

4. Interakce molekul s fotony

spektrální oblast	vlnová délka	frekv. / Hz	typický zdroj	excituje
rádio	více jako 30 cm	10^8	rádio, TV	spin jádra
mikrovlnná	3 mm až 30 cm	10^{10}	radar, mikrovlnná trouba	molekulové vibrace a rotace
infračervená	750 nm až 3 mm	10^{14}	horké objekty	valenční elektrony
viditelná	400 nm až 750 nm		velmi horké objekty	
ultrafialová	20-400 nm	10^{16}	slunce; <i>black lights</i>	vnitřní elektrony
x-paprsky	3 pm až 20 nm	10^{18}	katodová trubice	
gama paprsky	méně než 3 pm	10^{20}	vesmírné objekty	jádra

$$E = h\nu$$

$$c = \nu\lambda$$

$$h = 6.626069 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$$

barevné látky

Violet: 400 - 420 nm

Indigo: 420 - 440 nm

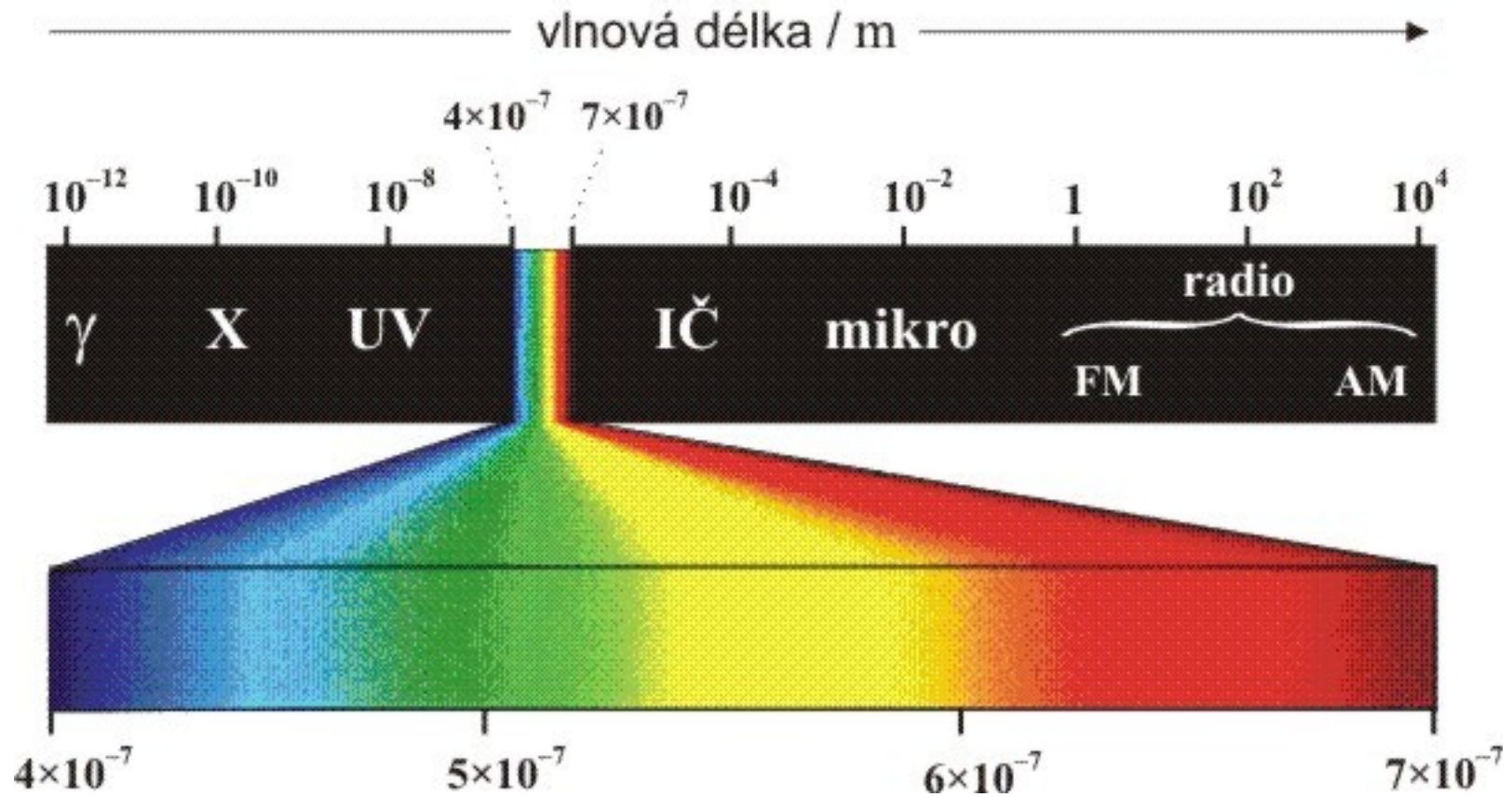
Blue: 440 - 490 nm

Green: 490 - 570 nm

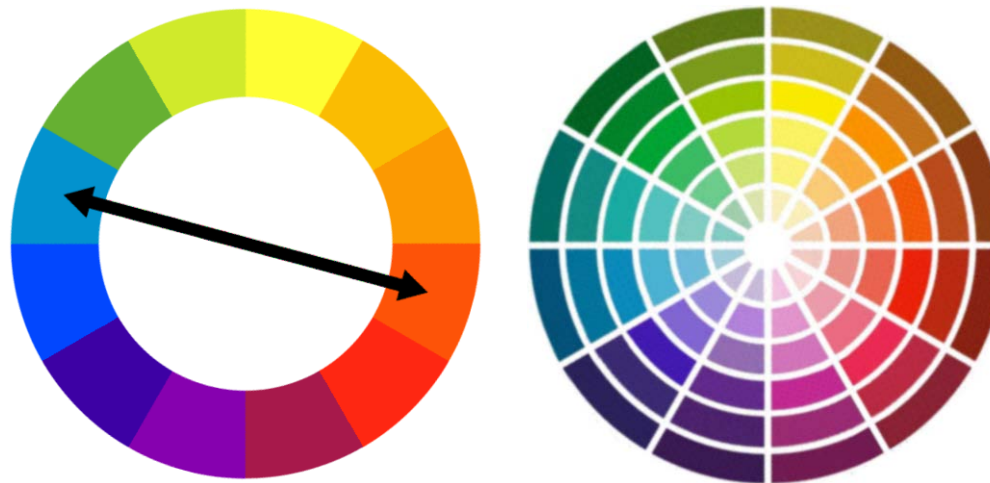
Yellow: 570 - 585 nm

Orange: 585 - 620 nm

Red: 620 - 780 nm



doplňkové barvy

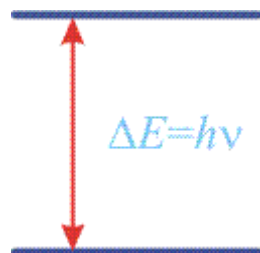


Dělení spektrálních metod:

- mikrovlnná, infračervená, viditelná, ultrafialová, rentgenová
- rotační, vibrační, elektronová
- absorpční, emisní
- rezonanční, NMR, EPR, NQR, Raman, Mössbauer...

