



Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Fyzikální chemie 1

KFC/FC1

2. Interakce látky a záření

Karel Berka

Osnova

- Úvodní informace
- Struktura hmoty
- Interakce hmoty se zářením
- Soubory atomů – plyny, kapaliny, pevné látky
- Termodynamika
- Chemické rovnováhy
- Chemická kinetika
- (Fázové rovnováhy, Elektrochemie, Koloidní chemie) => FC2

Shrnutí z minula

- **Hmota** a **záření** jsou sestaveny z **elementárních částic** a interagují spolu silovými interakcemi prostřednictvím **polí**
- Atom je tvořen **atomovým jádrem** a **elektronovým obalem**
- Elektronový obal je tvořen atomovými **orbitaly**
- Atomy v rámci **periodické tabulky** se od sebe vzájemně liší
 - složením jádra, počtem elektronů, vlastnostmi
- Atomy do molekul spojují **chemické vazby**



Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Základní pojmy k popisu záření

Vlastnosti světla

- Světlo – elektromagnetické záření i částice

$$c = 299\,792\,458\text{ m.s}^{-1}$$

ν - **frekvence** – počet cyklů za čas ($\text{s}^{-1} = \text{Hz}$)

$\tilde{\nu}$ - **vln počet** (cm^{-1})

λ - **vlnová délka** (nm)

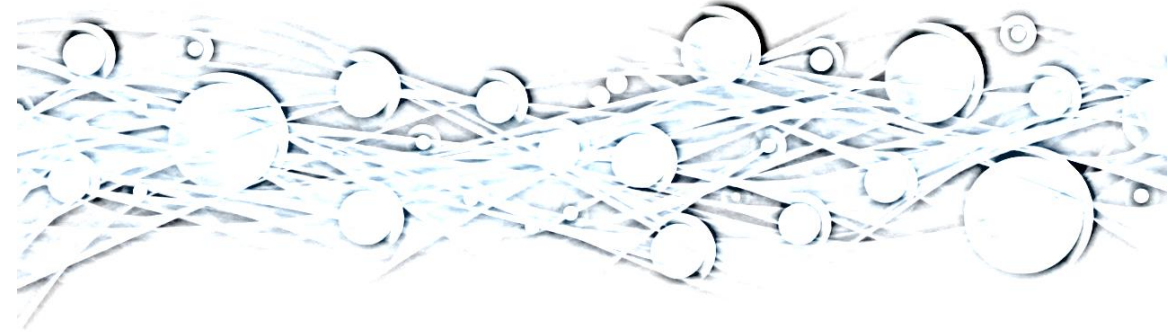
Energie $\sim \nu$

$$E = h.\nu$$

$$\lambda = 1/\tilde{\nu}$$

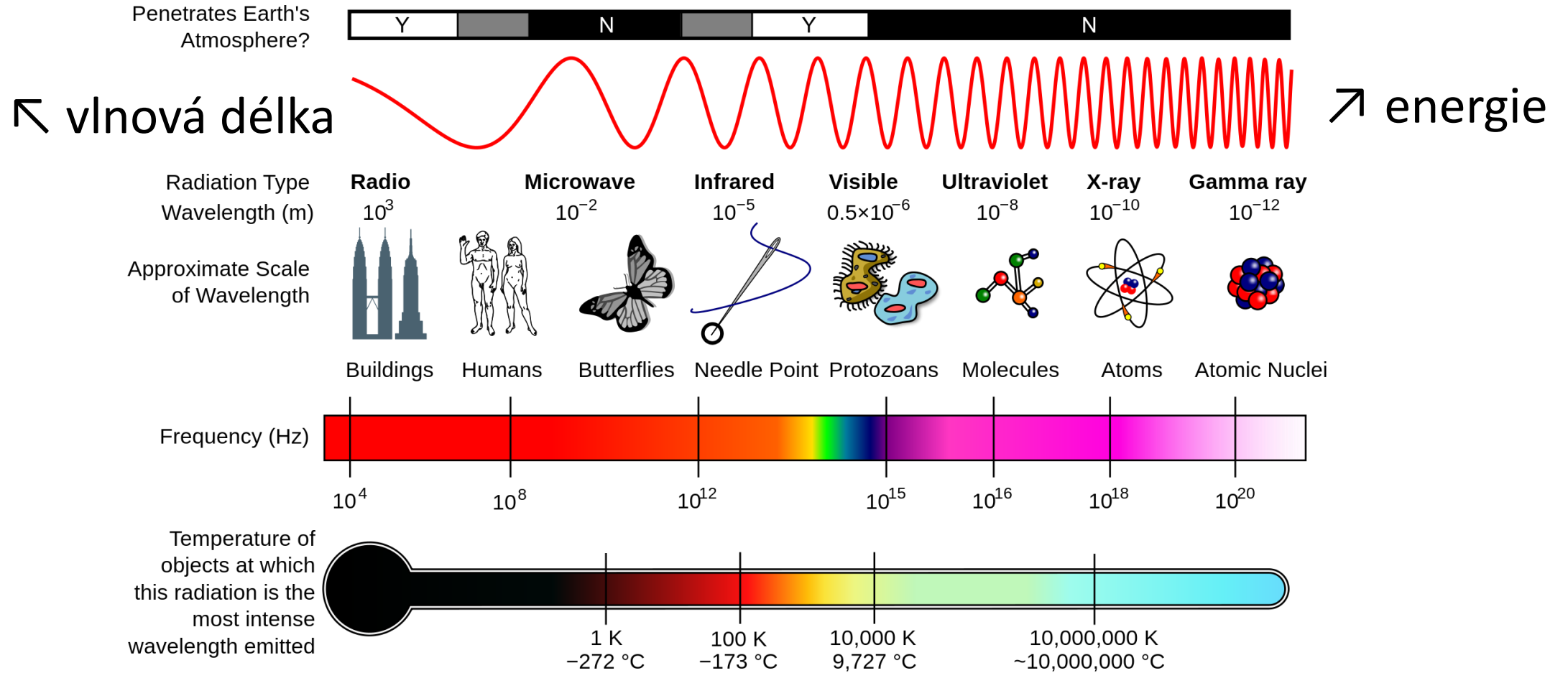
$$\tilde{\nu} = \nu/c$$

$$\nu.\lambda = c$$



Elektromagnetické spektrum

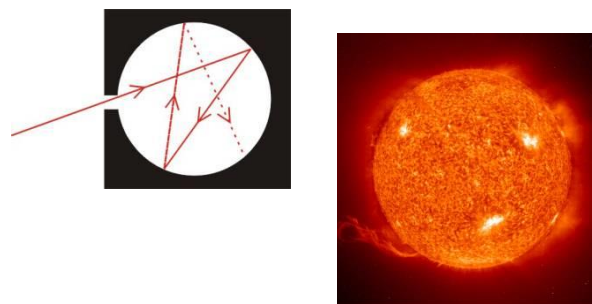
- Elektromagnetické záření vydávají všechna tělesa



- Chladná vyzařují okem neviditelné infračervené záření
- Zahřátá tělesa (asi nad 500°C) pak záření viditelné

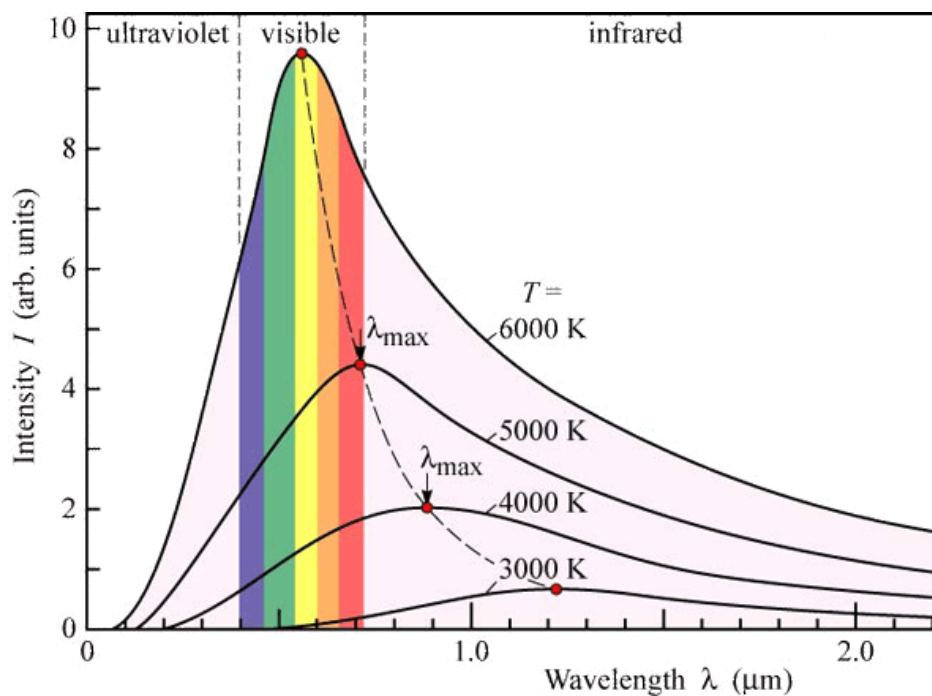
Záření těles

Absolutně černé těleso



- Dokonale pohlcuje veškerou dopadající energii a následně tuto energii vyzařuje zpět ve formě elektromagnetických vln.
- Nedochází k žádnému odrazu záření, čímž se za nízké teploty jeví dokonale černé

měření E dopadajícího záření pro jednotlivé vlnové délky

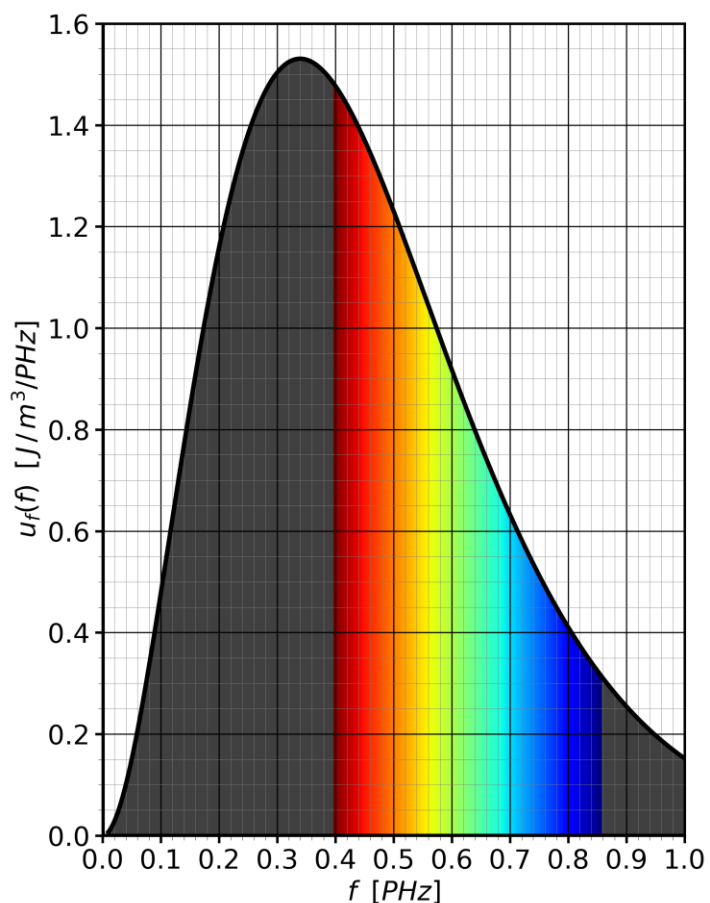


- při nižší teplotě ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$) $\rightarrow$ zahřáté těleso **červené**
- $1\text{ }300\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\rightarrow$ **bílé**, poněvadž jsou v záření zastoupeny všechny vlnové délky viditelné části spektra
- při ještě vyšších teplotách se barva tělesa mění v **modrobílou** a těleso vyzařuje i **ultrafialové** záření (elektrody při obloukovém svařování)

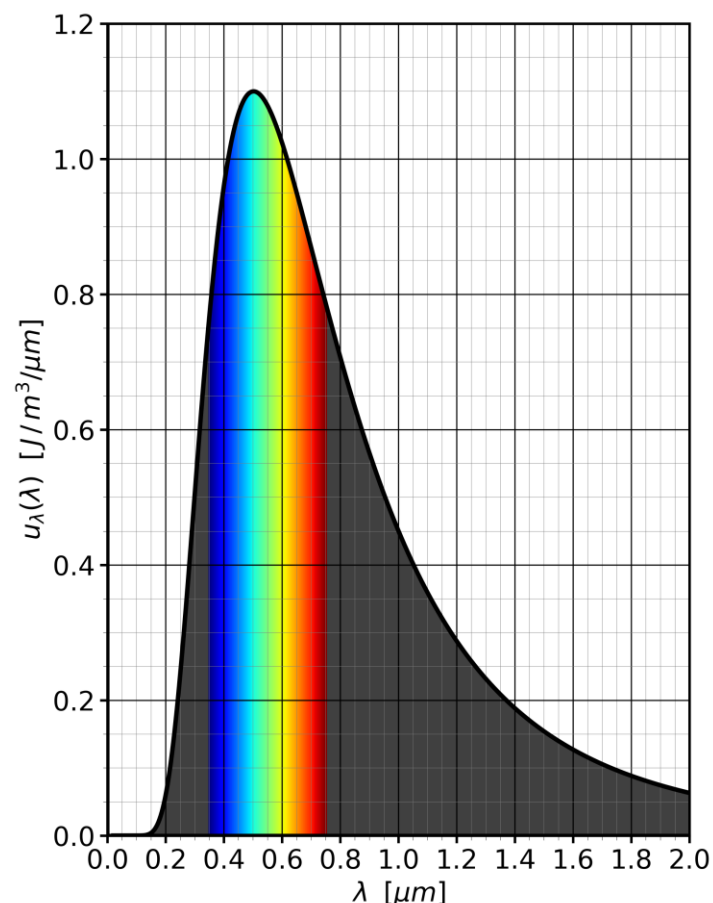


Spektrum záření Slunce

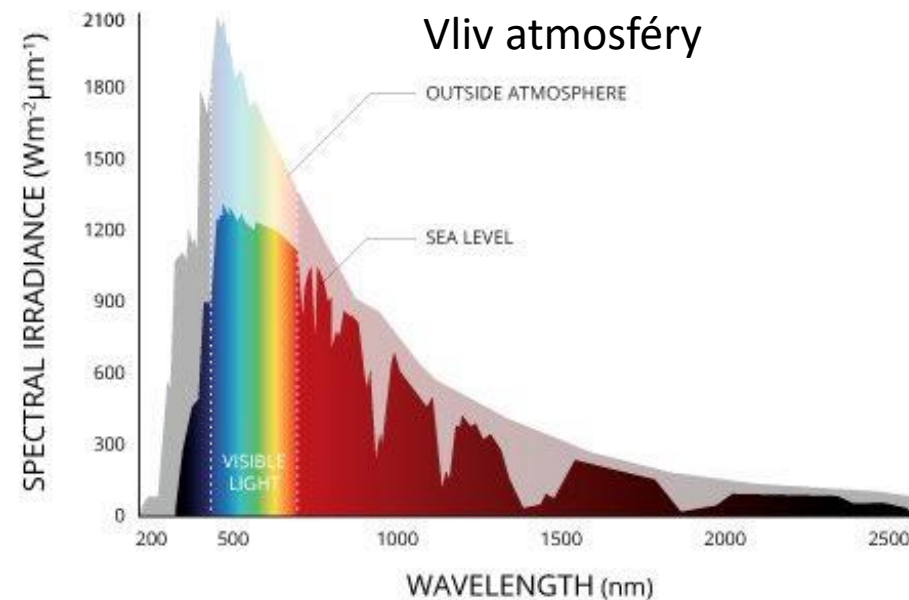
Maxima pro frekvenci a vlnovou délku nejsou stejná!



