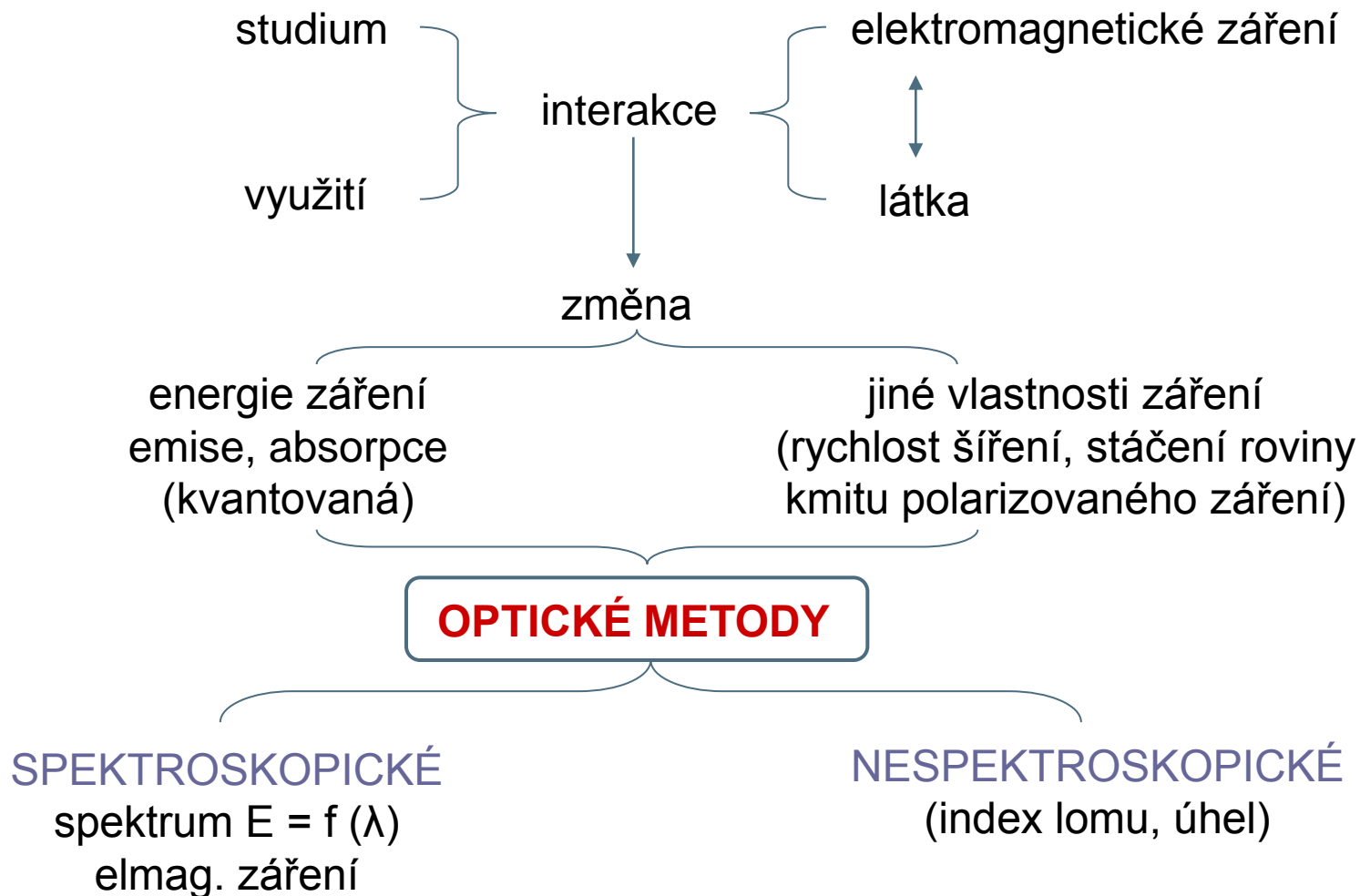
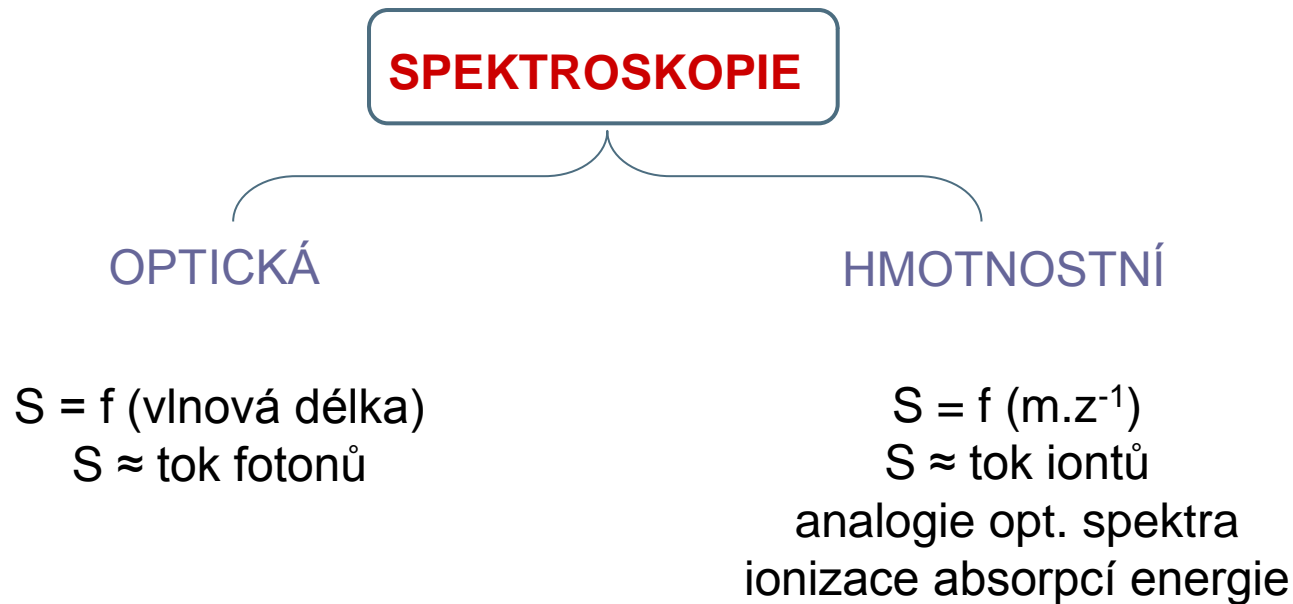

MOLEKULOVÁ SPEKTROMETRIE

Optické analytické metody



Optické analytické metody



Oblasti elektromagnetického záření a spektrální metody

oblast záření	λ (μm)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ν (Hz)	E (eV)	typ. excit.	metoda		
kosmické z.	E-8	E12	E22	E8	at. jádra	Mössbauerova s.		
gama z.	E-6	E10	E20	E6				
RTG z.	E-5	E9	E19	E5			vnitřní el.	RTG spektrosk.
	E-2	E6	E16	E2				

poznámka E12 = 10^{12} atd

Oblasti elektromagnetického záření a spektrální metody – MOLEKULOVÁ S.

oblast záření	λ (μm)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ν (Hz)	E (eV)	typ. excit.	metoda
UV vzdálená	E-2	E6	E16	E2	valenční el.	AAS, AES, AF, MAS
UV blízká	0,2	E4	E15	6,2		
viditelná	0,4	E4	E14	3,1	valenční el.	molekulová luminiscence
	0,8	E4	E14	1,5		
IR blízká	2	E3	E14	0,6	vibrace a rotace molekul	Infračervená a Ramanova spektroskopie
IR střední	20	500	E13	0,06		
IR vzdálená	100	100	E12	E-2	rotace mol.	Mikrovlnná spektroskopie
mikrovlnná					rotace mol.	

Oblasti elektromagnetického záření a spektrální metody

oblast záření	λ (μm)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ν (Hz)	E (eV)	typ. excit.	metoda
mikrovlnná	100	100	E12	E-2	rotace mol.	
radar	E4	1	E10	E-4		spiny elektr.
televize	E6	E-2	E8	E-6	jaderné spiny	Nukleární magnetická resonanční sp. (NMR)
radiové vlny	E8	E-4	E6	E-8		
	E10	E-6	E4	E-10		

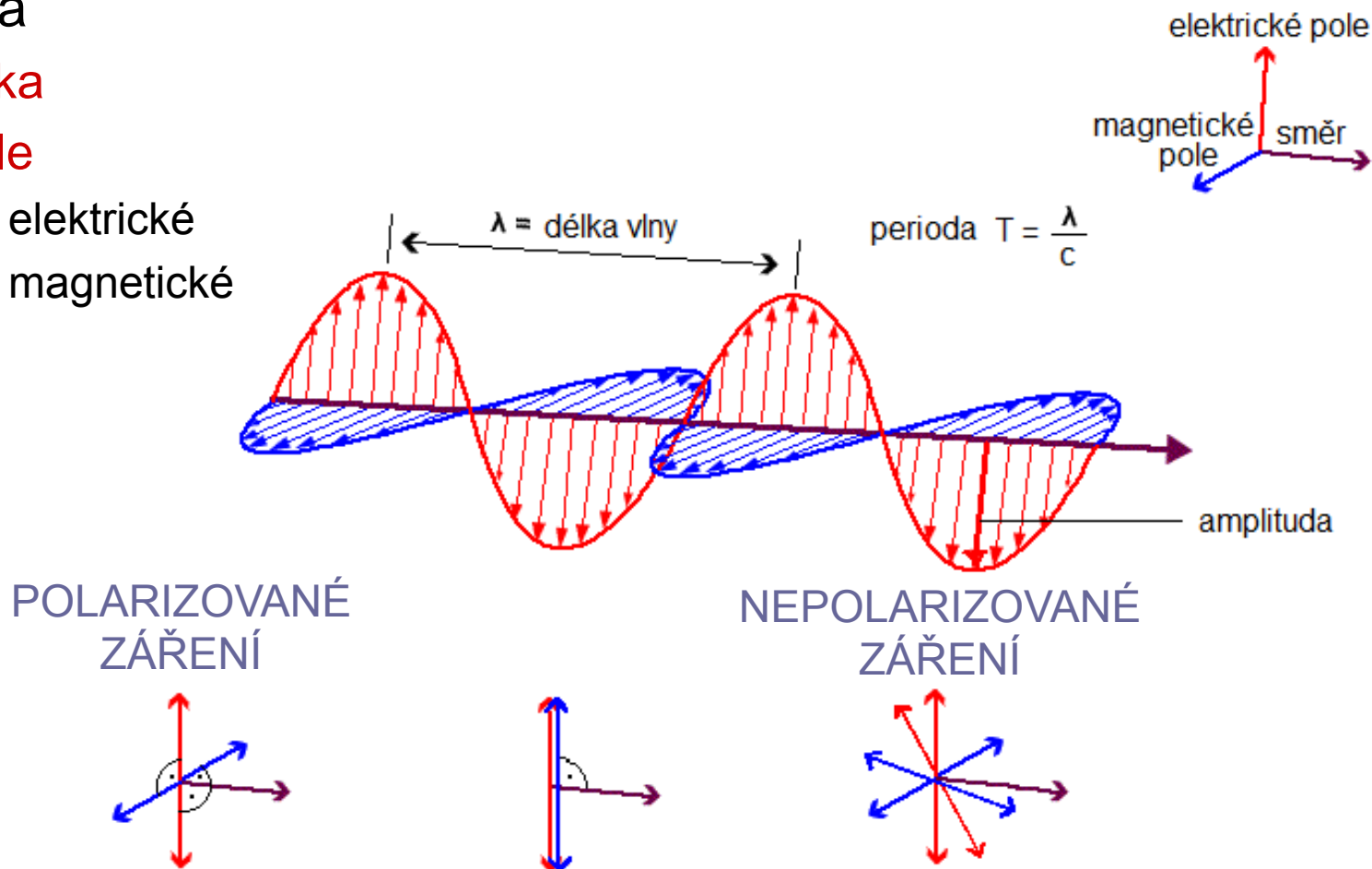
Elektromagnetické záření

- hmota

- látka

- pole

- elektrické
 - magnetické



Elektromagnetické záření

- charakter
 - vlnový
 - korpuskulární (fotoelektrický jev)
- Planckův zákon $\varepsilon = E_2 - E_1 = h \cdot \nu$
 - $c = \lambda \cdot \nu$ ν - kmitočet, λ - vlnová délka, c - rychlost světla (ve vakuu), f - frekvence
 - $v \leq c$; $N = \frac{c}{v}$; N - absolutní index lomu v daném prostředí $N \geq 1$
 - $c = 299\,792\,458 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
 - ν - nezávisí na prostředí (tj. na indexu lomu) $\rightarrow \lambda$
 - λ - závisí na indexu lomu $\lambda = \frac{v}{\nu} = \frac{c}{\nu} \cdot \frac{1}{N}$
- vlnová délka je ve vzduchu (skle atd...) vždy kratší než ve vakuu

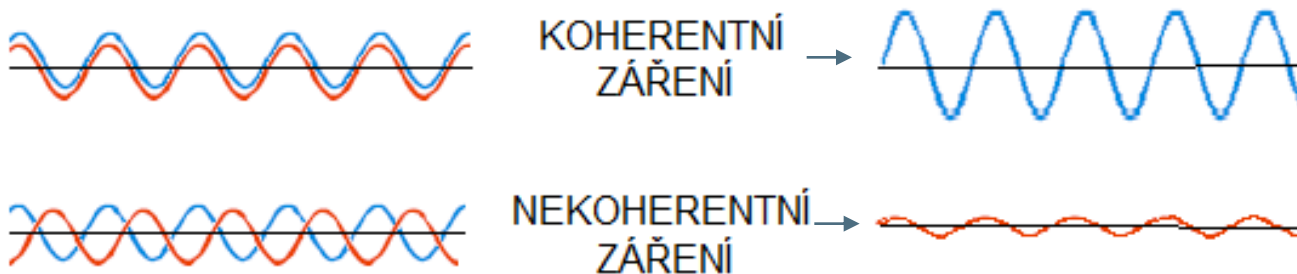
Elektromagnetické záření

- vlnočet $\tilde{\nu}$, σ
 - počet vln na jednotku délky
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \nu = \tilde{\nu} \cdot c \text{ (vakuum)}$$
- energie záření
 - přímo úměrná frekvenci (kmitočtu)
vlnočtu
 - nepřímo úměrná vlnové délce
$$\varepsilon = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$
- jednotky: λ : 1 nm = 10^{-3} μm = 10^{-6} mm = 10^{-9} m
 - nepovolená: Å (angström) = 0,1 nm = 10^{-10} m
 - rozlišení spekt. čar a šířka spekt. intervalu v atomové spektroskopii: 1 pm (pikometr) = 10^{-3} nm
$$\tilde{\nu} : \text{m}^{-1}; \text{cm}^{-1} \equiv 1 \text{ K (KAYSER)}$$

Elektromagnetické záření

- standardy vlnových délek
 - vlnový normál – **primární standard** – oranžová sp.
 - čára kryptonu Kr^{86} 605,7802106 nm
 - **sekundární standard**
 - čáry Fe, Ne, Kr

- fáze $\varphi = 2\pi \cdot \frac{t}{T} = 2\pi\nu \cdot t$ fázový posun

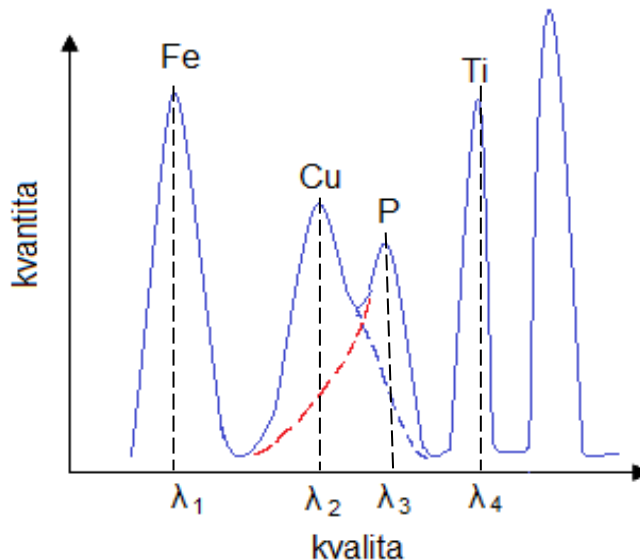


$$u_1 = A \sin(2\pi\nu \cdot t + \varphi_1) \quad u_2 = A \sin(2\pi\nu \cdot t + \varphi_2)$$

Elektromagnetické záření

- je charakterizováno
 - frekvencí (kmitočtem)
 - vlnovou délkou
 - rychlostí
 - energií $\approx A^2$ (čtverec amplitudy)
 - polarizací
 - koherencí

Kvalitativní a kvantitativní aspekty záření



KVALITA - poloha maxima signálu na ose $\lambda, \tilde{\nu}, \nu$

KVANTITA - velikost signálu při dané hodnotě $\lambda, \tilde{\nu}, \nu$

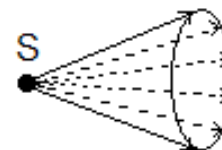
■ předpoklady kvality a kvantity

- 1) **citlivost** (směrnice kalibrační závislosti $S = k \cdot c + g$, minimální vliv osnovy na citlivost)
- 2) **selektivita** – rozlišení signálů – interference (přesnost x správnost)
- 3) **linearita** $S = k \cdot c + g$
- 4) **přesnost** → **opakovatelnost** → **reprodukovatelnost**

MĚŘENÍ SIGNÁLU - FOTOMETRIE

Měření energie transportované zářením

- vymezení prostoru transportu
 - svazek paprsků, obalová plocha (kuželová)
 - divergentní
 - konvergentní



1) **ZÁŘIVÝ TOK** $d\phi_e = \frac{dQ_e}{dt}$ [W] (tok záření)

kosinový zářič Lamb. zákon

energie vyzářená do prostoru za jednotku času

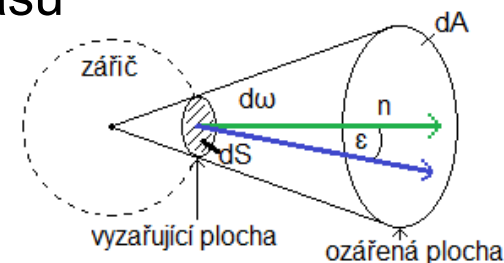
$$d\phi_e = L_e \cdot dS \cdot d\omega \cos \varepsilon$$

$d\omega$ - element prostorového úhlu [sr]

dS - element plochy zářiče

ε - úhel, který svírá normála plošky dS se směrem toku

(max Φ při $\varepsilon = 0$)



Měření energie transportované zářením

2) **ZÁŘ** [W.sr⁻¹.m⁻²]

L_e - podíl Φ připadající na *jednotkovou plochu* povrchu zářiče, vysílaný do *jednotkového prostorového úhlu* ve směru paprsku, který svírá s normálou plochy dS úhel ε

3) **ZÁŘIVOST** $I_e = \frac{d\phi_e}{d\omega}$ [W.sr⁻¹]

4) **INTENZITA VYZÁŘENÍ** $M_e = \frac{d\phi_e}{dS}$ [W.m⁻²]

5) **OZÁŘENÍ** $E_e = \frac{d\phi_e}{dA}$ [W.m⁻²]
A – ozářená plocha

Fotometrie

OBJEKTIVNÍ

(objektivní měření zářivého toku v celém rozsahu vlnových délek)

Q_e **zářivá energie** [J], [W.s]
 $J = \text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$

Φ_e **zářivý tok, tok záření**
[W] = [J.s⁻¹]

I_e **zářivost** [W.sr⁻¹]

intenzita ozařování, ozáření
[W.m⁻²]

zář, měrná zářivost [W.sr⁻¹.m⁻²]

expoze, osvit [J.m⁻²]

SUBJEKTIVNÍ

(oblast 400-760 nm – viditelné světlo – dříve subjektivní srovnání metody)

Q **světelné množství** [lm.s] -
lumensekunda \approx [cd.s.sr]

Φ **tok světla, světelný tok**
[lm] = [cd.sr]

I **svítivost** kandela [cd]

E **osvětlení** [lx] = lux,
[cd.m⁻².sr]

L **jas** [cd.m⁻²]

H **expoze, osvit** [lx.s], luxsekunda

Fotometrie

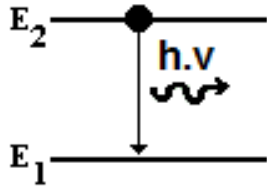
- **kandela (SI)**

- svítivost absolutně černého tělesa v kolmém směru k povrchu velikosti $1/600\,000\text{ m}^2$ při teplotě tuhnutí platiny a při tlaku $101,325\text{ kPa}$

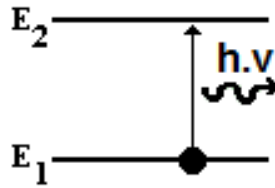
- **mechanický ekvivalent světla**

- zářivý tok světla $\lambda = 555\text{ nm}$ (OKO), jehož světelný tok je **1 LUMEN**
 - $M = 0,00147\text{ W}\cdot\text{lm}^{-1}$
 - $K_m = 680\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$

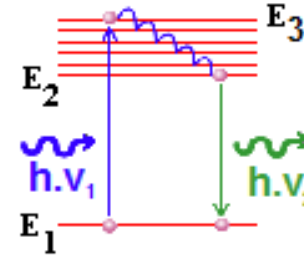
Typy interakcí záření - hmota



EMISE



ABSORPCE



FLUORESCENCE

- emisi předchází excitace
 - srážková - ionty (atom. metody)
 - zářivá (fotonové buzení) - fluorimetrie, fluorescence
 - proudem elektronů

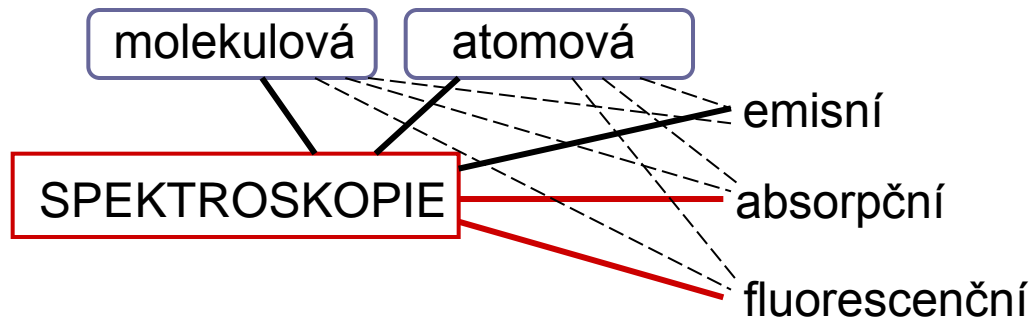
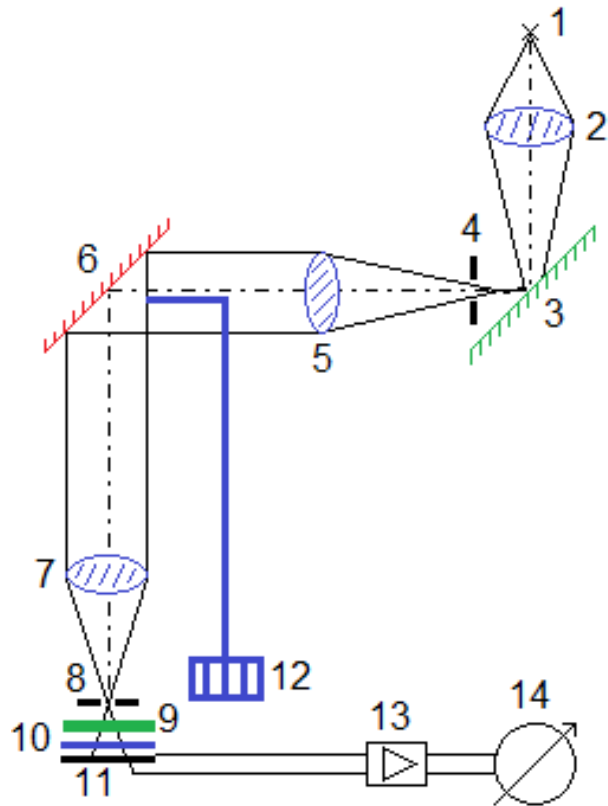


Schéma jednopaprskového mřížkového spektrofotometru SPEKOL

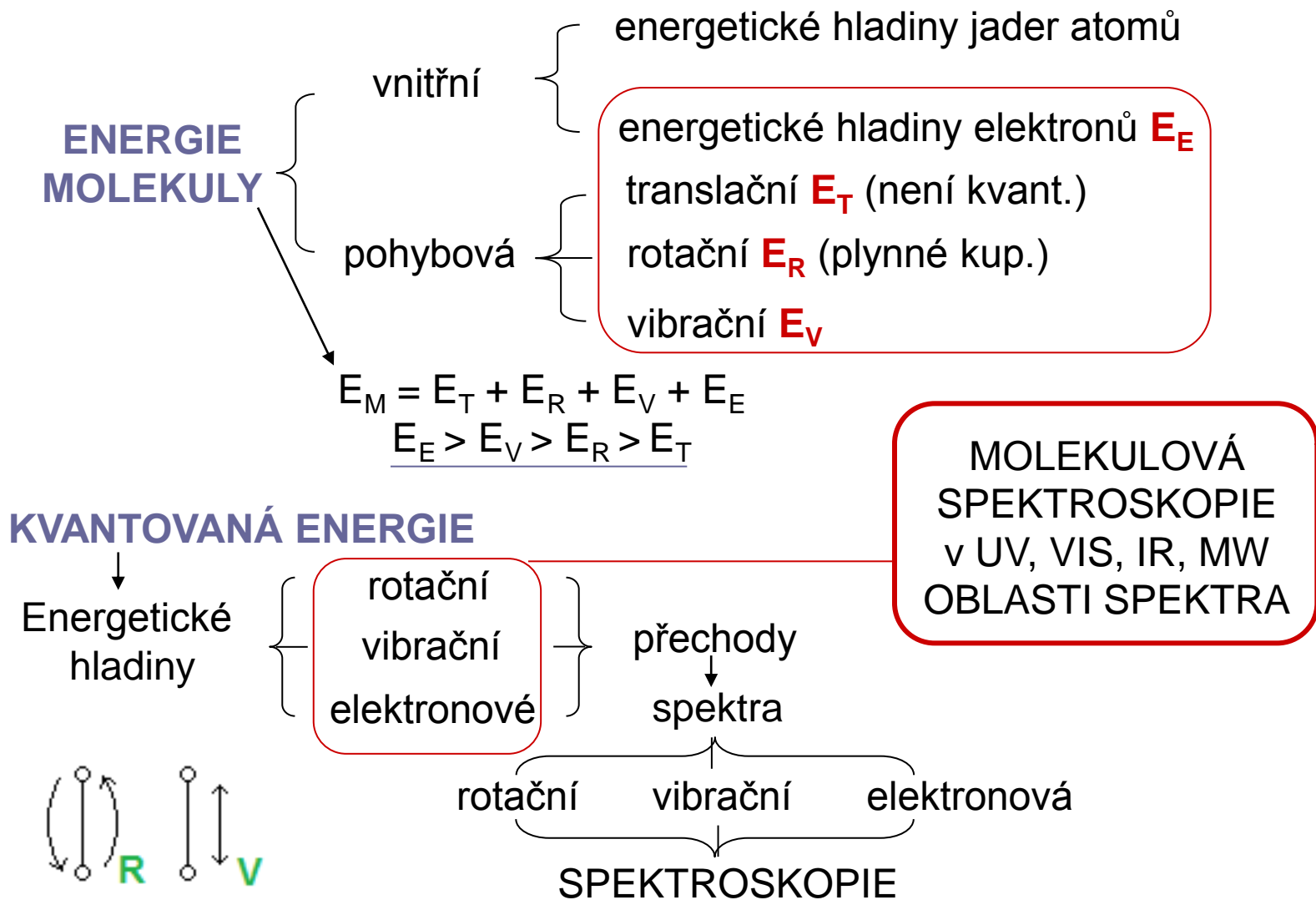


- 1 - světelný zdroj
- 2 - kondenzor
- 3 - zrcadlo
- 4 - vstupní štěrba
- 5 a 7 - kolimátorový objektiv
- 6 - mřížka na odraz
- 8 - výstupní štěrba
- 9 - kyveta se vzorkem
- 10 - barevný filtr
- 11 - selenový fotočlánek
- 12 - nastavení vlnových délek
- 13 - tranzistorový zesilovač
- 14 - indikační přístroj

Molekulová spektroskopie

- soubor metod založený na využití těch vlastností molekul, které jsou spojeny s přítomností **KOVALENTNÍCH a KOORDINAČNÍCH VAZEB**
- **spektrum** – závislost veličiny úměrné velikosti zářivého toku nebo jeho úbytku na veličině úměrné energii monochromatického záření (tj. na λ , ν , $\tilde{\nu}$)
- rozdělení metod
 - podle interakce látka-záření
 - podle spektrální oblasti
 - podle signálu
 - emisní
 - absorpční

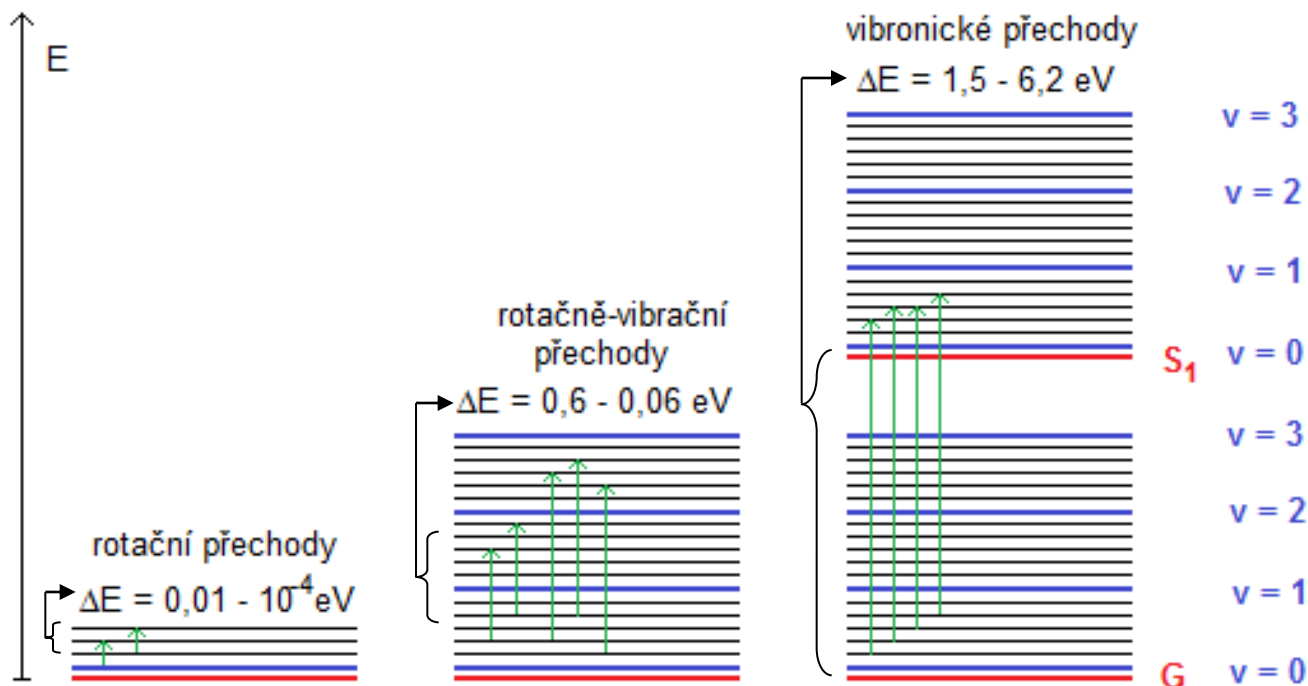
Interakce záření s hmotou



Molekulová spektroskopie i UV, VIS, IR, MW oblasti spektra

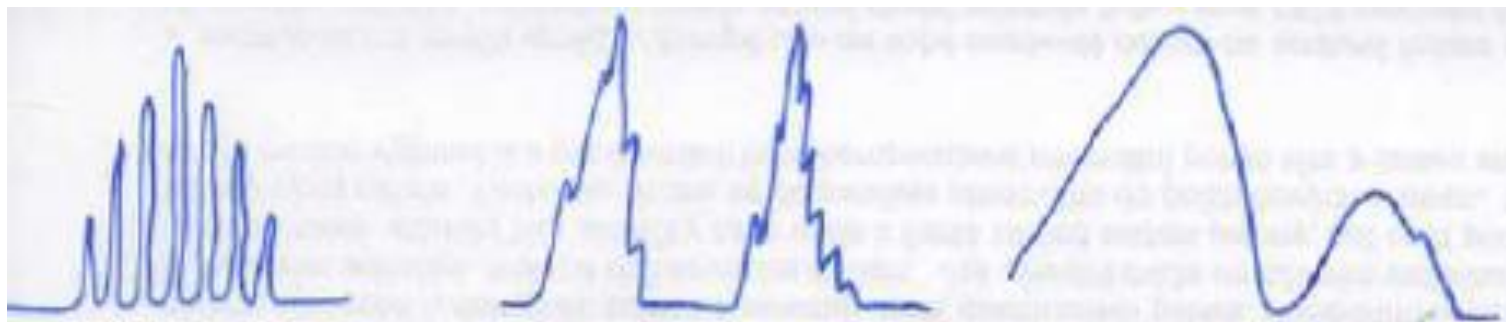
podle typu kvantového přechodu	podle spektrální oblasti		
	UV-VIS 50 - 800 nm	IR 1 - 100 μm	MW 1 - 10 mm
elektronická spektroskopie (vibrační přechody)	1) UV-VIS absorp. spektroskopie 2) luminiscenční spektroskopie		
vibrační spektroskopie (rotačně-vibrační přechody)	Ramanova spektroskopie (kombinační rozptyl záření)	Infračervená absorpční spektroskopie	
rotační spektroskopie (rotační přechody)	Ramanova spektroskopie		Mikrovlnná spektroskopie absorpční

Molekulová spektroskopie i UV, VIS, IR, MW oblasti spektra



- **výběrová pravidla**
- **dovolené přechody: změna dipólmomentu molekuly**

Molekulová spektroskopie i UV, VIS, IR, MW oblasti spektra



ROTAČNÍ SPEKTRUM

(jen plyny)
50 μm - 1 mm

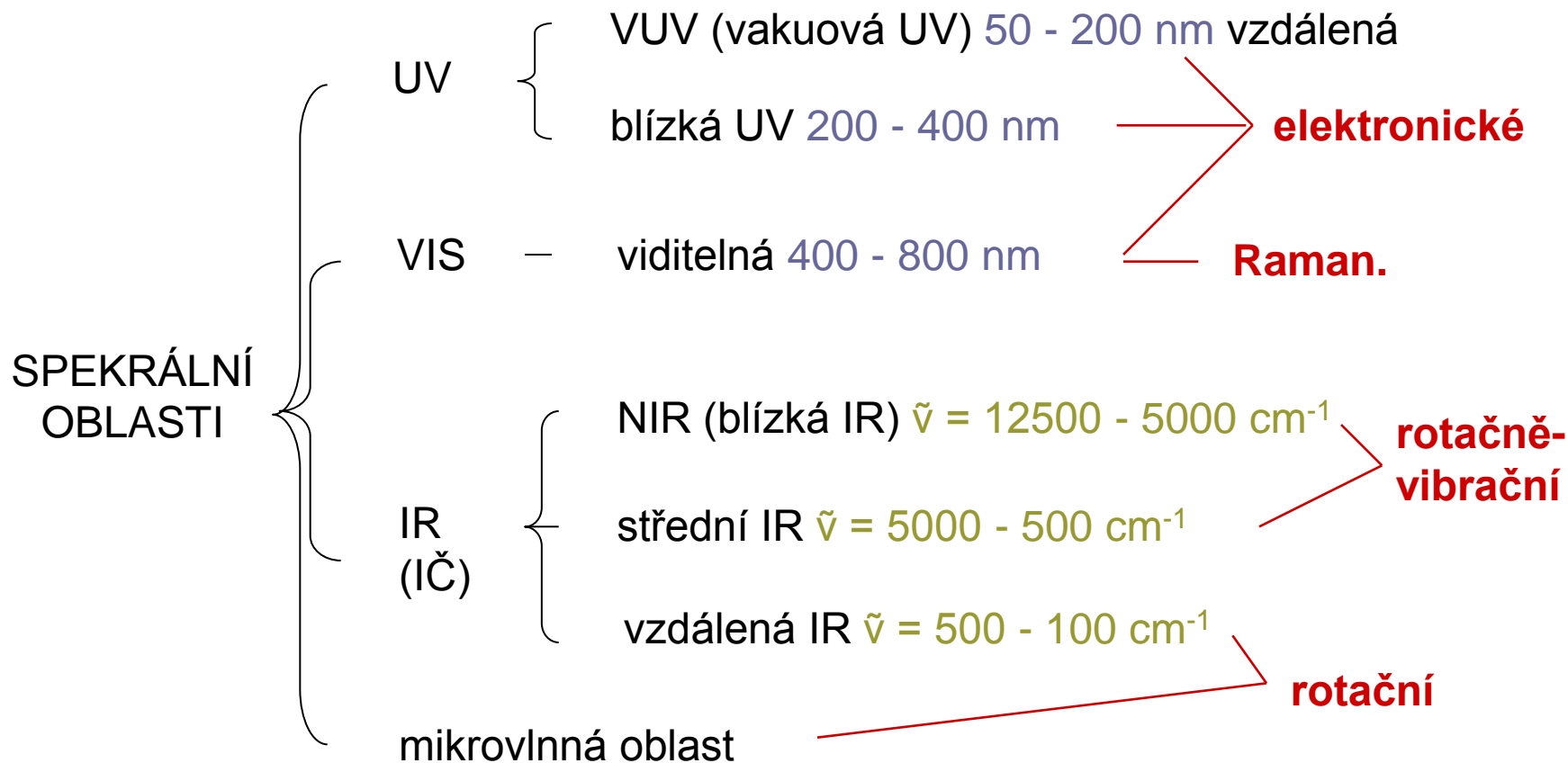
ROTAČNÍ-VIBRAČNÍ SPEKTRUM

(kapalina)
800 nm - 50 μm

ELEKTRONICKÉ SPEKTRUM

(50) 200 - 800 nm

Molekulová spektroskopie i UV, VIS, IR, MW oblasti spektra



Molekulová spektroskopie i UV, VIS, IR, MW oblasti spektra

- signál: emisní, absorpční (luminiscenční)

- absorpčně-spektrometrické veličiny

- tok - dopadající Φ_0
- propuštěný Φ

- **transmittance** $T = \left(\frac{\phi}{\phi_0}\right) \cdot 100 \quad [\%] \quad 0 \leq T \leq 100 \quad [\%]$

$$T = \left(\frac{\phi}{\phi_0}\right) \quad 0 \leq T \leq 1$$

- **absorptance** $\alpha = 1 - T = \frac{(\phi_0 - \phi)}{\phi_0} \quad 1 \geq \alpha \geq 0$

$$\alpha = 100 - T \quad 100 \geq \alpha \geq 0 \quad [\%]$$

- **absorbance** $A = \log\left(\frac{\phi_0}{\phi}\right) = -\log T \quad 0 \leq A \leq \infty$

$$A = \log\left(\frac{100}{T[\%]}\right) = 2 - \log T[\%]$$

Molekulová spektroskopie i UV, VIS, IR, MW oblasti spektra

- lineární funkcí c, l je $\ln \frac{\Phi_0}{\Phi} = A_{nat} = -\ln T = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c$

- dekadický logaritmus **BUNSENOVA** varianta

$$\log \frac{\Phi_0}{\Phi} = \boxed{\varepsilon'_{\lambda} \cdot l \cdot c = A} = -\log T$$

$$\Phi = \Phi_0 \cdot 10^{-\varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c}$$

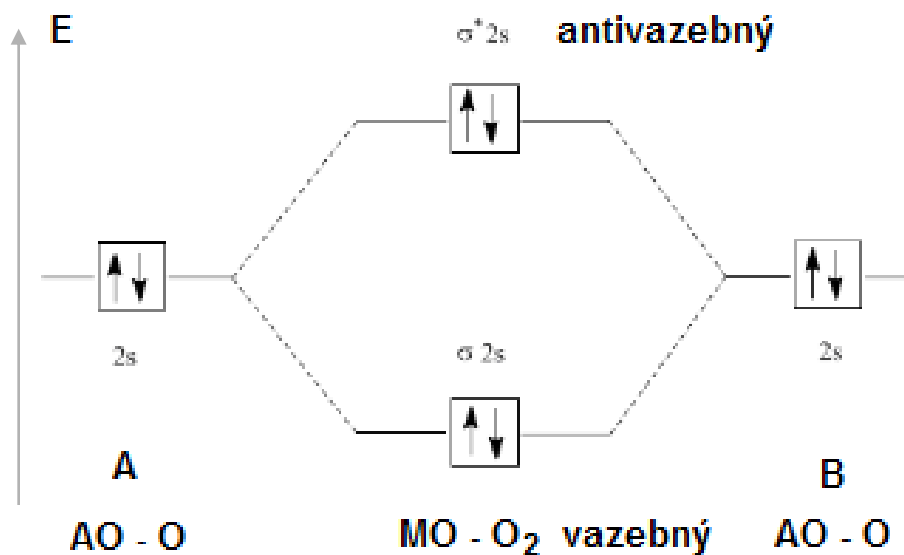
$$A_{nat} = 2,303A \approx \textit{prepocet}$$

Absorpční molekulová spektroskopie v UV-VIS oblasti, podstata spekter

- molekulové orbitály – metoda MO-LCAO

$$\psi_1 = C_1\psi_a + C_2\psi_b$$

$$\psi_2 = C_1\psi_a - C_2\psi_b$$



Absorpční molekulová spektroskopie v UV-VIS oblasti, podstata spekter

- symbolika molekulových orbitalů

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

- λ – kvantuje úhlový (orbitální) moment hybnosti elektronu na dané energetické hladině molekuly

$$p_\lambda = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\lambda(\lambda + 1)}$$

λ	0	1	2	3	4
orbital	σ	π	δ	ϕ	γ

σ, π - vazebný; σ^*, π^* - antivazebný

- **celkové orbitální kvantové číslo Λ** $\approx L$ pro atomy

Λ	0	1	2	3	4
orbital	Σ	Π	Δ	Φ	Γ

$$\Lambda = \sum_i \lambda_i$$

Pauliho princip

- hladina \approx max. 2 elektrony (opačné spiny)
- celkové spinové kvantové číslo

$$S = \sum \pm s_i \quad s_i = \frac{1}{2}$$

⊕ pro elektrony paralelní; $m_s = \frac{1}{2}$
⊖ pro elektrony antiparalelní; $m_s = -\frac{1}{2}$

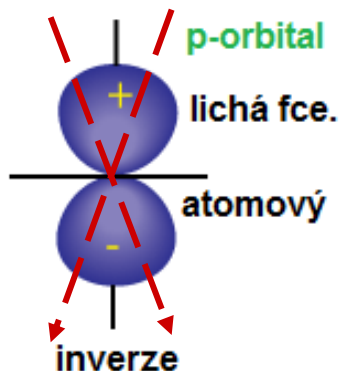
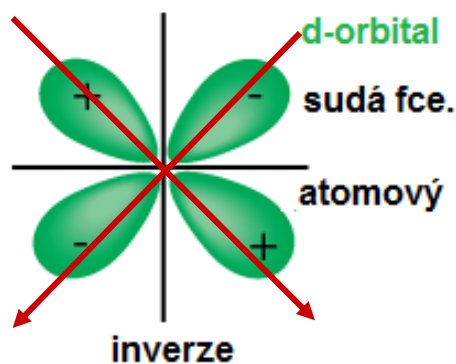
- zaplněné hladiny $S = 0$
- multiplicita $2S + 1$ – štěpení hladin
- symbol energetické hladiny molekuly (term) $^{2S+1}\Lambda$
- dublety $^2\Sigma$ $^2\Pi$ $^2\Delta$ triplet $^3\Sigma$

