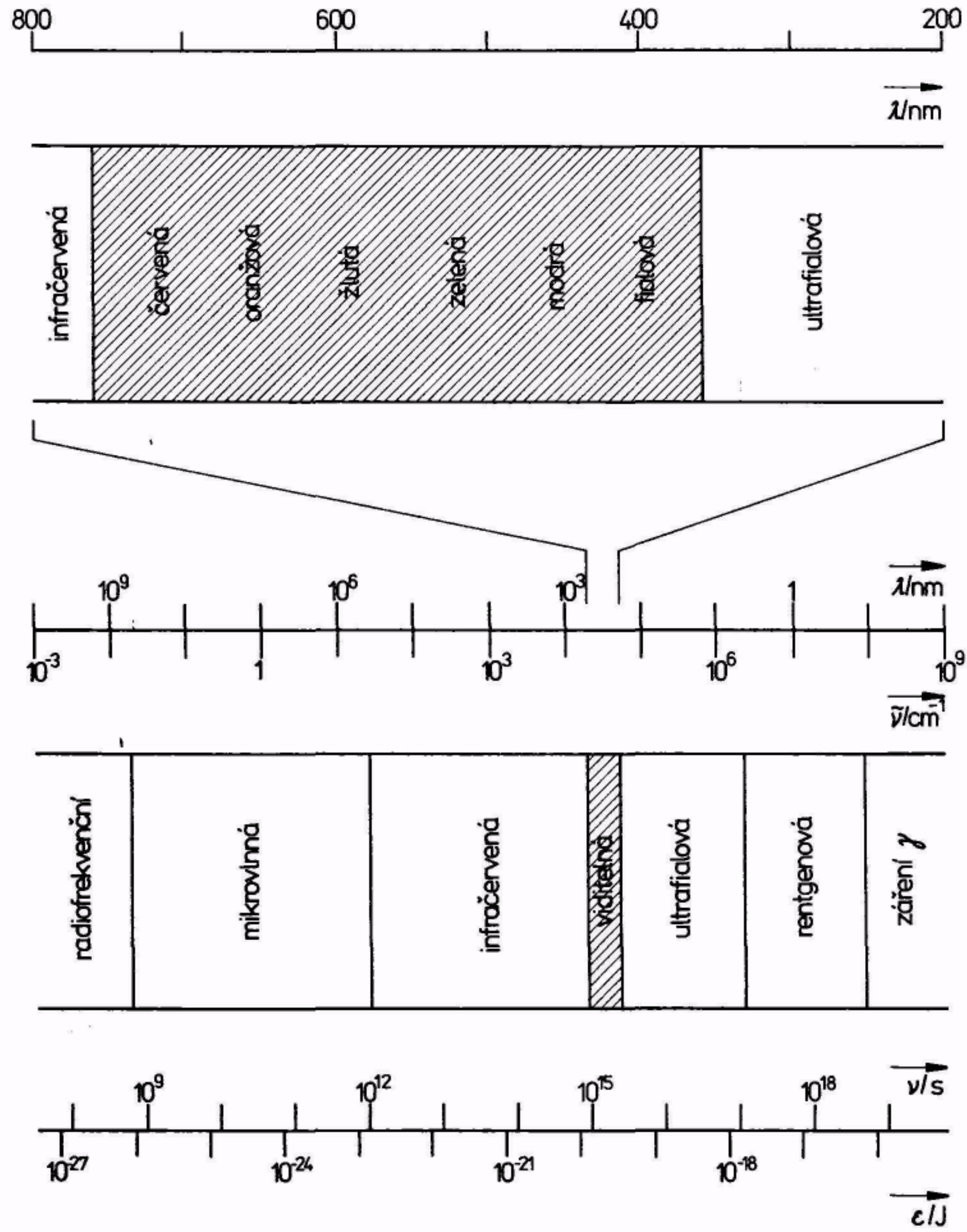


STRUKTURA A VLASTNOSTI LÁTEK

K poznání struktury atomů a molekul, slouží metody založené na interakci látky (atomů, iontů, molekul) s elektrickým a magnetickým polem.

- Vlastnosti látek, které se projeví ve statickém elektrickém poli, charakterizovaném konstantní intenzitou elektrického pole E , nazveme **elektrické**.
- Vlastnosti, které se projeví v magnetickém poli o konstantní intenzitě magnetického pole H , označíme jako **magnetické**. Většinou však látky vystavujeme proměnnému elektromagnetickému poli.
- Vlastnosti, které se projeví při interakci s viditelným zářením (světlem), označujeme jako **optické** vlastnosti.
- Velmi důležité jsou ty vlastnosti látek, které sledujeme v závislosti na vlnové délce (nebo jí úměrné veličině) interagujícího záření. Je zvykem označovat tyto závislosti jako spektra, a proto tyto vlastnosti lze označit jako **spektroskopické**.

U spektroskopických vlastností látek, je pro mnohé interakce s atomy či molekulami rozhodující právě **energie fotonů**. Proto je účelné rozdělit celé spektrum elektromagnetického záření do několika **frekvenčních oblastí**:



ELEKTRICKÉ A MAGNETICKÉ VLASTNOSTI LÁTEK

ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI LÁTEK

. Dipólový moment je vektorová veličina — charakterizuje nejen velikost, ale i orientaci dipólu v prostoru (u dvouatomových molekul směřuje ve směru spojnice jader atomů od kladného pólu k zápornému). Vezměme nyní nějakou látku, což je velký soubor molekul.

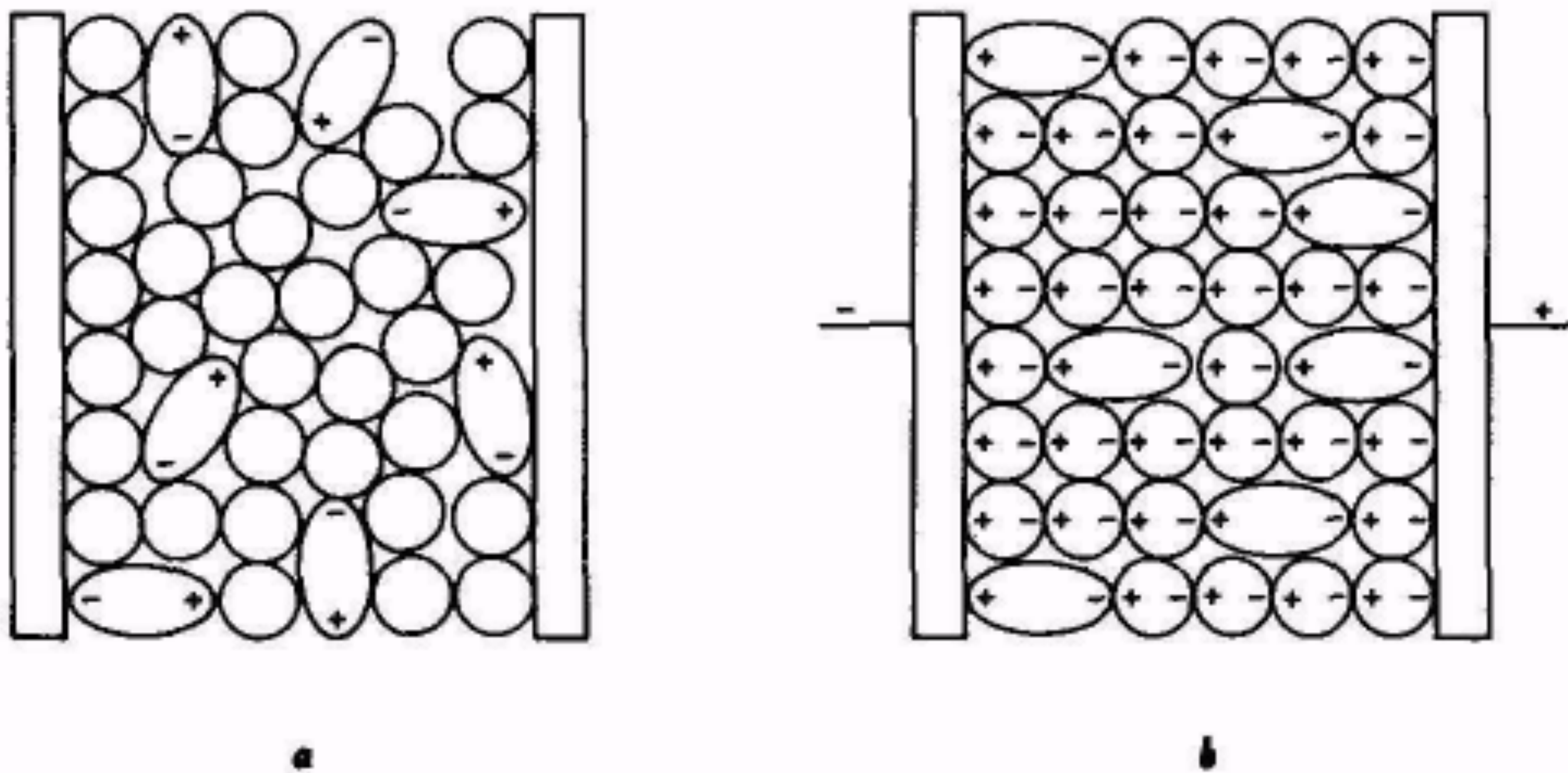
Nerovnoměrné rozdělení elektronů v polárních molekulách způsobuje, že molekula se chová jako **permanентní (stálý) dipól**, který můžeme charakterizovat dipólovým momentem

$$\vec{\mu} = Ql$$

Pokud nejsou polární molekuly tohoto souboru v elektrickém poli, jsou jejich dipóly vlivem tepelného pohybu orientovány rovnoměrně do všech směrů a navzájem se ruší. Působí-li na soustavu homogenní elektrické pole, orientují se dipóly tak, aby jejich energie byla minimální. Tento jev, kterému říkáme **orientační polarizace**, se uplatní u všech polárních molekul souboru. Vedle toho elektrické pole o intenzitě E (často to může být jen elektrické pole blízkých iontů či jiných dipólů) způsobí změnu v rozložení elektronů v atomech (**indukovanou** či **deformační polarizaci**), kterou charakterizujeme tzv. **indukovaným dipólovým momentem**

momentem

$$\vec{\mu}_i$$



4.2 Orientační a indukovaná (deformační) polarizace. *a* — systém molekul s permanentním dipólovým momentem i molekul bez dipólového momentu mimo elektrické pole; *b* — tentýž systém v elektrickém poli

Indukovaný dipólový moment vzniká jak u molekul nepolárních, tak i polárních. Indukovaný dipólový moment je úměrný intenzitě elektrického pole, které ho vyvolává .

$$\vec{\mu}_i = \alpha E$$

Koeficient úměrnosti α , nazvaný **elektrická polarizovatelnost** molekuly nebo **polarizabilita**, je velmi důležitou charakteristikou molekul, neboť ukazuje, jak snadno lze molekulu v elektrickém poli deformovat (jak pevně jsou elektrony v její struktuře fixovány).

Výsledný dipólový moment objemové jednotky látky, daný součtem permanentních a indukovaných dipólových momentů všech přítomných molekul, se nazývá **polarizace**.

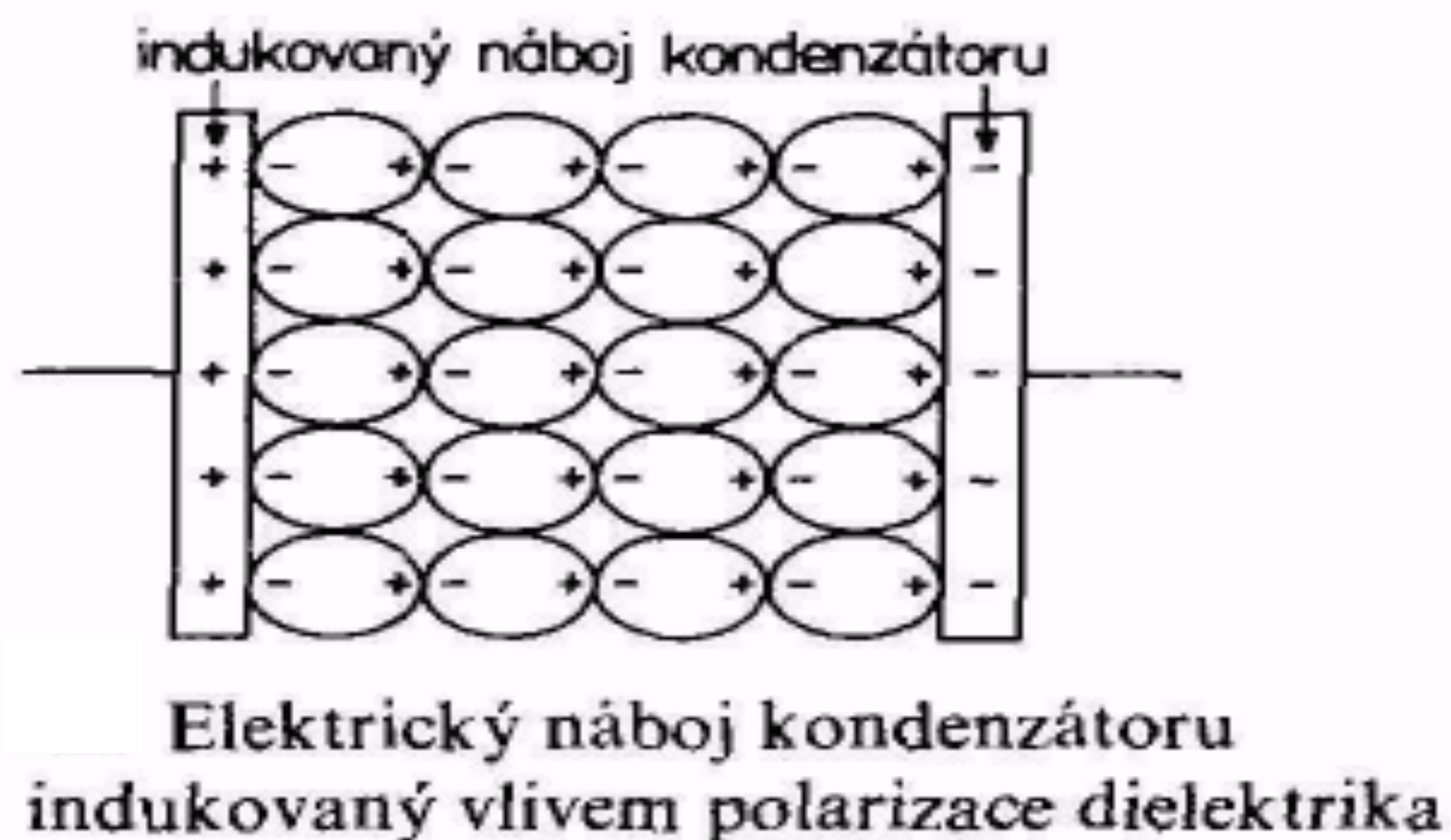
Vztáhneme-li ji na jednotkové látkové množství přítomných molekul, dostaneme **molární polarizaci** P_M . Ta se skládá z části P_o , což je příspěvek orientační polarizace permanentních dipólů, a z části P_i , což je příspěvek indukované polarizace. Platí : $P_M = P_o + P_i$

Představme si nyní, že statické elektrické pole vytvoříme kondenzátorem. V deskovém kondenzátoru o plošné hustotě náboje σ je ve vakuu intenzita elektrického pole E_0 , která je dána vztahem:

$$E_0 = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \quad , \text{ kde } \epsilon_0 \text{ je permitivita vakua.}$$

Vložíme-li mezi desky kondenzátoru nějakou látku (dielektrikum), jejíž permitivita je ϵ ,

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{E_0}{\epsilon_r} \quad \text{sníží se tato intenzita na hodnotu } E ; \epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0 \text{ je relativní}$$



Vliv dielektrika (charakterizovaného např. molární polarizací P_M) vysvětlujeme jeho polarizací v elektrickém poli, která efektivně snižuje plošnou hustotu náboje kondenzátoru. Mezi molární polarizací a relativní permitivitou byl teoreticky odvozen (Clausiem a Mosottim) vztah:

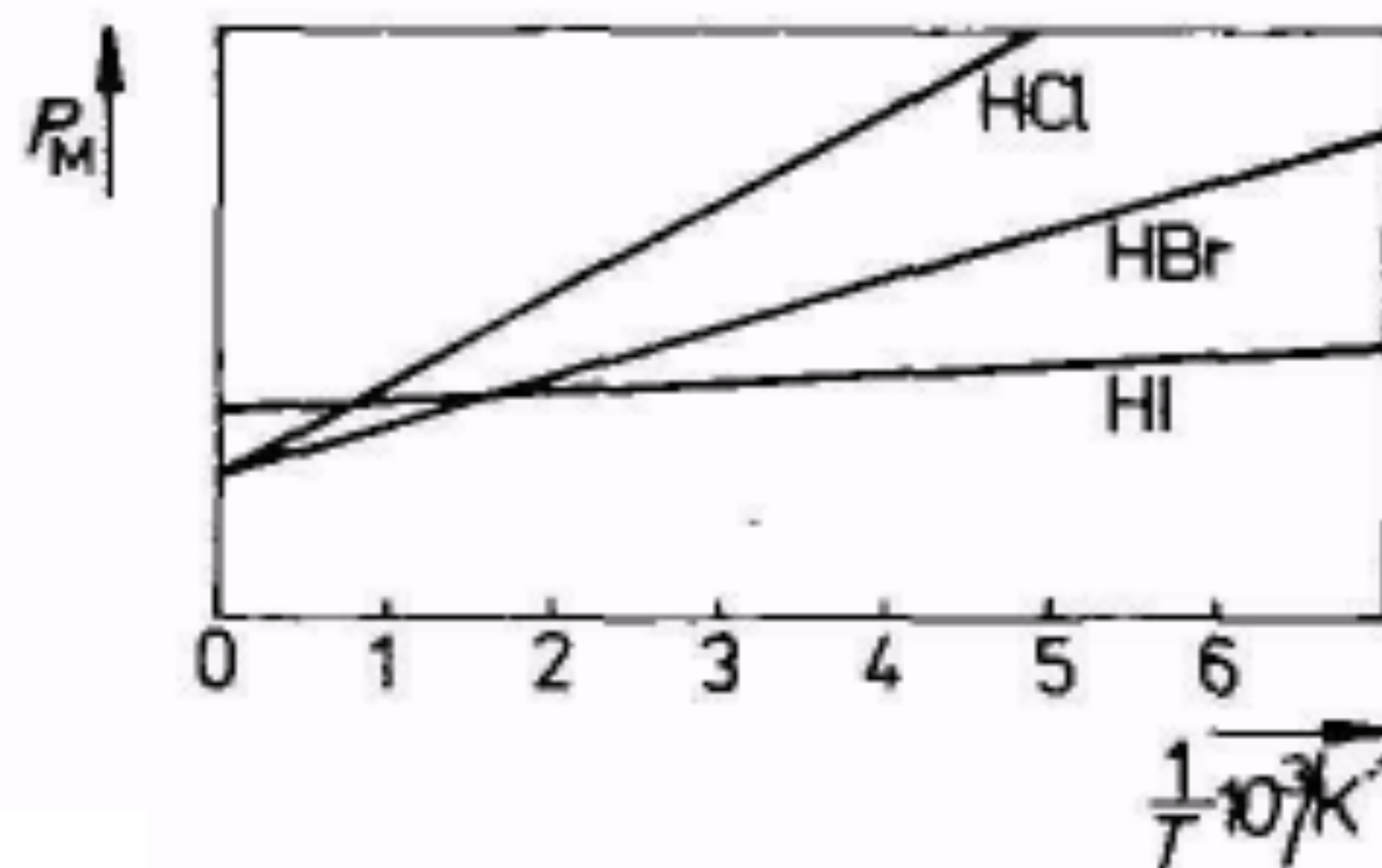
$$P_M = P_o + P_i = \frac{N_A^2 \mu^2}{9\epsilon_0 RT} + \frac{N_A \alpha}{3\epsilon_0} = \frac{(\epsilon_r - 1) M}{(\epsilon_r + 2) \rho}$$

N_A je Avogadrova konstanta, T absolutní teplota, R univerzální plynová konstanta, M molární hmotnost a ρ hustota roztoku.

Je-li dielektrikum tvořeno nepolárními molekulami, neuplatní se orientační polarizace ($P_o = 0$) a Clausiova-Mosottiho rovnice se zjednoduší na tvar:

$$P_M = P_i = \frac{N_A \alpha}{3\epsilon_0} = \frac{(\epsilon_r - 1) M}{(\epsilon_r + 2) \rho}$$

Změříme-li permitivitu ϵ_r (měřením kapacity kondenzátoru vyplněného zkoumaným dielektrikem) při různých teplotách, lze z lineární závislosti P_M na $1/T$ vypočítat z úseku na ose P_M hodnotu m a ze směrnice této přímky hodnotu n .



Teplotní závislost molární polarizace pro HCl, HBr a HI

❖ Zjištěné hodnoty dipólových momentů jsou velmi cenné, neboť poskytují informace o polárnosti vazeb a geometrii molekul (o vazebných úhlech). Nulový dipólový moment u molekuly CO_2 svědčí o lineární molekule, nenulový dipólový moment ($\mu = 6,23 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$) u vody ukazuje na lomenou molekulu.