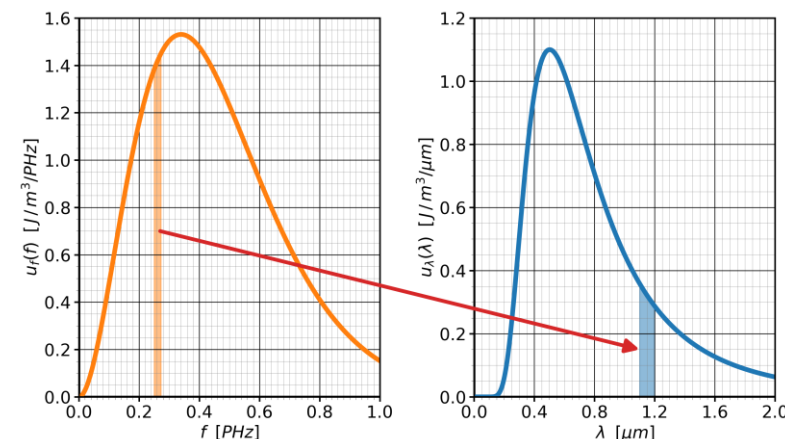
frekvence



vlnová délka



Důvod je v převrácené hodnotě
=> rozdílné šířky pravděpodobností



Světlo - vlna nebo částice

- klasická teorie (Maxwell) – vlny
- kvantová teorie (Planck) – světelná kvanta

$$E = h\nu$$

Planckova konst

$$h = 6,626\,068\,96(33) \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

$$h = 4,135\,667\,33(10) \cdot 10^{-15} \text{ eV.s}$$

Fotoelektrický jev (Einstein)



Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Interakce atomů a záření

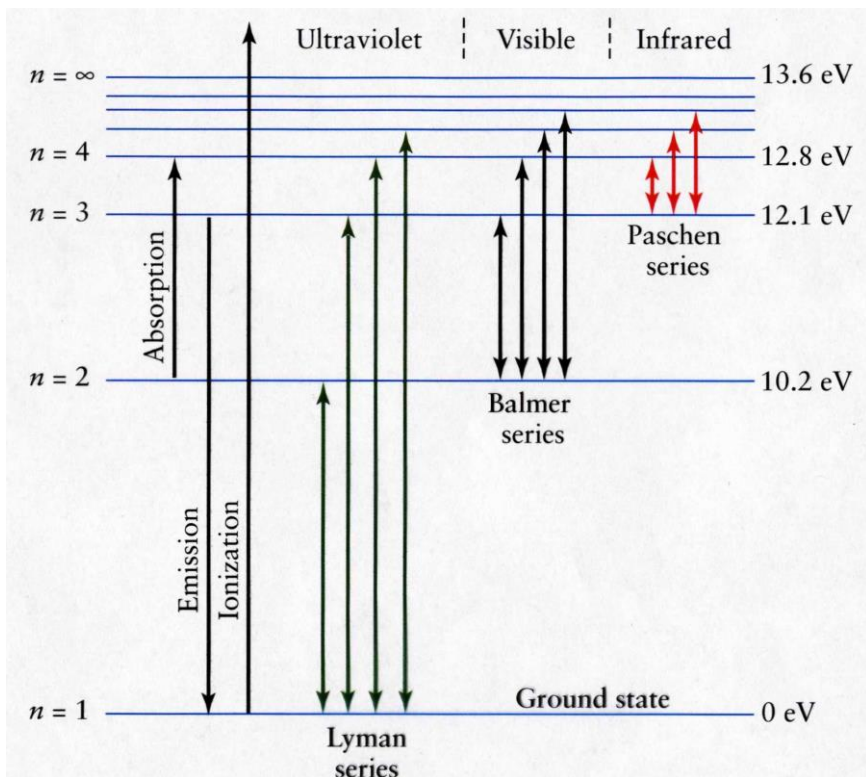
Kvantování energie

Kvantový pohled na atom

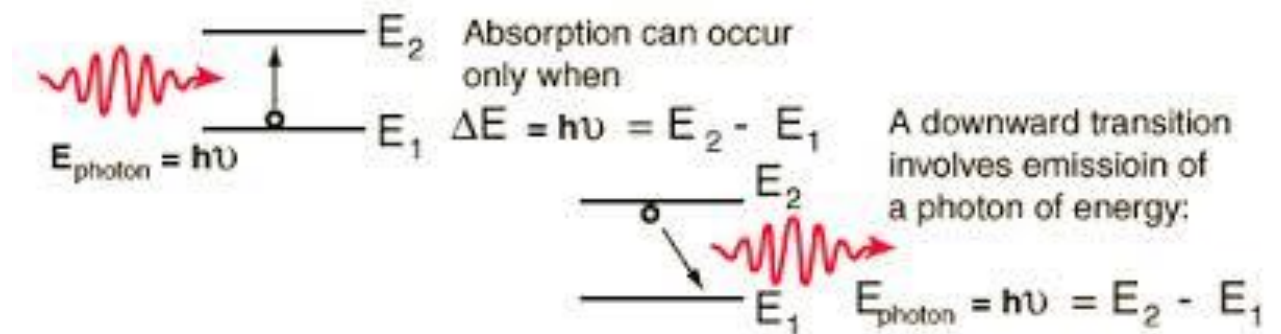
V mikrosvětě dochází k tzv. **kvantování energie** $\hat{H}\Psi = E\Psi$
 Přípustné energie vytvářejí soubor oddělených (diskrétních) **energetických hladin**.

- atomové orbitaly

Přechod mezi hladinami je spojen s přijetím nebo odevzdáním energie E , která odpovídá energetické vzdálenosti hladin.



$h\nu$



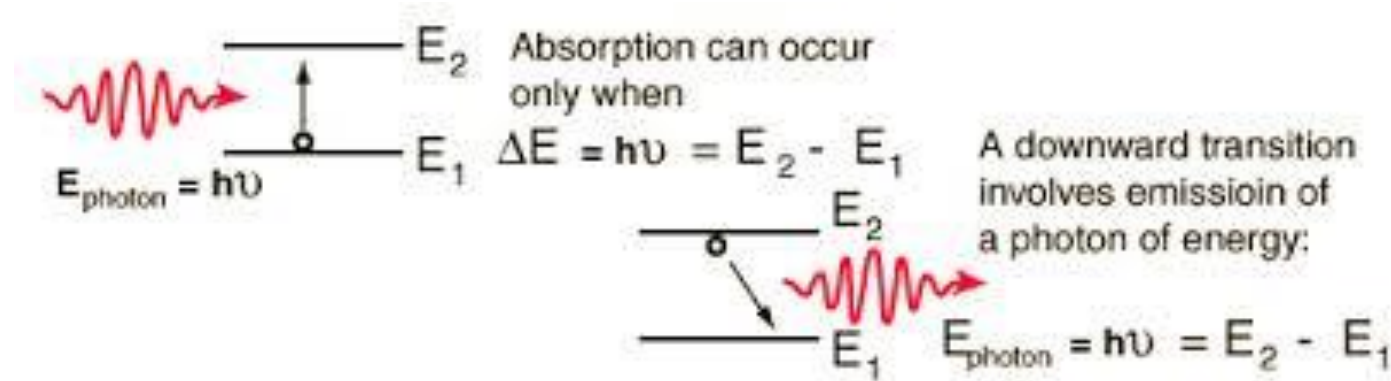
Přechody hladin u vodíkového atomu

Od černého tělesa ke kvantování

- Max Planck → těleso vyzařuje jen záření **určitých vlnových délek**.
- Světelná energie je vyzařována po **kvantech** a **ne spojitě** (elementární kvantum – foton ... quantum – množství).

$$E = h\nu$$

ν je frekvence záření a h je Planckova konstanta ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{J.s}$)



- Jde tedy o částice (jak by napovídalo kvantování) nebo o vlnu (frekvence)? - oboje

Einsteinovy koeficienty

- **Spontánní Emise** (a absorpce)

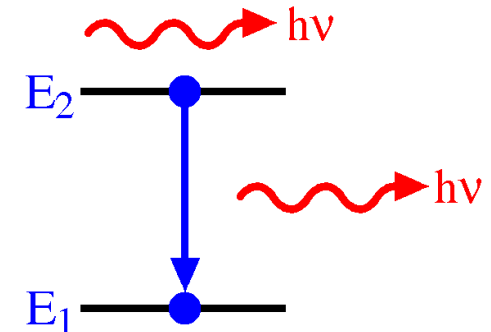
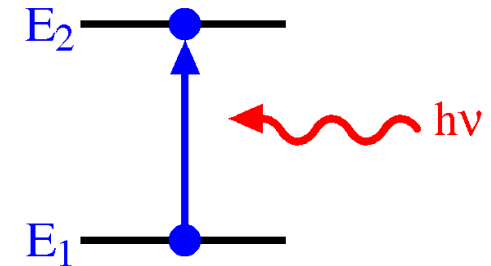
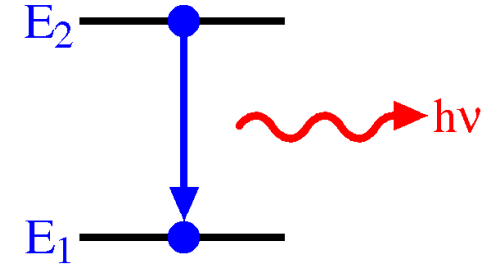
$$\left(\frac{dn_1}{dt}\right)_{A_{21}} = A_{21}n_2 \quad A_{12} \equiv -A_{21}.$$

- (stimulovaná) **ABsorpce**

$$\left(\frac{dn_1}{dt}\right)_{B_{12}} = -B_{12}n_1\rho(\nu)$$

- **Stimulovaná Emise**

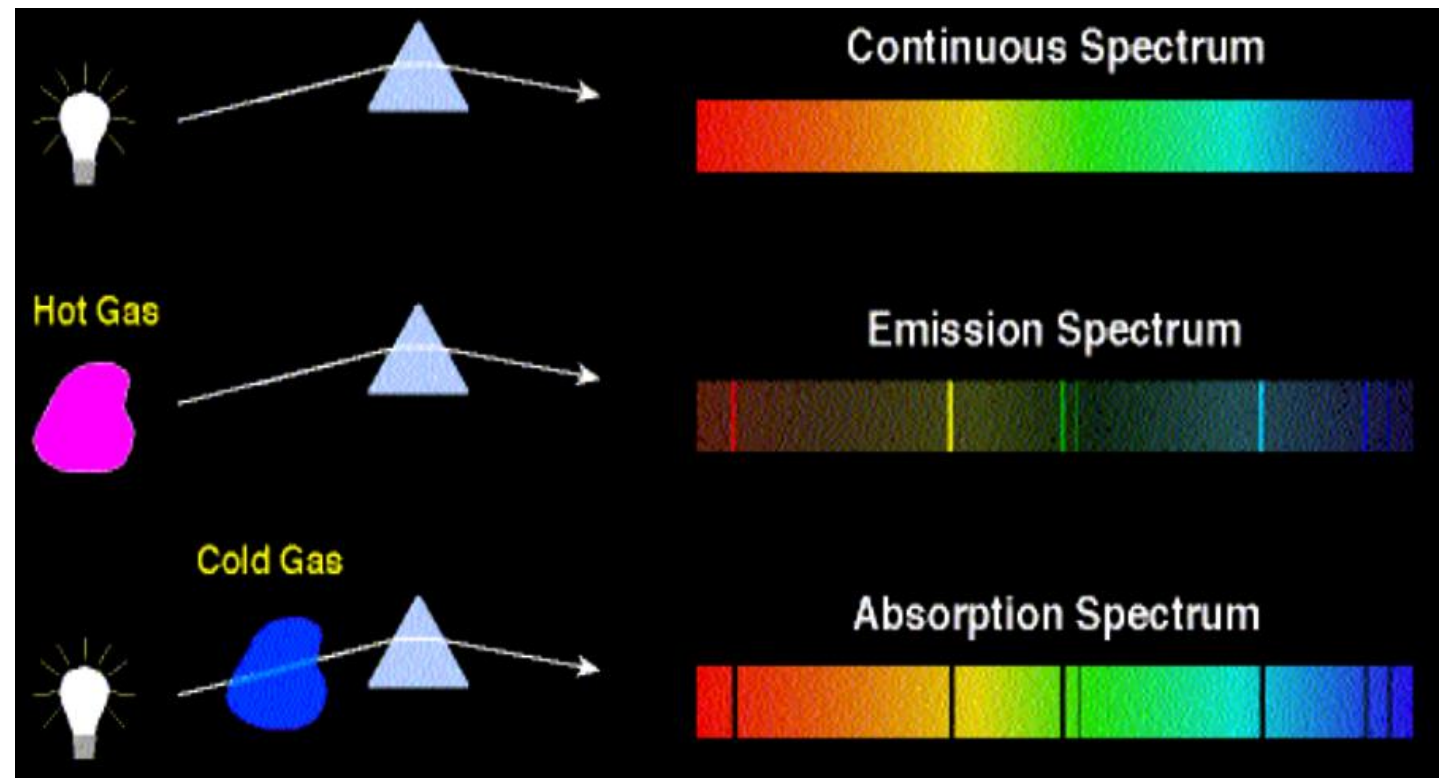
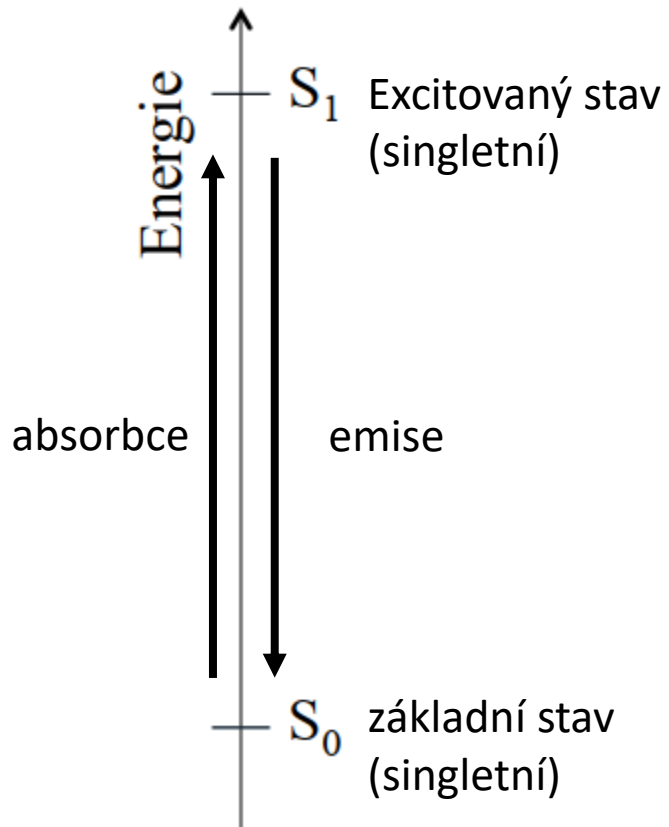
$$\left(\frac{dn_1}{dt}\right)_{B_{21}} = B_{21}n_2\rho(\nu);$$



Absorpce vs. Emise

- Energie přechodu odpovídá rozdílu dvou stavů a frekvenci

$$E(S_1) - E(S_0) = \Delta E = E(\gamma) = h\nu$$



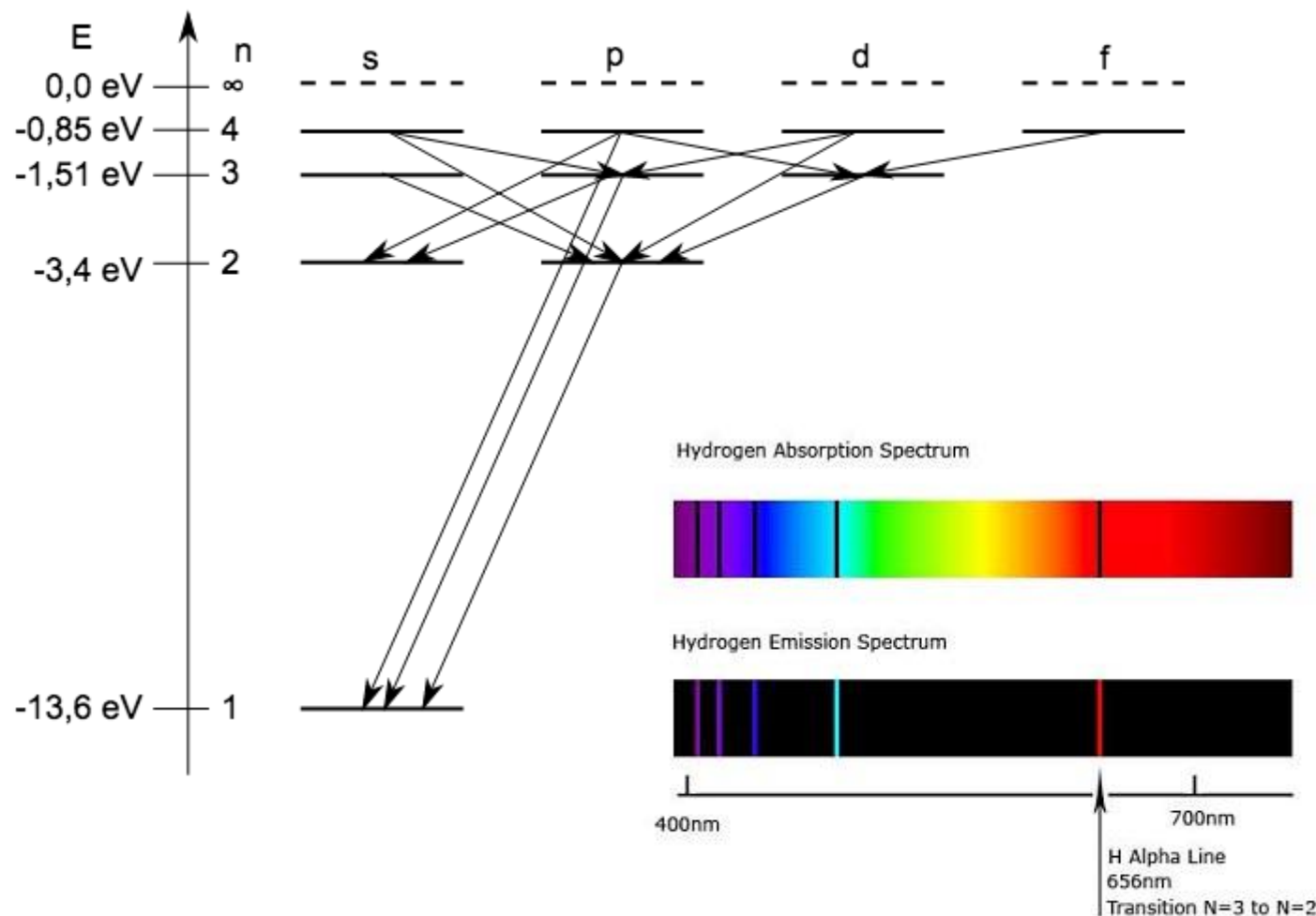
Povolené přechody

- **Ne** všechny přechody v atomech jsou **povolené**
- Foton nese spinový moment hybnosti ($s = 1$)
- zákon zachování hybnosti

