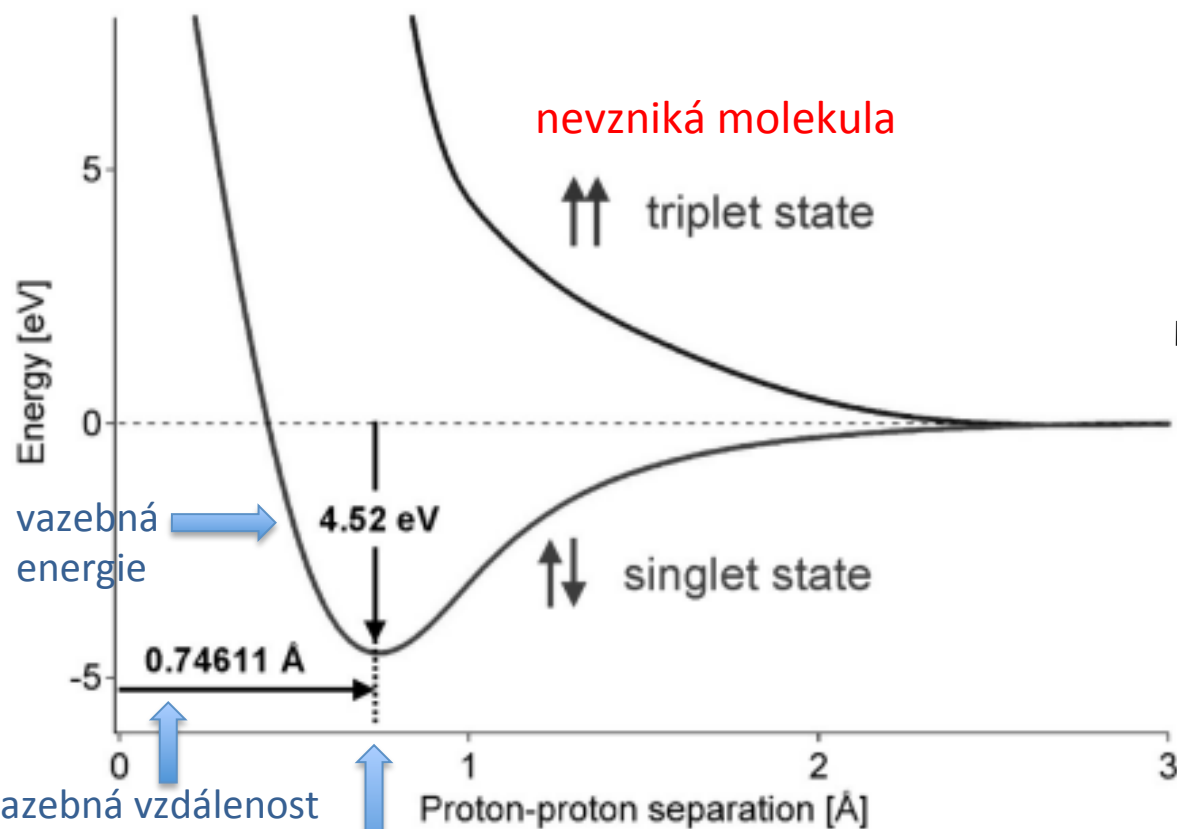


Molekula

- An electrically neutral entity consisting of more than one atom ($n > 1$). Rigorously, a molecule, in which $n > 1$ must correspond to a depression on the potential energy surface that is deep enough to confine at least one vibrational state. (IUPAC Gold Book)

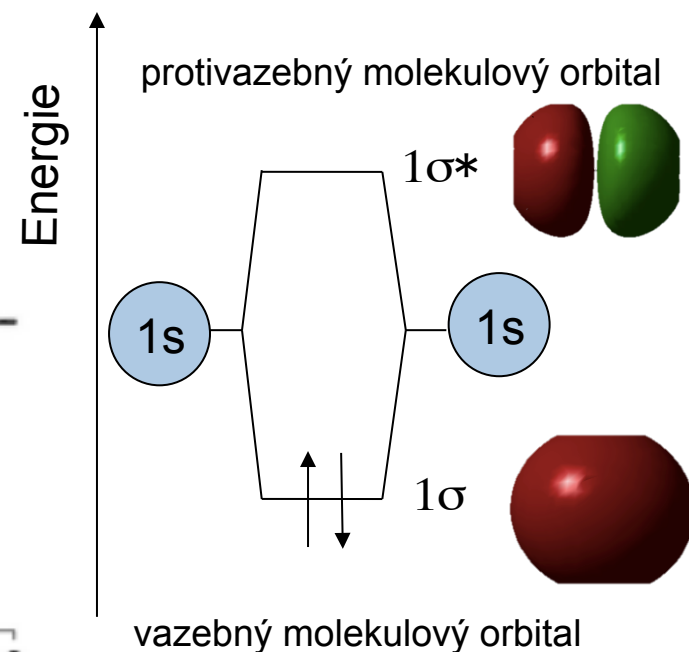
Molekula H₂

křivka potenciální energie $E = f(R)$



$$\frac{dE}{dr} = 0$$

Kovalentní vazba vzniká v důsledku účinného překryvu elektronových obalů atomů

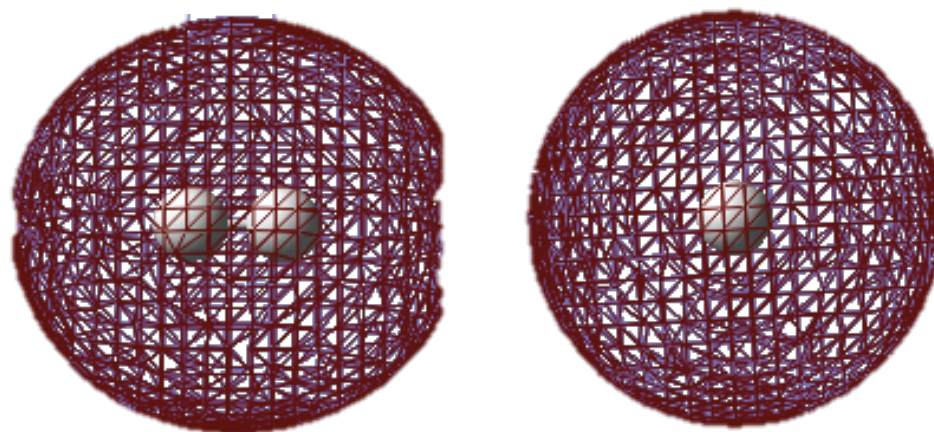


Vazebný řád (Bond Order)

$$BO = \frac{n_{\text{bonding}} - n_{\text{antibonding}}}{2}$$

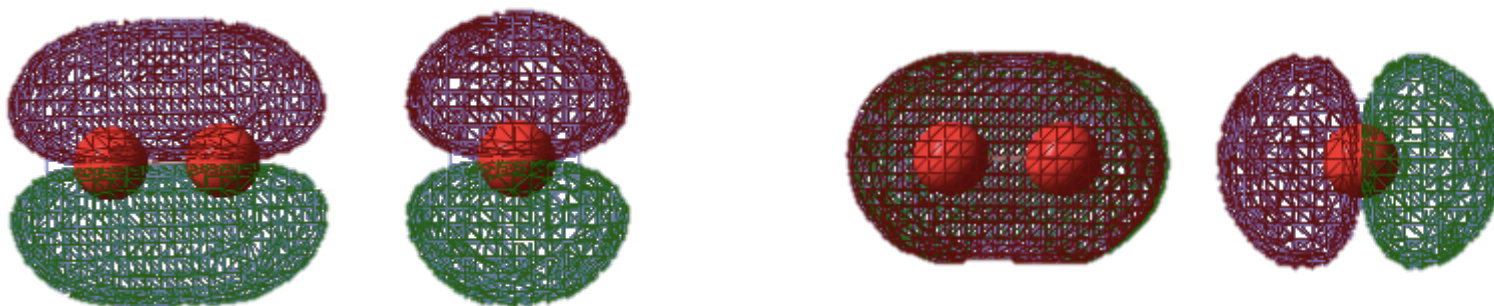
σ – MO orbital

- je válcově symetrický podle spojnice atomových jader a má zvýšenou el. hustotu na spojnici jader



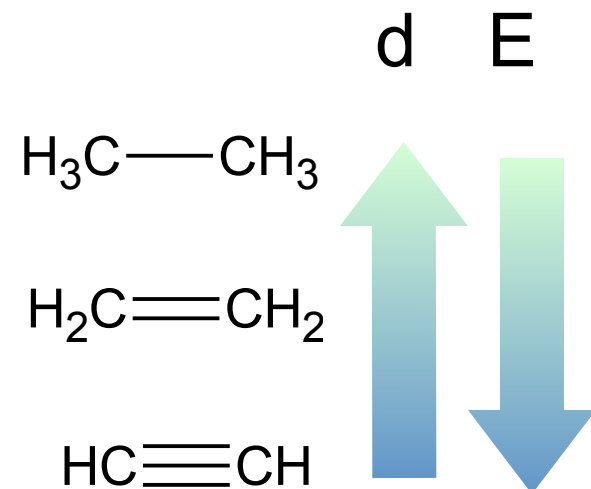
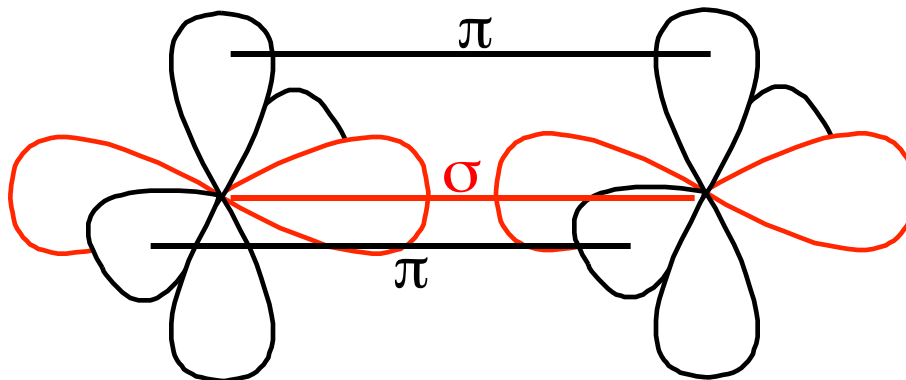
π - orbitals

- v rovině spojnice jader je nulová el. hustota
- nad a pod ní je zvýšená el. hustota
- možnost snadné degenerace



Násobné vazby

- mezi dvěma partnery může vzniknout i více vazeb – hovoříme o násobných vazbách
 - jednoduchá vazba (obvykle σ)
 - dvojná (obvykle σ a π)
 - trojná (obvykle σ a 2π)

