

37 MOLEKULY

Molekuly s iontovou vazbou

Molekuly s kovalentní vazbou

Molekulová spektra

Soustava stabilně vázaných atomů tvoří molekulu. Podle počtu atomů hovoříme o dvoj-, troj- a více atomových molekulách. Zkoumání tvorby molekul a tím i procesu tvorby sloučenin bylo kdysi výlučně doménou chemie. Soudržnost atomů v molekulách se přisuzovala silám chemické povahy, které vytvářejí chemické vazby. Povaha těchto sil a proto i původ chemických vazeb zůstával však nejasný do té doby, kdy se ukázalo, že na těchto vazbách není nic "chemického" a že je kvalitativně i kvantitativně můžeme vysvětlit na základě ryze fyzikální, konkrétně např. elektrické interakce nabitých částic tvořících jednotlivé atomy. Část těchto vazeb, tzv. iontové vazby, bylo možno pochopit i pomocí klasické teorie, ostatní, tzv. kovalentní vazby v molekulách můžeme vysvětlit pomocí kvantové mechaniky. Jelikož klasická fyzika je jen částí kvantové fyziky, můžeme tvrdit, že základní otázku chemie - problém vazeb - obecně řeší kvantová fyzika. Z důvodů lepší názornosti se však budeme při vysvětlování vazeb opírat o klasickou fyziku a jen při zkoumání podstaty kovalentní vazby využijeme i výsledky kvantové fyziky.

37.1 Molekuly s iontovou vazbou

Vznik iontové vazby následkem přitahování elektricky opačně nabitých iontů, které vzniká tím, že původně neutrální atomy si vymění elektron, se probírá již na středních školách (typický příklad molekuly NaCl). Fyzika však musí vysvětlit nejen vlastní přitahování dvou elektricky nabitých iontů v molekule, ale zejména to, proč vůbec dojde k výměně elektronu mezi některými atomy a proč, když již k takové výměně došlo, se molekula v důsledku přitažlivé síly "nezhroutlí" sama do sebe, tj. proč se ionty v určité vzdálenosti od sebe zastaví. Odpovědi na tyto otázky jsou již v současnosti velmi dobře známy (věty 37.1 až 37.3).

37.1

Iontová vazba může vzniknout tehdy, jestliže jeden z atomů má dostatečně nízkou ionizační energii (tj. energii potřebnou na vytržení elektronu z atomu) a druhý atom má dostatečně velkou elektronovou afinitu (tj. energii, která se uvolní přidáním elektronu k atomu daného prvku).

37.2

Potenciální energie dvou iontů s náboji opačného znaménka je vyjádřena vztahem

Energetická výhodnost vzájemné výměny elektronu mezi dvěma atomy a tím vznik iontové vazby vyplývá z obecné tendence v přírodě - zaujmout stav s minimální možnou energií. Lehce si ukážeme, že pro dva atomy vyhovující požadavku 37.1 je výsledný stav s vyměněným elektronem energeticky výhodnější než stav, ve kterém si každý atom svůj elektron ponechá. K tomu potřebujeme zavést dvě nové veličiny:

a) ionizační energie W^I - je to energie, kterou musíme odevzdat atomu, aby se z něj uvolnil jeden (nejslaběji vázaný) elektron. Závislost této energie na protonovém čísle Z ukazuje obr. 37.1.

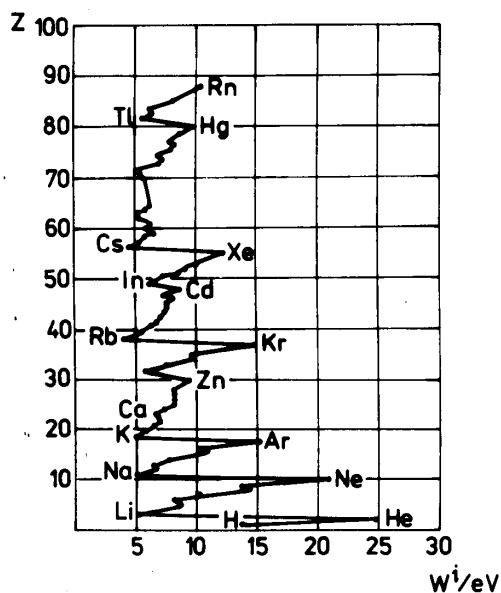
$$W_p = -A \frac{1}{r} + B \frac{1}{r^n}, \quad (37.1)$$

kde r je vzdálenost obou iontů a A , B , n jsou charakteristické konstanty.

