

Lineární funkce c, l , je $\ln \frac{\Phi_0}{\Phi} = A_{nat} = -\ln T = \epsilon_n \cdot l \cdot c$ 12

Dekadický Logaritmus **BUNSENOVA** varianta

$$\log \frac{\Phi_0}{\Phi} = \boxed{\epsilon'_n \cdot l \cdot c = A} - \log T \quad \text{VÝHRADNĚ Pr}$$

$$\Phi = \Phi_0 \cdot 10^{-\epsilon_n \cdot l \cdot c} \quad A_{nat} = 2,303A \sim \text{přepočet}$$

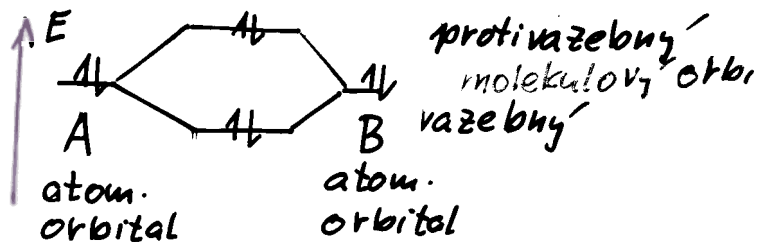
ABSORPČNÍ MOLEKULOVÁ SPEKTROSKOPIE V UV-VIS OBLASTI

PODSTATA SPEKTER

MOLEKULOVÉ ORBITALY - metoda MO-LCAO

$$\psi_1 = c_1 \psi_a + c_2 \psi_b$$

$$\psi_2 = c_1 \psi_a - c_2 \psi_b$$



SYMBOLIKA MOLEKULOVÝCH ORBITALŮ

osové kvantové číslo λ - analogie vedlejšího (orbitálního) kvantového čísla l atomů

λ - kvantuje úhlový (orbitální) moment hybnosti elektronu na dané energ. hladině molekuly $p_\lambda = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\lambda(\lambda+1)}$
jednoelektronové orb.

λ	0	1	2	3	4	
orbital	σ	π	δ	ϕ	γ	σ, π - vazebný σ^*, π^* - protivazebný

celkové orbitální kvantové číslo $\Lambda \sim L$ pro atomy

$$\Lambda = \sum_i \lambda_i$$

Λ	0	1	2	3	4
orbital	Σ	Π	Δ	Φ	Γ

PAULIHO PRINCIP: hladina ~ max. 2 elektrony ¹³
(opačné spiny)

Celkové spinové kvantové číslo

$$S = \sum \pm s_i \quad s_i = \frac{1}{2} \quad ; \oplus \text{ pro elektrony paralelní; } m_s = \frac{1}{2}$$

$$\ominus \text{ pro elektrony antiparal.; } m_s = -\frac{1}{2}$$

Zaplněné hladiny $S=0$

MULTIPLICITA $2S+1$ - štěpení hladin

Symbol energetické hladiny molekuly (term)



dublety \sum Π Δ triplet \sum

ROZLIŠENÍ PODLE SYMETRIE

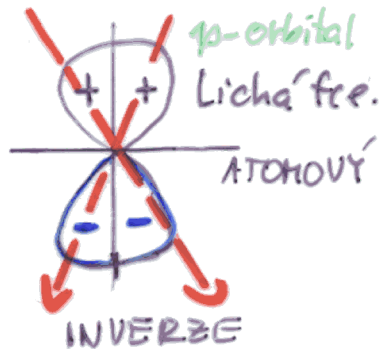
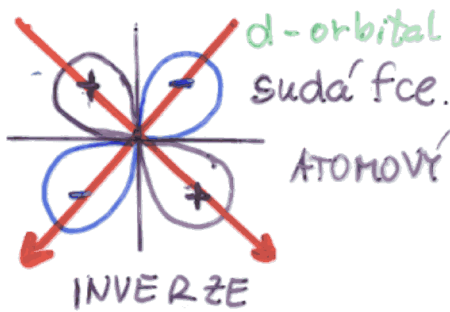
FUNKCE