❖ Nulové dipólové momenty mají homonukleární biatomické molekuly a takové víceatomové molekuly, které mají symetrickou strukturu (CH_4 , C_6H_6 aj.).

❖ Výsledný dipólový moment tříatomových a víceatomových molekul můžeme získat jako vektorový součet momentů jednotlivých vazeb. ($1 \text{ D} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$)

Dipólové momenty některých vazeb

Vazba	$\frac{\vec{\mu}}{10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}}$	Vazba	$\frac{\vec{\mu}}{10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}}$	Vazba	$\frac{\vec{\mu}}{10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}}$
H—C	0,7	C—N	1,3	H—F	6,4
H—N	5,0	$\text{C}\equiv\text{N}$	11,0	H—Cl	4,3
H—P	1,8	C—O	3,0	H—Br	2,6
H—O	5,3	$\text{C}=\text{O}$	8,3	H—I	1,3
H—S	2,7	C—S	4,0	C—F	5,0
H—As	0,5	$\text{C}=\text{S}$	10,0	C—Cl	5,7
N—O	6,3	C—Se	3,7	C—Br	5,3
		C—Te	3,0	C—I	4,7

MAGNETICKÉ VLASTNOSTI LÁTEK

Je známo, že pohybující se elektron (nebo nukleon) se chová jako elektromagnet (magnetický dipól). Přísluší mu tedy určitý **magnetický moment**.

Vektorovým součtem magnetických momentů všech elektronů a nukleonů dané molekuly získáme **celkový magnetický moment** μ_m .

Magnetické momenty elektronových párů (dvojic elektronů v jednom orbitalu) se navzájem ruší, neboť mají stejnou velikost a opačný směr.

K celkovému magnetickému momentu molekul tedy přispívají pouze **nespárované elektrony** (např. v molekule O_2 nebo v komplexním aniontu $[CoF_6]^{3-}$). Obdobně se projeví i **nespárované protony či neutrony** v jádře. Tento magnetický moment nazýváme **permanentní**.

Látky s permanentním magnetickým momentem se nazývají **paramagnetické**. Látky bez permanentního magnetického momentu označujeme jako **diamagnetické**.

Vložíme-li diamagnetickou molekulu do magnetického pole, indukuje se magnetický moment molekuly úměrný intenzitě magnetického pole H a koeficientem úměrnosti je magnetická susceptibilita.

$$(\vec{\mu}_m)_i = \chi H$$

Je-li v systému jednotkové látkové množství molekul, dostaneme **indukovanou molární magnetizaci** M_i :

$$M_i = -\chi_m H$$

Diamagnetické látky po vložení do magnetického pole **oslabují jeho intenzitu**.

Z teoreticky odvozeného vztahu vyplývá, že χ_m (a tedy i M_i) nezávisí na teplotě (podobně jako P_i).

Magnetickou susceptibilitu diamagnetických sloučenin lze získat jako součet magnetických susceptibilit prvků, které ji tvoří.

Po vložení **paramagnetické látky** do magnetického pole se permanentní magnetické momenty orientují ve směru siločar magnetického pole - dochází k orientační magnetizaci. Přitom se **intenzita magnetického pole zesiluje**.

Celkovou molární magnetizaci M_M možno formálně zapsat jako součet dvou příspěvků: indukované M_i a orientační M_o magnetizace: $M_M = M_o + M_i$

Magnetická susceptibilita paramagnetických látek je o 3-4 řády větší než u látek diamagnetických, tudíž je možno M_i u paramagnetických látek zanedbat. Pro orientační magnetizaci paramagnetických látek odvozen vztah:

$$M_o = \frac{N_A^2 \mu_m^2}{3\mu_0 RT}$$

který je analogický vztahu pro orientační polarizaci P_o (μ_0 je permeabilita vakua). *Curieův zákon*

Ze závislosti magnetické susceptibility na teplotě lze určit magnetický moment μ_m molekul a atomů.

Magnetické susceptibility se určují ze síly, kterou jsou do magnetického pole paramagnetické látky vtahovány a diamagnetické látky vypuzovány.

Vedle paramagnetických a diamagnetických látek existují ještě látky **feromagnetické** (Fe, Co, Ni). U nich dochází k samovolné orientaci permanentních dipólů.

Magnetická susceptibilita je u těchto látek opět o několik řádů vyšší než u látek paramagnetických.

Magnetická susceptibilita má u uvedených tří typů látek hodnotu:

diamagnetické látky . . .	$\chi < 0$
paramagnetické látky . . .	$\chi > 0$
feromagnetické látky . . .	$\chi \gg 0$

Chování látek v magnetickém poli se využívá k experimentálnímu určení magnetické susceptibility. V diamagnetických látkách se indukuje magnetický moment, který má obrácený směr než budící magnetické pole, a tím intenzitu magnetického pole zeslabují (vzorek je z pole vypuzován). V paramagnetických látkách se permanentní magnetické dipóly orientují ve směru siločar magnetického pole, a tím jeho intenzitu zesilují (vzorek je do pole vtahován - magnetické váhy). Z měření magnetických vlastností atomů a molekul získáváme cennou informaci o struktuře jádra a elektronového obalu.

OPTICKÉ VLASTNOSTI LÁTEK

LOM SVĚTLA

Světlo je elektromagnetické záření o vlnových délkách 400 nm až 760 nm.

Ve vakuu se šíří rychlostí c $3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Při průchodu reálným prostředím se vlivem interakcí s molekulami tohoto prostředí rychlost šíření světla sníží na (*pro danou látku charakteristickou*) rychlost v .

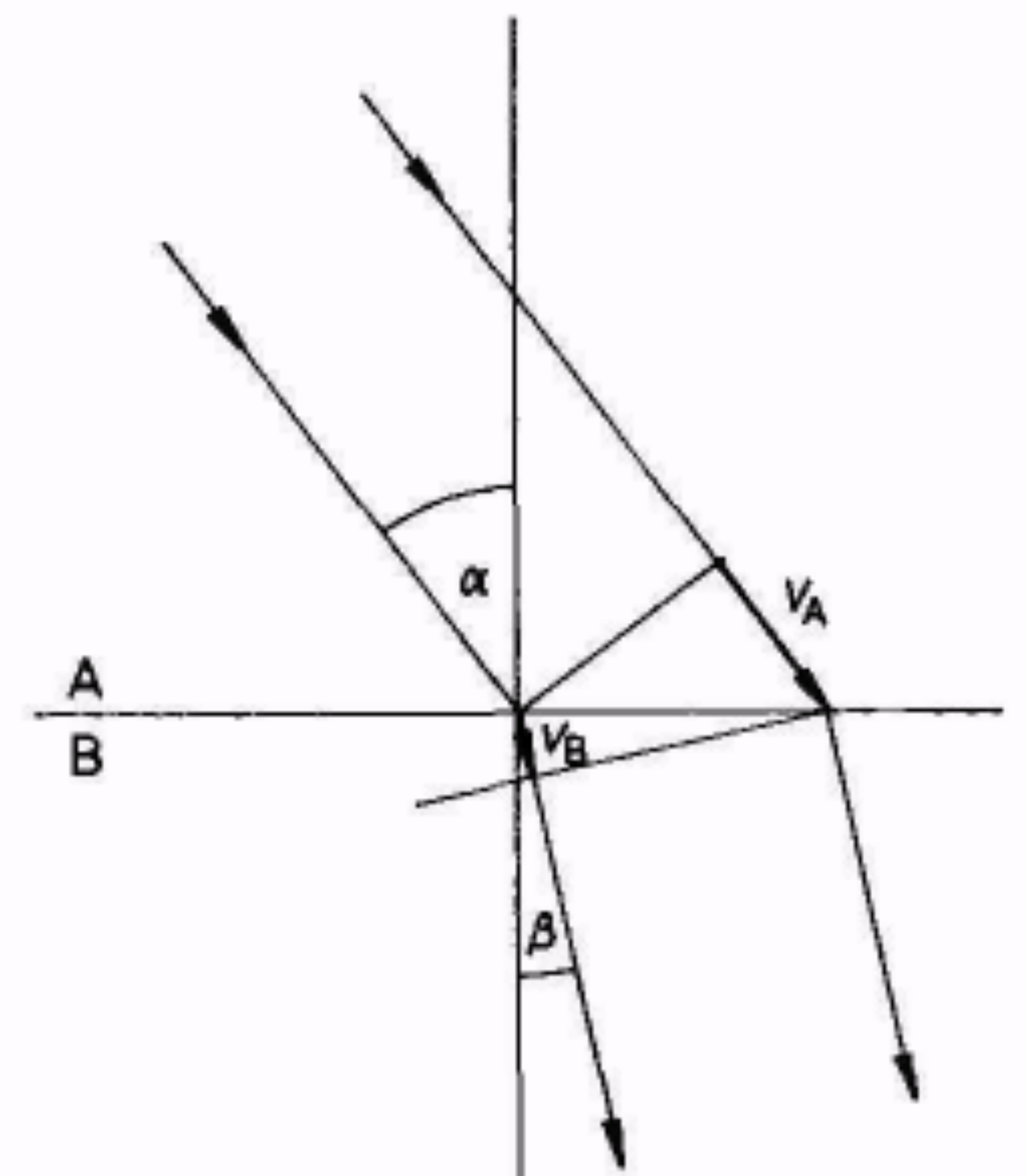
Důsledkem změny rychlosti světla při přechodu z jednoho prostředí do druhého je i změna směru šíření světla. Nastává lom světla čili **světelná refrakce**. Pro lom světla platí Snellův zákon:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_A}{v_B} = n_{AB}$$

α a β jsou úhly mezi dráhou paprsku a kolmicí k fázovému rozhraní, v_a a v_b rychlosti světla v obou prostředích a n_{AB} je **relativní index** lomu při přechodu světla z prostředí A do prostředí B.

Šíří-li se světlo v prostředí A rychleji než v prostředí B

($v_A > v_B$), nastává při přechodu paprsku z prostředí **opticky řidšího** (A) do prostředí **opticky hustšího** (B) **lom světla ke kolmici**. Relativní index lomu je v tomto případě větší než jedna.



Relativní index lomu dvou látek A a B můžeme vyjádřit poměrem absolutních indexů lomu jednotlivých látek. **Absolutní index lomu n_A látky A** charakterizuje lom paprsku při přechodu z vakua do daného prostředí A. Je tedy definován vztahem $n_A = c/v_A$.

Relativní index lomu dvou látek A a B lze pak vypočítat ze vztahu:

$$n_{AB} = \frac{v_A}{v_B} = \frac{c v_A}{c v_B} = \frac{n_B}{n_A}$$

Měřením indexu lomu lze tedy určovat čistotu látek. Index lomu se měří v přístrojích zvaných refraktometry. Refraktometricky se určuje také složení kapalných směsí (technologie výroby cukrů).

Rychlost v , kterou se světlo pohybuje daným prostředím, je ovlivňována ***vzájemnou interakcí světelného záření a elektronových obalů atomů či molekul*** v tomto prostředí.

Molekuly uvažovaného prostředí ***v elektrickém poli podléhají polarizaci***. Na koeficientu polarizovatelnosti molekul pak závisí rychlost světla v daném prostředí.

Proto index lomu je závislý na struktuře molekul prostředí, kterým se světlo šíří.

Molární refrakce r_m , definovaná vztahem odvozeným Lorenzem a Lorentzem:

$$R_M = \frac{(n^2 - 1) M}{(n^2 + 2) \rho} = \frac{N_A \alpha}{3 \epsilon_0}$$

Je-li vztah mezi indexem lomu a relativní permitivitou $\epsilon_r = n^2$, je molární refrakce vyjádřena shodně jako molární polarizace nepolárních látek, kde je molární polarizace dána jen indukovanou polarizací, $R_M = P_i$.

Příspěvek orientační polarizace (u polárních) molekul se v případě interakce se světlem neuplatní (frekvence zhruba 10^{14} s^{-1} a permanentní dipóly molekul nemohou tak rychlé změny sledovat). Mezi molární polarizací a molární refrakcí platí vztah:

Příspěvky atomů, skupin a vazeb k molární refrakci

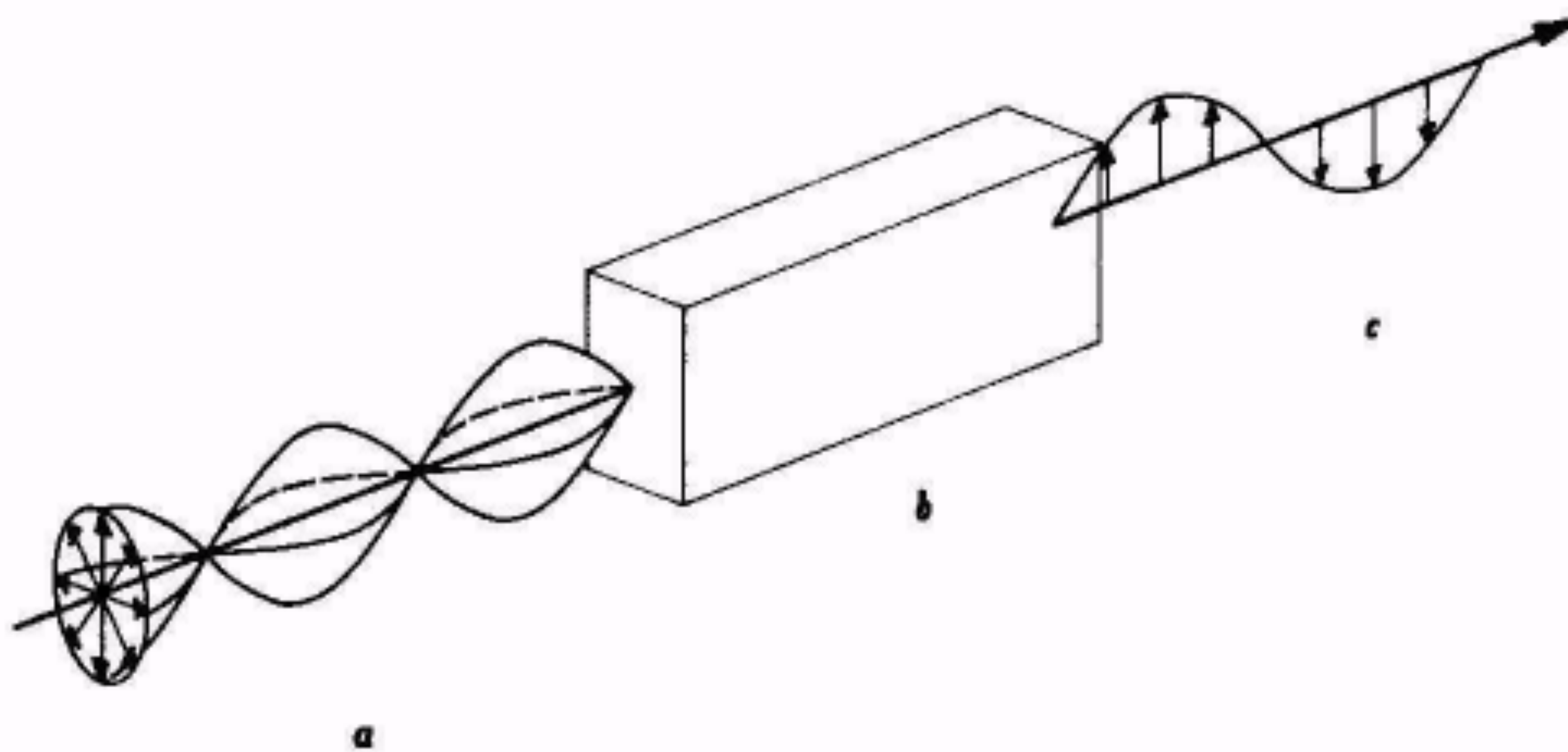
Atom, skupina vazba	R_M $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	Atom, skupina vazba	R_M $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
C	2,418	Cl	5,967
H	1,100	Br	8,865
=O	2,211	I	13,900
—O—	1,643	C=C	1,733
—OH	1,525	C≡C	2,398
—CH ₂	4,618	—C=N	3,118

$$P_M = R_M + \frac{N_A^2 \mu^2}{9 \epsilon_0 R T}$$

OPTICKÁ AKTIVITA

Normálním světlem, rozumíme světelné záření, jehož elektrický vektor E kmitá ve všech rovinách, které lze směrem šíření záření proložit - **světlo nepolarizované**. Projde-li nikolem nebo polarizačními filtry dostaneme **světlo lineárně polarizované**.

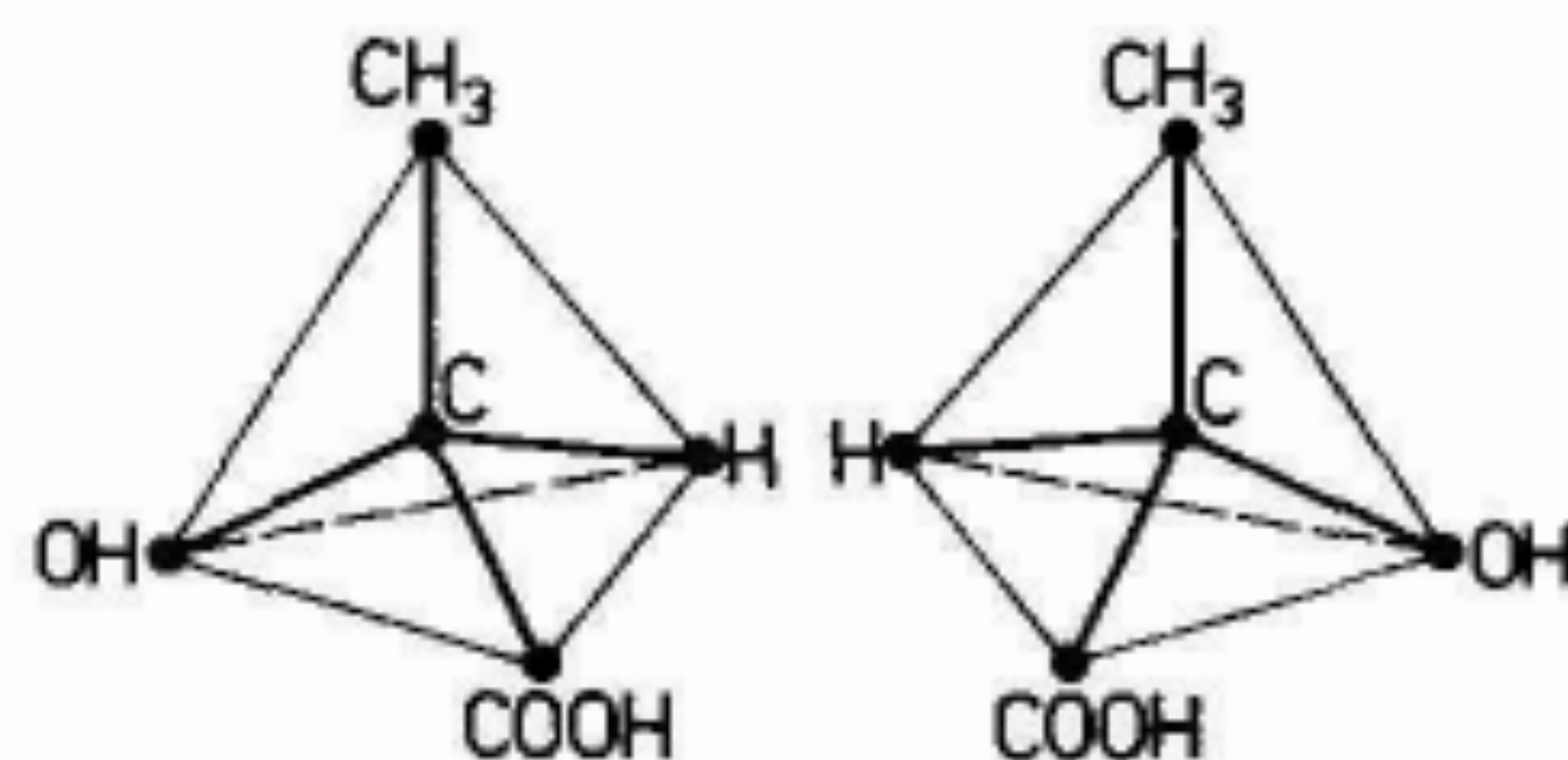
Prochází-li polarizované světlo některými látkami, dochází ke stáčení roviny polarizace, a to buď doprava (*látky pravotočivé*), nebo doleva (*látky levotočivé*). Tato vlastnost látek se nazývá **optická aktivita** a látky, které mají tu vlastnost, jsou **opticky aktivní**.