37.3

Stabilní poloha iontů v molekule je určena minimem potenciální energie. Jejich vzájemná vzdálenost v rovnováze je

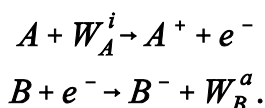
$$r_o = \left(\frac{nB}{A} \right)^{1/n-1} \quad (37.2)$$



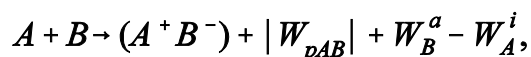
Obr. 37.1 Závislost ionizační energie W^i prvků na jejich protonovém čísle Z

b) elektronová afinita W^a - je to energie, která se uvolní, jakmile atom přijme jeden další elektron. Atom tedy po připojení jednoho dalšího elektronu sníží svou celkovou energii (nebereme-li v úvahu relativistickou klidovou energii elektronu $m_{e0} c^2$) o W^a . Při uzavřených podslupkách (v případě vzácných plynů) není možná absorpce dalšího elektronu - elektronová afinita je nulová. Největší elektronovou afinitu mají tzv. halogeny (F, Cl, Br, I) kterým chybí do úplně zaplněné slupky jediný elektron. Dosahuje hodnot kolem 3 eV.

Uvažujme nyní o reakci, při které atom A po získání ionizační energie W_A^i odevzdá svůj elektron atomu B s elektronovou afinitou W_B^a . Tento pochod můžeme formálně popsat schématy



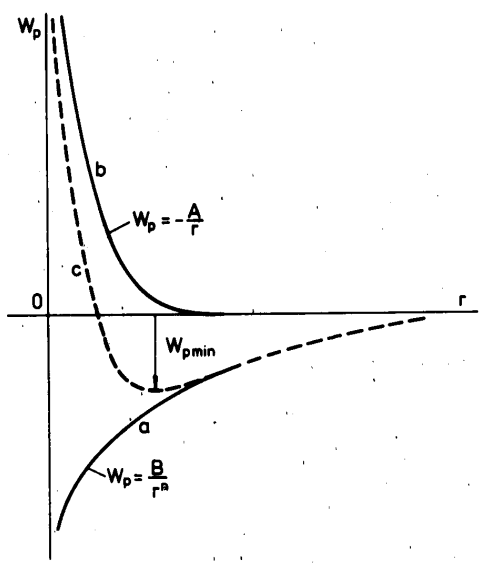
Tvorbu molekuly (A^+B^-) můžeme tedy popsat



kde $|W_{pAB}|$ je absolutní hodnota ($W_{pAB} < 0$) potenciální energie molekuly A^+B^- , která se při tvorbě molekuly uvolní. Jestliže tedy celková energie

$$\Delta W = |W_{pAB}| + W_B^a - W_A^i \quad (37.3)$$

je kladná, potom molekula s polární vazbou má vskutku menší energii než před výměnou elektronu, proto v takovém případě k výměně dojde - v opačném případě se výměna elektronu neuskuteční. Podle rovnice (37.3) je vznik iontové vazby skutečně pravděpodobný mezi takovými atomy, ze kterých má jeden malou ionizační energii a druhý velkou elektronovou afinitu. Takovými prvky jsou prvky z I. a VII. sloupce



Obr. 37.2 Vznik iontové vazby
 a) část potenciální energie odpovídající elektrostatickému přitahování
 b) část potenciální energie odpovídající

Mendělejevovy periodické soustavy prvků. Např. při tvorbě molekuly $NaCl$ je $W_{Cl}^a = 3,72 \text{ eV}$ a $W_{Na}^i = 5,14 \text{ eV}$ a vzájemná potenciální energie iontů Na^+ a Cl^- je $|W_{pAB}| = 5,12 \text{ eV}$, takže energie uvolněná při vytvoření molekuly $NaCl$ je $\Delta W = (5,12 + 3,72 - 5,14) \text{ eV} = 3,70 \text{ eV}$. Právě takovou energii je nutno dodat na rozložení molekuly $NaCl$ na dva neutrální atomy Na a Cl . Tato energie se proto nazývá disociační energie rozkladu molekuly na neutrální atomy.