=> Výběrové pravidlo

$$\Delta l = \pm 1,$$

$$\Delta m_l = 0, \pm 1$$



Spektrum atomu vodíku

Čarové spektrum

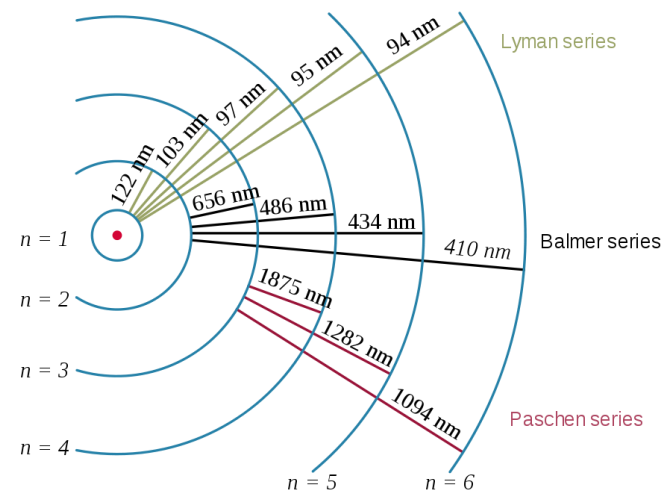
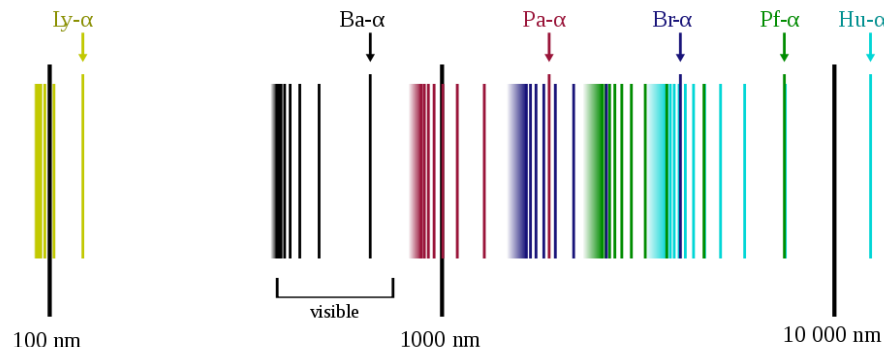
3 série

Lyman (UV), Balmer (VIS), Paschen (IR)

Rydberg (před QM!) popis:

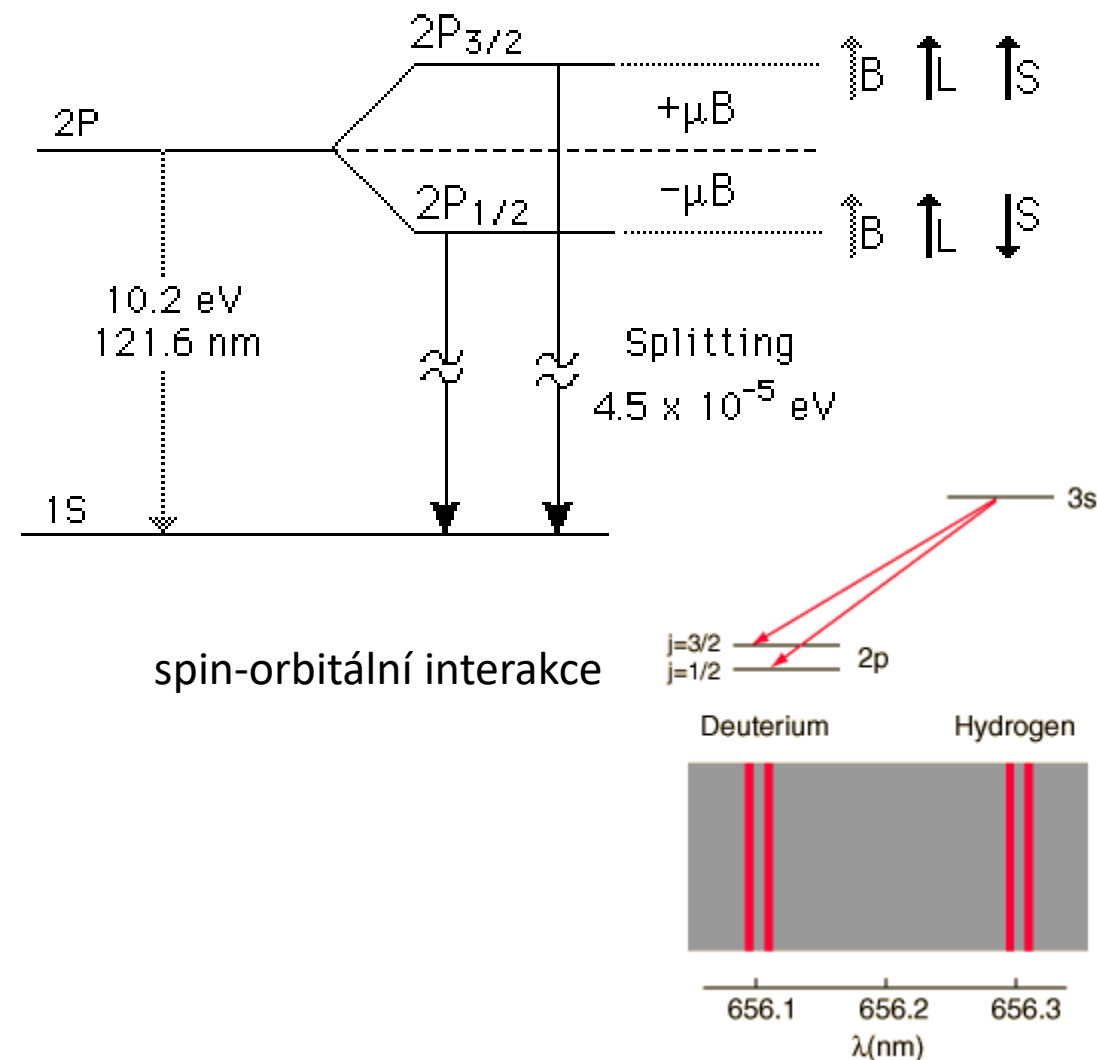
$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{(n')^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (R = 1.097373 \times 10^7 \text{ m}^{-1})$$

➤ Bohr – model atomu
el. na určitých orbitách
vyzáření =
přechod mezi hladinami

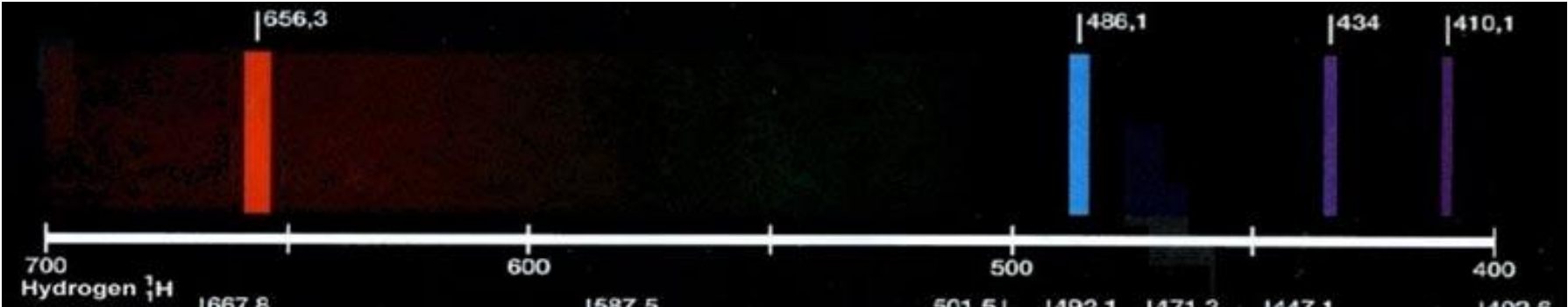


Složitější spektra

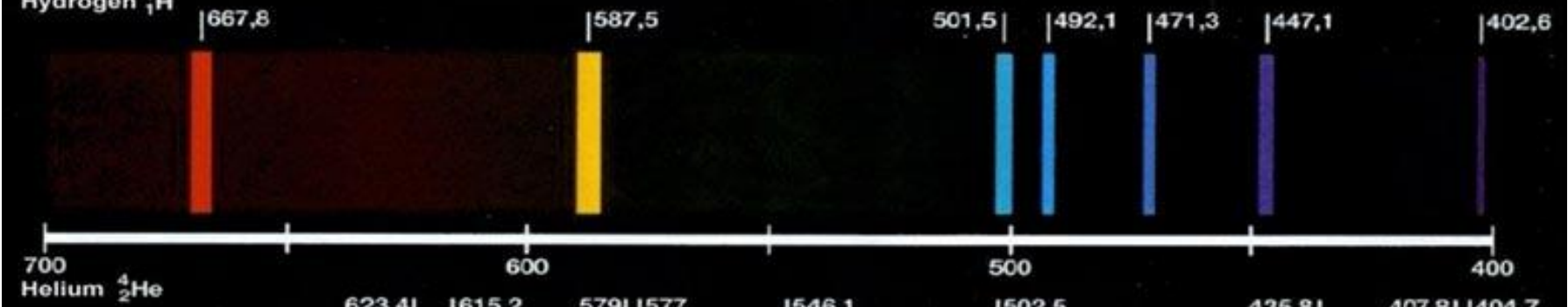
- Víceelektronové atomy
 - energetické stavy komplexnější - elektron-elektronové interakce
 - Energie orbitalů nezávisí jen na n ale na n, l
 - Výstavbový princip
- Vliv spinu
 - jemná struktura v důsledku spin-orbitální interakce
 - magnetická interakce mezi spinovým a orbitálním momentem elektronu



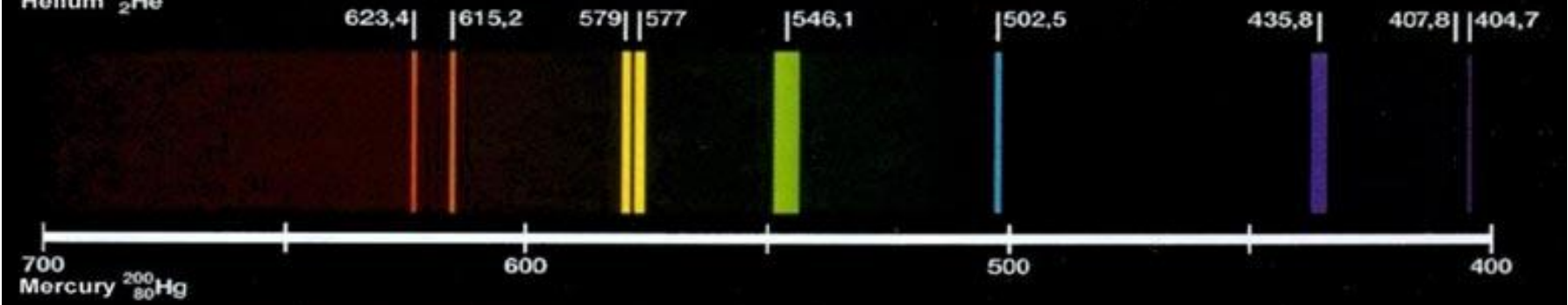
Vodík



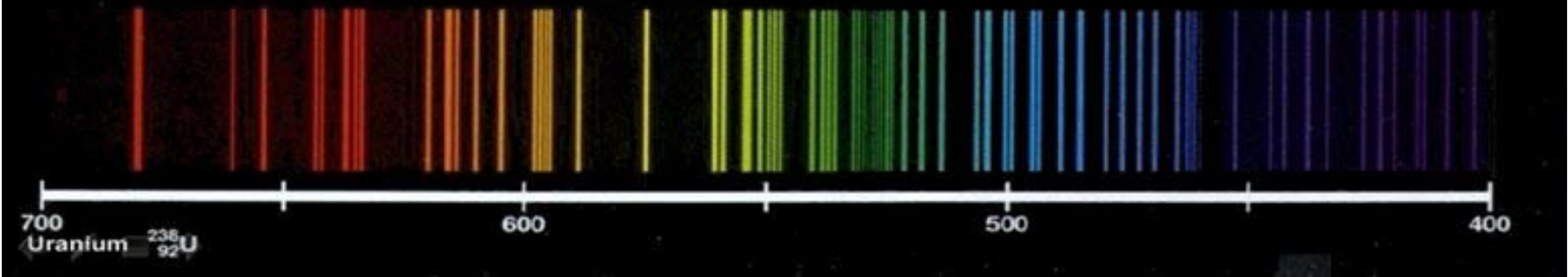
Helium



Rtuť



Uran

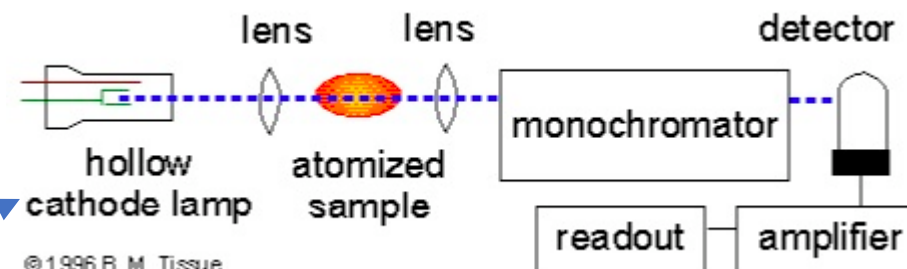
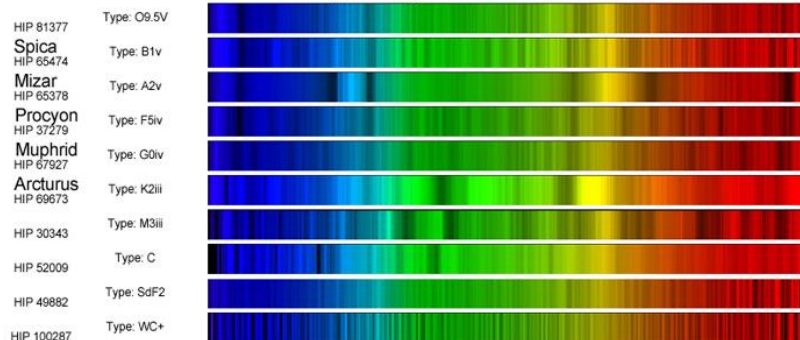


Kde využíváme spektra atomů?