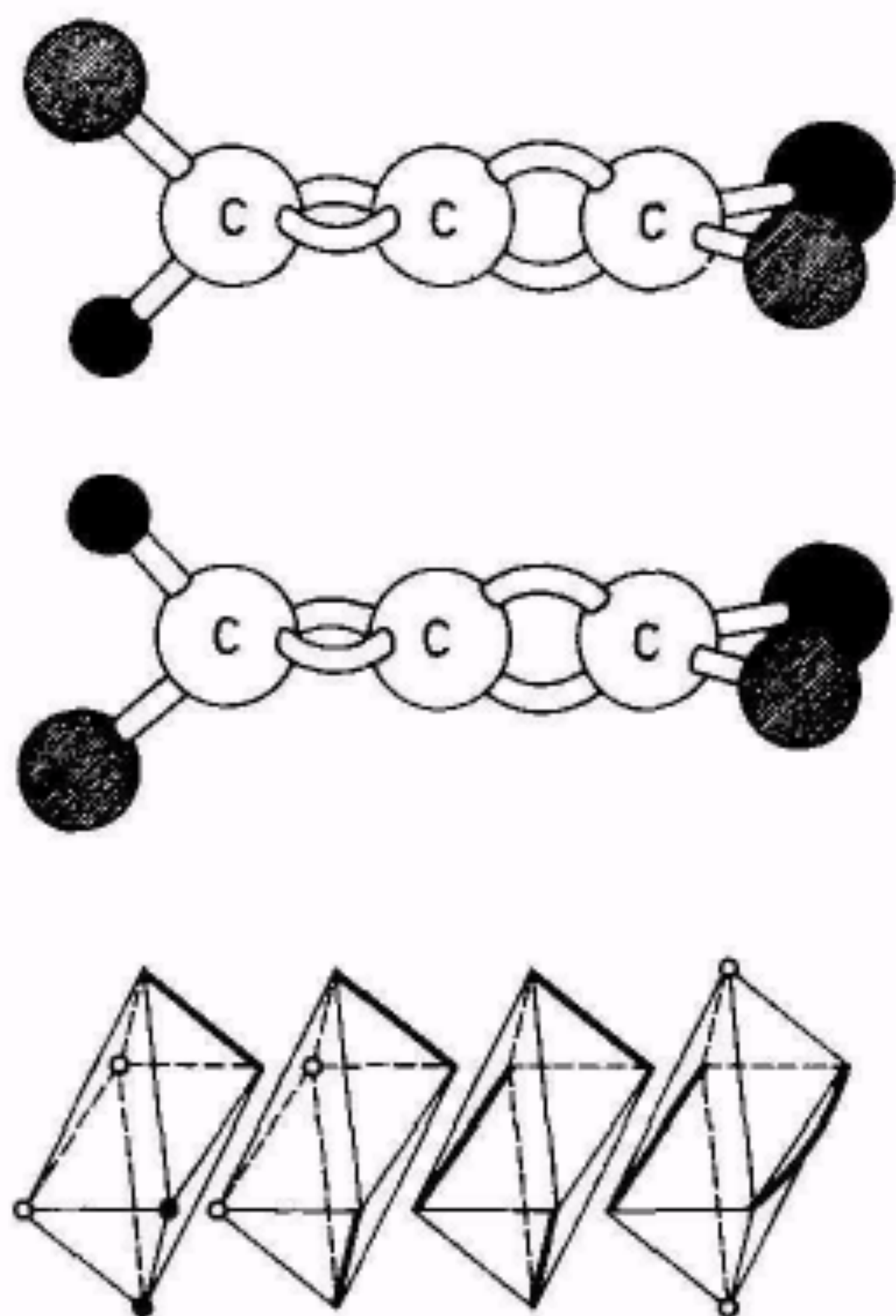
4.6 Polarizace světla. *a* — nepolarizované světlo; *b* — polarizátor; *c* — lineárně polarizované světlo

Optická aktivita souvisí se strukturou látek - může být **dočasná** (je dána např. krystalickou strukturou — po jejím rozrušení mizí) nebo **trvalá**. Trvalá optická aktivita je podmíněna asymetrií molekuly. Z organických sloučenin jsou opticky aktivní především látky, které v molekule obsahují *asymetrický* uhlík.

Asymetrický uhlík poutá každou svou vazbou jinou skupinu. Protože molekuly s asymetrickým uhlíkem nemají ani rovinu, ani střed symetrie, mohou existovat dva **optické izomery** (**optické antipody**).



Každý z dvojice optických antipodů stáčí rovinu polarizovaného světla o stejný úhel **[?]**, ale v opačném směru (jeden je levotočivý, druhý je pravotočivý). Obsahuje-li směs oba optické antipody ve stejném množství, je **opticky inaktivní** a nazývá se **racemická směs**.



Trvalou optickou aktivitu může také způsobit nesymetrické rozložení substituentů na základním skeletu uhlíkové molekuly, vyskytuje i u látek anorganických, převážně komplexních; je způsobena asymetrií na centrálním atomu kovu.

Úhel stočení $[\alpha]$, který se odečítá na stupnici polarimetru; závisí na charakteru látky, na tloušťce vrstvy (tj. na délce l kyvety), kterou světlo prochází, na teplotě t a na vlnové délce použitého světla λ ; u roztoku závisí také na koncentraci c . Lze tedy psát:

$$\alpha = k_{\lambda}^t l c$$

konstanta k_{λ}^t se nazývá **měrná otáčivost** a při dané teplotě a vlnové délce použitého světla se nemění.

ROZPTYL SVĚTLA

Prochází-li elektromagnetické záření látkami, dostávají se atomy či molekuly do proměnného elektrického pole.

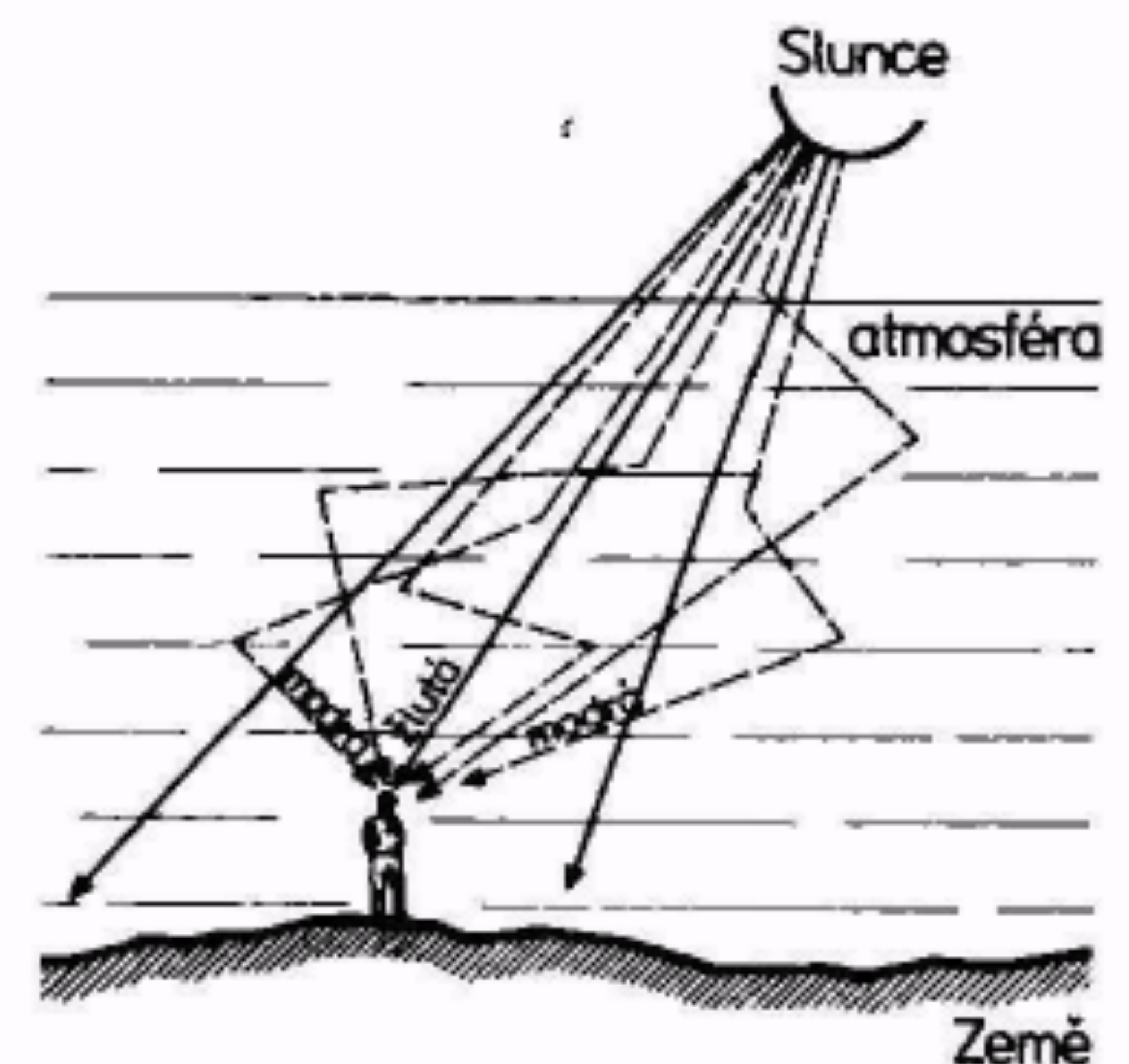
To v nich indukuje proměnný dipólový moment, který vysílá do všech směrů prostoru **sekundární elektromagnetické záření o stejné frekvenci**, jakou má záření původní.

V opticky homogenním prostředí (atomy či molekuly, které jsou zdroji sekundárního záření, jsou v prostředí rozloženy zcela pravidelně) se sekundární záření interferencí vyruší.

Není-li prostředí opticky homogenní, není sekundární záření interferencí zcela zrušeno a vedle světla ve směru původního paprsku se objeví světlo **rozptýlené** do všech ostatních směrů. Tomuto jevu se říká **rozptyl (difrakce) záření**.

Intenzita rozptýleného světla roste s klesající vlnovou délkou záření.

Rozptyluje-li se polychromatické světlo (všech vlnových délek), rozptýlí se více krátkovlnné záření (modrá a fialová). V proslém světle pak převládá červená a žlutá. Pozorujeme-li slunce, jeví se nám jako žluté (ochuzené o rozptýlenou modrou složku). Naopak obloha obsahuje více rozptýlené složky, kde převládá barva modrá.



K rozptylu záření dochází v případech, kdy vlnová délka záření se blíží velikosti částic látky, s kterou záření interaguje.

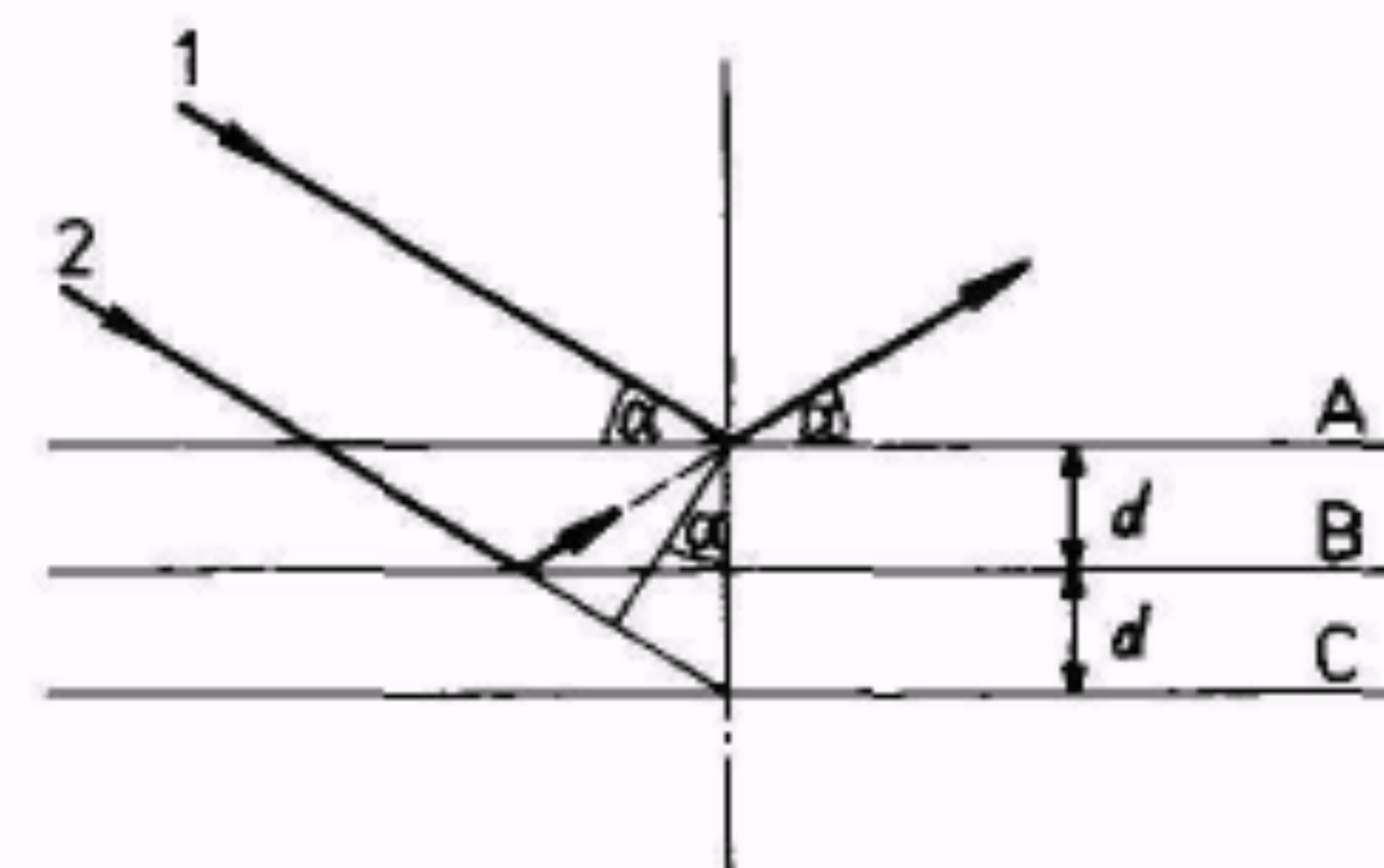
U roztoků čistých látek mohou být příčinou optické nehomogenity **hustotní fluktuace** (v mikroobjemech roztoku srovnatelných s vlnovou délkou záření se hustota vlivem chaotického tepelného pohybu molekul neustále mění a kolísá kolem průměrné makroskopické hustoty roztoku).

Optickou nehomogenitou, způsobující rozptyl viditelného záření, může být *prach, mlha, emulze nebo částičky koloidních roztoků*.

Vlnová délka rentgenového záření je srovnatelná s meziatomovými vzdálenostmi v krystalech (10^{-10} až 10^{-9} m¹). Lze tedy difrakce rentgenového záření na přirozených krystalových rovinách použít k charakterizaci krystalových struktur (r. 1913 W. L. Bragg a jeho synem W. H. Bragg).

Sleduje se úhel α , pod kterým musí rentgenové paprsky dané vlnové délky λ dopadat na krystal, aby došlo po odrazu na různých navzájem rovnoběžných plochách (první z nich A je totožná s přirozenou plochou krystalu) a po interferenci k zesílení.

Dopadající záření se zčásti odrazí hned na první rovině A (paprsek 1), zčásti proniká do krystalu a odráží se na druhé rovině B (paprsek 2) a na rovinách dalších. Odražené paprsky spolu interferují.



Paprsek odražený na druhé rovině postupuje za prvním s dráhovým rozdílem $2d \sin \alpha$. Je-li tento rozdíl roven celistvému násobku vlnové délky použitého záření, dojde k zesílení. Podmínku Braggů lze matematicky vyjádřit vztahem:

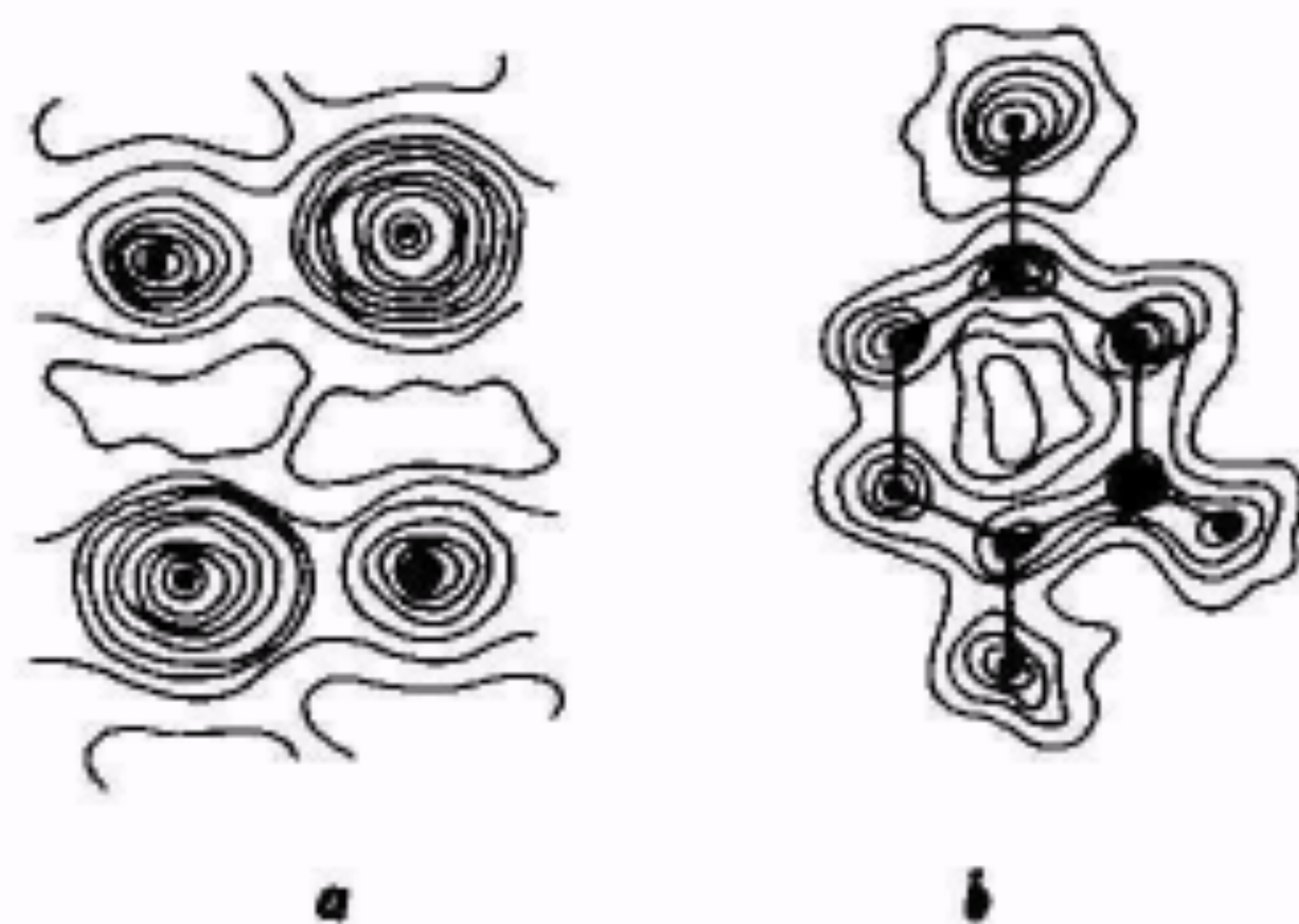
$$2d \sin \alpha = n\lambda$$

n je celé kladné číslo.

Ze znalosti vlnové délky λ počítat mřížkovou konstantu d , nebo naopak při její znalosti lze stanovit vlnovou délku použitého záření λ .

Necháme-li úzký svazek rentgenových paprsků po průchodu tenkou destičkou vyštípnutou z krystalu dopadnout na fotografickou desku, dostaneme místo jedné stopy celou řadu stop, tvořících tzv. **difrakční obrazec**.

Složitým vyhodnocením difrakčních obrazců (Fourierovou analýzou pomocí počítačů) lze zjistit nejen rozložení atomů či molekul v krystalu, ale pro každé místo i hustotu rozložení elektronů. Diagramy elektronových hustot vystihují i typ vazby mezi částicemi.



4.13 Mapa elektronových hustot.
 a — v krystalové struktuře NaCl;
 b — v molekule
4,5-diamino-2-chloro-pyrimidinu

ABSORPCE SVĚTLA

Při průchodu světla homogenním prostředím dochází k vzájemné interakci, při níž elektrony atomů absorbují ze světla fotony vhodné vlnové délky a přejdou tím do excitovaného stavu.

Intenzita prošlého světla I je tedy menší než intenzita světla na látku dopadajícího I_0 . Zeslabení intenzity světla, dané poměrem I/I_0 , se nazývá **transmittance** T .

Pro záporný dekadický logaritmus transmittance byl zaveden pojem **absorbance** a symbol A . Při dané vlnové délce λ je podle zákona Lambertova-Beerova absorbance A úměrná molární koncentraci roztoku c a tloušťce absorbující vrstvy l :

$$A_\lambda = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon_\lambda c_M l$$

ϵ_λ je **molární absorpční koeficient**.