Rozlišení podle symetrie

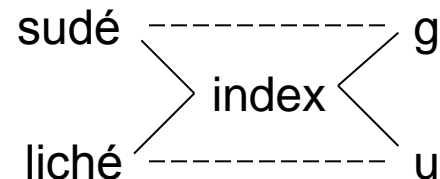
funkce {
SUDÁ $f(x) = f(-x)$
LICHÁ $f(-x) = -f(x)$

funkce {
sudá - nemění
lichá - mění

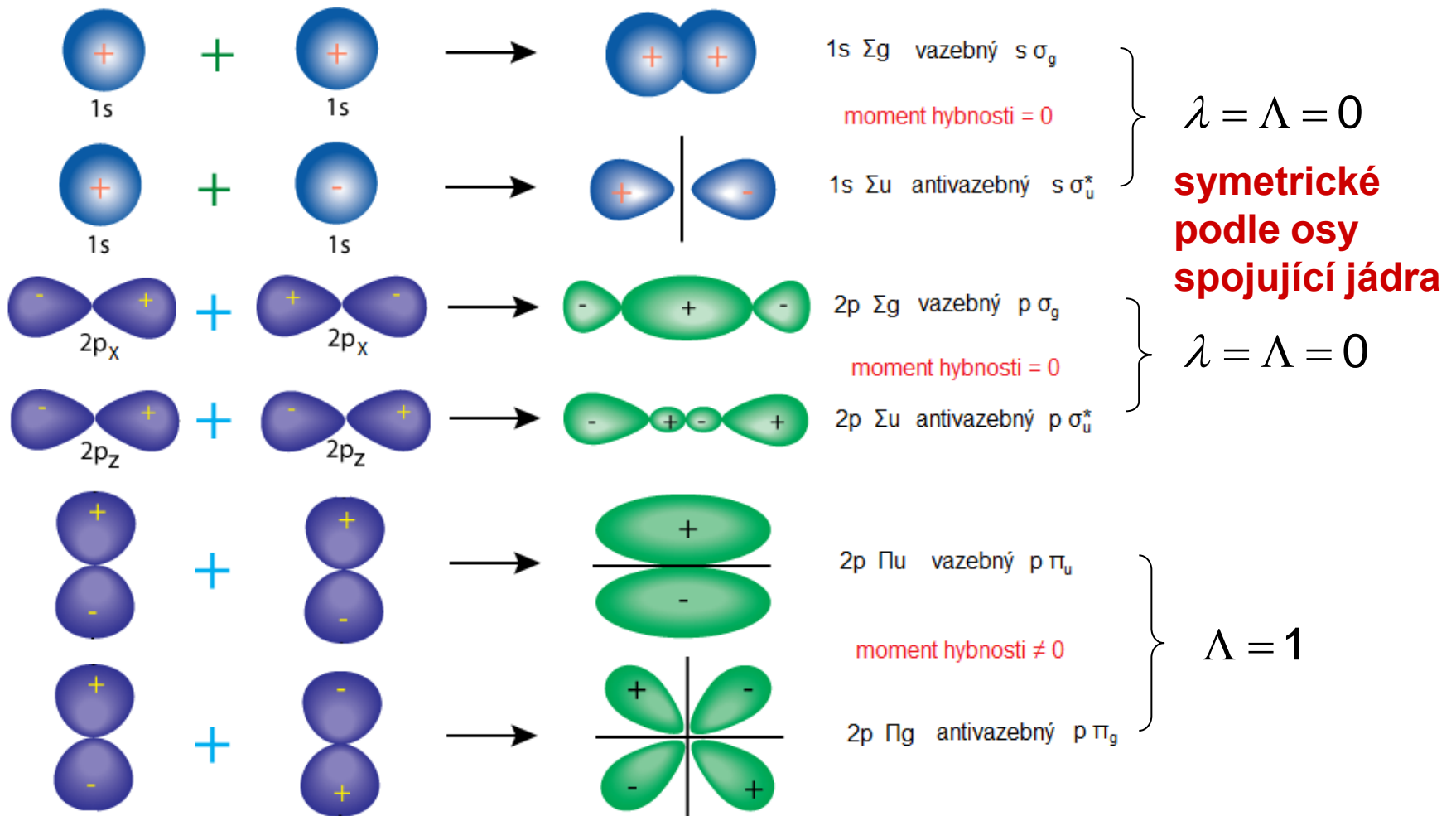
při inverzi dle počátku souř. znaménko

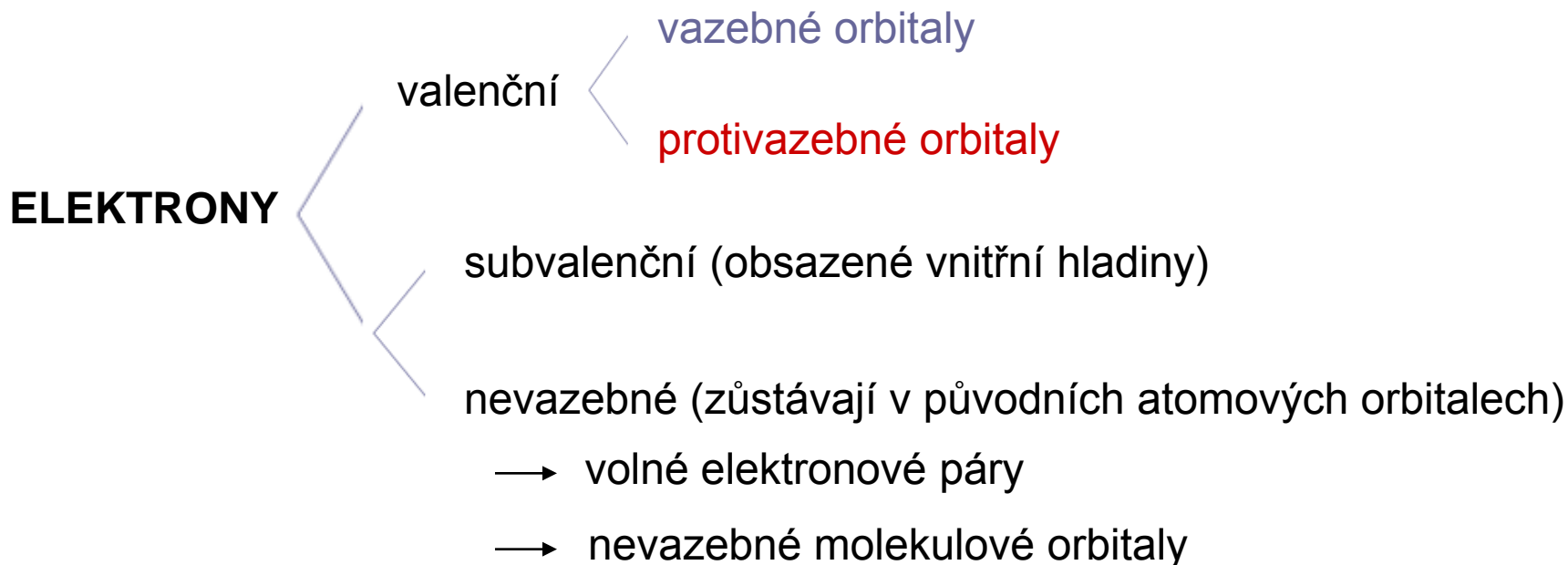
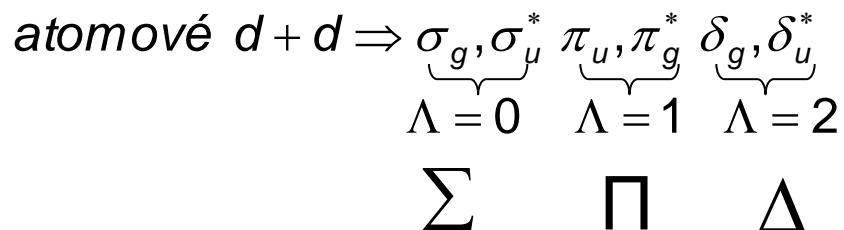
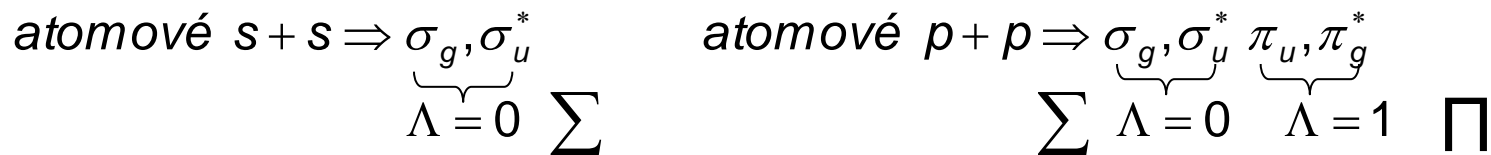


molekulové orbitály



GERADE, **U**NGERADE



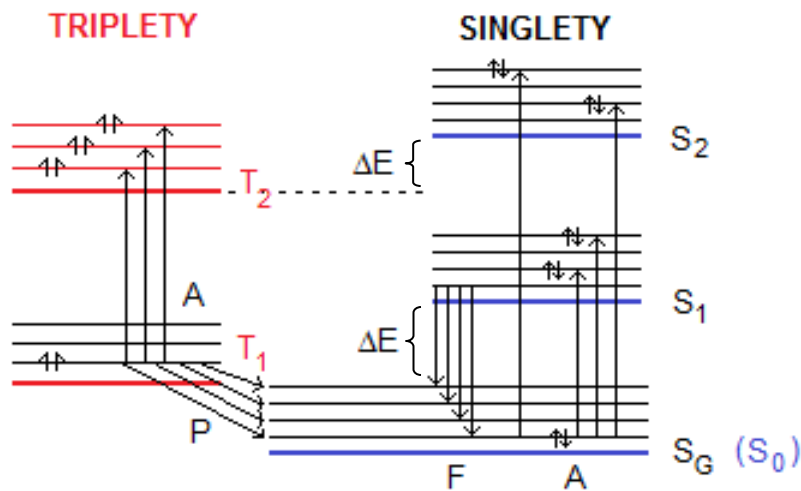


Multiplicita termů

- důsledek kombinace prostorových a spinových funkcí
- 2 elektrony

□ paralelní spin $s_1 = \frac{1}{2}; s_2 = \frac{1}{2}$ $S = s_1 + s_2 = 1$ TRIPLET
 $2S + 1 = 3$

□ antiparalelní spin $s_1 = +\frac{1}{2}; s_2 = -\frac{1}{2}$ $S = s_1 + s_2 = 0$ SINGLET
 $2S + 1 = 1$



$$E_T \triangleleft E_S$$

$$E_{T1} \triangleleft E_{S1} \quad E_{T2} \triangleleft E_{S2}$$

$$\Delta E = E_{Tn} - E_{Sn}$$

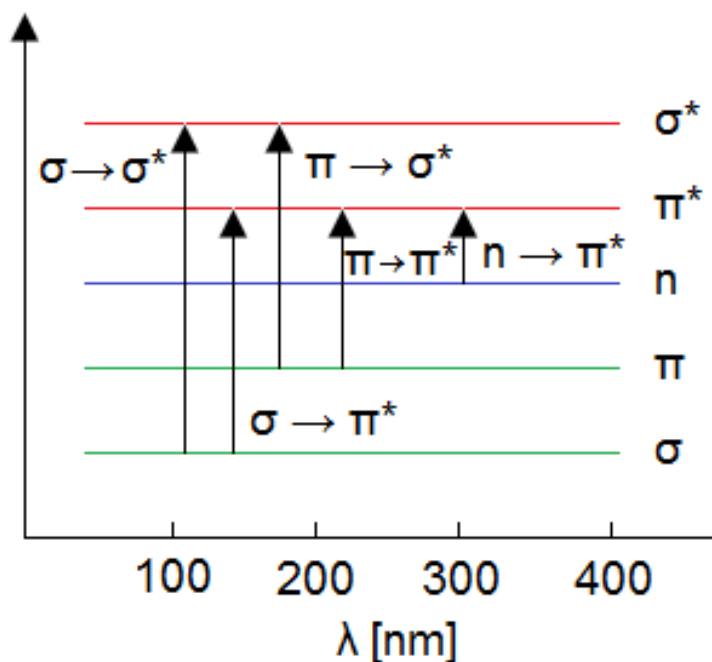
singletové-tripletové štěpení

výměnné interakce

Typy elektronických přechodů v molekulách a jejich projevy ve spektru

σ , π , n , σ^* , π^*

energie: $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$



NEKONJUGOVANÉ CHROMOFORY

CHROMOFOR

oblast molekuly \rightarrow lokalizace elektronických přechodů při absorpci

6 typů:

$\sigma \rightarrow \sigma^*$	$(\sigma\sigma^*)$	} malý význam
$\sigma \rightarrow \pi^*$	$(\sigma\pi^*)$	
$\pi \rightarrow \sigma^*$	$(\pi\sigma^*)$	
$\pi \rightarrow \pi^*$	$(\pi\pi^*)$	
$n \rightarrow \pi^*$	$(n\pi^*)$	
$n \rightarrow \sigma^*$	$(n\sigma^*)$	

Typy elektronických přechodů v molekulách a jejich projevy ve spektru

1) $\sigma \rightarrow \sigma^*$

- vzdálená UV oblast (< 150 nm)
- jednoduché vazby v nasycených HC
- nespecifické informace → malé využití

2) $n \rightarrow \sigma^*$

- i blízká UV oblast
- molekuly s volnými el. páry (v nevazeb. orbitalech) **O, S, N**;
- $E, \lambda = f$ (ELEKTRONEGATIVITY); čím menší elektronegativita, tím delší λ
 $\text{CH}_3\text{Cl}, \text{CH}_3\text{Br}, \text{CH}_3\text{I} 173 \text{ nm} \rightarrow 258 \text{ nm}$

3) $\pi \rightarrow \pi^*$

- nenasycené sloučeniny VUV ($\text{C}_2\text{H}_4 \approx 175 \text{ nm}$)
- konjugace → delší λ


4) $n \rightarrow \pi^*$

- 270 – 290 nm - $\text{C}=\text{O}$ > - $\text{C}=\text{S}$ > - $\text{N}=\text{O}$ >

Chemická teorie barevnosti

CHROMOFORY a AUXOCHROMY

VIS 400 – 760 nm

- 1) **CHROMOFOR** – „nositel barevnosti“ – funkční skupiny, strukturální prvky - C=C - C=C - - C=O - N=N -  - C≡C -
- 2) **AUXOCHROM** – vazba na chromofor – prohloubení barevnosti
- $\bar{O}H$ - $\bar{N}H_2$ - $\bar{C}l$ - $\bar{B}r$ (volné el. páry schopné konjugace s el. systémem chromoforu)

auxochrom → chromofor → posun a změna ϵ_r

Posun $\left\{ \begin{array}{l} \text{k delším } \lambda - \text{BATHOCHROMNÍ (červený)} \\ \text{ke kratším } \lambda - \text{HYPSOCHROMNÍ (modrý)} \end{array} \right.$

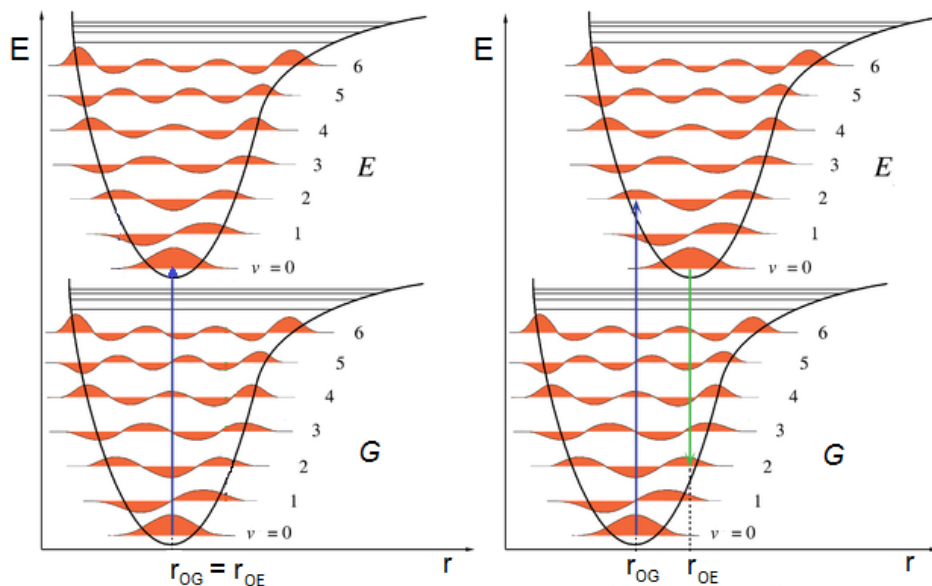
ϵ_r $\left\{ \begin{array}{l} \text{vzrůst} = \text{HYPERCHROMNÍ posun} \\ \text{pokles} = \text{HYPOCHROMNÍ posun} \end{array} \right.$

Chemická teorie barevnosti

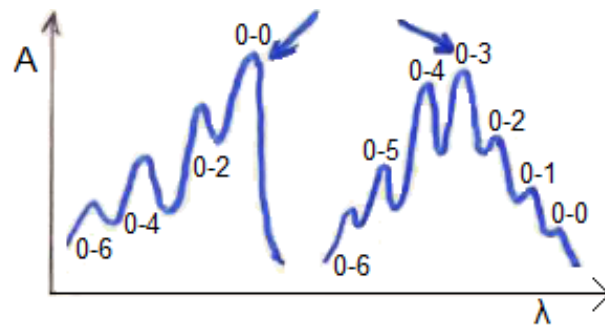
- významné absorpční pásy – při dlouhých vln. délkách
 - nejcharakterističtější pro danou látku
 - přechod elektronu mezi hladinami s nejmenší ΔE
 - z obsazeného orbitalu s největší energií **HOMO**
Highest Occupied Molecular Orbital
 - do volného orbitalu s nejnižší energií **LFMO**
Lowest Free Molecular Orbital
- poloha absorpčního pásu – řešení Schrödingerovy rovnice, aproximativní metody – π , n orbitaly, zanedbání σ
- π – elektronová aproximace (Hückel)

Tvar a vibrační struktura absorpčních pásů

Franck – Condonův princip



max. překryvy vlnových funkcí (max. signál)



Tvar a vibrační struktura absorpčních pásů

Franck – Condonův princip

vibrace molekuly $\approx 10^{-12}$ s
přechody elektronů $\approx 10^{-15}$ s

- 1) přechod elektronu ze stavu E proběhne při zachování mezijaderné vzdálenosti
- 2) tato vzdálenost může odpovídat stlačené konformaci vazby a proto dodatečně jádra zaujmou energeticky nejvýhodnější polohu

nejpravděpodobnější
změna vibračního stavu

\approx

maximální součin vibronických funkcí
základního a excitovaného stavu

Výběrová pravidla

- určují zda je určitý přechod elektronů dovolený nebo zakázaný
- 1) zakázané jsou přechody, při nichž se mění **multiplicita** (tj. přechody mezi singletovými a tripletovými stavy)
 - $2S + 1$ $S = \sum s_i$
 - podmínka abs. přechodu $\Delta S = 0$
 - výjimka: přechody triplet (exc.) \rightarrow singlet (zákl.)
(**FOSFORESCENCE**) spinově zakázané přechody

Výběrová pravidla

2) podmínkou absorpce záření je **změna dipólového momentu** molekuly

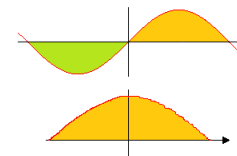
□ **moment přechodu** R_{mn}

$$R_{mn} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m \cdot \vec{R} \cdot \Psi_n d\tau \neq 0$$

- podmínka absorpce

\vec{R} - vektor dipólmomentu; Ψ_m, Ψ_n - vlnové funkce stavů m, n
 $+\infty, -\infty$ - symetrické meze integrace; $d\tau$ - prostorový element

INTEGRÁL < LICHÁ funkce = 0 (plochy se eliminují)
SUDÁ funkce $\neq 0$ (plochy se sčítají)



SOUČIN: sudá x sudá = lichá x lichá = SUDÁ
sudá x lichá = lichá x sudá = LICHÁ

\vec{R} je funkce lichá \rightarrow aby $R_{mn} \neq 0$, pak musí být $\Psi_m \cdot \Psi_n$ také lichý \rightarrow
 $\rightarrow \Psi_m$ sudá když Ψ_n lichá a naopak

Výběrová pravidla

- jedna z vln. funkcí (excit. nebo zákl. stavu) musí být **lichá**, druhá pak **sudá** → symetricky zakázané (dovolené) přechody
- analogie u atomových orbitalů
 - s – sudá, p – lichá, d – sudá, f – lichá →
s → p, p → d, d → f
 - s → s, p → p, d → d, f → f, s → d, p → f
- molekulové orbitály
 - **zakázané přechody**

g → g
u → u
- absorpční pásy
 - intenzivní (dovolené přechody)
 - slabé (zakázané přechody)

DOVOLENÉ
ZAKÁZANÉ

Výběřová pravidla

- 3) absorpce závisí na **úhlu** mezi \vec{R} a el. vektorem elektromagnetického záření

$$\uparrow \uparrow \approx \text{MAX}$$

$$\uparrow \rightarrow \approx 0$$

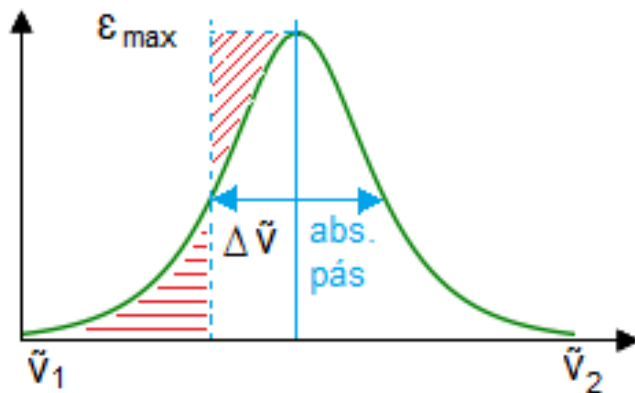
- statické orientace molekul
- el. vektor elmag. zář. kmitá ve všech směrech v rovině kolmé na směr šíření

Výběrová pravidla

- intenzita absorpčního pásu $\approx R_{mn}$
- síla oscilátoru (Oscillator Strength)

$$f_{mn} = \frac{8\pi \cdot c \cdot \nu_{mn}}{3h \cdot e^2} \cdot R_{mn}^2$$

pološířka = šířka v poloviční výšce



$$\frac{\epsilon_{\max}}{2}$$

$$f_{mn} = 4,32 \cdot 10^{-9} \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \epsilon \cdot d\tilde{\nu}$$

symetrický pás

$$f_{mn} = 4,32 \cdot 10^{-9} \cdot \epsilon_{\max} \cdot \Delta \tilde{\nu}$$

Elektronická spektra důležitých tříd látek

1) ALIFATICKÉ NENASYCENÉ UHLOVODÍKY

- dvojně a trojně vazby, $\pi \rightarrow \pi^*$ přechody $N \rightarrow V$

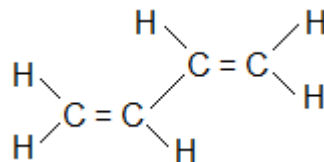
a) izolované dvojně vazby (< 200 nm)

- $C_2H_4 \approx 175$ nm, substituce alkyly vede k posunu $175 \rightarrow 200$ nm
- spektrum $X-(CH_2)_n-Y$ je podobné spektru směsi 50% $X-(CH_2)_{n/2}-H$ a $Y-(CH_2)_{n/2}-H$, kde X, Y jsou chromofory

b) konjugované násobné vazby

- delokalizované π -elektrony
- interakce chromoforů: z molekulových orbitalů samostatných chromoforů vznikají konjugací chromoforů nové molekulové orbitály s odlišnými energiemi

C_4H_6 BUTADIEN



Alifatické nenasycené uhlovodíky

- BUTADIEN 4 atomové orbitaly $2p \approx$ vlnové funkce $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4 \rightarrow$
 \rightarrow 4 molekulové orbitaly $\pi_2, \pi_1, \pi_1^*, \pi_2^* \approx$ vlnové fce $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4,$

lineární kombinace AO

		①	②	③	④	\approx atomy
$C_1=C_3$	$C_2=C_4$	$c_1\Psi_1$	$c_2\Psi_2$	$c_3\Psi_3$	$c_4\Psi_4$	} DELOKALIZOVANÉ ORBITALY
π_2	$\Phi_1 =$	+	+	+	+	
π_1	$\Phi_2 =$	+	+	-	-	
π_1^*	$\Phi_3 =$	+	-	-	+	
π_2^*	$\Phi_4 =$	+	-	+	-	

- delokalizované orbitaly – vznik kombinací 2 vazebných π orbitalů a 2 protivazebných π^* orbitalů skupin $CH_2 = CH -$ (shodných s etylenem)

Alifatické nenasycené uhlovodíky

$$\pi \text{ vazebné} \approx \quad \varphi_1 = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 \quad \varphi_2 = c_3 \Psi_3 + c_4 \Psi_4$$

$$\pi^* \text{ protivazebné} \quad \varphi_3 = c_1 \Psi_1 - c_2 \Psi_2 \quad \varphi_4 = c_3 \Psi_3 - c_4 \Psi_4$$

DELOKALIZOVANÉ

$$\varphi_1, \varphi_2 < \varphi_3, \varphi_4$$

$$\left. \begin{array}{l} \pi_2: \quad \Phi_1 = \varphi_1 + \varphi_2 = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + c_3 \Psi_3 + c_4 \Psi_4 \\ \pi_1: \quad \Phi_2 = \varphi_1 - \varphi_2 = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 - c_3 \Psi_3 - c_4 \Psi_4 \end{array} \right\} \text{VAZEBNÉ}$$

$$\left. \begin{array}{l} \pi_1^*: \quad \Phi_3 = \varphi_3 - \varphi_4 = c_1 \Psi_1 - c_2 \Psi_2 - c_3 \Psi_3 + c_4 \Psi_4 \\ \pi_2^*: \quad \Phi_4 = \varphi_3 + \varphi_4 = c_1 \Psi_1 - c_2 \Psi_2 + c_3 \Psi_3 - c_4 \Psi_4 \end{array} \right\} \text{PROTIVAZEBNÉ}$$

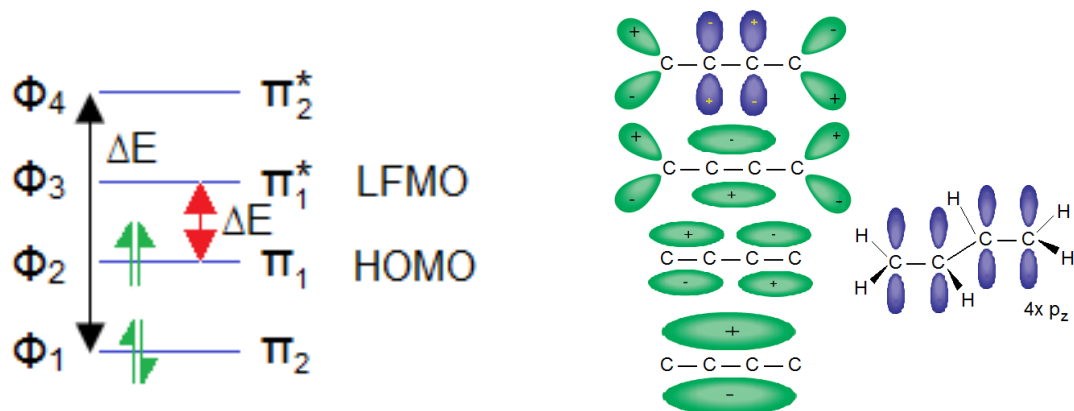
$$\pi_2^* > \pi_1^* > \pi_1 > \pi_2$$

$$\pi_2 < \pi < \pi_1$$

$$\pi_1^* < \pi^* < \pi_2^*$$

Alifatické nenasycené uhlovodíky

→ konjugace \approx snížení ΔE mezi HOMO π_1 a LFMO π_1^* ve srovnání s C_2H_4



$g \rightarrow g$

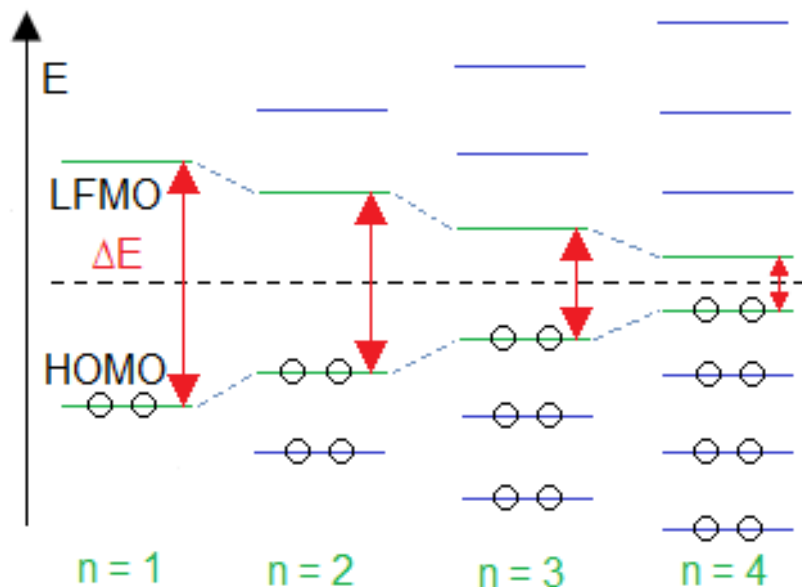
přechody: $\pi_1 \rightarrow \pi_1^*$ (delší λ); $\pi_1^* \rightarrow \pi_2^*$ } **ZAKÁZANÉ SYMET.**
 $\pi_2 \rightarrow \pi_2^*$ (kratší λ); $\pi_2^* \rightarrow \pi_1^*$ }

$u \rightarrow u$

$\Delta E (\pi_1 \rightarrow \pi_1^*)_{BUTA} < \Delta E (\pi \rightarrow \pi^*)_{ETHYL} \rightarrow \lambda_{max} = 217 \text{ nm BUTA}$

Alifatické nenasycené uhlovodíky

- nejdélhovější pás \approx největší význam, $N \rightarrow V_1$ přechod
- série lineárních polyenů

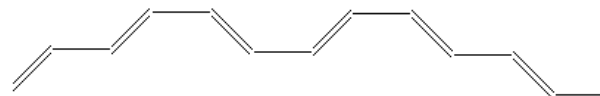


nenasycené alternující
uhlovodíky

n – počet nenasycených
konjugovaných vazeb


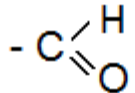
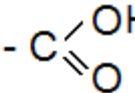
Alifatické nenasyčené uhlovodíky

■ alternující uhlovodíky



- počet dvojných vazeb **roste**
- ΔE přechodu $N \rightarrow V_1$ **klesá**
- λ_{\max} **roste** (Bathochromní posun) \rightarrow **barevnost**
- ϵ **roste** (intenzita absorpce)

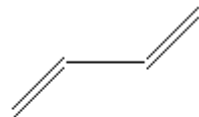
$$\lambda_{\max} = A \cdot \sqrt{n} + B$$

- A, B konstanty = f (R_1, R_2), kde $R_1-(CH=CH)_n-R_2$
 - $R_1, R_2 \approx$ také  -  - 
 - n BARVA: 4-5 žlutá 8 oranžová 15 fialová
 - vysoké hodnoty n \rightarrow konvergence bathochromního posunu konst. hodnotě

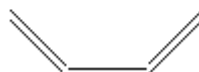
Alifatické nenasyčené uhlovodíky

- izomery

- TRANS -



- CIS -



- trans

- lepší dipolární struktura, vyšší stabilizace excitovaného stavu
 - **větší snížení** ΔE mezi excitovaným a základním stavem ve srovnání s cis → absorpční pás **k vyšším λ**

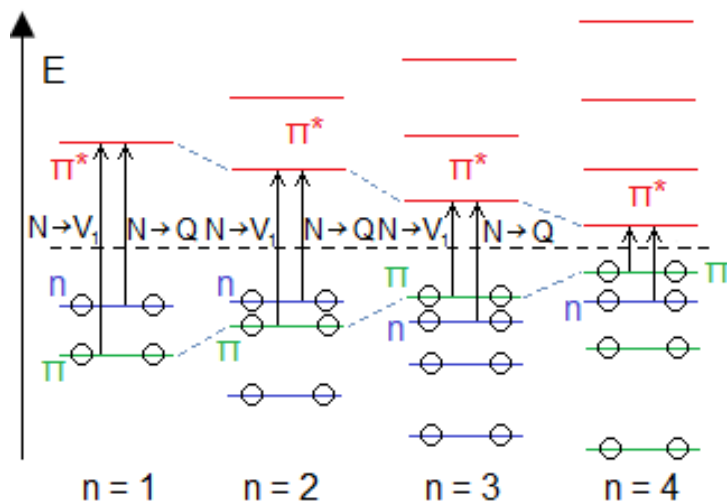
Alifatické nenasycené uhlovodíky

- acetylen + polyiny
- trojná vazba
 - kratší, π el. silněji poutány, σ (hybridizace sp), π_x , π_y , π_x^* , π_y^* , σ^*
→ acetylen ≈ 2 absorpční pásy pro $\pi \rightarrow \pi^*$ přechody
- $C_2H_2 \approx 173$ nm
 - maxima intenzivních nejdélnějších pásů polyinů jsou posunuta o 50 nm ke **kratším λ** ve srovnání s polyeny (stejně M)
 - s rostoucí konjugací roste proto λ_{max} přechodu $\pi \rightarrow \pi^*$ rychleji než λ_{max} přechodu $n \rightarrow \pi^*$ → **překrytí** pásu $n \rightarrow \pi^*$ (N → Q) intenzivnějším pásem $\pi \rightarrow \pi^*$ (N → V_1)

Alifatické nenasyčené uhlovodíky

■ příklad:

	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
nasyc. $R-C(=O)H$ $R_1-C(=O)R_2$	280 – 290 nm $\epsilon_{\max} \approx 15$	170 nm
konjug. s. $-C=C-$	320 → 330 nm $\epsilon_{\max} = 15-30$	210 – 240 nm $\epsilon_{\max} 6000 - 20\ 000$
konjug. s. $-(C_2H_2)_2-$		270 nm $\epsilon_{\max} \approx 25\ 000$



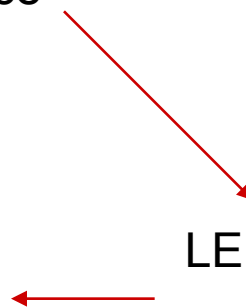
- nenasyčené ketony a aldehydy
- nenasyčené kyseliny a jejich deriváty absorbují při kratších λ než $R-C(=O)H$ $R_1-C(=O)R_2$

Alifatické nenasyčené uhlovodíky

- polyiny
 - výrazná vibrační struktura
 - při konjugaci více než 2 trojných vazeb $\epsilon_{\max} \rightarrow 100\,000 - 500\,000$
 - jedny z nejvyšších hodnot ϵ v org. sloučenin, příčina:
 - lineární struktura sp hybridizace
 - větší počet π -elektronů

POLÁRNĚJŠÍ STRUKTURA
EXCITOVANÉHO STAVU

LEPŠÍ ROZDĚLENÍ
NÁBOJŮ

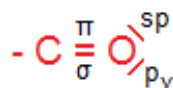


Elektronická spektra důležitých tříd látek

2) DERIVÁTY ALIFATICKÝCH UHLOVODÍKŮ

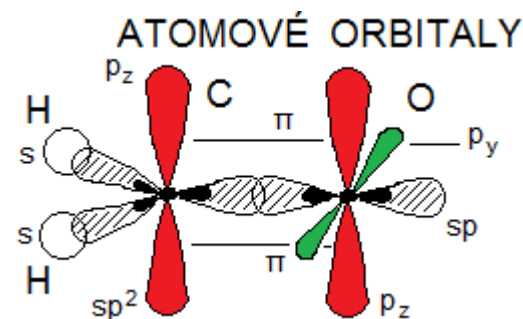
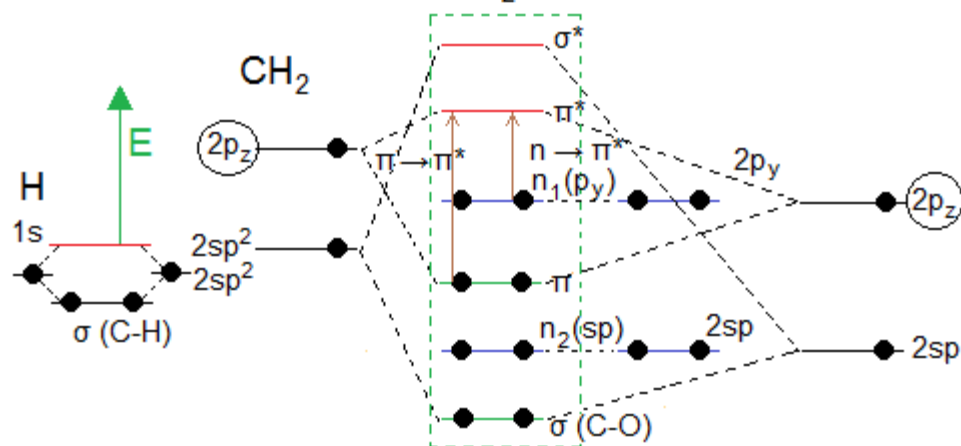
□ přechody

- $n \rightarrow \sigma^*$ (VUV) nasycené ethery, alkoholy, thioly, aminy, alkylhalogenidy
- $\pi \rightarrow \pi^*$
- $n \rightarrow \pi^*$ $\text{C}=\bar{\text{O}}$ $\text{C}=\bar{\text{S}}$ $-\text{C}=\bar{\text{N}}-$ $-\bar{\text{N}}=\bar{\text{N}}-$

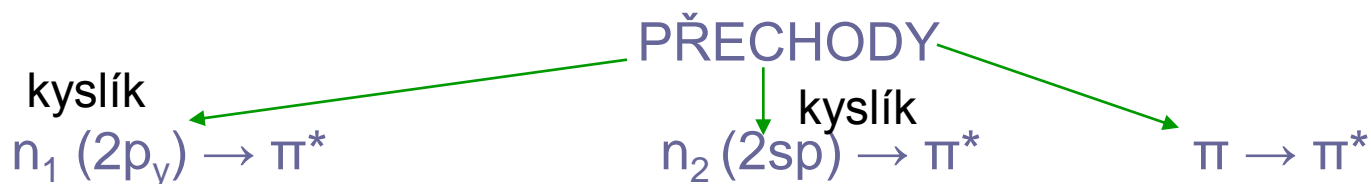


$\text{C} \approx \text{He } 2s^2 2p^2$

$\text{O} \approx \text{He } 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$



Deriváty alifatických uhlovodíků



symetricky zakázané
slabé pásy ($\epsilon_{\max}=10-60$)

symetricky dovolené
vzdálená UV oblast

nasycené sloučeniny:

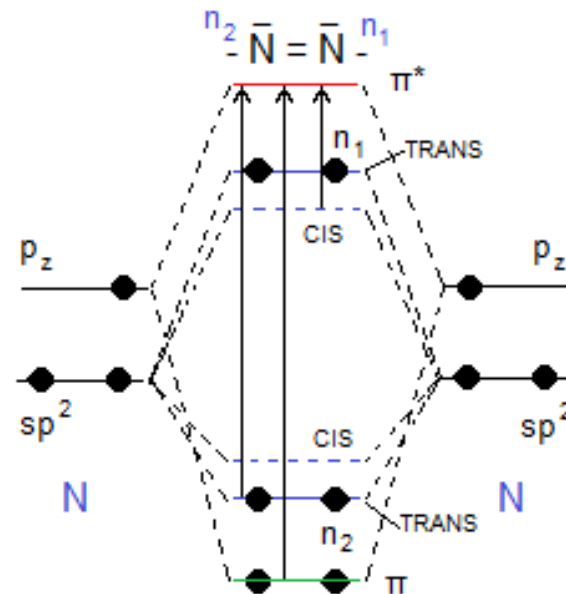
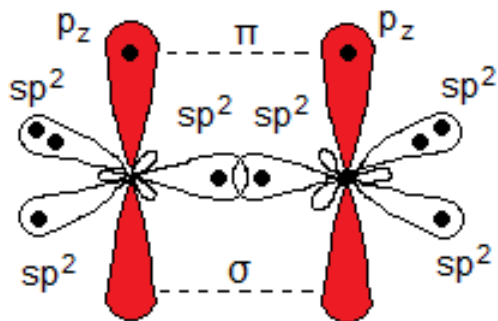
aldehydy } 270 - 290 nm
ketony }

org. kyseliny } 200 - 220 nm
estery }
amidy }

zakázané přechody jsou umožněny
v důsledku vibračního porušení
symetrie molekulových orbitalů

Deriváty alifatických uhlovodíků

■ AZOSKUPINA - $\bar{N} = \bar{N}$ -

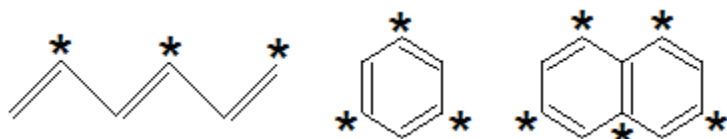


- nejdelší vln. délka $\approx n_1 \rightarrow \pi^*$
- další přechody: $n_2 \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$; vliv CIS-TRANS
- např. diazomethan, $\epsilon_{\max} = 1200$, $\lambda_{\max} = 410$ nm
- chromofory s nevazebnými páry – konjugace s násobnými vazbami – **snižování ΔE mezi:**
 - n a π^* ($N \rightarrow Q$)
 - π a π^* ($N \rightarrow V_1$)
- s rostoucím počtem n' konjugovaných dvojných vazeb se snižuje více rozdíl mezi π a π^* než rozdíl n a π^*

Elektronická spektra důležitých tříd látek

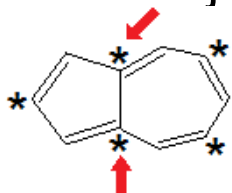
3) AROMATICKÉ UHLOVODÍKY, JEJICH HETEROANALOGA A SUBSTITUČNÍ DERIVÁTY

■ alternující uhlovodíky



- každý atom jednoho druhu je obklopen pouze atomy opačného druhu

■ nealternující uhlovodíky

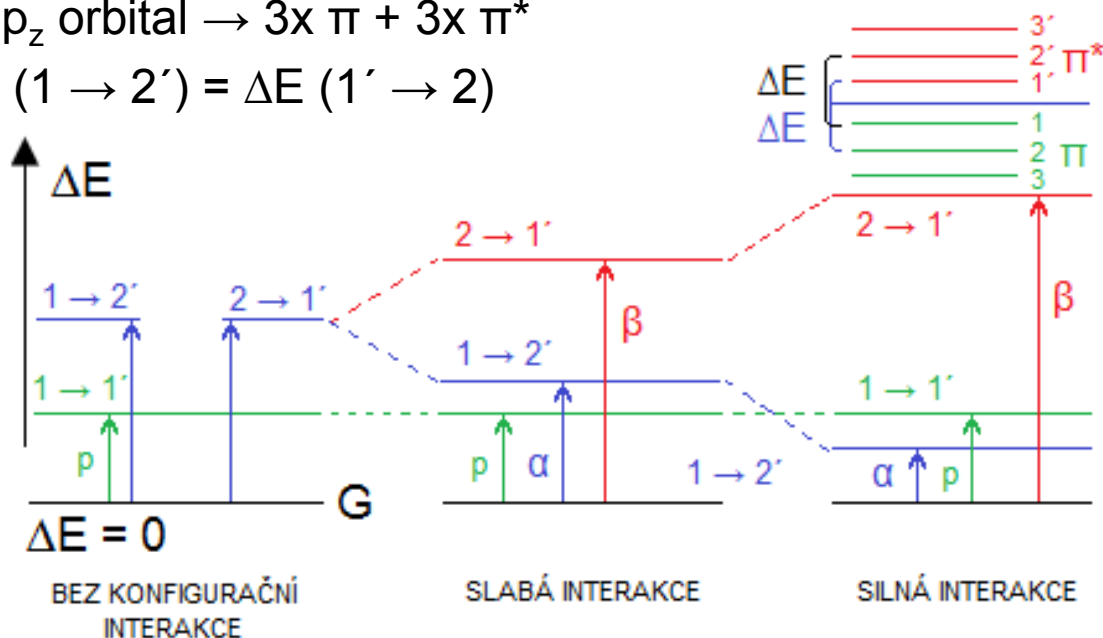


- A.U. ,mají molekulové orbitály s energetickými hladinami symetricky rozloženými kolem střední hodnoty

Aromatické uhlovodíky, jejich heteroanaloga a substituční deriváty

a) benzen a kondenzované aromatické uhlovodíky

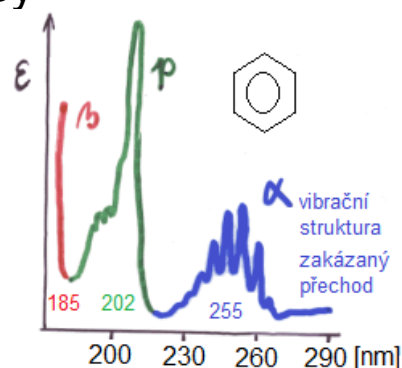
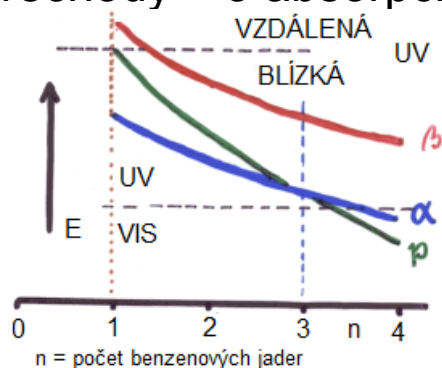
- $6x p_z \text{ orbital} \rightarrow 3x \pi + 3x \pi^*$
- $\Delta E (1 \rightarrow 2') = \Delta E (1' \rightarrow 2)$



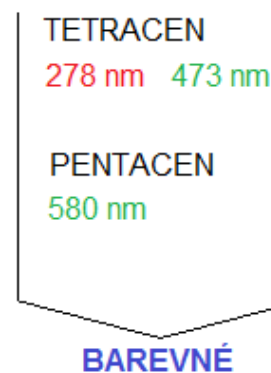
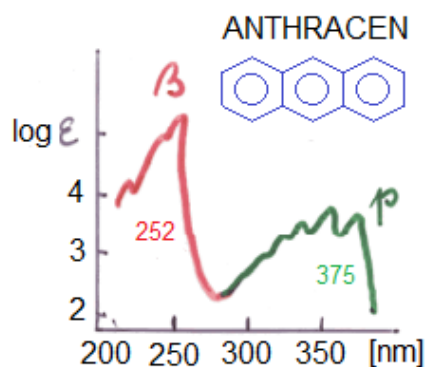
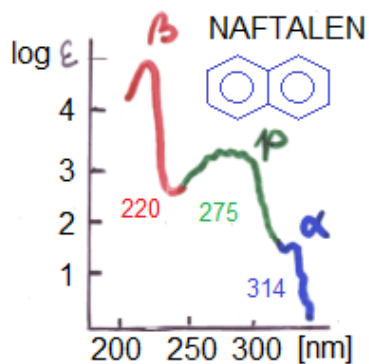
- degenerace přechodů $1 \rightarrow 2'$ a $2 \rightarrow 1'$ se ruší díky **konfigurační interakci** (interakce excitovaných stavů) – vyjádření \approx lineární kombinace

Benzen a kondenzované aromatické uhlovodíky

- $1 \rightarrow 1' \approx p\text{-PÁS } ({}^1L_a)$ $1 \rightarrow 2' \approx \alpha\text{-PÁS } ({}^1L_b)$ $2 \rightarrow 1' \approx \beta\text{-PÁS } ({}^1B_{a,b})$
 \rightarrow 3 přechody \approx 3 absorpční pásy



BATHOCHROMNÍ POSUN S ROSTOUČÍ N (JADER BENZ.)



Aromatické uhlovodíky, jejich heteroanaloga a substituční deriváty

b) substituční deriváty benzenu

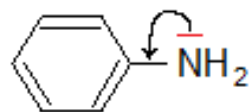
- **tří pásový** systém benzenu zachován
- **bathochromní** posun vlivem substituentů
- intanzita abs. pásů **roste** vlivem substituce (porušení symetrie π -el. systému)
- potlačení vibrační struktury

velikost bath. posunu: P-PÁS: 200 \rightarrow 210 až 240 nm

- - **R**, - **X** (alkyly halogenidy) – **INDUKTIVNÍ EFEKT**
stejný vliv na **G** i **E** stav \rightarrow **mírný bath. posun α , p** pásů

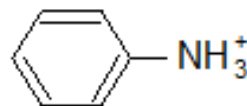
Substituční deriváty benzenu

- - OH, - OR, - NH₂, - NR₂ ≈ auxochrómy +M EFEKT
interakce n elektronů s π systémem benz. jádra → zvýšení el. hustoty → bathochromní posun α pásů a vzrůst abs. koef.
(λ_{max} = 270 – 290 nm)

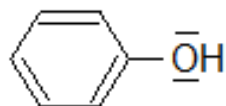


ANILIN, α-PÁS 280 nm

X

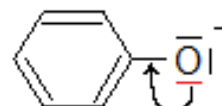


ANILINUM ≈ BENZENU (≈255 nm)



FENOL λ_{max} = 270 nm




X



FENOLÁT λ_{max} = 287 nm (α-PÁS)

- - NO₂, - COOH, - COR, - CHO, C ≡ N
v konjugaci s benzen. jádrem, bathochrom. posun, vzrůst ε α, p pásů, současně -M EFEKT

Substituční deriváty benzenu

- 1) největší vliv na polohu absorpčních pásů  mají **chromoforní substituenty s nenasycenými vazbami** (π -elektrony v konjugaci s π -el. benzenového jádra)
 - → výrazný bathochromní posun a hyperchromní posun (ϵ_{\max})
 - důvod: nový molekulový orbital = možnost přechodu
 - obsahují-li **chromofory volné el. páry** → přechod $n \rightarrow \pi^*$
→ další pás
- 2) **chromoforní substituent je oddělen** od  skupinou (např. -CH₂-), která brání konjugaci → **spektrum má aditivní charakter** směsi  a chromoforu

SUBSTITUCE → POTLAČENÍ VIBRAČN STRUKTURY

PŘÍČINY

omezí se možnost vibrace

vzroste počet vibračních hladin a přechodů → překrytí vibračních pásů

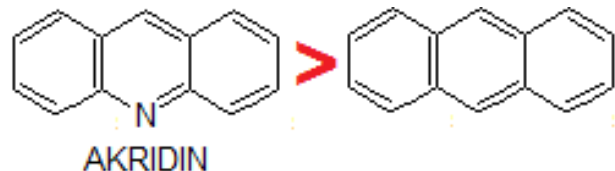
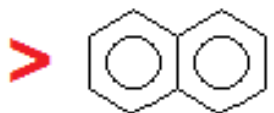
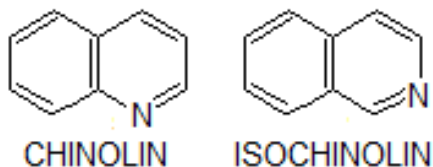
Aromatické uhlovodíky, jejich heteroanaloga a substituční deriváty

c) heterocyklické sloučeniny

- nasycené: $n \rightarrow \sigma^*$ absorpce < 200 nm (jako alifatic.)