Důkaz plamenem
Sodíkové výbojky

- Složení (stáří) hvězd <https://allans-stuff.com/>
- Atomová absorpční spektroskopie (**AAS**)
 - selektivní (čáry atomů jsou charakteristické)
 - velmi citlivá, dnes umí několik prvků současně
- Atomová emisní spektroskopie (**AES**),
plamenová spektroskopie
- Fotoelektronová spektroskopie (**XPS**)





Univerzita Palackého
v Olomouci



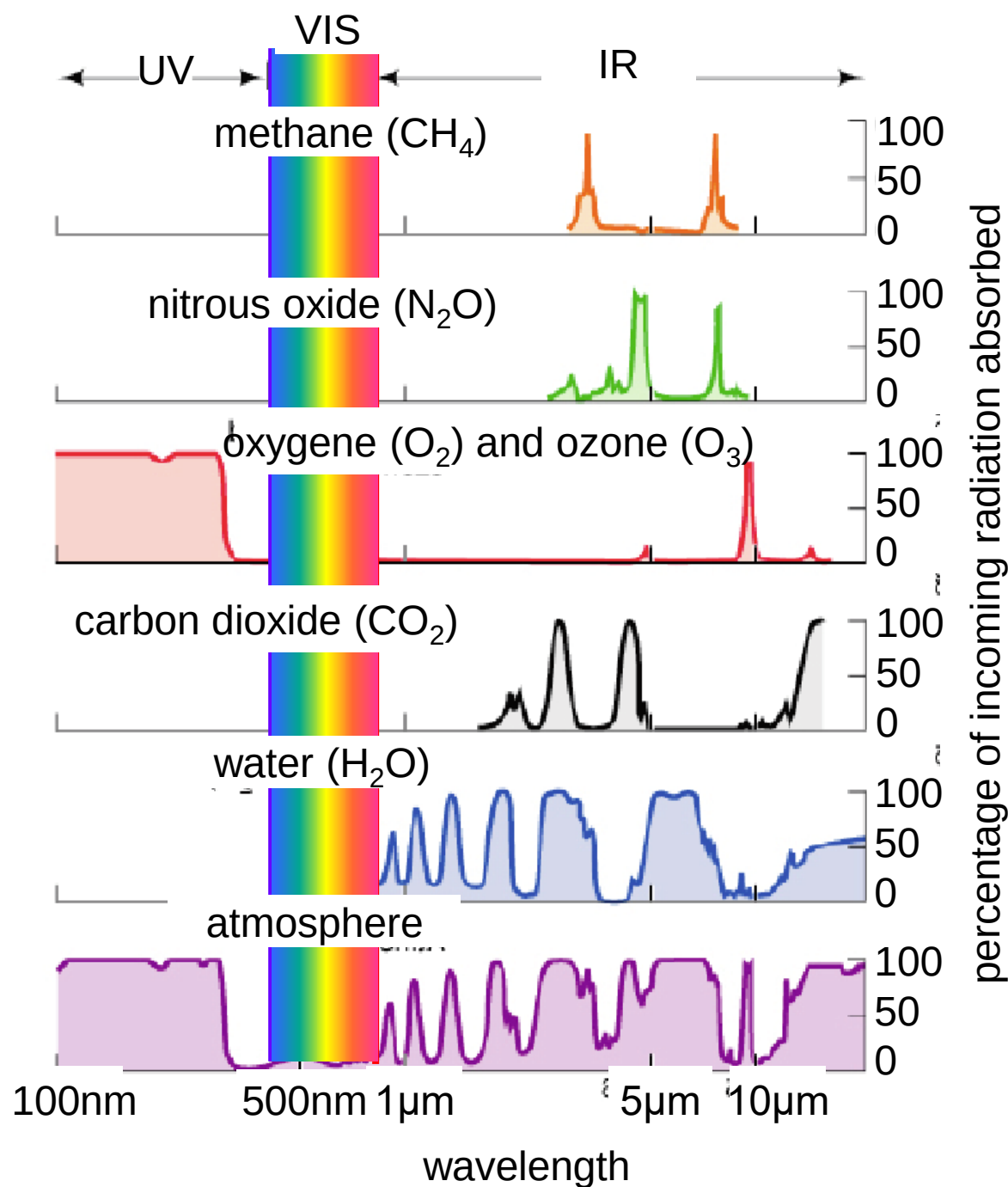
KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Interakce molekul a záření

Jak vznikají spojitá spektra

Spektra molekul

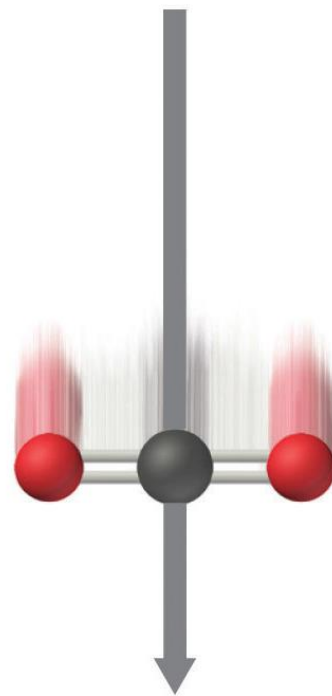
- ne čarová
- spojitá



Molekuly mají více druhů pohybu

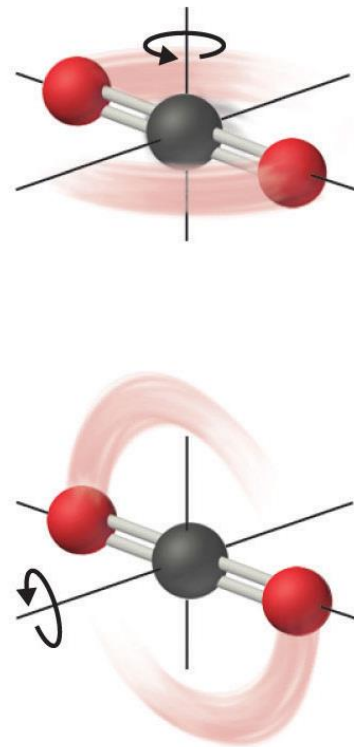
- pohyby jsou kvantovány
- Stupně volnosti:
 $3N$ (počet atomů/jader)
 - 3 **translační** (x,y,z ; 1 u atomů)
 - 3 **rotační** (jen 2 u lineárních)
 - $3N-6$ ($3N-5$ lineární) **vibrační**

=> Spojitá spektra



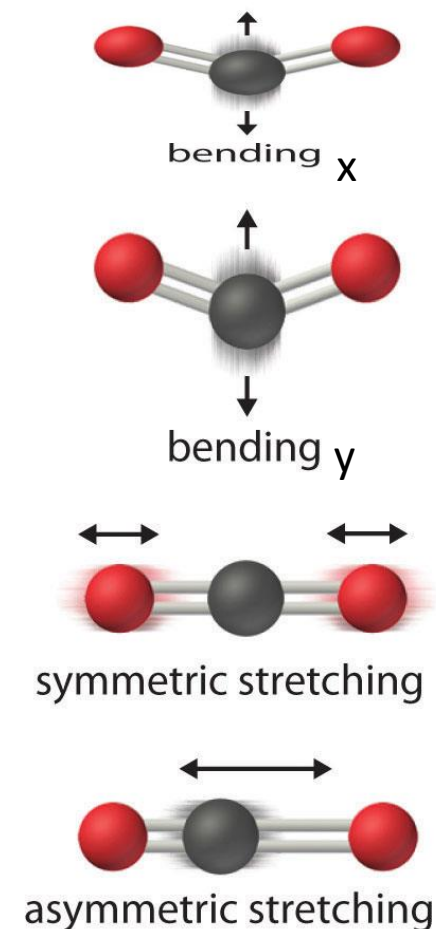
translational motion

Stavy pro CO₂: 3 translační



rotational motion

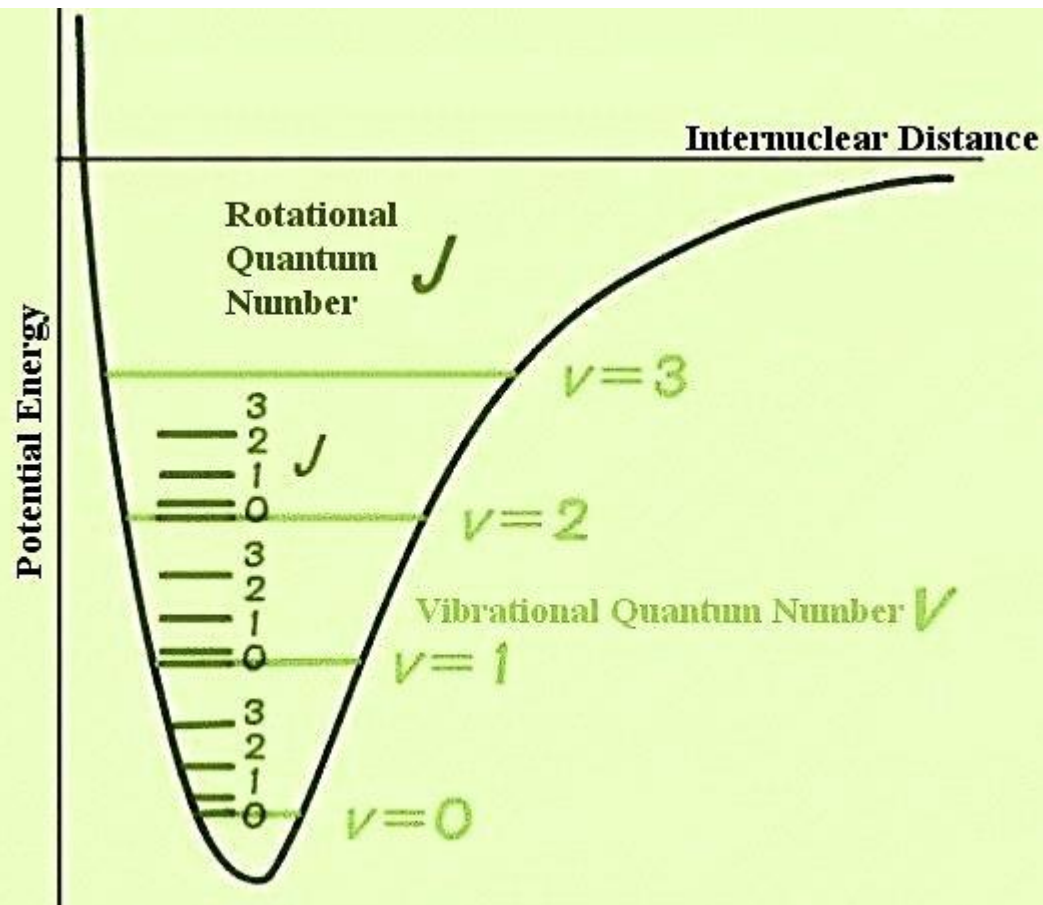
2 rotační



vibrational motion

$9-5 = 4$ vibrační

Rotačně vibrační struktura



Vibrační stavy ($E_{\text{vib}} > E_{\text{rot}}$)

Harmonický oscilátor

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

vibrační frekvence

vibrační kvantové číslo

$$E_0 = \frac{1}{2} hc\tilde{\nu}$$

Energie základní
vibrační hladiny je
nenulová

$$E_{n+1} - E_n = hc\tilde{\nu}$$

vibrační hladiny jsou
ekvidistantní

Rotační stavy

Rigidní rotor

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

rotační konstanta

rotační kvantové číslo

Energie základní rotační
hladiny je **nulová**

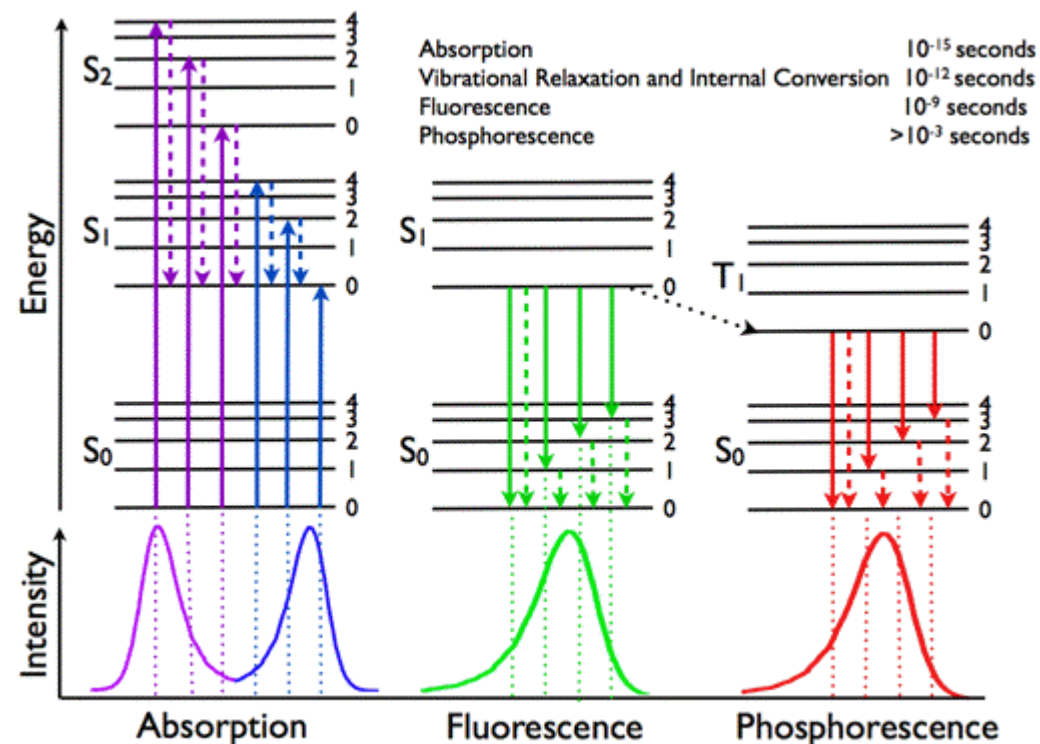
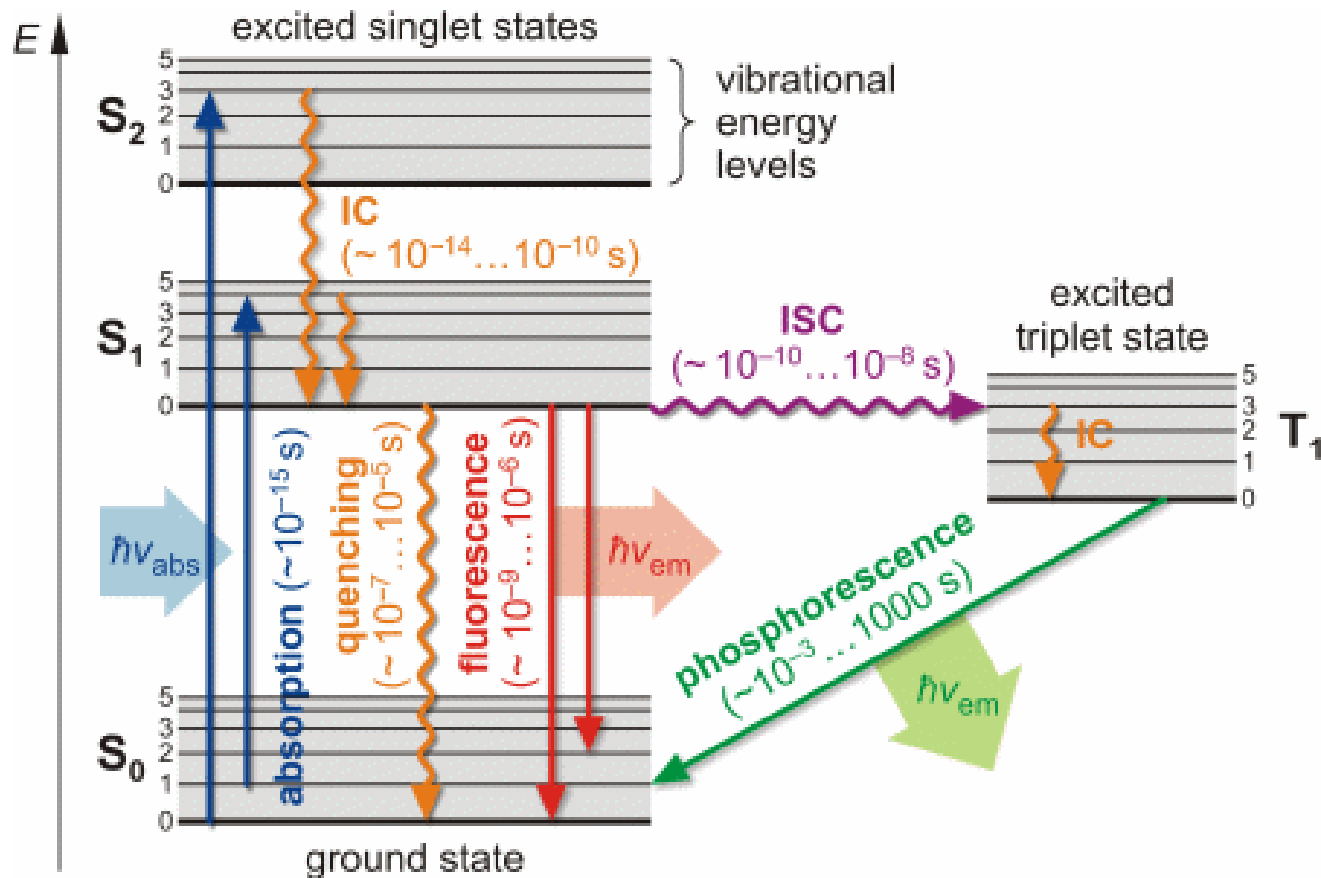
Spectroscopic parameters of some diatomic molecules in the ground electronic state.