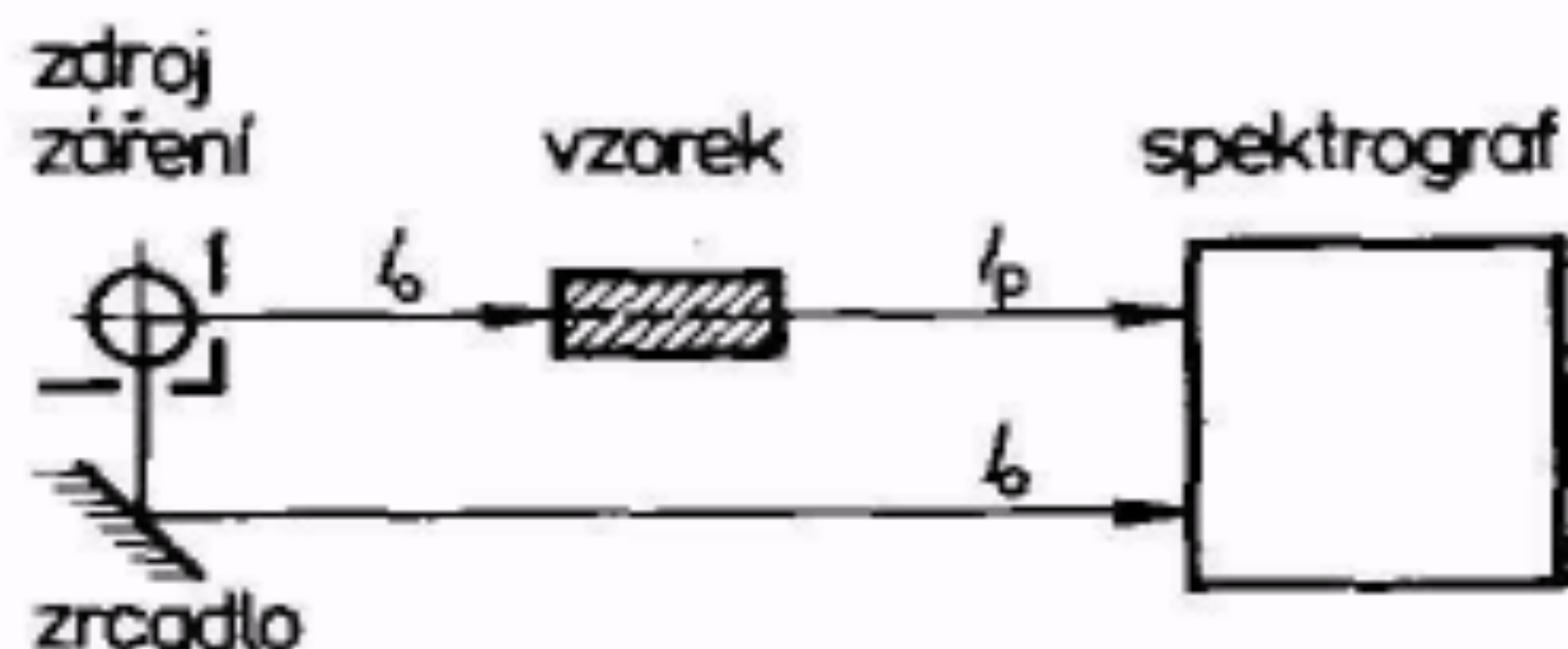
Tento zákon se v analytické praxi využívá ke kolorimetrickému stanovení koncentrací barevných roztoků. Koncentraci roztoku lze vypočítat ze změřené absorbance a známé hodnoty l . Hodnotu ϵ_λ zjistíme ze změřené absorbance kalibračního roztoku známé koncentrace.

Z Lambertova-Beerova zákona lze zjišťovat (při známém c_m) závislost absorpčního koeficientu ϵ na vlnové délce použitého světla.

SPEKTROSKOPICKÉ VLASTNOSTI LÁTEK

Spektrum označujeme závislost intenzity elektromagnetického záření (transmitance, absorbance) na jeho vlnové délce. Rozeznáváme **spektra emisní a absorpční**. Emisní spektrum látky získáme analýzou záření, které daná látka emituje, absorpční spektrum analýzou záření z jiného zdroje po jeho průchodu danou látkou, která část tohoto záření absorbuje.

Absorpční spektra se obvykle měří dvoupaprskovou metodou, takže se srovnávají intenzita původního záření s intenzitou záření po průchodu zkoumanou látkou.



ATOMOVÁ SPEKTRA

Atomová spektra jsou čárová a slouží např. k objasnění struktury elektronových obalů atomů.

O atomech víme, že elektrony v nich mohou nabývat jen zcela určitých energií. Přejed elektronu z jednoho energetického stavu (orbitalu) do jiného se může uskutečnit jen přijetím nebo vysláním příslušného fotonu o energii $h\nu$.

Podívejme se nejprve na **atomová spektra emisní**. Jednotlivé čáry tohoto spektra odpovídají fotonům, které vysílají atomy při návratu elektronů ze vzbuzeného (excitovaného) stavu do některého energeticky nižšího stavu. Každá čára spektra tedy odpovídá přeskoku elektronu z některé energeticky vyšší hladiny (např. s energií $E_{n(j)}$) na některou energeticky nižší hladinu (např. s energií $E_{n(i)}$). Vlnovou délku fotonu, a tedy i vlnovou délku odpovídající čáry ve spektru lze určit ze vztahu:

$$E_{n(j)} - E_{n(i)} = \Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

Hodnoty energií různých orbitalu lze získat řešením Schrödingerovy rovnice. Pro atom vodíku je tato energie dána vztahem:

$$E_n = \frac{-m(e) e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{E_{n(j)} - E_{n(i)}}{ch} = \frac{m(e) e^4}{8\varepsilon_0^2 ch^3} \left(\frac{1}{n(i)^2} - \frac{1}{n(j)^2} \right) =$$

$$= R_\infty \left(\frac{1}{n(i)^2} - \frac{1}{n(j)^2} \right)$$

$R_\infty = m_{(e)} e^4 / 8 \varepsilon_0^2 ch^3 = (1,099373\ 177 \pm 0,000000083) \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ je tzv. **Rydbergova konstanta**, $n(j)$ je hlavní kvantové číslo orbitalu j , z kterého elektron přeskakuje, $n(i)$ je hlavní kvantové číslo orbitalu i , kam elektron přeskakuje ($j > i$).

Všechny čáry **emisního** spektra lze rozdělit do **sérií**. Do jedné série patří všechny čáry odpovídající přeskokům ze všech energeticky vyšších hladin (různé j) **do jediné**, pro danou sérii charakteristické energetické hladiny i . U vodíku je série pro $i = 1$ (**Lymanova série**) v oblasti ultrafialové, série pro $i = 2$ (**Balmerova**) v oblasti ultrafialové a viditelné a série pro $i = 3, 4, 5$ v oblasti infračervené. Z uvedeného obrázku je vidět, že se čáry v dané sérii k sobě stále více přibližují až k určité čáře o nejkratší vlnové délce, které se říká **hrana série**. Odpovídá přeskoku elektronu ze stavu s nejvyšší možnou energií do stavu s energií charakteristickou pro danou sérii.

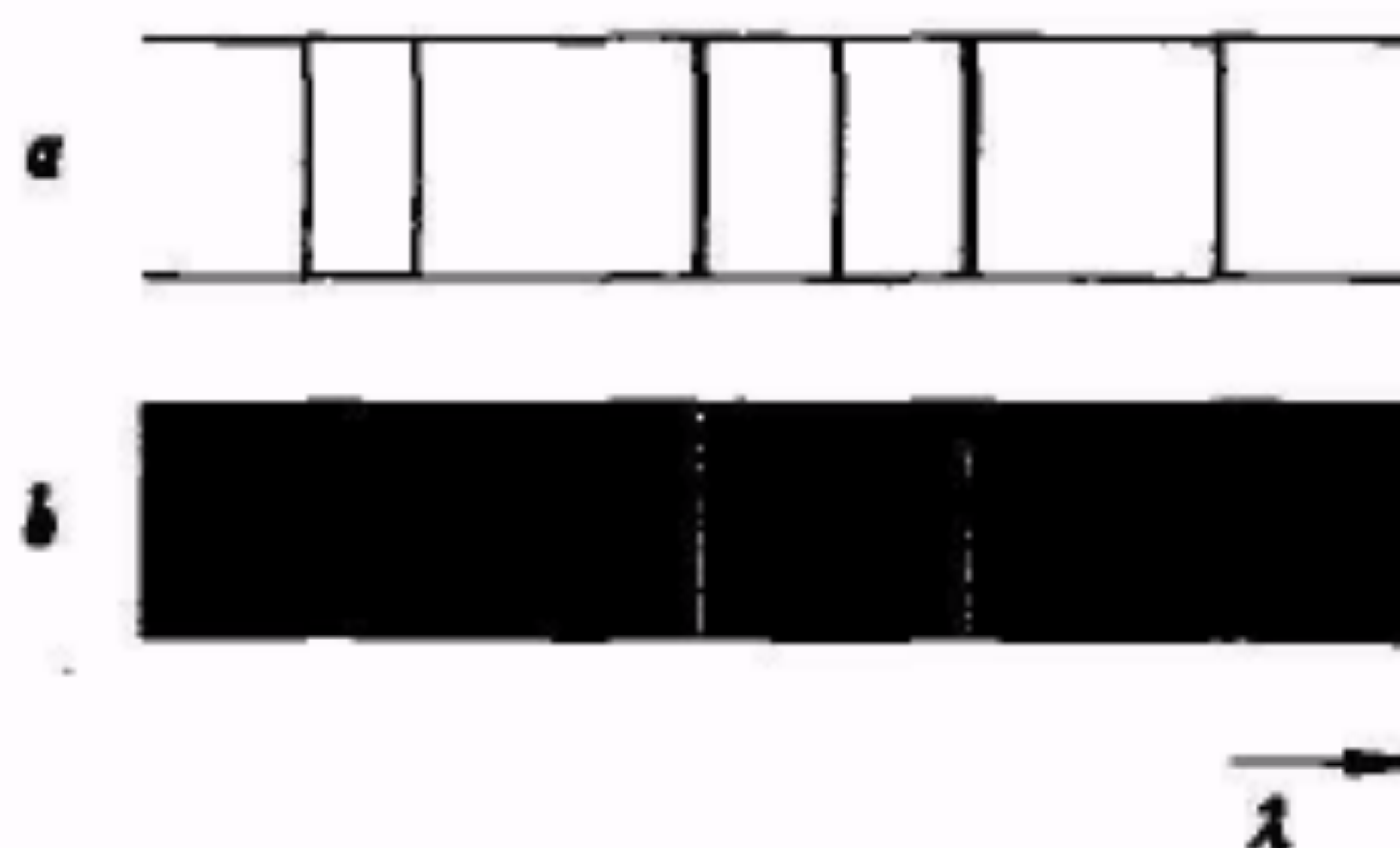
Absorpční spektra: po ozáření atomu bílým světlem obsahujícím všechny vlnové délky. Atom z tohoto světla pohltí jen ty fotony, jejichž energie $h\nu$ odpovídá energii přechodu elektronů ze základního stavu do stavu energeticky bohatšího. V proslém světle pak chybějí vlnové délky, odpovídají pohlceným fotonům.

Tím vzniknou tmavé čáry ve spojitém spektru.

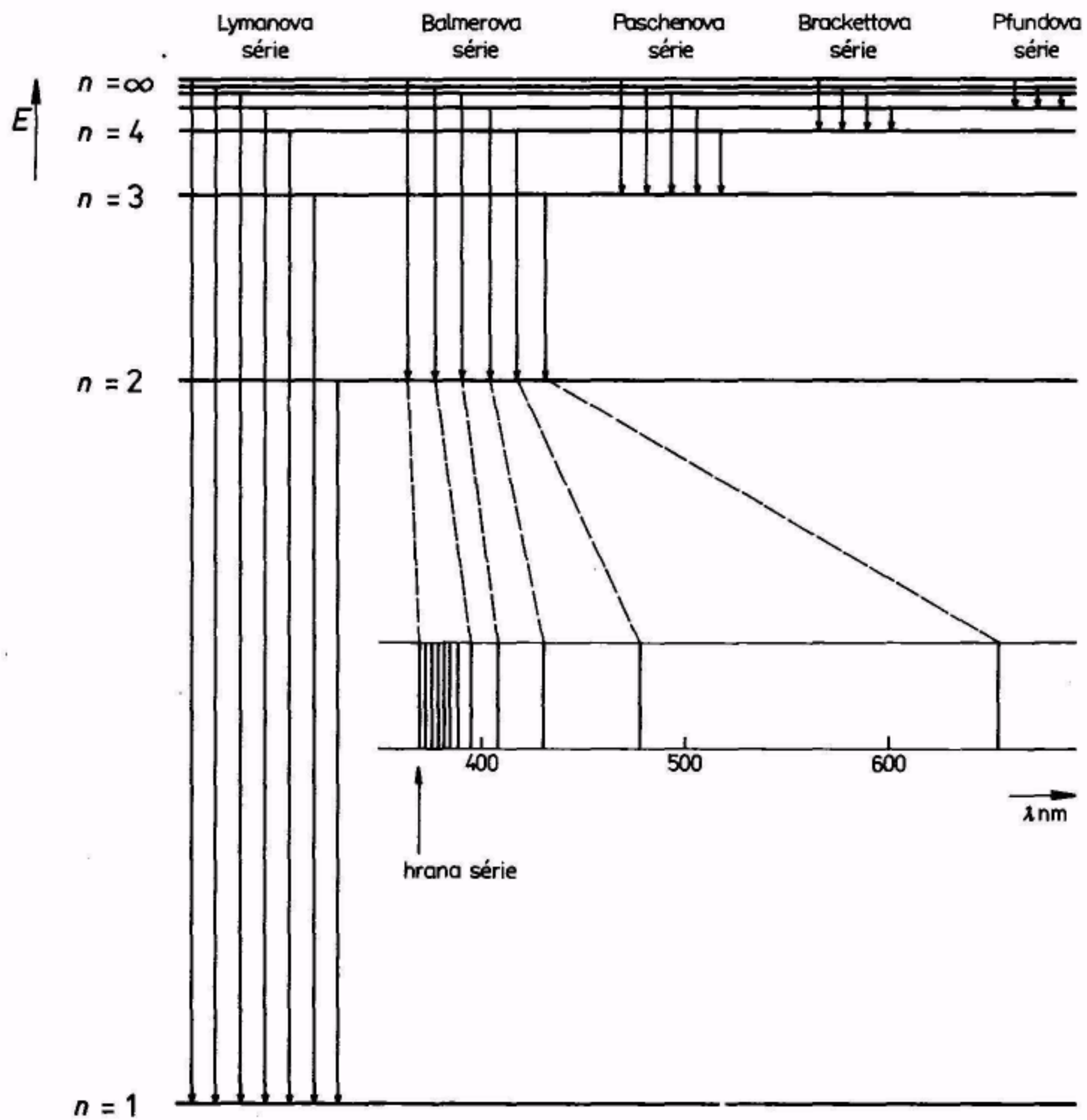
Pro vlnovou délku pohlceného světla platí jako v předešlém případě vztah $\lambda = hc/E$.

Spektrální série je u absorpčního spektra soubor čar, které odpovídají přeskokům z téhož výchozího stavu do kteréhokoliv stavu energeticky vyššího. Hrana série odpovídá absorpci energie potřebné k odtržení elektronu od atomu. Elektron může absorbovat i libovolně větší množství energie; přebytek energie se projeví jako kinetická energie volného elektronu.

Ve spektru se to projeví tím, že za hranou série je **absorpční kontinuum**, tj. tmavá oblast spojitě absorpce. Porovnání emisního a absorpčního spektra:



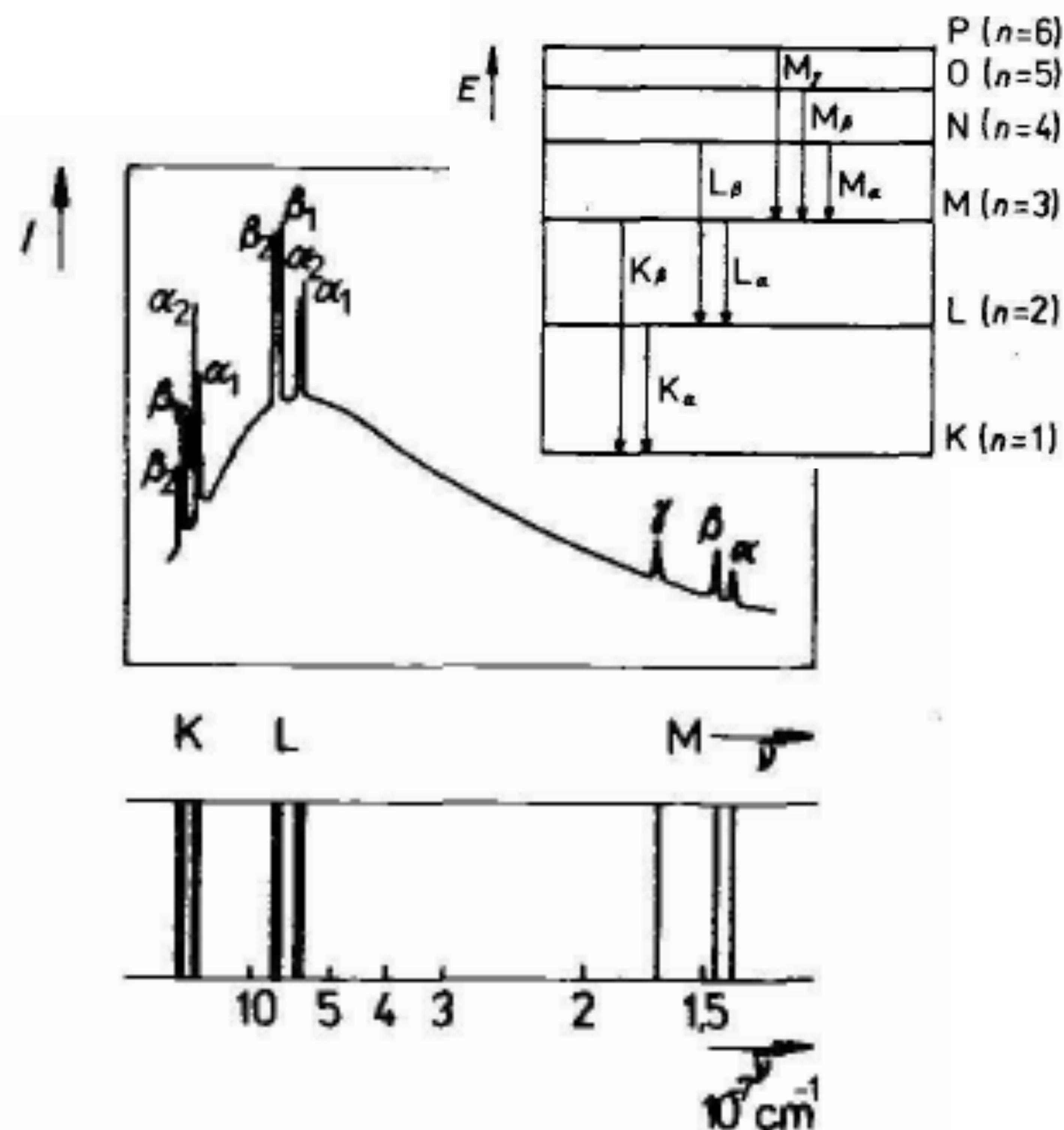
Každé čáře v absorpčním spektru odpovídá čára ve spektru emisním.



4.15 Schéma vzniku čar a sérií a část emisního spektra vodíku

Zvláštním typem atomových spekter jsou **spektra rentgenová**. Získáme je analýzou záření rentgenové lampy, která má antikatodu zhotovenou ze zkoumaného prvku. Rentgenové záření vzniká při dopadu katodového záření (vysoce energetických elektronů) na antikatodu.

Rentgenové záření obsahuje spojitou složku vzniklou z kinetické energie katodového záření při jeho zabrzdění v povrchu antikatody a složku čárového spektra charakteristického pro prvek, z něhož je zhotovena antikatoda. Vysoce energetické elektrony katodového záření vyrazí z atomu antikatody některý elektron až z vnitřních elektronových slupek (např. z orbitalu $1s$). Do uvolněného orbitalu přeskočí elektron z některého vyššího orbitalu (např. z $2p$). Do tohoto orbitalu přeskočí elektron z ještě vyšší energetické hladiny atd. Každý přeskok elektronu z vyšší energetické hladiny do nižší je provázen vyzářením fotonu s příslušnou energií $h\nu$.



Rentgenové spektrum wolframu.
a — schematické znázornění rentgenového charakteristického spektra; *b* — emisní spektrum. K, L, M jsou série, α , β , γ jsou čáry příslušných sérií a bývají složeny z linií ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$)

MOLEKULOVÁ SPEKTRA

U molekul se kromě pohybu elektronů v jednotlivých molekulových orbitalech setkáme ještě s pohyby atomových jader, které ovlivňují energetické stavy molekul. Tyto pohyby lze rozdělit na vibrace jader kolem rovnovážných poloh a na rotace molekul.

Celkovou energii molekuly E lze vyjádřit jako součet tří přibližně nezávislých energických členů: **energie jejich elektronů E_e** (největší příspěvek — odpovídá fotonům ultrafialového či viditelného záření), **vibrační energie molekuly E_v** (středně velký příspěvek — odpovídá fotonům infračerveného záření) a **rotační energie molekuly E_r** (nejmenší příspěvek — odpovídá fotonům vzdáleného infračerveného nebo mikrovlnného záření).