Podmínky spektrálního přechodu

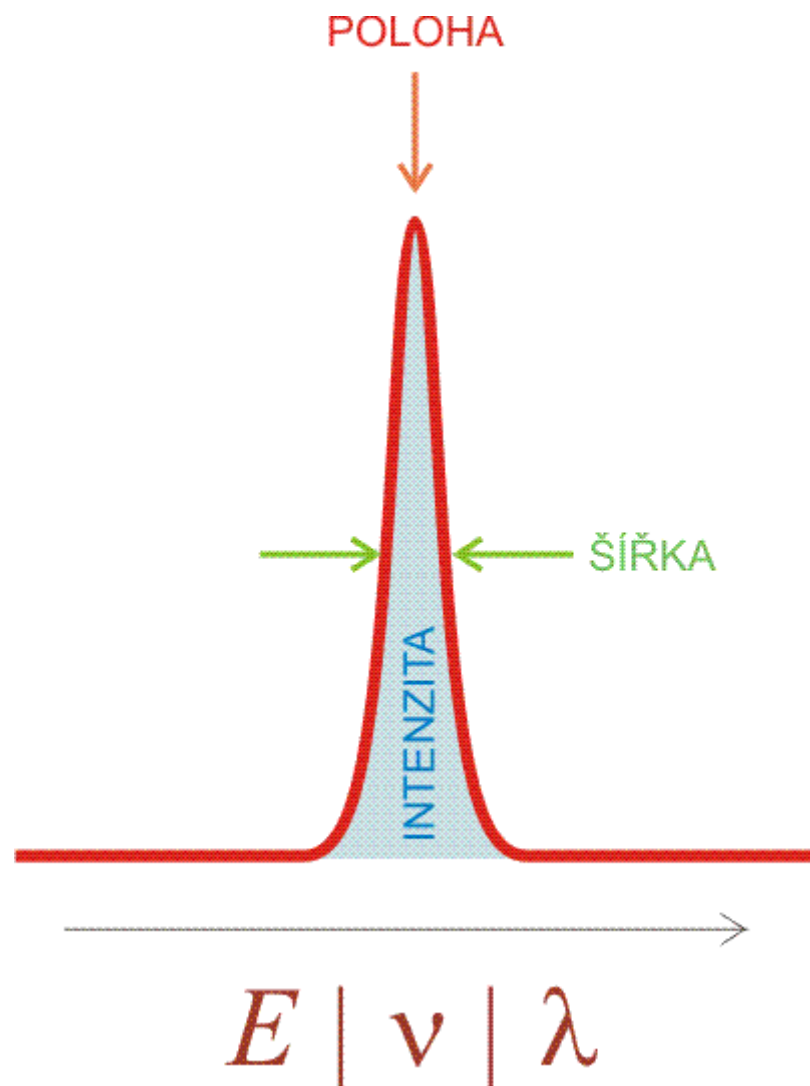
nutná podmínka:



postačující podmínka: výběrová pravidla
„povolené“ a „zakázané“ přechody

intenzita \propto pravděpodobnosti spektrálního přechodu

Charakteristiky spektrální linie



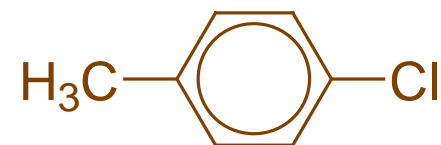
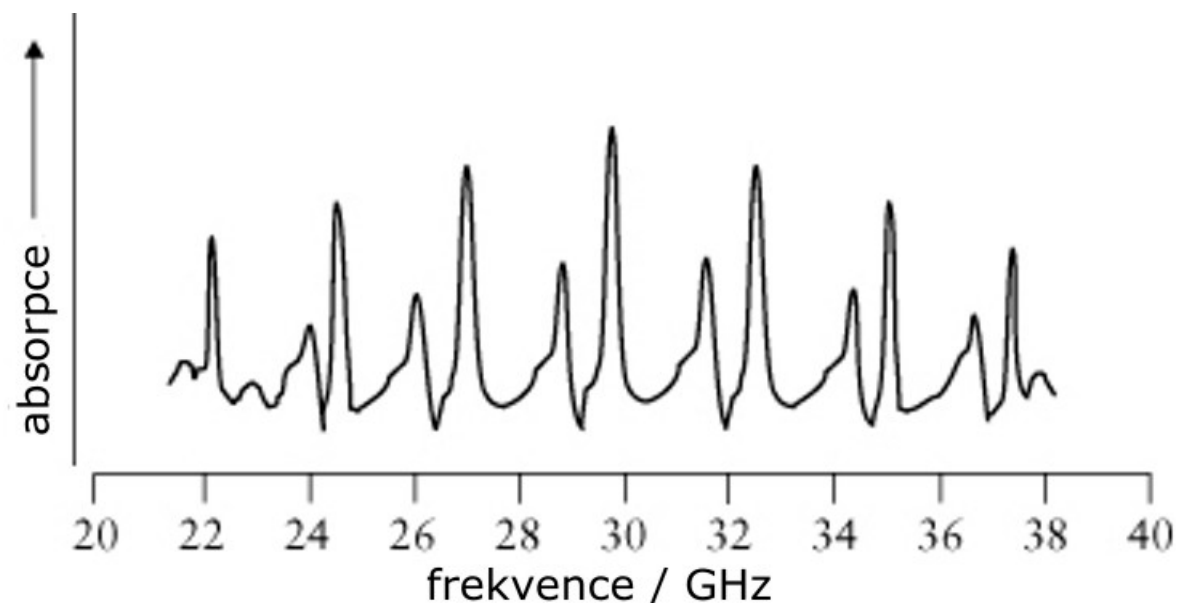
POLOHA – energie
vlnová délka, frekvence, vlnčet...
kvalitativní charakteristika

INTENZITA – koncentrace
integrální (plocha)

ŠÍŘKA – (dynamika přechodu)
pološířka
chemická kinetika

Rotační spektra molekul

- v mikrovlnné oblasti (plynná fáze)
- jen speciální laboratoře (mezihvězdný prostor)
- **geometrická struktura (malých molekul)**
- energie rotace je kvantována (tuhý rotor – Schrödingerova rovnice)
- o energii rotace rozhoduje **moment setrvačnosti**
(je dán známými hmotnostmi jader a jejich vzdálenostmi...)