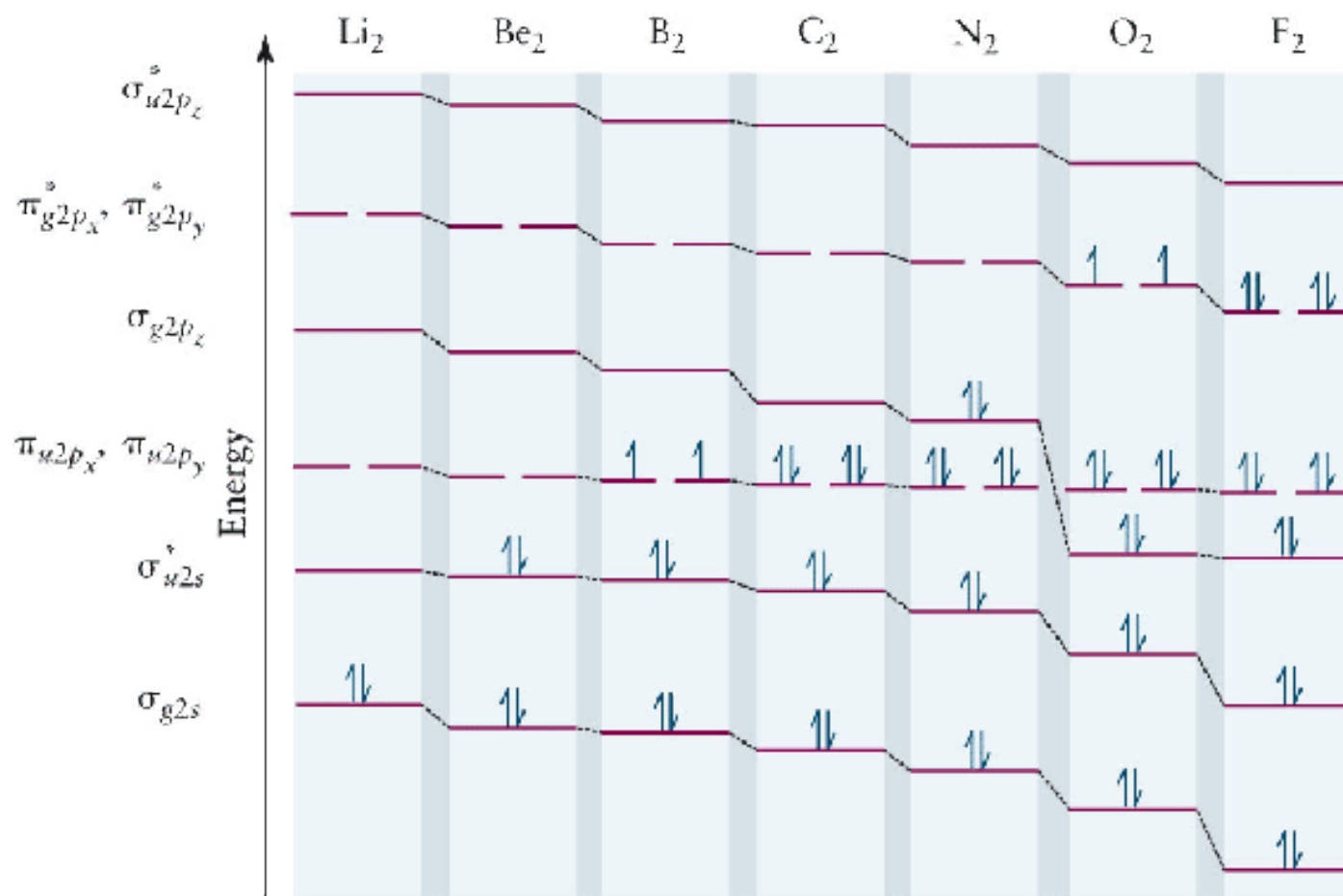


Charakteristiky vazeb

délka běžné kovalentní vazby: 100-200 pm, běžná energie kovalentní vazby ~400 kJ/mol

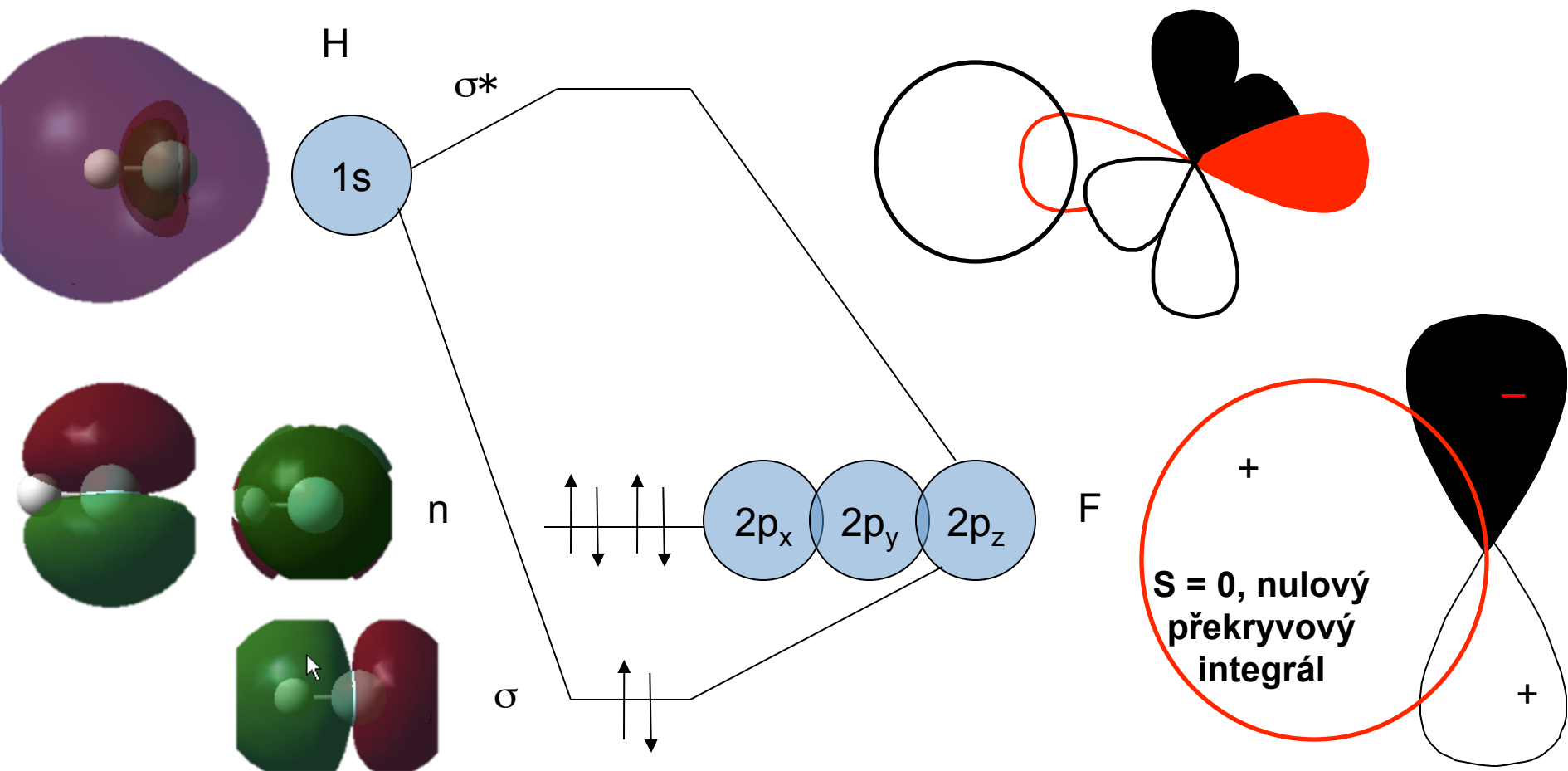
	délka 10^{-10} m	energie kJ.mol ⁻¹		délka 10^{-10} m	energie kJ.mol ⁻¹
C-H	1.10	373	N-H	1.01	390
C-C	1.54	348	N-N	1.48	159
C=C	1.34	620	N=N	1.26	419
C C	1.20	814	P-H	1.40	319
C-F	1.40	473	O-H	0.96	466
C-Cl	1.76	331	S-H	1.30	348
C-Br	1.94	277	Si-H	1.50	318
C-I	2.13	239	Si-F	1.80	542
C-N	1.47	293	Si-Cl	2.10	361
C=N	1.27	616	Si-Br	2.30	289
C-O	1.43	344	Si-I	2.50	214
C=O	1.21	708	C-Hg	2.10	218

Homonukleární dvouatomové mol.



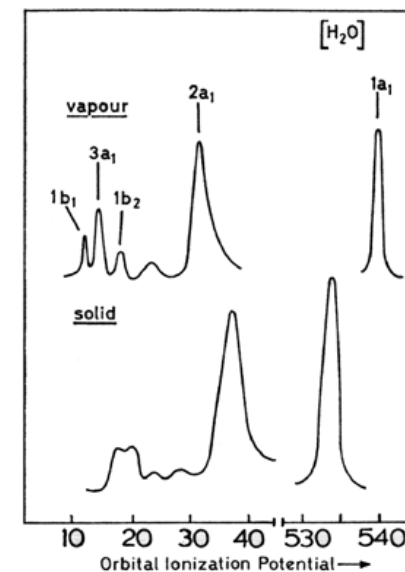
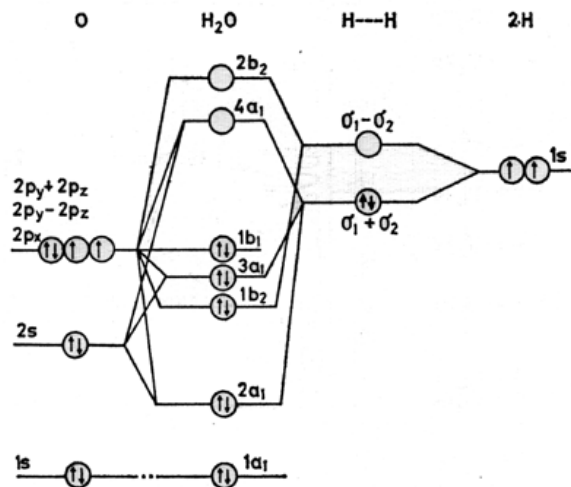
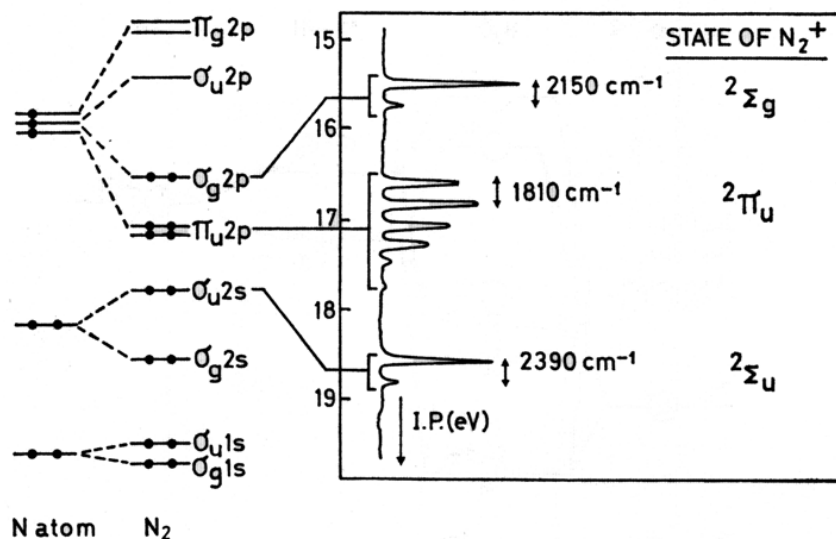
kombinují se orbitály s podobnou energií

Heteronukleární molekuly



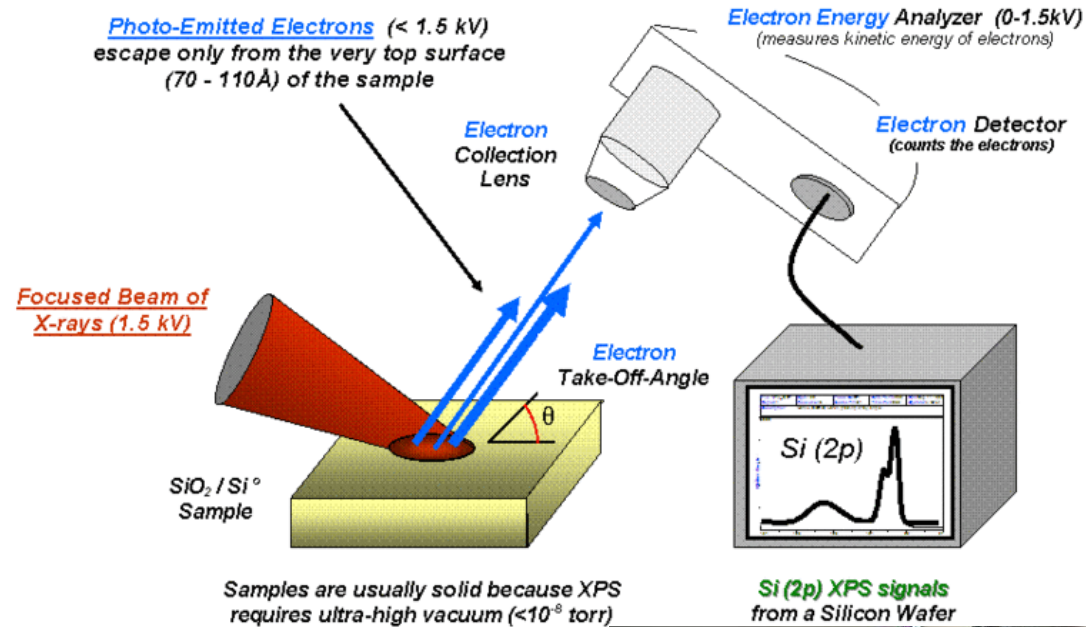
Elektronické stavy molekul

- Elektrony obsazují molekulové orbitály (σ , σ^* , π , π^* , n ...)
- Lze je měřit fotoelektronovou spektroskopií