Celkovou změnu energie ΔE můžeme vyjádřit jako součet příspěvku elektronového, vibračního a rotačního:

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r,$$

$$\Delta E_e \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r$$

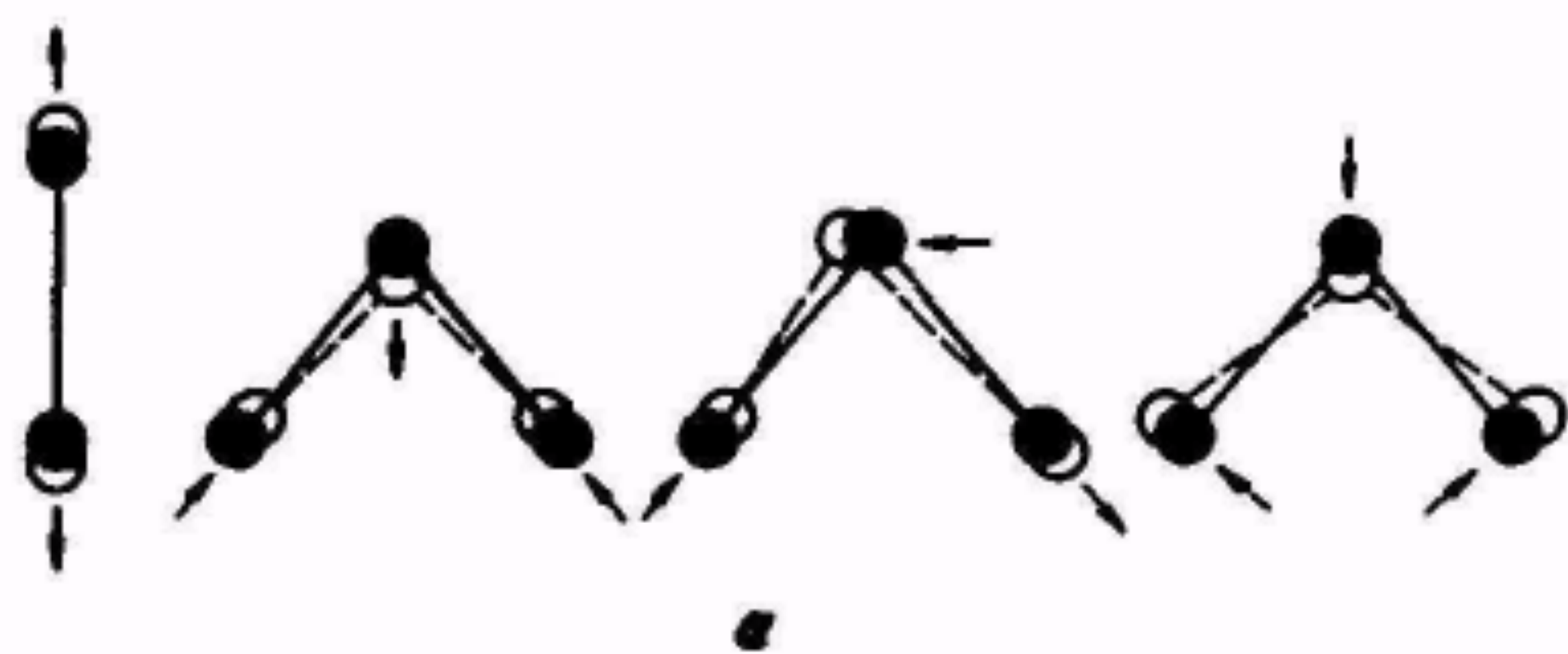
Vibrační spektra

Řešením Schrodingerovy rovnice pro zjednodušený model dvouatomové molekuly lze získat přibližný výraz pro energii vibrace (E_v):

$$(E_v)_V = (V + \frac{1}{2}) h\nu_0; \quad V = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

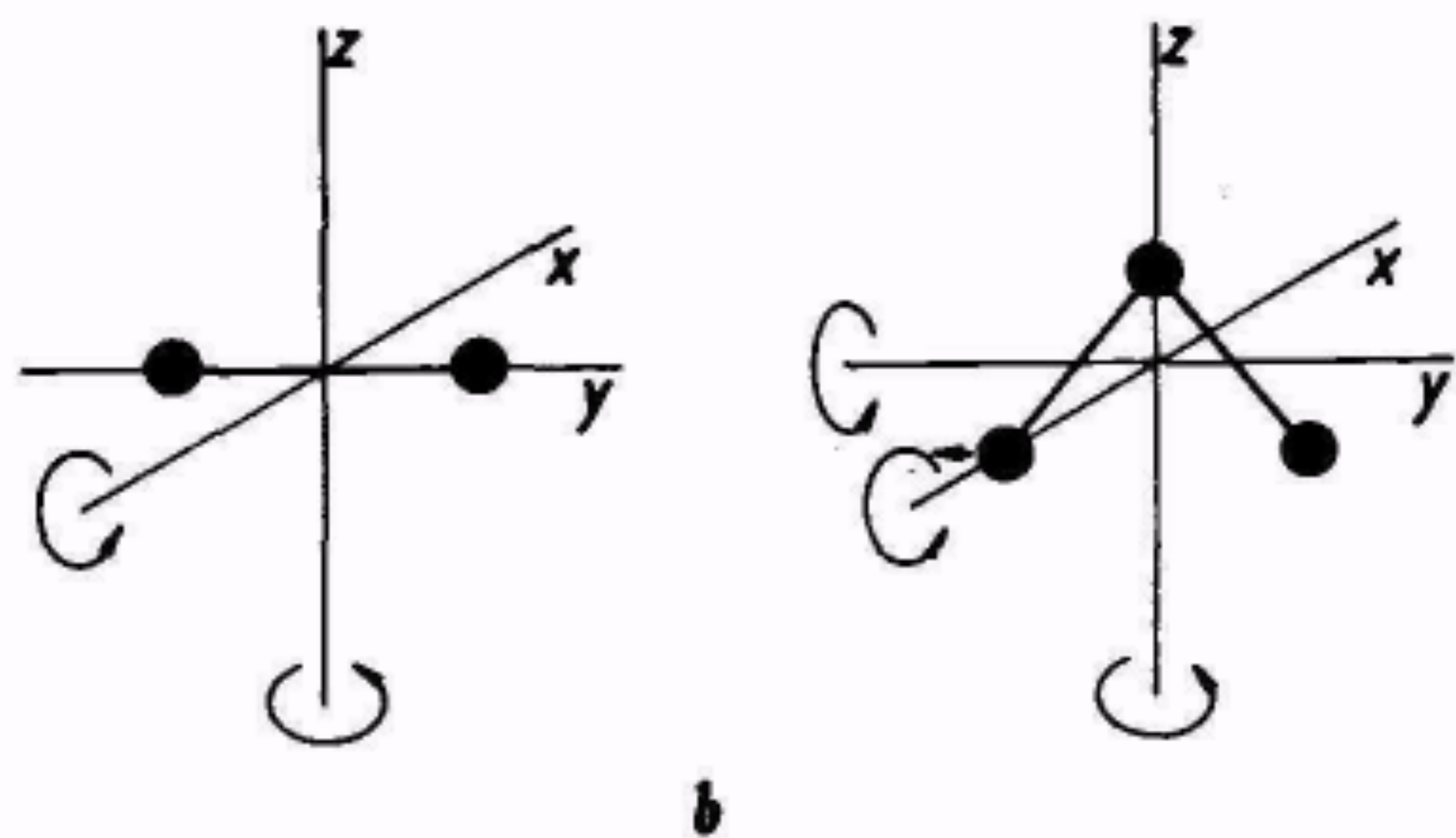
ν_0 je tzv. základní vibrační frekvence kmitající molekuly a V je vibrační kvantové číslo.

Výraz pro ΔE_v dvou sousedních vibračních hladin je: $\Delta E_v = (E_v)_{V+1} - (E_v)_V = h\nu_0$



Výraz pro $\tilde{\nu}_v$ je:

$$\tilde{\nu}_v = \frac{\Delta E_v}{hc} = \frac{(E_v)_{V+1} - (E_v)_V}{hc} = \frac{\nu_0}{c}$$



Rotační spektrum

Řešením Schrodingerovy rovnice pro případ, že molekulu považujeme za setrvačnick, který rotuje kolem těžiště s momentem setrvačnosti I , dostaneme pro rotační energii E_r molekuly zjednodušený výraz:

$$(E_r)_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J + 1); \quad J = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

J je rotační kvantové číslo.

Pro energetický rozdíl ΔE_r mezi dvěma sousedními rotačními hladinami dostaneme:

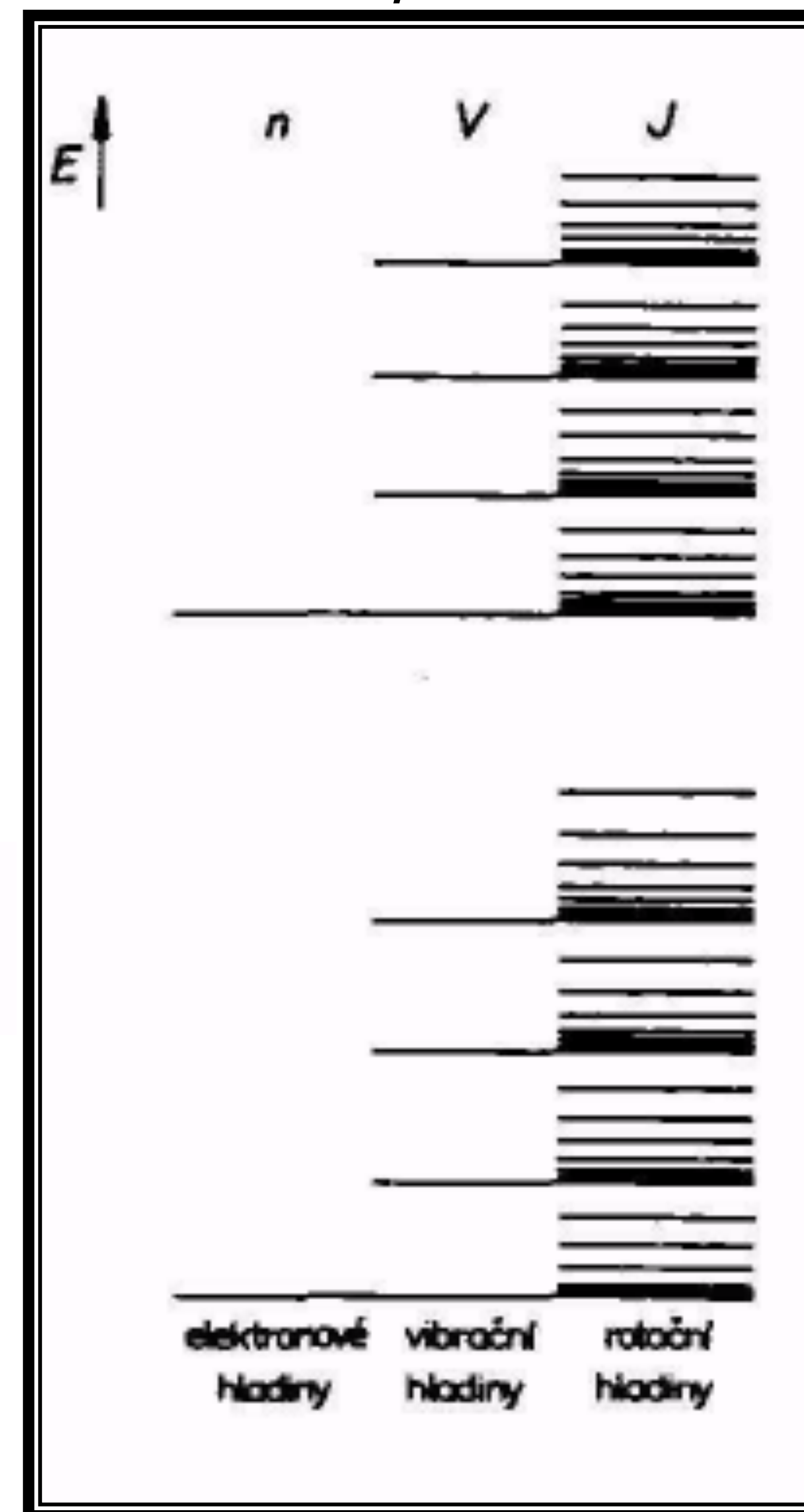
$$\Delta E_r = (E_r)_{J+1} - (E_r)_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot 2(J + 1)$$

Pro vlnočet $\tilde{\nu}_r$ fotonu, odpovídající této změně rotačního stavu molekuly, dostaneme:

$$\tilde{\nu}_r = \frac{\Delta E_r}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \cdot 2(J + 1) = 2B(J + 1)$$

Hodnotu zlomku $h/(8\pi^2 Ic)$ jsme označili jako *rotační konstantu* B .

Schematický energetický diagram molekuly ukazuje, že každá elektronová energetická hladina je spojena se sérií hladin vibračních a každá vibrační hladina se sérií hladin rotačních.



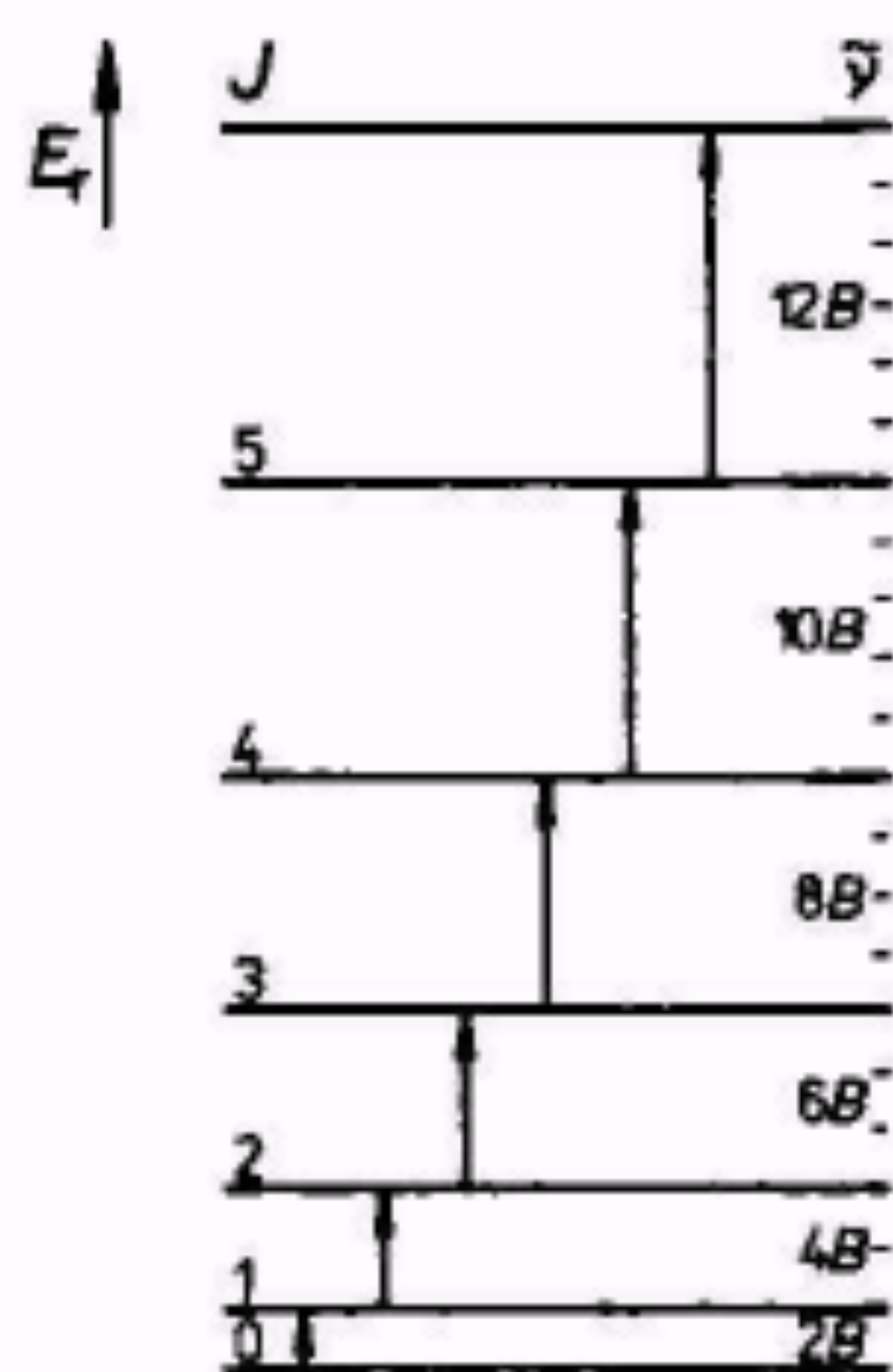
Podle toho, které energetické změny se v daném spektru uplatní, můžeme molekulová spektra rozdělit na **mikrovlnná (rotační)**, **infračervená (rotačně vibrační)** a **viditelná až ultrafialová (elektronová)**. V molekulové spektroskopii měříme nejčastěji spektra absorpční.

Mikrovlnná (rotační) spektra molekul

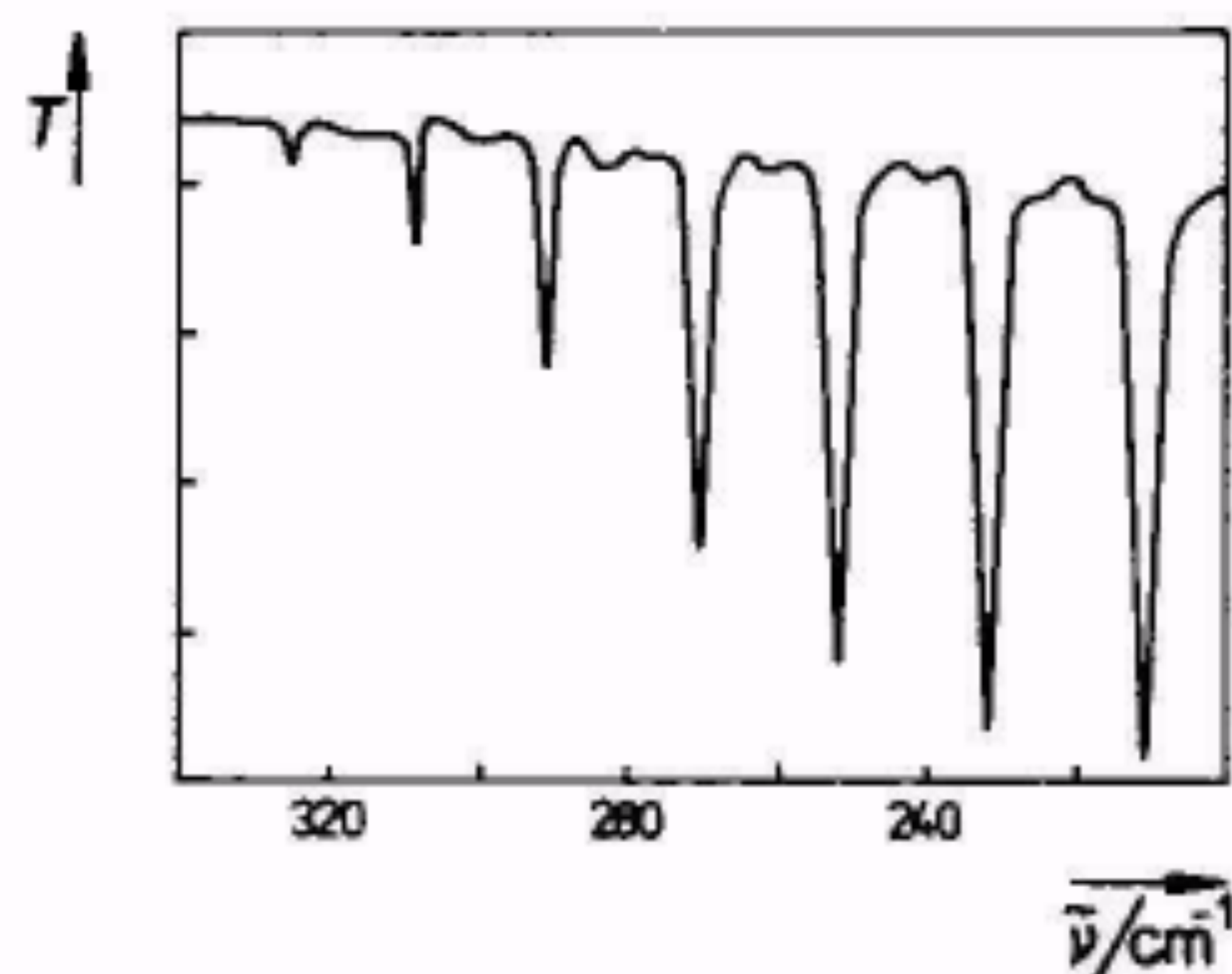
jsou z molekulových spekter nejjednodušší, neboť obsahují čáry odpovídající pouze přechodům mezi sousedními rotačními stavy molekul ($\Delta J = \pm 1$). Jednotlivé čáry spektra jsou od sebe vzdáleny o konstantní rozdíl vlnočtu:

$$\Delta \tilde{\nu}_r = 2B$$

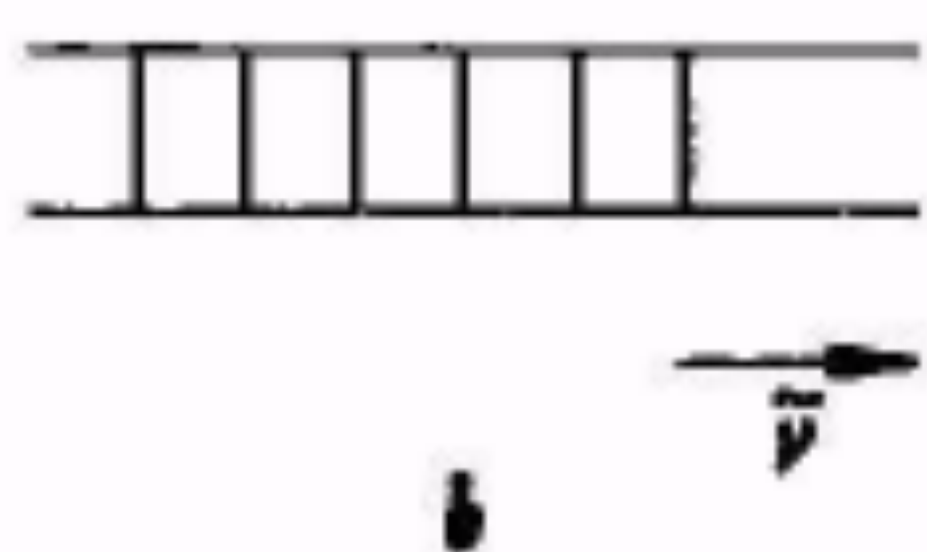
Rotační spektrum poskytují pouze molekuly s permanentním dipólem. Proto homonukleární biatomické molekuly, jako H_2 , O_2 nebo N_2 , rotační spektra neposkytují.