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	0.017 32	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	0.138 47	3.3×10^{-6}	916.64	11.236	141.19	154.6
$^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$	0.2440	0.001 49	1.86×10^{-7}	559.72	2.675	198.79	239.2
$^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}$	0.0821	0.000 3187	2.09×10^{-8}	325.321	1.0774	228.11	190.1
$^{127}\text{I}^{127}\text{I}$	0.03737	0.000 1138	4.25×10^{-9}	214.502	0.6147	266.63	148.8
$^{35}\text{Cl}^{19}\text{F}$	0.5165	0.004 358	8.77×10^{-7}	786.15	6.161	162.83	252.5
$^{23}\text{Na}^{23}\text{Na}$	0.1547	0.000 8736	5.81×10^{-7}	159.125	0.7255	307.89	71.1
$^{39}\text{K}^{39}\text{K}$	0.05674	0.000 165	8.63×10^{-8}	92.021	0.2829	390.51	53.5

Rotační
konstantaVibrační
vlnočtyVazebná
vzdálenostDisociační
energie

Elektronická excitační energie

- Jablonskiho diagram
(monomolekulární relaxační procesy)



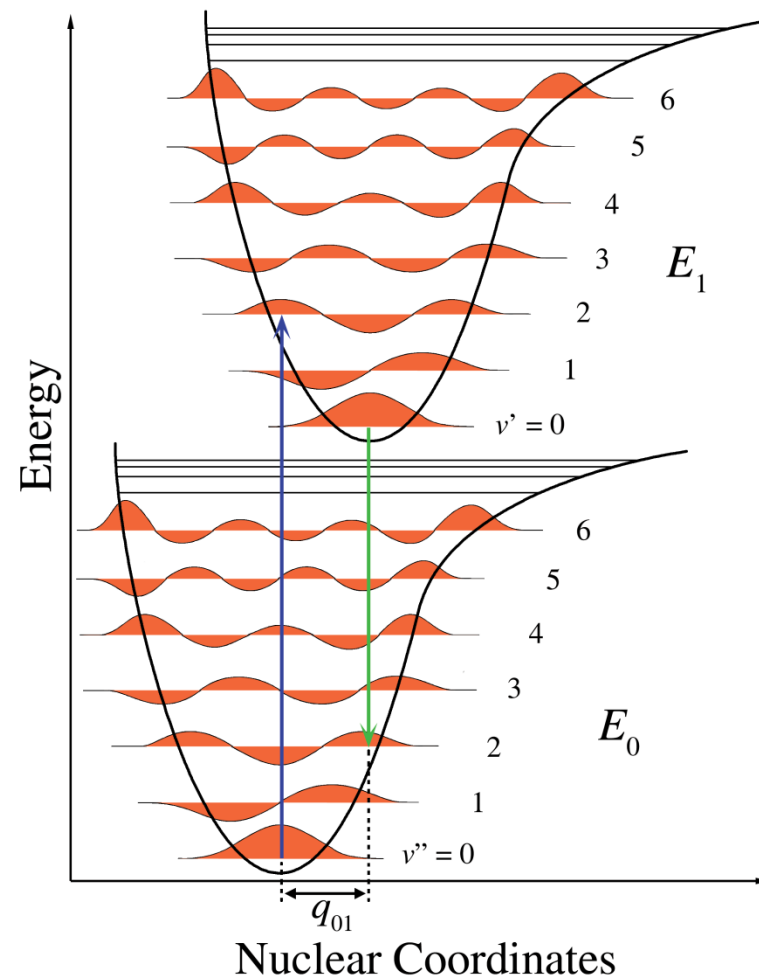
Emisní spektra vykazují červený posun
(ztráta energie v nezářivých přechodech)
Fluorescence kratší dosvit než fosforescence
(spinově zakázaný přechod)

Frank-Condonův princip

- přechod elektronů je mnohem rychlejší, než pohyb jader

➤ vibronický přechod základní stavu → excit. stav

vertikální; až časem dochází k změnám uspořádání atomů → fotochemii





Univerzita Palackého
v Olomouci



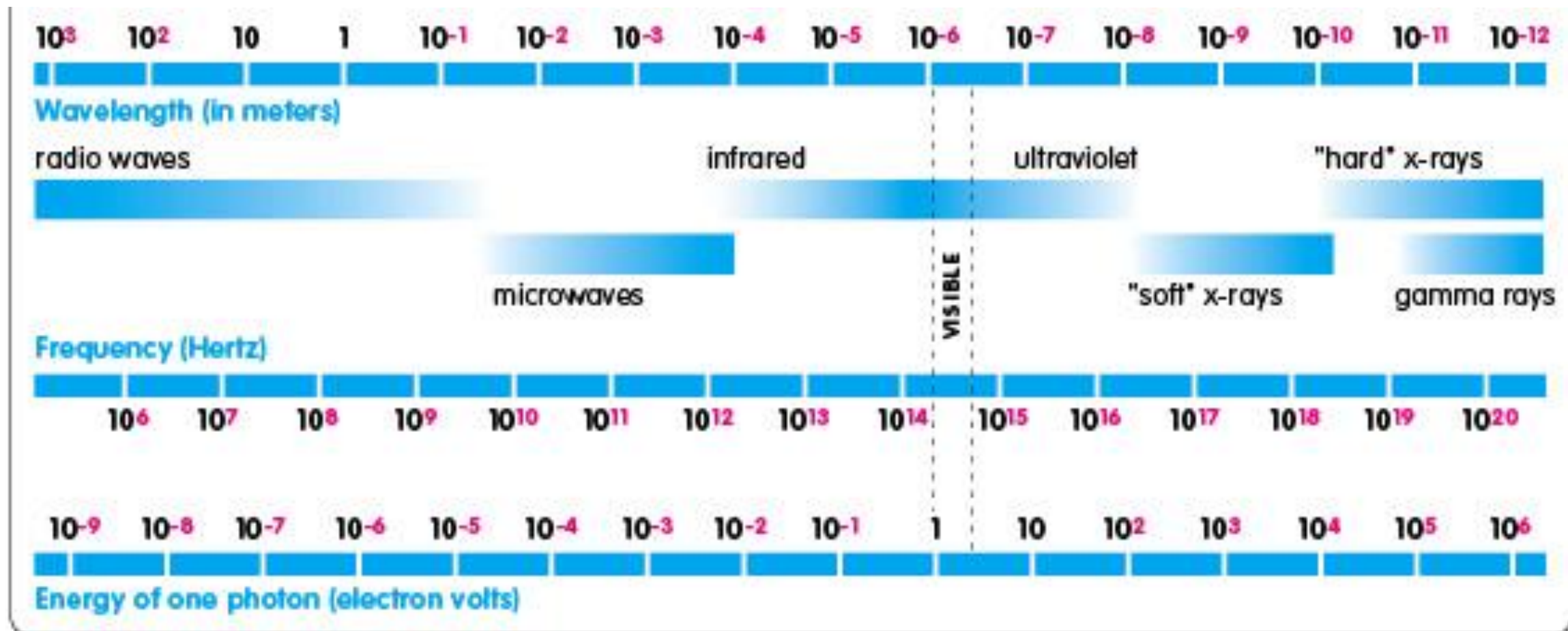
KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Interakce hmoty a záření

Spektroskopie

Spektroskopie – přehled

NMR	EPR		IR	VIS	UV	X-Ray	γ -ray
spiny jader	spiny el.	rotace	vibrace	valenční el		vnitřních el.	jádra





Univerzita Palackého
v Olomouci



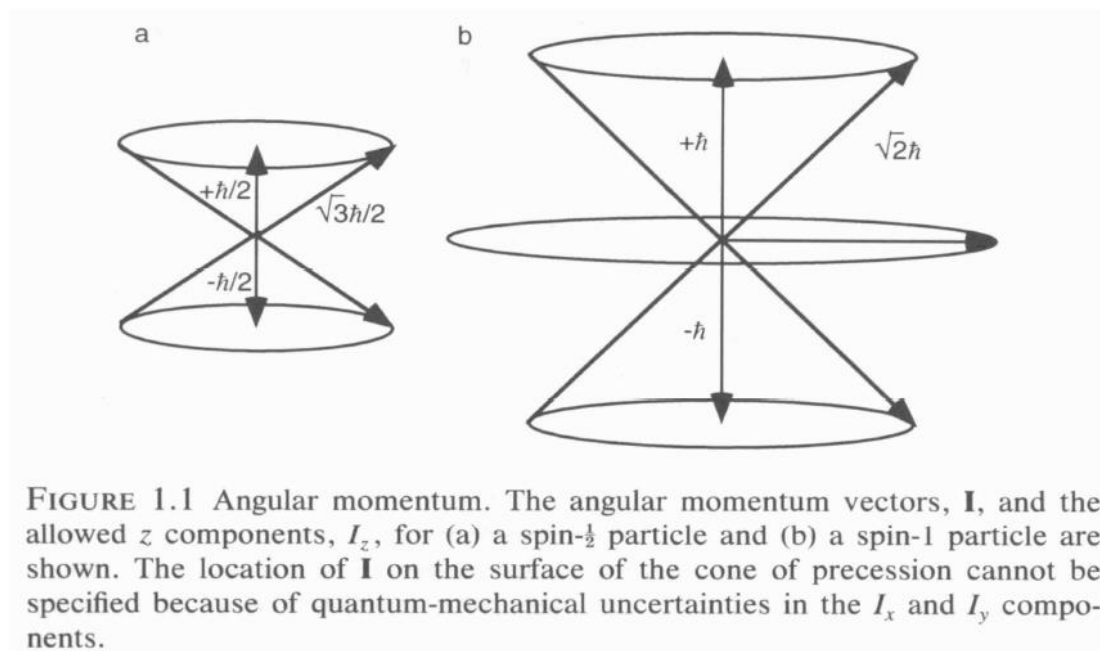
KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLMOUCI

Nukleární magnetická rezonance

NMR

Nukleární magnetická rezonance

- Resonance záření se spiny atom. jader ve vnějším magnetickém poli
- Většina jader má spinové kvantové číslo (m_I)
 - > má magnetický moment (malý magnet)



- Přirozená:
 ^1H , spin $\frac{1}{2}$
 ^{31}P , spin $\frac{1}{2}$
- Umělá:
 ^2H , spin 1
 ^{13}C , spin $\frac{1}{2}$
 ^{15}N , spin $\frac{1}{2}$
- Neviditelná
 ^{12}C , ^{16}O , ^{14}N , spin 0

NMR resonance

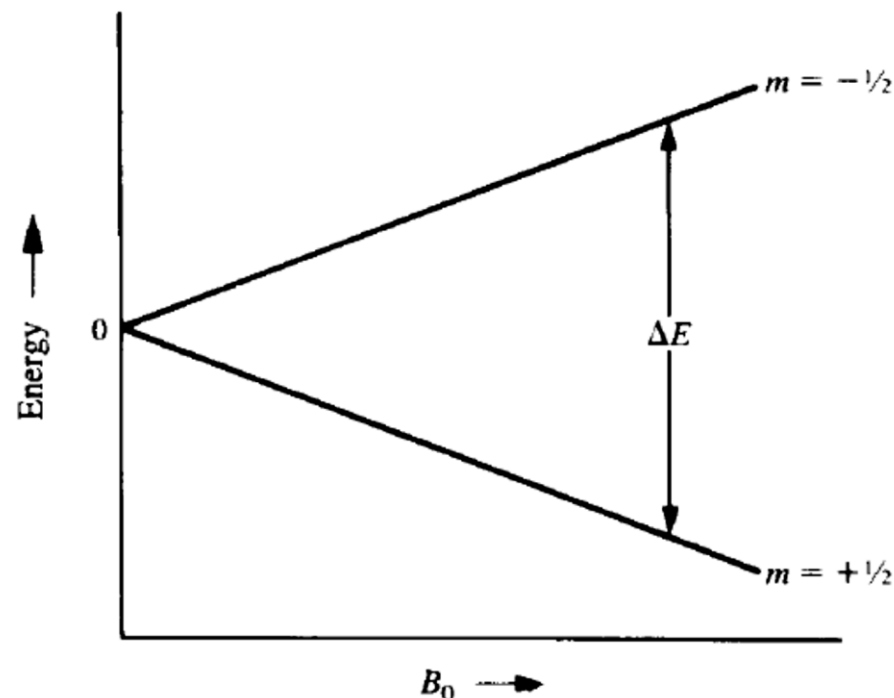
$$\Delta E = h\nu = \hbar\omega = B_0\gamma\hbar$$

Závisí:

- 1) typ jádra
(γ – gyromagnetický poloměr)
- 2) spinový stav (m)
- 3) síla magnetu
(B_0 - intenzita mag. pole)

Rezonanční podmínka:

$$\Delta E = h\nu = \cancel{\hbar\omega} = B_0\gamma\cancel{\hbar}$$



$\omega \Rightarrow \nu_L$ – Larmorova frekvence

Larmorova frekvence

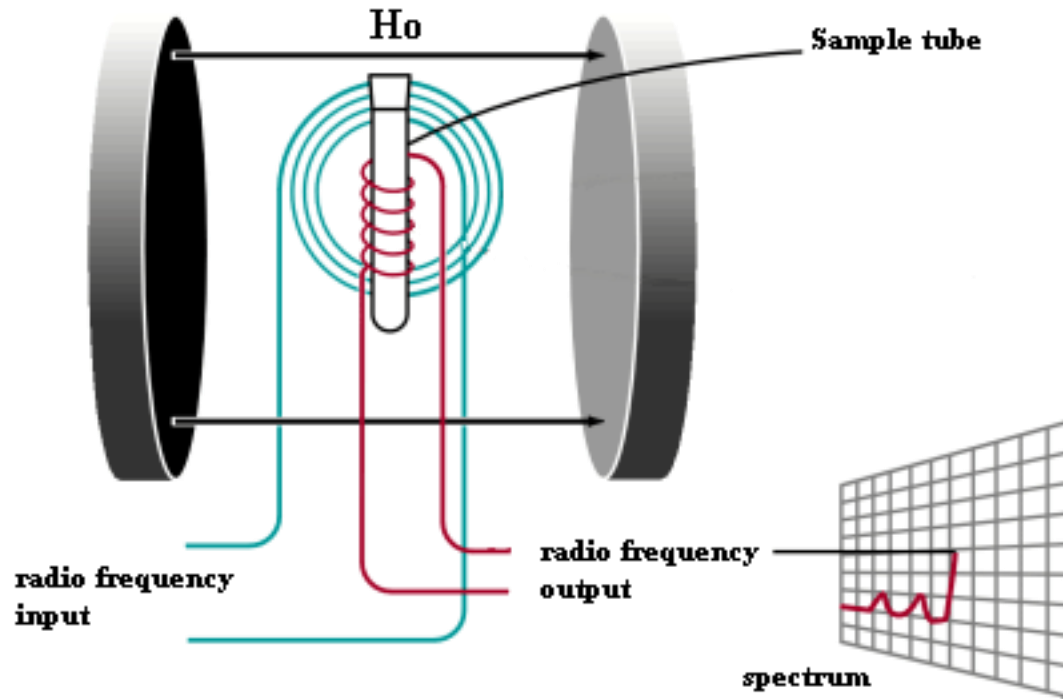
- frekvence resonance
 - přechody spinů => absorpce radiofrekvenčního záření
=> detekce

NMR – studie vlastností molekul s mag. at.j. při aplikaci mag. pole, když sledujeme frekvenci rezonančního pole

NMR spektrometr

silné magnety -supravodič
(kapalné He, $T = 4\text{K}$)

sleduje se stínění
indukcí na jádrech
rozdílné okolí jádra
– rozdílné stínění

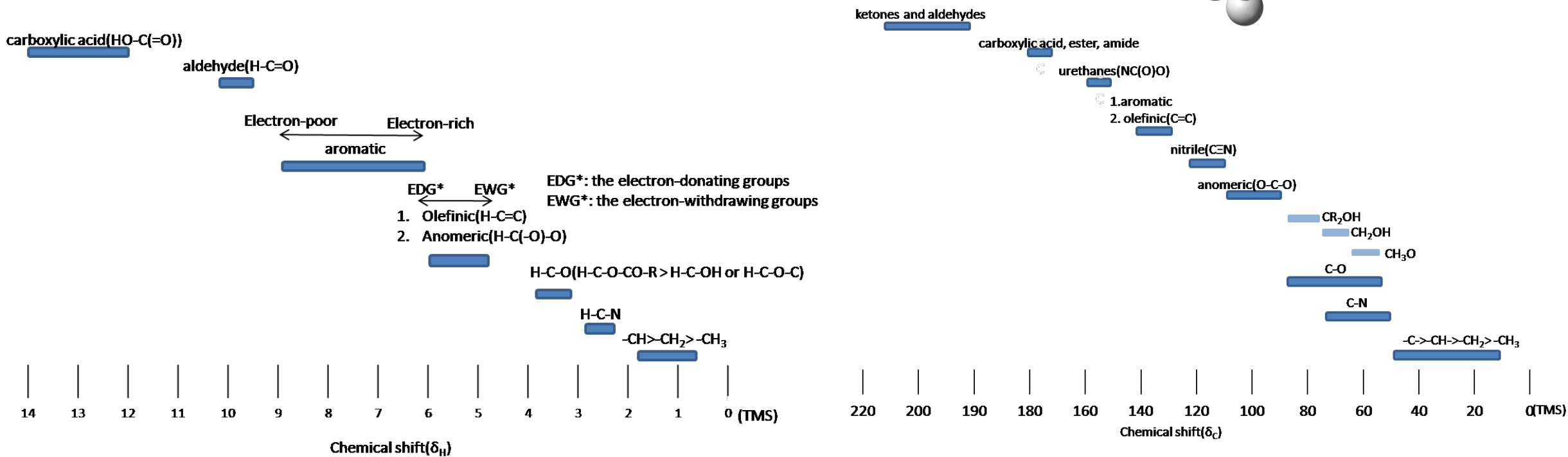
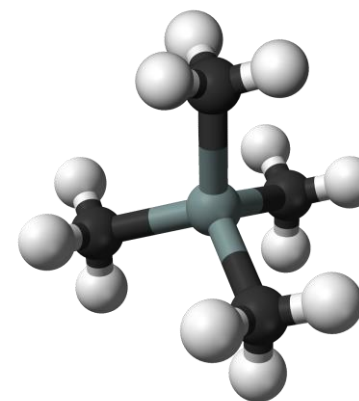