MOMENT OF INERTIA FOR VARIOUS BODIES OF MASS

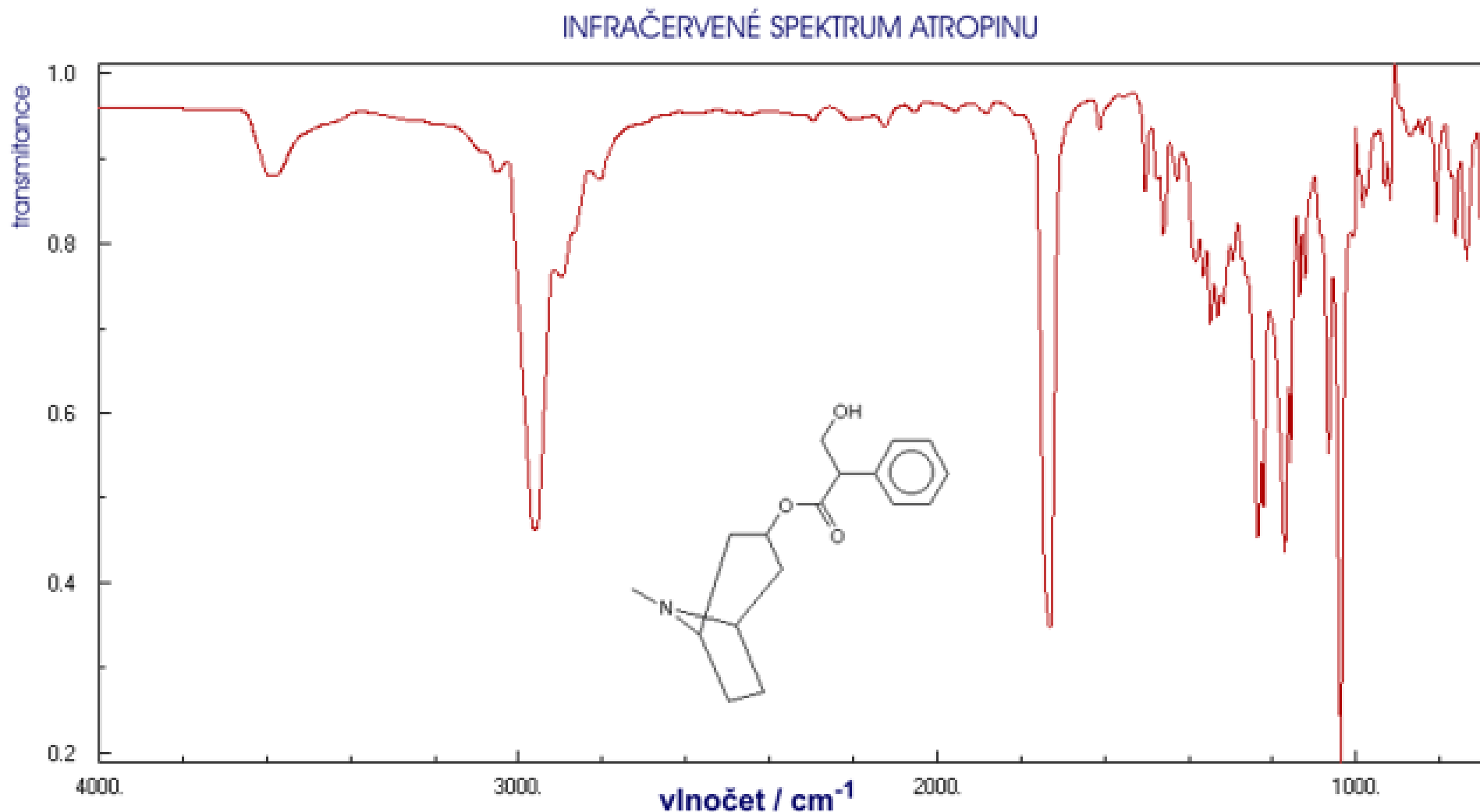
The mass of the body is indicated by m

Body	Axis	Moment of inertia	Body	Axis	Moment of inertia
Uniform thin rod	Normal to the length, at one end	$m \frac{l^2}{3}$	Spherical shell, very thin, mean radius, r	Any diameter	$m \frac{2}{3} r^2$
Uniform thin rod	Normal to the length, at the center	$m \frac{l^2}{12}$	Right circular cylinder of radius r , length l	The longitudinal axis of the solid	$m \frac{r^2}{2}$
The rectangular sheet, sides a and b	Through the center parallel to b	$m \frac{a^2}{12}$	Right circular cylinder of radius r , length l	Transverse diameter	$m \left(\frac{r^2}{4} + \frac{l^2}{12} \right)$
Thin rectangular sheet, sides a and b	Through the center perpendicular to the sheet	$m \frac{a^2+b^2}{12}$	Hollow circular cylinder, length l , radii r_1 and r_2	The longitudinal axis of the figure	$m \frac{(r_1^2+r_2^2)}{2}$
Thin circular sheet of radius r	Normal to the plate through the center	$m \frac{r^2}{2}$	Thin cylindrical shell, length l , mean radius, r	The longitudinal axis of the figure	mr^2
Thin circular sheet of radius r	Along any diameter	$m \frac{r^2}{4}$	Hollow circular cylinder, length l , radii r_1 and r_2	Transverse diameter	$m \left[\frac{r_1^2+r_2^2}{4} + \frac{l^2}{12} \right]$
Thin circular ring. Radii r_1 and r_2	Through center normal to plane of ring	$m \frac{r_1^2+r_2^2}{2}$	Hollow circular cylinder, length l , very thin, mean radius	Transverse diameter	$m \left(\frac{r^2}{2} + \frac{l^2}{12} \right)$
Thin circular ring. Radii r_1 and r_2	Any diameter	$m \frac{r_1^2+r_2^2}{4}$	Elliptic cylinder, length l , transverse semiaxes a and b	Longitudinal axis	$m \left(\frac{a^2+b^2}{4} \right)$
Rectangular parallelepiped, edges a , b , and c	Through center perpendicular to face ab , (parallel to edge c)	$m \frac{a^2+b^2}{12}$	Right cone, altitude h , radius of base r	Axis of the figure	$m \frac{3}{10} r^2$
Sphere, radius r	Any diameter	$m \frac{2}{5} r^2$	Spheroid of revolution, equatorial radius r	Polar axis	$m \frac{2r^2}{5}$
Spherical shell, external radius, r_1 , internal radius r_2	Any diameter	$m \frac{2}{5} \frac{(r_1^5-r_2^5)}{(r_1^3-r_2^3)}$	Ellipsoid, axes $2a$, $2b$, $2c$	Axis $2a$	$m \frac{(b^2+c^2)}{5}$

Vibrační spektra molekul

- infračervená spektra (IČ | IR)
- Ramanova spektra
- $3N - 6$ normálních vibrací (vnitřní souřadnice)
- $3N - 5$ normálních vibrací pro lineární molekuly (jen dvě rotace)
- klasifikace vibrací podle typu pohybu
(valenční, deformační, nůžková, kývavá, kolébavá, ...
valenční – změna mezijaderné vzdálenosti, deformační – změna úhlu)
- klasifikace vibrací podle symetrie ($a_1, b_2, a'', e_g, t_{2g}, \dots$)
vibrační spektra **experimentálně prokazují symetrii molekul**

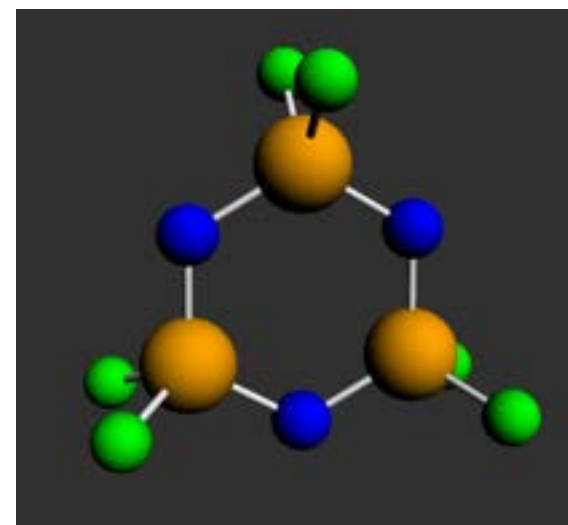
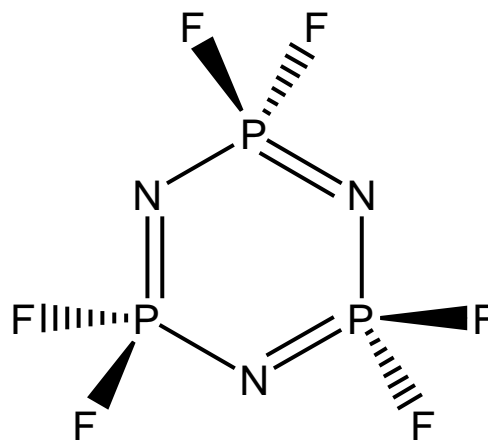
- „otisk palce“
- části molekul (C-H, NH₂, CH₃, NO₂, CO, fenyl...) se projevují typickými vibracemi – strukturní analýza