- aromatické: **6-článkové** \approx , pyridin 
izoelektronické $\underline{\text{N}}$ sp^2

$\bar{\text{N}}$ – porušení symetrie π systému \rightarrow zvýšení absorpce

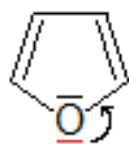


$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ - málo intenzivní

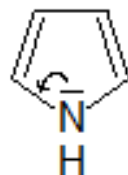
Heterocyklické sloučeniny

- 5-člankové:

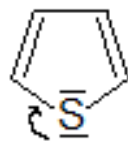
- elektronegativita: $O > N > S$
- zapojení el. páru do π systému: $O < N < S$



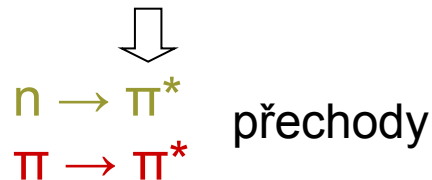
FURAN



PYRROL



THIOFEN



λ_{\max}
 ϵ_{\max}
 λ_{\max}
 ϵ_{\max}

200 nm

10 000

250 nm

1

$n \rightarrow \pi^*$

210 nm

16 000

340 nm

300


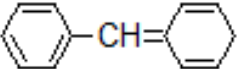

235 nm

4 500

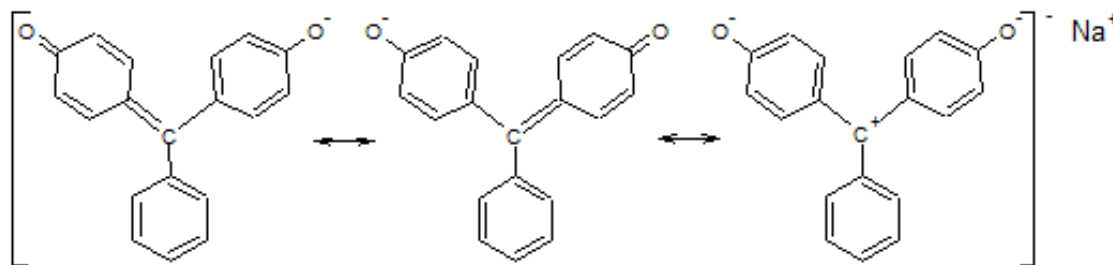
$\pi \rightarrow \pi^*$

Elektronická spektra důležitých tříd látek

4) ORGANICKÁ BARVIVA

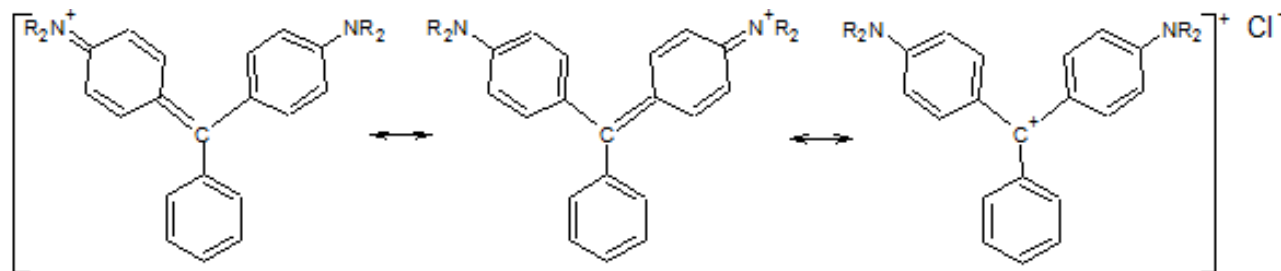
- několik konjugovaných chromoforů
- funkční skupiny obsahují heteroatomy a jsou odděleny:
 - soustavou lichého počtu methionových skupin se střídajícími se jednoduchými a dvojnými vazbami - CH =
 - methionovou skupinou se dvěma  s částečně chinoidní strukturou 
 - uhlíkem se 3  s část. chinoid. strukturou

Organická barviva



trifenylmetanové barvivo: **BENZAURIN** – kyselé

- koncové funkční skupiny vstupují do konjugace svými vol. el. páry → mají ionoidní charakter (náboje)



trifenylmetanové barvivo: **MALACHITOVÁ ZELEŇ** – bazické

- **totožné koncové skupiny** → nejdokonalejší konjugace → **největší bathochromní a hyperchromní posun**
- X nesymetrické substituenty** ≈ **kratší vlnové délky**

Elektronická spektra důležitých tříd látek

5) ANORGANICKÉ IONTY A KOMPLEXY KOVŮ

- kovové ionty M^{n+}
 - jednoduché anionty (Cl^- , Br^- , I^-)
 - anionty víceatomové (koval. vazby: CO_3^{2-} , SO_4^{2-} \approx org. chromoforům)
 - **komplexy s ligandy**
- ATOMOVÉ ORBITALY
(přechody \approx atomovým spektrům)
- MOLEKULOVÉ ORBITALY
- TEORIE LIGANDOVÉHO POLE
MOLEKULOVÉ ORBITALY

Anorganické ionty a komplexy kovů

- ionty přechodných prvků – hybridizace d^2sp^3 , sp^3d^2
OKTAEDRICKÁ HYBRIDIZACE
- vnitřní orbitalové (nízkospinové)
- vněorbitalové (vysokospinové) } KOMPLEXY
(d^4 , d^5 , d^6 , d^7) CFT, ACFT, LFT
teorie ligandového pole, teorie krystalového pole

Anorganické ionty a komplexy kovů

■ SPEKTRÁLNÍ PŘECHODY

1) LFT

- $d \rightarrow d$ přechody v atomových orbitalech
 - multiplicitdně
 - spinově } zakázané \rightarrow slabé absorpční pásy
- $d \rightarrow \pi$ přechody mezi
- $\pi \rightarrow d$ } $\left\{ \begin{array}{l} d \text{ orbitaly kationtů } M^{n+} \\ \pi \text{ orbitaly ligandů } \bar{X}, X^- \end{array} \right.$

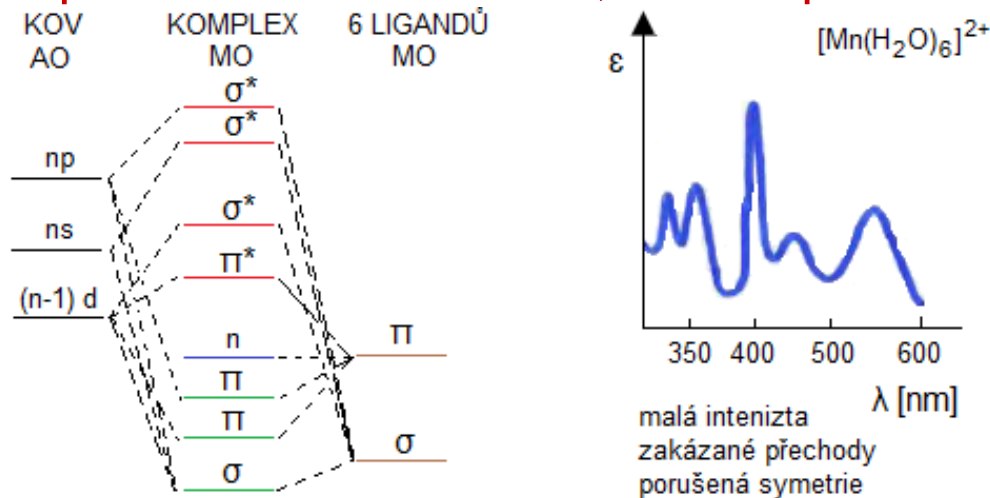
2) MO

- nestačí uvažovat jen elektrostatickou interakci kov-ligand podle LFT, ale kombinaci:
 - s, p, d AO kom
 - σ, π MO ligandu } \rightarrow MO
- energie orbitalů v pořadí:
 $\sigma_{\text{LIGAND}} < \pi_{\text{LIGAND}} < (n-1) d_{\text{kov}} < ns_{\text{kov}} < np_{\text{kov}}$

Anorganické ionty a komplexy kovů

- nejčastěji oktaedrické uspořádání: centr. at. + 6 ligandů
- 1) $6 \sigma_{\text{LIG}} + (s, p, d)$ orbitaly kovu } 6σ max. 12e
nebo + $6x (sp^3d^2)$ hybridizované } $6 \sigma^*$
- 2) $6 \pi_{\text{LIG}} + p, d$ orbitaly kovu $\rightarrow 6 \pi, 6 \pi^*$
- malé rozdíly mezi energiemi obsazených a neobsazených MO

\rightarrow absorpce ve viditelné oblasti, mnoho pásů



Elektronická spektra důležitých tříd látek

6) SPEKTRA PŘENOSU NÁBOJE (CHARGE-TRANSFER)

- 2 molekuly blízko sebe $\left\{ \begin{array}{l} \text{donor} \\ \text{akceptor} \end{array} \right\}$ elektronu
- excitace z obsazeného orbitalu donorového do neobsazeného orbitalu akceptoru \rightarrow vzniká „charge-transfer komplex“
- nový absorpční pás = pás přenosu náboje, malý rozdíl E, delší vlnové délky – **VIDITELNÁ OBLAST – BAREVNÉ LÁTKY**
donory: n, π, σ akceptory: π, σ, ν

jód v organických rozpouštědlech

uhlovodíky halogenová
rozp. fialová (jako páry I_2)
přechody mezi MO jodu

rozpouštědla s heteroatomem
s volným el. párem kyslíkatá
rozp., pyridin \rightarrow hnědá
přechody el. páru O na MO jodu

Vnitřní a vnější efekty ovlivňující elektronická spektra

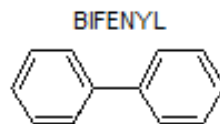
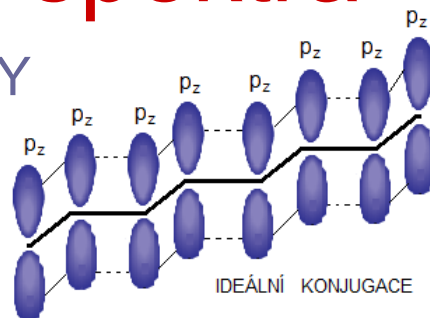
- chromoforní systém konjugovaných nenasycených vazeb
 - zvýšení konjugace → bathochromní posun + hyperchromní posun
 - snížení konjugace → hypsochromní + hypochromní posun
- 1) zapojení dalšího strukturního prvku s π , n elektr.
 - 2) indukivní a mezomerní efekt
 - 3) tvorba komplexů
 - 4) sterické efekty
 - 5) tautomerie
 - 6) vliv rozpouštědla
 - 7) vliv pH

1.-5. vnitřní vlivy

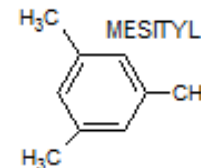
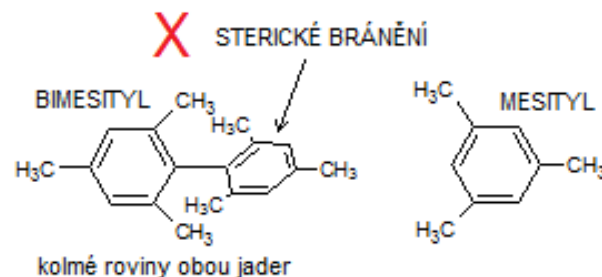
6. a 7. vnější

Vnitřní a vnější efekty ovlivňující elektronická spektra

4. STERICKÉ EFEKTY



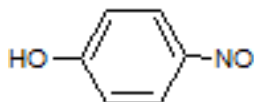
- volná rotace
- dokonalá konjugace
(také meta- a para-deriváty)



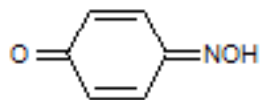
- **BIMESITYL** – absorpce při stejné vlnové délce jako mesityl, ale 2-násobná intenzita

5. TAUTOMERNÍ ROVNOVÁHY

- t. formy mají odlišné konjugované systémy



p-nitrosofenol



p-benzochinon monoxim

ODLIŠNÁ SPEKTRA

Vnitřní a vnější efekty ovlivňující elektronická spektra

6. VLIV ROZPOUŠTĚDLA

- interakce:
 - dispersní
 - dipól-dipól } ELEKTROSTATICKÉ INTERAKCE na větší vzdálenost
 - vodíková vazba
 - charge-transfer komplexy
- } na krátkou vzdálenost
- ovlivnění:
 - uspořádání elektronů v
 - prostorového momentu
 - dipólového momentu } základním stavu
 } excitovaném stavu
 ⇒ poloha abs. pásů, int. abs. **se mění**
- větší polarita → silnější interakce
- **nepolární rozpouštědla** – spektra rozpouštěných látek odpovídají spektrům v parách
- **polární rozpouštědla** – stabilizují polárnější strukturu molekuly

Vliv rozpouštědla

- interakce dipól – dipól:
 - excit. stav \approx polárnější struktura \rightarrow
 - 1) stabilizace π^* \rightarrow snížení energie přechodu $\pi \rightarrow \pi^* \rightarrow$ **bathochrom. pos.**
 - 2) stabilizace n elektronů \approx snížení e. nevaz. orbitalu \rightarrow zvýšení e. přechodu $n \rightarrow \pi^* \rightarrow$ **hypsochrom. posun**
- vodíková vazba
 - především spektra látek s >C=O , polární protická rozpouštědla (alkoholy, H_2O) \rightarrow vodík. vazby $\text{>C=O} \cdots \text{H-O-R}$
 - v karbonyl. sloučeninách v excit. stavu dipólové struktury $\text{C}^+ - \text{C} = \text{C} - \text{O}^-$ $\rightarrow \pi \rightarrow \pi^*$ stabilnější H-vazby než nepolární formy v zákl. stavu \rightarrow snížení E excit. hladiny \rightarrow snížení $\Delta E \rightarrow$ **BATHOCHROMNÍ POSUN**

Vliv rozpouštědla

- **H-VAZBA** stabilizuje volný elektronový pár $\text{>C=O}\cdots\text{H}$ → snížení e. hladiny n – orbitalu → $n \rightarrow \pi^*$ se zvýší ΔE → **HYPSOCHROMNÍ POSUN** (ke kratším λ_{\max})
- příklad: aceton → v nepolárním C-H, $\lambda_{\max} \approx 279$ nm
→ v H_2O $\lambda_{\max} = 264,5$ nm } $n \rightarrow \pi^*$
 - identifikace pásů $n \rightarrow \pi^*$ přechodů ve spektrech
 - výpočet síly H-vazby z posunu
- podmínky pro volbu rozpouštědla pro UV-VIS spektra:
 - rozpustnost látky
 - inertnost rozpouštědla
 - propustnost rozpouštědla v oblasti měřená spektra
 - H_2O , EtOH, MeOH, n-hexan, n-heptan, petroléter, cyklohexan

Vliv rozpouštědla

- **ABSORPČNÍ HRANY** (transparentní při $\lambda > x$)

n-pentan }
n-heptan } >210nm
n-hexan }

benzen }
toluen } > 280 nm
m-xylen > 290 nm
diethyleter > 220 nm

H₂O > 200 nm
aceton > 330 nm
acetonitril > 210 nm
pyridin > 305 nm

cyklo-pentan }
cyklo-hexan } > 210nm
pentan }

sirouhlík > 380 nm
CCl₄ > 265 nm
chloroform > 245 nm

N,N-DMF > 310 nm
MeOH }
EtOH } 210 nm

Vnitřní a vnější efekty ovlivňující elektronická spektra

7. VLIV pH

- elektronická spektra látek s acidobazickými vlastnostmi

- uvolnění
- adice

} H^+ → změna konjugovaného chromoforního systému

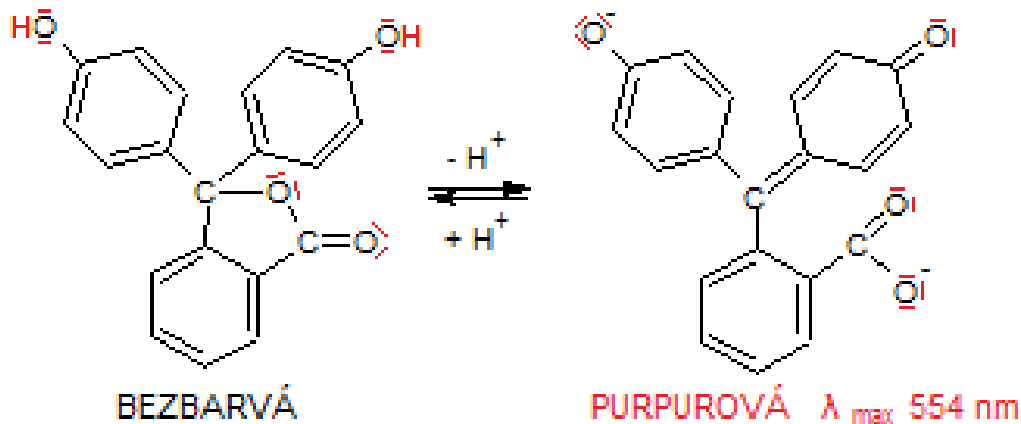
- fenol ↔ **fenolát**
- anilinium ↔ **anilin**
- pyridinium - **pyridin**

} navíc el. pár pro konjug.

Vliv pH

■ ACIDOBAZICKÉ INDIKÁTORY

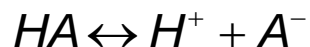
- azosloučeniny, ftaleiny, sulfoftaleiny



- chinoidní π -el. struktura vstupuje do konjugace s 2 benzenovými jádra + přibývají volné el. páry na kyslících → vstup do interakce s π -el. systémy
- další substituenty (thymolftalein) → **BATHOCHROMNÍ POSUN**
 $\lambda_{\max} = 602 \text{ nm}$

Vliv pH

- různě absorbující formy → stanovení disociačních (ionizačních) konstant ze spektro fotometrických měření $A = f(\text{pH})$



$$A_{A^-} = \varepsilon_{A^-} \cdot c \cdot l; \quad A_{HA} = \varepsilon_{HA} \cdot l \cdot c; \quad A = (\varepsilon_{A^-} \cdot [A^-] + \varepsilon_{HA} [HA]) \cdot l$$

1.pH 2.pH 3.pH

l-délka kyvety všude stejná,

$$c = [A^-] + [HA] = \text{konst} \Rightarrow$$

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = [H^+] \cdot \frac{A - A_{HA}}{A_{A^-} - A} \Rightarrow \log K = \log [H^+] \frac{A - A_{HA}}{A_{A^-} - A} =$$

$$= \underline{\underline{pK = \text{pH} - \log \frac{A - A_{HA}}{A_{A^-} - A}}}$$

- vliv iontové síly

- extrapolace A_{HA} , A_{A^-}

Empirické výpočty elektronických spekter

- **X** kvantitativní chemické výpočty

- **PRAVIDLA PRO VÝPOČET λ_{\max}**

1) **WOOD WARD-FIESEROVA pravidla**

- a) uhlovodíky s 2-5 konjug. dvoj. vazbami

základ: **dien** $\approx \lambda_{\max}$ **217 nm**

příspěvek pro: + homoanulární dien + **36 nm**

(2 dvojně vazby uvnitř stejného kruhu)

+ další dvojná vazba v konjugaci + **30 nm**

+ exocyklická dvojná vazba + **5 nm**

+ substituenty na nenasyc. uhlících - R + **5 nm**

- X + **5 nm**

- OR - **6 nm**

- b) polyeny > 5 konjug. dvoj. vazeb

- c) nenasycené konjugované aldehydy a ketony

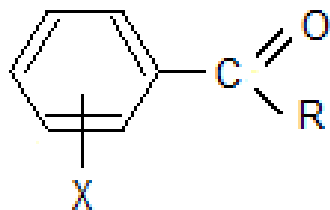
Empirické výpočty elektronických spekter

2) NIELSENOVA pravidla

- α , β nenasycené karboxylové kyseliny a estery

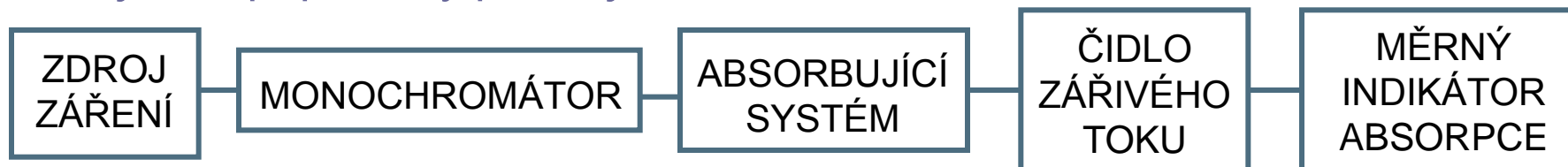
3) SCOTTOVA pravidla

- typ substituovaného acetofenonu
R – alkyl nebo zbytek kruhu, -OH, aryl, H atd.

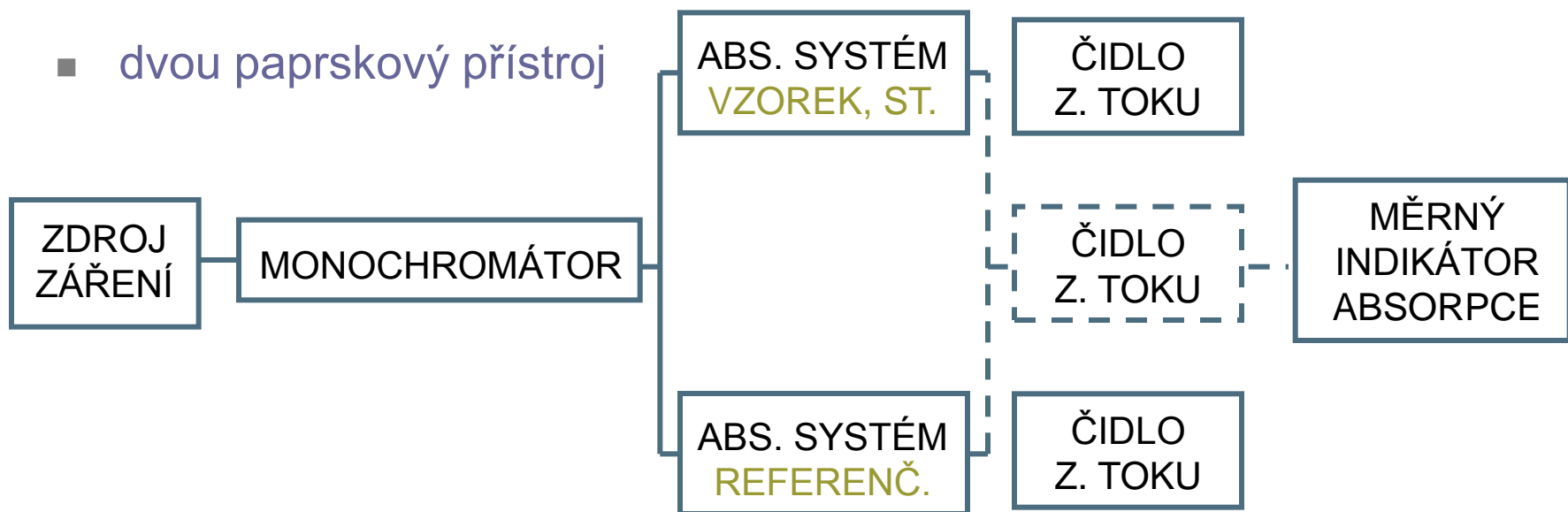


Instrumentace pro spektroskopii v UV a VIS oblasti

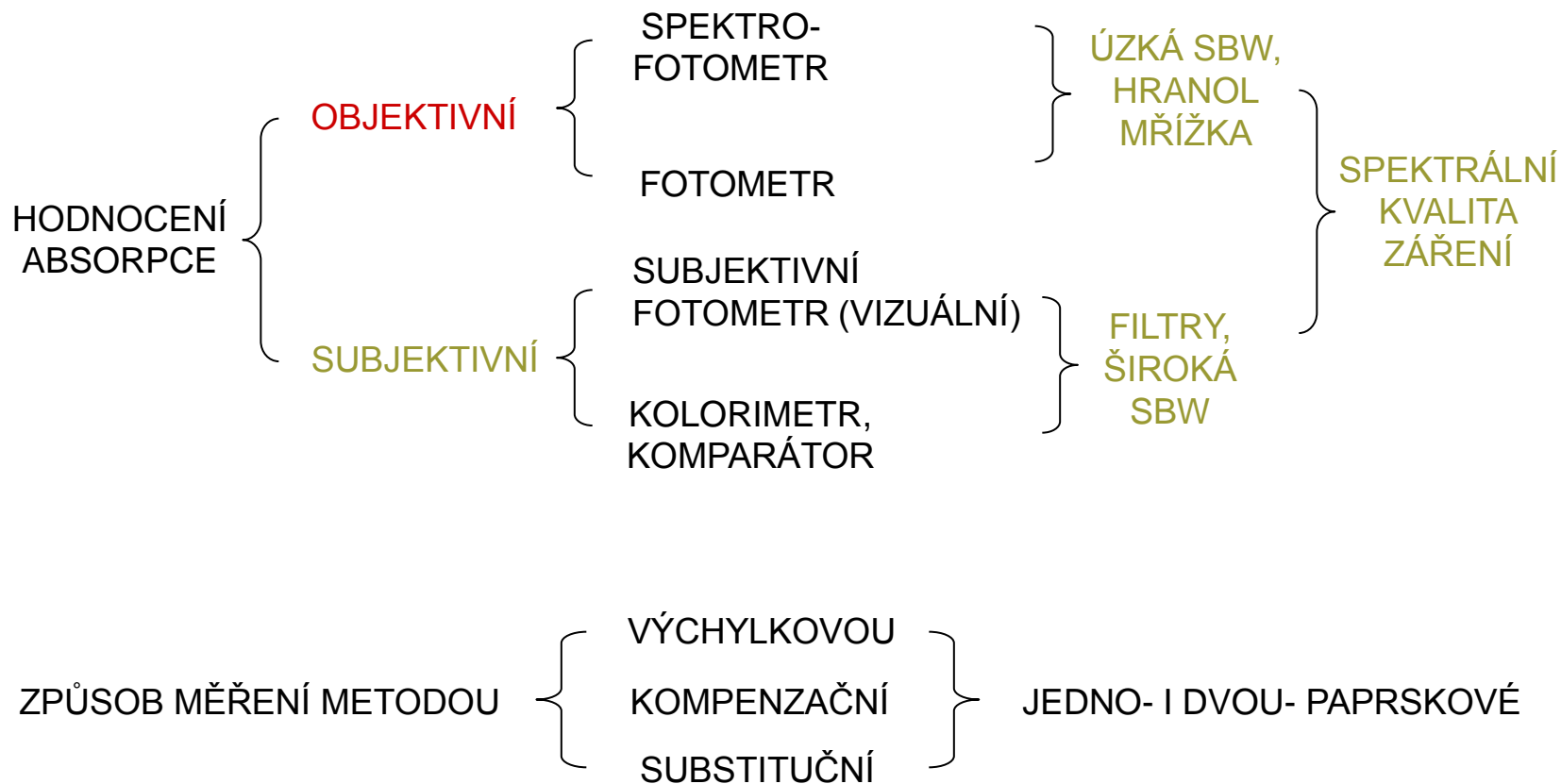
- principiální schéma přístroje pro UV-VIS spektroskopii
- jedno paprskový přístroj



- dvou paprskový přístroj



Instrumentace pro spektroskopii v UV a VIS oblasti

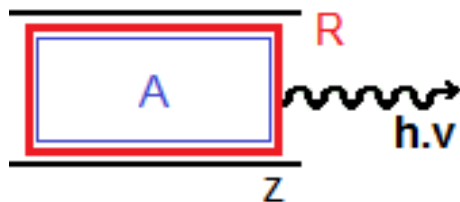


Instrumentace pro spektroskopii v UV a VIS oblasti

- základní prvky přístrojů
 - zdroje záření, monochromátory a filtry, kyvety a rozpouštědla, čidla záření, záření pro měřitelné zeslabování zářivého toku, pomocná optika
- zdroje záření
 - **vodíková lampa**: spojité spektrum 200-375 nm, $U = 80-100$ V, $I = 1,3$ A, oblouk, křemen. okénko
 - **deuteriová lampa**: spojité spektrum od 160 nm, 3x vyšší intenzita než H-lampa
 - **xenonová výbojka**: spojité spektrum UV-VIS, pouze několik čar, $U = 20-50$ V, $I = 3-200$ A, zapálení vf 10-50 kV, oblouk-xenon v křemenné baňce
 - **rtuťová lampa**: čarový zdroj, kalibrace spektrofotometrů čáry:
VIS: 404,7 nm; 435,8 nm; 546,1 nm; 577,8 nm
UV: 365,0 nm; 334,2 nm; 302,2 nm; 253,6 nm

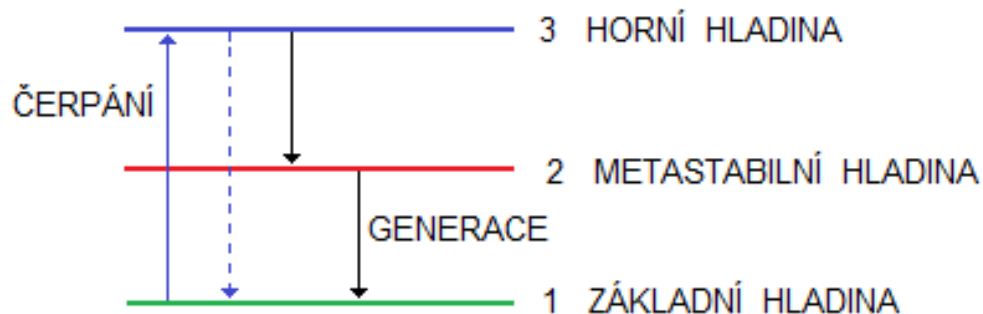
Zdroje záření

- **spektrální lampy**: výbojky s oxidovými elektrodami, intenzivní čárová spektra (jako Hg-lampa)
- **wolframová lampa**: spojité spektrum VIS-NIR: 350-1300 nm, citlivá na napětí: emise $\approx U^3$ - U^4 (změna spektr. charakteristiky), max. emise pro barevnou teplotu vlákna 2600-3000 K rel. rozložení energie \approx černému tělesu halogen (Br, I) halogenid wolframu
- **LASER**: **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission **R**adiation:
 - aktivní prostředí
 - rezonátor
 - zdroj pro čerpání energie do aktivního prostředí



LASER

- **stimulovaná emise** = foton při interakci s atomem (molekulou) způsobí přechod at. (mol.) do zákl. stavu → vyzáří se druhý foton (stejný λ , směr, fáze → časová a prostorová koherence)
 - podmínky S.E.: inverzní populace $N_2/N_1 = 1$
Boltzmann. zákon



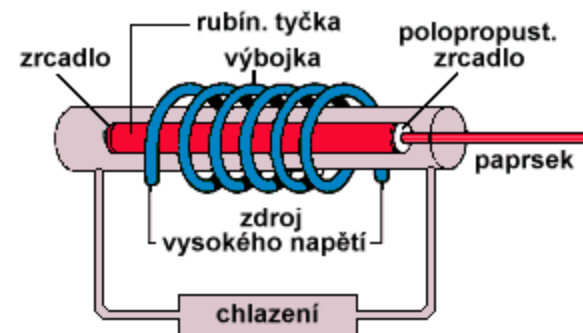
Tříhladinový systém

doba života: $\tau_{21} \approx 10^{-4} - 10^{-3} \text{ s}$ (metastab.)

$\tau_{32} \approx 10^{-8} \text{ s}$

LASER

- **rezonátor** – mnohonásobný odraz záření (dutina) a interference.
FABRY-PERROT INTERFEROMETR – dvě zrcadla (jedno polopropustné),
nebo zrcadlo + rot. hranol, zrcadlo + mřížka,
DÉLKA = $(\lambda/2) * r \rightarrow$ charakter záření: fluorescenční spektra
 - monochromatické
 - koherentní 1 J - 20 J
 - intenzivní
- **pulsní režim:**
 - čerpací mechanismus
 - režim rezonátoru
- pulsy $10^{-7} - 10^{-12}$ s, 10^9 W/cm² – hustota, výkony ≈ 50 MW (nanosekundy)
- Q-switch – klíčované lasery
- zkřížené polarizátory – periodické stáčení polariz. světla - propouštění



LASER

□ LASER

- plynný
- kapalný
- pevný

□ emise

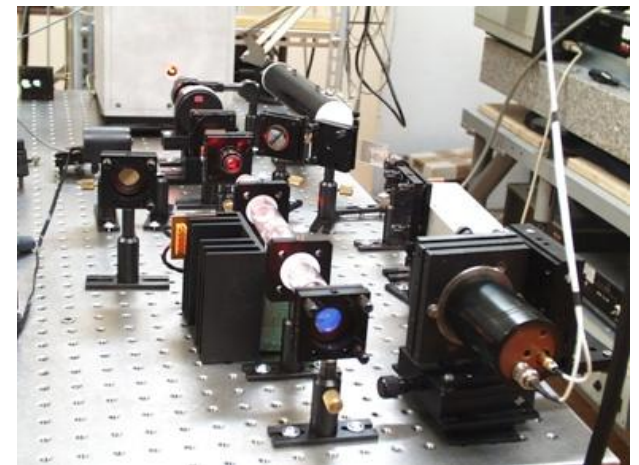
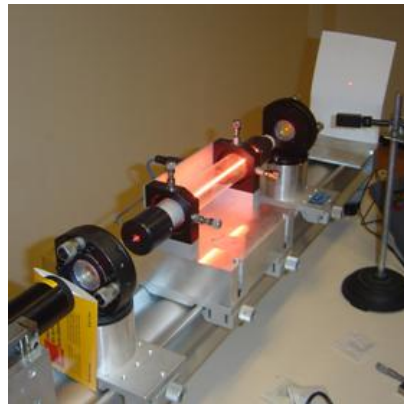
- kontinuální
- pulsní

□ čerpání

- el. výboj v plynech
- přenos excit. energ. laserem
- blesk. světlem
- kout. zdrojem (Xe)
- elektrony (svazek)
- ohem. energie

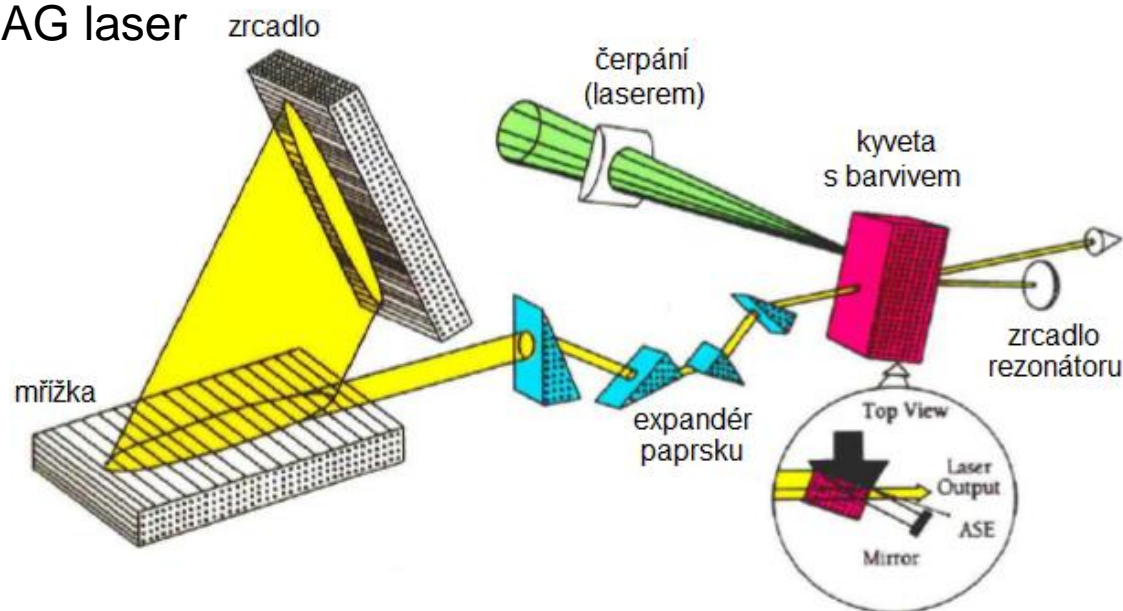
□ druhy LASERŮ

- rubín ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}$)
- Nd: sklo
- Nd: YAG (Y-Al-granát)
- Sm: CaF_2
- He-Ne
- barvivové lasery



LASER

- pro MAS v UV-VIS: BARVIVOVÉ LASERY
 - kyveta s barvivem v roztoku mezi reflekt. mřížku a polopropustné zrcadlo – výstup
 - ladění = větší počet barviv (Kumariny, Rhodaminy, Kresyl. violet', fluoresceiny): **358 – 641 nm**
 - čerpání: N₂, Nd: YAG laser



Instrumentace pro spektroskopii v UV a VIS oblasti

■ monochromátory a filtry

- **filtry:** křivka propustnosti $T = f(T)$, pološířka $\Delta\lambda$ pro $T_{\max}/2$, $\Delta\lambda$ pro $T_{\max}/10$ vymezuje sp. šíři propouštěného záření
 - výsledný vliv na zářivý tok: - emisní spektrum zdroje
 - křivka propustnosti filtru
 - křivka citlivosti (spektrální charakt.) detektoru
 - integrální propustnost filtru $\Theta = T_{\max} \cdot \Delta\lambda$

$$T = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_0 \cdot 10^{-A\lambda} \cdot S_{\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_0 \cdot S_{\lambda} d\lambda}$$

S_{λ} – citlivost detektoru

Filtry

- barevné absorpční filtry:

- a) **pevné**

- skla vybarvená oxidy kovů
 - skla s vrstvou želatiny s org. barvivem
- pološířka ($\Delta\lambda$ při $T_{\max}/2$) **20-80 nm**

- b) **kapalinové**

- kyvety s roztoky: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, KMnO_4 , malachitová zeleň, kys. pikrová, voda = tepelný filtr, roztok NaNO_2 , KNO_2 , propouští VIS, abs. UV

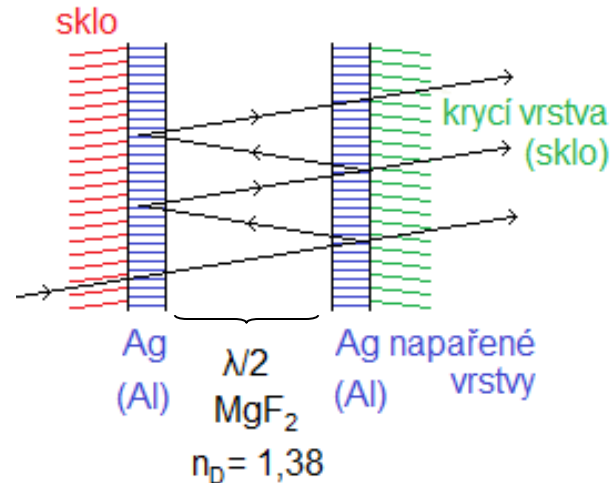
Filtry

□ interferenční filtry:

- **princip:** Interference záření při mnohonásobném odrazu mezi dvěma polopropustnými odrazovými plochami, které ohraničují dielektrikum o vysokém indexu lomu.
- maxima propustnosti – interferenční podmínka

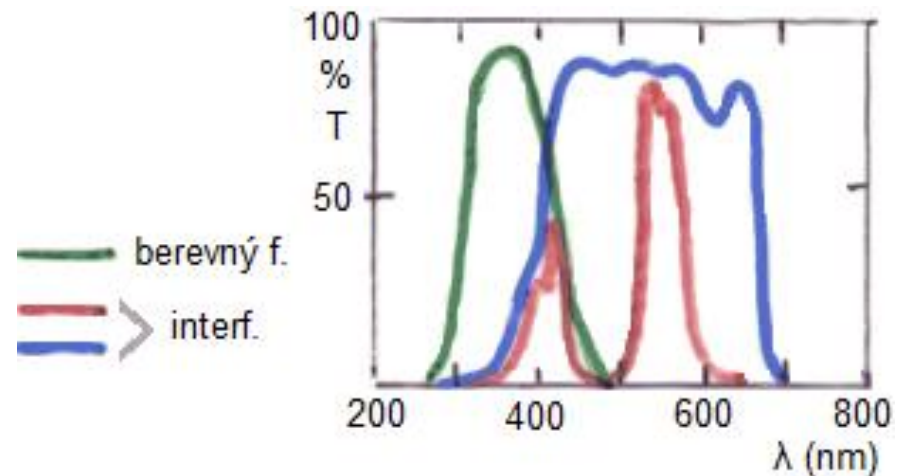
$$\underline{m \cdot \lambda_{\max} = 2d \cdot n \cdot \sin \vartheta} \quad \sin \vartheta = 1, \vartheta = 90^\circ$$

$$\Delta \lambda \cong 8 \text{ nm}, T = 60 - 90\%$$



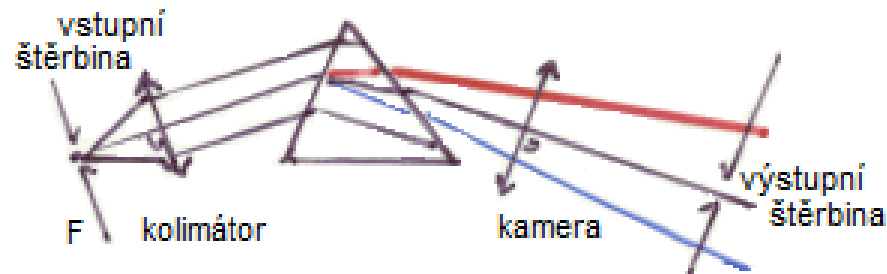
Filtry

- **interferenční filtry:**
 - a) **jednoduché**
 - b) **posuvné** (klínovitá vrstva diel. → roste λ)
 - c) **pásové** (5-25 vrstev) střídání malého a velkého indexu lomu mezi metaliz. vrstvami



Monochromátory

- a) kolimátorová část (vstupní štěrba v ohnisku objektivu kolimátoru)
- b) disperzní systém
 1. mřížka na odraz
 2. hranol
- c) kamerová část – kamerový objektiv snímá vystupující monochromatické svazky → monochromatický odraz vstupní štěrbiny

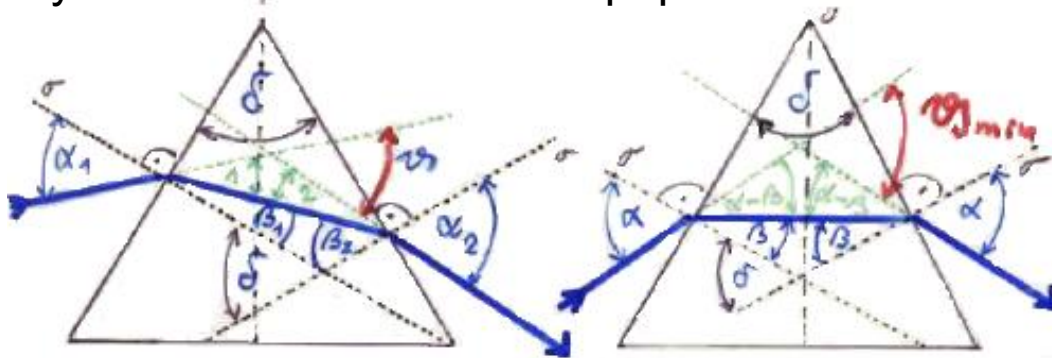


Hranolové přístroje

■ SNELL
$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \frac{v_1}{v_2} = n_{12} = \frac{N_2}{N_1}$$

δ = lámavý úhel

ϑ = deviace paprsků



α_1 – úhel dopadu (vzduch – hranol)

β_1 – úhel lomu (vzduch – hranol)

β_2 – úhel dopadu (hranol – vzduch)

α_2 – úhel lomu (hranol – vzduch)

úhel 1 = $\alpha_1 - \beta_1$ úhel 2 = $\alpha_2 - \beta_2$

minimální deviace
$$\sin\frac{\delta + \vartheta}{2} = n \cdot \sin\frac{\delta}{2}$$

nejkvalitnější obraz vstupní štěrby
největší rozlišovací schopnost

Spektrální přístroje

- 1) lineární disperze, úhlová disperze
- 2) rozlišovací schopnost
- 3) světelnost

■ ad 1) $\left(\frac{dn}{d\lambda}\right)$ = charakteristická disperze materiálu

$\left(\frac{d\vartheta}{d\lambda}\right)$ = úhlová disperze hranolu (úhel mezi paprsky 2 vlnových délek, $\Delta\lambda \approx d\lambda = 0,1 \text{ nm}$)

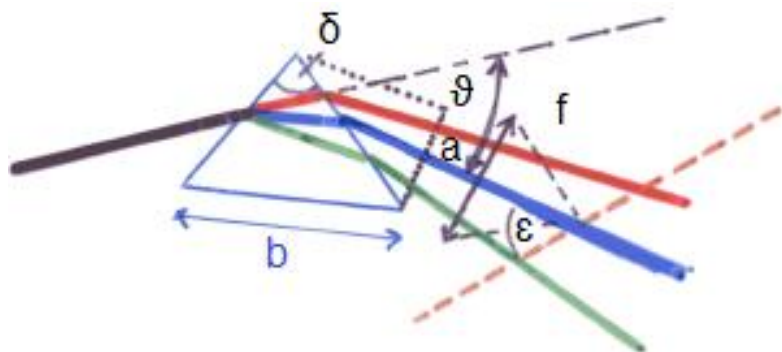
$$\left(\frac{d\vartheta}{d\lambda}\right) = \frac{2}{n} \cdot \left(\frac{dn}{d\lambda}\right) \cdot \operatorname{tg}\left(\frac{\delta + \vartheta}{2}\right) = \frac{2 \sin\left(\frac{\delta}{2}\right)}{\left(1 - n^2 \cdot \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right)\right)^{1/2}} \cdot \left(\frac{dn}{d\lambda}\right)$$

$$\frac{\Delta\vartheta}{\Delta\lambda} = \frac{2 \sin\left(\frac{\delta}{2}\right)}{\left(1 - n^2 \cdot \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right)\right)^{1/2}} \cdot \left(\frac{\Delta n}{\Delta\lambda}\right)$$

1) Lineární disperze, úhlová disperze

■ reciproká lineární disperze $\left(\frac{d\lambda}{dl}\right) = \frac{\sin \varepsilon}{f \cdot \left(\frac{d\vartheta}{d\lambda}\right)} \left[\frac{nm}{mm}\right]$

nebo $\left(\frac{d\lambda}{dl}\right) = \frac{n}{2} \cdot \frac{\sin \varepsilon}{f} \cdot \frac{1}{\left(\frac{dn}{d\lambda}\right)} \cdot \operatorname{tg} \frac{\delta + \vartheta}{2}$

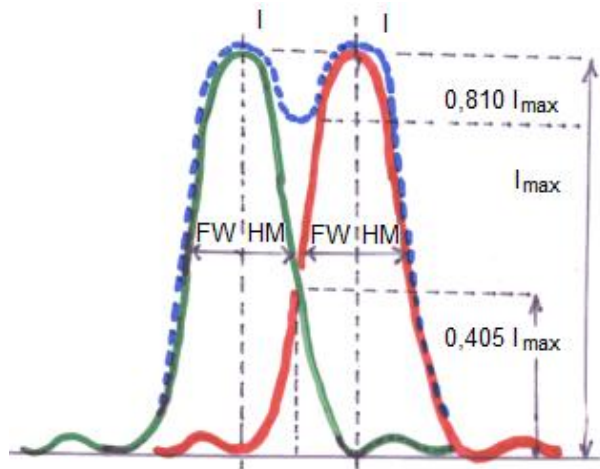


co nejmenší $\left(\frac{d\lambda}{dl}\right) \rightarrow$
tím lepší rozlišení

$\varepsilon = 90^\circ$, $n = f(\lambda)$ –
hyperbolická závislost

2) Rozlišovací schopnost $\left(\frac{\lambda}{\Delta\lambda} \right)$

■ Rayleighovo kritérium



$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{(\lambda_1 + \lambda_2)}{2} = R$$

$$R = b \cdot \frac{dn}{d\lambda}$$

b – základna hranolu

$$R = a \cdot \left(\frac{d\vartheta}{d\lambda} \right)$$

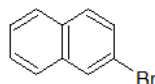
a – průmět disp. členu kolmo ke směru paprsku