a



Rotační spektrum HCl

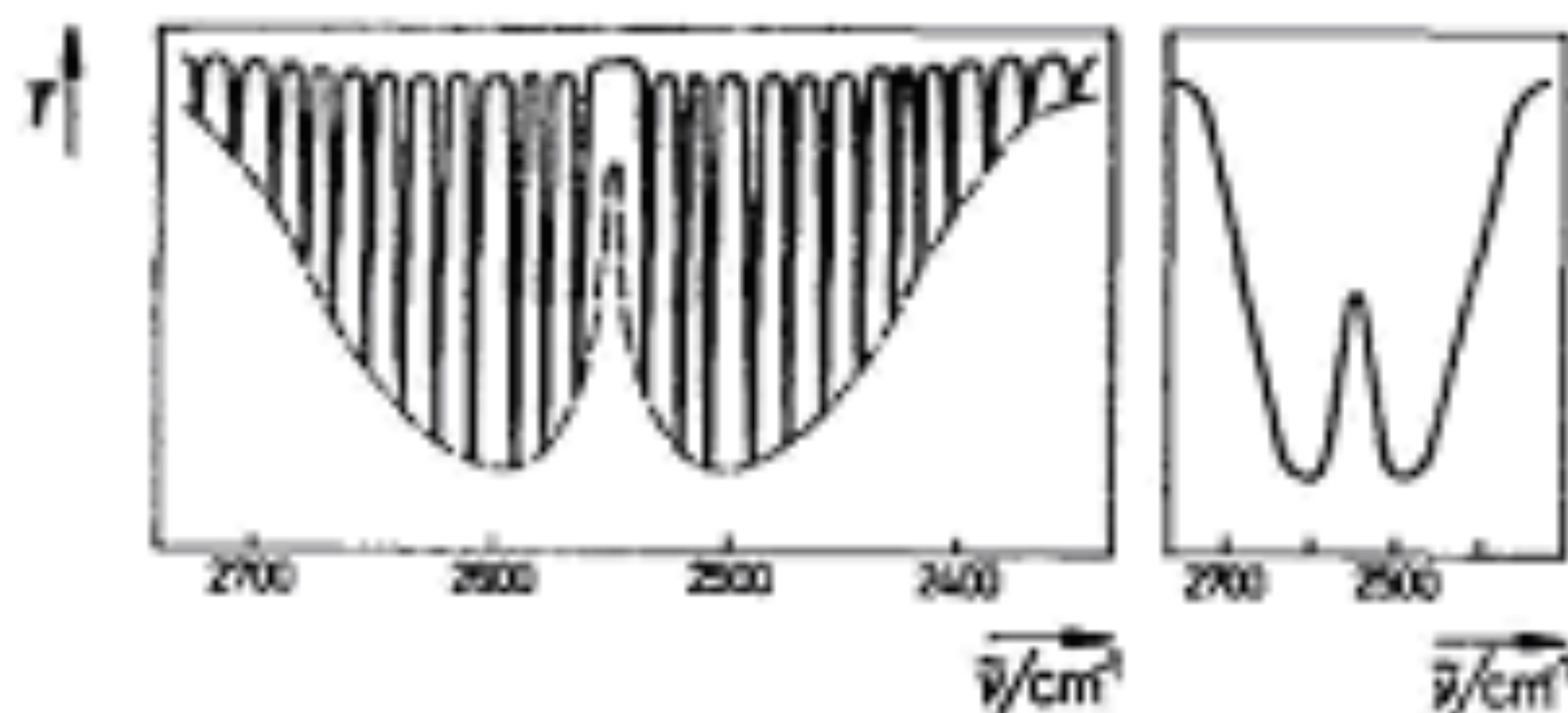
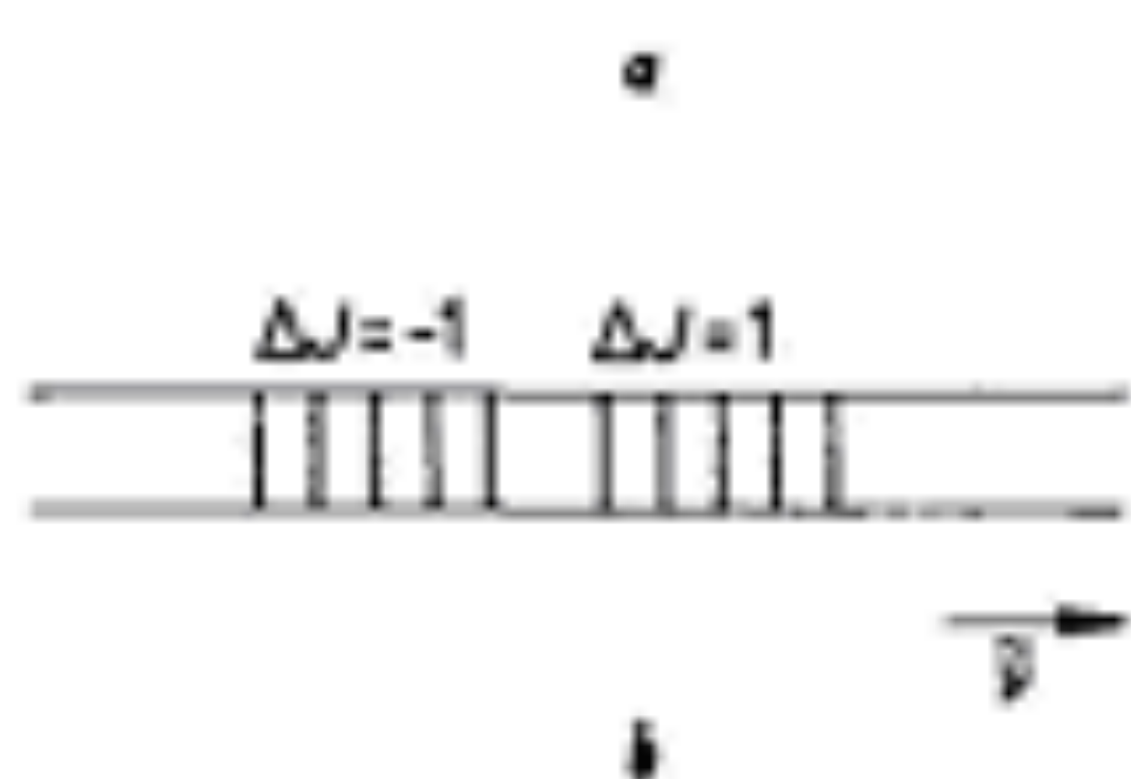
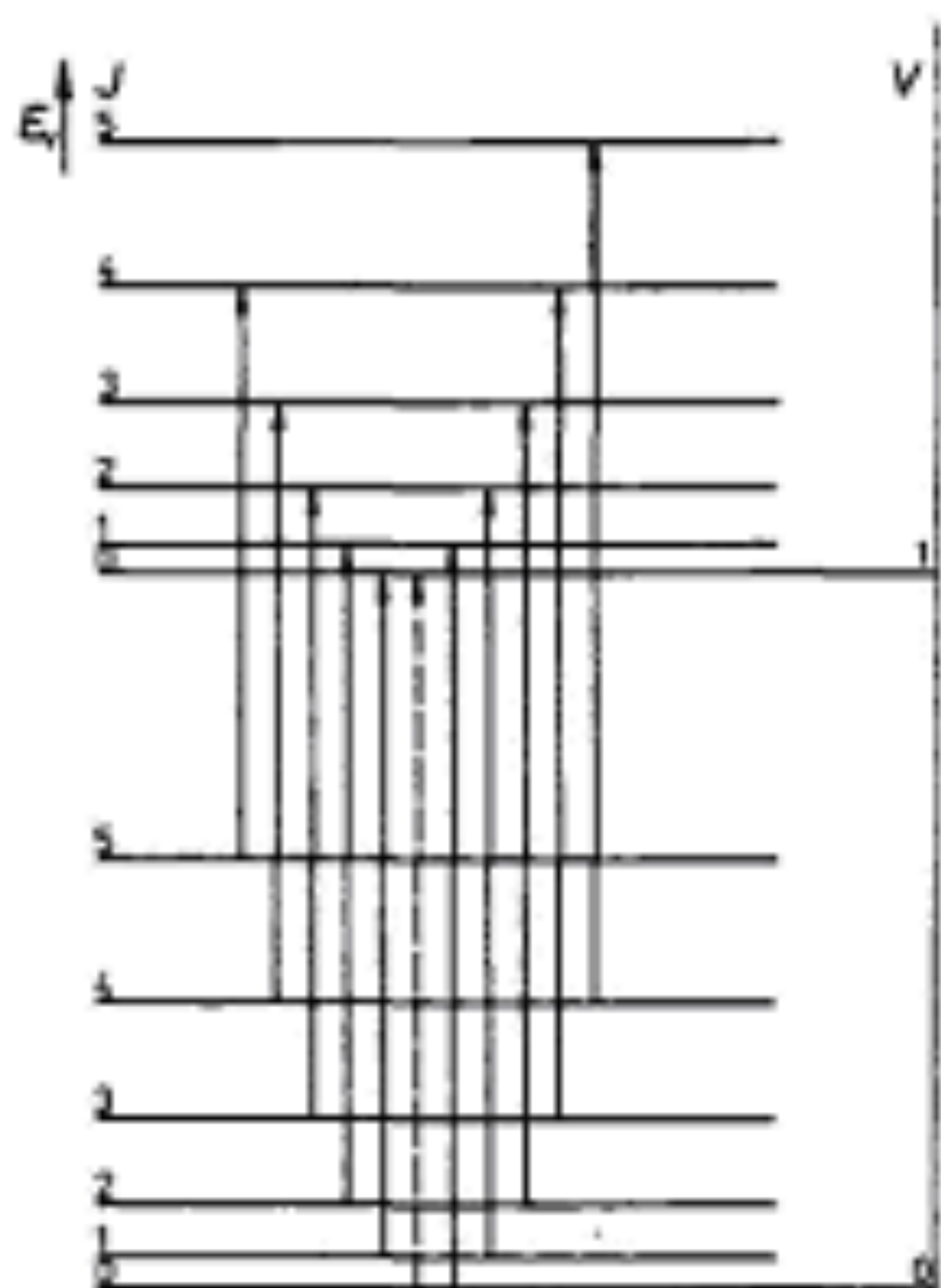


b

Infračervená spektra

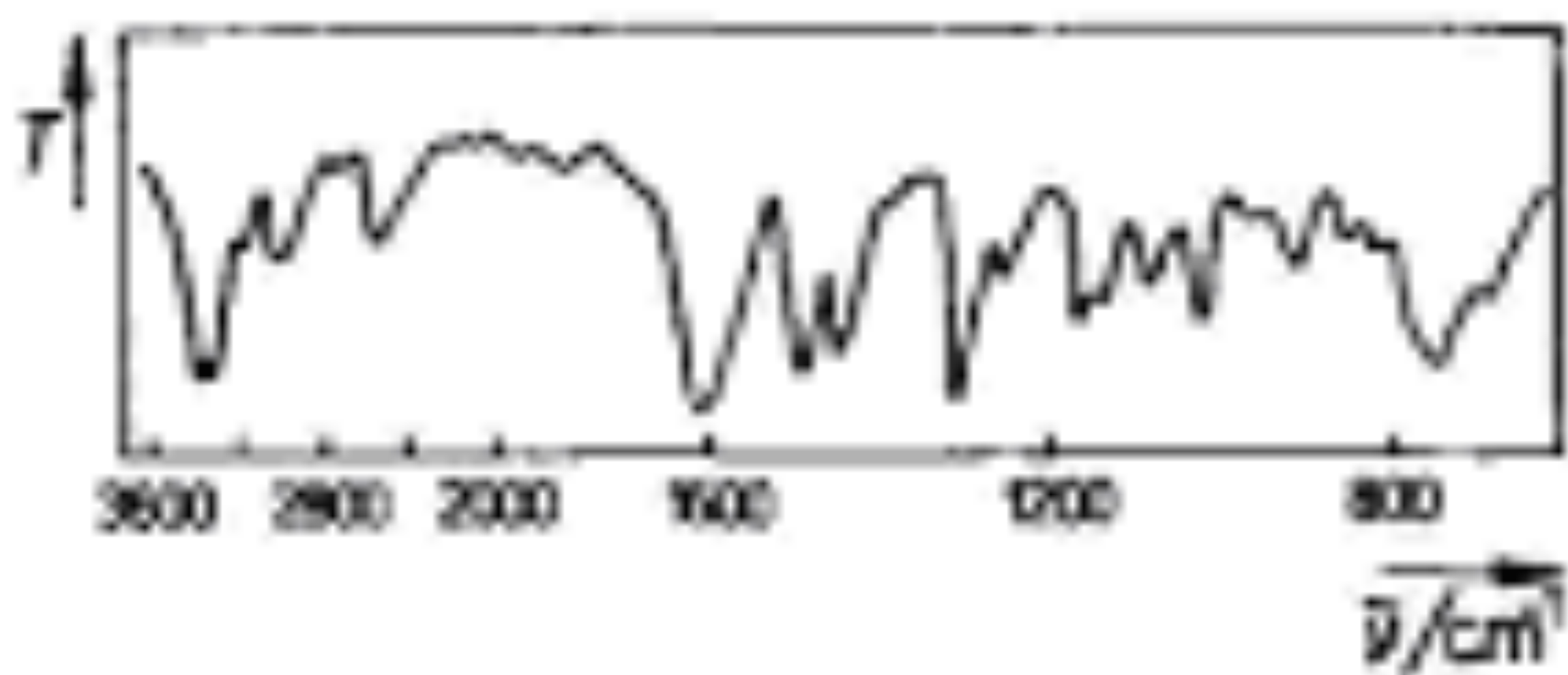
odpovídají změnám vibračních stavů molekuly. U vibrace jsou možné jen změny odpovídající sousedním vibračním stavům ($\Delta V = \pm 1$), a proto pro všechny možné změny vibrace (bez ohledu na hodnotu kvantového čísla V) bychom měli dostat jen jedinou spektrální čáru $\nu_v = \nu_0/c$.

S každou změnou vibrace dochází k rotačním změnám, kterým odpovídá řada spektrálních čar - **jemná rotační struktura**. Při menší rozlišovací schopnosti spektroskopu splyne jemná rotační struktura v jeden **rotačně vibrační pás**.



Rotačně vibrační spektrum plynného HBr. *a* — jemná rotační struktura; *b* — rotačně vibrační pás

Schéma rotačně vibračního spektra.
a — hladiny energie E_v ; *b* — čáry
v rotačně vibračním spektru



Absorpční spektrum *o*-aminothiofenu

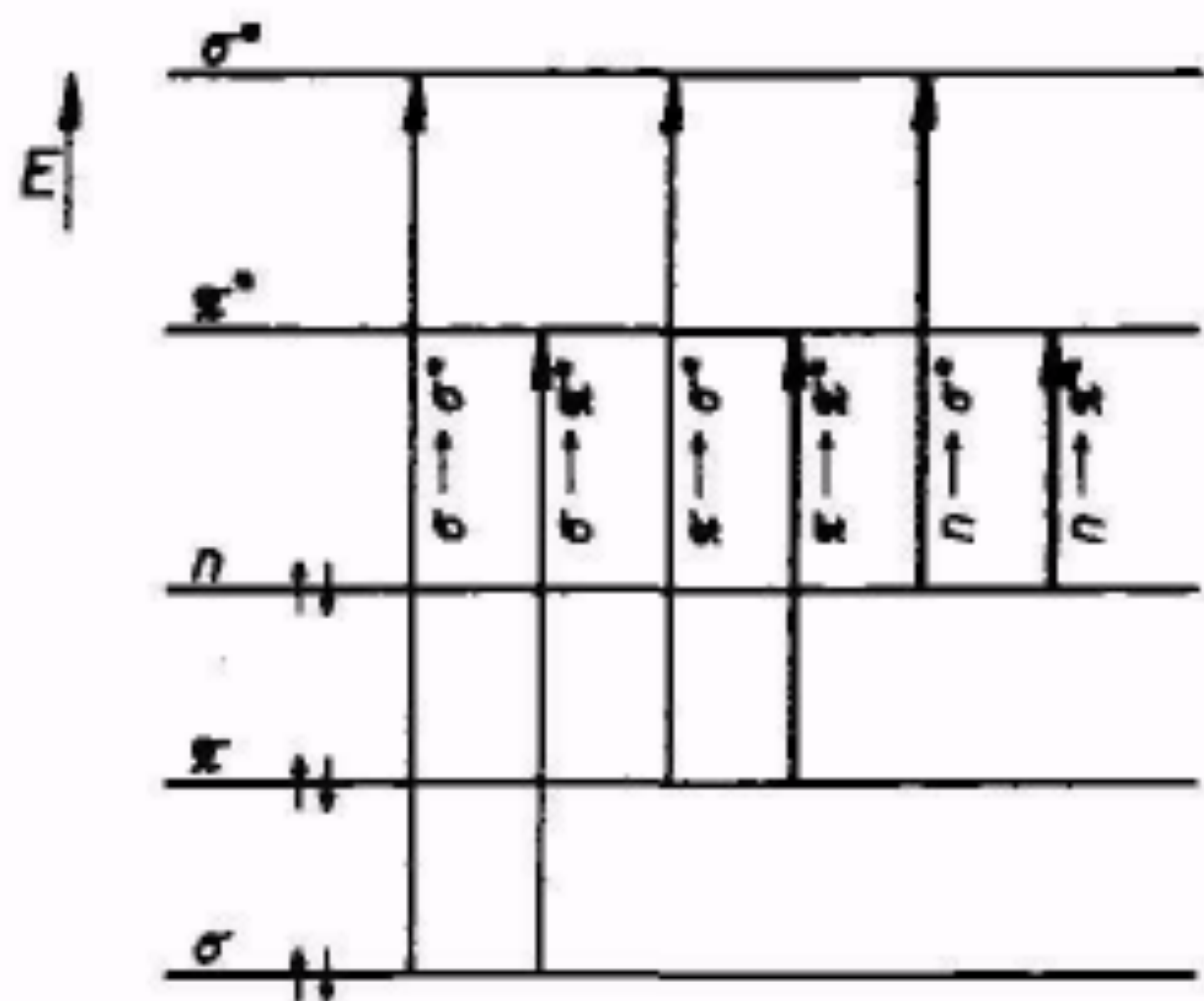
Infračervená spektra molekul se proto nazývají též rotačně vibrační a (stejně jako elektronová spektra molekul) jsou **pásová**. Protože možných vibrací je u většiny látek řada, jsou rotačně vibrační spektra látek značně složitá.

Charakteristické frekvence ν a vlnočty $\tilde{\nu}$ některých skupin v infračervené oblasti

Skupina	$\frac{\nu}{10^{13} \text{ s}^{-1}}$	$\frac{\tilde{\nu}}{\text{cm}^{-1}}$
O—H	10,49 – 11,09	3 500 – 3 700
O—H···H (H můstek)	9,59 – 10,19	3 200 – 3 400
S—H	7,67	2 560
N—H	9,89 – 10,49	3 300 – 3 500
C—H	8,69 – 8,99	2 900 – 3 000
C—C	2,40 – 3,60	800 – 1 200
C=C	4,92 – 5,10	1 640 – 1 700
C≡C	6,60 – 6,78	2 200 – 2 260
C—O	3,58	1 190
C=O	5,16 – 5,28	1 720 – 1 760
C=N	6,74	2 250
N=N	6,85	2 283
C—F	3,00 – 4,20	1 000 – 1 400
C—Cl	1,80 – 2,40	600 – 800
C—Br	1,50 – 1,80	500 – 600

Využití - buď tak, že změřené spektrum neznámé látky porovnáme s tabelovanými spektry známých látek (absolutní shoda spektra znamená shodu struktury neznámé a srovnávací látky – „otisk prstu“), nebo ze spekter určíme přítomnost některých charakteristických skupin, které i v různých molekulách mají pásy při charakteristických frekvencích.

Charakteristické frekvence některých skupin jsou v následující tabulce.