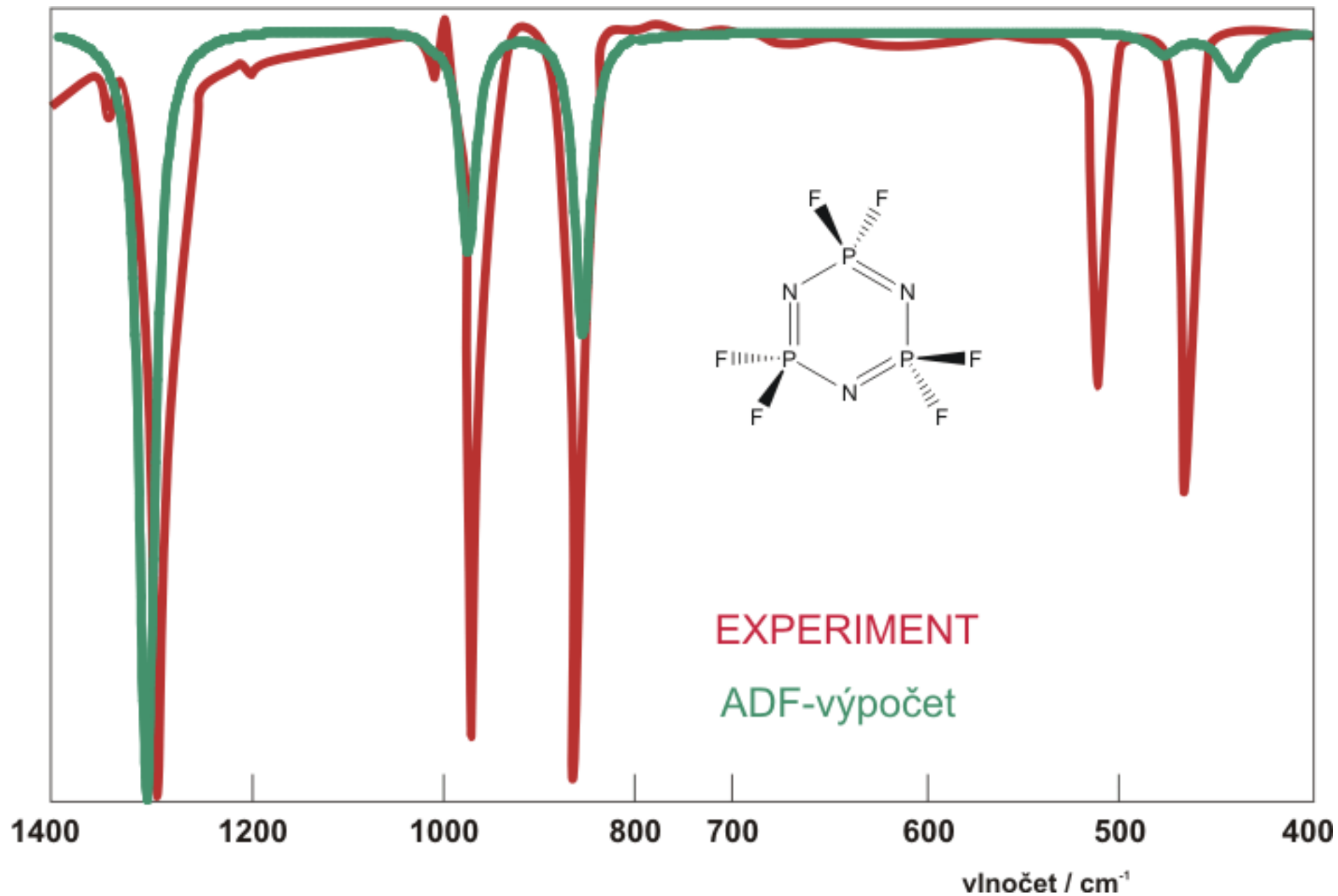


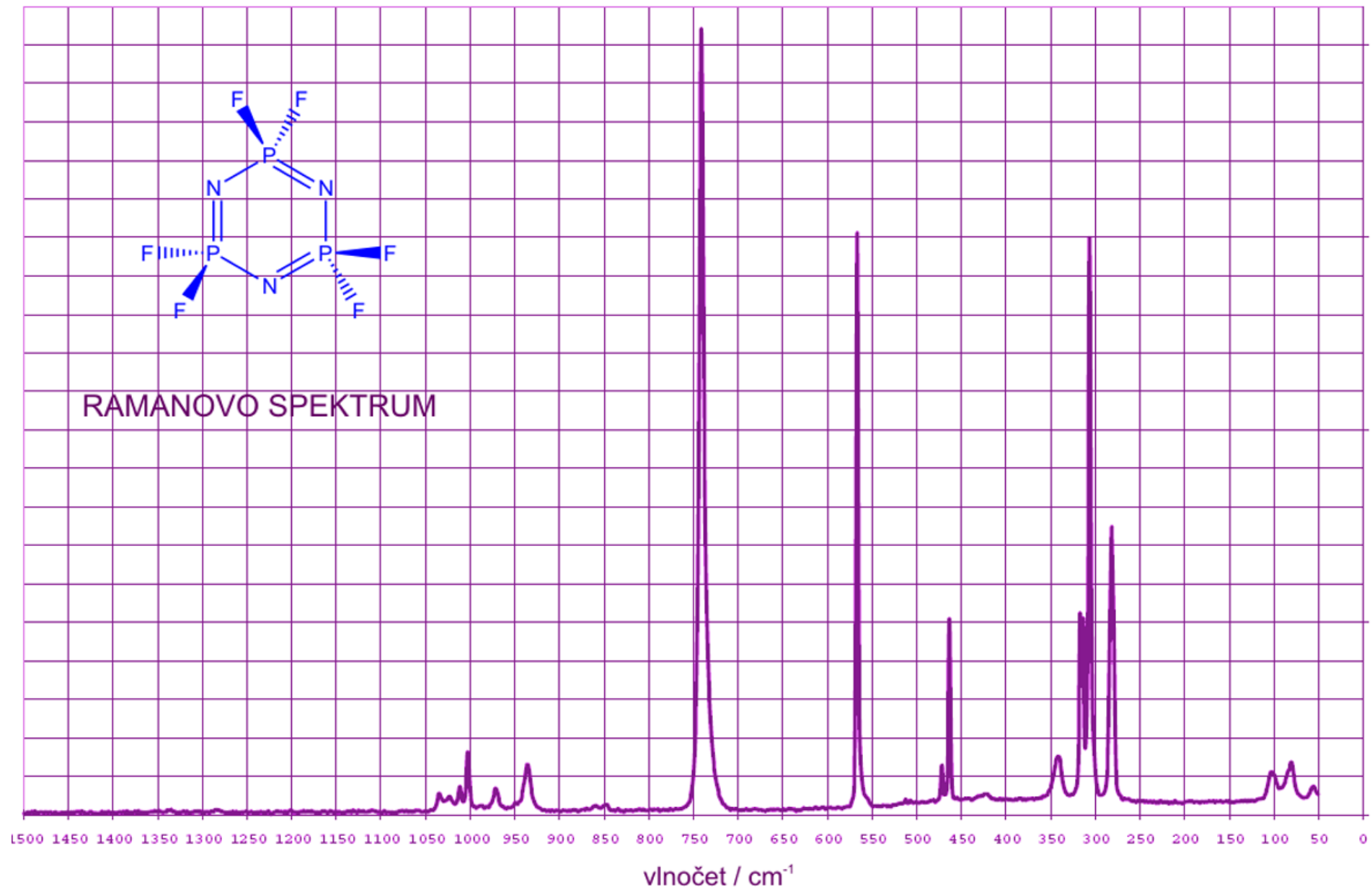
Výběrová pravidla vibrační spektroskopie

vibraci odpovídá spektrální linie s nenulovou intenzitou, tj. příslušný spektrální přechod je povolen (není zakázán), čili vibrace je aktivní, je-li spojená se změnou

- dipólového momentu – v IR
- polarizovatelnosti molekuly – v Ramanově spektroskopii
- *příklad*: DF výpočet pro







nelineární molekula ... $3N - 6$ normálních vibrací

$$3 \times 12 - 6 = 30$$

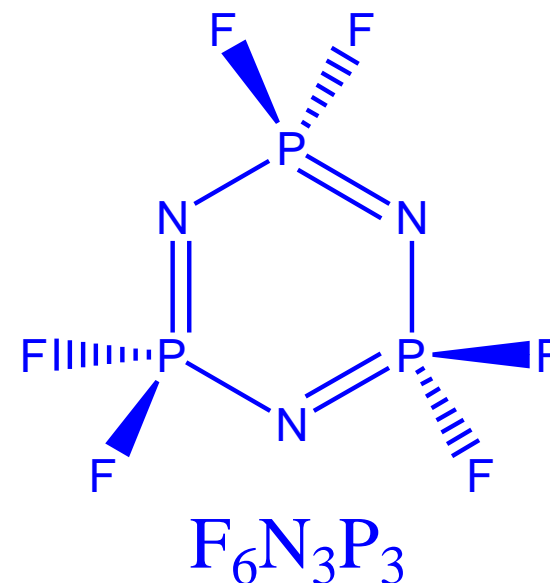
o změně

dipólového momentu | polarizovatelnosti

rozhoduje symetrie

15 vibračních přechodů je povolených

(z toho 7 má intenzitu $< 1\%$ nejintenzivnější linie
a 5 je „dobře vidět“)