Chemický posun

$$\delta = \frac{\omega - \omega_{ref}}{\omega_{ref}} \text{ ppm}$$

$$\sigma = \sigma_{local} + \sigma_{soused} + \sigma_{solvent}$$

ω_{ref} standard = Tetramethylsilan TMS



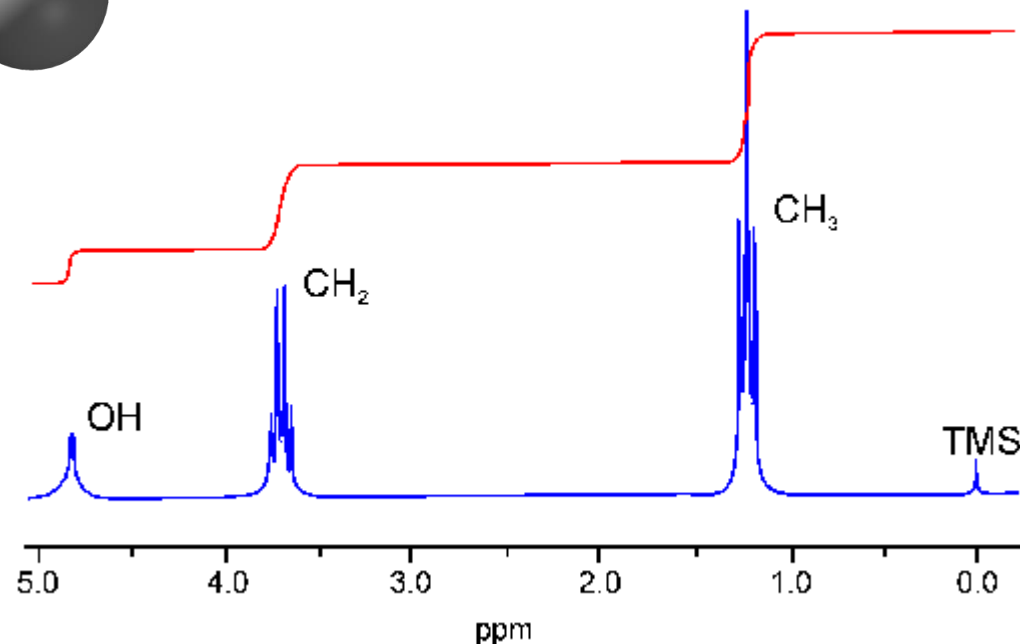
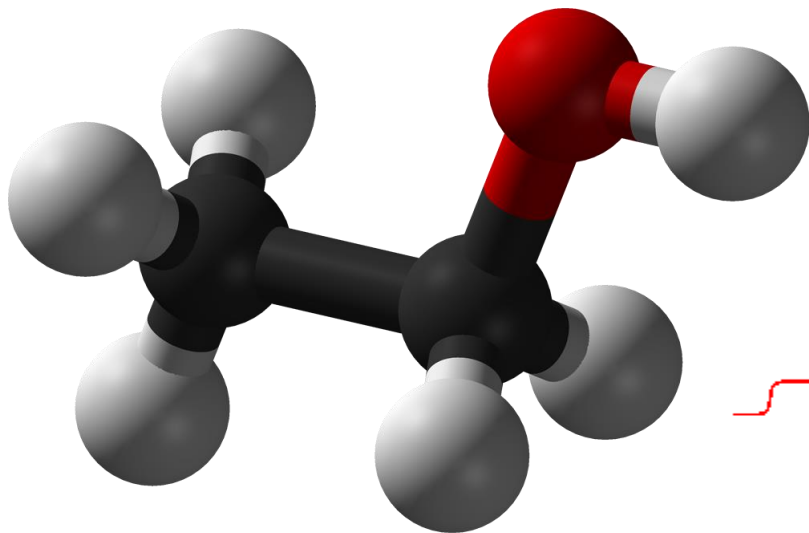
Jemná struktura NMR

- důsledek interakce mag. pole okolních jader na mag. pole jádra
- J nezávisí na síle aplikovaného pole

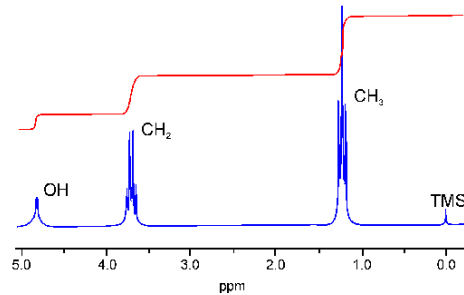
Number of neighboring protons	Relative intensity							Type of signal
0				1				singlet
1			1		1			doublet
2		1		2		1		triplet
3		1	3		3	1		quartet
4		1	4	6	4	1		quintet
5	1	5	10		10	5	1	sextet
6	1	6	15	20	15	6	1	septet

NMR ethanol

- 3 protony CH_3 rozštěpí resonance protonů na CH_2 v poměru 1:3:3:1
- 2 protony CH_2 rozštěpí resonance protonů na CH_3 v poměru 1:2:1
- všechny čáry jsou rozštěpeny do dubletů OH protonem, ale toto štěpení nelze detekovat (volná rotace OH)



Typy NMR

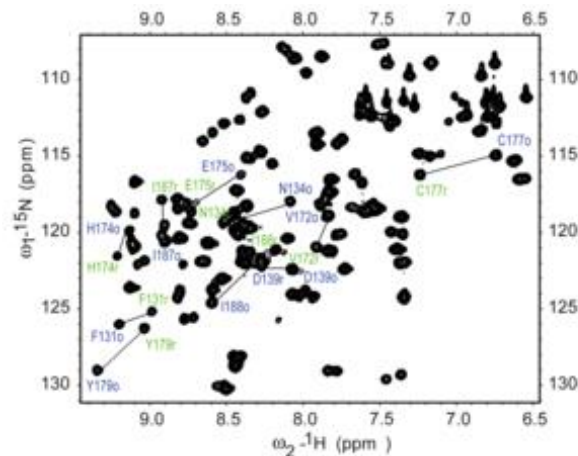


- 1D NMR

- identifikace jednoduchých látek (organika)

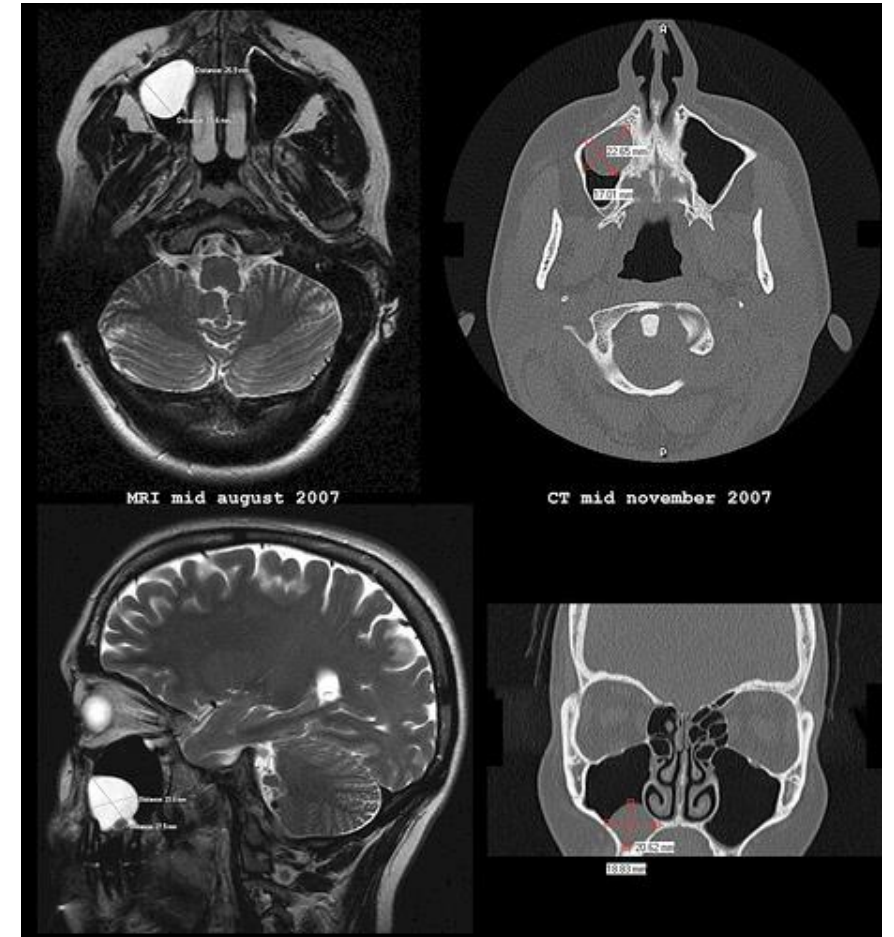
- 2D NMR (¹H a ¹³C NMR)

- rozlišení geometrie jednotlivých skupin
- větší molekuly (proteiny)



- MRI (Magnetic resonance imaging)

- zobrazení ve 3D míst, která rezonují (voda, Gd³⁺) např. v nádorech





Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Další nízkoenergetické spektroskopie

ESR, ESP

Rotační

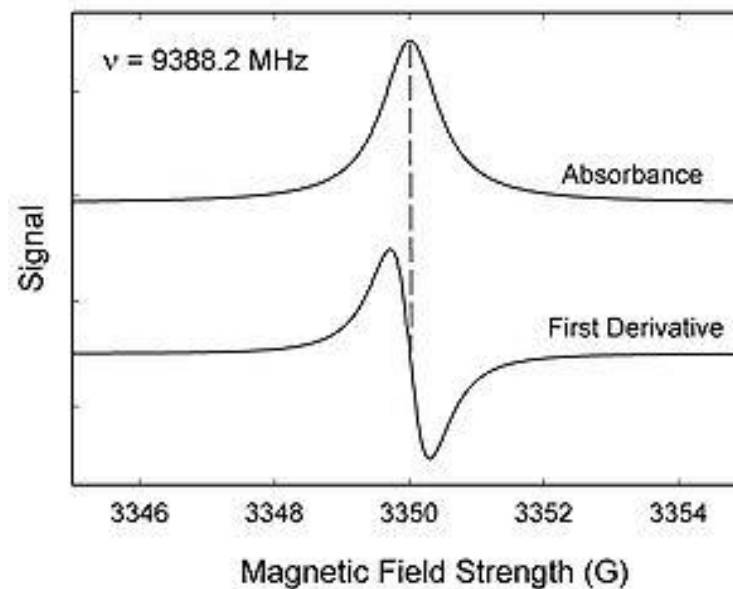
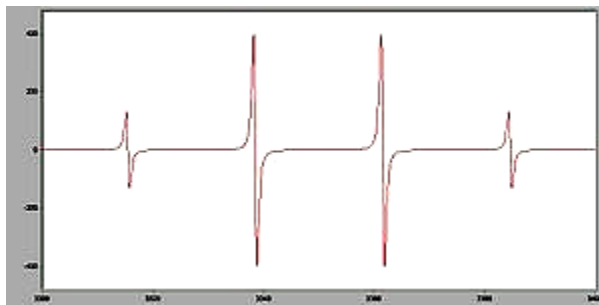
Infračervená

EPR, ESR

- Elektronová spinová (paramagnetická) resonance
- molekuly s nepárovým elektronem
- resonance v oboru mikrovln

- Detekce radikálů

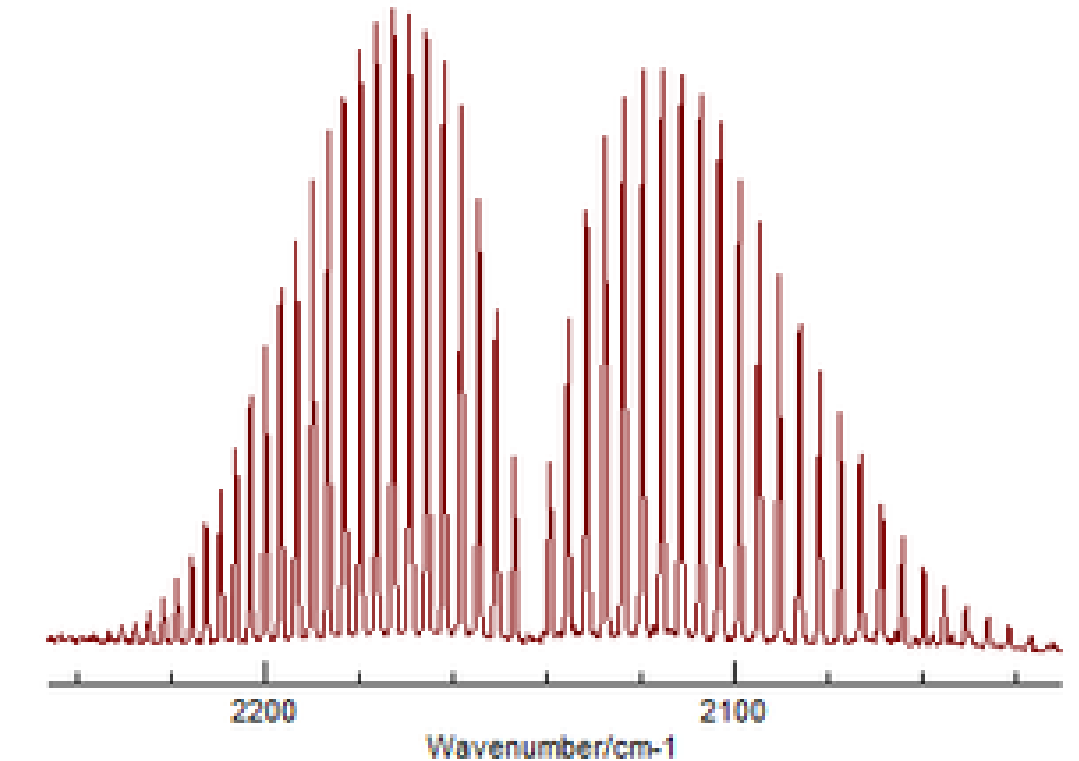
Příklad $\text{CH}_3\cdot$



Rotační spektroskopie

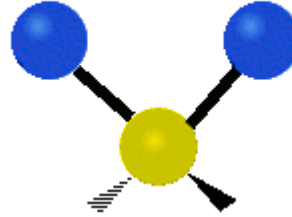
- mikrovlnná část spektra
- moment hybnosti $I = \sum m_i r_i^2$
- závisí na geometrii – délky vazeb a jejich úhly
- $E_J = J(J+1)h^2/8\pi^2I$

Příklad: CO₂

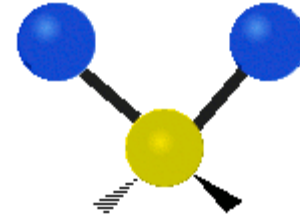


Vibrate

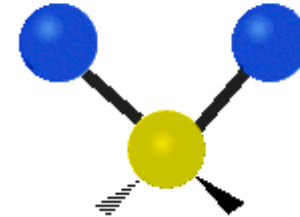
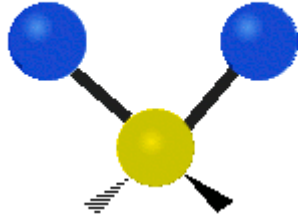
Symmetrical stretching



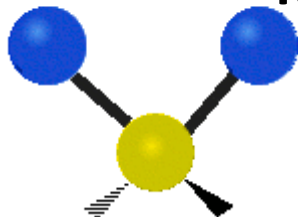
Antisymmetrical stretching



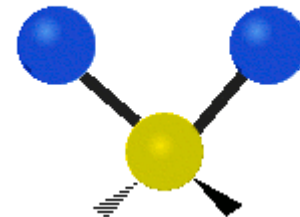
Scissoring



Rocking



Wagging



Twisting

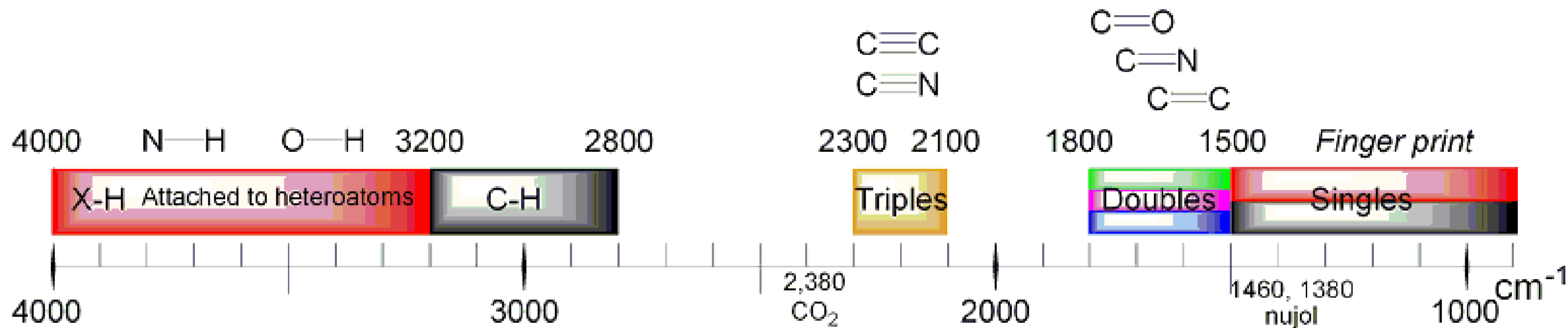
Infračervená (IR) spektroskopie

vibrace – lze poznávat funkční skupiny + fingerprint molekul

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) \hbar \omega$$

- $v=0,1,2$

ZPVE (zero point vibrational energy)





Univerzita Palackého
v Olomouci

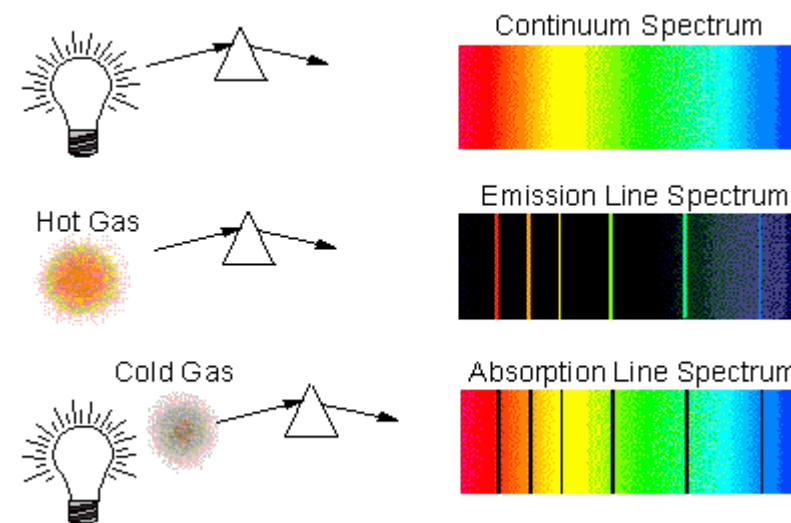


KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

UV-VIS spektroskopie

UV-VIS spektroskopie

- **Absorpce** (Absorbance, Transmittance)
 - vzorek pohlcuje světlo (Lambert-Beerův zákon)
 - zvyšuje se teplota
 - indukce chemické reakce
 - dochází ke zpětné emisi světla
- **Emise**
 - vzorek světlo vyzařuje
 - fluorescence
 - fosforescence
- **Rozptyl** (Rayleighův a Ramanův)
 - dochází ke změně směru světelného paprsku
 - může docházet ke změně frekvence
- **Fluorescence, fosforescence**
- **Polarizované světlo**



Absorpce

- UV – přechody valenčních elektronů
 - excitace

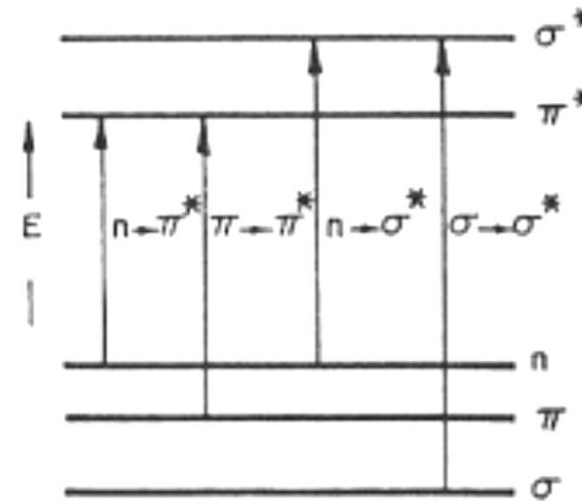


Figure 11-2 Relative electronic orbital energies and selected transitions in order of increasing energy.