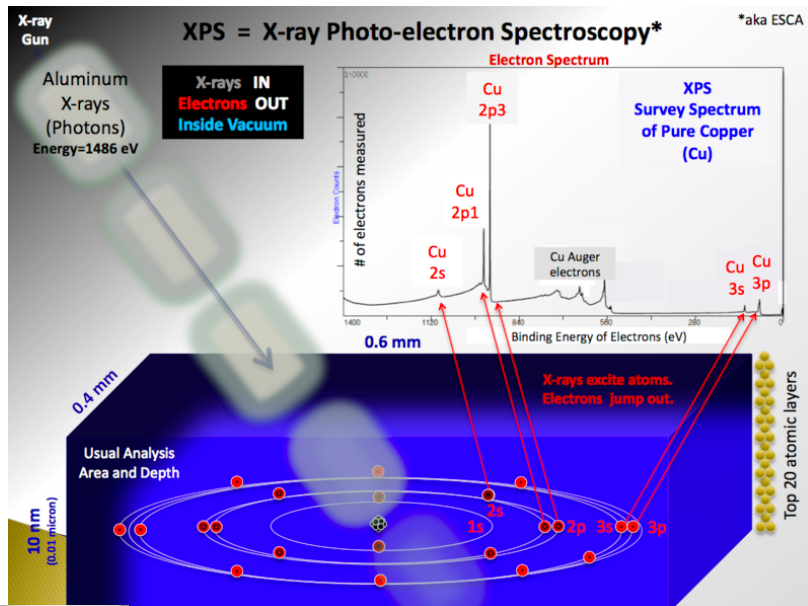


měří prvkové složení, empirický vzorec, chemický a elektronický stav prvků v materiálu (měření vyžaduje velmi vysoké vakuum – UHV)

XPS



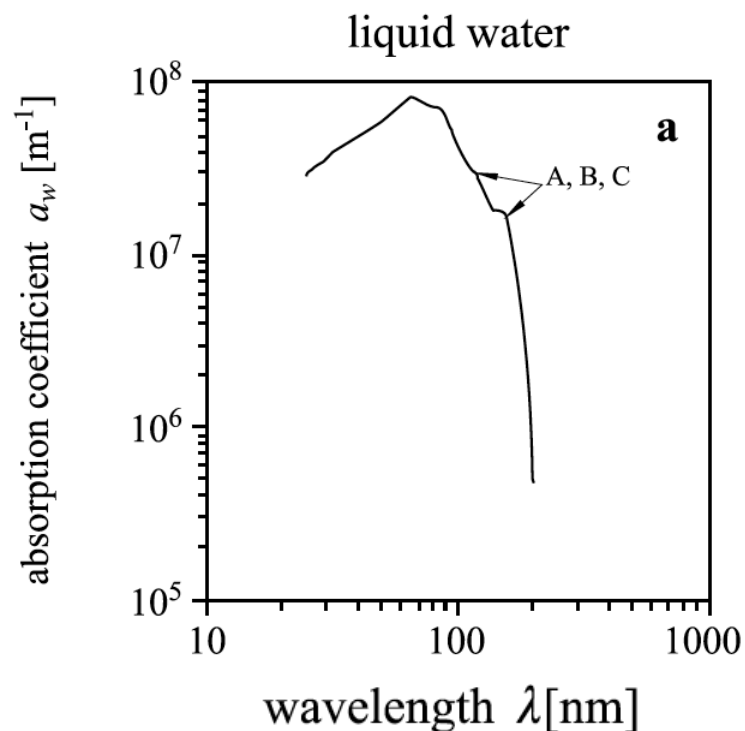
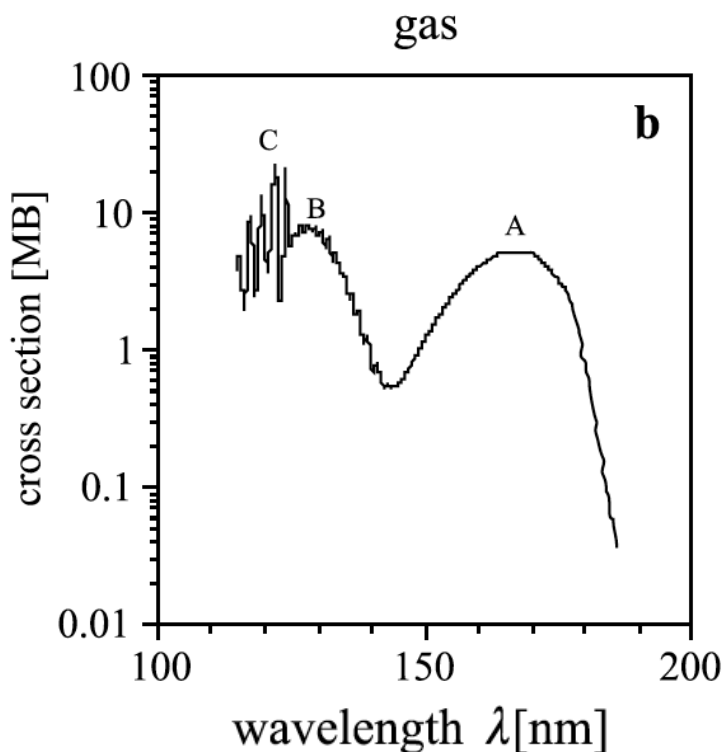
Samples are usually solid because XPS requires ultra-high vacuum (<10⁻⁸ torr)

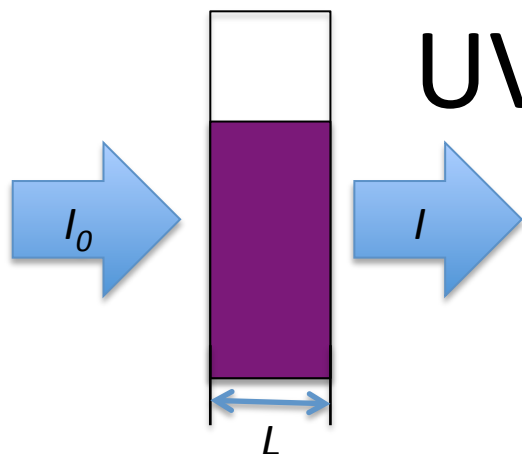


UV/VIS spektra molekul

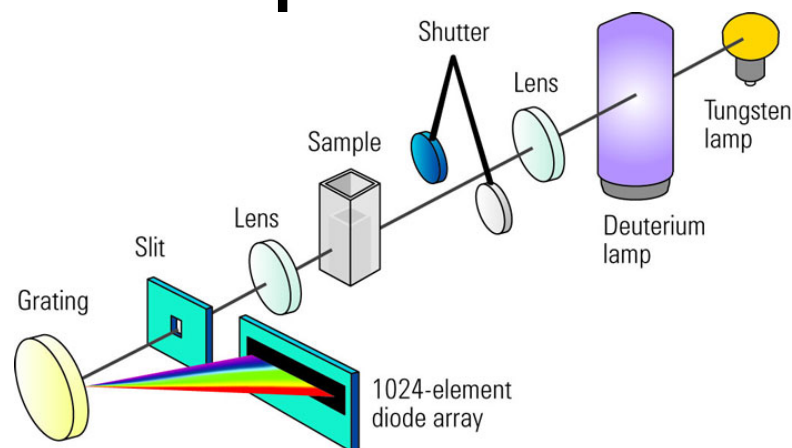
- Excitace elektronů UV/VIS fotony

Electronic UV absorption spectra of water:





UV/VIS Spektroskopie



$$T_{\lambda} = \frac{I_{\lambda}}{I_{0,\lambda}} \quad \text{transmittance}$$

$$dI_{\lambda} = -\kappa_{\lambda} c I_{\lambda} dl$$

$$\frac{dI_{\lambda}}{I_{\lambda}} = -\kappa_{\lambda} c dl, \quad \int_{I_0}^I \frac{dI_{\lambda}}{I_{\lambda}} = -\kappa_{\lambda} c \int_0^L dl$$

$$\ln \frac{I_{\lambda}}{I_{0,\lambda}} = -\kappa_{\lambda} c L, \quad \log \frac{I_{\lambda}}{I_{0,\lambda}} = -\epsilon_{\lambda} c L, \quad \ln(10) \epsilon_{\lambda} = \kappa_{\lambda}$$

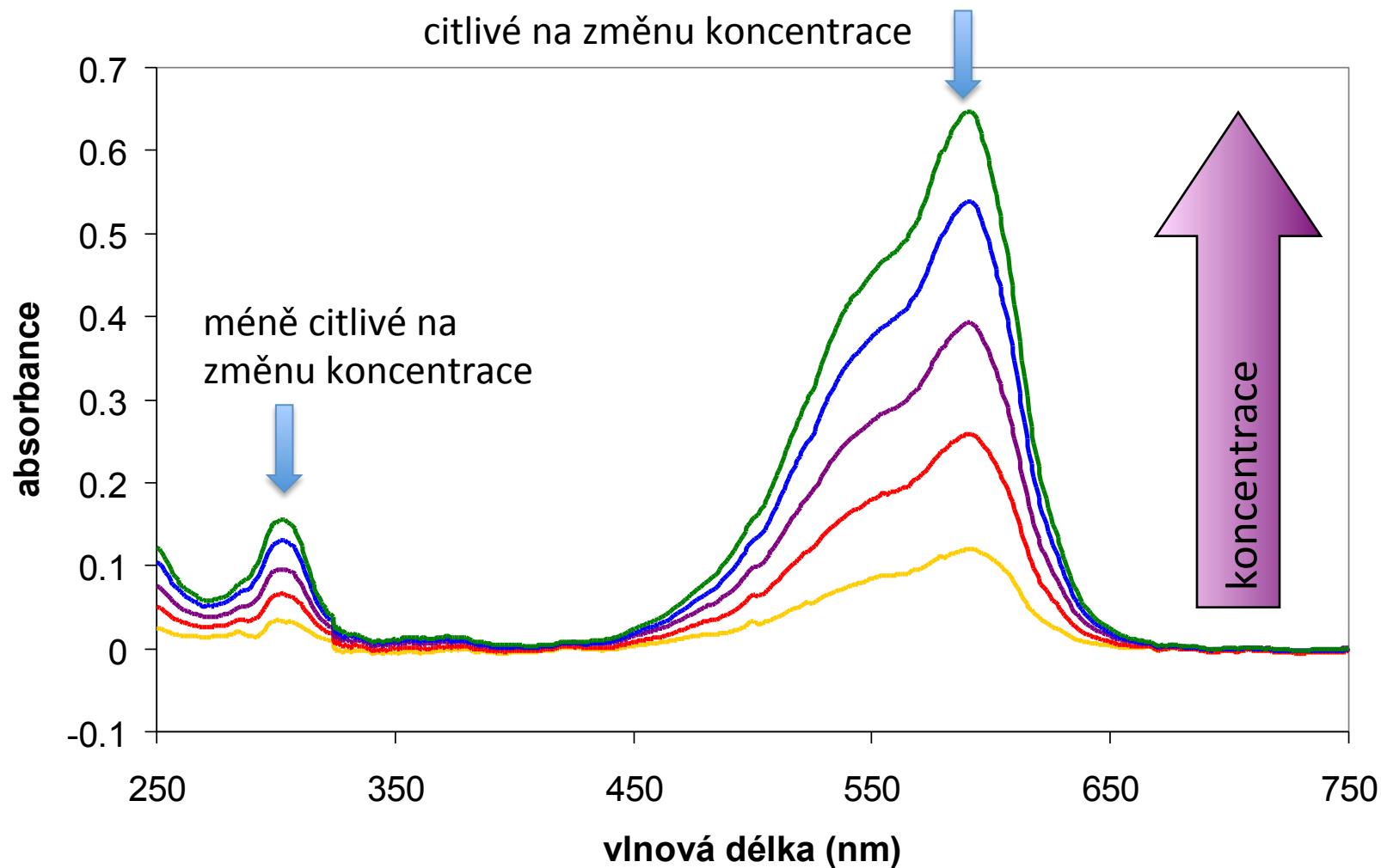
$$-\log T_{\lambda} = A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} c L$$