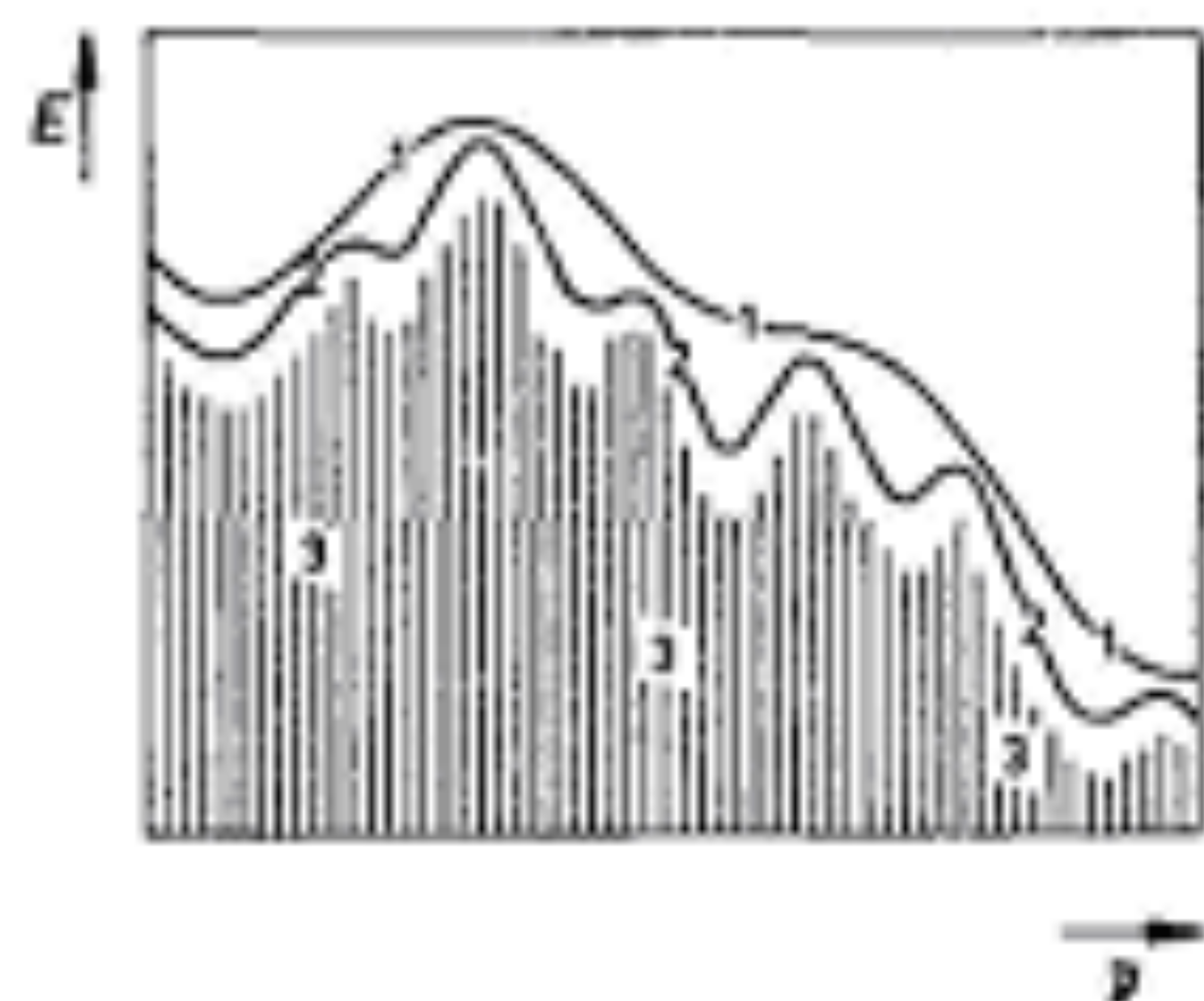
Typy elektronových přechodů.
Silněji jsou vyznačeny přechody vyskytující se častěji

Viditelná a ultrafialová (elektronová) spektra

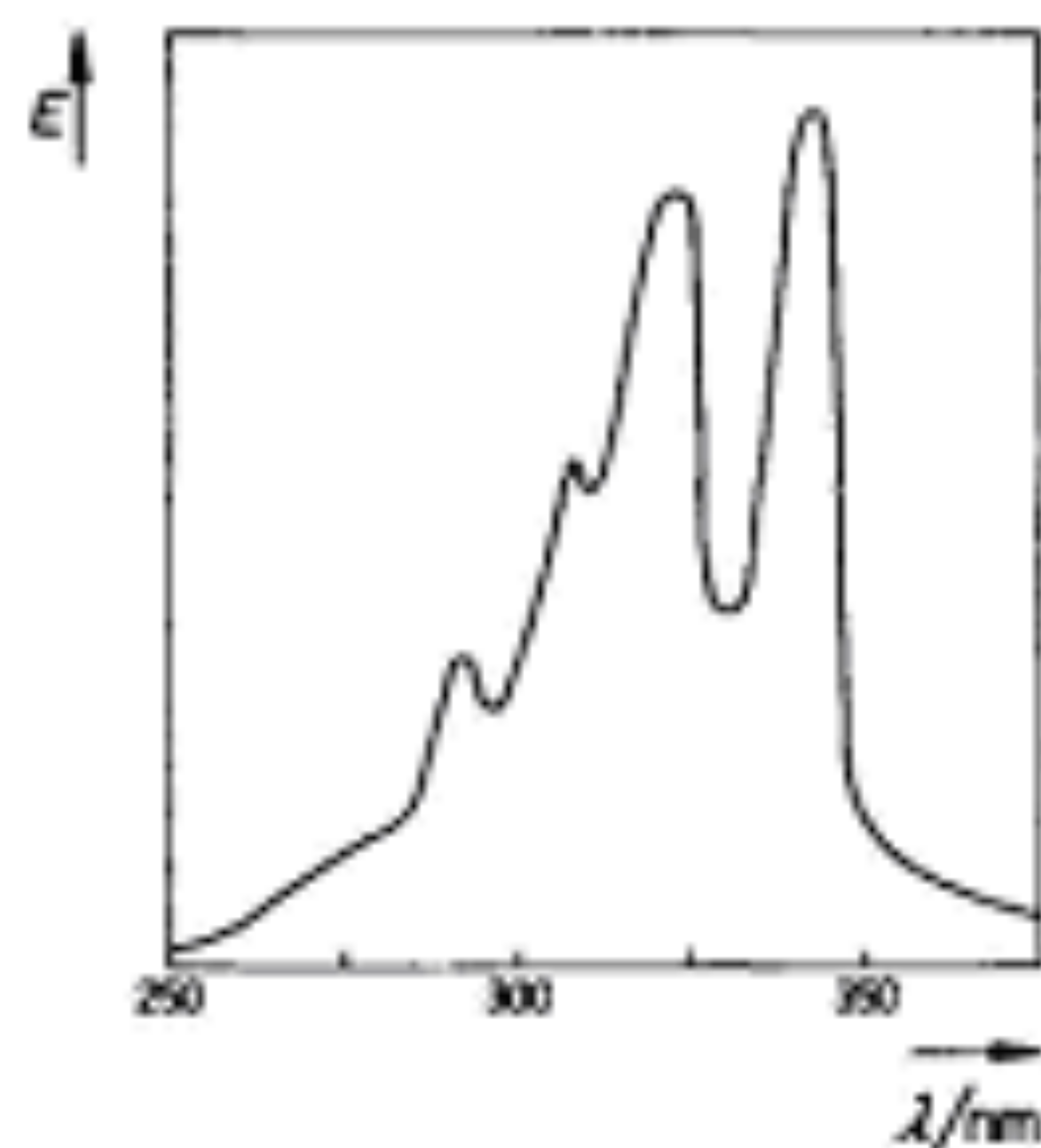
jsou nejsložitější. Skládají se ze širokých pásů odpovídajících přechodům elektronů z vazebných orbitalů σ a π (nebo z nevazebných orbitalů n) do orbitalů protivazebných σ^* a π^* . Nejčastější jsou přechody $\pi \rightarrow \pi^*$, které se vyskytují u sloučenin s dvojnými a trojnými vazbami, u aromatických sloučenin aj. U přechodu $n \rightarrow \pi^*$ jsou nevazebné elektrony excitovány do protivazebných π^* orbitalů. To je např. u látek s volným *elektronovým párem a současně elektrony* π (např. u látek se skupinou $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$). Konečně přechody $n \rightarrow \sigma^*$ se vyskytují u některých nenasycených aminů a organických látek, obsahující atom Br, I nebo S.

Energeticky nejnáročnější je přechod $\sigma \rightarrow \sigma^*$, se uskuteční např. v molekulách alkanů. Realizuje se fotonem s energií, která přísluší velmi krátkovlnnému ultrafialovému záření.

Existence širokých spektrálních pásů je dána tím, že přechod elektronu z vazebného do antivazebného orbitalu je doprovázen změnou rotačních a vibračních stavů. Jedinému přechodu elektronu odpovídá celá řada čar odpovídajících změnám rotace a vibrace, splývajících v jediný pás.



Schematické znázornění jemné struktury elektronového spektra.
 1 — elektronový pás; 2 — vibrační pásy;
 3 — rotační čáry



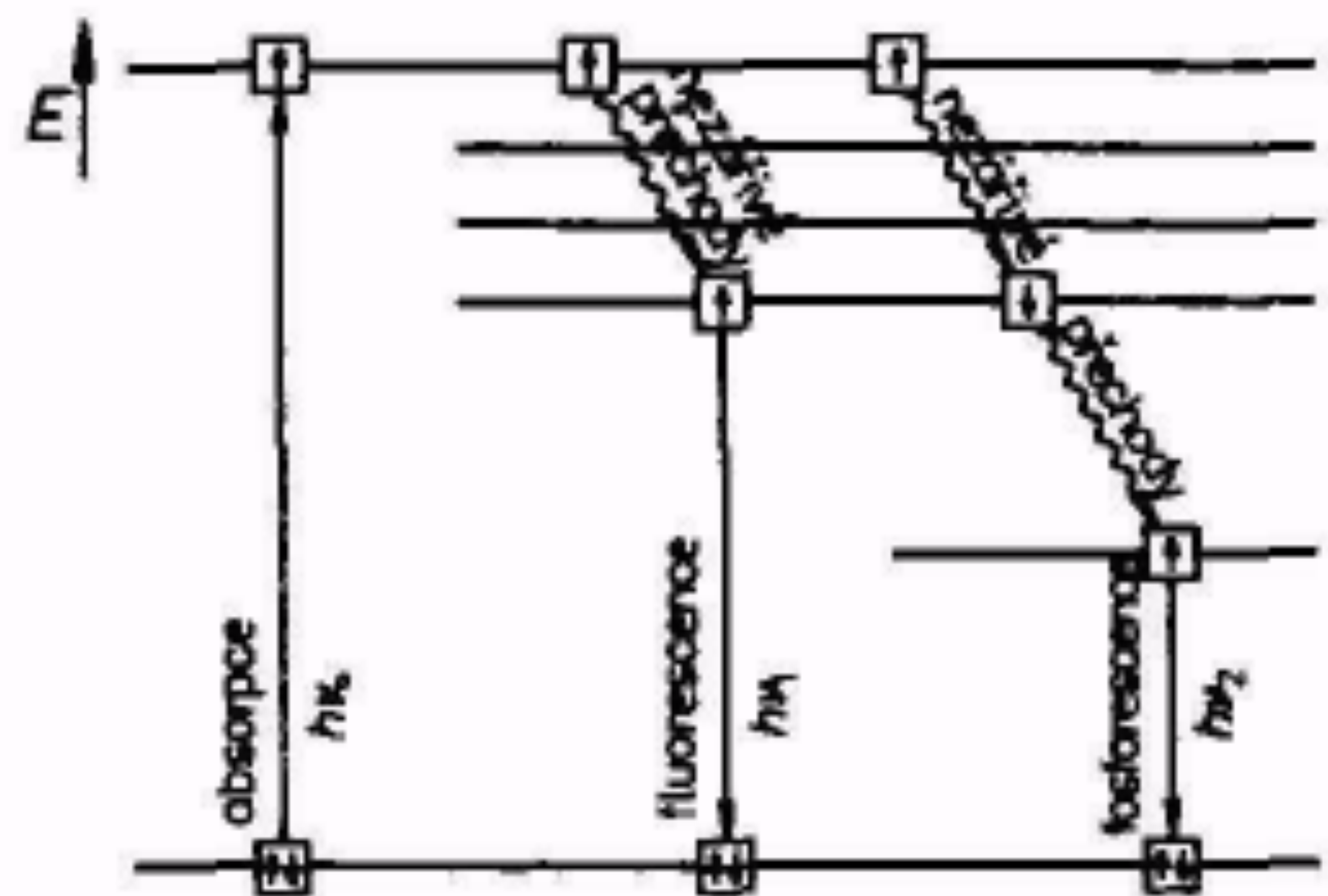
Elektronové absorpční spektrum molekuly $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_5\text{CH}_3$

LUMINISCENČNÍ SPEKTRA

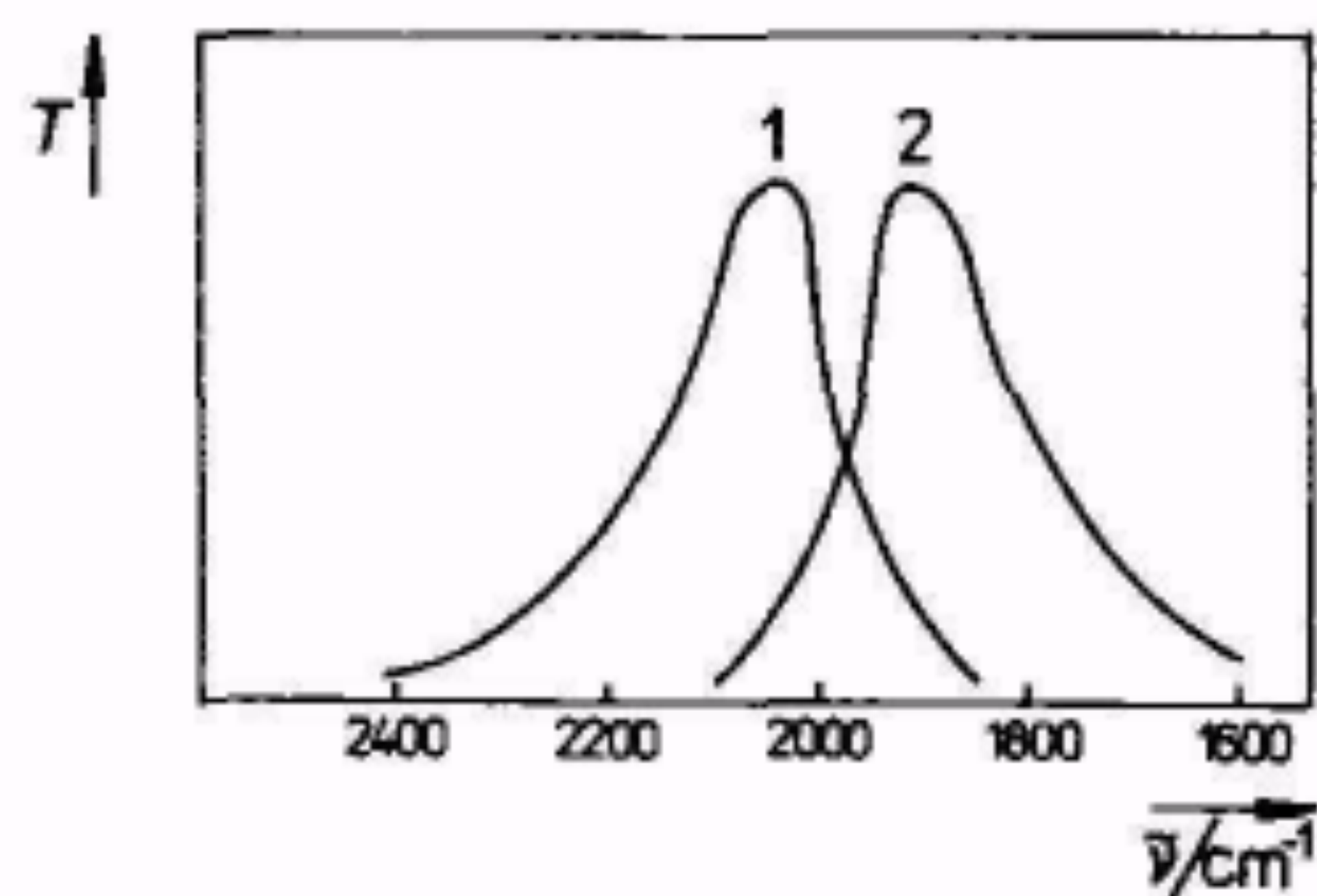
Při vzniku molekulových spekter jsme se zabývali absorpcí záření vhodné vlnové délky, při němž se molekuly dostaly do excitovaného stavu. Podívejme se nyní znovu, jakým způsobem se může molekula vrátit do základního stavu.

Při chaotickém tepelném pohybu se molekuly srážejí a předávají si energii. Tato energie je srovnatelná s energií potřebnou ke změně rotačních a v některých případech i vibračních stavů molekuly. Je-li změna rotačního nebo vibračního stavu realizována tímto způsobem, mluvíme o **nezářivých přechodech**. Molekuly většinu přijaté energie mění tímto způsobem na energii translační.

Některé molekuly však buď celou nebo část přijaté energie opět vyzáří do okolí. Tomuto jevu říkáme **luminiscence**. Podle doby τ , která uplyne mezi pochlacením energie a jeho luminiscenčním vyzářením, rozeznáváme **fluorescenci** ($\tau = 10^{-5}$ až 10^{-10} s) a **fosforescenci** ($\tau = 10^{-2}$ s až několik dnů). Rozdíl v průběhu fluorescence a fosforescence je znázorněn na obrázku:



Z mechanismu luminiscence je zřejmé, že záření emitované má vždy menší energii (větší vlnovou délku) než záření absorbované. Je-li např. **luminofor** (tj. látka vykazující luminiscenci) ozařován ultrafialovým světlem, emituje záření v oblasti viditelného světla. Tato vlastnost se často využívá. Ze známých a v praxi používaných luminoforů lze uvést některá organická barviva (eosin, fluorescein, rhodamin) a krystaly některých anorganických sloučenin s malou příměsí vhodných kovů (např. sulfid vápenatý s příměsí bismutu). Tyto látky poskytují emisní (fluorescenční) spektra, která mají pásový charakter a jsou téměř zrcadlovým obrazem spekter absorpčních.

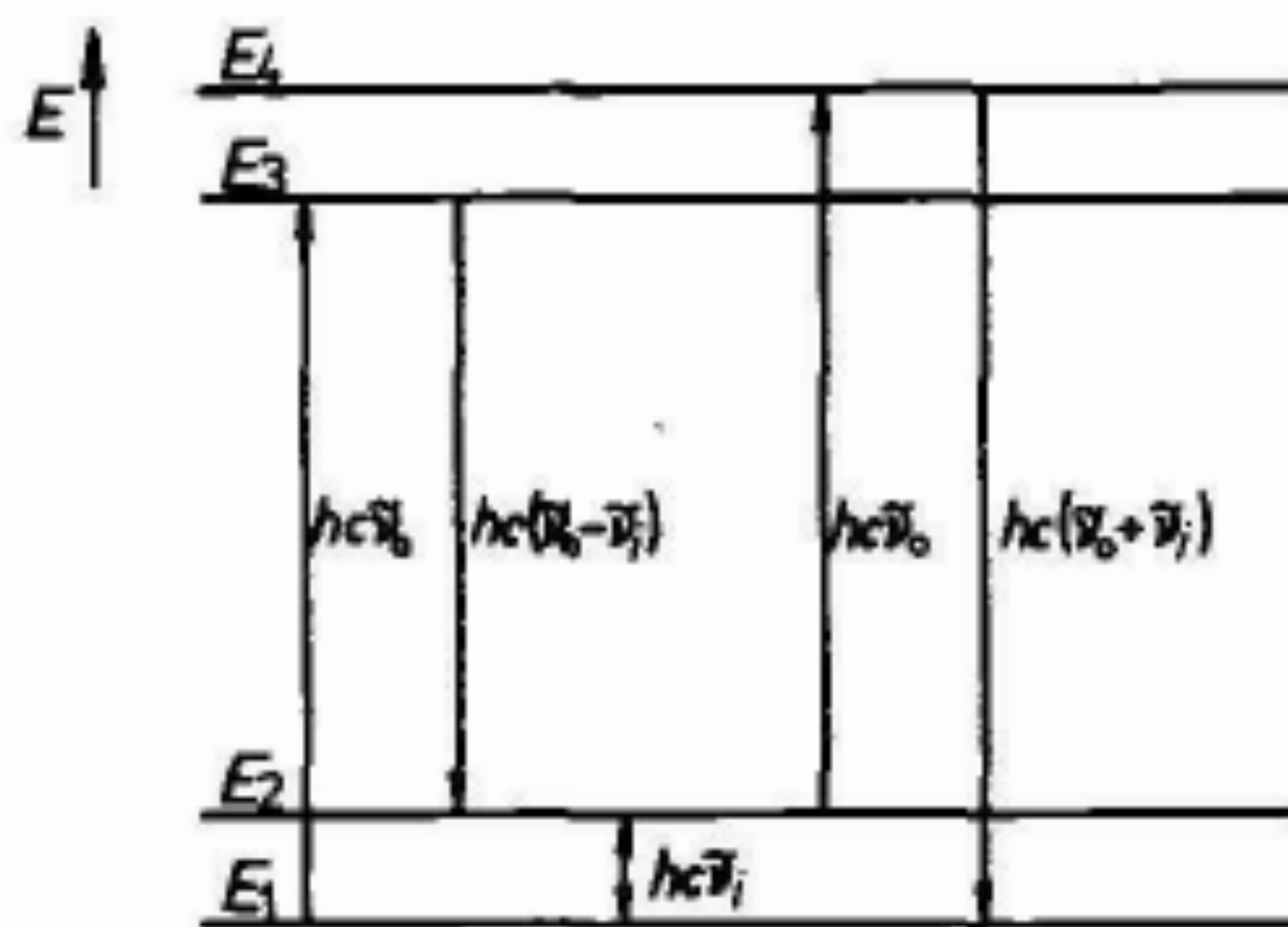


4.30 Spektrum vodného roztoku fluoresceinu. 1 — absorpční; 2 — fluorescenční

RAMANOVA SPEKTRA

Při výkladu rozptylu světla bylo uvedeno, že vzniká při interakcích fotonů s molekulami látek. Při průchodu monochromatického světla (fotonů o energii $h\nu_0$) látkami dochází k interakci fotonů s molekulami této látky.