- VIS – barevnost látek

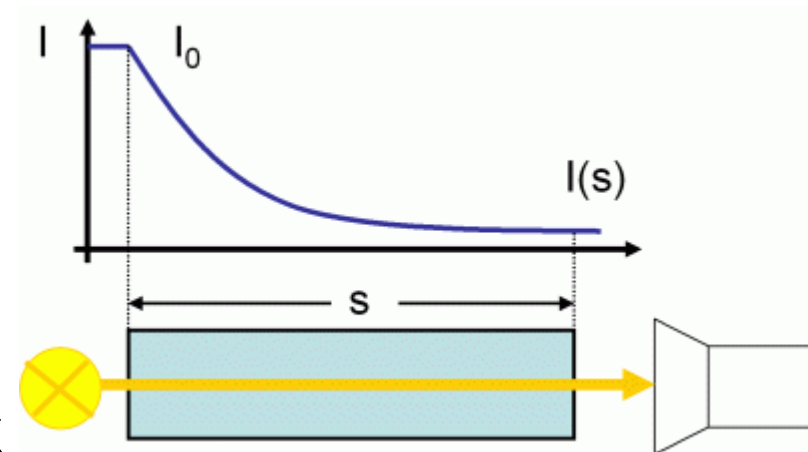
(čištění prádla – fluorescenční barviva
fluoreskují do modra
překrývají tím žlutou barvu
➤ prádlo je (působí) bělejší



Lambert-Beerův zákon

Intenzita absorpce

=> stanovení koncentrace barevných látek



$$I = I_0 e^{-kl}$$

$$I = I_0 10^{-\varepsilon c_M l}$$

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c_M l$$

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-A}$$

I_0 : intenzita přicházejícího světla

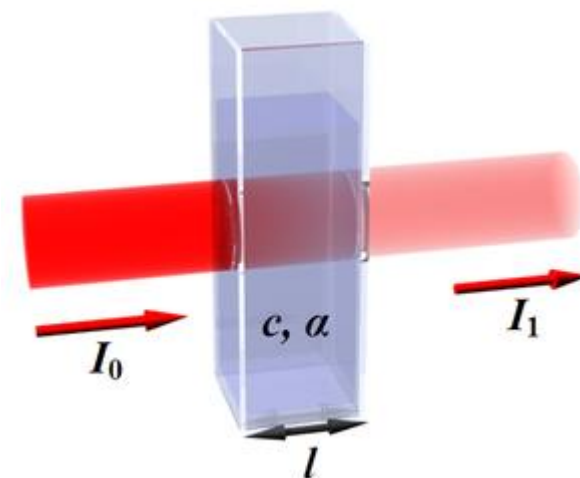
I : intenzita prošlého světla

l : dráha v cm

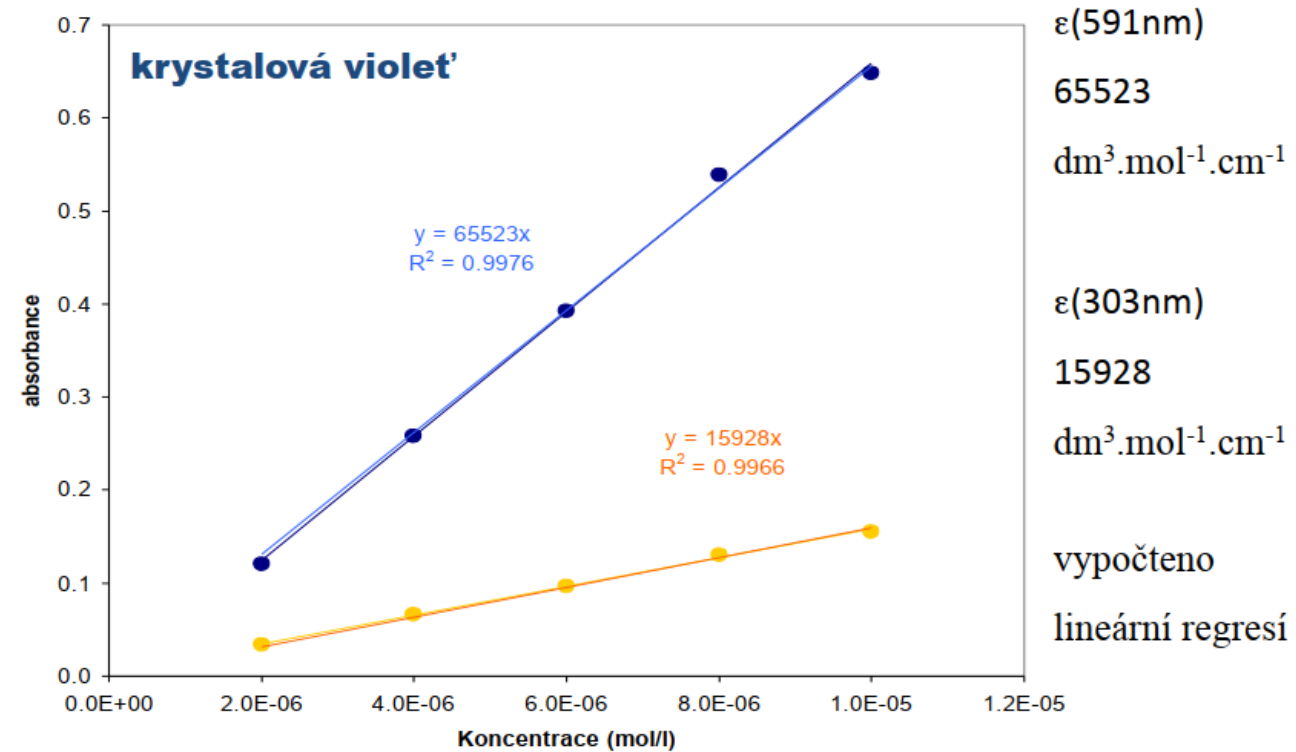
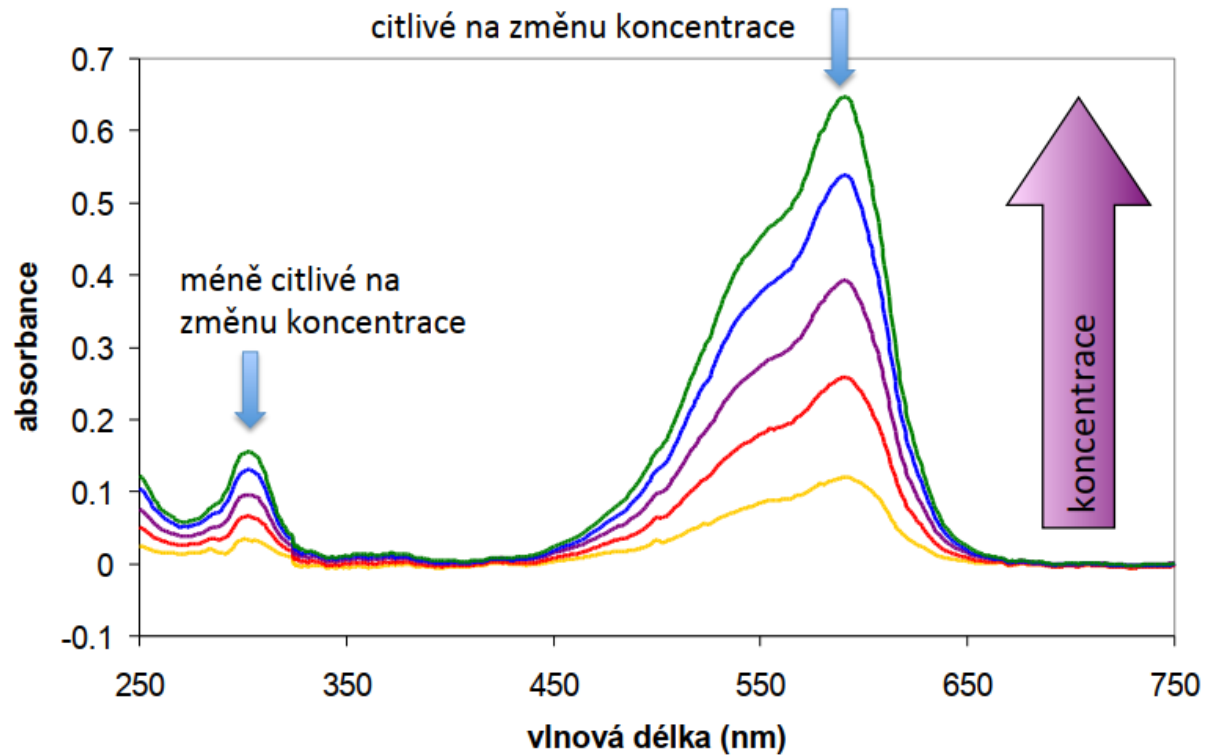
c_M : koncentrace v mol/l

k : absorpční koeficient

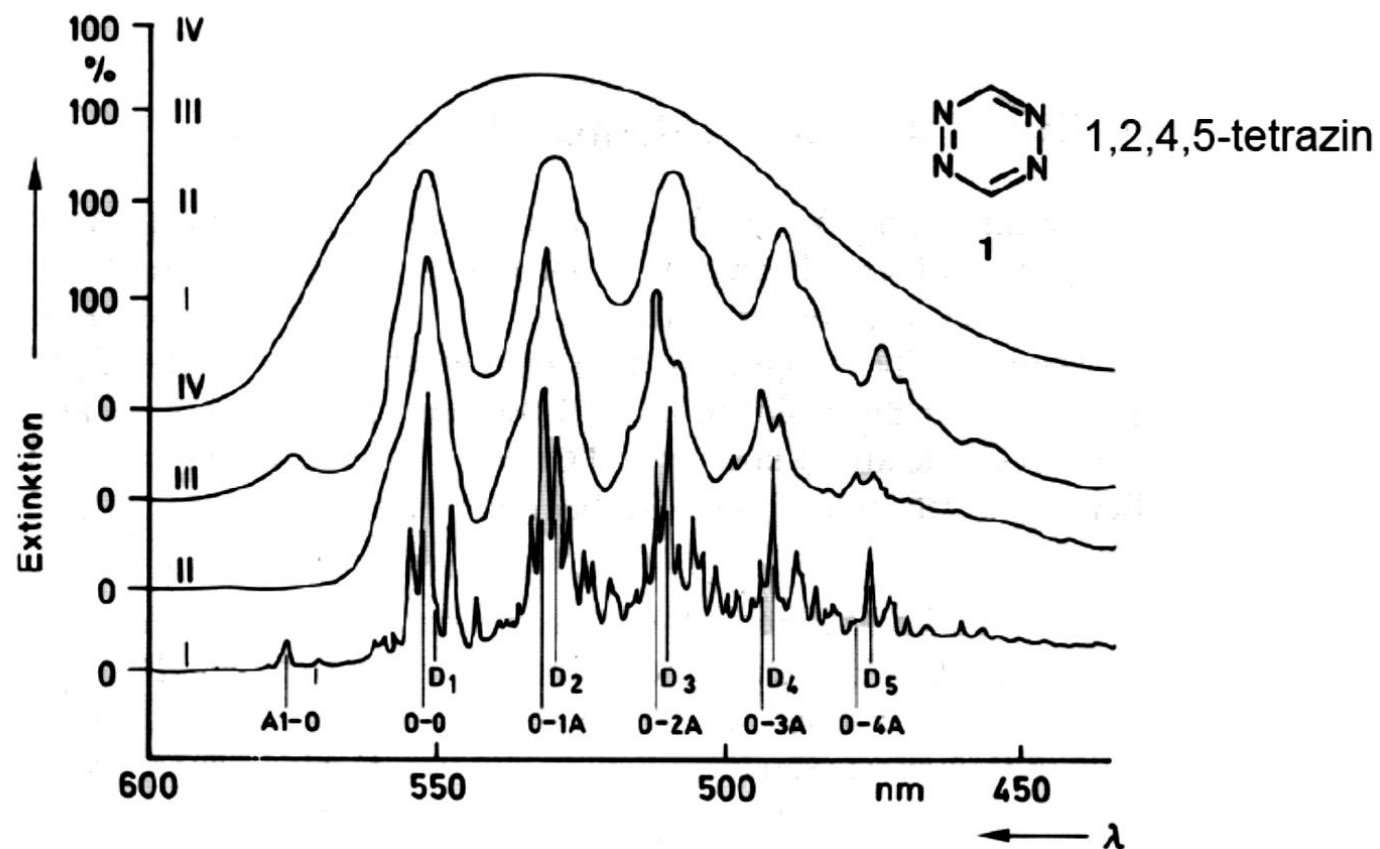
ε : molární absorpční koeficient
nebo molární absorbtivita v
 $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ nebo $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.