A ... absorbance
Lambertův-Beerův zákon

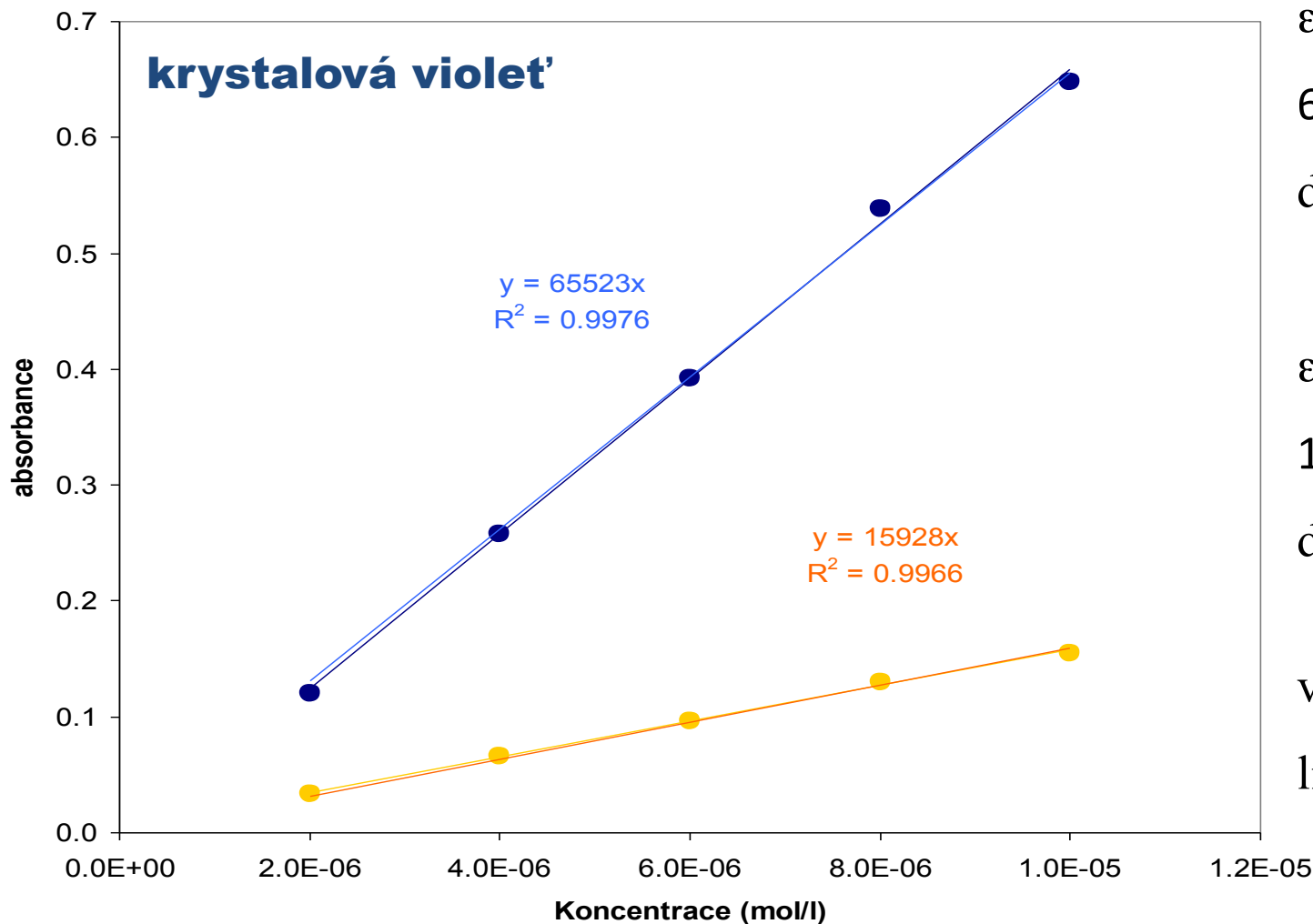
ϵ_{λ} ... molární absorpční koeficient
c ... koncentrace L ... délka opt. dráhy



UV/VIS Spektrum



Lambertův-Beerův zákon

 $\epsilon(591\text{nm})$

65523

 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ $\epsilon(303\text{nm})$

15928

 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

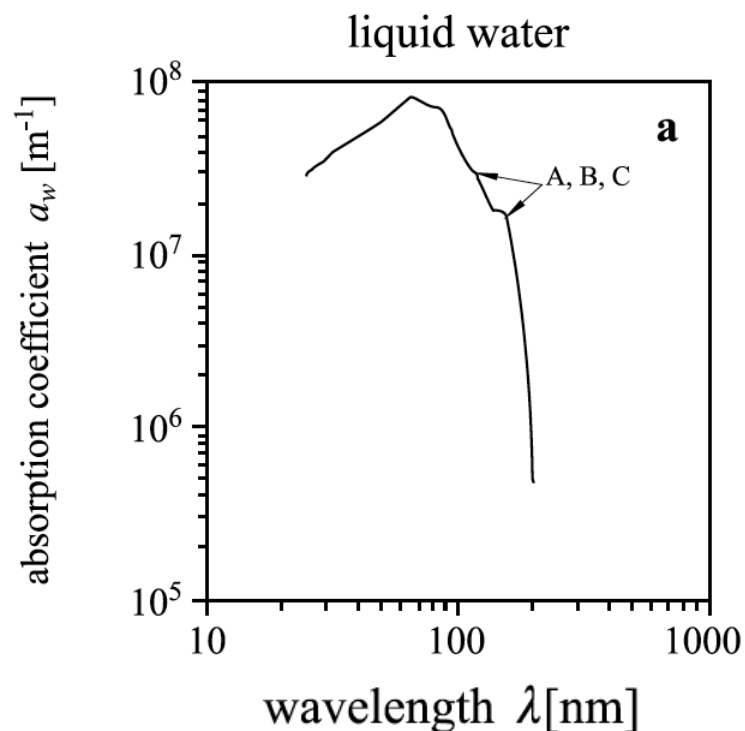
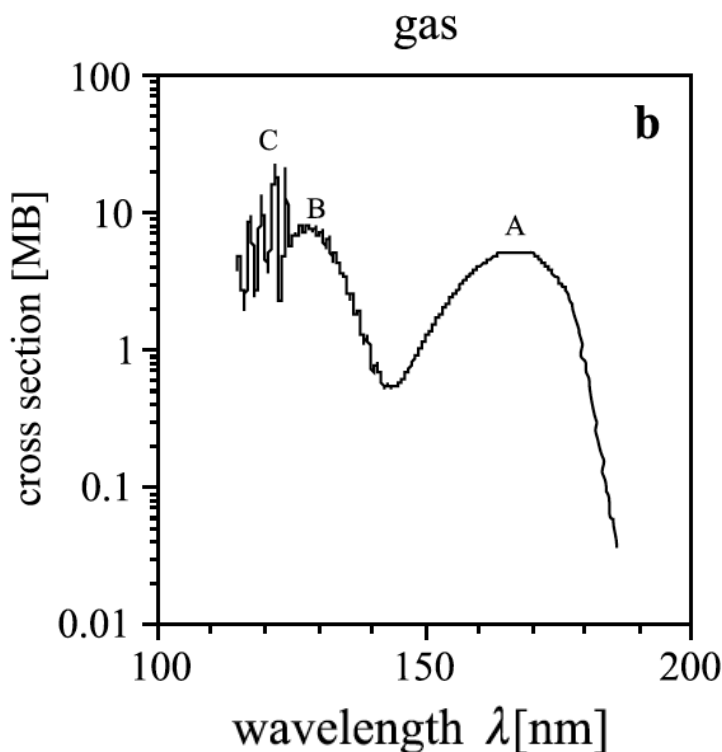
vypočteno

lineární regresí

UV/VIS spektra molekul

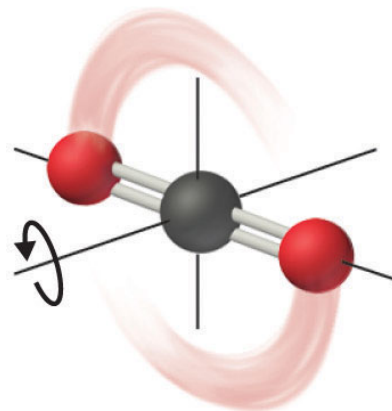
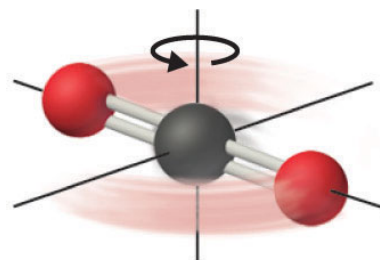
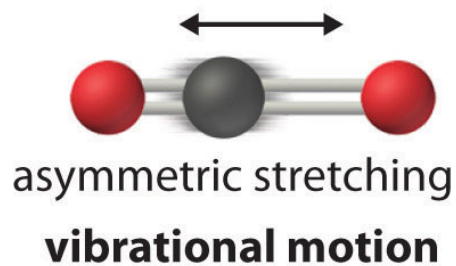
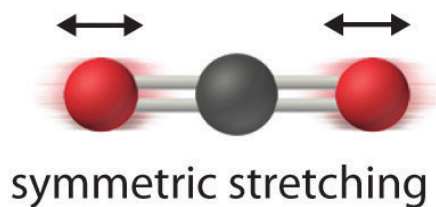
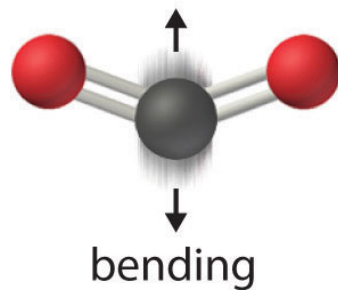
- Spektra jsou spojitá ne čarová jako u atomů

Electronic UV absorption spectra of water:



Wozniak B., Dera J. (2007). Atmospheric and Oceanographic Sciences Library. New York: Springer Science+Business Media. LLC. ISBN 978-0-387-30753-4.

