoku stáčí rovinu polarizovaného světla. V jiných případech může být jeden z enantiomerů dokonce toxický.

Mezi chirálně citlivé metody patří např. vibrační cirkulární dichroismus (VCD) odvozený od infračervené spektroskopie a Ramanova optická aktivita (ROA) odvozená od standardní Ramanovy spektroskopie. V obou případech se postupuje tak, že se vzorek ozařuje kruhově polarizovaným světlem. Záznam je pak rozdílem spekter při ozáření světlem polarizovaným kruhově doleva a doprava. Ze spekter je možné usoudit, jaké skupiny v molekule jsou opticky aktivní (jsou tzv. chirálními centry). Pokud jsou spektra při obou polarizacích stejná, znamená to, že je zkoumaná molekula achirální nebo měříme racemickou směs (tj. ve vzorku jsou přítomny z poloviny oba enantiomery). Izolace či příprava jednoho konkrétního enantiomeru může být obtížná a obecně vyžaduje metody stereoselektivní chemické syntézy, tedy typicky přidání



Obrázek 10: Enantiomery L – a D-dopa. Pružovaná vazba značí směr pod rovinu molekuly, plná nad rovinu molekuly.

chirálních činidel do reakční směsi.

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením propagace a mediální komunikace MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků. Realizace projektu byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported.
Pro zobrazení kopie této licence navštivte <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.