Při slučování prvků z II. a VI. nebo z III. a V. sloupce Mendělejevovy periodické soustavy klesá hodnota energie $W_B^a - W_A^i$, a proto tendence k tvorbě iontové vazby rovněž klesá. U vzácných plynů je $W^a = 0 \text{ eV}$ a $W^i = (15-20) \text{ eV}$, takže tyto prvky nemohou vytvářet polární (a jak uvidíme ani žádné jiné) vazby.

Jestliže již dojde k výměně elektronu, ionty atomů v molekule se začnou přitahovat a jejich vzájemná potenciální energie klesá podle vztahu

$W_p = -e^2/4\pi\epsilon_0 r = -A/r$ (křivka a na obr. 37.2). Jestliže se již ionty dostanou do takové blízkosti, že jejich elektronové obaly (přesněji vlnové funkce popisující elektrony v obalu atomu) se začnou vzájemně překrývat, vznikne odpuzování (křivka b na obr. 37.2). Souvisí to s tím, že se do vzájemné blízkosti dostanou elektrony, které zaujímají stejné kvantové stavy, což Pauliho princip nepřipouští. Jeden z dvojice elektronů by musel přejít do vzrušeného stavu, což je spojeno se vzrůstem přitažlivých sil, vzrůst energie systému produkuje odpudivé síly. Kladnou potenciální energii související s odpudivými silami můžeme aproximovat funkcí

$$W_{p \text{ odp}} = B \frac{1}{r^n}. \quad (37.4)$$

Je znázorněna křivkou b na obr. 37.2. Výsledná potenciální energie je tedy vyjádřena funkcí (37.1) /přerušovaná čára na obr. 37.2 a má minimum, které určuje stabilní stav molekuly. Rovnovážná vzdálenost mezi ionty vyhovuje proto rovnici

$$\frac{dW_p}{dr} = \frac{A}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0$$

je tedy skutečně určená vztahem (37.2), což bylo nutno dokázat. Energie odpovídající minimu potenciální

energie je tedy

$$W_{p \min} = -\frac{A}{r_o} + \frac{B}{r_o^n} = \frac{-A}{r_o} + \frac{BA}{r_o n B} = \frac{A}{r_o} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (37.5)$$

a má význam disociační energie rozkladu molekuly na nabitě ionty.

37.2 Molekuly s kovalentní vazbou

Druhým krajním případem chemických vazeb je tzv. kovalentní vazba. Vzniká i mezi stejnými atomy, kde iontová vazba nemůže vzniknout. Je příčinou tvorby molekul plynů (např. dvojjatomových molekul vodíku, kyslíku aj.) a velkého množství heterogenních molekul (molekul tvořených z různých atomů). Její vznik však nelze vysvětlit pomocí klasické fyziky, protože má kvantově mechanickou podstatu (věty 37.4 až 37.8).

37.4

Kovalentní vazba souvisí s minimem potenciální energie dvou atomů odpovídající dvojici elektronů (po jednom od každého atomu) s opačně orientovanými spiny.

Modelem kovalentní vazby je molekula vodíku H_2 . Skládá se ze dvou jader (protonů) a dvou elektronů (obr. 37.3). Schrödingerova rovnice tohoto systému má podle (31.2) tvar

37.5

Mocnoství (valence) atomu, který vytváří kovalentní vazby je určeno počtem elektronů s nevykompenzovanými spiny.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 \psi + \Delta_2 \psi) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \left(\frac{1}{r_{11}} + \frac{1}{r_{22}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{21}} - \frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) \psi = W\psi \quad (37.6)$$

37.6

Prostorově symetrické vazby vznikají při vazbách elektronů v s orbitech. Orientované vazby vznikají při vazbách, na kterých se podílejí elektrony, které se nacházejí v p , d a f orbitech. Směrnost vazeb je ovlivněna tím, že příslušné vlnové funkce nejsou radiálně symetrické (obr. 34.6)