“Vnitřní pohyb molekul”



rotational motion

Ukázka vibrací molekuly vody



Molekuly mají vibrační a rotační stavy

- Stupně volnosti $3N$ (počet atomů/jader)
 - 3 translační (v osách x, y, z)
 - 3 rotační (pro lineární 2 rotační)
 - $3N-6$ ($3N-5$ pro lineární) vibračních stupňů
- Vibrační o rotační stavy jsou kvantované

Harmonický oscilátor

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) hc\tilde{\nu}, \quad n = 0, 1 \dots$$

vibrační frekvence

vibrační kvantové číslo

$$E_0 = \frac{1}{2} hc\tilde{\nu} \quad \text{Energie základní vibrační hladiny}$$

$$E_{n+1} - E_n = hc\tilde{\nu} \quad \text{hladiny jsou ekvidistantní}$$

Rigidní rotor

$$E_J = J(J+1)hcB, \quad J = 0, 1 \dots$$

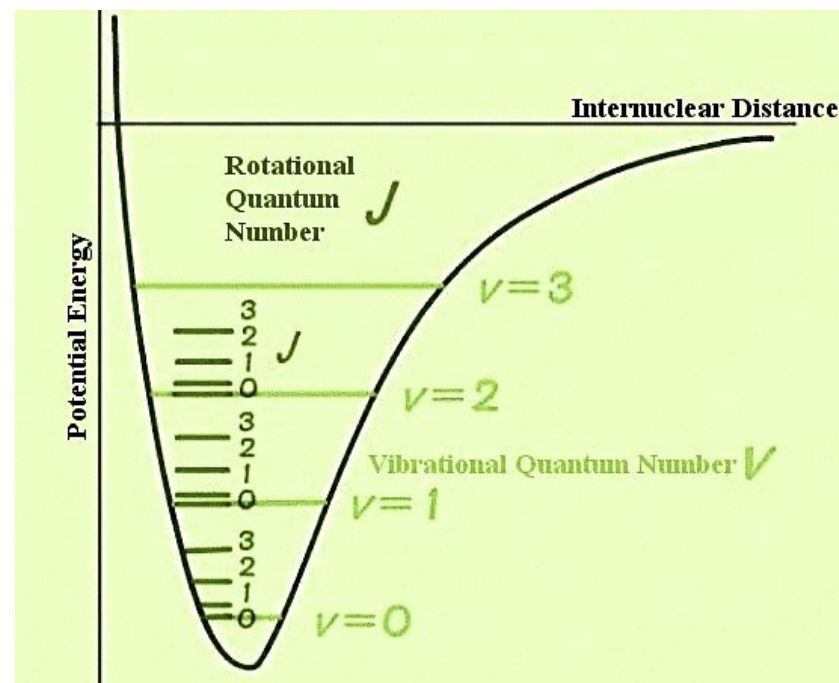
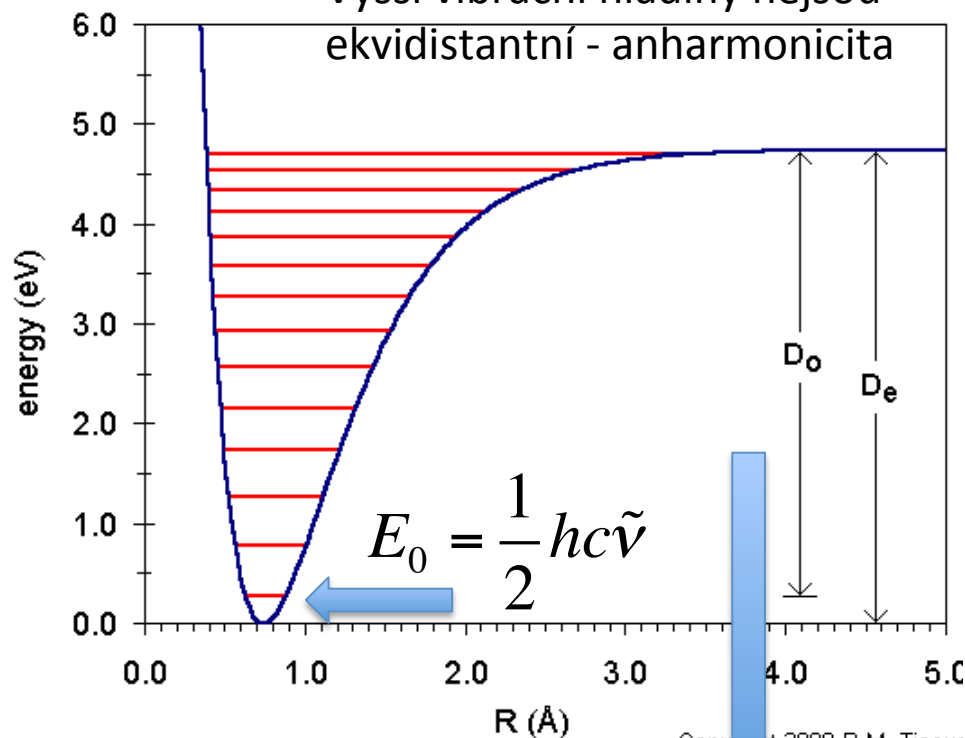
rotační konstanta

rotační kvantové číslo

$$\text{Energie základní rotační hladiny} = 0$$

Rotačně-vibrační struktura

Vyšší vibrační hladiny nejsou ekvidistantní - anharmonicitu



disociační energie vazby

Rotační konstanta

Vibrační vlnočty

vzdálenost

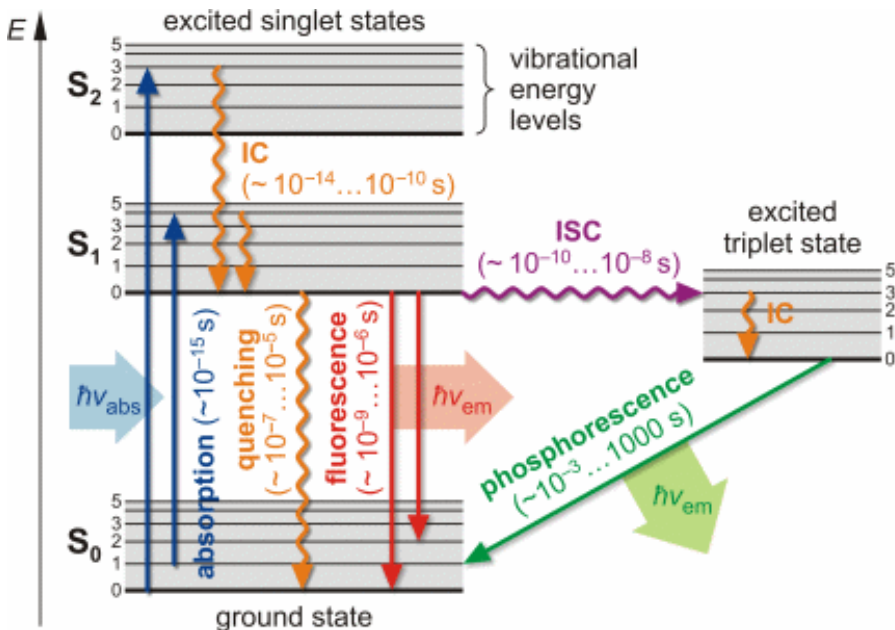
energie

Spectroscopic parameters of some diatomic molecules in the ground electronic state.

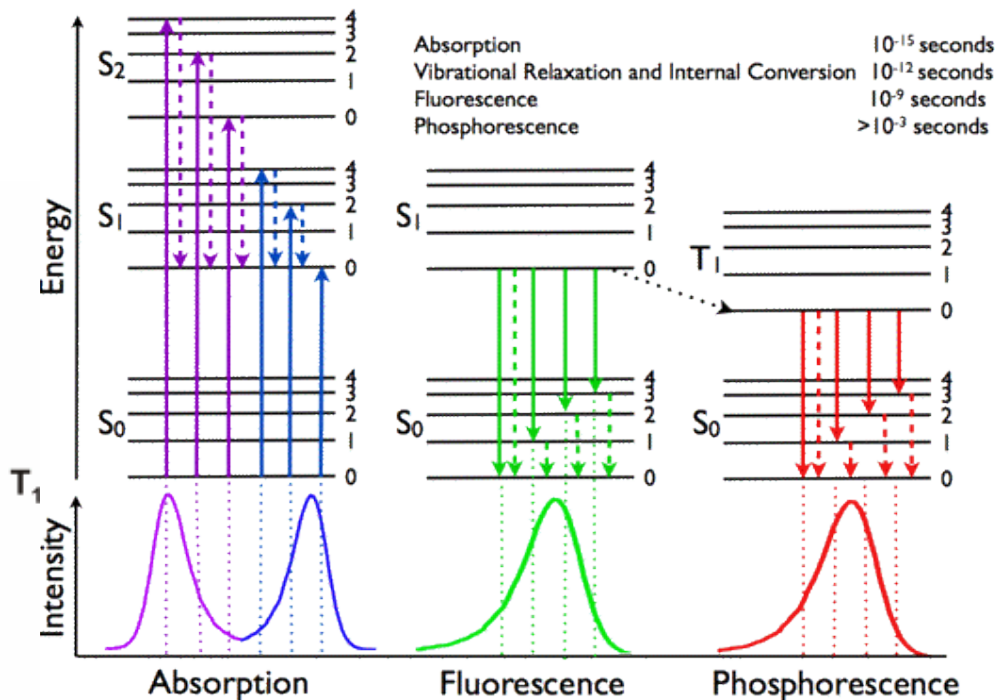
Molecule	$\tilde{B}_e/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\alpha}_e/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{D}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_e/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{x}_e \tilde{\nu}_e/\text{cm}^{-1}$	$R_e(v=0)/\text{pm}$	$D_0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
H_2	60.8530	3.0622	4.71×10^{-2}	4401.213	121.336	74.14	432.1
H^{19}F	20.9557	0.798	2.15×10^{-3}	4138.32	89.88	91.68	566.2
H^{35}Cl	10.5934	0.3072	5.319×10^{-4}	2990.946	52.819	127.46	427.8
H^{79}Br	8.4649	0.2333	3.458×10^{-4}	2648.975	45.218	141.44	362.6
H^{127}I	6.5122	0.1689	2.069×10^{-4}	2309.014	39.644	160.92	294.7
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	1.9313	0.0175	6.122×10^{-6}	2169.814	13.288	112.83	1070.2
$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	1.67195	0.0171	5.4×10^{-6}	1904.20	14.075	115.08	626.8
$^{14}\text{N}^{14}\text{N}$	1.9982	0.01732	5.76×10^{-6}	2358.57	14.324	109.77	941.6
$^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	1.4456	0.0159	4.84×10^{-6}	1580.19	11.98	120.75	493.6
$^{19}\text{F}^{19}\text{F}$	0.89019	0.13847	3.3×10^{-6}	916.64	11.236	141.19	154.6
$^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$	0.2440	0.00149	1.86×10^{-7}	559.72	2.675	198.79	239.2
$^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}$	0.0821	0.0003187	2.09×10^{-8}	325.321	1.0774	228.11	190.1
$^{127}\text{I}^{127}\text{I}$	0.03737	0.0001138	4.25×10^{-9}	214.502	0.6147	266.63	148.8
$^{35}\text{Cl}^{19}\text{F}$	0.5165	0.004358	8.77×10^{-7}	786.15	6.161	162.83	252.5
$^{23}\text{Na}^{23}\text{Na}$	0.1547	0.0008736	5.81×10^{-7}	159.125	0.7255	307.89	71.1
$^{39}\text{K}^{39}\text{K}$	0.05674	0.000165	8.63×10^{-8}	92.021	0.2829	390.51	53.5

Osud elektronické excitační energie

Jablonskiho diagram
(monomolekulární relaxační procesy)