■ materiál hranolů: požadované vlastnosti

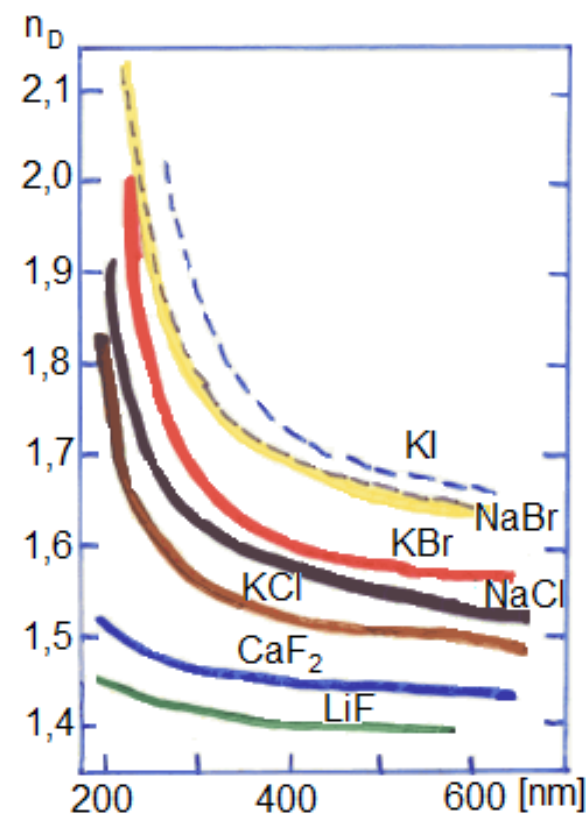
- propustnost pro záření v široké oblasti spektra
- isotropní, homogenní
- odolný vůči vlivům atmosféry
- opracovatelný do vysokého lesku
- $(dn/d\lambda)$ málo závislé na teplotě

2) Rozlišovací schopnost

- tuhé látky
 - **krystalické** (křemen, kazivec, halit)
 - **amorfní** (sklo, tavený křemen)
- kapaliny (duté hranoly + H₂O, CS₂,

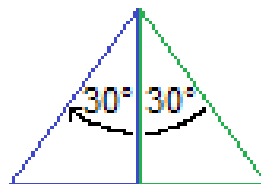


krystal	propustnost	n
KI	250 nm - 31 μm	1,6634
KBr	210 nm - 28 μm	1,5581
LiF	120 nm - 7 μm	1,39177
CaF ₂	120 nm - 9 μm	1,43385
SiO ₂	185 nm - 3,5 μm	1,54426 - krystal 1,45848 - tavený
NaCl	200 nm - 17 μm	1,54431
KCl	200 nm - 21 μm	1,49038
skla	360 nm - 2,2 μm	1,6634
UV skla	od 300 nm	

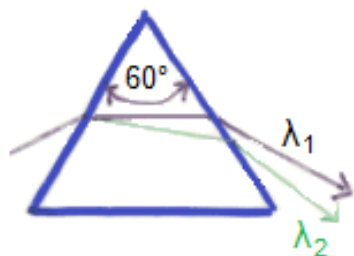


2) Rozlišovací schopnost

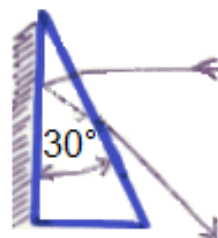
- krystalický křemen:
 - 1) **dvojlom** X jediný směr = optická osa křemene – jeden paprsek, v jiných směrech 2
 - 2) **rotační polarizace** (kmitová rovina lineárně polarizovaného světla se stáčí → jako kdyby se šířilo světlo stejným směrem, ale dvěma různými rychlostmi → **zdvojení obrazu i ve směru optické osy**)
- křemen pravo- a levotočivý → kombinace hranolů
- **Cornnho hranol**: **pravotočivý** + **levotočivý** → eliminace efektů
 - kombinace optických částí:
 - objektiv kolimátoru (+) křemen
 - objektiv kamery (-) křemen



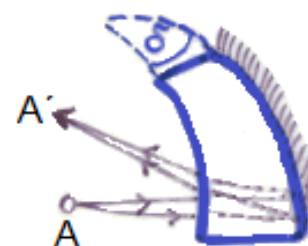
Typy hranolů



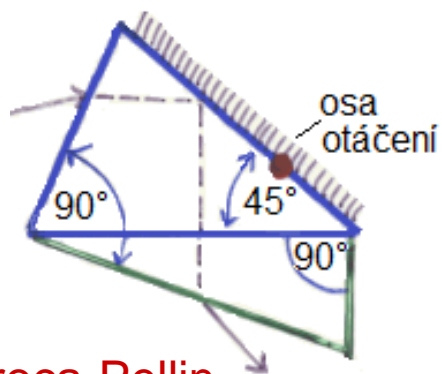
60° hranol
minimální
deviace pro λ_1



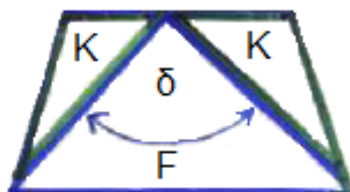
Littrow



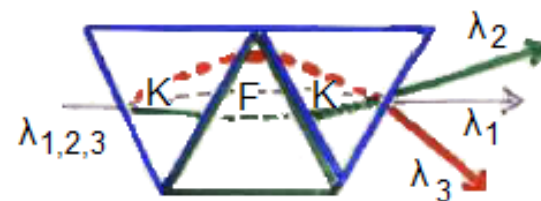
Féry



Broca-Pellin
s konstantní deviací
pro každé λ vstupní
a výst. paprsek úh. 90°



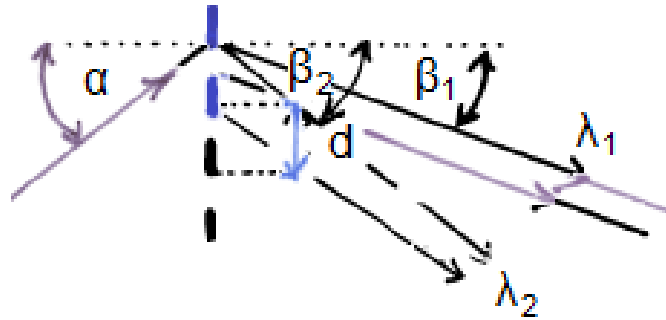
Runefordův hranol
K – korunové sklo
F – flintové sklo



Amiciho přímohledný hranol
 λ_1 – paprsek neodchýlen

Mřížky

- disperze světla na základě ohybu (difrakce)
- **mřížka**
 - na průchod
 - na odraz



$$\underline{d(\sin\alpha + \sin\beta) = m \cdot \lambda}$$

α - úhel dopadu

n - počet vrypů/mm

d - mřížková konstanta

β - úhel difrakce

- **reciproká lineární disperze**

$$\frac{d\lambda}{dl} = \frac{\cos \beta}{m \cdot f \cdot n}$$

Mřížky

- 1) **úhlová disperze mřížky** $\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{m}{d \cdot \cos \beta}$ (co největší)
- úhlová disperze je minimální pro $\beta \rightarrow 0$ tj. pro paprsky málo odlišné od normály \rightarrow úhlová vzdálenost dvou svazků konstantního $\Delta\lambda$ je konstantní
 - úhlová disperze mřížky nezávisí na vlnové délce
 - rozdíl proti hranolu
 - spektrum - mřížka – lineární spektrum pro $\beta \rightarrow 0$
- hranol – nelineární $\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{m}{d}$
 - odchýlení λ - mřížka – nejvíce dlouhé vlny (červená)
- hranol – nejvíce krátké vlny (modrá)

Mřížky

2) úhlová vzdálenost 2 sousedních spekter

□ $m \cdot \lambda = d \cdot \sin \alpha$ (spektrum řádu m , $\beta = 0$)

$(m+1) \cdot \lambda = d \cdot (\sin \alpha + \sin \beta)$

$\sin \beta = \frac{\lambda}{d}$ úhlová vzdálenost

□ $\sin \beta = \frac{\lambda}{d}$ čím je mřížka hustší, tím je úhlová vzdálenost dalšího řádu spektra větší. Max: $\beta = 90^\circ$

□ podmínka vzniku spektra alespoň 1. řádu:

$\alpha = \beta = 90^\circ$ - krajní případ: $m \cdot \lambda = d(1+1) \rightarrow \frac{m \cdot \lambda}{d} = 2$

prakticky $\alpha = \beta < 90^\circ$ $\rightarrow \frac{m \cdot \lambda}{d} < 2$

aby 1. řád byl celý, musí být alespoň spektrum 2. řádu ve směru roviny mřížky tj. $\alpha = \beta = 90^\circ$ a pro $m = 2$ \rightarrow $d = \lambda$

□ příklad: $\lambda = 800 \text{ nm} \rightarrow d = 8 \cdot 10^{-4} \text{ m} \rightarrow 1250 \text{ vrypů/mm}$

Mřížky

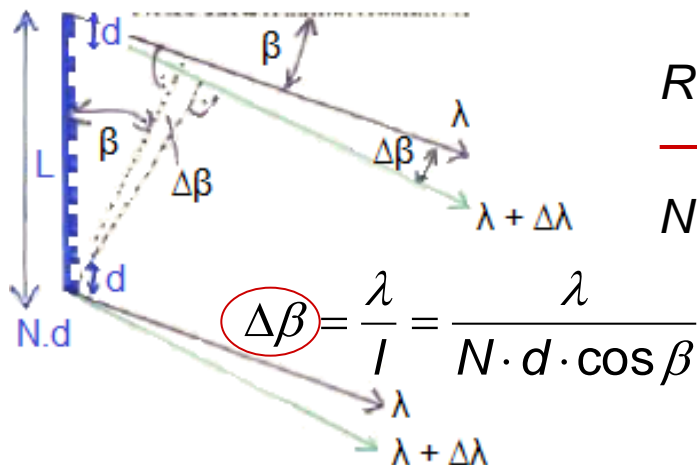
3) úhlová šíře spektra

$$\left. \begin{array}{l} \lambda_1, \lambda_2 \quad m \cdot \lambda_1 = d \cdot \sin \alpha \\ \quad \quad \quad m \cdot \lambda_2 = d \cdot (\sin \alpha + \sin \beta) \end{array} \right\} \underline{\sin \alpha = \frac{m}{d} (\lambda_2 - \lambda_1)}$$

4) rozlišovací schopnost mřížky

úhlová disperze

$$\underline{R = \frac{\lambda}{\Delta \lambda}}; \Delta \lambda = \frac{\Delta \beta \cdot d \cdot \cos \beta}{m} \Rightarrow R = \frac{\lambda \cdot m}{\Delta \beta \cdot d \cdot \cos \beta} = \frac{\lambda \cdot m \cdot N \cdot d \cdot \cos \beta}{\lambda \cdot d \cdot \cos \beta} = \underline{N \cdot m}$$



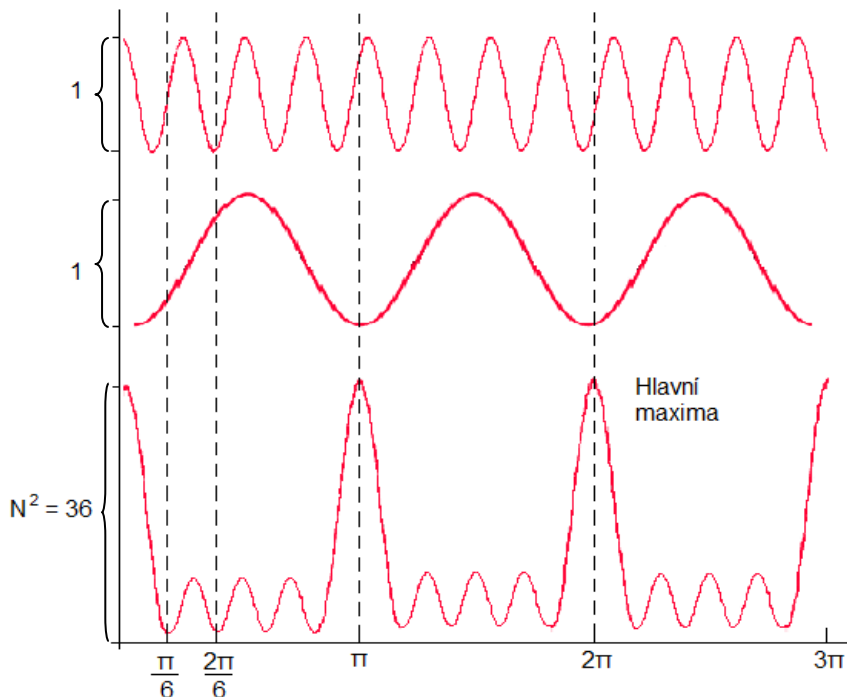
$$\underline{R = \frac{\lambda}{\Delta \lambda} = N \cdot m}$$

$$N = \frac{1}{m} \cdot \frac{\lambda}{\Delta \lambda}$$

potřebný počet vrypů N pro dosažení určité rozlišovací schopnosti při určitém řádu spektra

Mřížka + Spektrální přístroj

- $N = 6$ (celkový počet vrypů mřížky)



$$I = I_0 \cdot \frac{\sin^2 \cdot \varepsilon}{\varepsilon^2} \cdot \frac{\sin^2 \cdot N \cdot \gamma}{\sin^2 \gamma}$$

- $\frac{\sin^2(N \cdot \gamma)}{\sin^2 \gamma}$
rozdělení int. světla
v ohybovém obrazci =
ohyb na štěrbině

- $\sin^2 \gamma$
rozdělení světla v interferenčním
obrazci = interference svazků
z jednotlivých štěrbin

- $\frac{\sin^2(N \cdot \gamma)}{\sin^2 \gamma}$
výsledné rozdělení

$$\gamma = \frac{\pi}{\lambda} d(\sin \alpha + \sin \beta)$$

d – šířka vrypu

$$\varepsilon = \frac{\pi}{\lambda} s(\sin \alpha + \sin \beta)$$

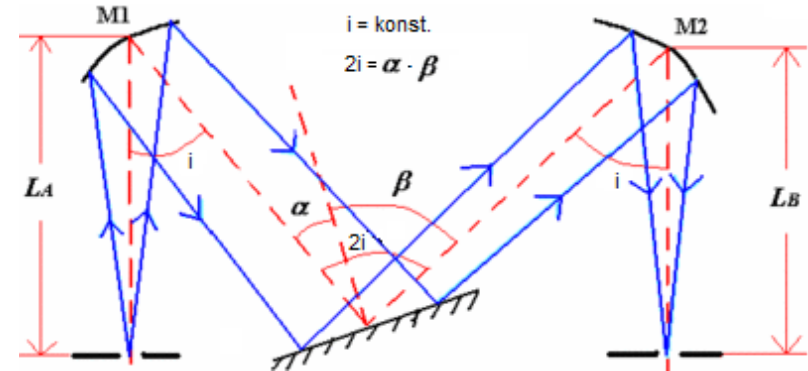
s – šířka štěrbin

S rostoucí N roste strmost hlavních max, jejich velikost $\approx N^2$, sekundární max se stávají zanedbatelná.

Typy mřížek

1) ROVINNÁ

- monochromátory:
 - a) CZERNY-TURNER
 - b) EBERT (jedno velké zrcadlo)



- reciproká lineární disperse monochromátoru s rovinnou mřížkou

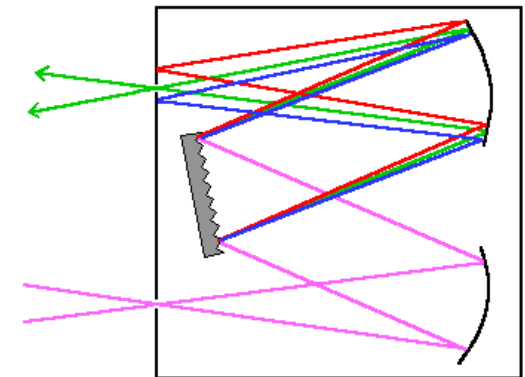
$$\alpha - \beta = 2i = konst \Rightarrow \beta = \arcsin\left(\frac{m \cdot n \cdot \lambda}{2 \cos i}\right) \pm i$$

- znaménka:

- ⊕ orientace mřížky ke vstupní štěrbině ($\beta > \alpha$)
- ⊖ orientace mřížky k výstupní štěrbině ($\beta < \alpha$)

$$\frac{d\lambda}{dl} = \frac{\cos \beta}{m \cdot n \cdot f}$$

m – řád spektra
 n – počet vrypů/mm
 f – ohnisková vzdálenost zobraz. zrcadla



Mřížka

- rytá v rovině

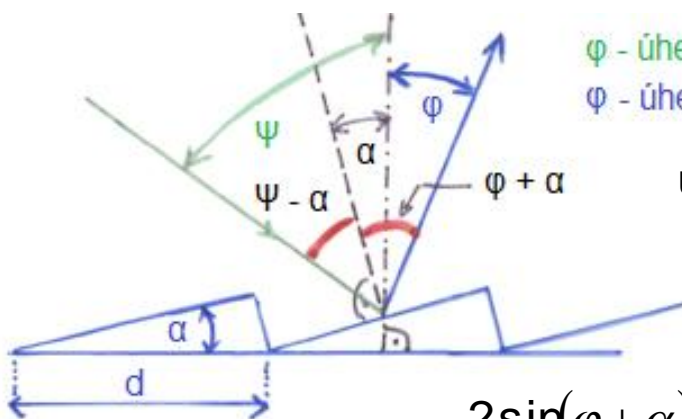


(energie hlavně v 0-tém řádu)

- profilové vrypy



soustředění energie do určitého úhlu (odleskový úhel, **BLAZE EFFECT**)



ψ - úhel dopadu
 ϕ - úhel odrazu

úhel maximální odrazivosti je

$$\Psi = 2\alpha + \varphi$$

$\Psi - \alpha = \alpha + \varphi$ pro λ_B LITTROWOVA KONFIGURACE

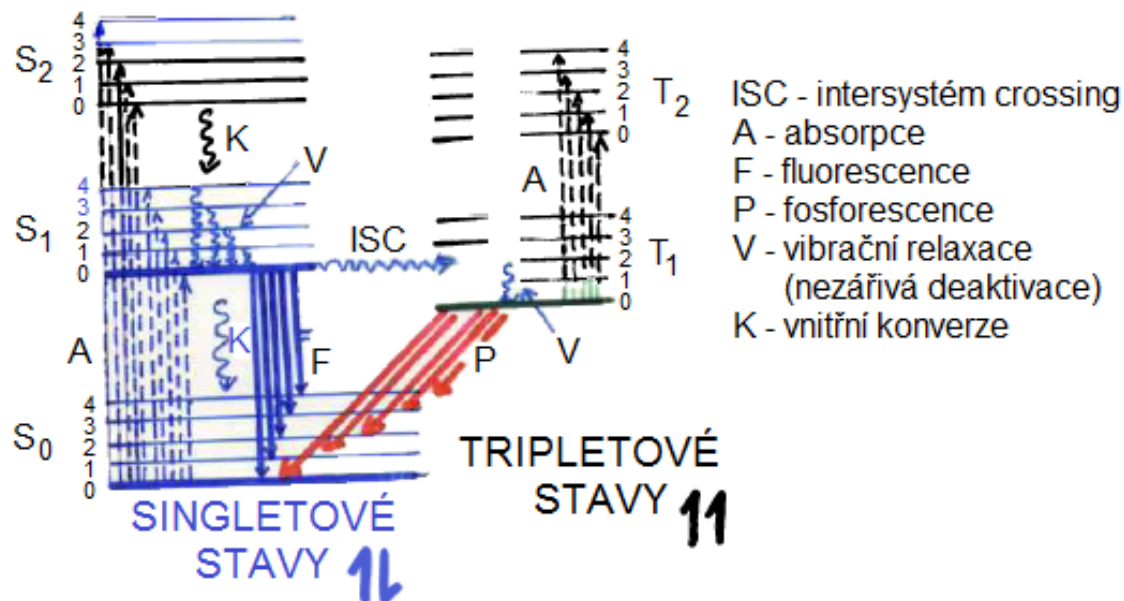
$$\underline{2\sin(\varphi + \alpha) = 2\sin(\Psi - \alpha) = m \cdot n \cdot \lambda_B}$$

λ_B – vlnová délka blaze-efektu

lze vypočítat pro daný řád, při jaké λ_B bude maximum energie

Luminiscenční spektroskopie

- podstata luminiscence
- fotoluminiscence – sekundární záření po absorpci primárního (budícího, excitačního) záření z UV, VIS
 - fluorescence 10^{-6} s – 10^{-9} s
 - fosforescence 10^{-6} s – 10^{+2} s



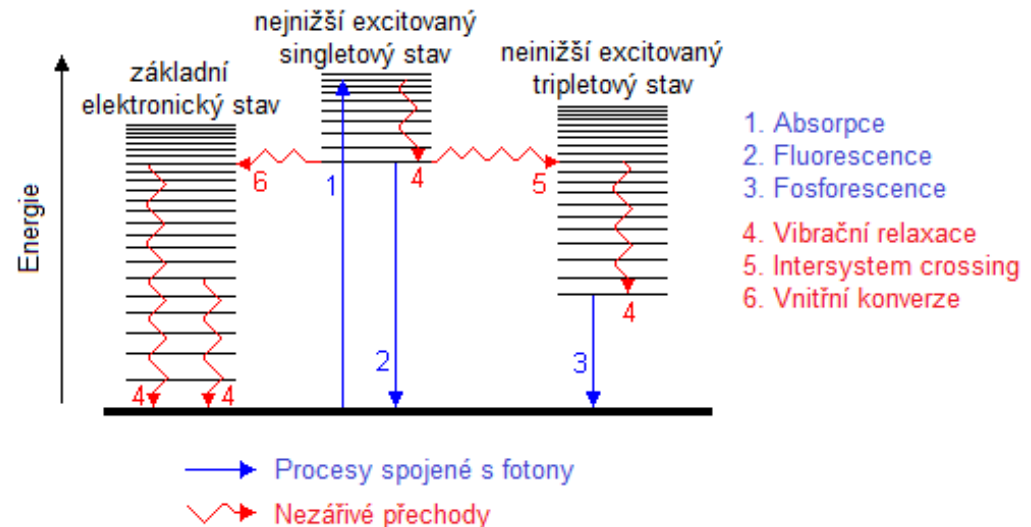
Luminiscenční spektroskopie

- 1) EXCITACE $\approx 10^{-15}$ s Franck-Condonův princip $S_0 \rightarrow S_1, S_2$
- 2) VNITŘNÍ KONVERZE $\approx 10^{-12} - 10^{-14}$ s $S_2 \rightarrow S_1$
- 3) VIBRAČNÍ RELAXACE $\approx 10^{-12} - 10^{-13}$ s $v = 4,3,2,1 \rightarrow v = 0$ (srážky)

přechody $S_1 \rightarrow S_0$

- 1) **nezářivá** vnitřní konverze $\approx 10^{-5} - 10^{-7}$ s (srážky \rightarrow teplo)
- 2) zářivý přechod - **FLUORESCENCE** $\approx 10^{-6} - 10^{-9}$ s
- 3) intersystem crossing $S_1 \rightarrow T_1 \approx 10^{-7} - 10^{-11}$ s
- 4) zářivý přechod -
FLUORESCENCE
 $T_1 \rightarrow S_0 \approx 10^{-6} - 10^2$ s

- nezářivá deaktivace -
fotochemické reakce - přeměna m.



Luminiscenční spektroskopie

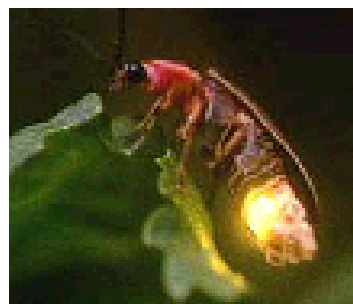
- emise světla látkou, která je způsobená:
 - světlem **fololuminiscence** → fluorescence, fosforescence
 - chemicky **chemiluminiscence**
 - teplem **termoluminiscence**
 - zvukem **sonoluminiscence**
 - mechanicky **mechanoluminiscence**



bankovky – ochranné fluorescenční prvky



tonik
– obsahuje chinin



světluška




fluorescenční barviva,
uprostřed roztok chininsulfátu



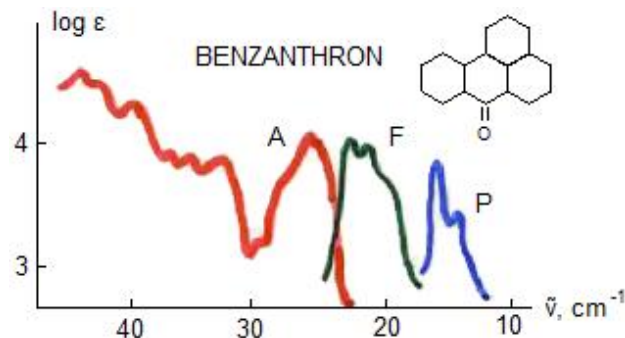
Noctiluca scintillans

Fluorescenční spektroskopie

- emise UV, VIS záření při přechodu z vibrační hladiny $v = 0$ excitovaného singletového stavu S_1 do různých vibračních hladin základního stavu S_0
 - beze změny multiplicity: singlet \rightarrow singlet
 - $S_1 \rightarrow S_0$ a $S_2 \rightarrow S_0$
 - fluorescenční spektrum (λ_{\max} , tvar pásů) **nezávisí** na vlnové délce budícího záření (to však musí mít určitou minimální energii)
 - **EXCITACE (ABSORPCE):** $S_0, v = 0 \rightarrow S_1, v = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$
 - **FLUORESCENCE (EMISE):** $S_1, v = 0 \rightarrow S_0, v = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$
-  1) fluorescenční spektrum je dlouhovlnnější než excitační
- 2) přechody ($S_0, v = 0 \rightarrow S_1, v = 0$) a ($S_1, v = 0 \rightarrow S_0, v = 0$) (tj. přechody $0 \rightarrow 0$) mají teoreticky stejnou λ

Fluorescenční spektroskopie

- platí **FRANCK-CONDONŮV princip** – fluoresc. přechod proběhne při zachování mezijaderné vzdálenosti – ta se změní dodatečně.
→ nejpravděpodobnější takový přechod, kdy max. překryv vlnových funkcí: vln. fce excit. stavu S_1 při $v = 0$ s vln. funkcí zákl. stavu S_0 → nejintenzivnější vibrační pás



vibrační
struktura

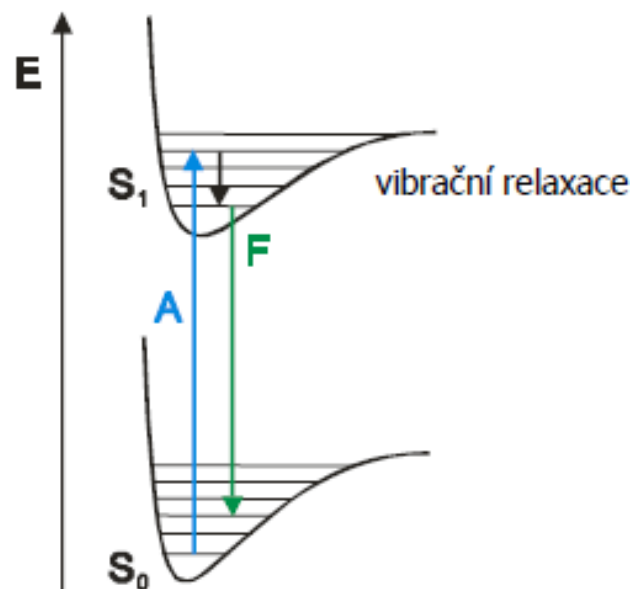
Absorpčního spektra
≈ vib. podhladinám
excit. stavu

Fluorescenčního spektra
≈ vib. podhladinám
zákl. stavu

- podobné
 - 1) vibrační podhladiny stavů S_0 a S_1
 - 2) podobná geometrie stavů S_0 a S_1
- } ZRCADLOVĚ SYMETRICKÉ PÁSY **A** **F**
- $\lambda_F (0-0) > \lambda_A (0-0)$; λ_F bathochromní posun: interakce molekul a látky s molekulami rozpouštědla: interakce dipól – dipól, vodíková vazba → stabilizace více **EXCITOVANÉHO STAVU** – polárnější než stav základní

Franck-Condonův princip

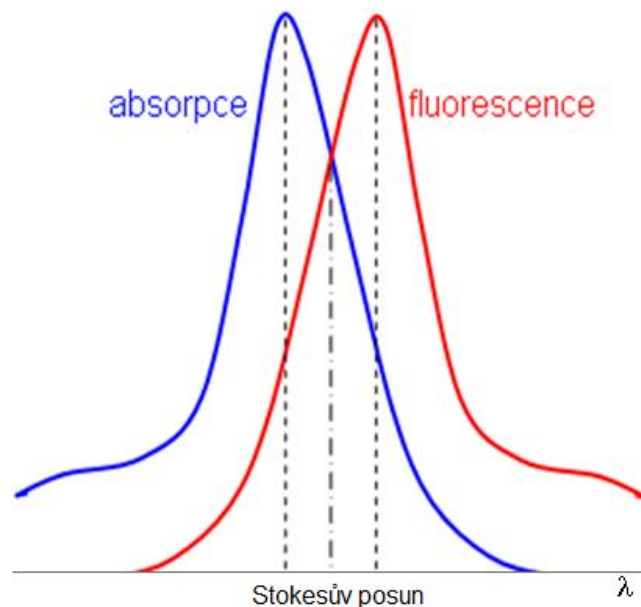
- v okamžiku vybuzení má molekula v excit. stavu stejnou strukturu okolí jako ve stavu základním, tato struktura má vyšší energii než rovnovážné uspořádání, do kterého molekula přejde dodatečně
- z rovnovážného uspořádání dochází k fluorescenci → při fluorescenci je vlivem rozpouštědla ΔE mezi S_1 a S_0 menší než při absorpci → $\lambda_F(0-0) > \lambda_A(0-0)$



Stokesův posun

- fluorescenční spektrum je posunuto k delším vlnovým délkám než původní absorpční spektrum a je k němu zrcadlově symetrické
- rozdíl vlnových délek absorpčního (excitačního) a emisního maxima
- emitované záření má větší vlnovou délku a tudíž nižší energii

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$



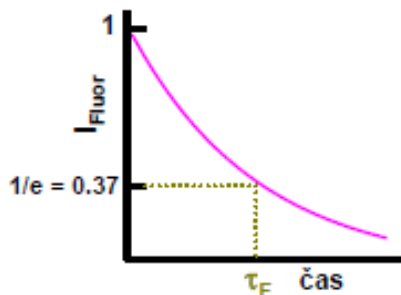
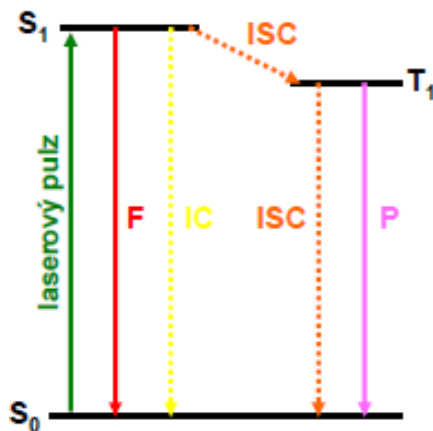
Doba života fluorescence

- τ_F – doba vyhasínání excitovaného stavu

$$\tau_F = \frac{1}{\sum_i k_i}$$

- k_i – rychlostní konstanty relaxačních procesů (fluoresc., vnitř. konverze, mezisyst. přechod, zhášení, fotochem. reakce ...)
- $k_F \approx f_{mn}$ (síla oscilátoru) $\approx \epsilon_{\max}$, τ_{OF} – skutečná doba trvání fluorescence:

$$\tau_{OF} = \frac{10^{-4}}{\epsilon_{\max}}$$



τ_F = doba života fluorescence

$\tau_F = 1 - 100 \text{ ns}$

τ_P = doba života fosforescence

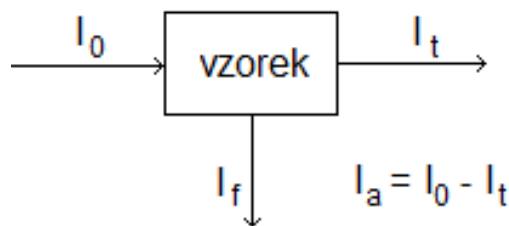
$\tau_P = 1 \text{ ms} - \text{dny}$

>> τ_F protože přechody Triplet-Singlet jsou spinově zakázány

Kvantový výtěžek fluorescence

$$\phi_F = \frac{k_F}{\sum k_i} = \frac{\tau_F}{\tau_{OF}}$$

- $\Phi_F = 0,0001 - 1$
- poměr mezi počtem emitovaných a absorbovaných kvant (podíl el., které se vracejí do S_0 s vyzářením fotonu)



$$\phi_F = \frac{\text{intensity fluorescence}}{\text{intensity absorpce}} = \frac{I_f}{I_a}$$

Intenzita fluorescence

- je úměrná kvantovému výtěžku a absorbovanému toku záření

$$I_F = k \cdot \phi_F \cdot (\phi_0 - \phi) = k \cdot \phi_F \cdot \phi_0 \cdot [1 - 10^{-\varepsilon_\lambda \cdot I \cdot c}]$$

- Φ_0 – dopadající tok, Φ – zeslabený tok
- exponenciální závislost – limita $I_{F,0} = k \cdot \phi_F \cdot \phi_0$

$$\frac{I_F}{I_{F,0}} - 1 = -10^{-\varepsilon \cdot I \cdot c}$$

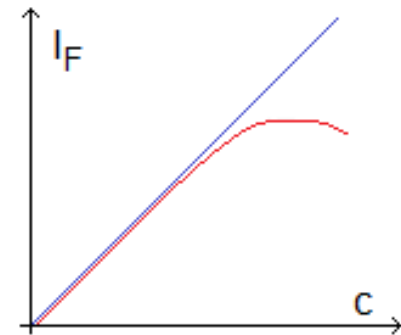
$$\log \frac{I_{F,0}}{I_{F,0} - I_F} = \varepsilon \cdot I \cdot c \quad \text{- linearizace } I_F = f(c)$$

- rozvoj v řádu

$$I_F = \phi_0 \cdot \phi_F \cdot k \cdot \left[1 - 1 + 2,303\varepsilon \cdot I \cdot c - \frac{(-2,303\varepsilon \cdot I \cdot c)^2}{2!} + \frac{(-2,303\varepsilon \cdot I \cdot c)^3}{3!} \dots \right]$$

$$\Rightarrow I_F = 2,303 \cdot k \cdot \varepsilon \cdot I \cdot c \cdot \phi_F \cdot \phi_0$$

pro $A \ll 0,02$



Intenzita fluorescence

1) zhášení fluorescence

- molekuly akceptoru, který odnímá energii excitované molekule
- akceptor může mít vlastní fluorescenci zhášení – jeho pravděpodobnost roste s dobou τ_F
- kyslík (odstranění z rozpouštědla probubláváním inert. plynu)
- skupina C=O (i v rozpouštědlech)
- ionty: stupeň zhášení roste s polárizovatelností a deformabilitou iontů (zhášejších), tj. s rostoucí kovalent. charakt.
 - anionty: $F^- < NO_3^- < SO_4^{2-} < ac < (COO)^{2-} < Cl^- < Br^- < SCN^- < I^-$
 - kationty: $Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}$ (vakantní d-orb.)

Intenzita fluorescence

2) samozhášení fluorescence

a) koncentrační zhášení (VAVILOV)

$$\phi_F = 2,303 \cdot \phi_{F,0} \cdot 10^{-k'(c-c_0)} \Rightarrow \textit{nelinearita}$$

- pokles kvantového výtěžku od prahové hodnoty c_0

$$\underline{I_F = 2,303 \cdot k \cdot \phi_0 \cdot \phi_{F,0} \cdot (1 - 10^{-\varepsilon \cdot l \cdot c}) \cdot 10^{-k'(c-c_0)}}$$

b) vnitřní konverze molekul

- disipace energie na nezářivé formy, roste s rostoucí teplotou, závisí na viskozitě roztoku a koncentraci

c) vnitřní filtrační efekt

- budící záření Φ_0 se průchodem vzorkem zeslabuje, je-li překryv excitačního (absorpčního) a fluorescenčního spektra \rightarrow zeslabení I_F částečnou reabsorpcí

Fluorescenční spektroskopie

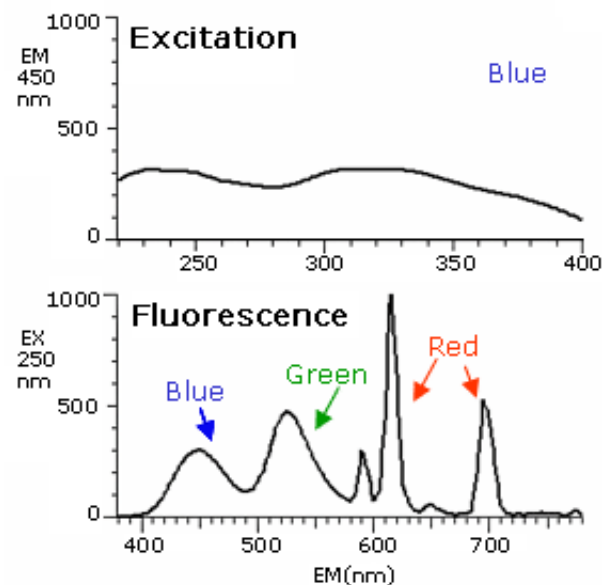
■ fluorescenční spektrum

- **excitační** $I_F = f(\lambda_{ex})$, měří se při konst. λ_{em}
- **emisní** $I_F = f(\lambda_{em})$, $\lambda_{ex} = \text{konst.}$ budící záření

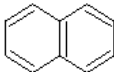
- excitační spektrum je totožné s absorpčním
- platí pro čistou látku – je to kritérium čistoty

- trojrozměrné diagramy




$$I_F = f(\lambda_{em}, \lambda_{ex})$$

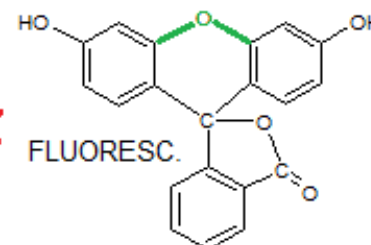
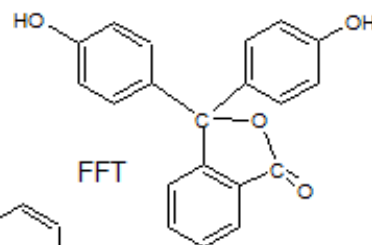
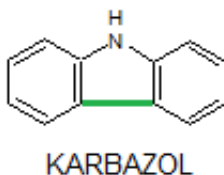
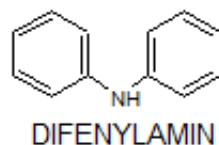
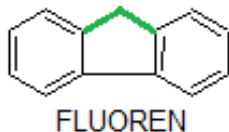
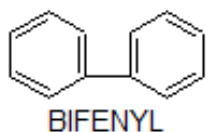


Fluorescence a chemická struktura


- **předpoklad:** přítomnost systému snadno delokalizovatelných elektronů – konjugovaného systému π -elektronů KVANTOVĚ CHEMICKÉ VÝPOČTY, EMPIRICKÁ PRAVIDLA
- **EMPIRICKÁ PRAVIDLA PRO FLUORESCENCI**
 - 1) není-li silná absorpce < 250 nm \rightarrow není fluorescence
 - 2) jestliže nejdélhovlnnější abs. pás > 250 nm a odpovídá $\pi \rightarrow \pi^*$ \rightarrow molekula fluoreskuje (zpravidla několik kondenzovaných jader )
 - 3) jestliže nejdélhovlnnější pás absorpční $\approx n \rightarrow \pi^* \rightarrow$ velmi slabá fluorescence, neboť malá přechodová pravděpodobnost, naopak ISC $\rightarrow T_1 \rightarrow$ FOSFORESCENCE (aromatické aldehydy, ketony, karbové kyseliny)
 - 4) čím je větší ϵ_{\max} nejdélhovlnnějšího abs. pásu $\pi \rightarrow \pi^* S_0 \rightarrow S_1$ a čím je tento pás více posunut k delším λ , tím větší I_F

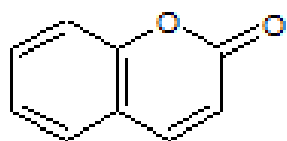
Empirická pravidla pro fluorescenci

- nejčastější příklady: polykondenzované aromatické uhlovodíky
 - s počtem kondenzovaných jader  roste konjugovaný systém → BATHOPCHROMNÍ A HYPERCHROMNÍ POSUN emisního f. spektra
 - ANELACE  jader
 - LINEÁRNÍ anthracen $\lambda_{\max} = 379 \text{ nm}$
 - ANGULÁRNÍ fenanthren $\lambda_{\max} = 347 \text{ nm}$
- zvětšení konjugace
 - 1) SUBSTITUCE ARYLEM → prohloubení konjugace a zvýšení fluorescence x sterické bránění
 - 2) STABILIZACE KOPLANÁRNÍ POLOHY  vazbou nebo můstkem → zabránění volné otáčivosti



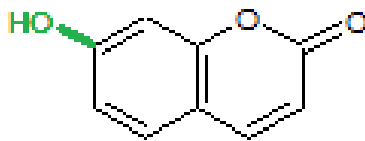
Empirická pravidla pro fluorescenci

- 5) substituce  substituenty, které poskytují elektrony ke konjugaci s π -el. systémem \rightarrow BATHOCHROMNÍ A HYPERCHROMNÍ POSUN potlačení vibrační struktury
- také indukční efekt
 - pořadí vlivu: $\text{CR}_3 < \text{CH}_3 < \text{SR} < \text{SH} < \text{NH}_2 < \text{OR} < \text{OH}$



KUMARIN

$$\phi_F \cong 0,0001$$



7-hydroxykumarin
(UMBRELLIFERON)

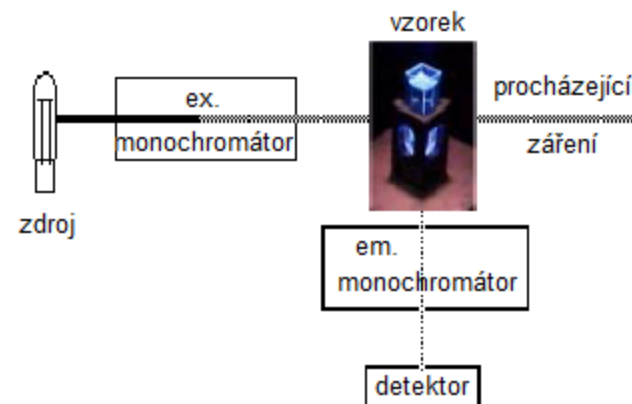
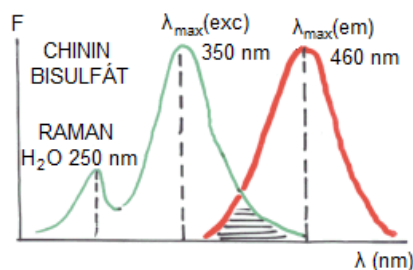
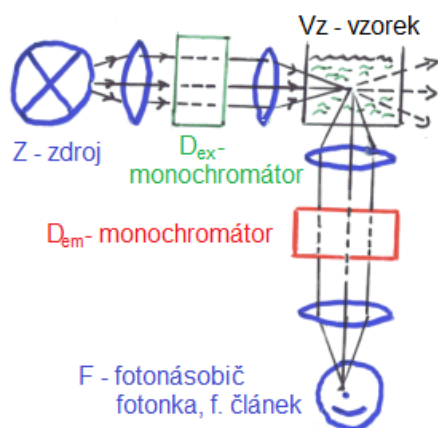
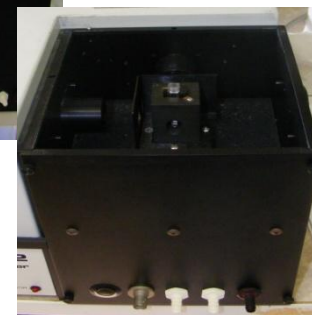
$$\phi_F \cong 0,5$$

Vlivy vnější

- a) **vliv pH** – excit. stav může mít jinou kyselost než zákl.
- b) **vliv fixace polohy** – součástí molekuly tvorbou chelátů, molekula sama nefluoreskuje, ale fluoresk. chelát: zabrání se volné otáčivosti
- kationty s 2, 8 a 18 elektrony ve vnější slupce
 - Be^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+}
 - azolátky, azomethinová barviva ... analytické využití
- c) **vliv rozpouštědel** – halogenovaná rozpouštědla (CH_2Cl_2 , CHCl_3) a rozp. s karbonyl. sk. (aceton) → snižování a zhašení fluorescence
- polarita (permitivita) rozpouštědel → energetické změny stavů $S n \pi^*$, $S \pi \pi^*$ - i změna jejich pořadí → nefluoreskuje v nepolárním a fluoreskuje v polárním
 - CHINOLIN \approx ne v hexanu, fluoresk. v $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Instrumentace pro fluorescenční spektroskopii

- fluorimetry
- spektrální fluorimetry – měření spekter
 - excitačních
 - fluorescenčních



měří se v kolmém směru k excitačnímu záření

Instrumentace pro fluorescenční spektroskopii

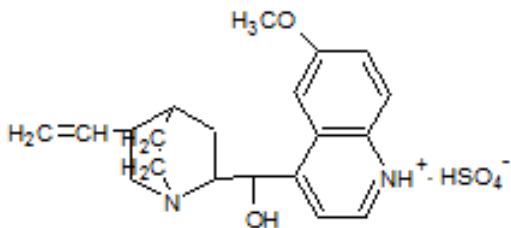
- zdroj
 - UV \approx D₂ nebo Xe výbojka, Hg výb. – čárové sp.
 - VIS \approx W lampa
 - laditelné barvivové lasery
 - excitační spektrum ovlivněno emisní spekt. charakt. Xe lampy
- disperzní prvky
 - interferenční filtry
 - skleněné filtry } jednoduché fluorimetry
(měří pouze intenzitu záření, nikoli spektra)
 - sady excitačních a emisních interf. filtrů
 - mřížkový monochromátor pro fluorescenční záření
 - 2 mřížkové monochromátory pro excit. i fluorescenční záření
- detektory
 - PMT (FN) – má vlastní spekt. charakteristiku
 - emisní spektrum ovlivněno proměnlivou citlivostí detektoru s vlnovou délkou

Korigovaná spektra

- korekce **emisního spektra** ocejchováním fotonásobiče na fluorescenční standard: CHININ BISULFÁT (tabel. hodnoty)
- korekce **excitačního spektra** na spektrální charakteristiky Xe lampy s použitím referenčního fotonásobiče s plochou sp. odezvou
→ vstupní štěrbina proměnlivé šířky

Metodika měření

- F – relativní veličina
- pevné fluorescenční standardy nebo roztoky – nastavení výchylky na 100 (maximum) např. na nejkonc. standard
 - bisulfát chininu, fluoresceinan Na, rhodamin B
- postup:
 - **excitační spektrum** – se registruje při pokusném nastavení $\lambda_{(em)} \approx \lambda_{(em)max}$ změnou λ excitačního monochromátoru s nalezeným $\lambda_{(ex)max}$ se registruje
 - **emisní (fluoresc.) spektrum** – změna λ_{em} emisního monochromátoru → nalezení $\lambda_{(em)max}$
 - celý postup se opakuje: $\lambda_{(em)max1} \rightarrow \lambda_{(ex)max1}$
do dosažení konst. polohy $\lambda_{(em)max2} \leftarrow \lambda_{(ex)max1}$



modrá časově stálá fluorescence
 $\Phi = 0,51$ v $0,5$ M H_2SO_4

BISULFÁT CHININU $\lambda_{(ex)max} = 355$ nm
 $\lambda_{(em)max} = 445$ nm

Stanovení kvantového výtěžku fluorescence (CHBS – standard)

$$\phi_x = \phi_{st} \frac{\int F_x}{\int F_{st}} \cdot \frac{A_{st}}{A_x} \quad (\text{PARKER})$$

nebo

$$\phi_x = \phi_{st} \frac{\int F_x}{\int F_{st}} \cdot \frac{A_{st}}{A_x} \cdot \frac{\lambda_{x(\max,em)}}{\lambda_{st(\max,em)}} \quad (\text{BABKO})$$

$$\lambda_{\text{ex(st)}} = \lambda_{\text{ex(x)}}$$

$A \approx$ absorbance

$\int F \approx$ plochy fluoresc. sp.