Vlnová funkce ψ vyhovující této rovnici popisuje chování celého systému. Přímým řešením je však prakticky nemožné takovou funkci najít. Můžeme si však představit, že jednotlivé atomy jsou tak daleko od sebe, že stavy elektronů e_1 a e_2 v okolí jader P_1 a P_2 jsou popsány podobnými funkcemi jako v izolovaných atomech, kdy platí Schrödingerova rovnice

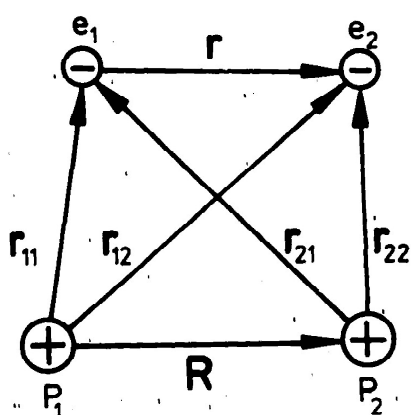
37.7

Tzv. σ vazby vznikají mezi elektrony tehdy, jestliže se jejich vlnové funkce překrývají ve směrech jejich os, π vazby vznikají při překrývání

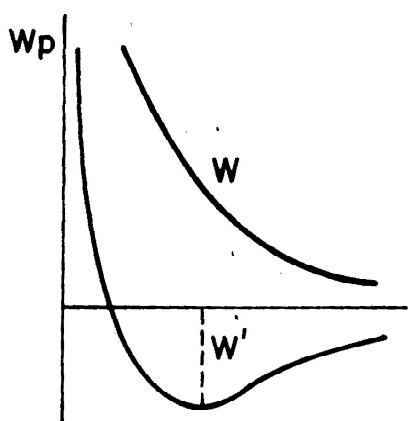
ve směrech kolmo na jejich osy (obr. 37.6).

37.8

Hybridizace vazeb je homogenizace vazeb v případě, kdy se vazby zúčastňují elektrony z s i p orbitů současně.



Obr. 37.3 K odvození kovalentní vazby molekuly vodíku



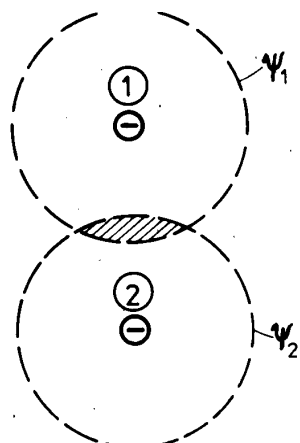
Obr. 37.4 Průběh potenciální energie dvou atomů vodíku s paralelními spiny (\$W\$) a antiparalelními spiny (\$W'\$) obou elektronů

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1\psi_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{11}}\psi_1 = W_0\psi_1 \quad (37.7)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_k\psi_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{k2}}\psi_2 = W_0\psi_2 \quad k=1,2 \quad (37.8)$$

kde \$W_0\$ je energie elektronů v izolovaných atomech. Funkce \$\psi_1\$ a \$\psi_2\$ jsou tedy funkce, které popisují stavy elektronů v izolovaných atomech. V chemickém názvosloví se tyto funkce nazývají atomové orbitály. V našem přiblížení (platném pro velké vzájemné vzdálenosti) je výsledný stav molekuly popsán lineární kombinací těchto orbitálů, proto se tato metoda řešení nazývá i LCAO (z anglického "Linear Combination of Atomic Orbitals"). Víme již, že výsledná funkce molekuly musí být antisymetrická (viz. Obr. 33.4). Tuto vlastnost můžeme s ohledem na spin zabezpečit dvojím způsobem: buď použijeme antisymetrickou kombinaci atomových orbitálů funkce (33.46) a předpokládáme paralelní spiny (což vyjádříme symetrickou spinovou funkcí \$\sigma_{++}\$), nebo symetrickou kombinací orbitálů (funkce (33.46) s kladným znaménkem) a antiparalelní spiny (funkce \$\sigma_{-+}\$). Tak dostaneme dvě funkce

$$\psi' = A'[\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_1(2)\psi_2(1)]\sigma_+ \quad (37.9)$$