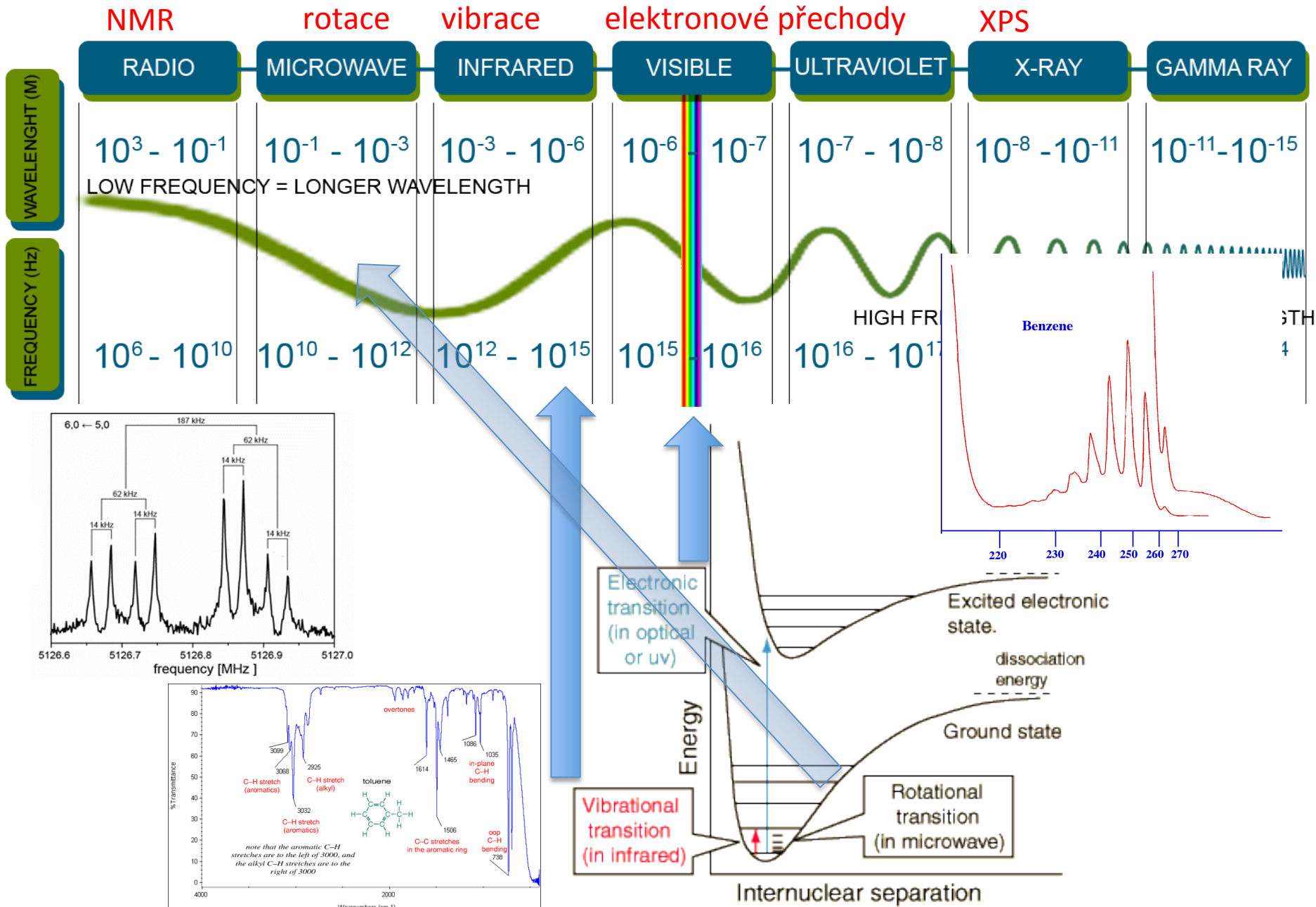


Při excitaci se nemění spin a geometrie (Franck-Condonův princip, vertikální přechod)

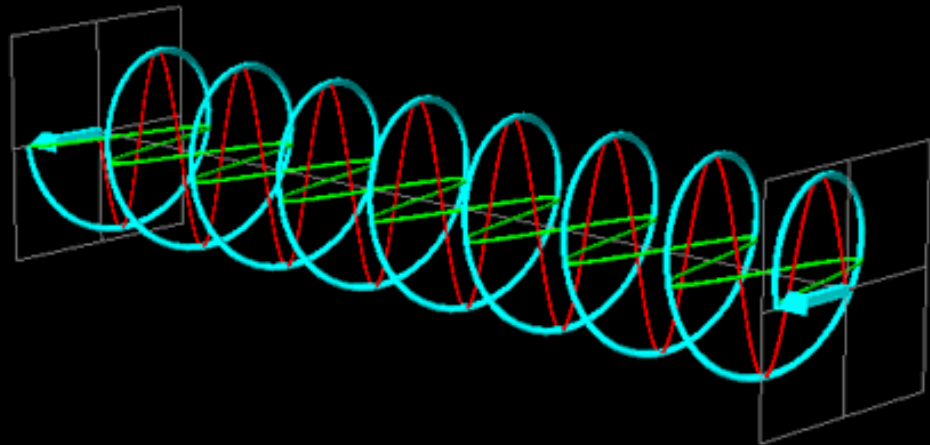
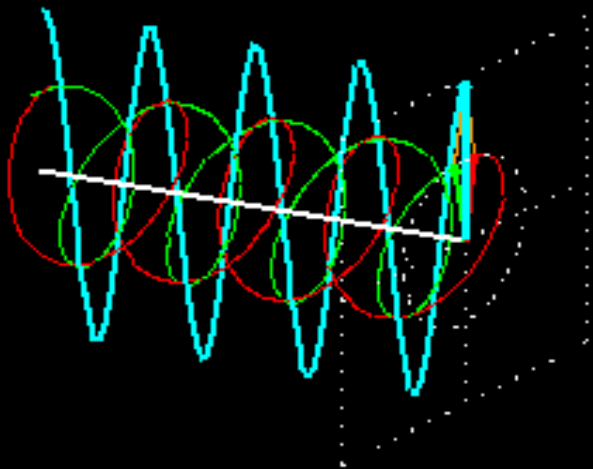
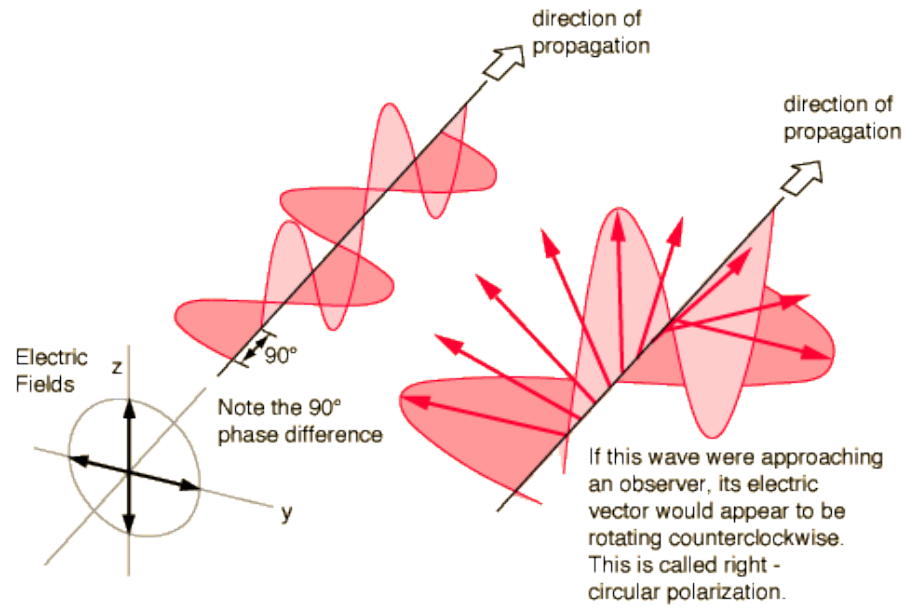


Emisní spektra vykazují červený posun
Fluorescence kratší dosvit než
fosforescence (spinově zakázaný přechod)

ELECTROMAGNETIC SPECTRUM

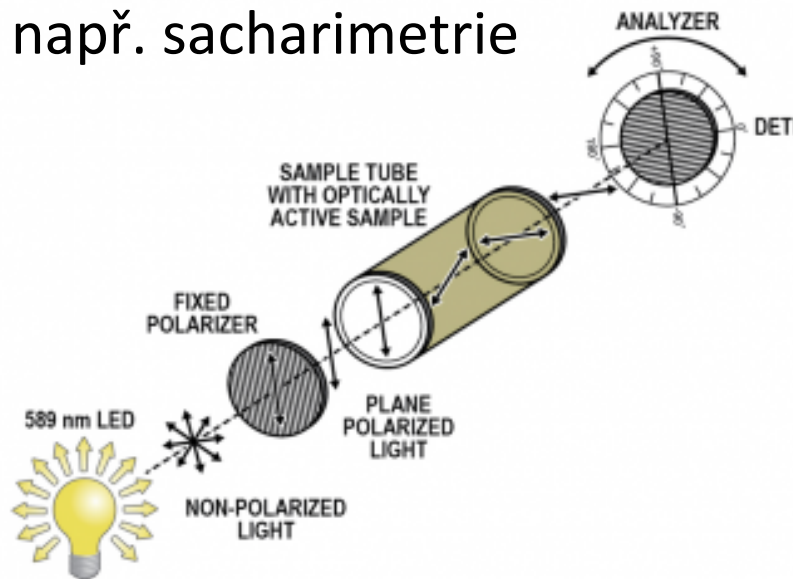


Polarizované světlo



Polarimetrie

Opticky aktivní látky – stáčí rovinu polarizovaného světla
- využití např. sacharimetrie



$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{100\alpha}{lc_m} \quad \dots \text{specifická otáčivost, při dané telotě a vlnové délce}$$

α ... úhel otočení

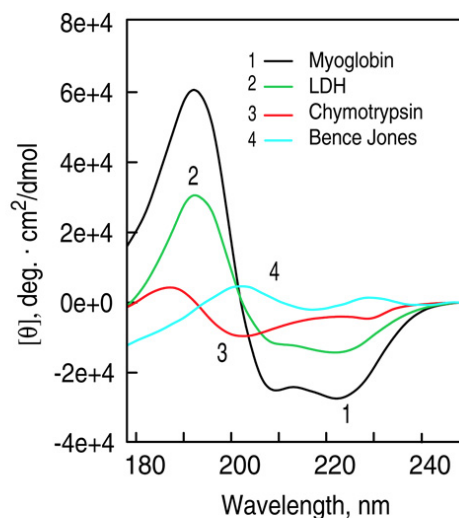
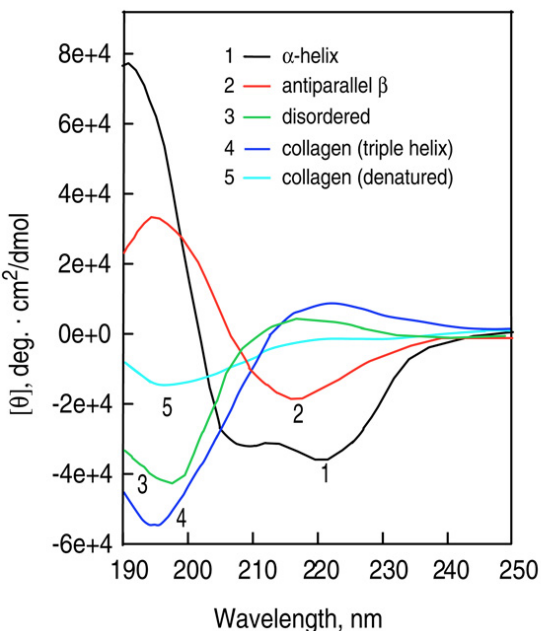
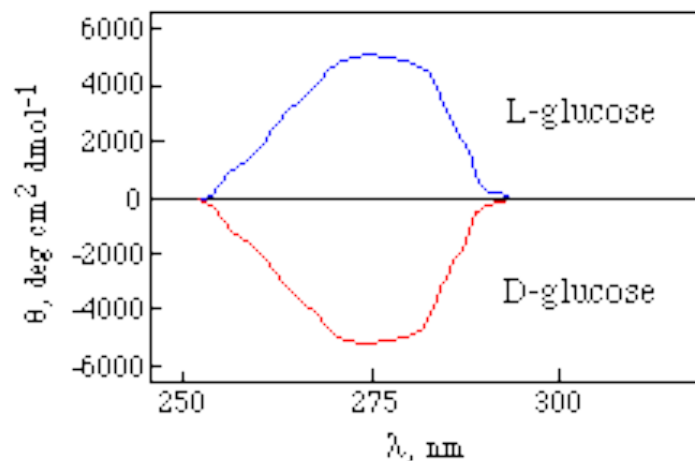
l ... délka optické dráhy

c_m ... hmotnostní koncentrace, např. v g/L

Cirkulární dichroismus (CD)