- fluorescenční standard musí mít aktivní absorpční maximum a fluorescenční maximum blízké látce, jejíž kvant výtěžek se určuje

Aplikace fluorimetrie

OBLAST	VZORKY	PŘÍKLADY
ANORGAN.	anionty	CN^- , SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} , F^-
	kationty	Al^{3+} , Be^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , REM, Zn^{2+}
KLINICKÁ (biochem.)	elektrolyty	Ca^{2+} , Mg^{2+} , PO_4^{3-}
	steroidy	estrogen, progesteron, testosteron
	lipidy	cholesterol, triglyceridy
	proteiny	albumin
	aminokys.	tryptofan, tyrosin, fenylalanin
	imunologic.	fluoresk. antigeny, protilátky
	enzymy	dehydrogenázy, transaminázy, fosfatázy
	drogy	barbituráty, salicyláty, LSD
	metabolity	krevní cukr, porfyriny
	vitamíny	A, B ₁ , B ₂ , B ₆ , C, D, E
	léčiva	antibiotika, antimalovika

Aplikace fluorimetrie

OBLAST	VZORKY	PŘÍKLADY
ZEMĚDĚL. POTRAVINY	jako ANORG. + přír. látky proteiny v mléce pesticidy DDT	chlorofyl, pigmenty

Aplikace fluorimetrie

OBLAST	VZORKY/METODY	PŘÍKLADY
PÉČE O ZDRAVÍ (EKOLOGIE)	kontaminované mat. bakteriolog. vzorky intoxikované – TK imunolog. vzorky screening	insekticidy počítání bakterií Be, Cd, Pb protilátky histidinemie
PRŮMYSL	stopovací techniky	měření rychlosti průtoku, míchání, oběh (cirkulace)
SOUDNÍ EXPERTIZY	drogy jedy stáří orgánů oleje, tuky mazací	LSD, salicyláty guinacvin (atebrin) přirozená fluorescence střelné zbraně, oběti

Aplikace fluorimetrie

OBLAST	VZORKY/METODY	PŘÍKLADY
ZNEČIŠTĚNÍ VODY A VZDUCHU (ENVIRONMENT. ANALÝZA)	kationty, anionty pesticidy stop. techniky aromáty ve spol.	DDT rychlost průtoku pyren, chrysen, benzpyren

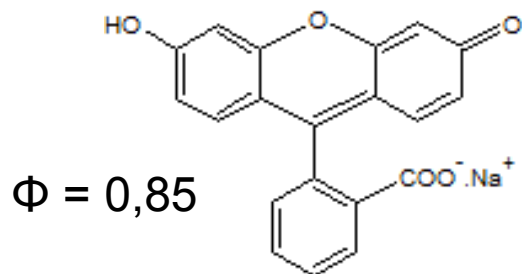
Příklady metod

- 1) **Stanovení prvků na bázi chelátů s org. činidly nebo ternárních komplexů**
 - **činidla:** polyhydroxyflavony, 8-hydroxychinolin, dihydroxyazobarviva, azomethiny od aromatických hydroxyaldehydů (salicylaldehyd), hydroxyarylhydrazony, rhodamin B, polyfenoly, fenolkarbonové kyseliny, benzoin
 - **vhodné ionty prvků: el. konfigurace s^2p^6 , $s^2p^6d^{10}$ žádné vakantní d -orbitaly:** Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Be^{2+} , B^{III} , Zr^{IV} , Hf^{IV} , Th^{IV} , Sc^{3+} , Ge^{IV} , Sn^{IV} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , La^{3+} , Y^{3+} , lanthanoidy
 - lanthanoidy (Tb, Eu) s polyfenoly, 1,10-fenanthrolinem, 1,3-enoliz. diketony, 2-thenoyltrifluoraceton
 - skleněné kyvety – fial. fluorescence – nelze použít
 - i křemenné kyvety ≈ 380 nm, když $\lambda_{exc} \approx 220-280$ nm

1) Stanovení prvků na bázi chelátů s org. činidly nebo ternárních komplexů

- zhášení fluorescence: voda z PE stříček, nečistoty
- i vznik nežádoucí fluorescence

FLUORESCEINAN SODNÝ
zelená, žlutozel. fluoresc.

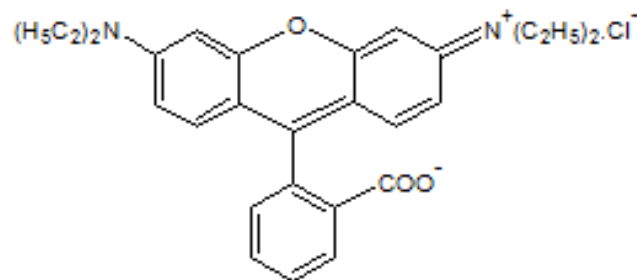


0,1 M NaOH; 0,05 M Na₂CO₃

$\lambda_{\text{exc max}} = 495 \text{ nm}$

$\lambda_{\text{em max}} = 508 \text{ nm}$

CHLORID RHODAMINU B
červená f. (H₂O, slabě kys, alk.)
zelená f. (v H₂SO₄)



1) Stanovení prvků na bázi chelátů s org. činidly nebo ternárních komplexů

□ výtěžek fluorescence

■ kvantový výtěžek

$$\phi_{KV} = \frac{N_{EM}}{N_{ABS}} \approx \frac{I_{EM}}{I_{ABS}} = \frac{I_{EM}}{(I_0 - I)}$$

■ energetický výtěžek

$$\phi_{ERG} = \frac{E_{EM}}{E_{EXC}} \approx \frac{N_{EM} h \cdot \nu_{EM}}{N_{EXC} h \cdot \nu_{EXC}} \leq 1$$

$$\phi_{ERG} = \frac{N_{EM} h \cdot \nu_{EM}}{N_{EXC} h \cdot \nu_{EXC}} = \frac{\nu_{EM} \cdot \phi_{KV}}{\nu_{EXC}}$$

$$\nu_{EXC} \triangleright \nu_{EM} \approx \lambda_{EM} \triangleright \lambda_{EXC} \text{ (STOKES)} \Rightarrow \underline{\phi_{ERG}} \triangleleft \phi_{KV}$$

Příklady metod

2) Fluorimetrická indikace ekvivalenčního bodu při EDTA titraci

- stanovení Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} v přítomnosti fluorexonu při $\text{pH} = 12$, fluoreskují cheláty indikátoru

3) Fluorescenční acidobazické indikátory

- α -naftalamin $\text{pH} 3,4-4,8$, kys.f.(-) \rightarrow alk.f. fialová
- chininbisulfát $\text{pH} 3,0-5,0$, kys.f. modrá \rightarrow alk.f. fialová
- akridin $\text{pH} 4,8-6,6$, kys.f.zelená \rightarrow alk.f. modrá

Příklady metod

4) Redukční fluorescence

- některé ionty přechod. prvků po redukci NH_2OH nebo amalg Zn (Cu^+ , Fe^{2+} , V^{2+}) redukují aromatické karboxylové kyseliny (kys. ftalová, benzoová, 1,3-benzendikarboxylová) na radikál → peroxokyselina (modrá f.) stanovení paramagnetických iontů

5) Oxidační fluorescence

- Hg^{2+} oxiduje Thiomin ($\text{pH} = 7-8$) → Thiochrom (fluor.)

6) Stanovení organických sloučenin

- xanthenové deriváty (fluorescein, rhodamin)
- porfyrin, alkaloidy, hormony, vitamíny, anthracen, fenanthren, salicylan, acetylsalicylová kyselina ...

Kvazičarová molekulová fluorescence (efekt Špolského)

- nízké teploty (77 K, 10-15 K) – jemná struktura emisních (fluorescenčních) maxim na pozadí emisního pásu

- aromáty, polykondenzáty

- měření ve ztuženém stavu rozpouštědel (N-alkany)

šířka maxim 10 cm^{-1} , měří se:

naftalen	v N-pentanu
benzpyren, antracen	v N-heptanu
naftacen	v N-nonanu
pyren	v N-hexanu
koronen	v N-oktanu

Kvazičarová molekulová fluorescence (efekt Špolského)

- **Polykondenzované kancerogenní uhlovodíky**
 - $C_D = 10^{-11}$ g org. sloučeniny
 - experimentální uspořádání:
 - excitační zdroj: laser
 - dispersní záření: mřížkové monochromátory
 - kyveta: Ø 3 mm křemenná trubička (do Dewar. nádoby)
 - vhodné jako detekce k separačním metodám:
 - TLC, GC, HPLC

Fluorescence v pevné fázi

a) TAVENINY

- intenzivní zelenožlutá fluorescence UO_2^{2+} v taveninách 30% NaF + 70% (Na-K) CO_3 ; 98% NaF + 2% LiF; 10% NaF + 45% K_2CO_3 ; roztavená směs se zahřívá 10 minut při 650°C a nechá se pomalu vychladnout
- excitace 300 nm, emise 538, 555, 576, 601 nm
- $C_D = 10^{-8}$ g U v 50 mg taveniny, ruší některé kovy
- geologie, biologické tekutiny

Fluorescence v pevné fázi

- b) **NOSIČE POLOVODIČOVÉHO TYPU V PŘÍTOMNOSTI STOPOVÝCH AKTIVÁTORŮ (IONTY PŘECHODNÝCH PRVKŮ)**
- vznik luminiscence po vpravení malého množství analytu jako aktivátoru do nosiče polovodičového typu a po jeho vyžihání při zvýšené nebo vysoké teplotě
 - **nosiče:** CaO, CaSO₄, NaF, Na₂B₄O₇, BaSO₄, CaCO₃
 - příklad: vyžiháný rozetřený CaO s malým množstvím H₂O, pokropen roztokem vzorku, po excitaci UV → emise žlutozelená pro Sb^{III} modrofialová pro Bi^{III}, po vyžihání na 900°C
 - **aktivátory (analyty):** Tl, Sn, Sb, Bi, lanthanoidy
např. vanadát Ca aktivovaný po 60 min žihání při 1000°C lanthanoidy →
emise: červenooranžová - Sm, Eu } 10⁻⁴ %
 žlutá - Dy

b) Nosiče polovodičového typu v přítomnosti stopových aktivátorů

- **výklad jevu:** aktivátor v polovodičovém nosiči umožní lokalizaci energetických hladin v zakázaném pásmu
- luminiscenční centra (L) – donory elektronů
- metastabilní hladiny (M) – akceptory elektronů
 - při excitaci el. z **valenčního** do **vodivostního** pásu (UV zář.) zůstává kladná díra ve val. pásmu, která postupuje vzhůru a přitom rekombinuje s elektronem z (L) v **zakázaném pásmu**
 - tím umožní fluorescenci, tj. přechod původního elektronu z vodivostního pásu do (L)
 - jestliže přejde elektron do (M), pak umožní fosforescenci při zpětném přechodu přes vodivostní pásmo do (L)

Fosforescenční spektroskopie (Fosforimetrie)

- emise UV-VIS záření při přechodu z nulové vibrační hladiny excitovaného tripletového stavu T_1 do různých vibračních hladin základního singletového stavu S_0
 - **změna multiplicity** – zakázaný přechod \times spinorbitální interakce \rightarrow každá vln. funkce s určitým spinem získá složku jiné multiplicity \rightarrow singletové a tripletové stavy se smísí
 - fluorescenční (ani fosforescenční) spektrum nezávisí na vlnové délce budícího záření
 - fosforescenční spektrum posunuto k vyšším λ (tripletové stavy mají nižší energii než singletové)
 - fosfor. spektrum má vibrační strukturu (jako fluor.)
 - doba života 10^{-6} s až 10^2 s \rightarrow velká pravděpodobnost ztráty energie **nezářivým přechodem**
 - vnitřní konverzí
 - srážkami s molekulami
 - fotochemickou reakcí
- } nelze měřit při laboratorní teplotě

Fosforescenční spektroskopie (Fosforimetrie)

- **zhášení** – paramagnetickými látkami (kyslík) → je nutné roztoky dokonale odvzdušnit
 - měření: při 77 K (kapalný N₂) → tuhý sklovitý průsvitný roztok. směs rozp.:
(C₂H₅)₂O : isopentan : EtOH
5 : 5 : 2
- instrumentace – fosforoskopy a fluorimetry s nástavcem
 - vzorek v úzké křemenné kyvetě uložené v Dewarové nádobě (N₂ kapalný)
- využití dlouhého trvání fosforescence
vzorek se střídavě excituje a pak emituje:
 - becquerelův fosforimetr – mechanický rotující přerušovač ≈ 1000 ot/min
kontinuální zdroj = vysokotlaká Hg lampa
 - pulsní zdroj (Xe lampa) μs - pulsy

Fosforescenční spektroskopie (Fosforimetrie)

■ APLIKACE

- alkaloidy, pesticidy, léčiva, aminokyseliny, proteiny

- kinetika: 1. řádu:
$$\underline{F_t = F_0 \exp\left(-\frac{t}{\eta}\right)}$$

η – střední doba trvání dosvitu (fosforescence)

$\eta = t$ při $F_t = F_0/e$

- závislost na době ozařování:

$$\underline{F = F_{\max} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\eta}\right) \right]}$$

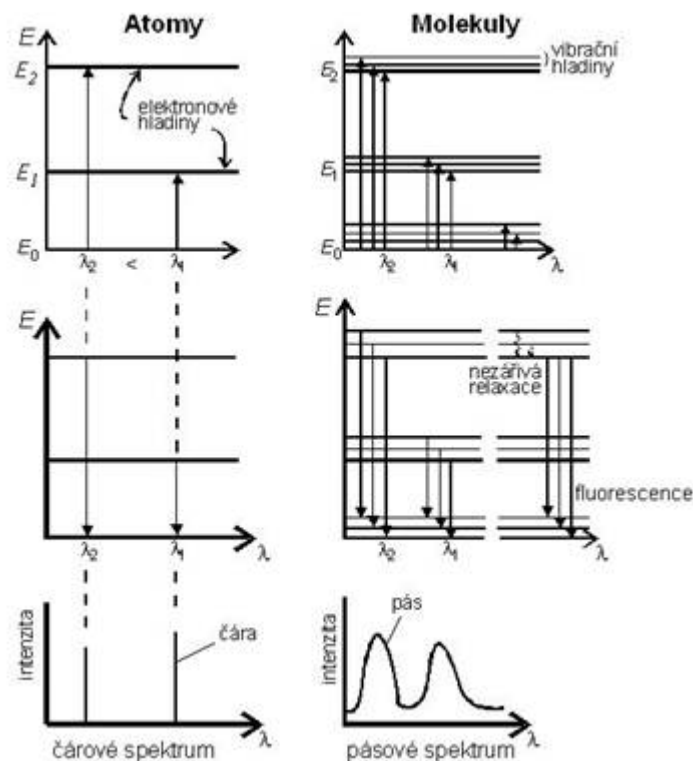
- fosforescence směsi analytů-metoda časového rozlišení

$$F_t = F_0 \exp\left(-\frac{t}{\eta}\right)$$

$$F_t = \sum_{i=1}^n F_t(i)$$

Infračervená spektroskopie

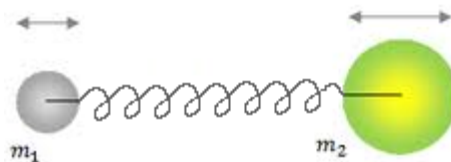
- absorpce elektromagnetického záření: $12\,500 - 100\text{ cm}^{-1}$
- změny vibračních, rotačně-vibračních a rotačních stavů
- IČ (IR)
 - blízká $12\,500 - 5\,000\text{ cm}^{-1}$
 - střední $5\,000 - 500\text{ cm}^{-1}$
 - vzdálená $500 - 100\text{ cm}^{-1}$



Infračervená spektroskopie

- 1) **VIBRACE MOLEKUL**
■ lineární harmonický oscilátor

100 – 4 000 cm⁻¹



■ $F = -k \cdot w$

pohyb. rovnice $x = x_0 \cos(2\pi\nu t + \varphi)$

φ – fáz. posun – počát. vých. v $t = 0$

■ II. Newtonův zákon $F = m \cdot \frac{d^2 x}{dt^2}$

dif. rce: $m \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} = -k \cdot w$

$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{m}}$ řešení dif. rce

■ pro vlnčet 2-atom. mol. $\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{M}}$

$$M = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

redukována hmotnost

ν - frekvence

t - čas

x - výchylka

F - síla

m - hmotnost

Vibrace molekul

- **Potenciální energie** $E_p = \frac{1}{2}kw^2 = 2\pi^2 \cdot M \cdot \nu \cdot w^2$
 - klasická mechanika – libovolné změny
 - kvantová mechanika – diskrétní hodnot } energie

- celistvé násobky $h \cdot \nu$
- možné hodnoty energie oscilátoru dány Schrödinger. rcí – **vibrační stavy**
– **vibrační kvantové číslo ν**

$$\nu = 0, 1, 2, 3, \dots \quad E = h \cdot \nu \cdot \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

- energie 2-atomové molekuly ze Schrödingerovy rovnice

$$E = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{M}} \cdot \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

Vibrace molekul

- vibrační vlnová funkce – vln. funkce liner. harm. oscilátoru

$$\underline{\psi_v = N_v \cdot \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \cdot H_v(y)}$$

- N_v – vibrační konstanta (závisí na v)

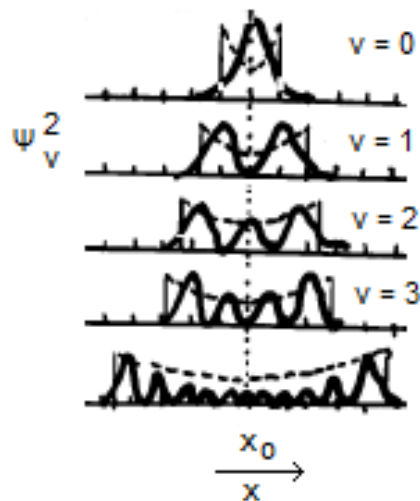
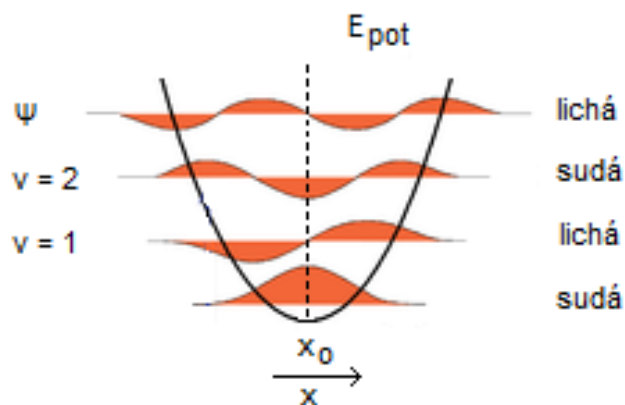
$$y = x \cdot \sqrt{\frac{2\pi}{h}} \cdot (k \cdot M)^{1/4} \quad \text{Hermitův polynom } H_v(y)$$

- $H_v(y)$ závisí na hodnotě v :

$v = 0$	$H_0 = 1$
$v = 1$	$H_1 = 2y$
$v = 2$	$H_2 = 4y^2 - 2$
$v = 3$	$H_3 = 8y^3 - 12y$

Vibrace molekul

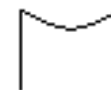
- vibrační kvant. číslo = počet uzlů vln. funkce (body, v nichž Ψ_v mění své znaménko)



$$\psi_v^2 dx = \psi_v \cdot \psi_v^* dx$$

pravděpodobnost
nalezení molekuly
ve vzdálenosti
(v intervalu)
 $\langle x; x + dx \rangle$

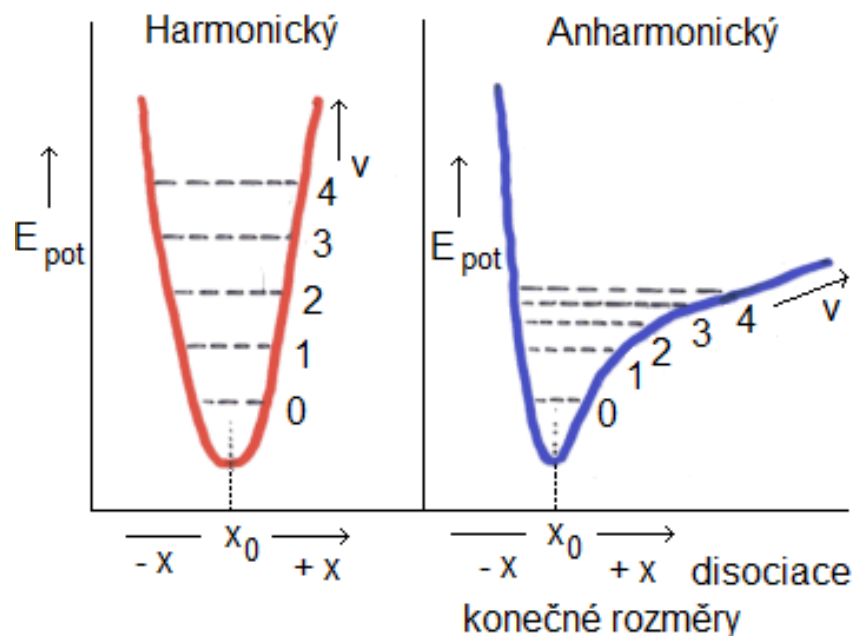
klasický oscilátor



- čím vyšší v , tím větší přiblížení klasické a kvantové mechaniky

Vibrace molekul

- prostorové rozdělení pravděpodobnostní vlnové funkce pro jednotlivé vibrační hladiny + velikost překryvu funkcí v zákl. a excit. stavu → kvantově mechan. výpočty pravděpodobnosti přechodu mezi různými vib. hladinami těchto stavů → **předpověď tvaru absorpčních i emisních (fluorescenčních) pásů**



HARMONICKÝ

$$E_{pot} = -\int_0^x F dx = \frac{1}{2} kx^2$$

ANHARMONICKÝ

$$E = h \cdot \nu \left(v + \frac{1}{2} \right) - h \cdot \nu \cdot \chi_a \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots$$

↓
 konstanta anharmonicity
 fundament. normální

$$\underline{\nu_f = \nu_h (1 - \chi_a)}$$

Vibrace molekul

■ harmonický oscilátor

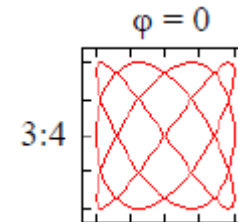
- výběrové pravidlo $\Delta v = +1$ při absorpci za normální teploty $v = 0$
- fundamentální vibrace

■ anharmonický oscilátor

- $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ vyšší harmonic. overtone $\Delta v > 1$ – větší excit. energie: $\Delta v = 2; E_2 = 2E_1; \Delta v = 3; E_3 = 3E_1 \dots \rightarrow$ absorpční pásy vyšších harmonických vibrací jsou posunuty k vyšším vlnočtům (kratším vln. délkám) \rightarrow **NIR**, $\tilde{\nu} > 5\,000\text{ cm}^{-1}$
- **intenzita absorpce** klesá o 1 až 2 řády s přechodem od zákl. vibrace k vyšším harmonickým

Vibrace molekul

- vibrace probíhají v prostoru x, y, z
 - rovina xy \approx **LISSAJAVSOVY OBRAZCE**
 - silové konstanty $k_x, k_y, k_z \rightarrow$ různé frekvence každé ze 3 fundamentálních vibrací



N-atomové molekuly

lineární

nelineární

stupeň volnosti:

$3N - 5$

$3N - 6$

- počet stupňů volnosti určuje počet zákl. vibrací
- výpočty frekvencí vibrací – teoretické předpovědi
 - vstupní data: 1) hmotnosti atomů
2) valenční úhly
3) délky vazeb
4) silové konstanty

Vibrace molekul

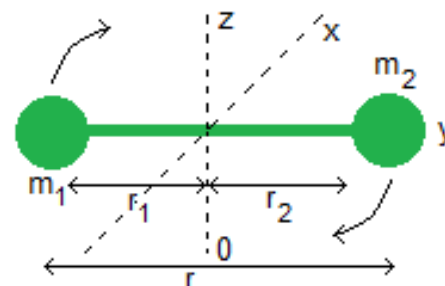
- energie a frekvence vibrací omezeny řešením Schrödingerovy rovnice
- při harmonickém pohybu (model) lze považovat E vibrací N-atomové molekuly pro jednotlivé stupně volnosti za navzájem nezávislé
- celková vibrační energie
$$E = \sum_{i=1}^n E_i = \sum_{i=1}^n \nu_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right)$$

 $n = 3N - 5$ (lin. mol) $n = 3N - 6$ (nelin. mol)
- teoreticky zajímavé, **praktická analýza – empirické souvislosti** s počtem atomů roste počet abs. pásů – složitá spektra

Infračervená spektroskopie

2) ROTACE MOLEKUL $100 - 10 \text{ cm}^{-1}$

- rotační hladiny, rotační spektra
- tuhý rotor. (rotátor) – vzdálenost r se nemění



□ klasická mechanika

moment setrvačnosti $I = mr^2$

1) vzhledem k y ; $J_y = 0$

2) vzhledem k x, z ; $J_x = J_z$

$$\underline{I_x = I_y = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2}$$

platí: $r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot r$

pak $\underline{I = \frac{m_1 m_2^2 + m_2 m_1^2}{(m_1 + m_2)^2} \cdot r^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \cdot r^2 = \underline{M \cdot r^2}}$ M – redukovaná hmotnost

- **Steinerova věta – aplikace:** moment setrvačnosti lze vyjádřit pomocí jediného hm. bodu M ve vzdálenosti r od počátku souřadnic, kolem nějž se rotace pak uvažuje

Rotace molekul

- **vlnová mechanika** – rotační pohyb popsán **vlnovou funkcí**

Schrödingerova rovnice → hodnoty diskretních energií

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot I} \cdot (J+1) \cdot J$$

J – rotační kvantové číslo

I – moment setrvačnosti

pro tuhý 2-atomový rotor úprava:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot I} \cdot (J+1) \cdot J \cdot \frac{1}{h \cdot c} \Rightarrow \frac{E_r}{h \cdot c} = \frac{h}{8\pi^2 \cdot c \cdot I} \cdot (J+1) \cdot J = \underline{B \cdot (J+1) \cdot J}$$

B – rotační konstanta (charakteristická pro každou molekulu)

spektroskopické termy:

$$\tilde{\nu} = \left(\frac{E_r}{h \cdot c} \right)_2 - \left(\frac{E_r}{h \cdot c} \right)_1 = B \cdot (J_2 + 1) \cdot J_2 - B \cdot (J_1 + 1) \cdot J_1$$

Rotace molekul

- **VÝBĚROVÉ PRAVIDLO:** $\Delta J = J_2 - J_1 = \pm 1$

→ vlnčet abs. nebo emit. záření $\tilde{\nu} = 2B (J+1)$

- E roste s J kvadraticky $E_r = \left(\frac{h^2}{8\pi^2 \cdot I} \right) \cdot (J+1) \cdot J$
- $\tilde{\nu}$ roste s J lineárně $\tilde{\nu} = 2B (J+1)$

ΔE roste lineárně

$\Delta \tilde{\nu}$ je konstantní

$$\frac{\Delta E}{h \cdot c} = \frac{E_n - E_{n-1}}{h \cdot c} = 2n \cdot B$$

$$\Delta \tilde{\nu} = 2B = \text{konst}$$

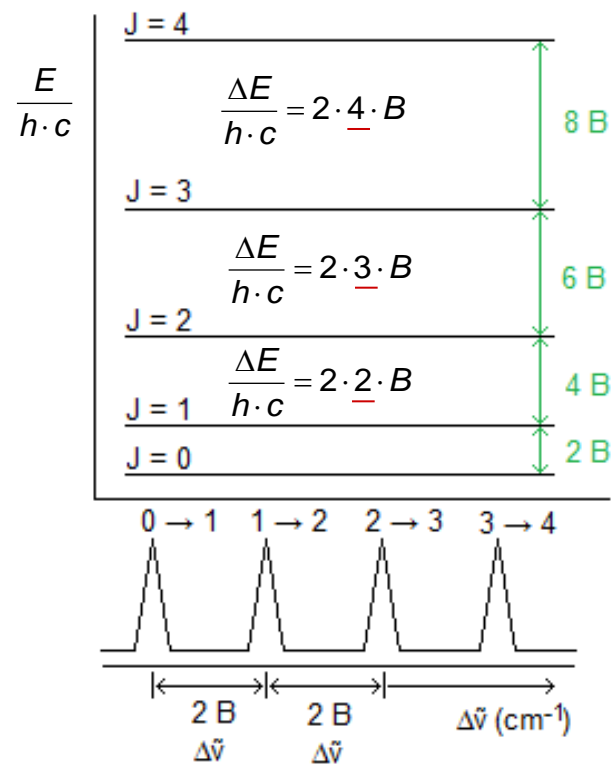
platí pro **TUHÝ** rotor

realně: k roste s J (vyšší E, rychlost) →

větší I → menší B

relativní intenzity linií závisí na teplotě dle

Boltzmannova vztahu $\frac{N_2}{N_1} \cdot \frac{g_2}{g_1} \exp\left(-\frac{\Delta E_r}{kT}\right)$



Rotace molekul

- štěpení rotačních hladin v důsledku:
 - interakce momentů hybnosti atomů s celkovým momentem hybnosti molekuly
 - interakce s jadernými spiny
 - interakce s vnějším el. a mag. polem→ jemná struktura rotačních čar
- nelineární molekuly – nižší symetrie
 - energie rotací kolem 3 prostorových os se vzájemně liší
 - další kvantové číslo K
- výběrová pravidla pro nelineární molekuly
 $\Delta J = 0$; $\Delta J = \pm 1$; $\Delta K = 0$

Interakce molekulových rotací a vibrací

rotačně – vibrační spektra

- současná změna rotačních i vibračních stavů molekuly
- vibrační přechod + řada přechodů rotačních
- dvouatomová molekula = harmonický oscilátor + tuhý rotor

$$E = E_{vib} + E_{rot} = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{M}} \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right) + \frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot J(J+1)$$

energie přechodu ΔE

$$\Delta E = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{M}} \cdot (v_1 - v_0) + h \cdot c \cdot B \cdot [J_1(J_1 + 1) - J_0(J_0 + 1)]$$

$$\Delta E_{rot} \ll \ll \Delta E_{vib}$$

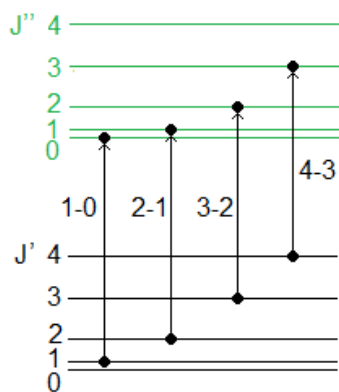
Interakce molekulových rotací a vibrací

rotačně – vibrační spektra

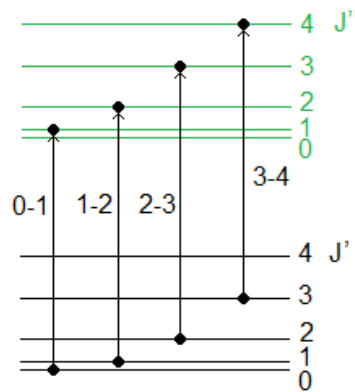
■ VÝBĚROVÁ PRAVIDLA:

- $\Delta J = \pm 1$ (lineární molekuly)
- $\Delta J = 0, \pm 1$ (nelineární molekuly)
- lineární harmonický osc.: $v: 0 \rightarrow 1$ (fundamentální vibrace)
- lineární anharmonický osc.: $v: 0 \rightarrow 2, 3, \dots$ (overtony)

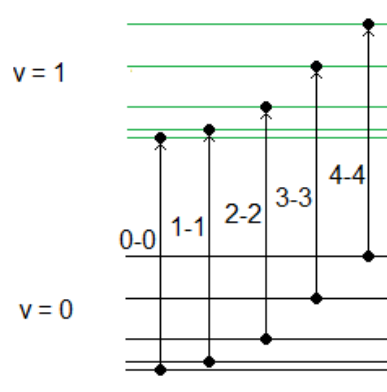
■ vibrační přechod: absorpční pás s řadou rotačních linií



$\Delta J = -1$
P – větev
nižší vlnočty
 $\nu_v - \nu_r$



$\Delta J = +1$
P – větev
vyšší vlnočty
 $\nu_v + \nu_r$

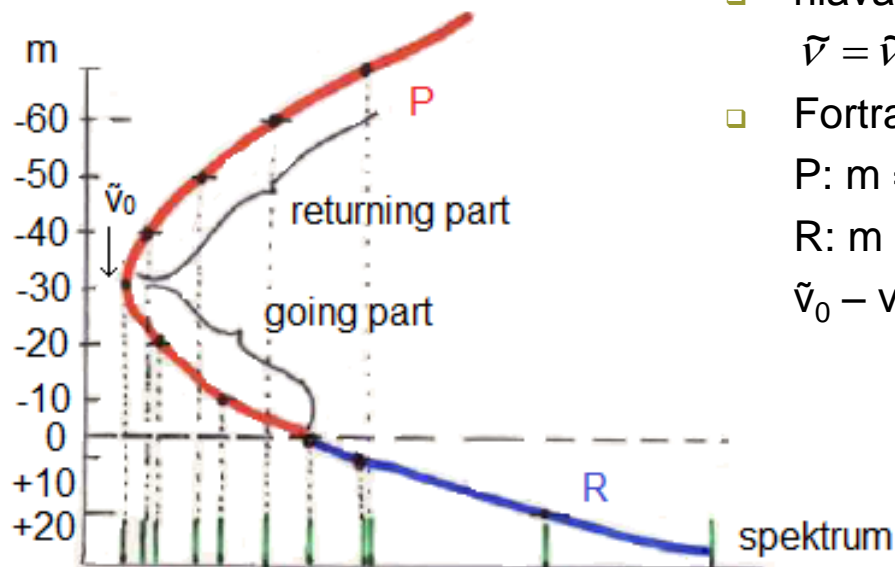


$\Delta J = 0$
Q – větev
(nelineární mol.)

Interakce molekulových rotací a vibrací

rotačně – vibrační spektra

- čáry odpovídající přechodům mezi rotačními hladinami náležejícími dvěma různým vibračním stavům tvoří **pás**



- hlava pásu – band head

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + Bm + cm^2$$

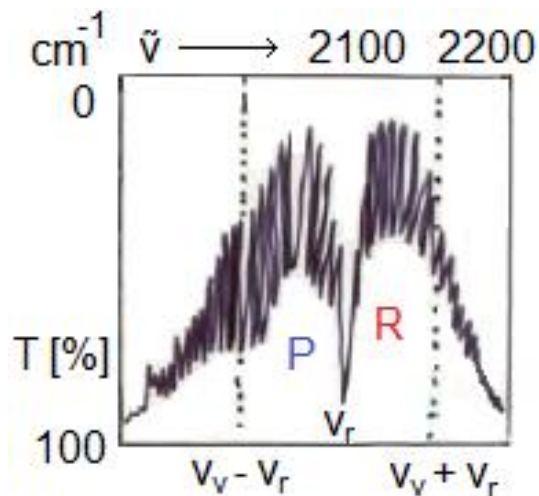
- Fortratova parabola

$$P: m = -j$$

$$R: m = j + 1$$

$\tilde{\nu}_0$ – vlnočet nulové linie

Rotačně-vibrační spektrum oxidu uhelnatého



- rotační struktura je pozorována jen v plynné fázi
 - rotační linie – rozšířené:
 - srážky molekul
 - skupenství
 - kapalné
 - pevné
- } vymizení rotační struktury

Výběrová pravidla a intenzita absorpčních pásů v IR spektrech

- 1) $\left(\frac{\partial\mu}{\partial x}\right) \neq 0$ podmínka: nenulová změna dipólmomentu
- 2) $I = k \cdot \left(\frac{\partial\mu}{\partial x}\right)_{x_0}^2$ intenzita pásu \approx pravděpodobnost interakce příslušné vibrace s elmag. zářením; $x_0 =$ rovnovážná poloha

- vysoká hodnota **permanentního dipólu nepostačuje** k vysoké intenzitě absorpce, naopak absorbují intenzivně i molekuly s malým dipólmomentem, je-li jeho **změna velká**, např. CO

- molekuly **H₂, N₂, O₂** ... dva stejné atomy \rightarrow **dipólmoment = 0**
a současně se také **nemění** \rightarrow **neabsorbují**
- **víceatomové molekuly**: absorbují intenzivně polární části tj.
-NH₂, -OH, -C=O, -C-F, -Si-O, atd
vibrace nepolárních částí – uhlíkový skelet – málo intenzivní
- **víceatomové symetrické nepolární molekuly**
CS₂, CH₄, CCl₄, absorbují i když **dipólmoment = 0**

mohou probíhat vibrace, při nichž se oddělují těžiště + a – nábojů
 \rightarrow vznik a změna dipólmomentu

Výběrová pravidla a intenzita absorpčních pásů v IR spektrech

■ intenzita absorpce – vyjádření

- transmittance T
 - absorptance (1-T)
 - absorbance
- } jako UV-VIS

■ ϵ - molární absorpční koeficient – nemá povahu konstanty závisí na:

- typu a kvalitě přístroje
 - šířce štěrby
 - ztrátě záření rozptylem
 - pozadí spektra
- méně závisí na přístroji a prac. podmínkách:
INTEGROVANÁ ABSORPČNÍ INTENZITA

$$A = \frac{1}{c \cdot l} \cdot \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \ln \frac{\phi_0}{\phi} d\tilde{\nu} = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \epsilon \cdot d\tilde{\nu}$$

A – plocha pásu

c – koncentrace; l – délka kyvety

- udává se také pološířka $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ = šířka pásu v polovině výšky, tj. při $A=A_{\max}/2$

■ tabulky IR spekter – kvalitní vyjádření intenzity: **s** (strong) – silná; **m** (medium) – střední; **w** (weak) – slabá; **vs** (very strong); **vw** (vey weak)

Vibrační frekvence a vlastnosti molekul

■ vibrace

- valenční
 - mění se vzdálenost mezi atomy
 - nemění se valenční úhly
- deformační
 - nemění se vzdálenost mezi atomy
 - mění se valenční úhly

■ vibrace

- fundamentální: 2,5-15 μm
 - svrchní (vyšší harmonické) 2 ν , 3 ν
 - kombinační (součty a rozdíly zákl. vibrací)
- } viditelná
blízká IR

Vibrační frekvence a vlastnosti molekul

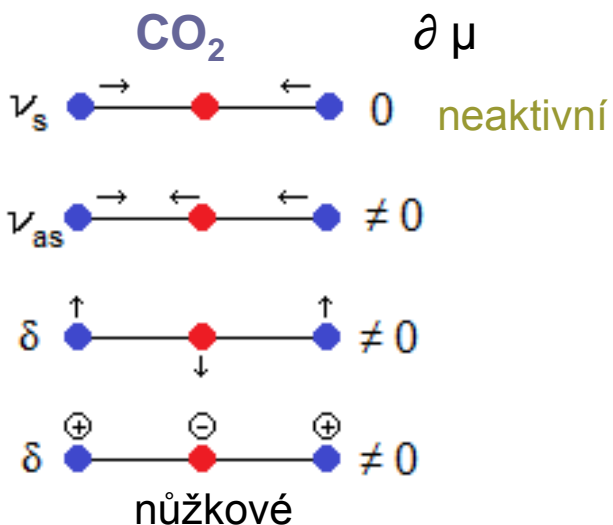
- N atomů $\approx 3N$ stupňů volnosti (souřadnice x, y, z)
- translace $x, y, z \rightarrow 3$ stupně volnosti
- rotace
 - nelineární molekuly podle $x, y, z \rightarrow 3$ stupně volnosti
 - lineární molekuly podle $x, y \ni z \rightarrow 2$ stupně volnosti

→ lineární molekula $3N - 5$ }
→ nelineární molekula $3N - 6$ } st. volnosti pro vibraci

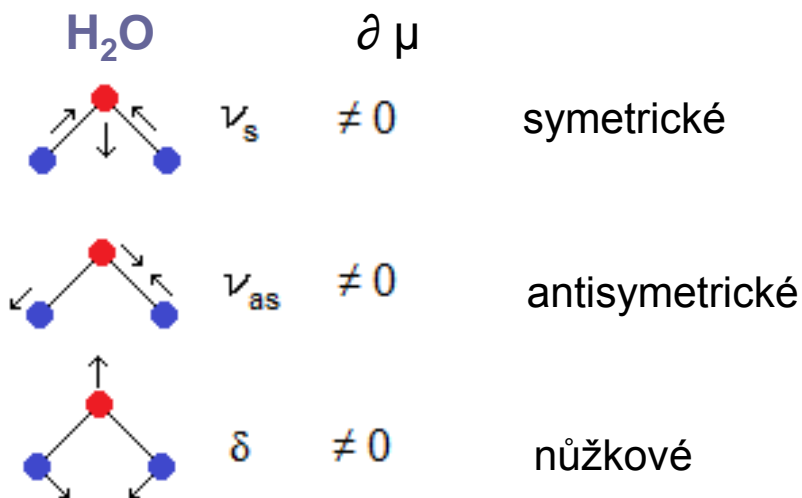
$3N - 5, 3N - 6 =$ počty fundamentálních frekvencí

Vibrační frekvence a vlastnosti molekul

LINEÁRNÍ MOLEKULA



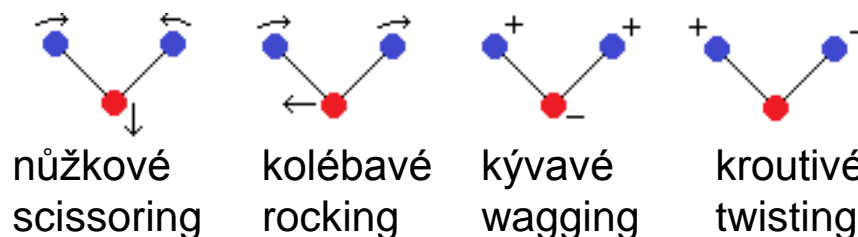
NELINEÁRNÍ MOLEKULA



ν - valenční vibrace - s symetrická
- as antisymetrická

δ - deformační vibrace

stretching



Vibrační frekvence a vlastnosti molekul

frekvence základních vibrací molekuly XY_2 (CO_2) (lineární)

$$\nu_1^2 = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{a_{11} + a_{12}}{m_y} \approx \nu_s$$

symetrická valenční vibrace

$$\nu_2^2 = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{m_x + 2m_y}{m_x \cdot m_y} \cdot (a_{11} - a_{12}) \approx \nu_{as}$$

asymetrická valenční vibrace

$$\nu_3^2 = \nu_4^2 = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{2(m_x + 2m_y) \cdot a_{33}}{m_x \cdot m_y \cdot l^2} \approx \delta$$

deformační vibrace – degenerované

l - délka vazby X - Y (C-O)

a_{11} - silová konstanta vazby X - Y

a_{12} - vliv změny délky jedné vazby na sílu vazby druhé

a_{33} - odpor molekuly proti změně valenčního úhlu

m_x, m_y - hmotnosti atomů X a Y

Vibrační frekvence a vlastnosti molekul

- n vibrací jediný abs. pás → n x degenerované
 - **IR** spektrum CO₂: 2 pásy:
 - **asymetrická valenční**
 - **2x degener. deformační**
 - vysoce symetrické molekuly – max. 3x degenerované
 - symetrie molekuly a její vibrace
 - **aktivita vibrací v IR spektru**, počet absorpčních pásů
 - prvky symetrie → bodové grupy symetrie
 - rovina
 - zrcadlová rovina
 - osy s různou četností
 - rotační
 - rotačně reflexní
 - střed
 - identita
- ↓
- tabulka neredukovatelných reprezentací
- ↓
- typy vibrací a jejich symetrie

Vibrační frekvence a vlastnosti molekul

- určitá seskupení atomů (funkční skupiny atd.) – dávají abs. pásy v úzkém rozmezí → charakteristické pásy, char. frekvence, char. vibrace
- frekvence vibrace určité vazby se musí výrazně lišit od frekv. sousedních vazeb, jinak **spřažení vibrací** → **molekula kmitá jako celek**
- podmínky rozlišení
 - 1) rozdíl hmotnosti atomů $\geq 100\%$
 - 2) rozdíl silových konstant $\geq 25\%$
- příklad: X-X, X=X, X \equiv X $\approx 1 : 2 : 3$ → násobné vazby mají odlišné vibrace
- příklad: C-H, N-H, O-H, S-H, C-Cl, C-Br, C-I, C-S
- příklad: C \approx O \approx N → nelze C-N, C-O

Charakteristické vibrace

- frekvence rostou
 - s klesající hmotností atomů, které se podílejí na vazbě

$$\nu = \left(\frac{1}{2\pi} \right) \cdot \left(\frac{k}{M} \right)^{1/2}$$

- s rostoucí silovou konstantou vazby

vazba	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)		
CH, NH, OH	3700-2400	} valenční vibrace }	} oblast charakterist. frekvencí
trojná vazba	2400-1900		
dvojná vazba	1900-1500		

> 3700 cm⁻¹

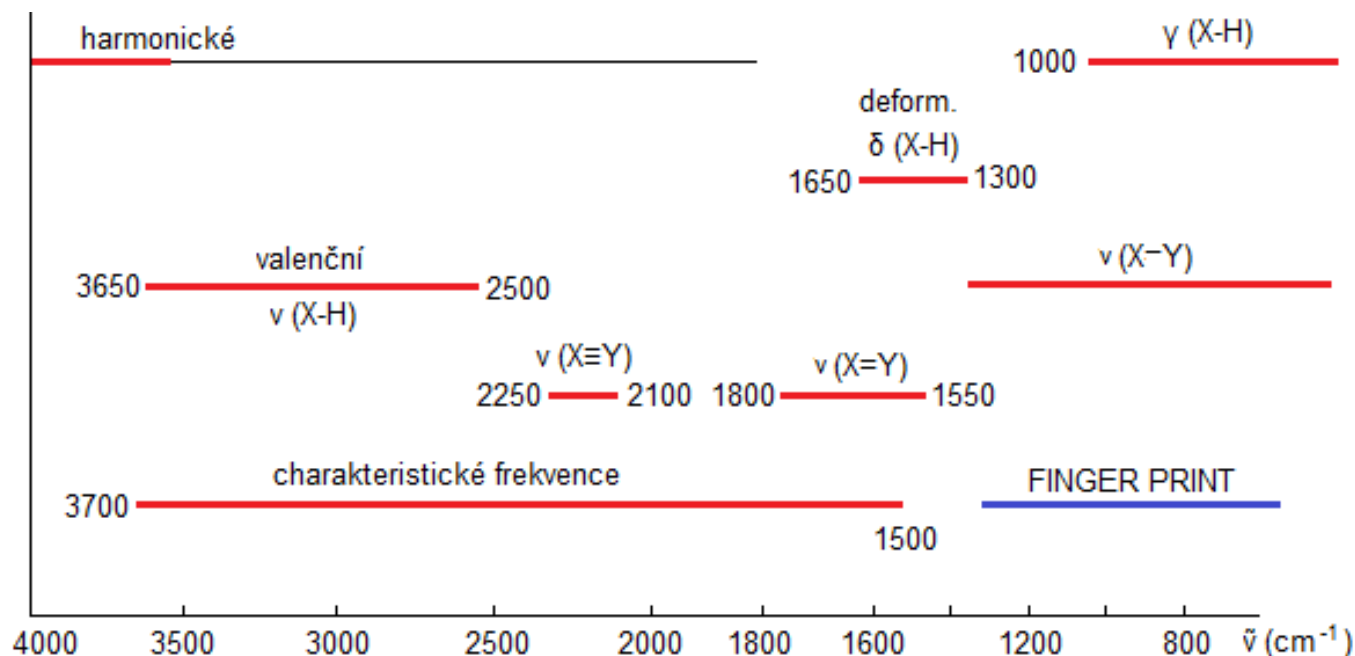
vyšší harmonické

< 1500 cm⁻¹

- valenční vibrace těžších atomů
- deformační vibrace (nižší sil. konst. než val. vib.)
- skeletální vibrace (vib. zbytku – skeletu)
- kombinační (součty a rozdíly zákl. frekvencí)

< 1500 cm⁻¹ FINGERPRINTS

- oblast otisku prstu – vhodné pro identifikaci organických látek
- neexistují 2 molekuly (látky) se stejným spektrem



< 1500 cm⁻¹ FINGERPRINTS

3700	2400	1900	1500 (cm ⁻¹)
valenční vibrace C-H, O-H, N-H	valenční vibrace C≡C, C≡N	valenční vibrace C=C, C=O C=N, N=N N=O	deformační val. vib. těžších atomů skeletální kombinační neidentifikovatelná oblast otisku prstu

Faktory ovlivňující charakteristické vibrace

- rozmezí vlnočtů – vliv zbytku molekuly → informace o konstituci molekuly
- další vlivy
 - skupenství a rozpouštědla
 - vodíkové vazby
 - hmotnosti atomů
 - elektrické v.
 - sterické v., pnutí kruhu, konformace
 - vibrační interakce (vibrační spřažení)

Faktory ovlivňující charakteristické vibrace

1) VLIV SKUPENSTVÍ A ROZPOUŠTĚDLA

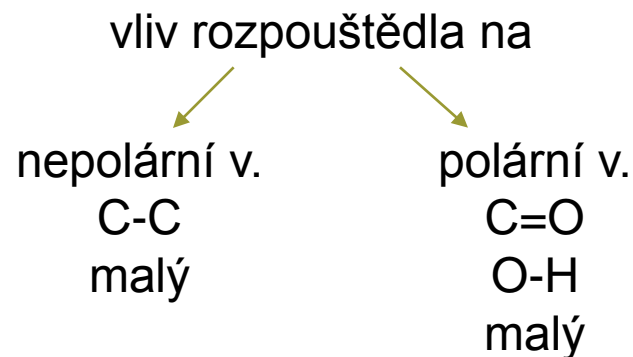
- **tuhé kryst. látky:** vzáj. interakce mezi polárními skup. sousedních molekul → OMEZENÁ POHYBLIVOST → nové abs. pásy, chybí jiné abs. pásy **X** kapalně a plynně skup.
CHYBÍ ROTAČNÍ STRUKTURA
- **taveniny, roztoky:** větší pohyblivost než v tuhých látkách
mezimolekulární interakce
CHYBÍ ROTAČNÍ STRUKTURA
- skupenská změna: **G** → **L** → **S**
 - potlačení rotační struktury
 - zúžení absorpčních pásů
 - posun abs. maxim ke kratším vlnovým délkám
- intermolekul. působení dipólů → snížení síly vazby → snížení **E**

1) Vliv skupenství a rozpouštědla

- příklad: ν (C=O), G, $\tilde{\nu} = 1742 \text{ cm}^{-1}$
 ν (C=O), L, $\tilde{\nu} = 1718 \text{ cm}^{-1}$
- polarita rozpouštědla **roste**
- $\tilde{\nu}$ charakter. vibrace **klesá**
(dipól-dipól. interakce, vodíková vazba)

ACETON

ν (C=O) aceton	prostředí
1728 cm^{-1}	cyklohexan
1724 cm^{-1}	CCl_4
1720 cm^{-1}	dioxan
1717 cm^{-1}	HCCl_3



1) Vliv skupenství a rozpouštědla

POLÁRNÍ SKUPINY

C=O, C=N, N=O, NO₂, S=O

ROZPOUŠTĚDLA

- proton-donorová
tvoří střední a silné asociáty
(CHCl₃, CH₃NO₂)
pokles $\tilde{\nu}_{\max}$, rozšíření pásů
- proton-akceptorová
nedochází k asociaci
(CH₃CH₂)₂O, C₆H₅N, THF
 $\tilde{\nu}_{\max}$, stejné jako v CCl₄

-OH, -NH₂, -NH, -SH

- proton-donorová
slabé asociáty
pokles $\tilde{\nu}_{\max}$
- proton-akceptorová
silnější asociáty – roste šířka pásů,
intenz., výraznější pokles $\tilde{\nu}_{\max}$

1) Vliv skupenství a rozpouštědla

- výpočet $\tilde{\nu}$ pásů valenčních vibrací polárních skupin ve slabě polárních rozpouštědlech

- **KIRKWOOD-BAUER-MAGATOVA** rovnice

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{\tilde{\nu}_g - \tilde{\nu}_{sl}}{\tilde{\nu}_g} = \frac{K(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1}$$

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{K_1(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} + \frac{K_2(n^2 - 1)}{2n^2 + 1}$$

$\tilde{\nu}_g, \tilde{\nu}_{sl}$ vlnočty maxim v plynné f. a v. roztoku

ε permitivita rozp.

n index lomu rozp.