SUDÁ $f(x) = f(-x)$

LICHÁ $f(-x) = -f(x)$

F. $\left\{ \begin{array}{l} \text{SUDÁ: NEMĚNÍ} \\ \text{LICHÁ: MĚNÍ} \end{array} \right\}$

PŘI INVERZI DLE POČÁTKU SOUŘ. ZNAMÉNKO



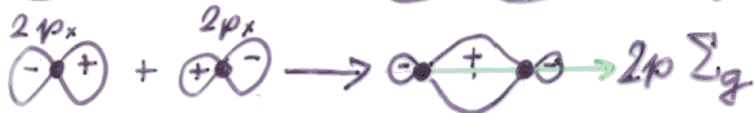
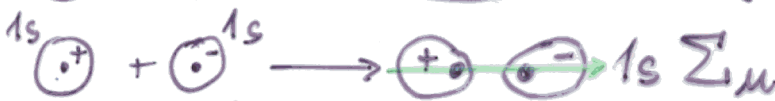
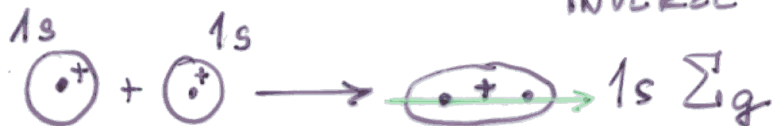
MOLEKULOVÉ ORBITALY

SUDÉ $\dots g$

LICHÉ $\dots u$

GERADE, UNGERADE

$$\lambda = \Lambda = 0$$



vazebný $s \sigma_g$
mom. hybn. = 0

protivazebný $s \sigma_u^*$

vazebný $p \sigma_g$
mom. h. = 0

protivazebný $p \sigma_u^*$

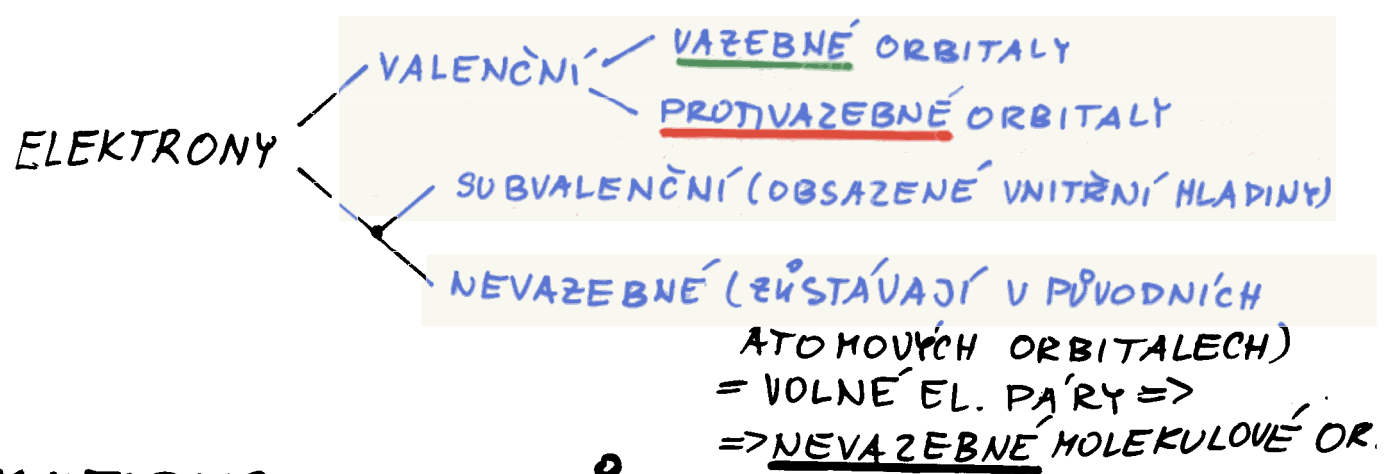
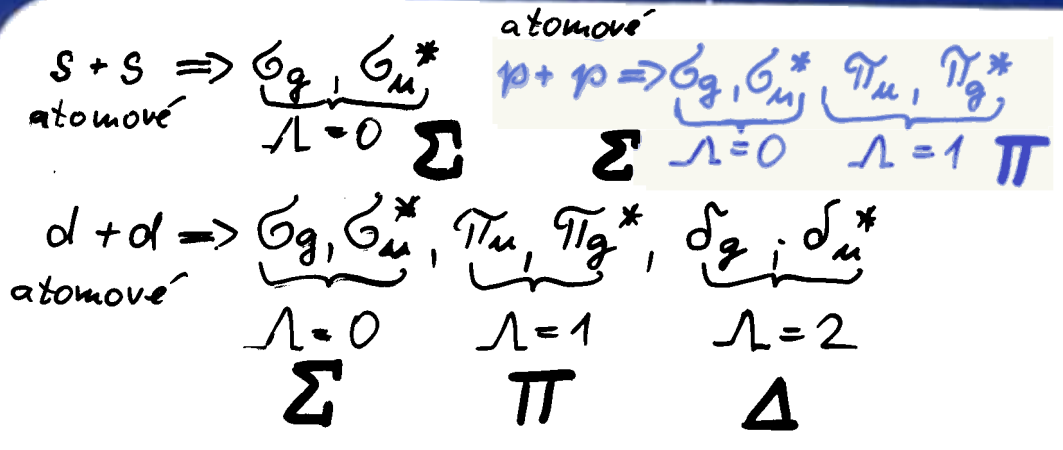
vazebný $p \pi_u$
mom. hybn. $\neq 0$