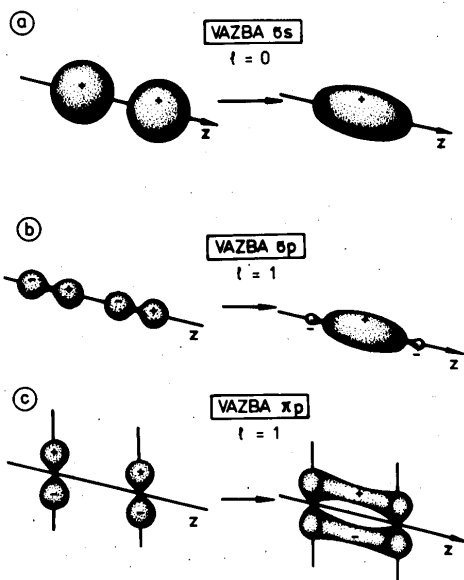


Obr. 37.5 Překrývání vlnových funkcí dvou elektronů

$$\psi = A[\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)]\sigma_{++} \quad (37.10)$$

V tomto označení indexy značí příslušnost k jádrům, čísla v závorkách označují elektrony.

Naším cílem je nalézt energii obou elektronů v molekule vodíku odpovídající funkcím (37.9) a (37.10) jako funkci "délky" vazby R . Při $R \rightarrow \infty$ je tato energie $2W_0$. Řešení není jednoduché, proto je nebudeme úplně reprodukovat. Spočívá v tom, že funkce (37.9) a (37.10) s konstantami A a A' vyhovující podmínce normovanosti (30.10) dosadíme do rovnice (37.6), vynásobíme ji konjugovanými funkcemi ψ'^* a ψ^* a celou rovnici zintegrujeme podle souřadnic obou elektronů. Výpočet vede k výsledkům



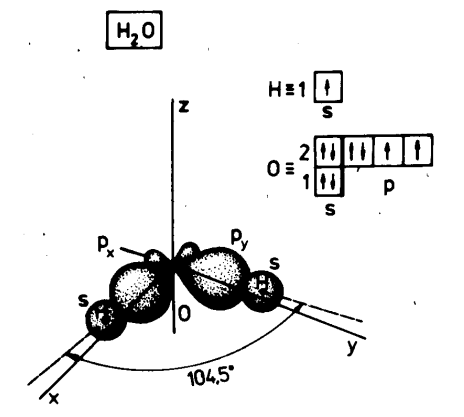
Obr. 37.6 Překrývání vlnových funkcí dvou elektronů při tvorbě a) σ_s vazby, b) σ_p vazby, c) π_p vazby

$$W = 2W_0 + \frac{M+N}{1+S^2} \quad (37.11)$$

a dále

$$W' = 2W_0 + \frac{M-N}{1-S^2}, \quad (37.12)$$

kde



Obr. 37.7 Kovalentně vázaná molekula vody H_2O (na vazbě se podílejí dvě σ sp vazby)

$$M = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \int \psi_1^2(1) \cdot \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{21}} \right) \cdot \psi_2^2(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (37.13)$$