K, K_1, K_2 konst. závislé na rozpouštědle

Faktory ovlivňující charakteristické vibrace

2) VLIV VODÍKOVÉ VAZBY

- silná interakce mezi **kyselými** skupinami (donory H^+)
zásaditými centry (elektronegativní atomy O, N, X)
 - intra-
molekulární
 - inter-

- H-vazba \rightarrow oslabení původní vazby v proton-donor. skup. např. O-H, X-H
 \rightarrow pokles $\tilde{\nu}$ valenční vibrace
nejsilnější H-vazba – skupina –OH

- příklad: CH_3-OH
 - volná skupina $\tilde{\nu} = 3640\text{ cm}^{-1}$
 - intermolekulární v.v. $\tilde{\nu} = 3300\text{ cm}^{-1}$

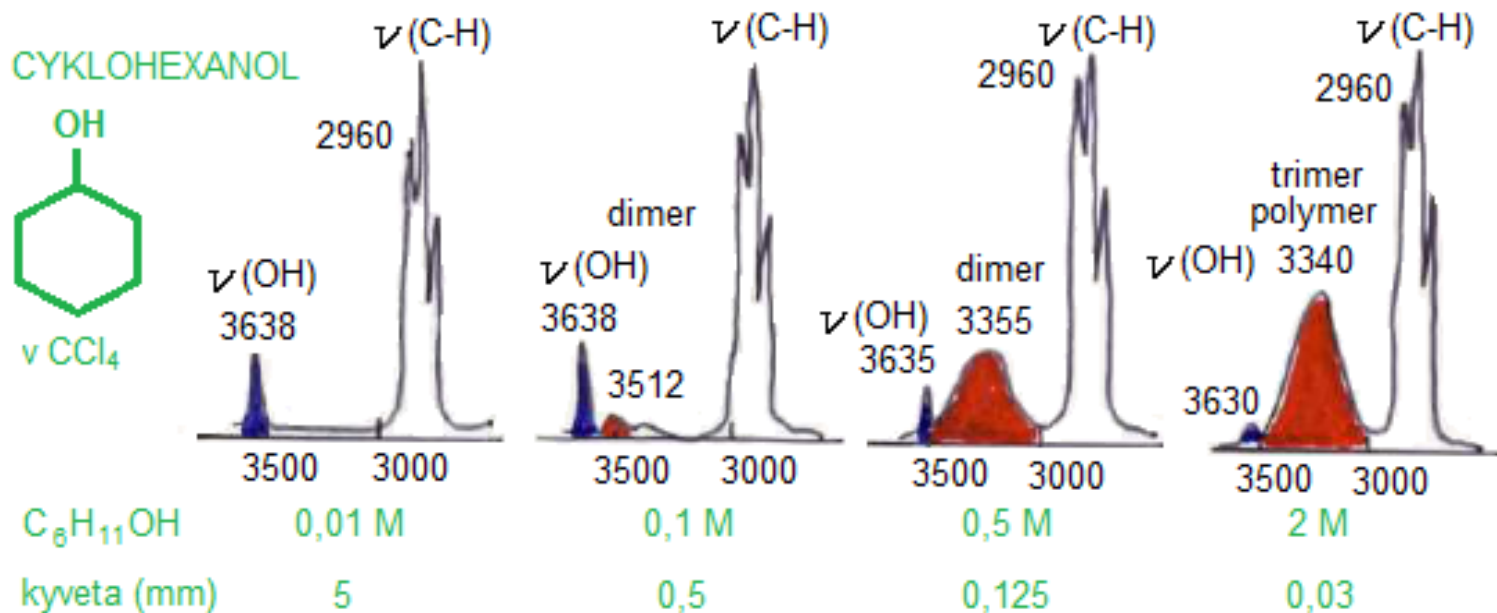
- také **rozšíření pásů** asociovaných skupin \approx řada asociátů s různě silnými H-vazbami
- příklad: karbové kyseliny – dimery \rightarrow široký pás -OH: $2400-3300\text{ cm}^{-1}$

2) Vliv vodíkové vazby

rozlišení intra- a intermolekulárních H-vazeb

- ředění roztoku → poměr abs. pásů monomeru a asociátu
- intramolekulární v. → KONSTANTNÍ
- intermolekulární v. → ROSTE (rozpad asociátu)
- H-vazba → pokles $\tilde{\nu}_{\max}$ $\nu(\text{C=O})$ akceptoru protonu cca jen 5-50 cm^{-1}
- u proton-donorové skupiny (X-H): deformační vibrace růst $\tilde{\nu}$ při vzniku H-vazby

2) Vliv vodíkové vazby



pokles $\tilde{\nu}$ v (O-H) s rostoucí koncentrací \approx pokles konc. monomeru; pokles signálu v (O-H) 3638

nárůst signálu di-, tri-, polymeru s rost. koncentrací a pokles $\tilde{\nu}$ v (O-H) polymeru

Faktory ovlivňující charakteristické vibrace

3) VLIV HMOTNOSTI ATOMŮ

- změna vlnočtu při náhradě izotopem: největší při náhradě H za D
- $\nu(\text{OH}) \approx \tilde{\nu} = 3600 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{OD}) \approx \tilde{\nu} = 2650 \text{ cm}^{-1}$
- Cl, Br, I \approx snížení vlnočtu při substituci těžším X
- izotopové záměny O, N, C – méně výrazné
- příklad: valenční vibrace $\nu(\text{C=O})$ v diisopropylketonu
- využití: přiřazování charakt. frekvencí určitým skupinám na základě měření s izotopovými záměnami

izotopy	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)
¹² C = ¹⁶ O	1712
¹³ C = ¹⁶ O	1675
¹² C = ¹⁸ O	1681

Faktory ovlivňující charakteristické vibrace

4) ELEKTRICKÉ VLIVY

□ efekty:

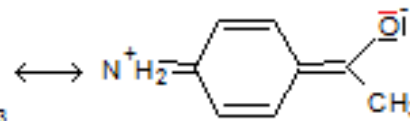
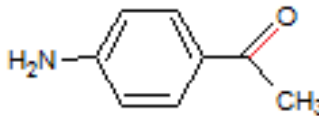
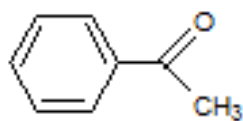
- mezomerní
- konjugační
- induktivní
- elektrostatický

a) **mezomerní efekt** $\begin{cases} \rightarrow +M \rightarrow \text{zvýšení} \\ \rightarrow -M \rightarrow \text{snížení} \end{cases}$ elektronové hustoty \rightarrow

\rightarrow změna charakteru vazby \rightarrow změna silové konst. \rightarrow změna $\tilde{\nu}$

- příklad: acetofenon **X** p-aminoacetofenon

+ M



$\nu(\text{C}=\text{O}) \approx \tilde{\nu} = 1691 \text{ cm}^{-1}$

$\nu(\text{C}=\text{O}) \approx \tilde{\nu} = 1677 \text{ cm}^{-1}$

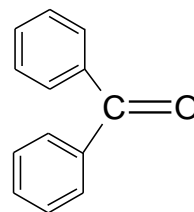
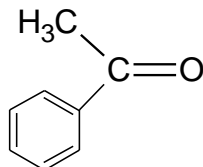
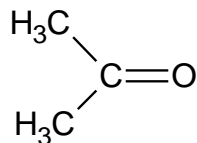
- +M \rightarrow zvýšení polarizace C=O vazby \approx zeslabení charakt. dvoj. vazby \rightarrow snížení silové konst. \rightarrow snížení vlnočtu

4) Elektrické vlivy

- - **M** p-nitroacetofenon – snížení el. hustoty na benz. jádře → snížení polarity vazby C=O ≈ posílení char. dvoj, vazby → zvýšení silové konstanty → $\nu(\text{C=O}) \approx \tilde{\nu} = 1700 \text{ cm}^{-1}$

b) konjugační efekt

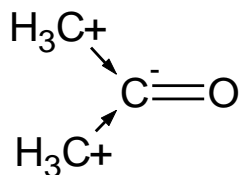
- konjugace **roste** → dvojný charakter konjug. vazby **klesá** → sil. konstanta **klesá** → posun k **nižším** $\tilde{\nu}$



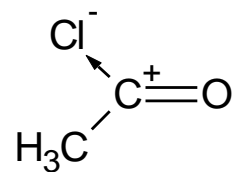
- aceton < acetofenon < benzofenon
1720 cm⁻¹ > 1691 cm⁻¹ > 1650 cm⁻¹
konjugace

4) Elektrické vlivy

c) indukční efekt



+ I podporuje polarizační
vazby C=O
(zeslabení v.)
1720 cm^{-1}



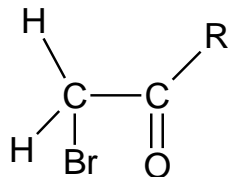
- I snižuje polarizaci
vazby C=O
(zesílení v.)
1806 cm^{-1}

4) Elektrické vlivy

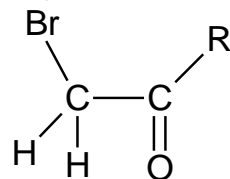
d) elektrostatický efekt

- působení silně elektronegat. atomů a elektronodorních atomů ELEKTRICKÝM POLEM
- \approx jako interakce polárních skupin s rozpouštědlem
- příklad: α -halogen ketony

volná rotace kolem C-C vazby



1740 cm^{-1}



1720 cm^{-1}

Br odpuzuje el. O

Faktory ovlivňující charakteristické vibrace

- 5) STERICKÉ VLIVY, pnutí kruhu, konformace
- 3-, 4-, 5- článkové cykly – změna valenčních úhlů ve srovnání s acyklickými systémy a 6- a více čtenými cykly
 - hybridizace sp^3
 - endocyklické vaz. – více char. **p**
 - exocyklické vaz. – více char. **s**
 - větší podíl
 - **s** → zkrácení vazby → **zvýšení**
 - **p** → prodloužení vazby → **snížení** } sil. kons.
 - → při poklesu počtu článků kruhu
 - exo-vazby – **vyšší** $\tilde{\nu}$
 - endo-vazby – **nižší** $\tilde{\nu}$

5) Sterické vlivy

- příklad: ν (C=O) v cykl. ketonech a ν (C=C) v cykloalkenech

cykloalkeny	ν (C=C)	cykl. ketony	ν (C=O) (exocykl.)
cyklohexen	1646 ↓	cyklohexanon	1718 ↑
cyklopenten	1611	cyklopentanon	1742
cyklobuten	1566 ↓	cyklobutanon	1784 ↑

- využití: určování velikosti kruhu z infračerveného spektra
- konformační izomery:
 - ekvatoriální } vazby { smršť. a roztah. kruhu → **větší E**
 - axiální } { **menší E** → nižší $\tilde{\nu}$
- využití: určování konstituce, např. steroidy

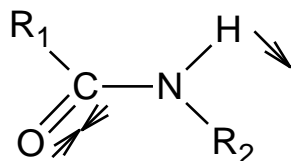
Faktory ovlivňující charakteristické vibrace

6) VIBRAČNÍ INTERAKCE (VIBRAČNÍ SPŘAŽENÍ)

- podmínka charakteristické vibrace vazby – **nezávislé vibrace na zbytku molekuly**:

- odlišné hmotnosti atomů od zbytku molekuly (C-H)
- odlišná silová konstanta atomů od zbytku molekuly (C=C, C=O)

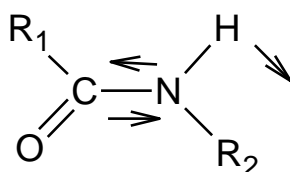
- spřažené vibrace: např. amid: ν (C=O), δ (N-H), ν (C-N)



AMID I

1630 – 1690 cm^{-1}

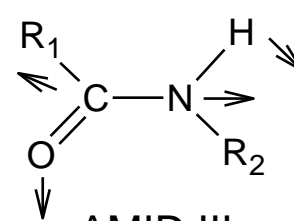
$\nu(\text{C}=\text{O}) + \delta(\text{N}-\text{H})$
převažuje



AMID II

1520 – 1570 cm^{-1}

$\delta(\text{N}-\text{H}) + \nu(\text{C}-\text{N})$
převažuje



AMID III

1200 – 1310 cm^{-1}

$\nu(\text{C}=\text{O}) + \delta(\text{N}-\text{H}) + \nu(\text{C}-\text{N})$

6) Vibrační interakce (vibrační spřažení)

□ Fermiho rezonance

- spřažení - zákl. vibrace skupiny
- harmon. vibrace jiné skupiny
- kombinace energetických hladin → z nové hladiny oba přechody mají podobnou intenzitu **x** harmonické v. nespř.

Infračervená spektra organických sloučenin

■ alkany

□ valenční vibrace C-H:

$\nu(\text{CH}_3)$: 2960 cm^{-1} ν_{as}

$\nu(\text{CH}_3)$: 2870 cm^{-1} ν_{s}

$\nu(\text{CH})$: 2890 cm^{-1}

$\nu(\text{CH}_2)$: 2925 cm^{-1} ν_{as}

$\nu(\text{CH}_2)$: 2850 cm^{-1} ν_{as}

$\nu(\text{CH})$ cyklopropan > 3000 cm^{-1}

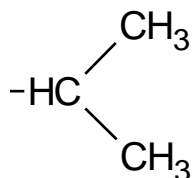
□ deformační vibrace C-H:

$\delta(\text{CH}_3)$: 1460 cm^{-1} δ_{as}

$\delta(\text{CH}_3)$: 1370 - 1380 δ_{s}

$\delta(\text{CH}_2)$: 1470 cm^{-1}

$\delta(\text{CH})$: 1340 cm^{-1}

$\delta(\text{CH}_3)$  : 1365 + 1385
dublet dimethylu

$\delta(\text{CH}_2)_n$: 720 - 790 cm^{-1}

□ skeletální vibrace C-H:

$(\text{CH}_3)_3\text{-C}$: 1255 + 1210 cm^{-1}

$(\text{CH}_3)_2\text{-CH}$: 1170 + 1140 cm^{-1}

Infračervená spektra organických sloučenin

■ alkeny

□ valenční vibrace C-H:

ν ($=\text{CH}_2$): 3080 cm^{-1}
 2975 cm^{-1}

ν ($=\text{CH}-$): 3020 cm^{-1}

□ valenční vibrace C=C:

ν (C=C) nekonjug.: $1620 - 1680 \text{ cm}^{-1}$

ν (C=C) konjug. s arom. syst.: $\approx 1625 \text{ cm}^{-1}$

ν (C=C) konjug. s C=C, C=O: 1600 cm^{-1}

□ deformační vibrace C-H:

γ (C-H), $\text{RCH}=\text{CH}_2$: $\approx 990 \text{ cm}^{-1}$

γ (C-H), $\text{RCH}=\text{CH}_2$: $\approx 910 \text{ cm}^{-1}$

γ (C-H), $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$: 890 cm^{-1}

γ (C-H), $\text{RCH}=\text{CHR}'$ trans: $960 - 980 \text{ cm}^{-1}$

γ (C-H), $\text{RR}'\text{C}=\text{CHR}$ cis: $675 - 730 \text{ cm}^{-1}$

γ (C-H), $\text{RR}'\text{C}=\text{CHR}''$: $800 - 840 \text{ cm}^{-1}$

δ (CH): $1410 - 1420 \text{ cm}^{-1}$

Infračervená spektra organických sloučenin

■ alkyny

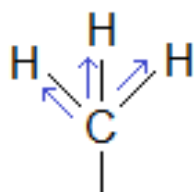
$\nu (\equiv\text{C-H})$:	$\approx 3300 \text{ cm}^{-1}$
$\nu (\text{C}\equiv\text{C}) \text{ R-C}\equiv\text{C-H}$:	$2100 - 2400 \text{ cm}^{-1}$
$\nu (\text{C}\equiv\text{C}) \text{ R}_1\text{-C}\equiv\text{C-R}_2$:	$2190 - 2260 \text{ cm}^{-1}$
$\gamma (\equiv\text{C-H})$:	$600 - 700 \text{ cm}^{-1}$

- je-li více stejných atomů ze společného atomu (N-H v $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}_3$, C-H v CH_2 , CH_3 , CH_4) → rezonance vibrací – vibrační sprážení → vibrace skupiny jako celku:

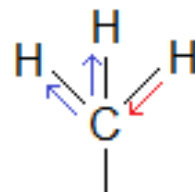
- ve fázi	} 2 pásy
- mimo fázi	

Infračervená spektra organických sloučenin

- symetrická vibrace
- asymetrická vibrace



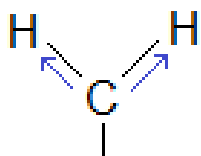
s (CH₃)
2872 cm⁻¹



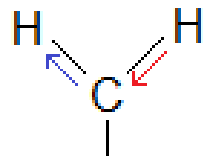
as (CH₃)
2953 cm⁻¹

-CH₃

- valenční vibrace

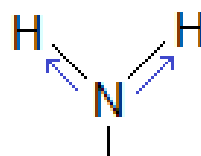


s (CH₂)
2850 cm⁻¹

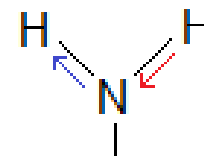


as (CH₂)
2930 cm⁻¹

>CH₂



s (NH₂)
3400 cm⁻¹

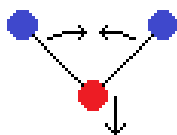


as (NH₂)
3500 cm⁻¹

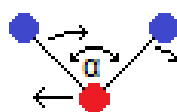
-NH₂

Infračervená spektra organických sloučenin

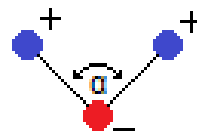
■ deformační vibrace



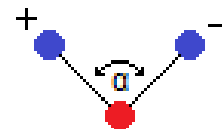
nůžkové
(scissoring)




kolébavé
(rocking)
 $\alpha = \text{konst.}$



kývavé
(wagging)
 $\alpha = \text{konst.}$

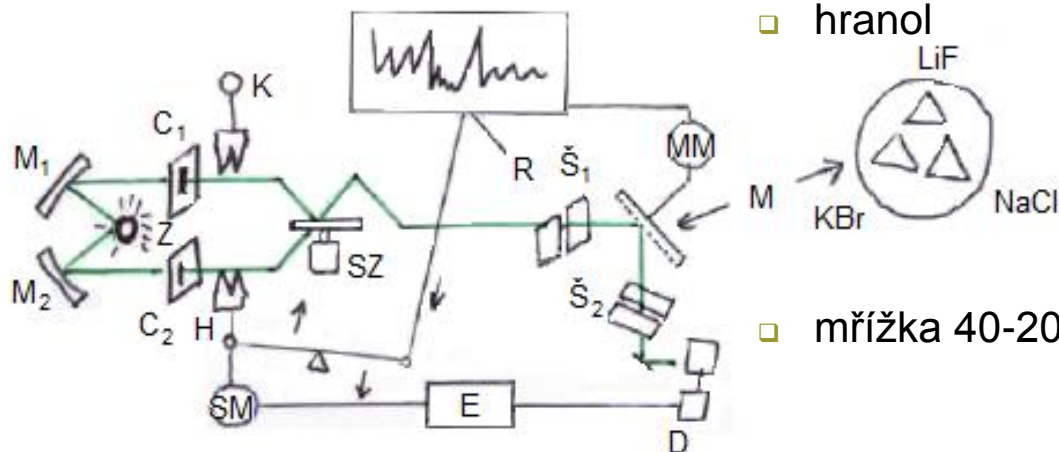


krouivé
(twisting)
 $\alpha = \text{konst.}$

- vazba v rovině uspořádaného okolí  $\approx \delta$ (C-H) inplane
mimorovinné okolí γ (C-H) out of plane
- vibrační spřažení 2 dvojných vazeb: 1,3-butadien
 $\nu_{as} = 1630 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_s = 1590 \text{ cm}^{-1}$

Instrumentace IR spektroskopie

- dvoupaprskové přístroje s optickou kompenzací
- automatická registrace spektra
- hranolové nebo mřížkové monochromátory

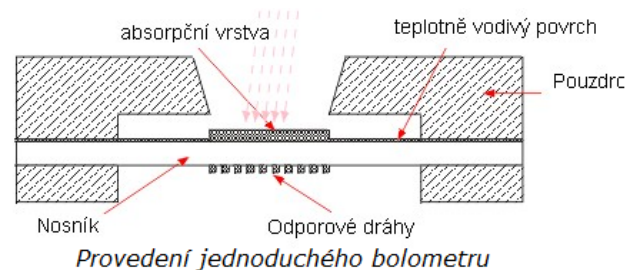


- hranol
LiF
NaCl
KBr
- mřížka 40-200 vrypů/cm


Z- zdroj, C_1 – cela se vzorkem, C_2 – srovnávací (rozpoušť.), SZ – rotující sektorové zrcadlo – 10-12 Hz, \check{S}_1 – vstupní štěrbina, M – monochromátor, M_1 , M_2 – zrcadla, \check{S}_2 – výstupní štěrbina, D – detektor, E – elektronika, SM – servomotor, H – hřebenová clona, R – zapisovač, MM – motor monochromátoru

Instrumentace IR spektroskopie

- přístroj pracuje v optické rovnováze
- monochromátor
 - mřížky na odraz – lepší disperze a rozlišení než hranol
 - rovinné
 - konkávní
 - Littrow (zrcadlo za hranolem)
- materiál hranolů: LiF 1800 cm^{-1} , CaF₂ 1100 cm^{-1} , NaCl 650 cm^{-1} , KBr 380 cm^{-1} , C₅Br 250 cm^{-1} , CaI 200 cm^{-1} (klesá rozlišovací schopnost)
- zdroj – keramická tyčinka - globar (1500°C) SiC
 - Nernst. tyč REM oxidy
- detektory
 - bolometr – odporový teploměr
 - Golayova cela – pneumaticky, zrcadlo + fotočlánek
 - termočlánek



Technika snímání spekter

- všechna skupenství
- 1) **PLYNY** (10 cm kyvety), páry těkavých kapalin, nastavení tlaku → nastavení propustnosti (optimální), násobný průchod
- 2) **KAPALINY** – kyvety, 2 okénka  distanční kroužek
KRS, AgCl
 - okénka NaCl, chráněné polymery
 - distanční folie (kroužek Pb, Al, Ag 0,01-0,1 mm) také Au
 - **rozpouštědla**: a) nesmí narušovat materiál okének
 - b) nesmí reagovat se vzorkem
 - c) musí mít dostatečnou propustnost ve zvoleném intervalu vlnočtů
 - d) nesmí ovlivňovat spektra látek
 - e) musí dobře rozpouštět vzorek

nejlepší rozpouštědla: malá symetrická molekula \approx CCl_4 , CS_2 → malý počet absorpčních pásů

- spektra látek ve více rozpouštědlech

Technika snímání spekter

- koncentrace roztoků 5-10% při tloušťce 0,1 mm
- **voda – narušuje okénka** z halogenidů alkal. kovů, kyvety pro práci ve vodě: AgCl, BaF₂, CaF₂, slída
H₂O + D₂O ≈ 500 – 4000 cm⁻¹
srovnávací roztok – čisté rozpouštědlo
- **dvoupaprskový přístroj** – absorpce < 30 % pro kvantitativní měření
< 70 % pro kompenzaci

3) **PEVNÉ LÁTKY** x rozptyl záření na prach. částicích →

- a) **Nujová technika**: suspenze vz. + parafin. olej (nujol) cca 5 mg vzorku, také hexachlorbutadien, 2 destičky z NaCl
absorpce NUJOLU: 3030 – 2860 cm⁻¹ (valenční vib.) CH
1460 + 1374 cm⁻¹ (deformační vib.)

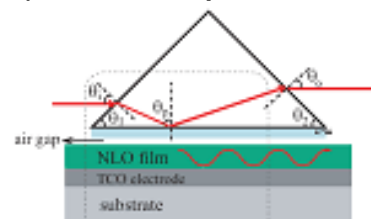
Technika snímání spekter

b) **Technika výlisků:** 1-2 mg vzorku + KBr (spektr. čistá) cca 100-200 mg lisování za vakua – transparentní tableta, 500 MPa měření proti referenční tabletě KBr
LISOVÁNÍ → DEFORMACE **x** PŮVODNÍ STRUKTURA
odstranění vlhkosti 300°C, infralampa

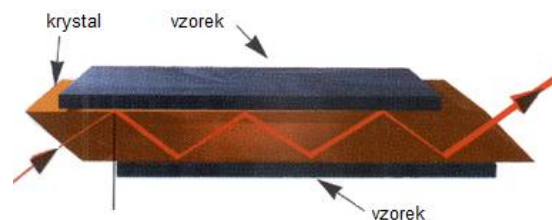
c) **Roztavené tuhé látky:** vyhřívané kyvety, stanovení, analýza POLYMERŮ

d) **Reflexní technika:** pasty, pěny, laky, lepidla (nelze rozpustit, lisovat, tavit)

- **ATR** (Attenuated Total Reflection)
úhel dopadu > mezní úhel → TOTÁLNÍ REFLEXE = $f(\tilde{\nu})$ spektrum



- **MIR** (Multiple Internal Reflection) násobné odrazy



IR spektroskopie

■ kalibrace

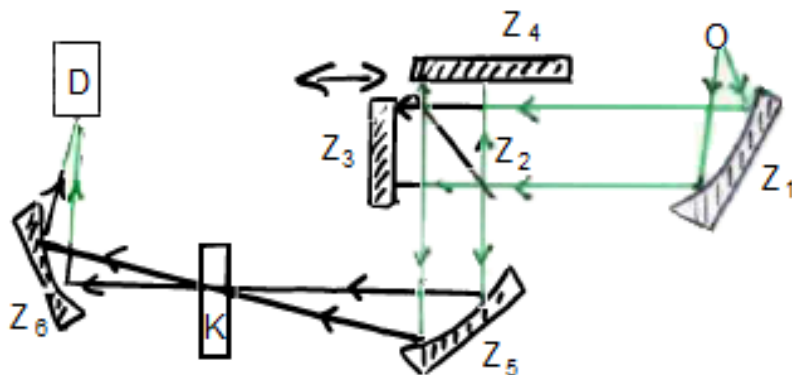
- 1) vlnočtů (pára H₂O, NH₃, CH₄, CO₂, polystyren, inden, HCl)
- 2) intenzit – definovaná změna intenzity paprsku
- 3) tloušťky kyvety – měření vzdálenosti mezi interferenčními pásy při průchodu záření prázdnou kyvetou

■ vzdálená IR oblast ($\tilde{\nu} < 200 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda > 50 \text{ }\mu\text{m}$)

- vliv absorpce par H₂O a CO₂ (sušení, evakuování)
- několik mřížek, malé vlnočty \approx malé rozlišení

Interferometrické spektrometry

- lepší rozlišení ve spektru
 - větší zářivá energie na detektoru
- } než mřížkový přístroj



zrcadla:

Z_1, Z_5, Z_6 – parabolické

Z_2 – polopropustné

Z_3 – pohyblivé

Z_4 – fixní


K – kyveta + vzorek

- **MICHELSONŮV INTERFEROMETR** – fázový posun, dobrý poměr S/N
- **spektrum** = zářivá energie obou paprsků po interferenci v závislosti na poloze pohyblivého zrcadla
- FTS, FTIR spektrometry s Fourirovou transformací
- **zdroj záření** – vysokotlaká Hg výbojka
- **detektor**: Golayova cela, TGS = triglycinsulfátový pyroelektrický bolometr
- **kyveta**: polyethylen, polypropylen

Vyhodnocování spekter, aplikace

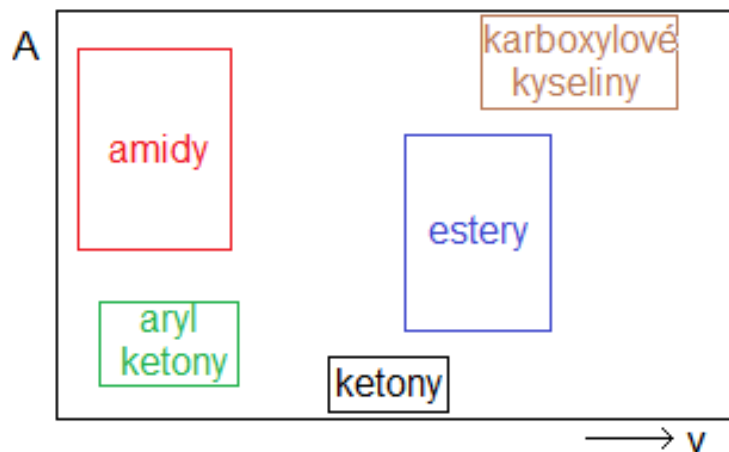
- identifikace
 - určování struktury
 - kvantitativní stanovení
- } organických látek
- **IDENTIFIKACE** – porovnání spekter, knihovny, výpoč. tech.
 - pravidlo: je-li ve spektru čistého standardu **více** absorpčních pásů než ve vzorku, jedná se o **RŮZNÉ LÁTKY**
 - identifikace se směsích je obtížná bez předchozího dělení
 - „Spektrometrická neutralizace“ – do srovnávací kvyety roztok se složkou ve vzorku již identifikovanou – pokusné nastavení koncentrace → **diferenční spektrum postupné zjednodušení spektra**

Vyhodnocování spekter, aplikace

- **určování struktury** – tabulky charakteristických frekvencí, určitá třída látek
 - charakt. abs. pásy na několika místech ve spektru
 - „finger print“ – jen intenzivní pásy
 - výrazně se projevují funkční skupiny a strukturní jedn.:
, $-C\equiv C-$, $>C=C<$, $-C=O$, $-C=N$, $-NO_2$, $-NH_2$, $-OH$, $-COH$, $-COOH$, $-CONH_2$
 - jemnější údaje:
 - typ substituce na aromat. kruhu
 - velikost kruhu v cykl. syst.
 - koncové rozvětvení alkyly
- **pravidlo:**
 - nepřítomnost pásu charakt. vib. pro určitou strukturní jednotkou = **důkaz nepřítomnosti** této jednotky v molekule
 - **výskyt pásu** char. vib. pro určitou strukturní jednotku v určité oblasti spektra – **nutné prokázat** dále

Intenzivní spektroskopie

- absorpční pás je charakterizován:
 - vlnočtem
 - intenzitou absorpce (A – integrovaná abs. intenzita)
- karboxylové sloučeniny



- určování čistoty látek
 - pouze nečistoty s velmi intenzivními absorpčními pásy
- **pravidlo:** ze 2 vzorků čistší ten, který má méně absorpčních pásů

Kvantitativní analýza

- nízká stabilita
- vysoká hodnota nulové linie
- velké odchylky od Lambert-Beerova zákona
- závislost molárního abs. koeficientu na přístroji a podmínkách

- metoda kalibrační křivky
- separační metody: GC a LC (jednoduchá rozpouštědla)
- stanovení: v rozvětvení polymerů v koncových skupin
- studium:
 - kinetiky reakcí
 - konformací
 - H-vazeb

Ramanova spektroskopie

- záření rozptýlené při průchodu zkoumanou látkou
- Raman, Krishnan, Landsberg, Mandelštam
- rozptyl
 - na malých částech \approx Tyndalův
 - na molekulách - Rayleighův (λ se nemění) elastický rozptyl 99 %
 - Ramanův (λ se změní) neelastický (kombinační) rozptyl 1 %
- Ramanovo spektrum = intenzita rozptýleného záření \approx na vlnové délce vlnočtu
- elastický rozptyl \approx pružná srážka fotonu s molekulou
- neelastický rozptyl \approx nepružná srážka fotonu s molekulou:
 - kinetická energie molekuly zachována \rightarrow mění se vnitřní energie molekuly

Ramanova spektroskopie

- budící záření pro Ramanovu spektroskopii nepostačuje k excitaci elektronických přechodů → pouze změny vibračních a rotačních stavů
- energie přechodů je kvantována → je kvant, i výměna mezi fotonem a molekulou při neelastické srážce

$$\underline{\nu = \nu_0 \pm \Delta\nu}$$

$$\underline{\Delta\nu = \frac{E_1 - E_2}{h}} \text{ (Planck)}$$

ν_0 – frekvence budícího záření

ν – frekvence Ramanova záření

$\Delta\nu$ – Ramanův posun

E_1, E_2 – energie rotačně-vibračních nebo rotačních hladin

Podmínky vzniku Ramanova spektra

- teorie elektrodynamiky: pohyb molekuly spojený se změnou ELEKTRICKÉHO MOMENTU DIPÓLU vede k EMISI nebo ABSORPCI záření

IR:

- elektrický dipólový moment: $\vec{p} = \vec{p}_0 + \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial r} \right) \cdot \mathbf{x}$

\vec{p}_0 - el. moment dipólu v rovnovážné poloze \mathbf{x}_0

$\left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial \mathbf{x}} \right)_0$ - efektivní náboj \vec{p}_0

$$I_{IR} \cong \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial \mathbf{x}} \right)_0^2$$

Podmínky vzniku Ramanova spektra

RAMAN

- světlo: $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu t$ E – intenzita elektric. pole
ν – frekvence záření

- indukovaný dipólový moment:

$$\vec{p}_i = \alpha \cdot \vec{E} \quad ; \alpha - \text{polarizovatelnost}$$

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} \right) \cdot x \quad x - \text{výchylka vibrace}$$

$$x = x_0 \cos 2\pi\nu_1 t$$

$$\vec{p}_i = \alpha \cdot \vec{E} = \left[\alpha_0 + \overbrace{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} \right)_0}^{\alpha'} \cdot x \right] \cdot \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu t =$$

Rayleigh

$$= \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{1}{2} \alpha' x_0 \vec{E}_0 \left[\cos 2\pi(\nu + \nu_1)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_1)t \right]$$

Rayleigh Raman Raman

→ molekula je zdrojem záření $\nu, \nu + \nu_1, \nu - \nu_1$

Podmínky vzniku Ramanova spektra

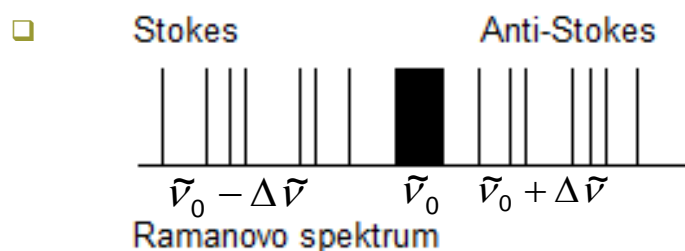
$$\vec{p}_i = \vec{\alpha}_0 \cdot \vec{E}_0 \cos 2\pi \nu t + \frac{1}{2} \alpha' x_0 \vec{E}_0 [\cos 2\pi(\nu + \nu_1)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_1)t]$$

Rayleigh
Antistokes
Raman
Stokes

□ podmínka $\alpha' = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} \right)_{x=0} \neq 0$

□ Ramanovy linie jsou pozorovány mění-li se polarizovatelnost, tj. je-li $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} \right)_{x=0} \neq 0$

□ intenzita Ramanových linií je úměrná čtverci polarizovatelnosti $I \approx \alpha^2$



Ramanův posun $\Delta \tilde{\nu}$

spektrum = závislost intenzity Stokes. linií na stupnici Ramanových posunů
budící = základní linie (linie Rayleighova rozptylu) má vlnčet 0 cm^{-1}

□ infračervené vibrační spektrum \approx absorpce záření

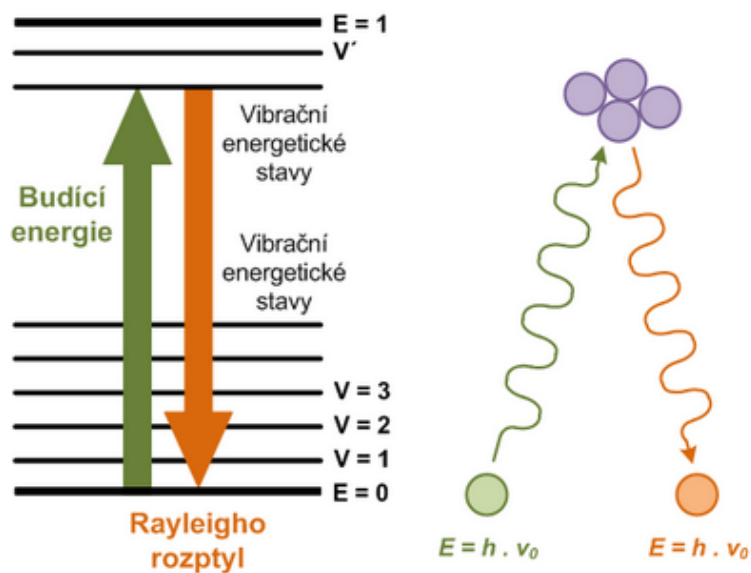
□ Ramanovo spektrum \approx deformace molekul. orbitalů

□ rozptyl x fluorescence

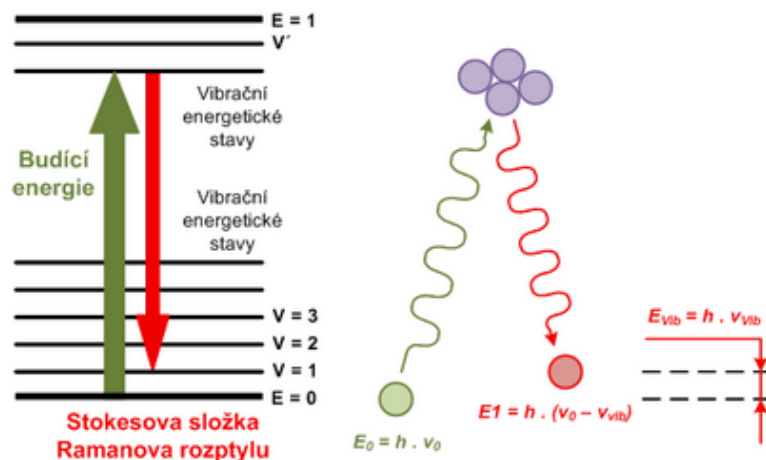
současně
postupně

přechody

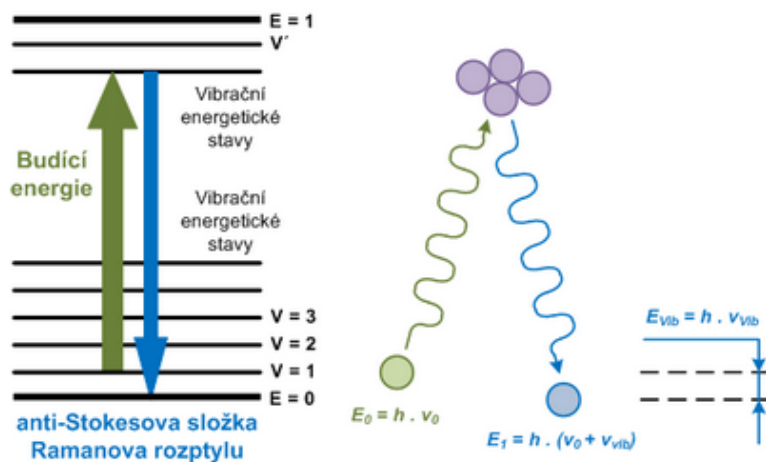
Rayleighův rozptyl x Ramanův rozptyl



Vznik Rayleighova rozptylu



Vznik Ramanova rozptylu ve Stokesově oblasti



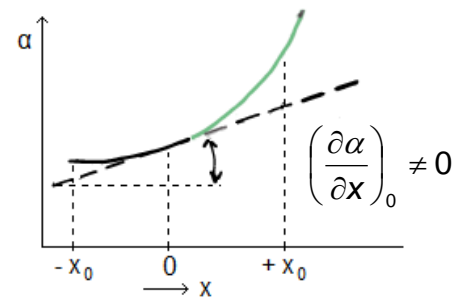
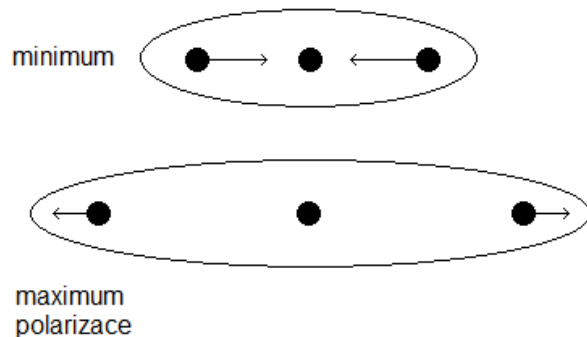
Vznik Ramanova rozptylu v anti-Stokesově oblasti

Podmínky vzniku Ramanova spektra

- **STOKESOVY LINIE** – nižší vlnočet $\approx \tilde{\nu}$ - energie potřebná na vyvolání vibrace (shoda s vlnočtem abs. pásů) $\tilde{\nu}_0 - \Delta\tilde{\nu}$
- **ANTI-STOKESOVY LINIE** – vyšší vlnočet $\approx \tilde{\nu}$ - energie, kterou předá excitovaná molekula (vibr. přechod) rozptylovému záření při přechodu do zákl. stavu $\tilde{\nu}_0 + \Delta\tilde{\nu}$
 - podstatně slabší zrcadlový obraz
- intenzita Raman. spekter $\approx \frac{1}{\lambda^4}$ (platí pro rozptyl obecně)
- poměr intenzit anti.stokesových a stokesových linií
$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \Delta\nu}{\nu_0 - \Delta\nu} \right)^4 \cdot e^{-\frac{h\Delta\nu}{kT}}$$
- anti-stokesovy za normální teploty jen $\approx 700 \text{ cm}^{-1}$

Výběřová pravidla

- intenzita IR čar $\approx \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial \mathbf{x}} \right)$
- intenzita Raman. čar $\approx \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{x}} \right)$
- příklad: symetrická a antisymetrická vibrace lineární molekuly Y - X –
1) **symetrická vibrace** molekuly s centrem symetrie

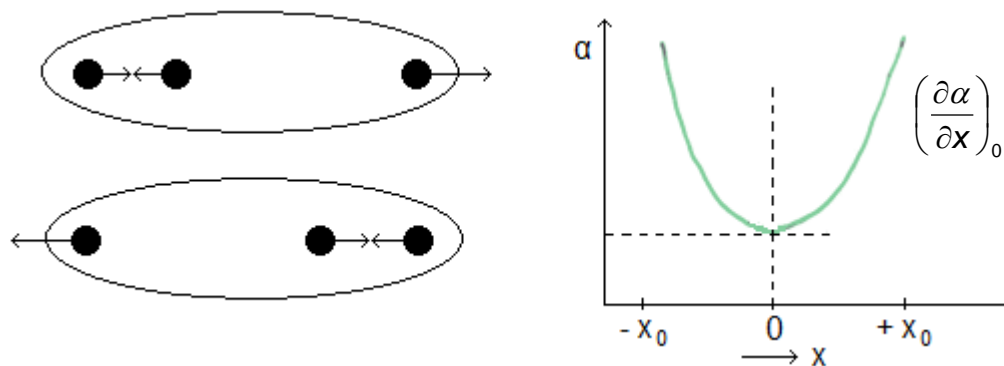


x_0 – amplituda vibrace

- vibrace aktivní v **Ramanově spektru** x dipólmoment celé molekuly se nemění → v **IR spektru** je tato vib. **linie zakázaná**

Výběřová pravidla

2) antisymetrická vibrace



- v krajních bodech stejné stavy mol. orb.
x mění se dipólmoment
- v IR spektru je tato linie dovolená v Ramanově spektru je zakázaná

Výběrová pravidla

- aktivita vibrací v Ramanově spektru (a v IR) souvisí tedy se symetrií molekul
- RAMAN \approx symetrické vibrace
- molekula se středem symetrie \approx alternativní zákaz
- Ramanova spektra \approx doplněk IR spektra
- využití: studium symetrie molekul

■ příklad: CO_2

				$\partial\alpha$	Ram.	$\partial\vec{p}$	IR
	ν_s	$\tilde{\nu}_1$	$\neq 0$	+	0	-	
	ν_{as}	$\tilde{\nu}_2$	0	-	$\neq 0$	+	
	δ	$\tilde{\nu}_3 = \tilde{\nu}_4$	0	-	$\neq 0$	+	
	δ	$\tilde{\nu}_4 = \nu_3$	0	-	$\neq 0$	+	

- intenzita Ramanových pásů (čar) \approx výška, plocha
- relativní vyjádření – standard CCl_4
- tzv. koeficient rozptylu ρ_n

Plynné skupenství

- 1) ROTAČNÍ STRUKTURA VIBRAČNÍCH PÁSŮ
- 2) ČISTĚ ROTAČNÍ RAMANOVA SPEKTRA

- výběrová pravidla pro rotační přechody

- dovolené přechody

RAMAN	IR
$\Delta J = 0$	$\Delta J = 0$
$\Delta J = \pm 2$	$\Delta J = \pm 1$

RAMAN \approx 3 větve rot.