Při interakci s fotonem přejde molekula do vyšší energetické hladiny E_3 . Vráť-li se do původního stavu (do základní hladiny s energií E_1), vyzáří totéž energetické kvantum, jaké předtím přijala, a dochází k **normálnímu (Rayleighovu) rozptylu beze změny frekvence**.



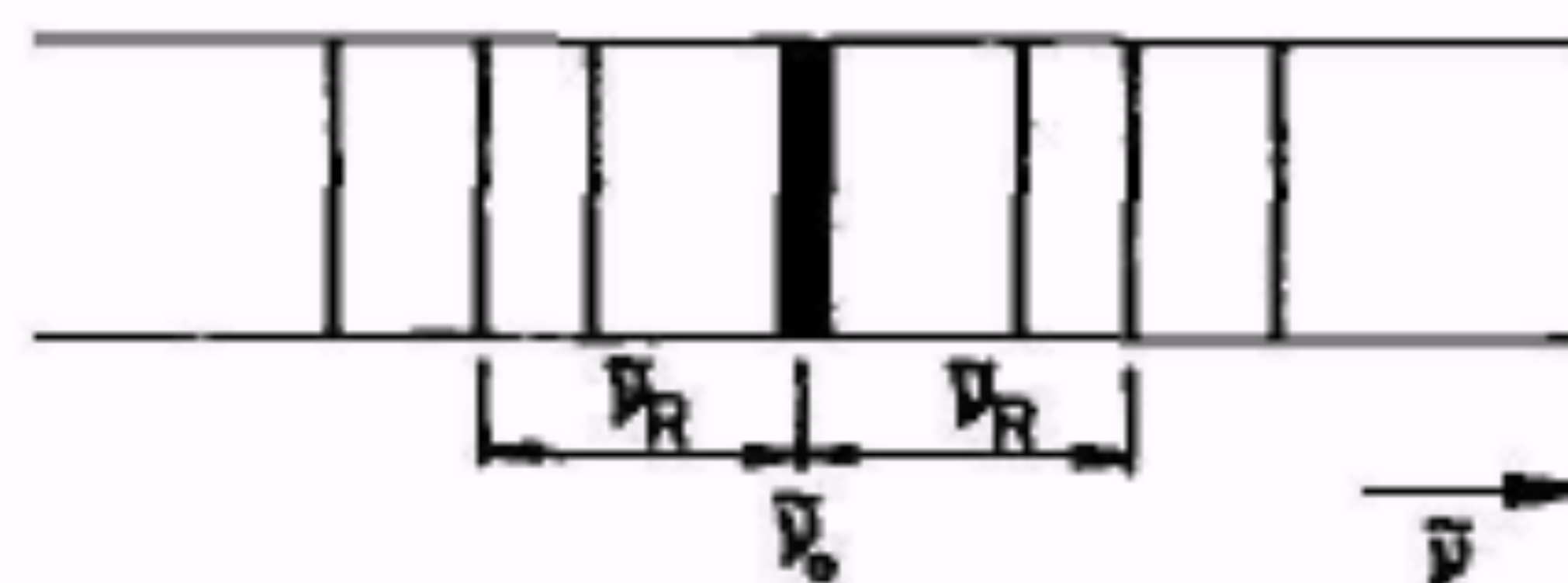
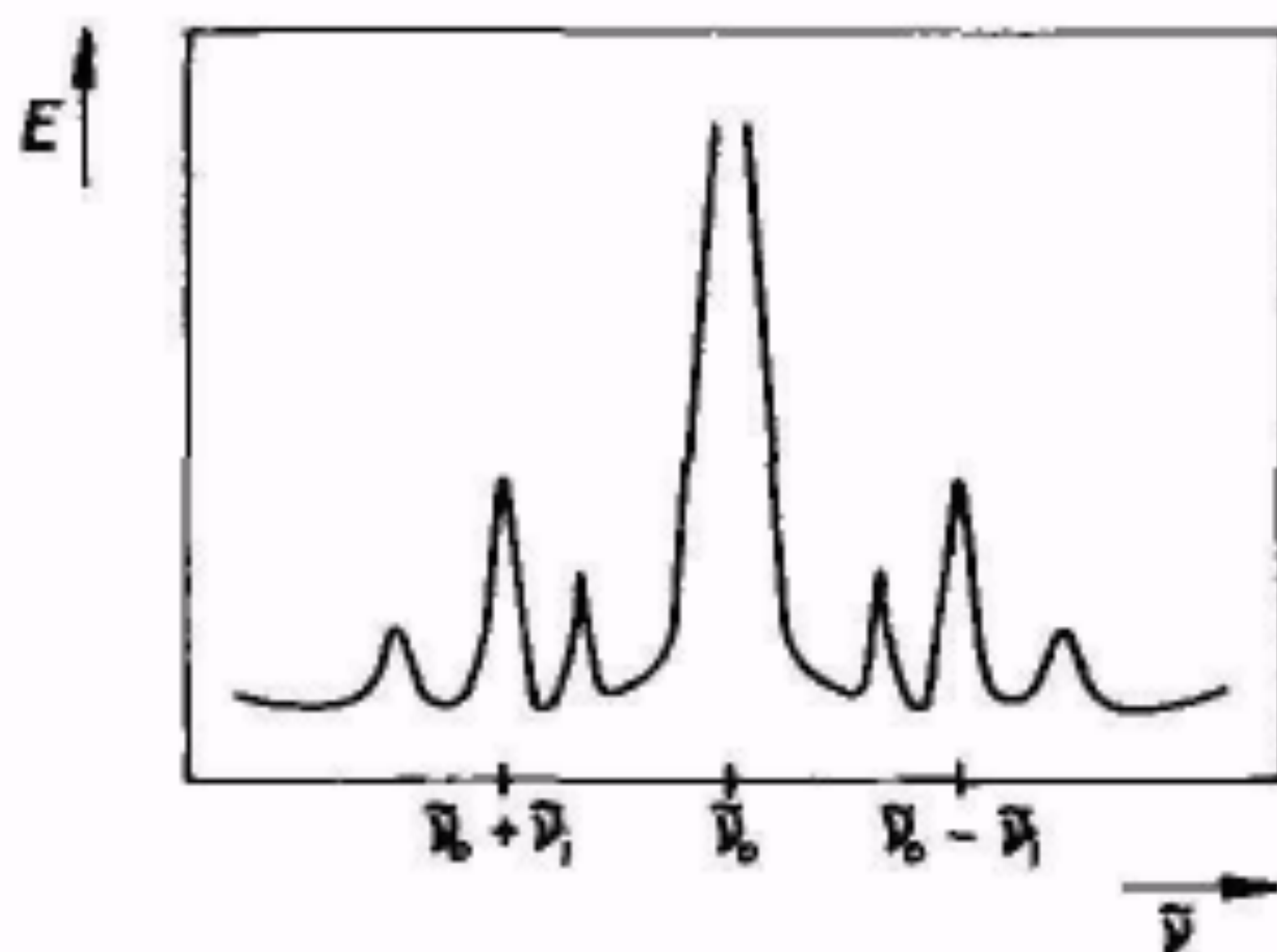
Tento obrazek je špatně!

Rozptýlené (sekundární) záření má stejný vlnčet ν_0 jako primární budící záření. Ukazuje se však, že v rozptýleném sekundárním záření jsou v malé míře i **fotony s jinou energií** odpovídající **vlnčtu** ν_i . Teoreticky bylo odvozeno Smékalem (1923) a experimentálně potvrzeno Ramanem (1928), že absolutní hodnoty rozdílu

$$|\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_0| = \tilde{\nu}_R$$

závisí na změnách rotačně vibračních stavů molekul, a jsou proto úměrné rozdílům energií různých rotačně vibračních stavů molekuly.

Molekula po excitaci fotonem s energií $h\nu_0$ se nevrátí z hladiny s energií E_3 zářivým přechodem do základního stavu, ale do vyšší vibračně rotační hladiny s energií E_2 . Vyzářený foton má menší energii $hc(\nu_0 - \nu_i) = (E_3 - E_2)$ než foton pohlcený s energií $h\nu_0 = (E_3 - E_1)$. Tento Ramanův vlnčet $\nu_r = (\nu_0 - \nu_i)$ odpovídá záření s větší vlnovou délkou, než mělo záření primární. (**Stokesova větev**) Dostane-li se molekula nezářivým přechodem (tepelnou excitaci při laboratorní teplotě) již na vibračně rotační hladinu E_2 , pak absorpcí fotonu s energií $h\nu_0$ se dostane na energetickou hladinu E_4 . Vrátí-li se molekula do základního stavu (energie E_1) zářivým přechodem, má vyzářený foton energii $hc(\nu_0 + \nu_i) = (E_4 - E_1)$. Ramanův vlnčet $\nu_r = (\nu_0 + \nu_i)$ odpovídá záření s menší vlnovou délkou, než mělo primární záření. (**Antistokesova větev**)



4.32 Ramanovo spektrum NH_3 .
 a — závislost energie na vlnočtu; b — čáry ve spektru

SPEKTRA NUKLEÁRNÍ MAGNETICKÉ REZONANCE A ELEKTRONOVÉ SPINOVÉ REZONANCE

Rotujícím elektronům přísluší **elektronový spin** a současně určitý **magnetický moment elektronu**. Nukleonům jádra přísluší obdobně **jaderný spin** a tato rotace vyvolává určitý **magnetický moment jádra**. Hodnota kvantového čísla jaderného spinu I závisí na protonovém a nukleonovém čísle jádra a je rovna nule nebo je celistvým násobkem jedné poloviny.

U jader se sudým protonovým i nukleonovým číslem je I rovno nule, tato jádra mají nulový spin.

Jádra se sudým nukleonovým a lichým protonovým číslem mají spin poločíselný a jádra s lichým nukleonovým i protonovým číslem mají spin celočíselný.

Kvantová čísla I pro některá jádra jsou: ^1H $\frac{1}{2}$; ^2H 1 ; ^3H $\frac{1}{2}$; ^{12}C 0 ; ^{13}C $\frac{1}{2}$; ^{14}N 1 ; ^{15}N $\frac{1}{2}$; ^{16}O 0 ; ^{17}O $\frac{5}{2}$; ^{18}O 0 . Pro magnetický moment μ_m jádra pak platí:

$$(\mu_m)_i = \gamma \sqrt{I(I + 1)}$$

γ je jaderný gyromagnetický poměr, což je konstanta, charakteristická pro dané *jádro*.

Umístíme-li do magnetického pole částici s magnetickým momentem, závisí její energie na orientaci jejího magnetického momentu. Z teorie plyne, že částice se spinem 1/2 se může nacházet ve dvou energetických stavech, které se liší o ΔE :

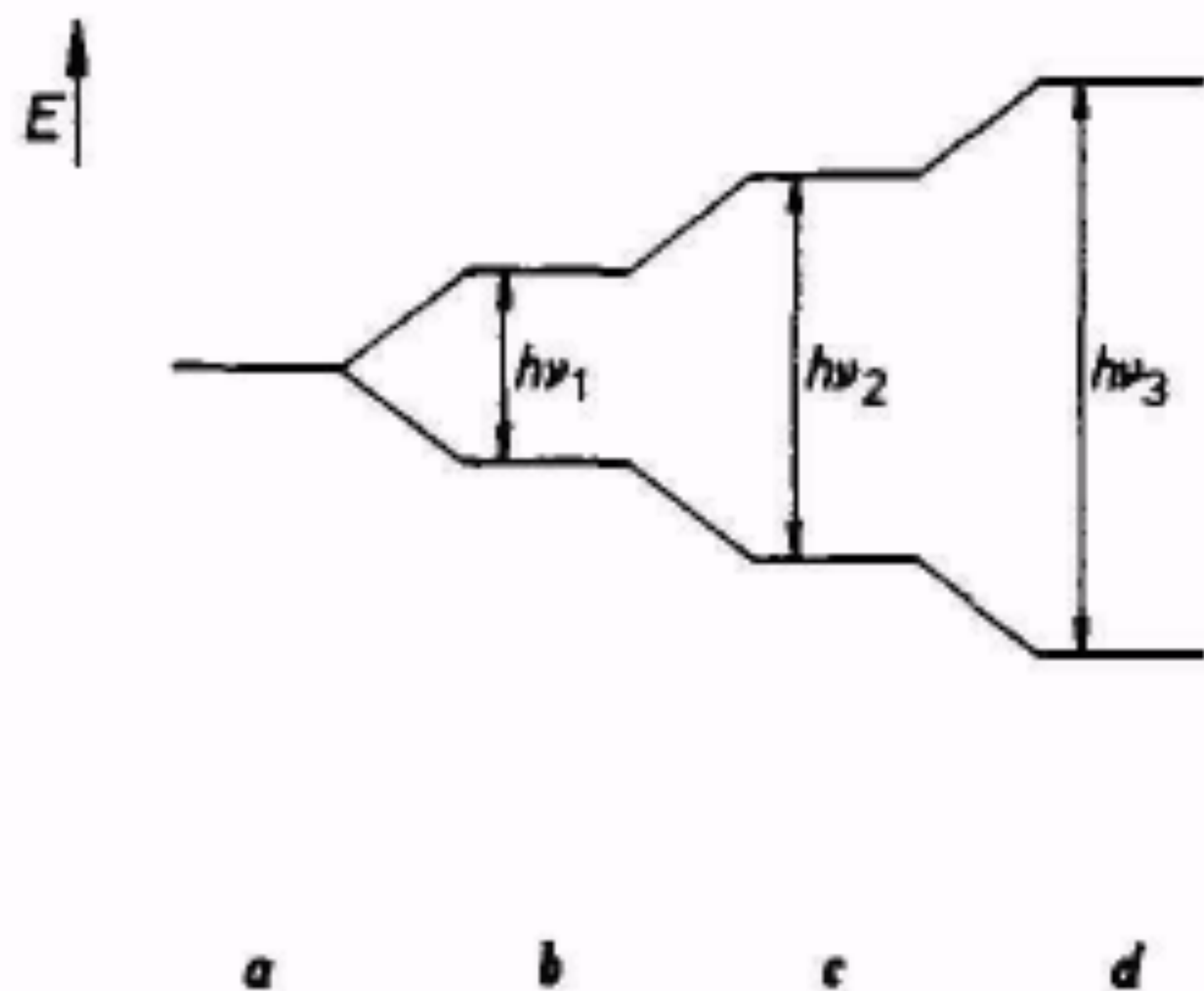
$$\Delta E = h\nu = k\gamma H$$

V magnetickém poli tedy dochází k **rozštěpení energetických hladin jaderného spinu**, které je tím větší, čím větší je intenzita vnějšího magnetického pole H .

Proto také frekvence záření absorbovaného jádrem při přechodu do vyššího energetického stavu (nazýváme ji rezonanční frekvencí)

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{k}{h} \gamma H$$

Ta je úměrná intenzitě vnějšího magnetického pole H . Vložíme-li do tohoto magnetického pole molekuly s nenulovým jaderným magnetickým momentem, orientují se magnetické momenty vzhledem k vnějšímu poli do nejvýhodnějšího kvantového stavu, tj. do hladiny s nejnižší energií. **Přechod do energeticky vyšší hladiny je možný jen tehdy, přijme-li molekula z okolí foton o energii $h\nu$** , která se rovná právě rozdílu energetických stavů jaderného spinu. Energie potřebná k těmto přechodům je velmi malá a leží v radiofrekvenční oblasti záření.



4.33 Vliv vnějšího magnetického pole na rozštěpení energetických hladin jaderného spinu. Intenzita magnetického pole H je: $a - H_0 = 0$; $b - H_1$; $c - H_2$; $d - H_3$; $H_0 < H_1 < H_2 < H_3$

Vzorek látky obsahující molekuly s nenulovým jaderným magnetickým momentem vložíme do magnetického pole o konstantní intenzitě H .

Na vzorek působíme elektromagnetickým zářením a sledujeme jeho intenzitu E při plynulé změně jeho frekvence. Při dosažení rezonanční frekvence je energie fotonů $h\nu$ pohlcena za současného přechodu jader do vyššího energetického stavu.

Protože k těmto přechodům dochází, když je frekvence pohlceného záření $h\nu$ v rezonanci s hladinami jaderného spinu, nazývá se tato metoda **nukleární magnetická rezonance (NMR)**.

Spárované elektrony v elektronovém obalu molekul působí diamagneticky (zeslabují intenzitu vnějšího magnetického pole), a tím ovlivňují rezonanční frekvenci. Protože toto ovlivnění rezonanční frekvence závisí na struktuře molekul, nazývá se tato změna charakteristické rezonanční frekvence chemický posun.

Chemický posun jakékoliv látky se uvádí relativně vzhledem k nějakému standardu.

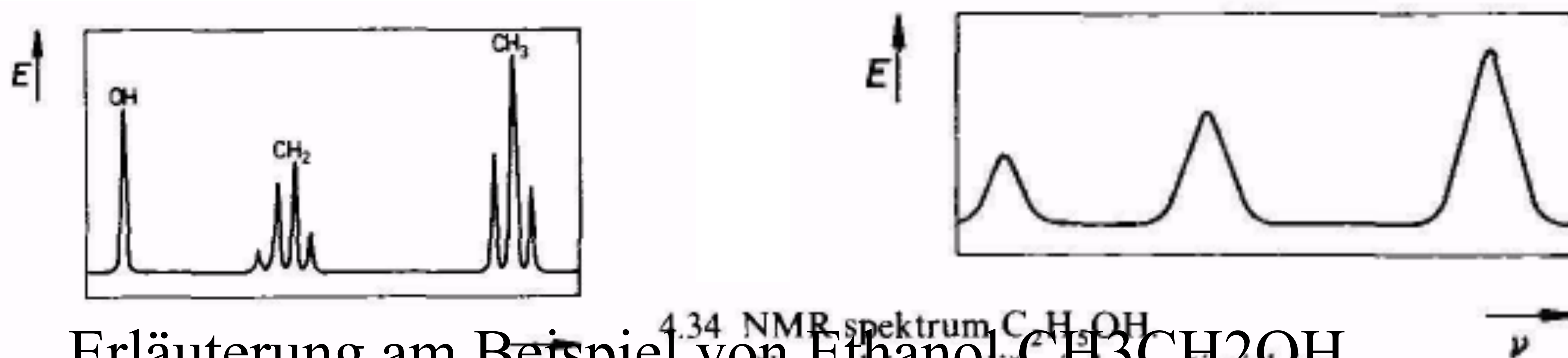
Relativní chemický posun δ pak vypočítáme ze vztahu:

$$\delta = \frac{H - H_{st}}{H_{st}}$$

H (resp. H_{st}) je rezonanční intenzita vnějšího magnetického pole, při které studovaná látka (resp. látka srovnávací) absorbuje radiofrekvenční záření.

V chemii se nejčastěji využívá chemický posun jader vodíku — protonů. Mluvíme pak o **protonové NMR**.

Nukleární magnetickou rezonancí lze určit vodík vázaný v různých charakteristických skupinách a u jednoduchých organických látek lze z těchto spekter určit přímo jejich strukturu.



4.34 NMR spektrum C_2H_5OH
 a — při vysokém rozlišení; b — při nízkém rozlišení
 Erläuterung am Beispiel von Ethanol CH_3CH_2OH

Analogicky jako molekuly s nenulovým jaderným magnetickým momentem se chovají i molekuly s *nenulovým elektronovým magnetickým momentem* (s nepárovým elektronem). Lze měřit spektra **elektronové paramagnetické rezonance (EPR)** zvaná též spektra **elektronové spinové rezonance (ESR)**.

Hlavní rozdíl mezi NMR a EPR je v energii fotonů potřebných k převedení elektronového magnetického momentu ze stavu energeticky nižšího do energeticky vyššího stavu, která je u EPR asi tisíckrát větší než u MNR. Proto v případě EPR pracujeme v oblasti mikrovlnného záření.

Použití spekter EPR je dáno principem jejich vzniku — lze je využít ke studiu struktury *molekul či iontů s nepárovými elektrony* (komplexy, radikály aj.).