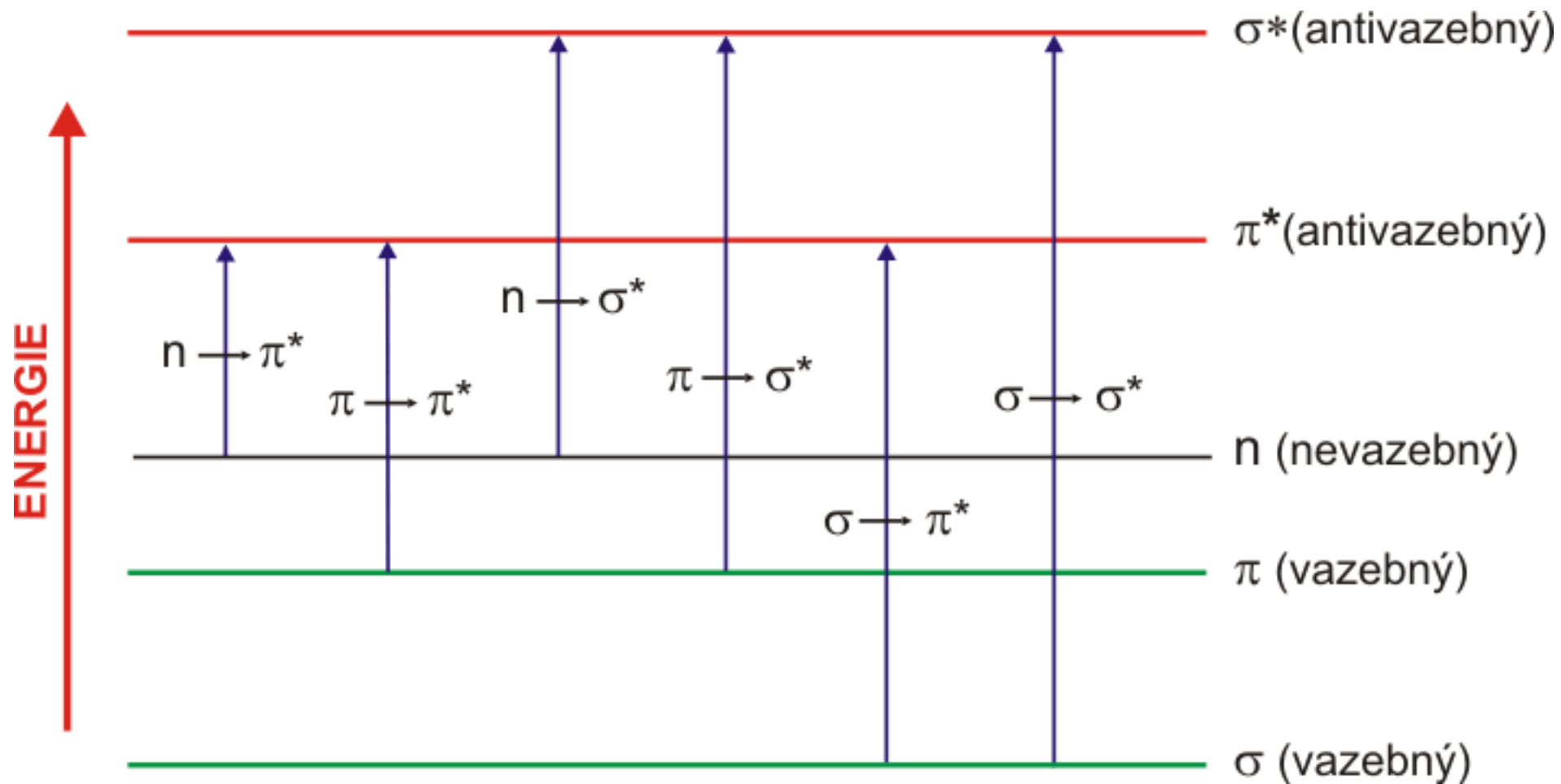


cesty k upřesnění:

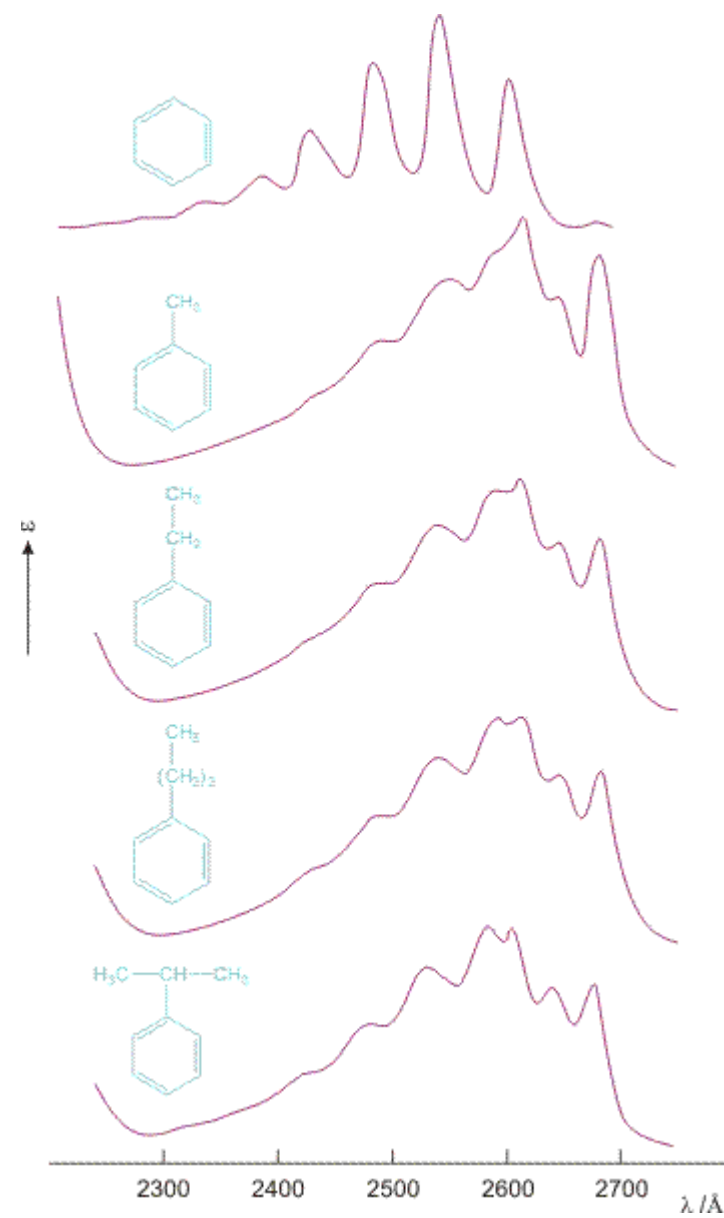
- normální vibrace – v harmonickém přiblížení (parabolický potenciál)
- anharmonicitu
- kombinální pásy
- vyšší harmonické frekvence