Měří rozdíl v absorpci levo- a pravo-točivého cirkulárně polarizovaného světla

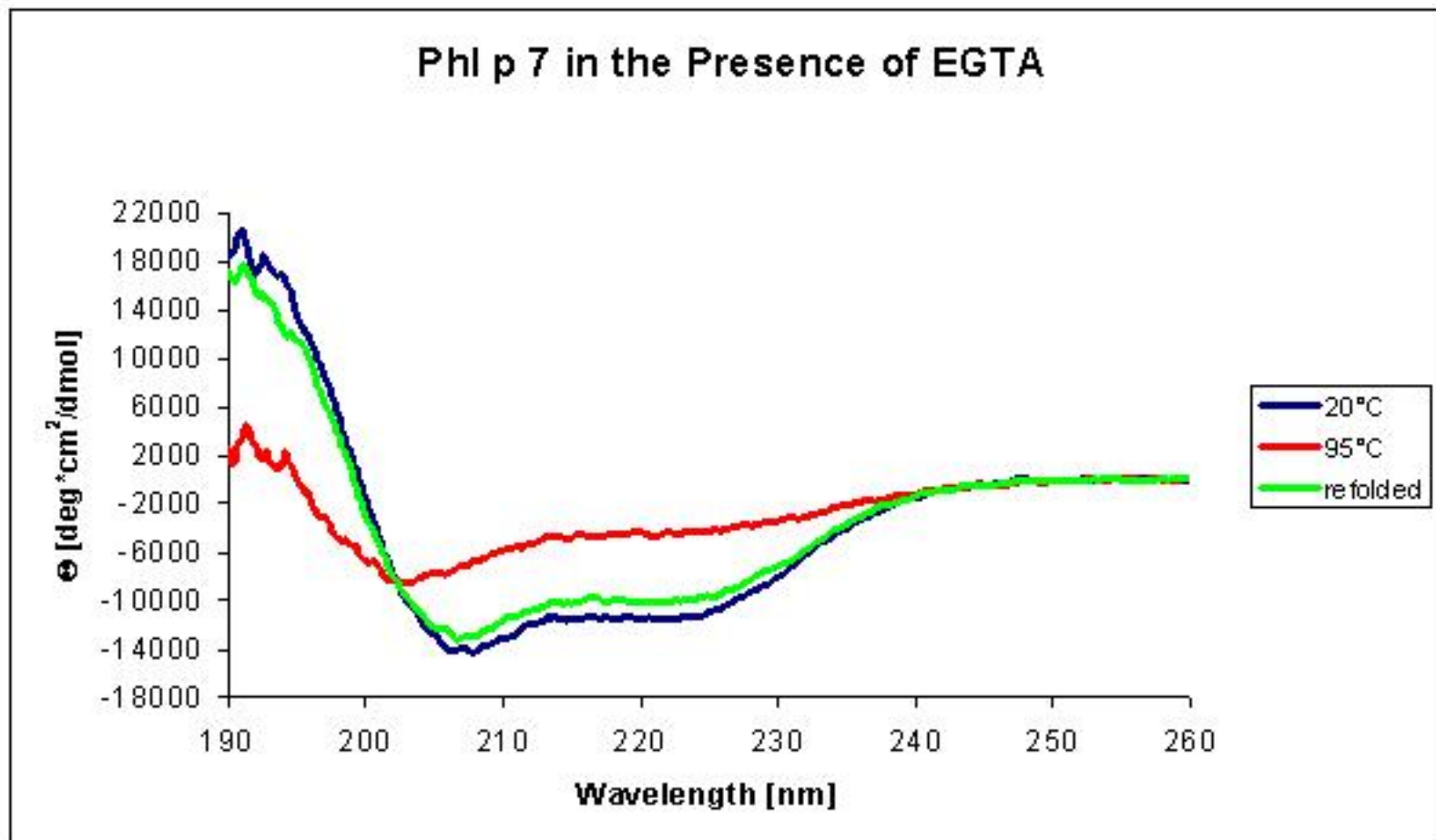
$$\Delta A = A_L - A_R$$



Circular dichroism (CD) spectra of polypeptides and proteins with representative secondary structures. a, CD spectra of poly-L-lysine at pH 11.1 in the 1 (black) α -helical and 2 (red) antiparallel β -sheet conformations and at pH 5.7 in the 3 (green) extended conformations5 and placental collagen in its 4 (blue) native triple-helical and 5 (cyan) denatured forms64. b, CD spectra of representative proteins with varying conformations: 1 (black) sperm whale myoglobin; 2 (green) chicken heart lactate dehydrogenase; 3 (red) bovine α -chymotrypsin and 4 (cyan) human Bence Jones protein REI light chain, which is a human immunoglobulin light chain of κ type. Spectra are from data sets supplied by Dr. W.C. Johnson.

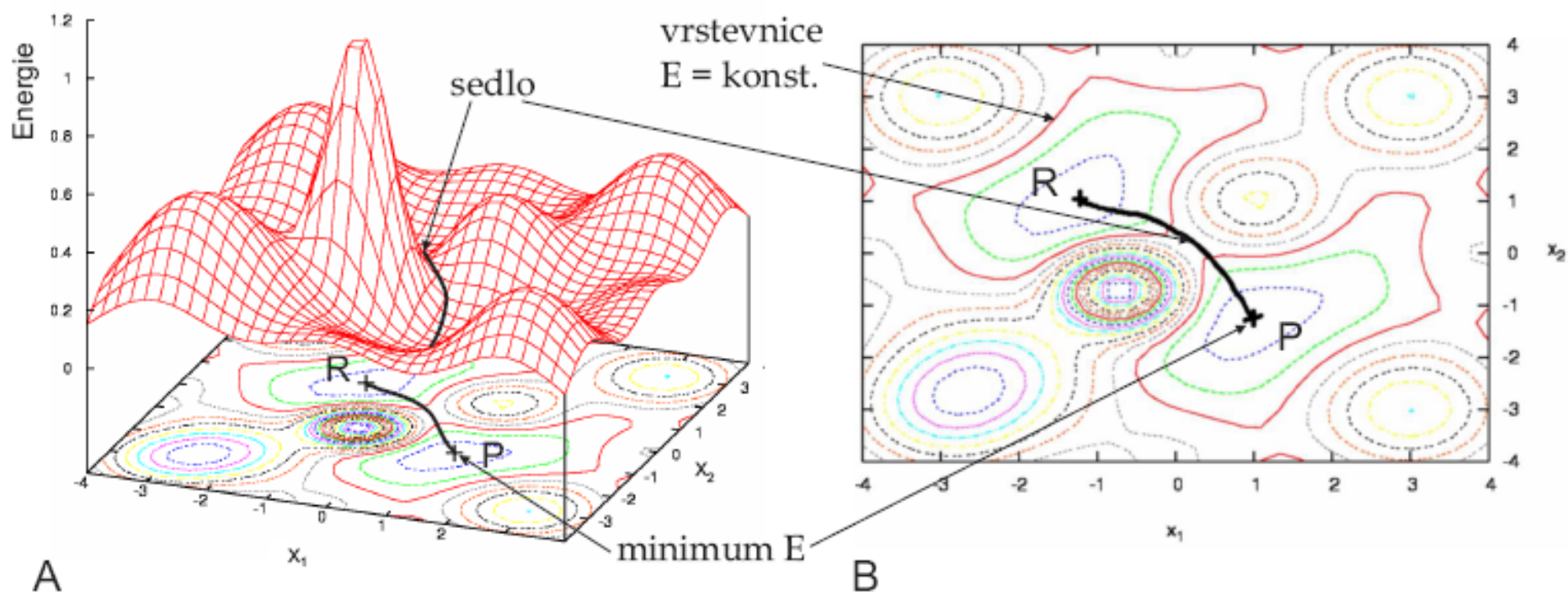
Cirkulární dichroismus (CD)

Sklad proteinů (protein fold) – denaturace/renaturace

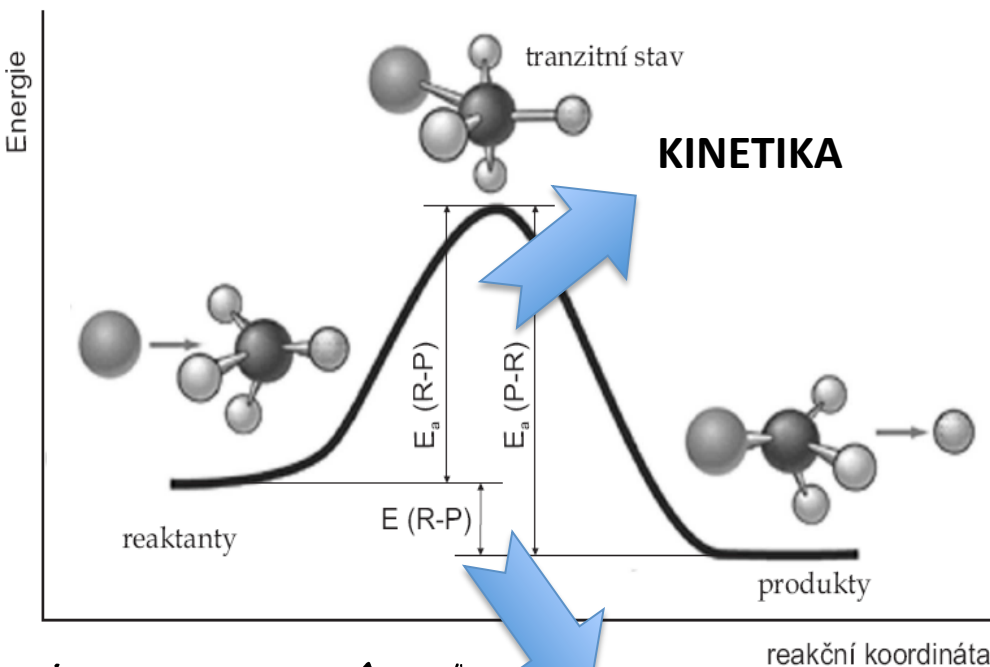


Plocha potenciální energie (PES)

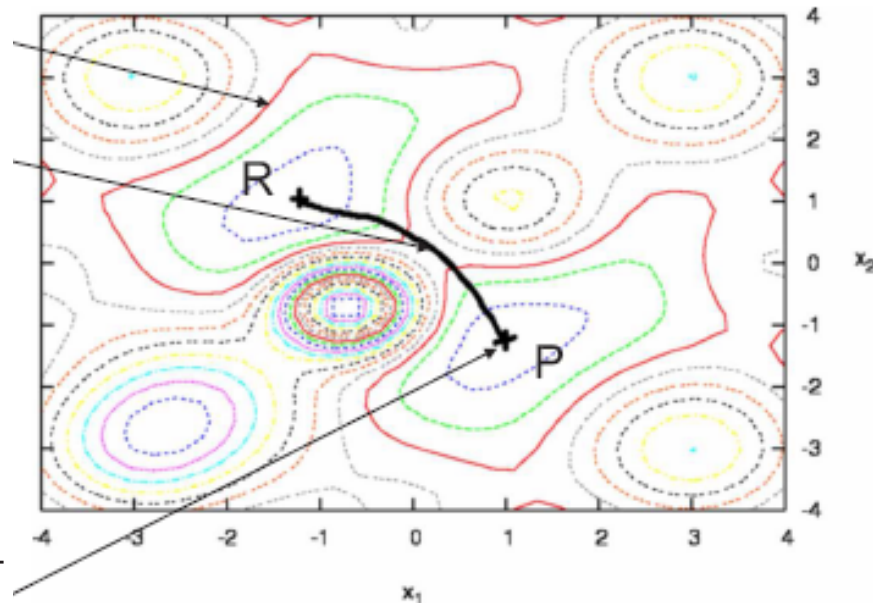
Obrázek 6.1: Panel A ukazuje plochu potenciální energie E závislou na dvou proměnných x_1 a x_2 , vedlejší panel zobrazuje tutéž plochu ve formě mapy. Bod R představuje reaktanty a bod P produkty.