protivazebný $p \pi_g$

SYMETRICKÉ
PODLE OSY
SPOJUJÍCÍ
JÁDRA

$$\Rightarrow \lambda = \Lambda = 0$$

$$\Lambda = 1$$

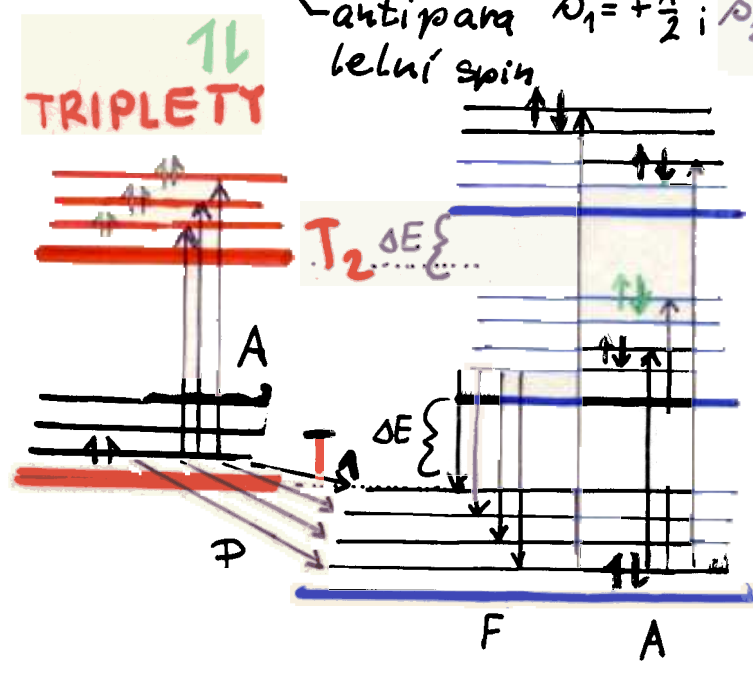


MULTIPLICITA TERMŮ

DŮSLEDEK KOMBINACE PROSTOROVÝCH A SPINOVÝCH FUNKCI

2 elektrony

- paralelní spin $\uparrow\uparrow \quad \sigma_1 = \frac{1}{2}; \sigma_2 = \frac{1}{2} \quad S = \sigma_1 + \sigma_2 = 1 \quad 2S+1 = 3$ **TRIPLET**
- antiparalelní spin $\uparrow\downarrow \quad \sigma_1 = +\frac{1}{2}; \sigma_2 = -\frac{1}{2} \quad S = \sigma_1 + \sigma_2 = 0 \quad 2S+1 = 1$ **SINGLET**