rotační struktura (rozšíření) vibračních linií

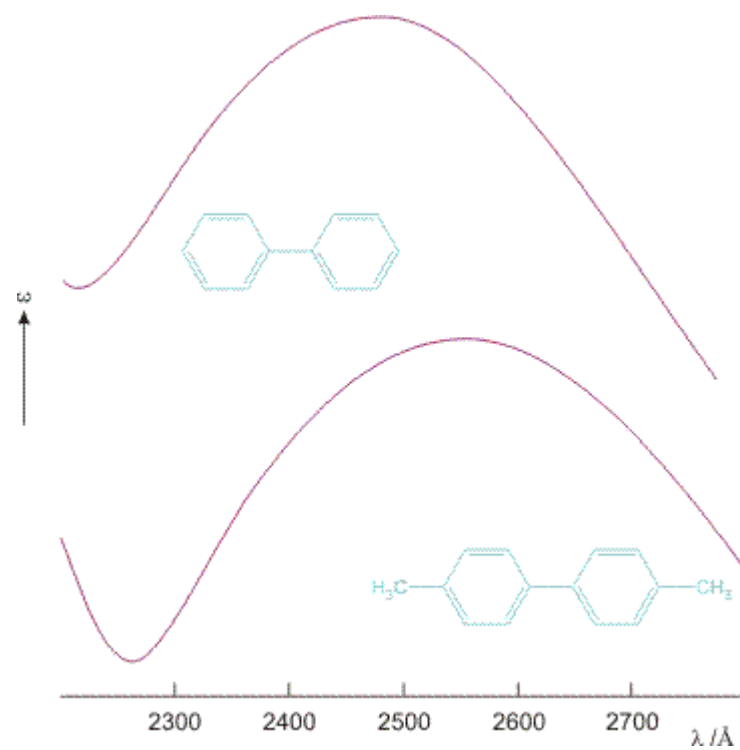
Excitace valenčních molekulových elektronů (UV & VIS)



UV – spektra alkylbenzenů:



UV – spektra bifenyľů:

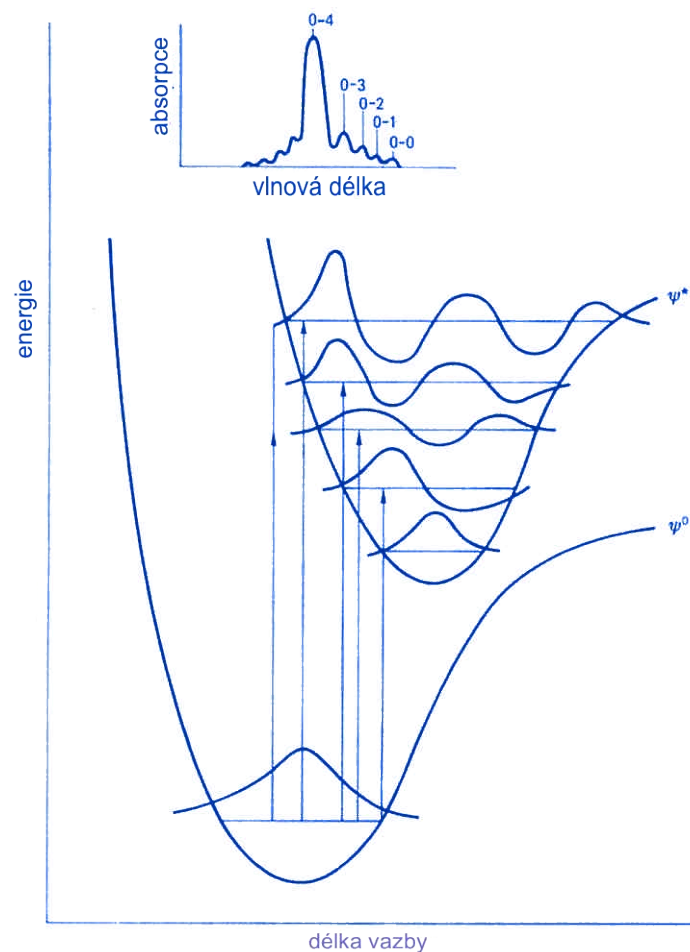


Franckův-Condonův princip:

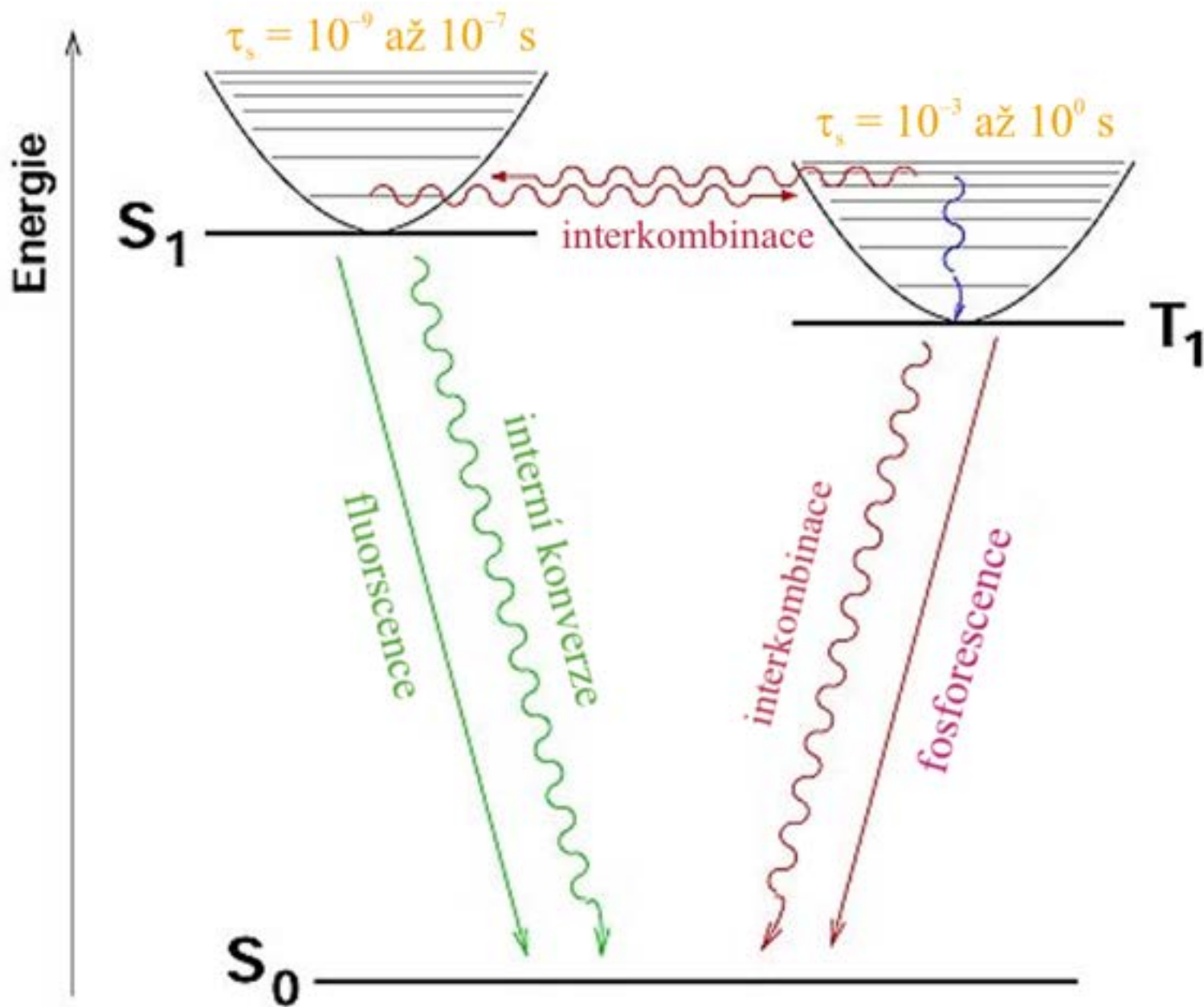
časová škála pohybu elektronu: 10^{-15} s