$$S = \int \psi_1(k) \psi_2(k) d\tau_k, \quad k = 1, 2. \quad (37.15)$$

Jelikož funkce ψ_1 a ψ_2 jsou známé (v našem případě jsou to vlnové funkce elektronů v s stavu vodíkového atomu), můžeme integrály (37.13) - (37.15) vypočítat. Pro energii W a W' dostaneme závislosti na R , které jsou graficky znázorněny na obr. 37.4. Víme, že síla je určena záporně vzatým gradientem potenciální energie vztah (11.28). Vidíme, že závislost energie W (odpovídající paralelnímu uspořádání spinů elektronů) má v celém intervalu zápornou derivaci, proto je s ní spojená jen kladná, tj. odpudivá síla. Závislost energie W' (odpovídající antiparalelnímu uspořádání elektronů) však vykazuje oblast s kladnou derivací, čemuž odpovídá přitažlivá síla mezi atomy. Můžeme tedy tvrdit, že v tomto druhém případě dvojice tzv. spárovaných elektronů udržuje pohromadě dvojici atomů a vytváří molekulu. Lehce zjistíme, že tuto interakci, nepochopitelnou v klasické fyzice, způsobuje integrál (37.14). Integrál (37.13) totiž vyjadřuje obyčejnou coulombovskou interakci mezi všemi čtyřmi elektricky nabitými částicemi. Integrál (37.15) se nazývá výměnný integrál, protože přítomnost funkcí $\psi_1(1)$ a $\psi_2(2)$ v tomto integrálu můžeme interpretovat tak, jako kdyby si oba atomy vyměňovaly své elektrony. Jeho od nuly různou hodnotu dostaneme jen tehdy, jestliže se vlnové funkce obou elektronů v určitém objemu vzájemně překrývají (obr. 37.5). Můžeme proto tvrdit, že kovalentně se dva atomy váží tehdy, jestliže jejich elektrony mají opačně orientované spiny a jejich příslušné orbitály se vzájemně překrývají. Jestliže jsou takto spárované elektrony již v samotném atomu, nemůže se žádný z nich zúčastnit vytváření kovalentní vazby. Z toho logicky vyplývá tvrzení (37.5), podle kterého mocenství, neboli valence, tj. počet elektronů vstupujících do kovalentní vazby, je určena počtem elektronů atomu s nespárovanými spiny.

Jestliže se vzájemně váží dva s elektrony, vzniká izotropní, tj. v každém směru stejně silná vazba, protože příslušná vlnová funkce je radiálně symetrická (funkce 34.2) obr. 37.6a. Elektrony v ostatních stavech (p, d a f) jsou charakterizovány neradiálně symetrickými funkcemi, proto vznikají vazby, které mají "směrový" charakter. Takové elektrony jsou schopny vytvářet vazby dvojího druhu, tzv. σ a π vazby (obr. 37.6 b, c). V prvním případě se atomy na sebe váží ve směrech největšího "vydutí" vlnových funkcí (obr. 37.6 b) ve druhém případě ve směrech na ně kolmých (obr. 37.6 c).

Zajímavým úkazem při tvoření vazeb je tzv. hybridizace. Jestliže např. atom uhlíku tvoří molekulu se čtyřmi stejnými atomy, zúčastňují se jí dva s a dva p elektrony. Je zřejmé, že tyto vazby nemohou být stejně silné, protože oblasti překrytí vlnových funkcí nejsou stejné. Experiment nás však přesvědčuje o tom, že všechny čtyři vazby jsou úplně ekvivalentní. Vysvětlujeme si to tak, že mezi s a p elektrony vznikne určitá koordinace, při které elektrony pozmění své stavy tak, že výsledkem jsou stejně silné vazby. Tento jev se nazývá hybridace vazeb.

37.3 Molekulární spektra

V izolovaných atomech jsme poznali v souvislosti s elektronovým obalem jen jeden mechanismus vzniku záření - přeskok elektronů z vyšších hladin na nižší. K těmto tzv. elektronovým spektrům se v molekulách přidávají ještě spektra, související s rotačním a vibračním pohybem molekuly (věty 37.9 a 37.10), takže spektra záření emitovaných molekulami jsou podstatně složitější než spektra izolovaných atomů. To na druhé straně umožňuje získání důležitých informací o molekulách měřením jejich spekter (věta 37.11).

37.9

Rotační spektra souvisejí s rotací atomů molekuly kolem osy procházející těžištěm. Úhlové kmitočty čar tohoto spektra v případě dvojatomové molekuly určuje vztah

$$\omega = \frac{\hbar^2}{J} n, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (37.16)$$

kde J je moment setrvačnosti molekuly vzhledem k ose procházející těžištěm kolmo na spojnici atomů.

37.10

Vibrační spektra souvisejí s kmitáním atomů molekuly ve směru jejich společné osy. Kmitočtové spektrum je podobné spektru harmonického oscilátoru.