O \approx $\Delta J = + 2$ λ kratší

Q \approx $\Delta J = 0$

S \approx $\Delta J = - 2$ delší

$\Delta \tilde{\nu} = 4 B$

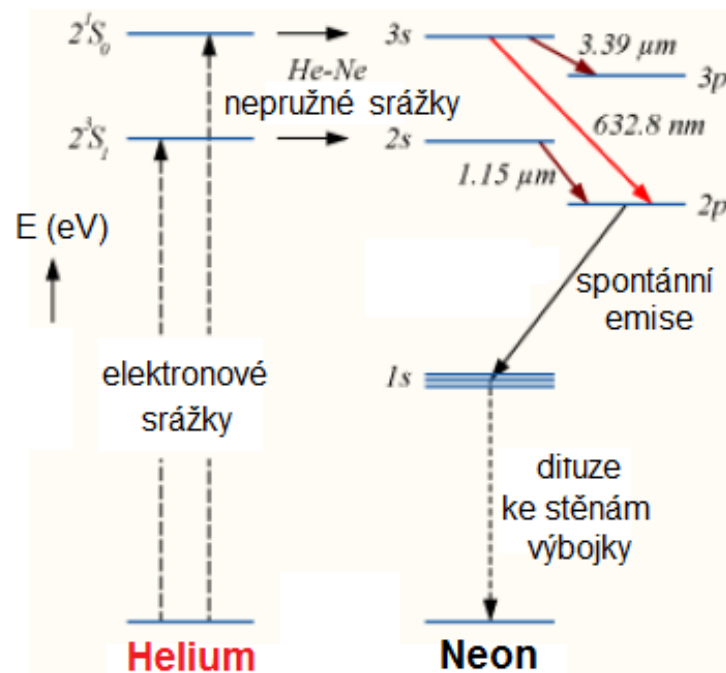
Instrumentace pro Ramanovu spektroskopii

- 1) zdroj – laser, Hg vysokotlaká výbojka: 253,7; 365,0; 404,7; 435,8; 541,6 nm
- 2) vzorek (kveteta) – křemenná
- 3) monochromátor (často 2)
- 4) detektor – fotonásobič (dříve fotografická deska)

■ PLYNOVÝ LASER He-Ne (5:1)

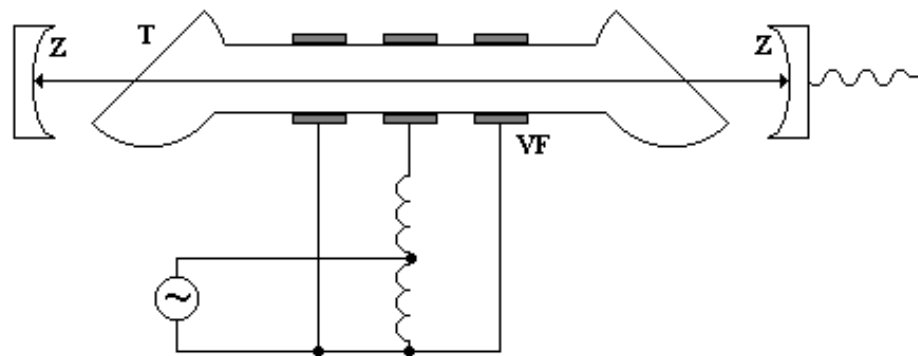
- $\lambda = 632,8 \text{ nm}$

přechod	μm
$2s_2 \rightarrow 3p_4$	3,39
$3s_2 \rightarrow 2p_4$	0,63
$2s_2 \rightarrow 2p_4$	1,15



Plynový laser He-Ne

- He – pomocný plyn
 - srážková excitace elektrony – výboj v plynu excitace na hladiny metastabilní 2^1s a 2^3s (1 ms)
 - přenos energie z He na Ne nepružnými srážkami atomů atomy He pak do základního stavu
- Ne
 - blízké excit. hladiny $3s_2$ a $2s_2$, které mají proti hladinám $3p_4$, $2p_4$ inverzní populaci ty mají krátkou dobu života $10^{-8}s$ – rychle se vyprazdňují ba hladinu $1s$ spontánním zářením



Plynové lasery

- přednost plynového laseru – vysoká směrovost záření, neexistuje rozptyl v aktivním prostředí **x** pevné lasery
- plynové lasery

He-Ne	632,8 nm	80 mW
Ar ⁺	488,0 nm	1110 mW
Ar ⁺	514,5 nm	1000 mW
Kr ⁺	568,2 nm	240 mW
Kr ⁺	647,1 nm	400 mW

Instrumentace pro Ramanovu spektroskopii

■ lasery

- **pulsní** → 10^6 W; 10^{-8} s → stimulovaná Ramanův efekt
→ inverzní Ramanova spektra
→ **hyper-Raman. efekt** → kvantová chemie

1) abnormální intenzity

2) zakázané přechody

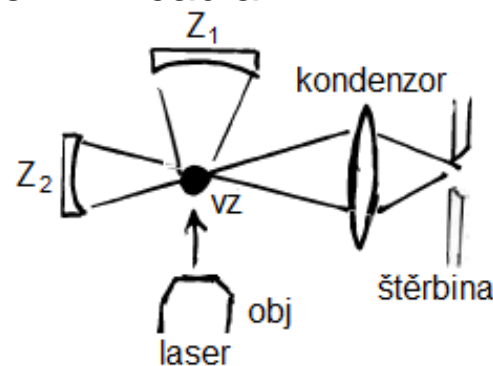
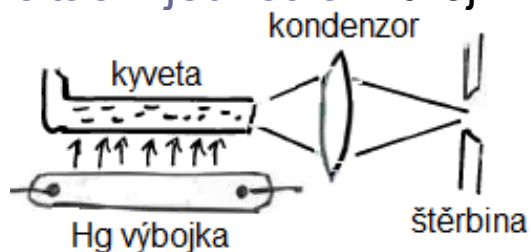
- **kontinuální** → analýzy 1) chemická
2) strukturní

■ záření laseru:

- **polarizované** (měření depolarizačního faktoru)
- **fokusovatelné** na malou plochu (malé vzorky 0,05 μ l)

Instrumentace pro Ramanovu spektroskopii

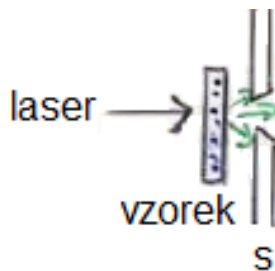
- excitační jednotka: zdroj + vzorek + zrcadla



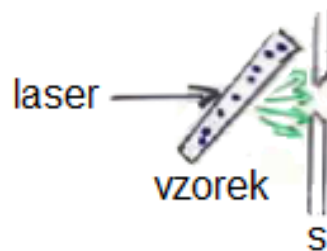
- zesílení záření - laseru
- Ramanova } pomocí zrcadel Z₁, Z₂

- pevné vzorky

- transmisní měření



reflexní měření

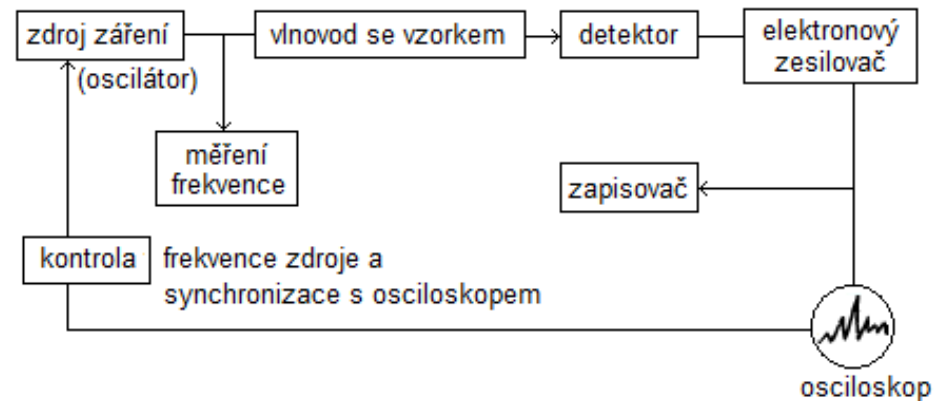


lisované tablety

Mikrovlnná spektroskopie

- pouze rotační spektra
- pouze plynné látky, velké zředění
- absorpce VF mikrovlnného záření

- λ (mm) 0,1-10
- $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) 100-1
- ν (GHz) 3000-30
- E (eV) $0,01-10^{-4}$



- zdroj: vysokofrekvenční oscilátor (klystron) – emituje záření monochromatické → odpadá monochromátor, je laditelný
- vedení záření: dutý vlnovod obdélník. průřezu ($l=2-10$ m) současně slouží jako kyveta se vzorkem
- detektor: Si nebo Ge detektor
- osciloskop:
 - horizontální vychylovací destičky \approx zesílený signál z detektoru
 - vertikální vychylovací destičky \approx časový signál synchronizovaný s frekvencí Klystronu

Mikrovlnná spektroskopie

- vysoká přesnost nastavení frekvence (10^{-4} %)
- vysoké rozlišení (10^5 x vyšší než u IR spektroskopie)
- vkládání el. napětí na kyvetu (2000 V) → **STARKŮV EFEKT** = štěpení rotačních linií → měření dipólmomentů
- využití:
 - **kvantitativní analýza**: molekula rotuje jako celek → λ , $\tilde{\nu}$, v rotačních liniích je charakteristická pro d. látku; vysoké rozlišení → **identifikace** neznámé látky (spektra standardních látek, analýza směsí)
 - rozlišení molekul s **různými izotopy** (^{35}Cl , ^{37}Cl)
 - měření dipólmomentů **Starkovým efektem** (t 1% přesnost)
 - určení momentu setrvačnosti molekuly → urč. mezijaderných vzdáleností (až $\pm 0,2$ pm = přesnost) a vazebných úhlů
 - rozlišení rotačních izomerů a studium konformace
- **podmínky**:
 - plynné skupenství
 - permanentí dipólový moment (změna dipólm. při rotaci = výběrové pravidlo)

Magnetická rezonanční spektroskopie

- absorpce záření z radiofrekvenční, resp. mikrovlnné oblasti spektra vzorkem ve vnějším silném homogenním magnetickém poli
 - vybuzení - jader } do vyšších energetických stavů, které se liší
- elektronů } od nižších stavů ORIENTACÍ SPINU
- 1) Jaderná (nukleární) magnetická rezonanční spektroskopie (NMR)
 - 2) Elektronová paramagnetická rezonanční spektroskopie (EPR, ESR = Elektron spinová rezonanční spektroskopie)

NMR spektroskopie

1) PODSTATA NMR SPEKTRA

- využívá se magnetických vlastností jader atomů
- rotace jádra je charakterizována momentem hybnosti \vec{p}_s (spin, spinový moment hybnosti)

$$\underline{\vec{p}_s = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{I(I+1)}}$$

- I – jaderné spinové kvantové číslo, které závisí na počtu neutronů a protonů v jádře a jejich kombinací
- $I \approx (0 \rightarrow 6)$, násobky $\frac{1}{2}$ nebo nula
- 0, $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$, 2, $\frac{5}{2}$, 3, $\frac{7}{2}$, 4, $\frac{9}{2}$, 5, $\frac{11}{2}$, 6

1) Podstata NMR spektra

- pravidla ($A = Z + N$)
 - 1) $A = \text{sudé}, Z = \text{sudé} \rightarrow I = 0; \vec{p}_s = 0$; nemagnetická j.
nelze měřit NMR spektra
 - 2) $A = \text{liché} \rightarrow I = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$ jsou magnetická
 - 3) $A = \text{sudé}, Z = \text{liché} \rightarrow I = 1, (2), 3, (4, 5), 6$ jsou magnetická
- $I = 1/2$: $^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}, ^{19}\text{F}, ^{31}\text{P}$ kulově symetrické rozlož. nábojů
- $I \geq 1$: nesymetricky rozlož. náboje \rightarrow elektrický kvadrupólový moment
- \vec{p}_s je mechanický moment
- rotace elektricky nabitě částice \rightarrow magnetické pole \rightarrow magnetický moment
 - MAGNETICKÝ MOMENT JÁDRA $\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{p}_s$
- $\gamma = \text{Gyromagnetický poměr}$ – charakteristický pro jádro urč. izotopu

1) Podstata NMR spektra

- $\vec{\mu} \neq 0$ pro 114 stálých izotopů
většina z nich má $I =$ lichý násobek $\frac{1}{2}$

- příklady:

- $I = \frac{1}{2}$: ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P
- $I = \frac{3}{2}$: ^7Li , ^{11}B , ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{79}Br , ^{81}Br
- $I = \frac{5}{2}$: ^{17}O , ^{27}Al , ^{127}I
- $I = \frac{7}{2}$: ^{51}V , ^{59}Co
- $I = \frac{9}{2}$: ^{93}Nb , ^{209}Bi

$$\gamma = \frac{g \cdot e}{2m}$$

g – faktor spin-orbitální interakce (10^0)

m – hmotnost jádra

e – náboj jádra

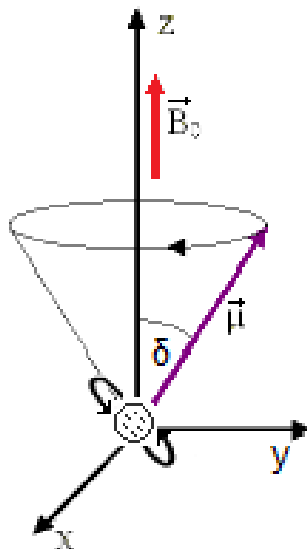
- pouze 6 izotopů má $I =$ celému číslu $\neq 0$:

- $I = 1$: ^2H , ^6Li , ^{14}N
- $I = 3$: ^{10}B , ^{105}Eu
- $I = 6$: ^{50}V

- izotopy ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S magnetický moment **NEMAJÍ**

1) Podstata NMR spektra

- v nepřítomnosti vnějšího magnetického pole – nahodila orientace magnetických momentů jednotlivých jader
- aplikace statického magnetického pole: \vec{B}_0



precesní pohyb $\vec{\mu}$

Larmorova precesní frekvence

$$\omega_L = 2\pi\nu_L = \gamma \cdot B_0$$

štěpení hladin energie

$$E_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (\text{energie interakce})$$

$$E_m = -\gamma \cdot \vec{p}_s \cdot \vec{B}_0 \quad (- \text{ minus odpovídá}$$

$$\vec{p}_s \cdot \vec{B}_0 = \gamma |\vec{p}_s| \cdot |\vec{B}_0| \cos \delta \quad \text{snížení energie při}$$

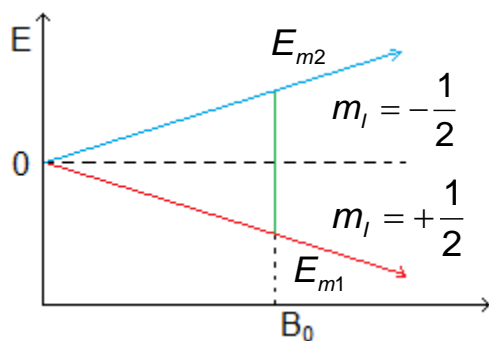
$$\mu_z = \mu \cos \delta \quad \text{souhlasné orientaci}$$

$$p_z = p_s \cos \delta \quad \vec{\mu} \text{ a } \vec{B}_0)$$

- δ není libovolný, E_m je kvantována
- $\vec{\mu}$ - počet možných orientací je dán **magnetickým kvantovým číslem m_l**
- m_l nabývá hodnot v rozmezí $-l, (-l + 1), \dots, (l - 1), l$, celkem $(2l + 1)$ hodnot

1) Podstata NMR spektra

- $(2I + 1) =$ počet možných orientací $\vec{\mu}$ a počet hladin E_m
- štěpení hladin je analogické Zeemanovu efektu
- příklad:
 - $I = 1/2$; \rightarrow 2 hodnoty m_l : $m_l = +1/2$, $m_l = -1/2$
 - $I = 1$; \rightarrow 3 hodnoty m_l : 1, 0, -1



složky ve směru z ($= \vec{B}_0$)

$$\left. \begin{aligned} p_z &= \frac{h}{2\pi} \cdot m_l \\ \mu_z &= \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot m_l \end{aligned} \right\} E_m = -\gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot m_l \cdot B_0 \rightarrow$$

1) pro: $m_l = +1/2$ (paralelní orientace $\vec{\mu}_z$ a \vec{B}_0) je nižší hodnota $E_{m1} = -\gamma \cdot \frac{h}{4\pi} \cdot B_0$

2) pro: $m_l = -1/2$ (antiparalelní orientace $\vec{\mu}_z$ a \vec{B}_0) je vyšší hodnota $E_{m2} = +\gamma \cdot \frac{h}{4\pi} \cdot B_0$

1) Podstata NMR spektra

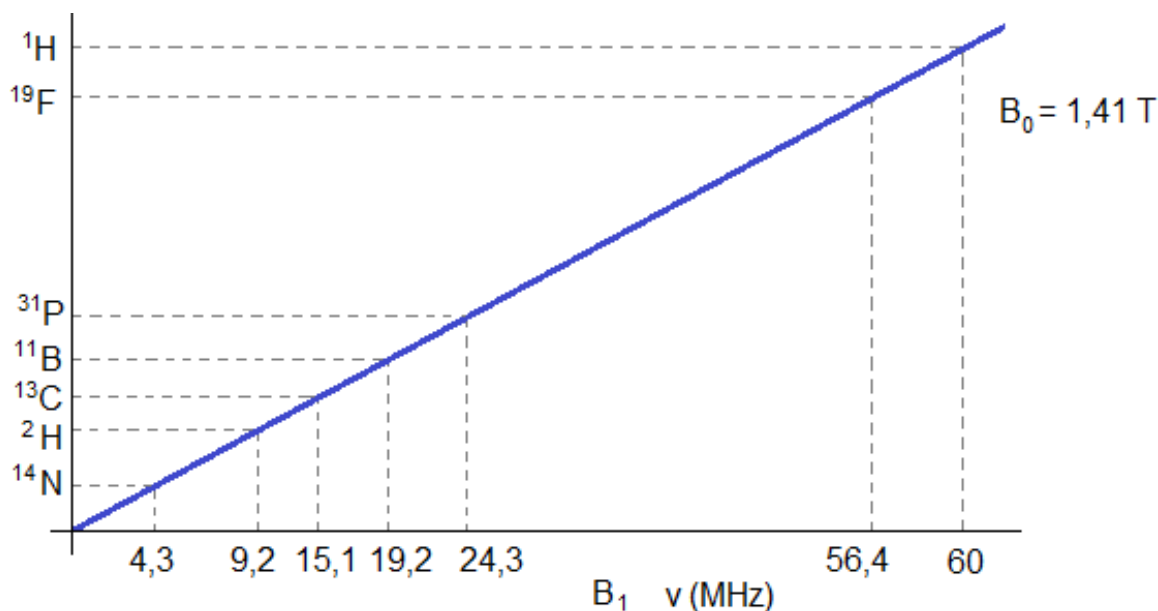
- výběrové pravidlo: $\Delta m_l = \pm 1$
 - přechody mezi $-1/2$ a $+1/2$ jsou přípustné
 - přechody mezi -1 a 0 , 0 a $+1$ jsou přípustné
 - přechod mezi **-1 a $+1$ není přípustný**
- energie nutná k přechodu do stavu s vyšší magnetickou energií se získá absorpcí kvanta elmag. záření s energií rovnou energet. rozdílu mezi dvěma stavy
- pro $I = 1/2 \rightarrow h \cdot \nu = \Delta E = E_{m_2} - E_{m_1} = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_0 \rightarrow \nu = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot B_0$

srovnáme s $\nu_L = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot B_0 \rightarrow \nu = \nu_L$

 - tj. jádro v magnetickém poli absorbuje elektromagnetické záření o přesně stejné frekvenci, jako je LARMOROVA frekvence precesního pohybu
 - **obě frekvence musí být v rezonanci**

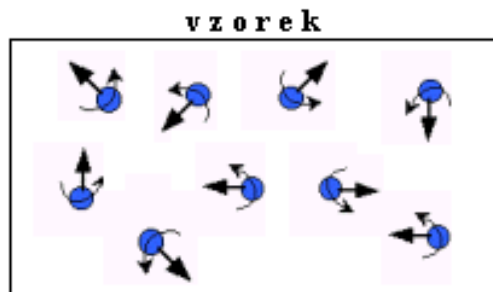
1) Podstata NMR spektra

- elektromagnetické záření – radiofrekvenční (vysokofrekvenční) magnetické pole B_1
- vektor magnetické indukce B_1 kolmé na vektor B_0 elmag. ind. stat. pole
- → nastává nukleární magnetická rezonance

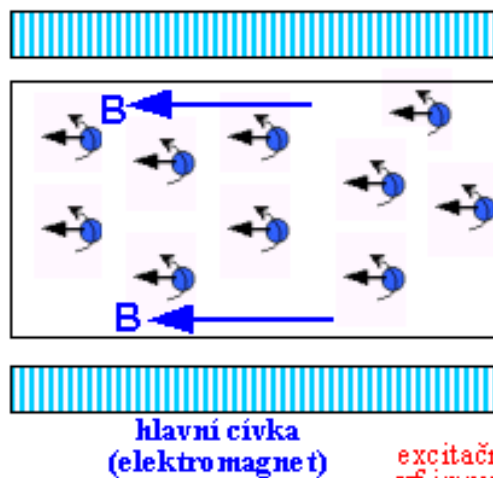


1) Podstata NMR spektra

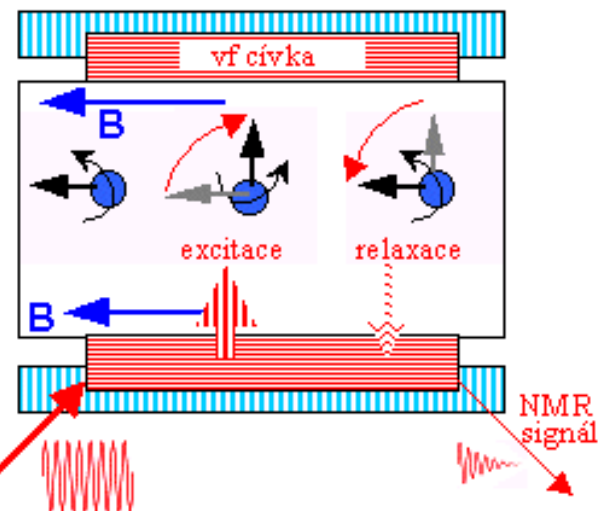
magnetické momenty jader v analyzované látce mají za normálních okolností chaoticky rozházené směry



působením silného magnetického pole B se mag. momenty jader zorientují do směru vektoru B



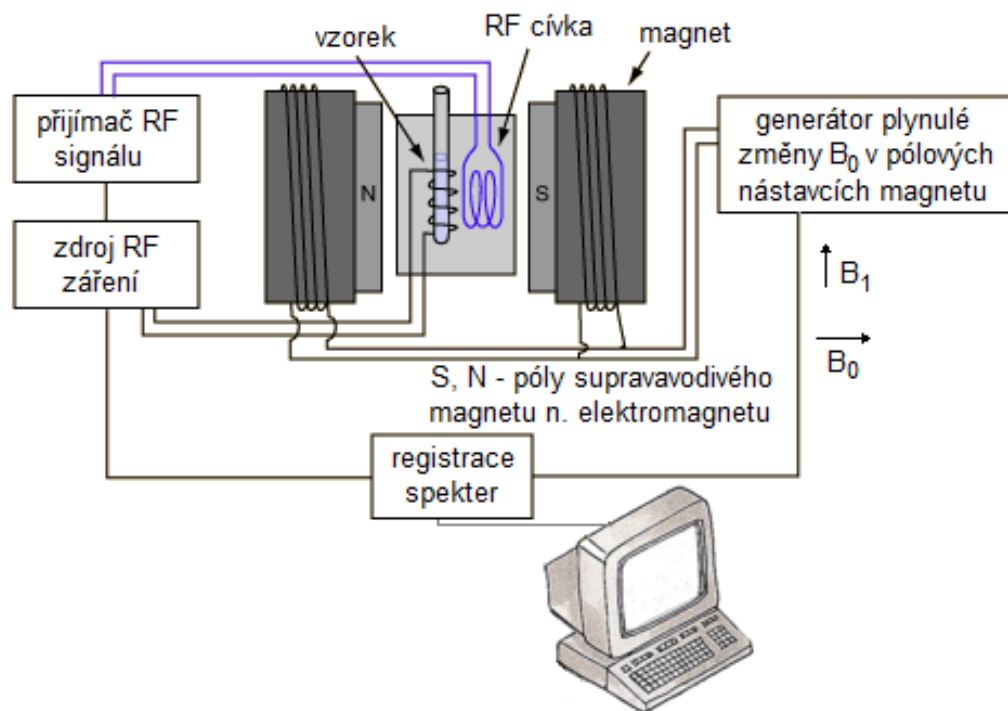
vysláním ν f elektromagnetického pole se tato zorientovaná jádra vychýlí ze směru B , po vypnutí tohoto ν f pole budou vychýlená jádra během své precesní rotace vysílat elektromag. signál



Magnetické vlastnosti jader atomů $B_0 \rightarrow 1\text{T}$

IZOTOP	PŘÍRODNÍ ZASTOUPENÍ (%)	I	MAGNET. MOMENT (A.m ² .10 ²⁷)	REZONANČNÍ FREKVENCE (MHz)	REL. CITLIVOST vztaž. na ¹ H
¹ H	99,99	½	14,11	42,58	1
² H	0,01	1	4,33	6,54	1,5.10 ⁻⁶
¹⁰ B	18,83	3	9,09	4,58	
¹¹ B	81,17	3/2	13,58	13,66	0,13
¹² C	98,89	0	0	-	-
¹³ C	1,11	½	3,55	10,70	1,8.10 ⁻⁴

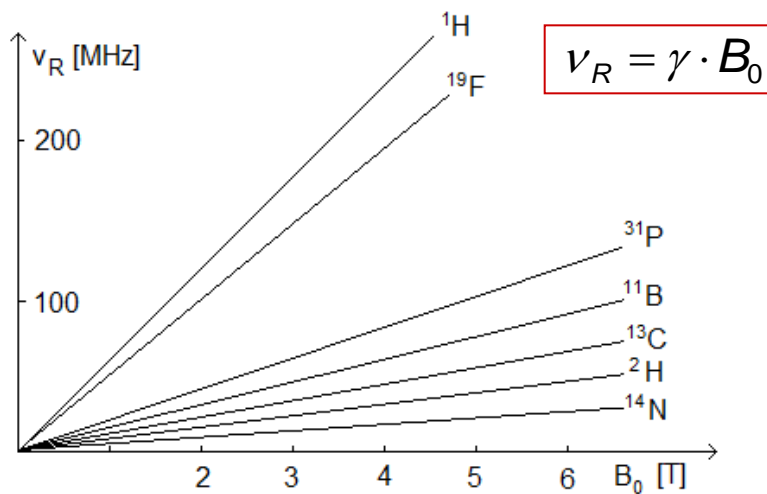
Měření NMR



- póly supravodivého magnetu n. elektromagnetu $\approx B_0$ se mění kolem rez. podmínky $\omega_L = \gamma \cdot B_0$ při konstantní frekvenci ν_L pole B_1

- při splnění podmínky rezonance je vzorkem absorbována energie oscilujícího magnet. pole B_1
- velikost absorpce se registruje jako změna napětí v další přijímací cívce kolmé na osu magnetu i na osu cívky s RF polem
- spektrum: signál = $f(B_0)$ [T] – v závislosti na čase

Měření NMR



- závislost rezonanční frekvence ν_R některých jader na indukci vnějšího mg. pole B_0
- γ – gyromagnetický poměr = směrnice

- → v silnějších polích je třeba vyšších frekvencí → lepší rozlišení
- v praxi se zpravidla neměří signály jader všech izotopů, ale jen **jednoho** – sledují se **změny rezonanční frekvence daného jádra** v závislosti na struktuře molekul, seskupení atomů...
- → trendy výrobců k vyšším frekvencím
- pro měření ^1H :

MHz, ν	40	60	80	100	220
T, B_0	0,94	1,41	1,88	2,35	5,17

Měření NMR

- nízká energie kvantovaných stavů a přechodů mezi nimi → absorpce v energeticky chudé – RF oblasti
- rozdělení počtu jader mezi různé energ. hladiny
- BOLTZMANN

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \frac{g_2}{g_1} \exp\left[-\frac{\gamma \cdot h \cdot B_0}{2\pi kT}\right]$$

- laboratorní teplota – molekuly a atomy v základním stavu vibračním i elektronickém X jádra – přibližně stejný počet v základním i excitovaném stavu
$$\begin{array}{ccc} N_1 & & N_2 \\ 1000008 \text{ jader } ^1\text{H v zákl. stavu} & \approx & 1000000 \text{ } ^1\text{H v excit. stavu} \end{array}$$
- pravděpodobnost přechodu $\approx B_1$
 - s rostoucí B_1 klesá $\Delta N = N_2 - N_1$
 - po překročení určité hodnoty $B_1 \rightarrow N_2 = N_1 = \text{nasycení} \rightarrow \text{vymizení signálu}$

Měření NMR

- dlouhá doba života excit. stavu → úzké linie
- příčina: malá přechodová pravděpodobnost do zákl. stavu při vyzáření $h\nu$ **HEISENBERGŮV PRINCIP**
- teoretická pološířka = 0,0X Hz, praktická = 0,X Hz je limitována homogenitou magnetického pole B_0
- životnost = relaxační čas, nezářivé přechody do zákl. stavu = relaxační přechody
 - 1) SPIN – MŘÍŽKOVÁ RELAXACE
 - 2) SPIN – SPINOVÁ RELAXACE

Spin - mřížková relaxace

- **MŘÍŽKA** = okolí pozorovaného jádra (atomy, molekuly) → místní proměnlivá fluktuující magnetická pole (důsledek pohybu náboje)
- **EXCITOVANÉ JÁDRO** předává energii mřížce v případě, že „v“ místního pole \approx **LARMOVĚ frekvenci**
- odevzdaná energie → **teplo**
- doba trvání = **spin-mřížkový relaxační čas T_1** (v sekundách)
 - převrácená hodnota rychlostní konstanty
- viskozita kapaliny (rozpouštědla)
 - nízká → T_1 (sekundy) → úzké čáry
 - vysoká → T_1 (zkrácení) → rozšíření čar

Spin - mřížková relaxace

- PARAMAGNETICKÉ LÁTKY (nepárové elektrony),
např. O_2 – diradikálová molekula, pokles T_1

- evakuování vzorků
 - probublávání inertním plynem
- } odstranění O_2

- další příčiny zkracování T_1 :

- interakce jad. spinů s jádry, která mají kvadrupólový moment ($I \geq 1$)
→ rozšíření linií 1H vázaných na ^{14}N

^{14}N

Spin - spinová relaxace

- jádro v excitovaném stavu předá energii jádru stejného druhu v základním stavu („vymění“ si orientaci spinu), nemění se N_1/N_2 , zkracuje se doba života excitovaného stavu
- spin – spinový relaxační čas T_2

2) Chemický posun

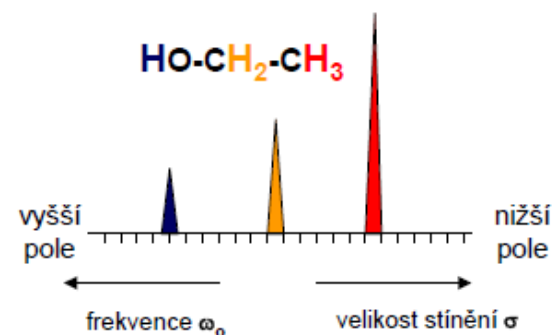
- měření spekter NMR za podmínek, kdy rezonance a absorpce JEDNOHO DRUHU JADER
- $^1\text{H-NMR}$ $^{13}\text{C-NMR}$ $^{19}\text{F-NMR}$ spektra
- **výhoda** – neprojeví se signály jiných jader → snadnější interpretace
- měníme podmínky v úzkém rozmezí
 - $^1\text{H-NMR}$ spektra $\approx 100 \text{ MHz} \pm 1 \text{ kHz}$
 - $^{19}\text{F-NMR}$ spektra $\approx 94,08 \text{ MHz}$
- rezonanční frekvence jader týchž izotopů se při stejných podmínkách měření **liši** podle typu sloučeniny (způsob vazby, povaha sousedních atom. skupin) → **možnosti strukturní analýzy**
- závislost ν_{R} na struktuře okolí jader = **chemický posun**

2) Chemický posun

- příčina: místo \vec{B}_0 působí místní pole $\vec{B}_m \triangleleft \vec{B}_0$ elektrony v obalu – v magnetickém poli \rightarrow proudy \rightarrow sekundární slabá mag. pole \rightarrow stíní jádro

$$\underline{B_m = B_0 - B_0 \cdot \sigma = B_0(1 - \sigma)}$$

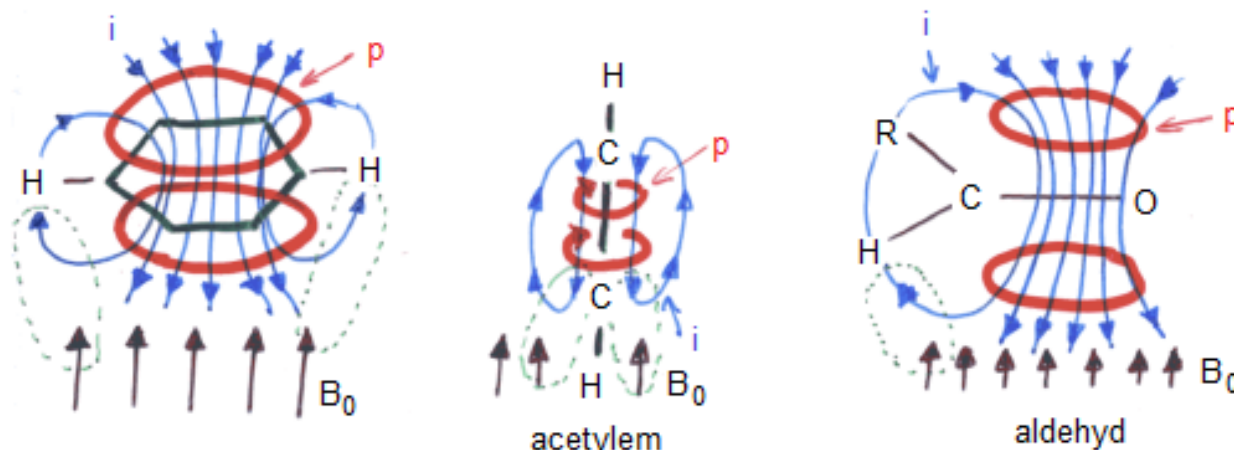
- σ = stínící konstanta - nezávisí na B_0
- závisí na struktuře molekuly
- pro vyvolání rezonance je proto třeba působit polem s indukcí $B_0' \triangleright B_0$, aby se překonal vliv stínění
- větší el. hustota \rightarrow větší stínění
 - tím větší B_0 ($v = \text{konst.}$)
 - tím větší v ($B_0 = \text{konst.}$)
- el. hustota v okolí jádra je snižována elektronegativními skupinami v sousedství jádra
 - $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOR}$, $-\text{OR}$, $-\text{OH}$, halogeny



2) Chemický posun

- → elektronegativní skupina **snižuje stínění** = ODSTIŇUJĚ jádro
 - → snižuje B_0' potřebnou k vyvolání rezonance
 - → snižuje ν potřebnou k vyvolání rezonance

1) tzv. DIAMAGNETICKÝ EFEKT



p = kruhové proudy i = indukované magnetické pole
 π - elektronové proudy

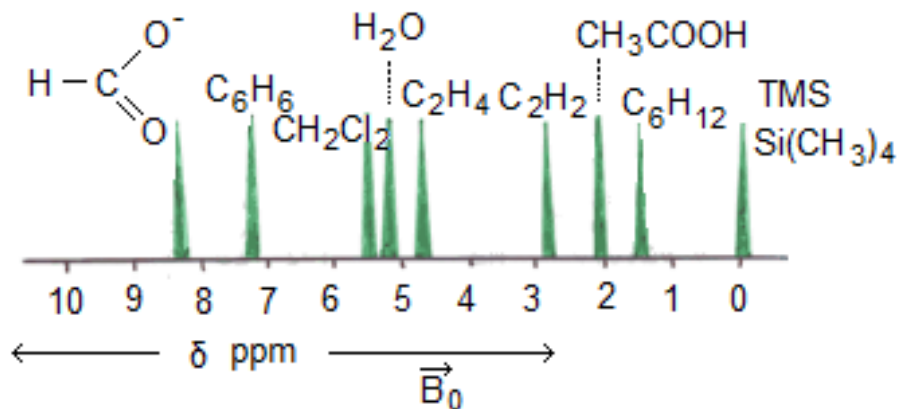
2) Chemický posun

2) STÍNĚNÍ MAGNETICKY ANIZOTROPNÍMI SKUPINAMI

- zeslabování nebo zesilování B_0 místními sek. poli tvořenými indukovanými proudy π -el. systému
- benzen, aromáty – nejsilnější efekt
- protony přímo vázané na aromatické jádro – souhlasný směr B_0 a induk. sek. pole → Odstínění → rez. při nižší B_0 , ν
 - BENZEN \approx ^1H signály při nižších B_0 , ν než v nasycených, olefinických a acetylenických sloučeninách
 - X je-li ^1H nad středem benzenového jádra → zde $\uparrow\downarrow B_0$ a sek. pole → zvýšené stínění → zvýšení ν_{R} , B_0
 - ACETYLEN – orientace v magnet. poli: osa $\text{C}\equiv\text{C}$ je paralelní s B_0 → cirkulace elektronů mezi π orbitaly → sek. mag. pole v okolí ^1H je orientováno $\uparrow\downarrow B_0$ → vysoké stínění → zvýšení ν_{R} , $B_0 >$ než u olefinických protonů

2) Chemický posun

- IZOLOVANÁ DVOJNÁ VAZBA – indukuje se cirkulace elektronů uvnitř π orbitalu, dvoj. vazba je kolmá na \vec{B}_0 , sek. magnet. pole působí v místě olefin. ^1H souhlasně s $\vec{B}_0 \uparrow \uparrow \rightarrow$ odstínění $^1\text{H} \rightarrow$ snížení ν_R , B_0



$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\nu_{VZ} - \nu_{ST}}{\nu_{OS}} \cdot 10^6$$

- rozdíly rezonančních frekvencí velmi malé ($\sigma \approx 10^{-5}$)
 - absolutní měření $1:10^9$ – není možné u \vec{B}_0 , ν
 - relativní měření – proveditelné u frekvence
- standard chemického posunu – TETRAMETHYLSILAN
- 12 ekvivalentních ^1H silně stíněno elektrony \rightarrow jediný ostrý signál při vysoké hodnotě frekvence

2) Chemický posun

- δ (ppm) – pars per million 10^{-6}
- příklad: 60 MHz spektrometr, signál ^1H - CH^3 , vázané na karbonylu methylethylketonu $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} - \text{C}_2\text{H}_5$ je při frekvenci o 130 kHz nižší než u TMS:

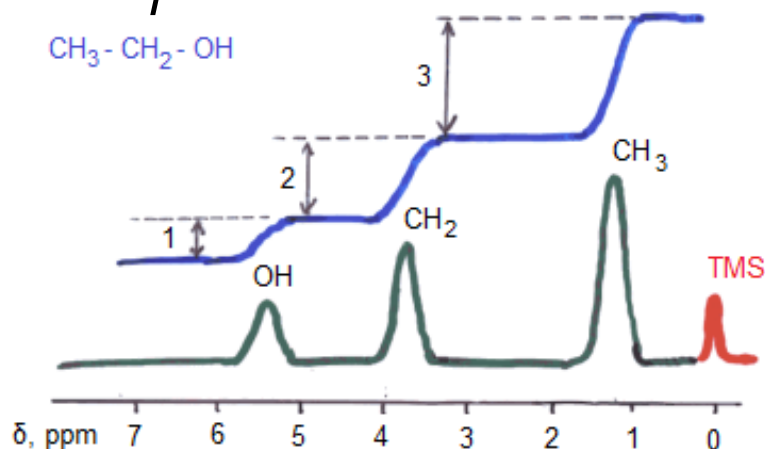
$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\nu_{\text{VZ}} - \nu_{\text{ST}}}{\nu_{\text{OS}}} \cdot 10^6 = \frac{130}{60 \cdot 10^6} \cdot 10^6 = \underline{2,17 \text{ ppm}}$$

- zvýšení frekvence na 100 MHz $\rightarrow \Delta\nu = 217 \text{ kHz} \rightarrow \delta_{\text{ppm}} = 2,17 \text{ ppm}$
- $\delta_{\text{TMS}} = 0$, méně stíněné protony $\approx \delta > \text{TMS}$
více stíněné protony $\approx \delta < \text{TMS}$
- stupnice $\tau = 10 - \delta$ (dříve používaná)

3) Intenzita rezonančních signálů

- je úměrná počtu jader a nezávisí na chemickém okolí → poměr intenzit signálů s různým chemickým posunem udává poměr počtu jader daného atomu (izotopu) v různém chemickém okolí

- $$S = konst. \cdot \frac{B_0^2 \gamma^3 I(I+1)}{T} \cdot N$$

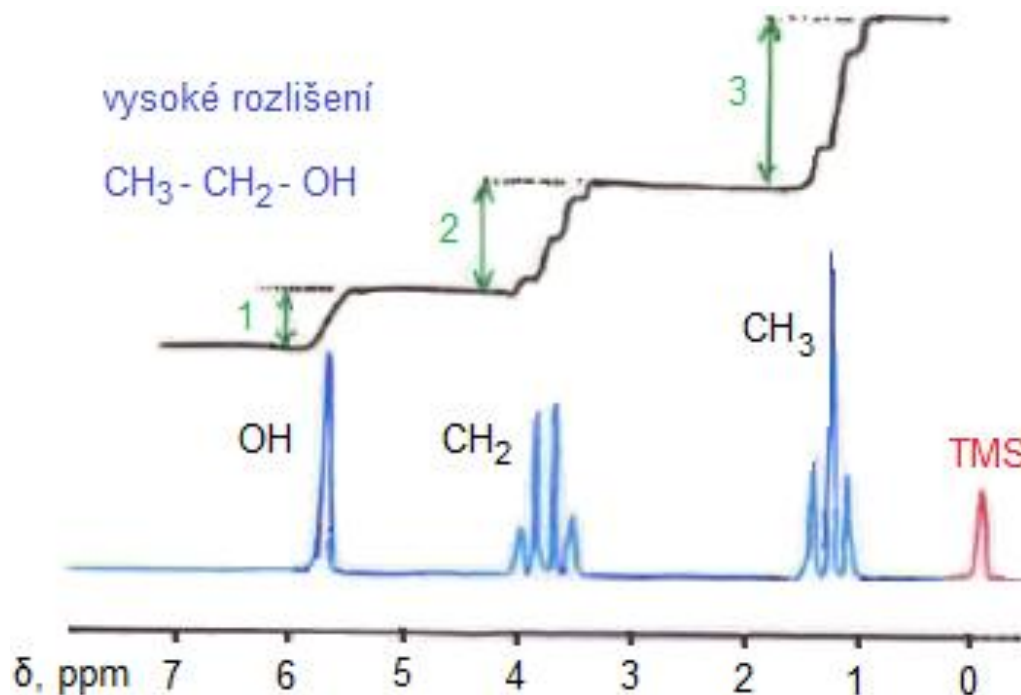


intenzita \approx plocha píku
Integrační křivky

^1H spektrum
nízké rozlišení

- odlišnost NMR od UV, VIS: intenzita signálu **ne** jako propustnost nebo absorbance, jen poměrné číslo

4) Štěpení NMR-signálů, spektra 1. řádu



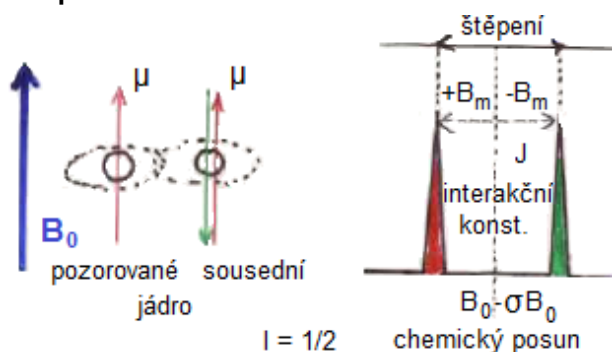
MULTIPLY
SPIN-SPINOVÁ
INTERAKCE

- efektivní magnetické pole v místě jádra je ovlivněno:
 - 1) stíněním elektrony → chemický posun
 - 2) nepřímou spin-spinovou interakcí

4) Štěpení NMR-signálů, spektra 1. řádu

- spin-spinová interakce = interakce jaderných spinů sousedních jader prostřednictvím valenčních elektronů

- slabá polarizace el. orbitalů



$$B = B_0 - \sigma B_0 \pm B_m$$

- opačná orientace → efektiv. mag. pole oslabeno ($-B_m$) → absorpce při vyšší B
- souhlas. orientace → ef. mag. pole zesíleno ($+B_m$) → absorpce při nižší B

- obě orientace sousedního jádra ($I = 1/2$) jsou stejně pravděpodobné – abs. signál rozštěpen na 2 píky

- DUBLET – symetrický podle $B_0 - \sigma B_0, \pm J/2$

- J_{A-X} – interakční konstanta (Hz) – nezávisí na B_0 a v

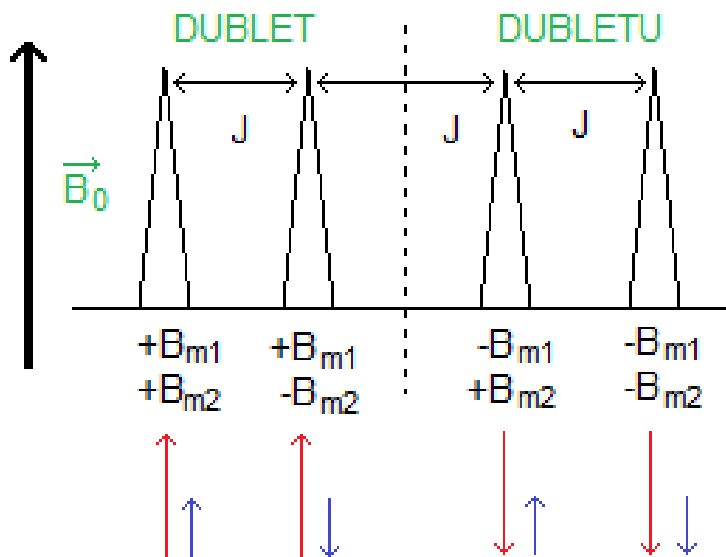
- podmínka štěpení:

- 1) různé atomy – např. H, F

- 2) stejné izotopy v různém chemickém strukturním okolí tzv. neekvivalentní jádra

4) Štěpení NMR-signálů, spektra 1. řádu

- jsou-li pozorované a sousední jádro ekvivalentní → SINGLET
- 1 jádro + 2 neekvivalentní sousední jádra → $\pm B_{m1}, \pm B_{m2}$
 - n jader r → 2^n multiplet
 - píky o stejné intenzitě



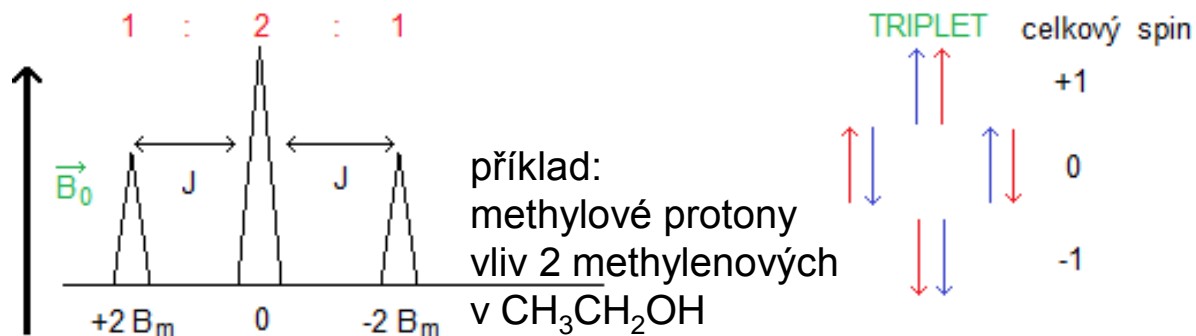
ovlivnění jaderných spinů je NEPŘÍMÉ =
přes valenční elektrony a jejich spiny

počet vazeb, které zprostředkují spin-spinovou interakci se udává

$${}^1J_{A-X} > {}^2J_{A-X} > {}^nJ_{A-X}$$

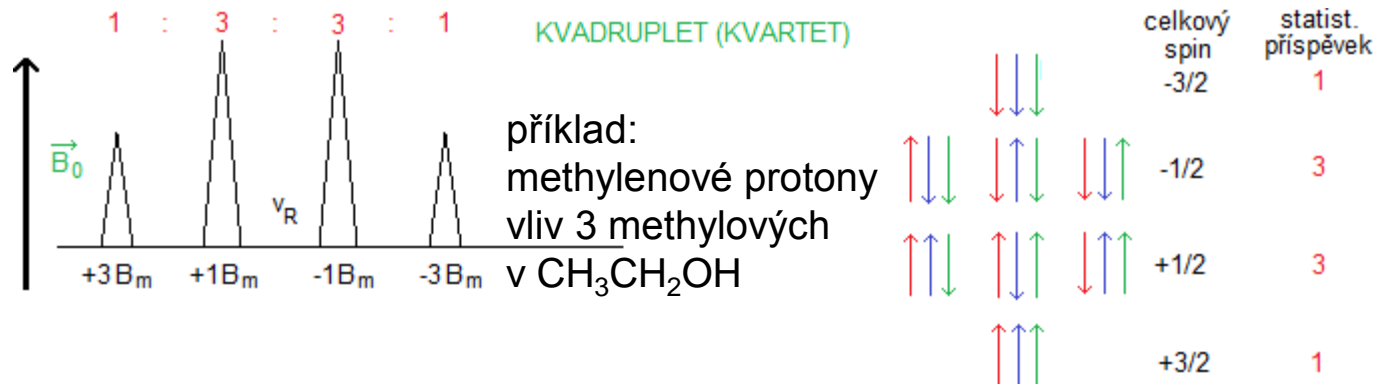
4) Štěpení NMR-signálů, spektra 1. řádu

- 1 jádro a 2 ekvivalentní sousední jádra $\rightarrow \pm B_m$



stav s nulovým
příspěvkem
je **2x** významnější
(pravděpodobnost)

- 1 jádro a 3 ekvivalentní sousední jádra



4) Štěpení NMR-signálů, spektra 1. řádu

■ pravidla:

1) **0** multiplicitách - **N** ekvivalentních protonů působí na daný proton; mají odlišný chemický posun od ovliv. jádra; ovlivněný proton dává **N+1** linií multipletu ($I = \frac{1}{2}$); obecně pro I je počet linií **$2NI+1$**

2) **0** poměru intenzit - relativní intenzity v multipletu \approx poměru koeficientů binomického rozvoje: **$(x+1)^N$**

1 : 1	DUBLET	N = 1
1 : 2 : 1	TRIPLET	N = 2
1 : 3 : 3 : 1	KVARTET	N = 3
1 : 4 : 6 : 4 : 1	KVINTET	N = 4
1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1	SEXTET	N = 5

3) **vzdálenosti sousedních linií** uvnitř daného multipletu jsou shodné a \approx **J** - interakční konstanta

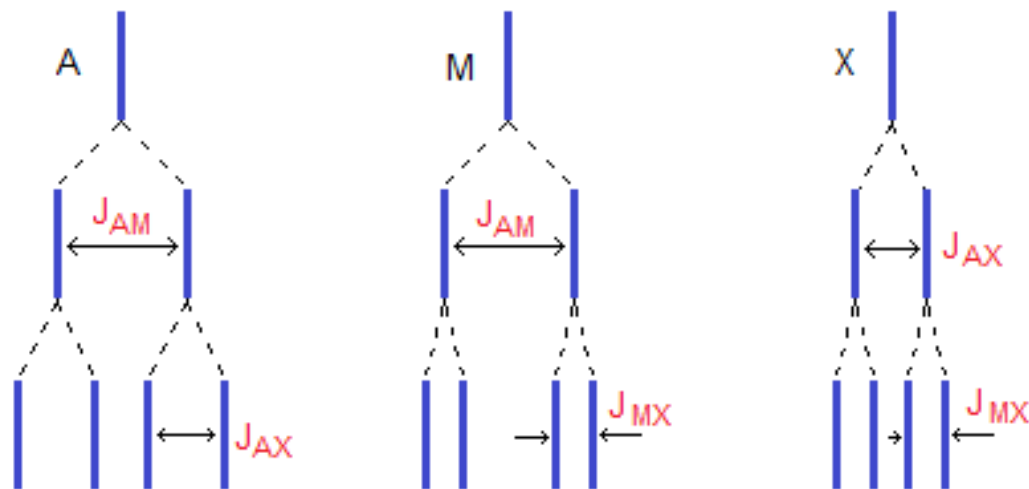
4) **chemický posun** - odpovídá **středu multipletu**

4) Štěpení NMR-signálů, spektra 1. řádu

- podmínky platnosti pravidel o multiplicitě a intenzitě linií:
 - a) rozdíly chemických posunů signálů vzáj. ovliv. jader \gg interakční konstanta
$$\Delta\delta \gg J \quad \frac{\Delta\delta}{J} \gg 10 \quad \Delta\delta[\text{Hz}]$$
 - b) ovlivňují-li se vzájemně 2 skupiny spinů (A, X), musí všechny spiny skupiny A reagovat stejným způsobem se spiny skupiny X \rightarrow interakční konstanta J_{A-X} musí být stejná pro všechny dvojice jader A a X
- je-li splněno a) i b) \rightarrow SPINOVÉ SYSTÉMY 1. ŘÁDU \rightarrow NMR spektra 1. řádu
 - spinový systém = soubor magneticky aktivních jader v molekule, izolovaný od mag. akt. jader ve zbytku molekuly
 - popis spinových systémů A ... Z; vzdálenost jader \approx vzdálenost v abecedě
 - sousední A, B, C, ... K, L, M ... X, Y, Z
 - vzdálené A, M ... A, M, X, ...

4) Štěpení NMR-signálů, spektra 1. řádu

- příklad: 3 skupiny jader, v rámci jedné skupiny jsou jadra **IZOCHRONNÍ**, tj. mají stejný chemický posun
 - 3 protony AMX $\rightarrow J_{A-M}, J_{A-X}, J_{M-X}$



ETHANOL $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
 AM_2X_3

$$J_{AM} = 5,0 \text{ Hz}$$

$$J_{MX} = 7,2 \text{ Hz}$$

$$J_{AX} = 0 \text{ Hz}$$

Spinové systémy vyšších řádů

- nejsou splněny podmínky:
 - 1) dostatečný rozdíl chemických posunů
 - 2) rovnost interakčních konstant
- spektra:
 - 1) větší počet linií než $2NI+1$
 - 2) linie nejsou rovnoměrně rozmístěny
 - 3) poměry intenzit se neřídí koeficientem binomického rozvoje
 - 4) chemický posun nemusí odpovídat středu multipletu
 - 5) nelze odečítat přímo chemické posuny ani interakční konstanty (nutné kvantově chemické výpočty)
- $\frac{\Delta\delta}{J} \leq 20$ - neplatí pravidlo o intenzitě linií (zcela přesně)
- $\frac{\Delta\delta}{J} < 6$ - přestává platit pravidlo o počtu linií

Zjednodušování spekter vyšších řádů

- 1) měření při vyšší \vec{B}_0 nebo v
 - **princip:** s rostoucí \vec{B}_0 se J nemění $\Delta\delta \rightarrow \frac{\Delta\delta}{J}$ roste
- 2) odstranění spin-spinových interakcí SPINDECOUPLING dvojnásobnou rezonancí
 - **princip:** působením dodatkového magnetického pole \vec{B}_1 radiofrekvenčního, s frekvencí rovnou ν_R jádra (A) nebo skupiny jader A, jejichž interakce s ostatními studovanými jádry (X) chceme odstranit
 - dodatkové pole \rightarrow rychlé přechody „oscilace“ mezi různ. energ. stavy spinů jader A \rightarrow jádra X nezachytí různé orientace spinů A, jen „průměr“ \rightarrow odstranění projevů interakcí
 - **SPIN-SPINOVÁ INTERAKCE:** stabilní orientace spinů $t = 1/J$
 - **DECOUPLING** – odstranění spin-spinové interakce mezi jádry stejných i různých izotopů, význam pro jádra s kvadrupólovým el. momentem (odstranění rozšíření signálů sousedních jader)

Zjednodušování spekter vyšších řádů

- 3) použití posuvových činidel – tvorba komplexů PVZ
- PVZ – paramagnetické
 - vznik aduktů s organickými molekulami
 - posun ν_R skupin protonů v závislosti na vzdálenosti:
 - ON PVZ – protony v určité skupině → převedení multipletů s překrytými signály na jednoduché multiplety (i 1. řádu)

Vliv chemické výměny na NMR-spektra

- 1) přítomnost **aktivních = kyselých** protonů na **heteroatomech** (O, N, S: -COOH, -OH, -SH, -NH, -NH₂) → rychlá výměna H⁺ mezi molekulami → střídání protonů s opačně orientovanými spiny → průměrné uspořádání
 - **příklad:** H⁺ z OH⁻ skupiny CH₃CH₂OH → zjednodušení vlivu H⁺ z -OH na methylenové vodíky → -OH ≈ singlet, -CH₂- ≈ kvartet (jen vliv H z CH₃)
 - chemická výměna i mezi různými molekulami (směs látek, nečistoty) → „průměrná“ společná absorpce při chemickém posunu, který je určen chem. posuny kyselých protonů látek ve směsi a (%) zastoupením
- 2) D₂O – rozpouštědlo → výměna H⁺ za D⁺ → jiný posun → **identifikace kyselých vodíků**

Vliv chemické výměny na NMR-spektra

3) β -diketony, β -ketoestery (existuje keto-enol tautomerie), pomalá výměna H^+ mezi formami \rightarrow ve spektru signály obou forem

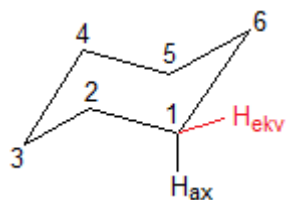
- kvantitativní vyhodnocení poměru signálů \rightarrow procentové zastoupení

4) konformační izomery

- např. cyklohexan – odlišné chem. posuny axiálních a ekvatoriálních protonů
- podle rychlosti výměny lze nalézt buď signály konform. izomerů nebo „průměr“

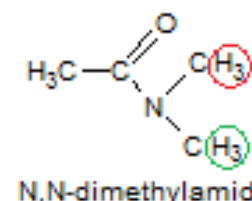
a) **brzděná rotace** \rightarrow neekvivalentní H na methylech

b) **volná rotace** – jediný signál



$$\delta H_{ax} > \delta H_{ekv}$$

$$\Delta\delta (H_{ax} - H_{ekv}) = + 0,1 \text{ až } +0,7 \text{ ppm}$$



- lze stanovit pomocí NMR rychlostní konstanty

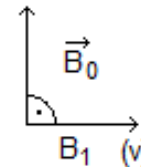
Instrumentace a pracovní technika

- 1) zdroj RF pole \vec{B}_1 (ν)
 - 2) magnet \vec{B}_0
 - 3) kyveta + vzorek
 - 4) detektor
 - 5) zařízení pro změnu ν nebo \vec{B}_0
 - 6) registrace signálu (zapisovač, integrátor)
 - 7) počítač
- většina přístrojů: $\nu = \text{konst.}$; $\vec{B}_0 = \text{proměnná}$ ($^1\text{H-NMR}$)
 - ad 2) permanentní magnety, elektromagnety se železným jádrem, supravodivé solenoidy chlazené kap. He
 - změna \vec{B}_0 - pólové nastavce (cívky s jádrem)

Instrumentace a pracovní technika

- homogenita magnetického pole
 - důležité pro vysoké rozlišení (0,1-0,5 Hz)
 - přesnost $\vec{B}_0 \approx 1 \cdot 10^9$
 - opracování ploch nástavců, nastavení jejich polohy
- stabilita frekvence RF oscilátoru – krystal křemene (termostatován)
 - vysoké rozlišení
- vzorky
 - válcová skleněná kyveta 150 x 5 mm (1 mm)
 - umístění v soudě – rotace vzduchovou turbínou
 - 50-60 Hz – částečná eliminace nehomogenity magnetického pole

Instrumentace a pracovní technika



■ detekce rezonance

- 1) **můstková metoda** – měří se změna indukce, ke které dochází při rezonanci přímo v cívce emitující RF záření
- 2) **indukční metoda** (metoda zkřížených cívek), další cívka kolmá na B_1 i B_0

■ vzorky

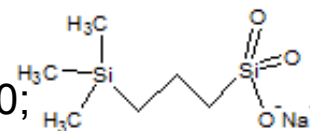
- neviskózní kapaliny, 5-10%-ní roztok kapalin a tuhých látek (30-50 mg, pro mikro 2-5mg)

■ rozpouštědla

- 1) nemají obsahovat protony
 - 2) dobrá rozpustnost vzorků
 - 3) inertní
- CCl_4 , D_2O , CDCl_3 , CD_3COCD_3 , C_6D_6
 - **chemické posuny závisí částečně na použitém rozpouštědle**

■ standardy

- 1) tetramethylsilan $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ b.v. 26°C
- 2) hexamethyldisiloxan $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ $\delta = 0,06$
- 3) 2,2-dimethyl-2-silapentan-5sulfonan sodný pro vodné roztoky, $\delta = 0$;



Instrumentace a pracovní technika

■ vyhodnocování spekter

- 1) počet singletů a multipletů \approx počet neekvival. H⁺
- 2) poměry integrovaných intenzit \approx poměry počtu H⁺ v jednotlivých skupinách
- 3) poloha singletů a středu multipletů \rightarrow charakteristika, identifikace skupin

■ použití

- 1) strukturní analýza ¹H a ¹³C NMR
- 2) identifikace látek
- 3) kvantitativní analýza – směsi
- 4) stanovení molekulových hmotností

■ širokopásmová NMR- pevné látky

Elektronová paramagnetická rezonance (Elektronová spinová rezonance)

- metoda objevena roku 1945
- při absorpci energie dochází k přechodu mezi energetickými hladinami odpovídajícími různým orientacím spinu nepárových elektronů
- měří se přechody mezi různými kvantovanými energetickými stavy elektronů ve vnějším magnetickém poli
- frekvence = GHz, ($B_0 = 0,33 \text{ T}$; $\nu_R = 9,2 \text{ GHz}$)
- podmínka vzniku spekter - nepárový elektron v molekule:
 - radikály
 - radikální ionty
 - molekuly v excitovaném tripletovém stavu: $\uparrow\downarrow \rightarrow \uparrow\uparrow$

Elektronová paramagnetická rezonance

- spinový magnetický moment $\underline{\vec{\mu}_s = \gamma_e \cdot \hbar \cdot \vec{S}}$ $\vec{S} \approx \pm \frac{1}{2}$ $m_z = \pm \frac{1}{2}$
 γ_e - gyromagnetický poměr
- orbitální magnetický moment $\underline{\vec{\mu}_o = \gamma_e \cdot \hbar \cdot \vec{L}}$ \vec{L} - vektor orbit.mom. hybnosti
- celkový magnetický moment $\underline{\vec{\mu}_e = \gamma_e \cdot \hbar \cdot \vec{J}}$ \vec{J} - vektor celk.mom. hybnosti
 $\vec{\mu}_e = \frac{g_e \cdot e \cdot \hbar \cdot \vec{J}}{2m_e}$ g_e - LANDÉHO faktor
spin-orbit.interakce 2,00232
- vyjádření pomocí Bohrova magnetonu $\mu_B = \frac{e \cdot \hbar}{2m_e} = 9,273 \cdot 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$

$$\underline{\vec{\mu}_e = \mu_B \cdot g_e \cdot \vec{J}}$$

Elektronová paramagnetická rezonance

- energie interakce elektronu s polem obecně:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$$

pro elektron $E = -\gamma_e \cdot \hbar \cdot \vec{J} \cdot \vec{B}_0$

energie nerozštěpené hladiny

$$E = E_0 + \gamma_e \cdot \hbar \cdot m_z \cdot \vec{B}_0$$

m_z - magnetické spinové kvant. číslo

$m_z = +\frac{1}{2}$ základní stav

$m_z = -\frac{1}{2}$ excitovaný stav

$$\underline{\Delta E} = E_{exc} - E_{zákl} = -\left(-\frac{1}{2}g \cdot \mu_B \cdot B_0 - \frac{1}{2}g \cdot \mu_B \cdot B_0\right) = \underline{g \cdot \mu_B \cdot B_0}$$

Elektronová paramagnetická rezonance

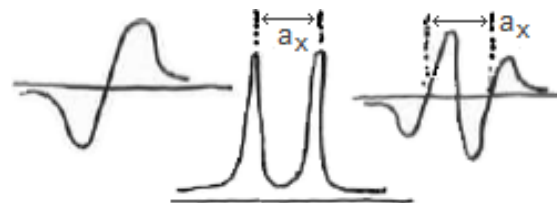
- $\Delta E = h \cdot \nu = g_e \cdot \mu_B \cdot B_0$ - rozdíl mezi hladinami energie nepárového elektronu, rozštěpenými v magnetickém poli
- faktor spin-orbitální interakce (**Landéův faktor**) má v EPR podobný význam jako chemické posuny v NMR
- ΔE , ΔN (rozdíl energií základního a excitovaného stavu, rozdíl populací) je malý, ale VĚTŠÍ než u NMR → mikrovlny (cm)
- μ_B je stejný pro všechny elektrony → nejsou rozdíly v energii přechodu spinu v blízkosti různých jader
- nepozorujeme vliv struktury na energii přechodů x NMR (nepárový elektron na vnější části molekuly → není stínění)

Signál EPR

- jediný signál nepárového elektronu
- superpozice EPR signálů více nepárových elektronů
- spinové interakce
 - nepárový elektron **x** jádra magneticky aktivní – H
 - vzájemné interakce mezi nepárovými elektrony v téže molekule
- štěpení signálů - jako v NMR:
 - nepárový elektron - spinová interakce s **N jádry** (magneticky ekvivalentními) → **$2N + 1$ linií**
 - I = spinově kvantové číslo jádra atomu, s nímž nepárový elektron interaguje, $I = \frac{1}{2}$ pro H
 - intenzita signálu - poměry linií \approx BINOMICKÝ ROZVOJ

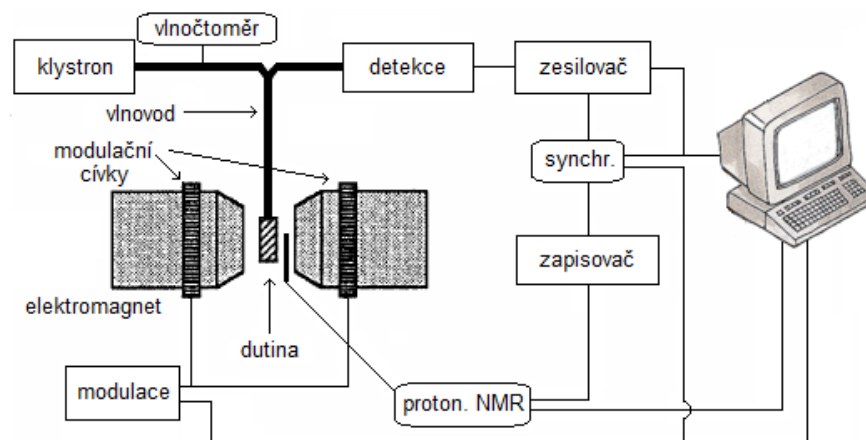
Elektronová paramagnetická rezonance

- velikost interakce – konstanta hyper jemného štěpení $a_x \approx$ interakční konstantě v NMR
 - a_x roste s klesající vzdáleností nepárového elektronu od jádra X → rozložení pravděpodobnosti výskytu nepárového elektronu na určitém místě molekuly-radikálu (spinová hustota)
 - identifikace radikálů v koncentraci 10^{-11} - 10^{-12} mol.l⁻¹
- využití: měření lze provádět v kapalném, plynném i pevném skupenství
 - sledování volných radikálů (elektrochemie, fotochemie...)
 - biologické materiály
 - molekuly sorbované na povrchu aktivních látek
 - radikály při destrukci materiálů
 - elektronová struktura přechodných prvků a organokovových sloučenin (heterogenní katalýza, biochemické a biologické aplikace)
 - defekty v krystalových mřížkách

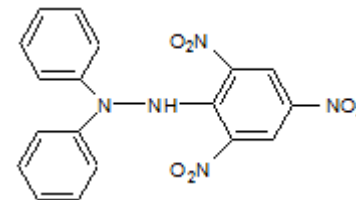


Instrumentace EPR

- 1) zdroj záření - klystron - mikrovlny 27-35 GHz, konstantní frekvence zdroje
- 2) magnet - indukce 1,5-5 T (proměnná)
- 3) vlnovod - vede záření ze zdroje do měřicí sondy ke vzorku a pak na krystalovou diodu - detektor
- 4) zesilovač → zapisovač, osciloskop



- měřicí cely ve formě reaktorů → produkce radikálů – udržení konstantní hladiny; zvýšení životnosti – nízké teploty (77 K)
- přesné hodnoty G-faktoru radikálů: standard (DPPH) = 2,0036 N,N-difenyl-N'-pikrylhydrazyl



Metody založené na změně směru záření a stáčení roviny polarizovaného světla

- INTERFEROMETRIE
- REFRAKTOMETRIE
- POLARIMETRIE

■ refraktometrie

- měření refrakce směsi methanolu a ethanolu
- geometrická optika
- index lomu
- **SNELLŮV ZÁKON**

$$\underline{n = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta}}$$

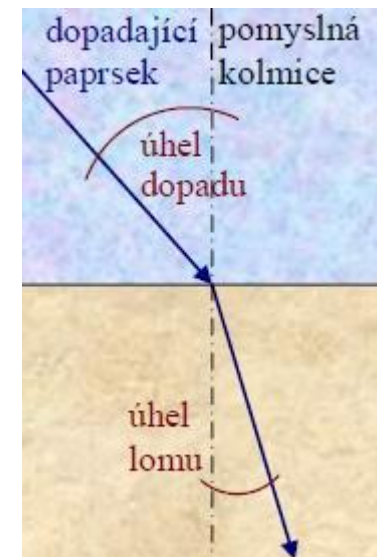
α - úhel dopadu

β - úhel lomu

v_1 – rychlost šíření světla v prostředí 1

v_2 – rychlost šíření světla v prostředí 2

- **relativní index lomu** – n_{12} – z 1 do 2 $n_{12} = \frac{1}{n_{21}}$

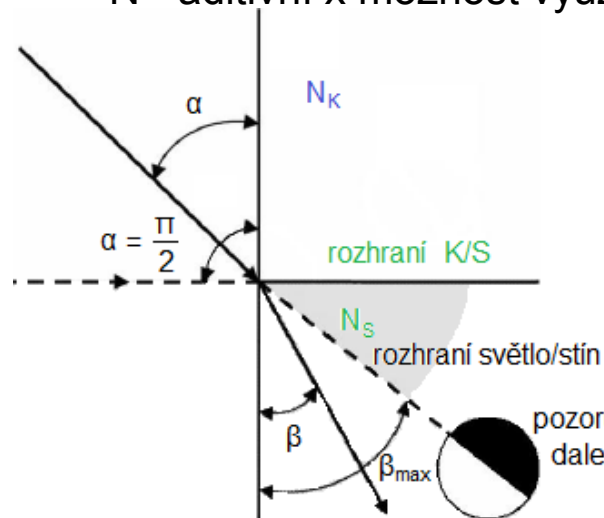


Refraktometrie

- absolutní index lomu $N = \frac{c}{v} > 1$ $c = 2,997925 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
 c – rychlost světla v vakuu

$N = f(\text{hustoty } \rho) = f(\text{složení, } c)$

N - aditivní x možnost využití pro kvalitativní analýzu



$$n_{12} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{c/N_1}{c/N_2} = \frac{N_2}{N_1} \Rightarrow \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{N_2}{N_1} = n_{12}$$

N_K index lomu (abs.) kapaliny

N_S abs. index lomu skla

β_{\max} mezní úhel

$$\sin \beta_{\max} = \frac{N_k}{N_s}$$

$$N_k = N_s \cdot \sin \beta$$

$$\sin \beta < 1 \Rightarrow N_k < N_s$$

$$N = f(\rho, T, \lambda)$$

index lomu \approx elektronová polarizace

$$N^2 = \epsilon_r \cdot \mu_r$$

ϵ_r – relativní permitivita

$$N^2 \cong \epsilon_r \quad (\mu_r \cong 1)$$

μ_r – relativní permeabilita

Refraktometrie

■ refrakce - vztah mezi hustotou a indexem lomu (Lorenz-Lorentz)

□ specifická (měrná) refrakce R [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]
$$\frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} = R \cdot \rho$$

□ molární refrakce R_M [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
M – molární hmotnost
$$R_M = \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

- specifická refrakce má aditivní charakter → měření složení směsí (složení směsí lze vyjádřit objemovým, hmotnostním nebo molárním zlomkem)

■ disperze

□ měrná disperze
$$\delta = \frac{r_F \cdot r_C}{\rho}$$
 rozdíl měrných refrakcí pro 2 vlnové délky;
F, C – čáry vodíkového spektra,
F \approx 486,1 nm, C \approx 650,3 nm

□ molární disperze
$$R_{mF} - R_{mC} = \left[\frac{n_F^2 - 1}{n_F^2 + 2} - \frac{n_C^2 - 1}{n_C^2 + 2} \right]$$

■ refrakce a disperze – studium struktury organických molekul

Refraktometrie

■ výhody:

- jednoduchost
- rychlost
- malá spotřeba vzorku
- přesnost

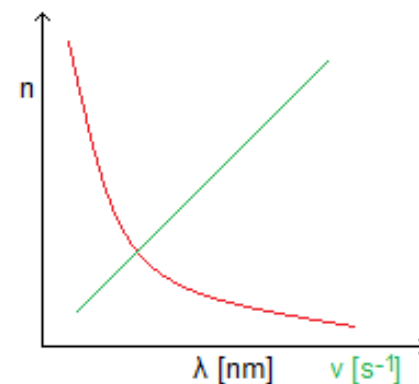
■ index lomu závisí na:

- frekvenci záření $n \approx \nu$ n_{500}, n_D
- teplotě (t)

$$\frac{\partial n}{\partial t} \approx \frac{n-1}{\rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

n_D^{25} - sodíkový dublet 25°C

- tlaku (plyny)
- přepočítání na normální podmínky



Refraktometry

1) PULFRICHŮV

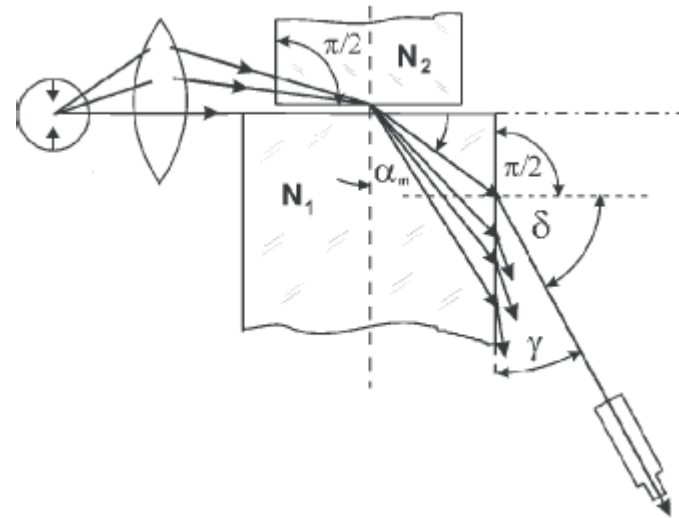
- nemá kompenzaci disperze (nutní monochromatické světlo)
- lze měřit index lomu i optickou disperzi
- zdroj záření, kondenzor, clonka, lámavý hranol, kyveta, dalekohled, nastavení úhlu hrubé + jemné $\pm 0,05'$
- dalekohled – ostření na světelné rozhraní (mezní úhel)

$$n = \sqrt{n_H^2 - \sin^2 \alpha}$$

n_H - index lomu hranolu

α - úhel lomu

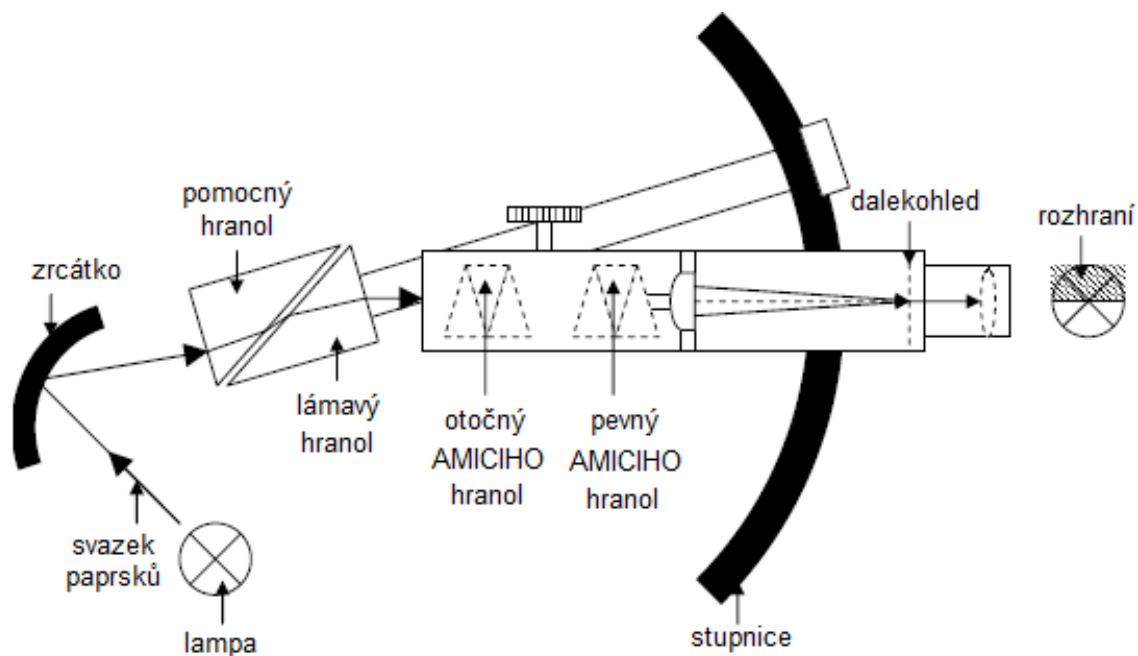
- přesnost 10^{-5} jednotek indexu lomu
- $\Delta t = 0,05 - 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$



Refraktometry

2) ABBEHO

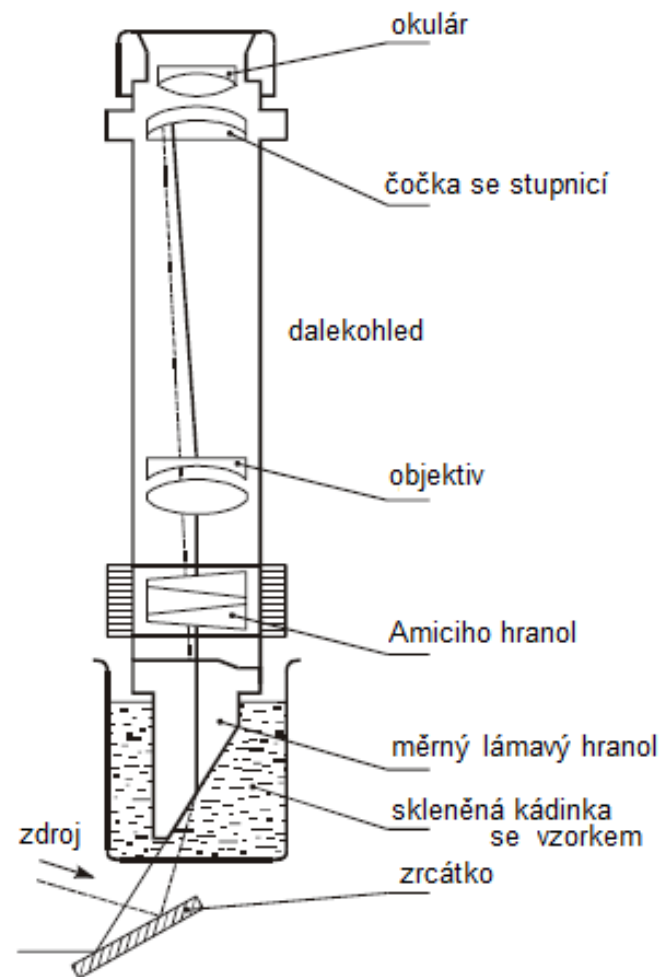
- má kompenzátor optické disperze → lze použít polychromatický zdroj světla
- přesnost 10^{-4} jednotek n , $\pm 0,1$ °C
- široký rozsah 1,30-1,70



Refraktometry

3) PONORNÝ (ZEISS)

- lomný hranol a dalekohled mají neměnnou polohu
- sada 10 hranolů pro úzké oblasti indexů lomu, celkový rozsah $\Delta n = 1,325$ až $1,647$
- empirická stupnice v okuláru odečet dílků \approx rozhraní nalezení indexu lomu dle tabulek pro příslušný hranol



Refraktometrie

- měření pevných látek
 - 1) neprůhledné – v odraženém světle
 - 2) průhledné – v kapalině s velkým indexem lomu
monobromnaftalen $n^{20} = 1,6582$

- podmínka přesnosti – konstantní teplota
 - temperační pláště hranolů
 - ultratermostat $\approx 0,01$ °C
 - - 60°C +1 \approx methanol
 - + 1, + 99°C \approx destilovaná voda
 - + 99, + 150 °C \approx glycerol

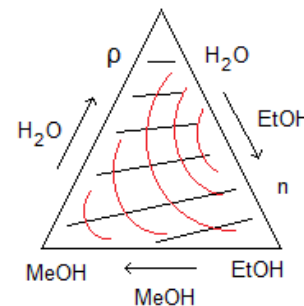
Refraktometrie

■ aplikace

- sacharosa
 - sušina
- } v cukerných šťávách a roztocích, marmelády, sirupy, máslo, rostlinné a živočišné tuky (sušina)

- kontrola čistoty látek (org. rozpouštědel)
- binární směsi (metoda kalibrační křivky) MeOH, H₂O
- dvousložkové roztoky – změna indexu lomu s koncentrací
- ternární směsi rozpouštědel (trojúhelníkové diagramy) (MeOH, EtOH, H₂O) pH, hustota

- 1) změřit hustotu
- 2) změřit index lomu
- 3) v troj. diagramu nalézt průsečík a odečíst složení



- difereční měření – určovaná komponenta v roztoku zreaguje, reakce musí být spojena se změnou indexu lomu; mění se n před reakcí a po ní; rozdíl mezi teoretickou hodnotou n_v a naměřenou n_n je úměrný koncentraci určované látky

$$\underline{c_x = k \cdot \Delta n = k \cdot (n_n - n_v)}$$

Refraktometrie

■ například:
$$R = R_1 \cdot \frac{\rho}{100} + R_2 \cdot \frac{100 - \rho}{100} \quad (A)$$

R_1, R_2 - specifická refrakce čistých složek, R - směsi,
 ρ - hmotové procento 1. složky ve směsi

- linearita plyne z aditivity - jen v ideál. směsích
- lze kalibrovat i přímo v indexu lomu: $N = N_1\varphi_1 + N_2(1 - \varphi_1)$
 φ_1 – objemový zlomek

■ hustota se určí pyknometricky
$$\rho_t = \frac{m}{m_0}(\rho_0 - \rho^*) + \rho^*$$

ρ_t - hustota měř. kapaliny (směsi) při teplotě t (20°C)

ρ_0 - hustota dest. vody (20°C)

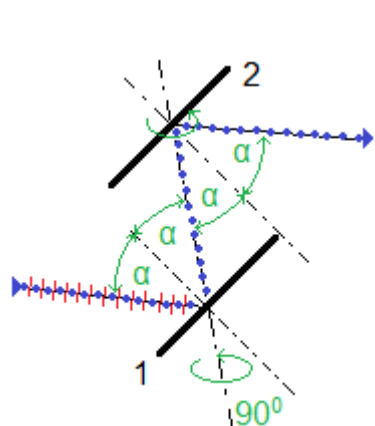
ρ^* - hustota vzduchu (20°C)

m, m_0 - hmotnost měř. kapaliny/vody v pyknometru

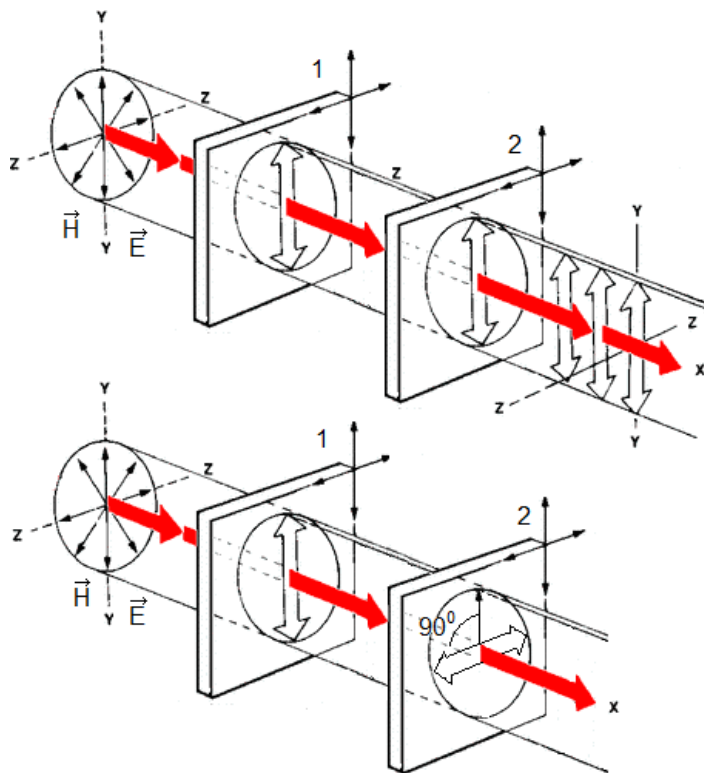
- ověření experimentálně získaných hodnot R pro směsi výpočtem podle (A) - závislost $R = f(\rho)$ graficky srovnat teoretické hodnoty R_M pro EtOH a MeOH z atomových refrakcí s naměřenými hodnotami

Polarimetrie

■ polarizace světla (MALUS 1808)



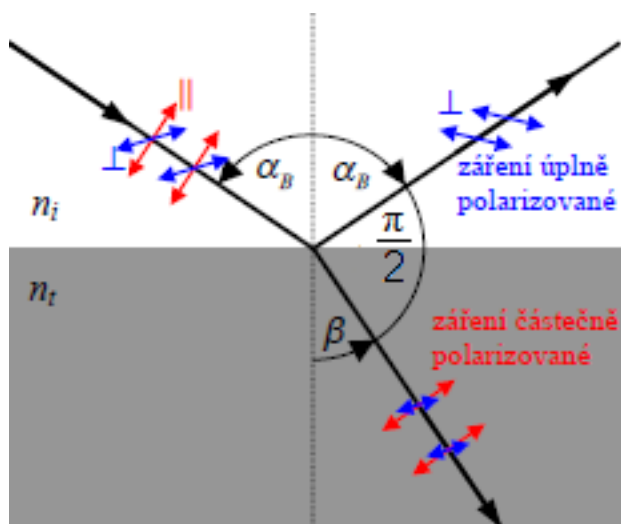
korunové sklo
 $N = 1,52$
 $\alpha = 57^\circ$



- světlo - příčné elektromagnetické vlnění
- polarizace odrazem - kmitání jen v rovině kolmé k rovině dopadu
- **polarizované světlo** - kmity v jediném směru
- **polarizační rovina** je kolmá k rovině kmitání → je to rovina dopadu – světlo je polarizováno v rovině dopadu

Polarimetrie

- úplná polarizace jen při určitém úhlu dopadu = polarizační úhel
- BREWSTERŮV ZÁKON
 - světlo odražené pod Brewsterovým úhlem bude lineárně polarizované v rovině kolmé k rovině dopadu

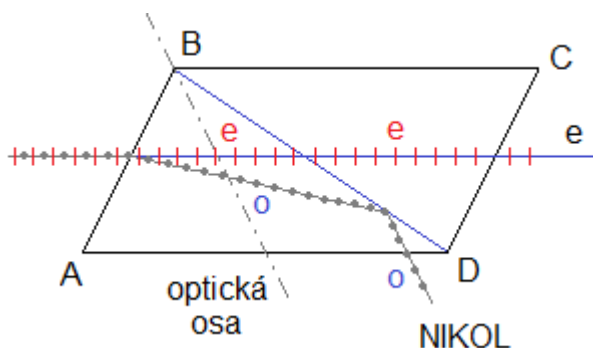


$$\left. \begin{aligned} \beta &= \left(\frac{\pi}{2} - \alpha \right) \\ \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} &= N \\ \sin \beta &= \sin \left(\frac{\pi}{2} - \alpha \right) = \cos \alpha \end{aligned} \right\} \underline{\underline{\text{tg } \alpha = N}}$$

Polarimetrie

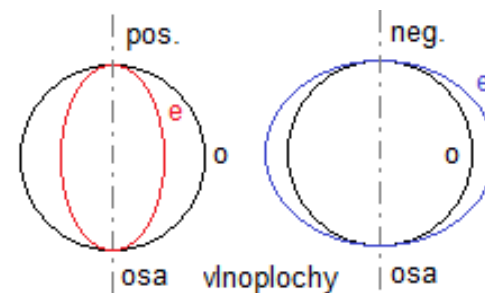
■ dvojlom světla (E. Bartholinus 1670)

- islandský vápenec – paprsek se při průchodu dělí na 2 paprsky
 - řádný (o) – platí Snellův zákon
 - mimořádný (e) – neplatí Snellův zákon
- optická osa krystalu – paprsek se nedělí
- rovina určená paprskem a optickou osou = hlavní rovina
- paprsky **o** i **e** jsou polarizovány:
 - **o** polarizován v rovině hlavního řezu
 - **e** polarizován v rovině kolmé k hlavnímu řezu



ABCD – rovina hlavního řezu
dvojlom – anizotropnost
prostředí

$$N_o < N_e$$
$$N_o > N_e$$



Polarimetrie

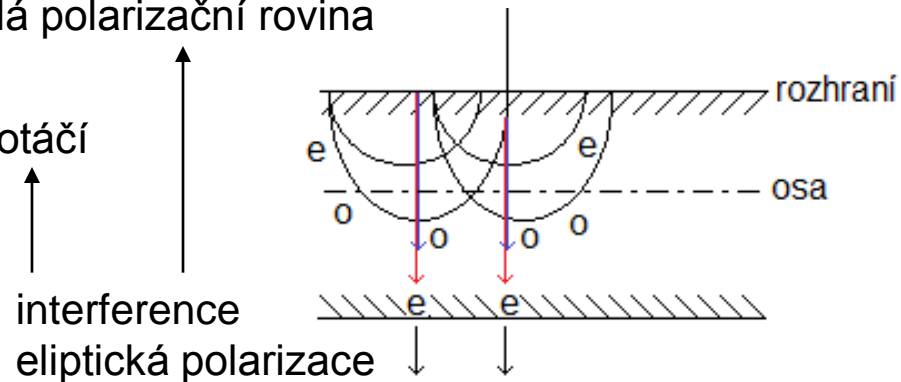
- interference o a e po výstupu: stejná frekvence, ale fázový posun:

a) **ve fázi nebo v opačné fázi**

→ lineární polarizace stálá polarizační rovina

b) **obecný fázový rozdíl**

→ polarizační rovina se otáčí



- kruhová polarizace**: dráhový rozdíl $(2k+1)\frac{\lambda}{4}$ $k = 1, 2, 3, \dots$

□ čtvrtvlnová destička, rovnoměrné otáčení s frekvencí světla

- DICHROISMUS** – jeden z obou paprsků vzniklých dvojlomem se více v daném prostředí pohlcuje (turmalin) – získávání polarizovaného světla

Polarimetrie

■ rotační polarizace (Arago 1811)

- způsobena opticky aktivními látkami: je to **stáčení polarizační roviny lineárně polarizovaného světla**
- látky pravo- a levotočivé (asymetrický uhlík)

$$\alpha = \alpha_s \cdot l \cdot c \quad c - \text{koncentrace, } l - \text{délka dráhy (opt.), } \alpha_s - \text{specifická otáčivost}$$

■ Fresnel: lineárně polarizované světlo se v opticky aktivní látce rozkládá na 2 opačně kruhově pol. vlny - různá rychlost - sklád.

■ diferenční metoda:

- srážecí titrace – stanovení vysrážených iontů (bod ekvivalence)
- extrakční metody – vytřepání látky do jiného rozpouštědla

■ studium struktury molekul

- molekulová refrakce = Σ atomových refrakcí + inkrementy (= vazebné příspěvky v tabulkách) Δ vypočtených a naměřených hodnot
- měrná nebo molární disperze
- studium anorganických komplexů v roztocích a dějů: solvatace iontů, disociace, asociace, fázové rovnováhy, chemická kinetika...

Interferometrie

- měření rozdílu indexů lomu mezi známým a neznámým prostředím, využívá se **ohyb** a **interference** světla na štěrbině
- **interferenční pásy** – světlé a tmavé pruhy

- průchod světla prostředími o různém indexu lomu – rozdílné opoždění paprsků → **posun interferenčních pásů** – úměrný rozdílu indexu lomu

- **interferometr**
 - zdroj → kolimátor → dvojitá svislá štěrbina → 2 kyvety → kompenzační zařízení → dalekohled
 - kyveta zasahuje do poloviny výšky štěrbině → každý ze svazků interferovaného záření se rozdělí na 2 – kompenzace posunu
 - stanovení CH₄, CO, CO₂, důlní plyny