časová škála pohybu jádra: 10^{-13} s

může dojít k fotodisociaci



fluorescence & fosforescence



Jaderná magnetická rezonance

Příklady magnetických jader

ve sloupci „spin“ je kvantové číslo velikosti spinu I ;

ν je frekvence, při níž jádro absorbuje v magnetickém poli o indukci 1 T;

μ/μ_N je relativní velikost magnetického momentu, která určuje g -faktor jádra g_N

Z	isotop	výskyt %	spin I	ν/MHz $B_0=1 \text{ T}$	$Ig_N = \mu/\mu_N$
1	^1H	99.9850	1/2	42.5775	+2.792847337
6	^{13}C	1.07	1/2	10.7084	+0.7024118
7	^{14}N	99.632	1	3.0777	+0.4037610
9	^{19}F	100	1/2	40.0776	+2.628868
11	^{23}Na	100	3/2	11.2688	+2.217522
15	^{31}P	100	1/2	17.2515	+1.13160

multiplicita spinu: $2I + 1$

izolovaný proton: $h\nu = \Delta E = g_N \mu_N B_0$

($g_N = 5.585694674$ pro proton)

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} \quad \dots \text{ jaderný magneton}$$

stínění:

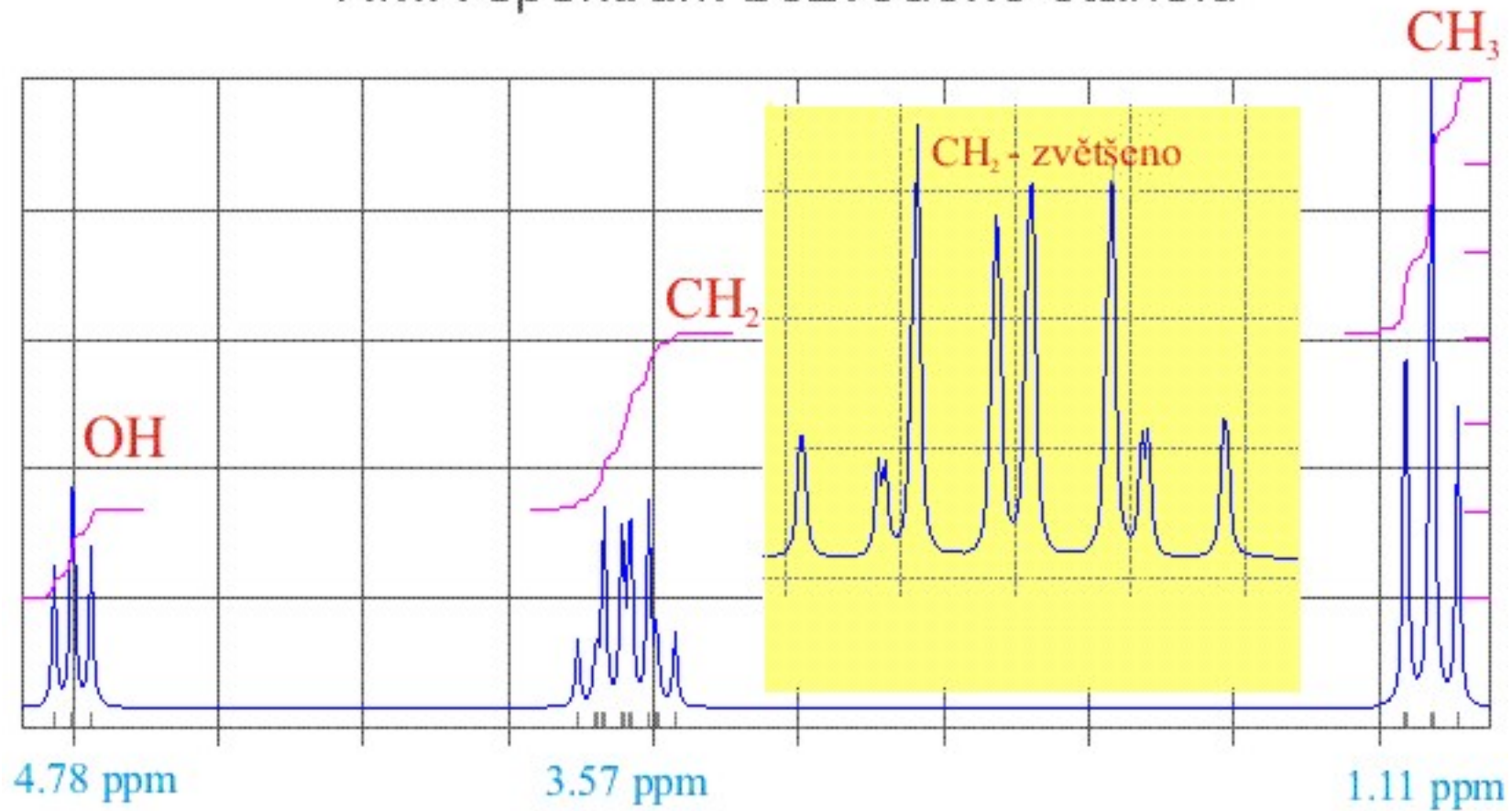
$$B_m = B_0 + B_v = B_0 - \sigma B_0 = (1 - \sigma) B_0$$

$$h\nu = \Delta E = g_N \mu_N (1 - \sigma) B_0$$

chemický posun ... δ -stupnice:

$$\delta_v = \frac{(\nu_v - \nu_s)}{\nu_s} \quad \text{v ppm (relativní, bezrozměrná jednotka)}$$

NMR spektrum bezvodého etanolu



parametry NMR-spektra:

- **poloha** linie (signálu, multipletu)
chemický posun / ppm
kvalitativní charakteristika jádra
- **intenzita** linie (relativní, integrální)
úměrná počtu jader
kvantitativní charakteristika jádra
- **interakční konstanta** (vzdálenost sousedních linií v multipletu) / Hz
spin – spinová interakce (blízká jádra)
strukturní charakteristika (konformace...)
- **šířka** linie (spinová relaxace, dynamika...)

spin – spinová interakce

relativní intenzity složek multipletů
pro N ekvivalentních jader se

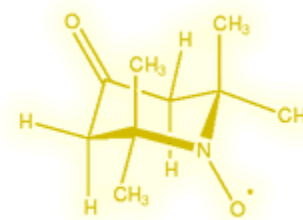
$$S = 1/2$$

N																					N		
0	1	0	
1	1	.	1	1	
2	1	.	2	.	1	2	
3	1	.	3	.	3	.	1	3	
4	1	.	4	.	6	.	4	.	1	4	
5	1	.	5	.	10	.	10	.	5	.	1	5	
6	.	.	.	1	.	6	.	15	.	20	.	15	.	6	.	1	6	
7	.	.	1	.	7	.	21	.	35	.	35	.	21	.	7	.	1	7	
8	.	1	.	8	.	28	.	56	.	70	.	56	.	28	.	8	.	1	.	.	.	8	
9	.	1	.	9	.	36	.	84	.	126	.	126	.	84	.	36	.	9	.	1	.	9	
10	.	1	.	10	.	45	.	120	.	210	.	252	.	210	.	120	.	45	.	10	.	10	
11	.	1	.	11	.	55	.	165	.	330	.	462	.	462	.	330	.	165	.	55	.	11	
12	1	.	12	.	66	.	220	.	495	.	792	.	924	.	792	.	495	.	220	.	66	.	12

Elektronová paramagnetická rezonance

radikálové částice

nespárované elektrony (dublet, triplet,...)