SINGLETY

$S_2 \quad E_T < E_S$
 $E_{T1} < E_{S1} \quad E_{T2} < E_{S2}$
 $\Delta E = E_{Tn} - E_{Sn}$

S_1 SINGLETOVÉ-TRIPLETNÍ STĚPENÍ

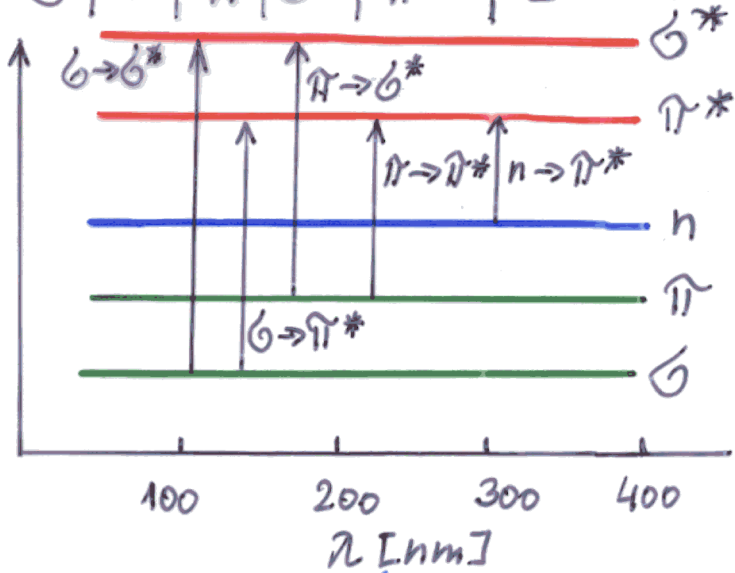
VÝMĚNNÉ INTERAKCE

$S_0 (S_0)$

TYPY ELEKTRONICKÝCH PŘECHODŮ V MOLEKULÁCH A JEJICH PROJEVY VE SPEKTRU

15

$\sigma, \pi, n, \sigma^*, \pi^*$; ENERGIE: $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$



CHROMOFOR

oblast molekuly

↓
lokalizace elektronických přechodů při absorpci

6 TYPŮ:

- $\sigma \rightarrow \sigma^* (\sigma\sigma^*)$
 - $\sigma \rightarrow \pi^* (\sigma\pi^*)$
 - $\pi \rightarrow \sigma^* (\pi\sigma^*)$
 - $\pi \rightarrow \pi^* (\pi\pi^*)$
 - $n \rightarrow \pi^* (n\pi^*)$
 - $n \rightarrow \sigma^* (n\sigma^*)$
- } MALÝ VÝZNAM

NEKONJUGOVANÉ CHROMOFORY

- 1) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ - vzdálená UV oblast (< 150 nm)
 - jednoduché vazby v nasycených HC
 - nespecifické informace \Rightarrow malé využití
- 2) $n \rightarrow \sigma^*$ - i blízká UV oblast
 - molekuly s volnými el. páry (v ne vazeb. orbitalech)
 - O, S, N** i $E, \lambda = f(\text{ELEKTRONEGATIVITA})$
 - { čím menší elektronegativita
 - { tím delší λ $\text{CH}_3\text{Cl}, \text{CH}_3\text{Br}, \text{CH}_3\text{I}$
 - $173 \text{ nm} \longrightarrow 258 \text{ nm}$
- 3) $\pi \rightarrow \pi^*$ - nenasyčené sloučeniny VUV ($\text{C}_2\text{H}_4 \sim 175 \text{ nm}$)
 - konjugace \Rightarrow delší λ
- 4) $n \rightarrow \pi^*$ - $270-290 \text{ nm}$
 - $-\text{C}=\text{O}, -\text{C}=\text{S}, -\text{N}=\text{O},$