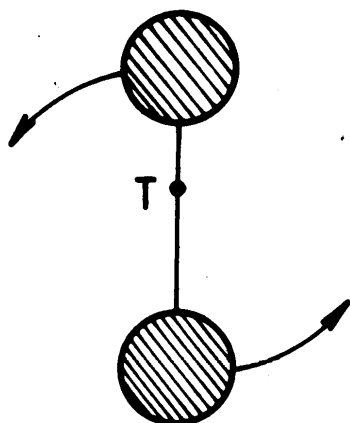
37.11

Kombinační rozptyl světla je změna úhlového kmitočtu světla ω_0 po přechodu soustavou molekul o hodnotu $\Delta\omega = \pm\omega_1$, kde ω_1 jsou úhlové kmitočty charakterizující čáry molekulárních spekter. Tento jev využívá tzv. Ramanova spektroskopie.

Vlastnosti molekulárních spekter můžeme nejlépe ilustrovat na případě nejjednodušší molekuly skládající se ze dvou atomů. Taková molekula může vykonávat rotační pohyb kolem osy procházející těžištěm (obr. 37.8). Tvoří tzv. tuhý rotátor a jestliže zanedbáme interakci s ostatními molekulami, můžeme ho považovat za volný tuhý rotátor. Klasickou teorii takového rotátoru jsme podali (v článku 13.4). Kvantově mechanická teorie tuhého rotátoru předpokládá znalost vyjádření operátoru momentu síly a řešení příslušné Schrödingerovy rovnice. Vzhledem k matematické složitosti řešení se uspokojíme jen uvedením nejdůležitějších výsledků. Podobně jako v případě harmonického oscilátoru je energie tuhého rotátoru kvantovaná a má hodnoty

$$W_n = \frac{\hbar^2}{2J} n(n+1), \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (37.17)$$

Připomeňme si, že číslo n je ekvivalentní kvantovému číslu l , se kterým jsme se střetli ve vodíkovém atomu. Při přechodu soustavy ze stavu s energií W_n do stavu s energií W_m se emituje foton elektromagnetického záření $h\nu = W_n - W_m$. Jelikož i tu platí výběrové pravidlo, a to ve tvaru $\Delta n = \pm 1$, splňují úhlové kmitočty rotačního spektra dvojatomové molekuly vztah



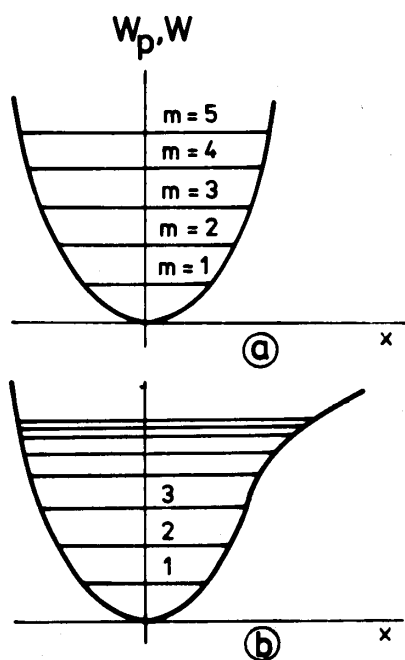
Obr. 37.8 Rotační pohyb molekuly

$$\omega = \frac{W_n - W_{n-1}}{\hbar} = \frac{\hbar^2}{2J} [n(n+1) - n(n-1)] = \frac{\hbar^2}{J} n,$$

což je vztah (37.16). lehce zjistíme, že tyto čáry leží v daleké infračervené oblasti spektra ($\lambda = 2\pi c/\omega$ přičemž $\lambda \in (30-150) \text{ mm}$).