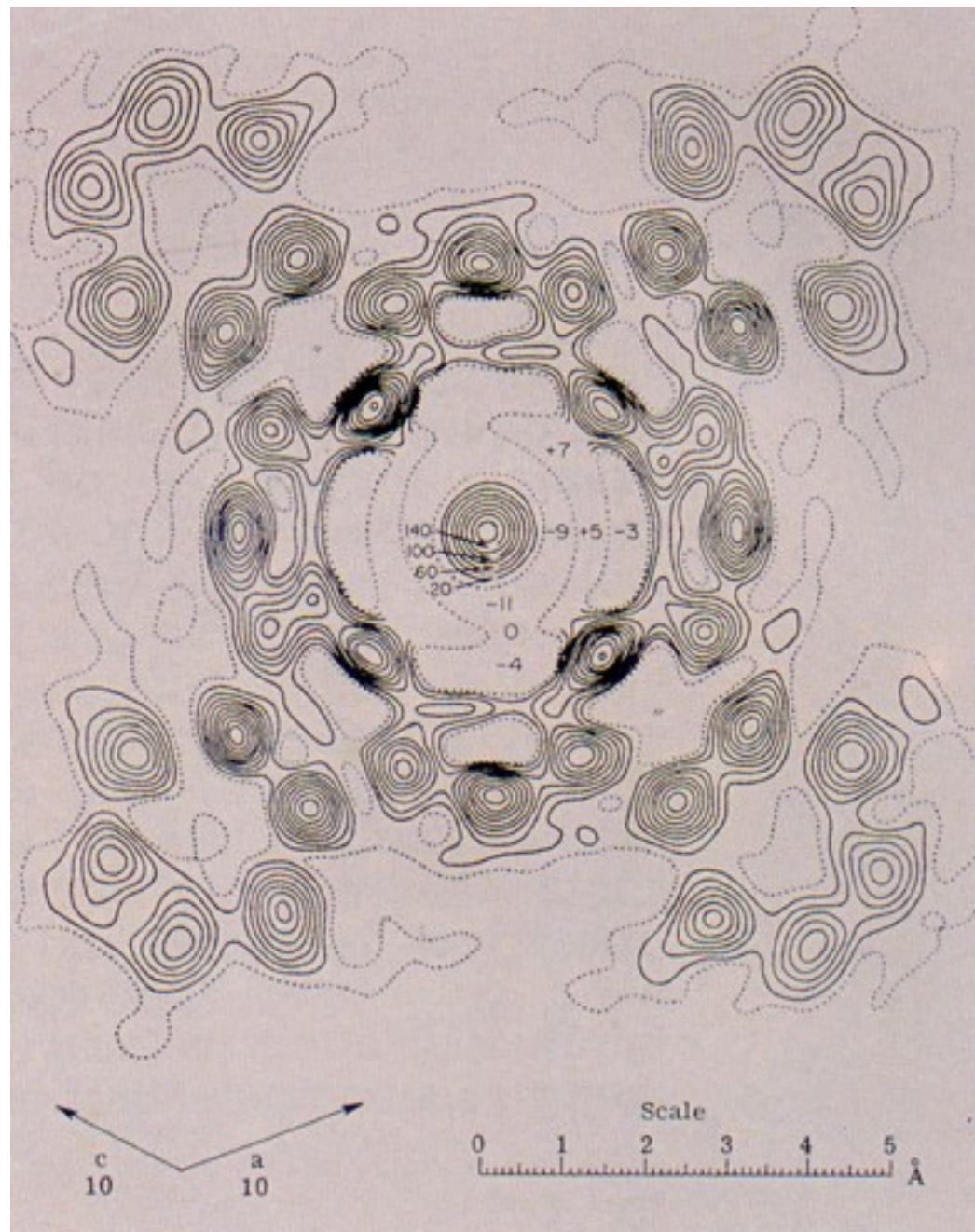
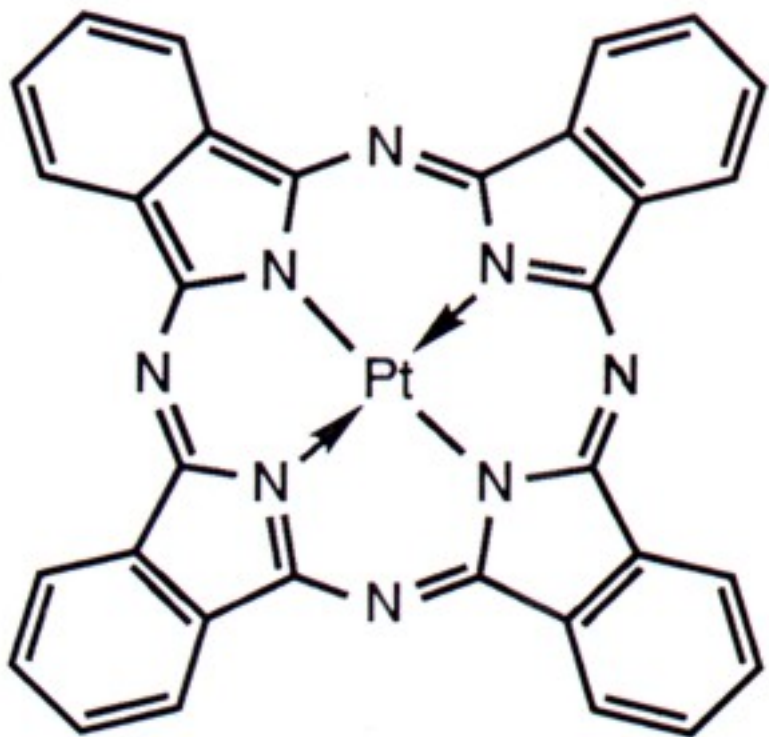


příklad: EPR radikálového aniontu nitrobenzenu

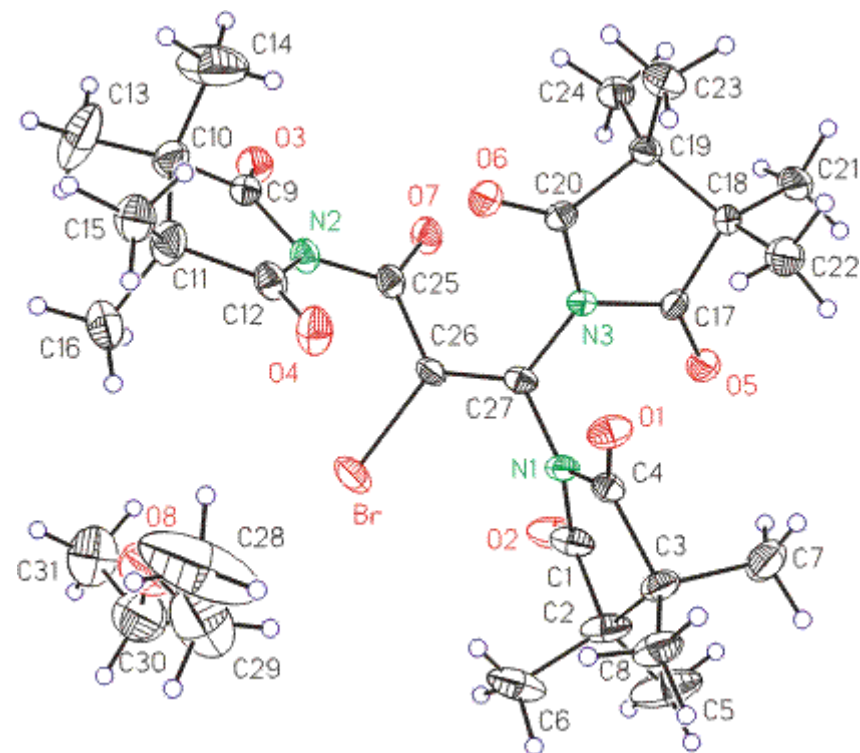


Difrakce X-paprsků

(monokrystal,
ohyb působí elektronová hustota)



polohy jader jsou znázorněny termálními elipsoidy



Schematic picture of a photosynthetic reaction center from the bacterium *Rhodospseudomonas viridis*. The polypeptide chains are drawn as ribbons of different colors for the four different protein subunits.