Plocha potenciální energie (PES)

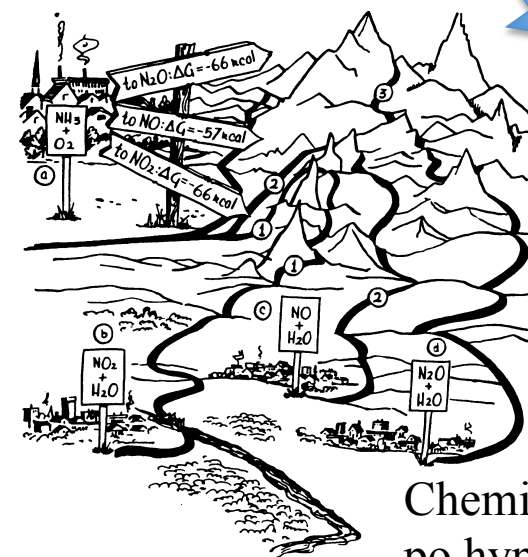


energeticky minimální reakční cesta

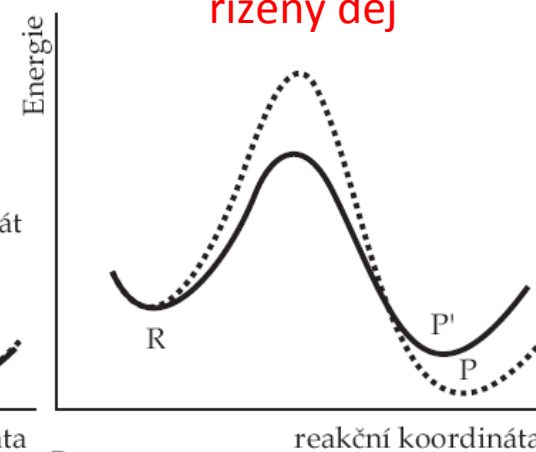
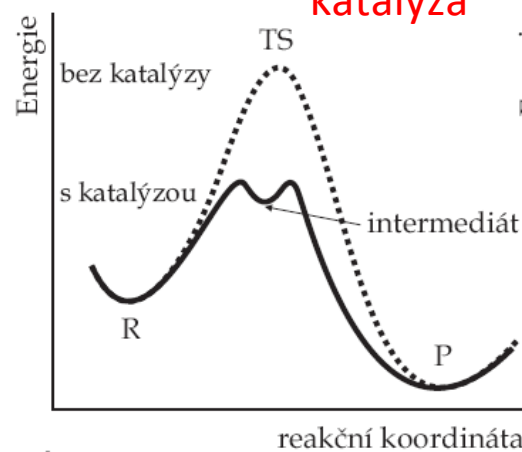


B

TERMODYNAMIKA



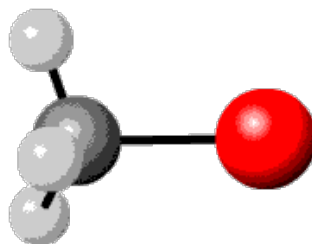
katalýza
kineticky/termodynamicky řízený děj



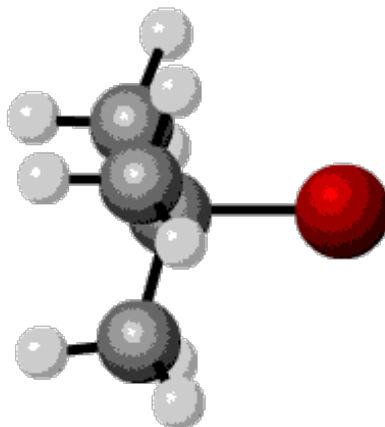
Reakční koordináta

- A geometric parameter that changes during the conversion of one (or more) reactant molecular entities into one (or more) product molecular entities and whose value can be taken for a measure of the progress of an elementary reaction (for example, a bond length or bond angle or a combination of bond lengths and/or bond angles; it is sometimes approximated by a non-geometric parameter, such as the bond order of some specified bond).... (IUPAC Gold Book)

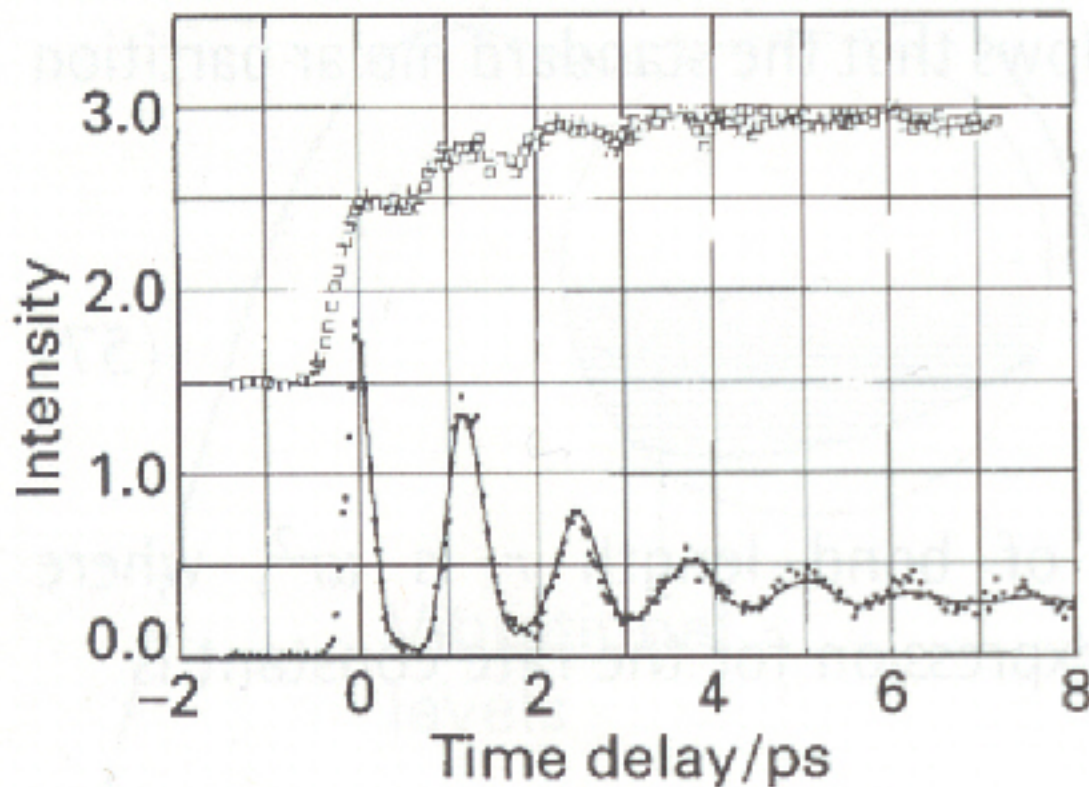
Ukázka S_N2 reakce



Ukázka S_N1 reakce

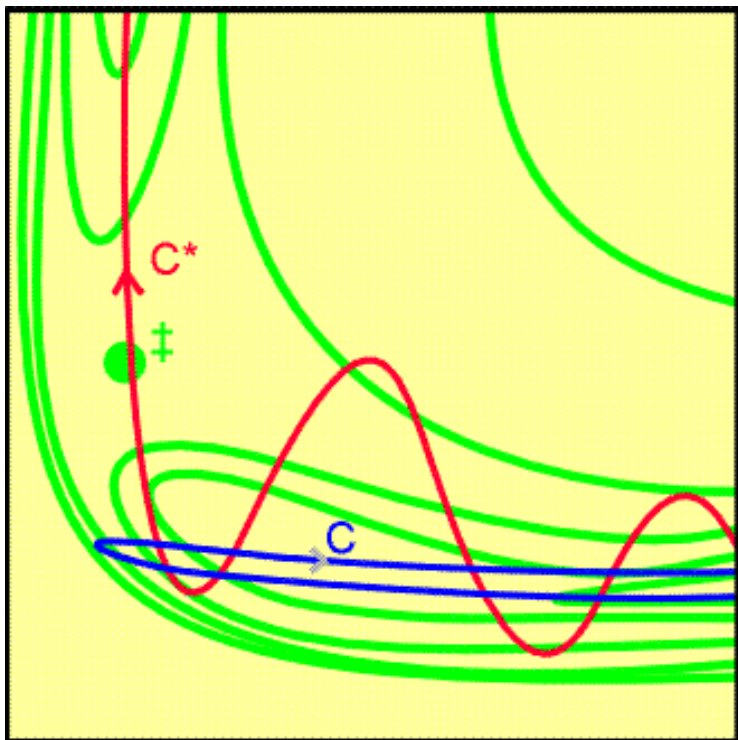


Dynamika vibrací/disociace NaI

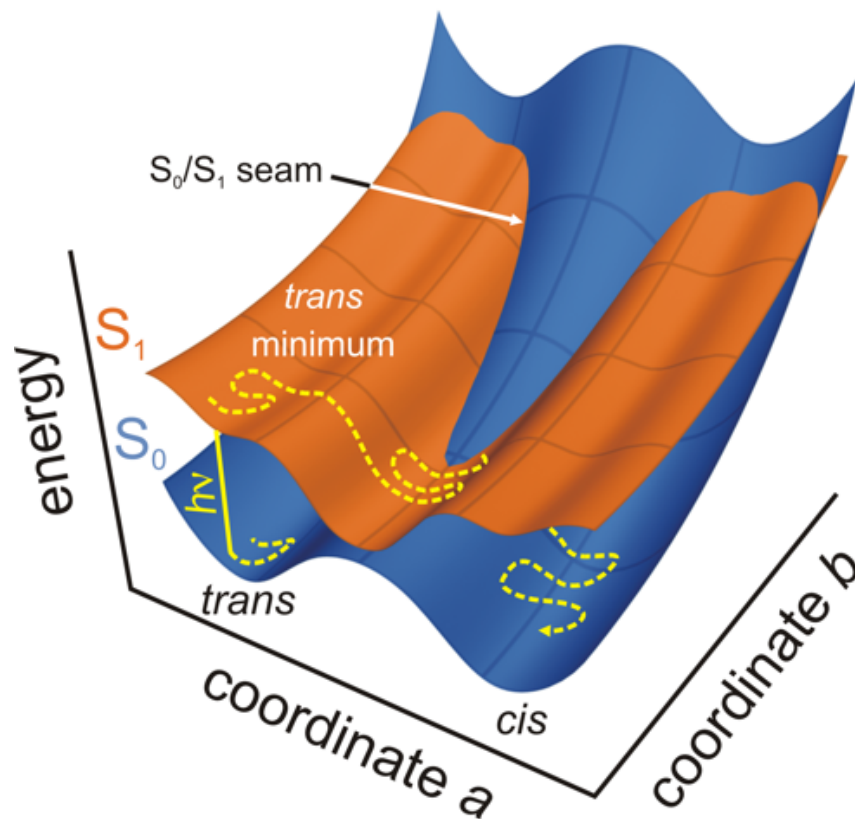


Femtosecond spectroscopic results for the reaction in which NaI separates into Na and I. The full circles (lower set of data) are the absorption of the complex and the open circles the absorption of the Free atoms (A.H. Zewail, Science, 242 (1988) p.1645).

Individuální reakce



ne každá reakce je produktivní



při excitaci přecházíme na jiný PES –
jiný tvar – jiná chemie
fotochemie