V oblasti minima potenciální energie (obr. 37.9 a) má závislost této energie na vzdálenosti R přibližně tvar paraboly. Vychýlením atomu z rovnovážné polohy vznikne proto síla, směřující do rovnovážné polohy a podle vztahu (23.1) úměrná této výchylce. Tato síla vyvolá však podle definice 23.1 pohyb, který je analogický pohybu harmonickému oscilátoru. Pro celkovou energii tohoto pohybu můžeme tedy použít vyjádření

$$W_m = \hbar \omega_o \left(m + \frac{1}{2} \right), \quad m = 1, 2, 3 \dots, \quad (37.18)$$



Obr. 37.9 Energie vibračního pohybu lineárního a nelineárního harmonického oscilátoru

kde ω_o závisí na hmotnosti a na konstantě vazby. Vibrační spektrum se skládá tedy z ekvidistantních čar. To je však pravda jen pro malé kvantové číslo m , kdy se jedná jen o malé výchylky z rovnovážné polohy. Při větších výchylkách nemá již kmitání molekul povahu lineárního harmonického oscilátoru a jeho spektrum se podstatně změní. Tato situace je ilustrovaná na obr. 37.9, přičemž obr. a) charakterizuje lineární a obr. b) nelineární oscilátor.

Rotační i vibrační pohyb molekul vzniká následkem určité silové interakce. Lehce však pochopíme, že prakticky nemůže existovat samostatně jen vibrační pohyb. Při každém "náraze" vedoucím k výchylce z rovnovážné polohy dochází i k pootočení celé molekuly a tedy ke vzniku rotačního pohybu, proto v praxi

častěji hovoříme o rotačním a vibračně rotačním spektru. Vlnové délky odpovídající vibračním hladinám jsou však asi o jeden až dva řády kratší než vlnové délky charakterizující rotační spektrum. Příslušné úhlové kmitočty vyhovují rovnici

$$\omega = \omega_{vib} + \omega_{rot} \quad (37.19)$$

Jestliže však dojde i k excitaci elektronů molekuly, vznikají i elektronová spektra. Jejich kmitočty však leží ve viditelné případně až ultrafialové části spektra.

Čáry příslušné elektronovým spektrům můžeme lehce pozorovat, čáry příslušné vibračním a rotačním spektrům můžeme bezprostředně pozorovat jen s velkými těžkostmi. Sovětský fyzik Mandelštam a nezávisle na něm indický fyzik Raman však zjistili, že přítomnost těchto čar se měřitelně projeví při zkoumání rozptylu viditelného světla systému molekul (průsvitnou pevnou, kapalnou nebo plynnou látkou). Vzniká tzv. kombinační rozptyl světla, při kterém se po přechodu světla látkou pozoruje kromě základního úhlového kmitočtu ω_0 viditelného světla i světlo s úhlovým kmitočtem

$$\omega = \omega_0 \pm \omega_i, \quad (37.20)$$

kde ω_i jsou úhlové kmitočty příslušné čarám vibračně-rotačních spekter. Tento jev můžeme vysvětlit i pomocí klasické fyziky, avšak adekvátnější a v podstatě i jednodušší výklad poskytuje kvantová teorie. Při absorpci fotonu $\hbar\omega_0$ se část této energie spotřebuje na excitaci molekuly do vybuzeného stavu, zbytek $\hbar(\omega_0 - \omega_i)$ se emituje, resp. když již molekula byla excitovaná a absorbovala foton $\hbar\omega_0$, emituje celou energii, tj. $\hbar(\omega_0 + \omega_i)$.

Měření čar charakterizujících záření vytvořené kombinačním rozptylem, neboli tzv. Ramanova spektroskopie, je v současnosti velmi rozšířenou metodou zkoumání vlastností molekul. V případě složitějších molekul jsou však vztahy podstatně složitější, než jsme je v tomto článku uvedli.

VAVILOV Sergej Ivanovič, 1891-1951, sovětský vědec a zanícený organizátor vědecké práce ve fyzice. Zabýval se hlavně fyzikální optikou a většinu vědeckých prací publikoval o luminiscenci vyvolané fyzikálními, chemickými nebo biologickými faktory. Jeho metoda luminiscenční analýzy našla uplatnění ve vědě a technice. Nesporný je rovněž podíl Vavilova na úspěchu jeho žáka P.A.Čerenkova.

RAMAN Chandrasekkara Venkata, nar. 1888, indický fyzik. Zabýval se optikou, akustikou a molekulární fyzikou. R. 1928 objevil tzv. kombinační rozptyl světla (Ramanův jev), který umožňuje výzkum energetických stavů a struktur molekul. Za tento objev byl roku 1930 poctěn Nobelovou cenou.