UV-VIS spektrum



Vliv podmínek na spektrum

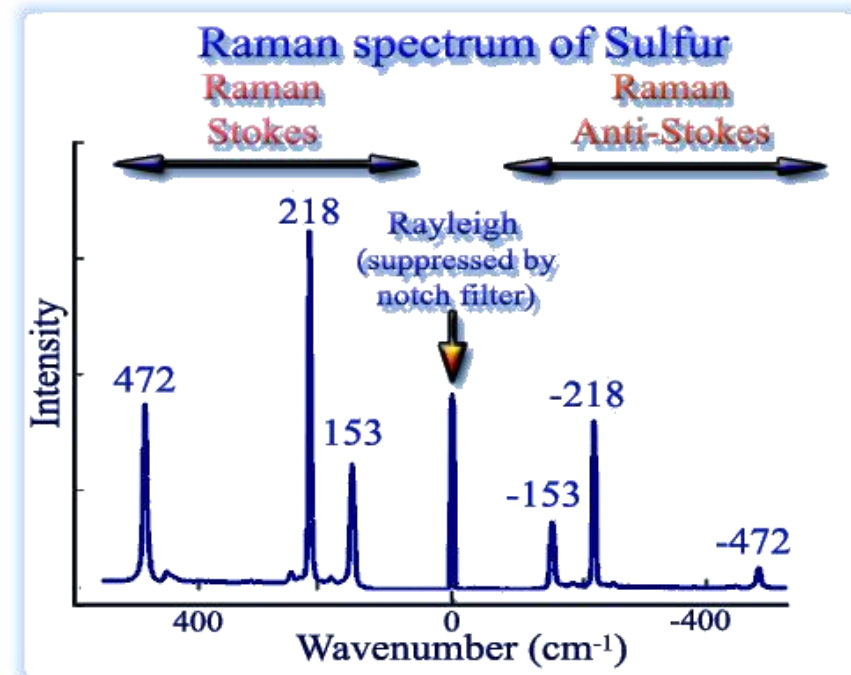
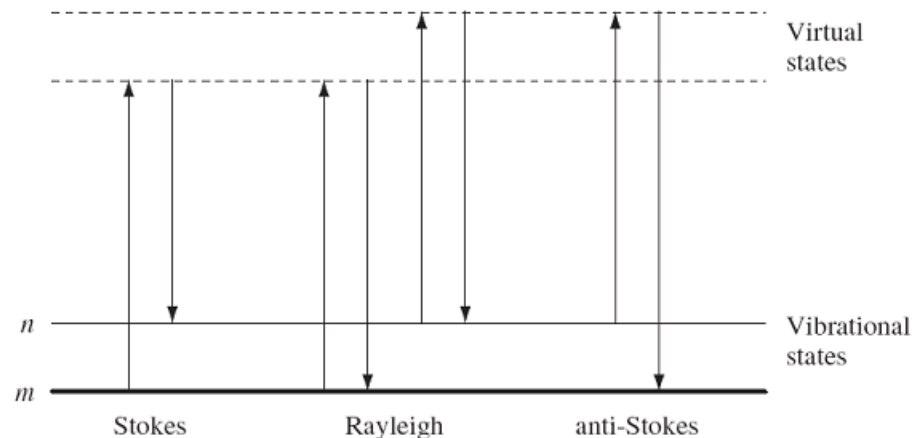


- I. Plynná fáze, teplota místnosti
- II. V isopentan-methylcyklohexanové matrici, 77K
- III. V cyklohexanu, teplota místnosti
- IV. Ve vodě, teplota místnosti

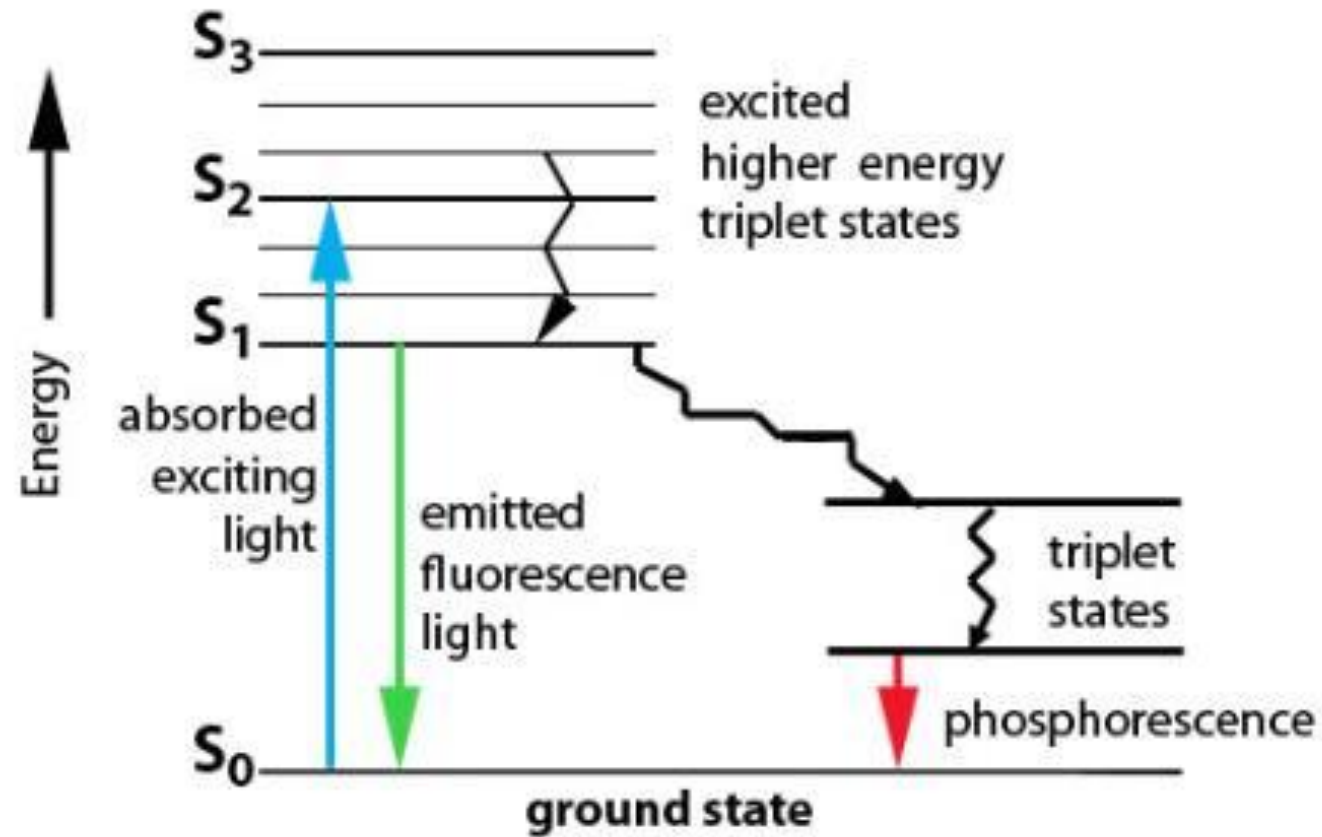
Vibrační struktura spektra je dobře patrná pouze v plynné fázi

Ramanova spektroskopie

- Rozptyl světla
- Dvouelektronový proces
- zdroj = koherentní záření o specifické vlnové délce (laser)

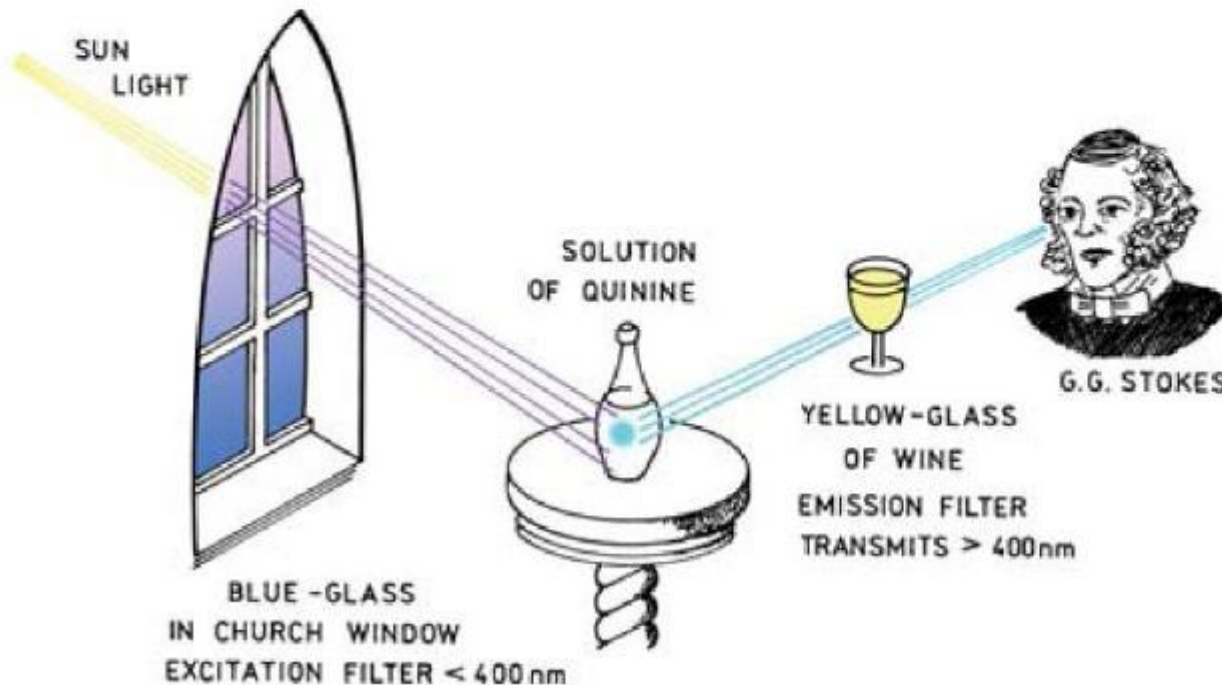


Fluorescence and Phosphorescence Jablonski diagram



Stokesův posun

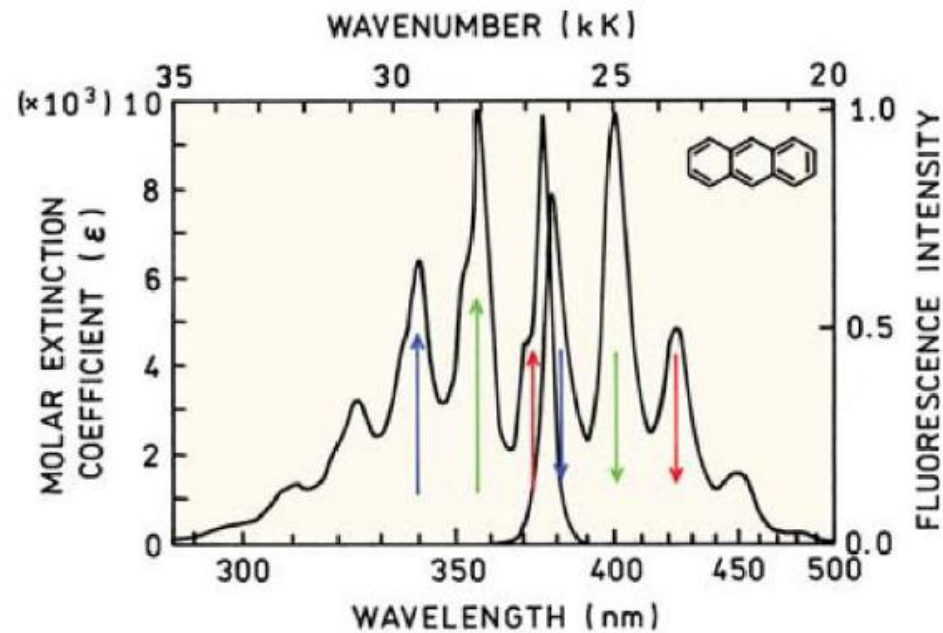
Z Jablonskiho diagramu vyplývá, že energie emitovaného záření (fluorescence) je typicky nižší než energie absorbovaného záření. Tento jev byl poprvé pozorován G. G. Stokesem v roce 1852 na University of Cambridge.



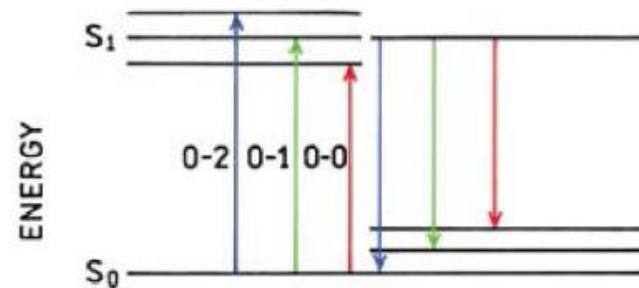
G. G. Stokes

Fluorescence

Absorpční a emisní spektra antracenu.



Číslo 0, 1, a 2 odpovídají různým hladinám vibrační energie.



Polarizované světlo – polarimetrie

- Opticky aktivní látky
 - stáčí rovinu polarizovaného světla
- využití např. Sacharimetrie

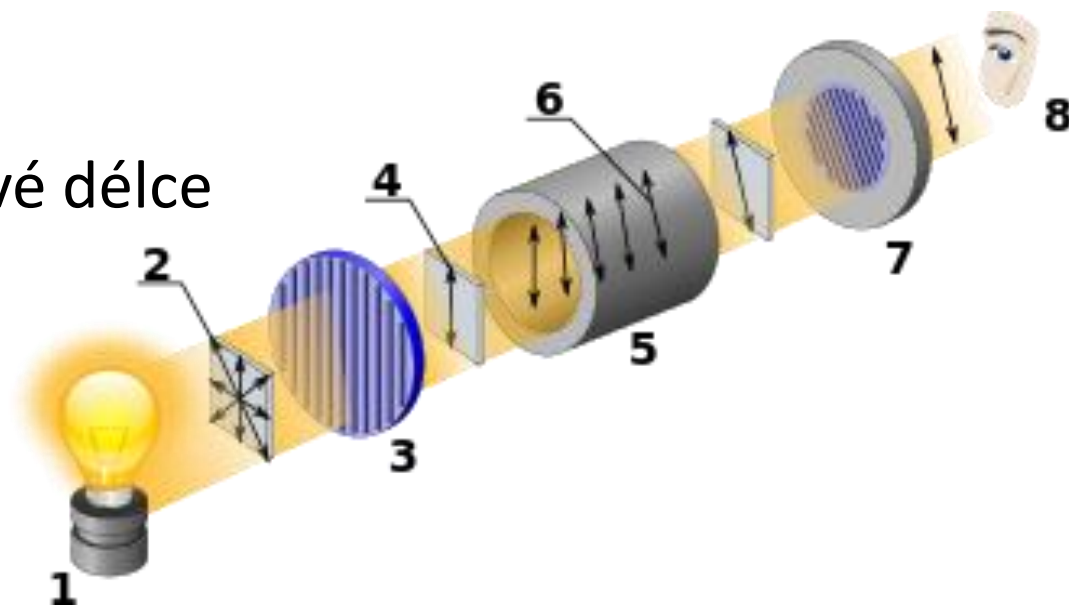
$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{100\alpha}{l \cdot c_m}$$

$[\alpha]_{\lambda}^T$ specifická otáčivost, při dané teplotě a vlnové délce

α úhel otočení

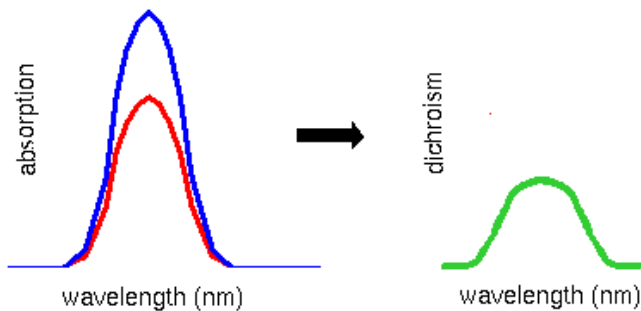
l délka optické dráhy

c_m hmotnostní koncentrace, např. v g/L

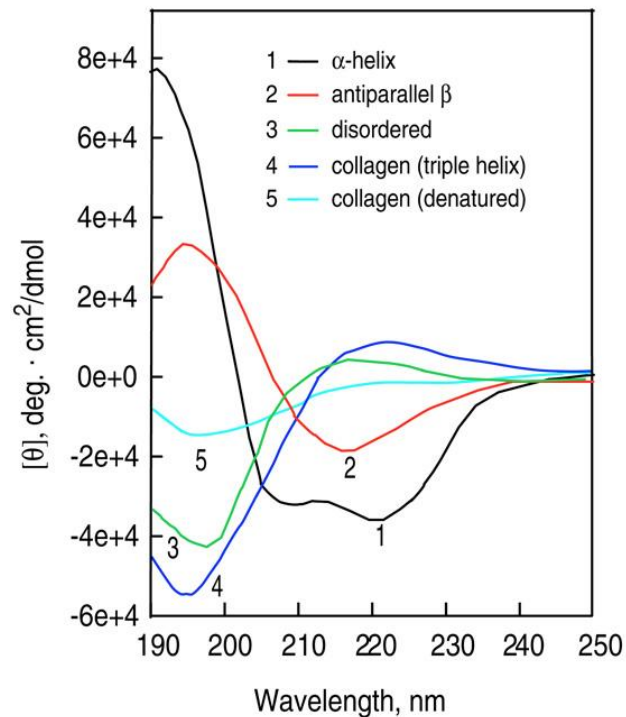
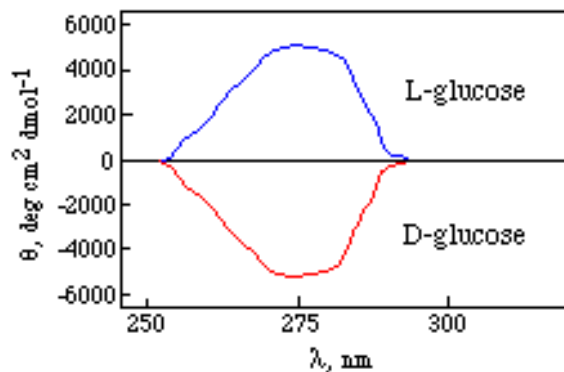


CD (Cirkulární dichroismus)

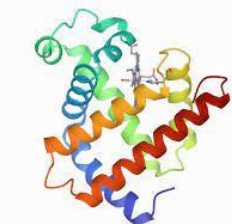
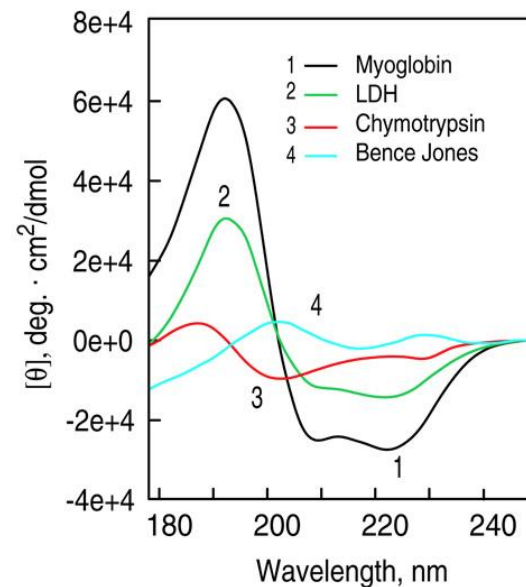
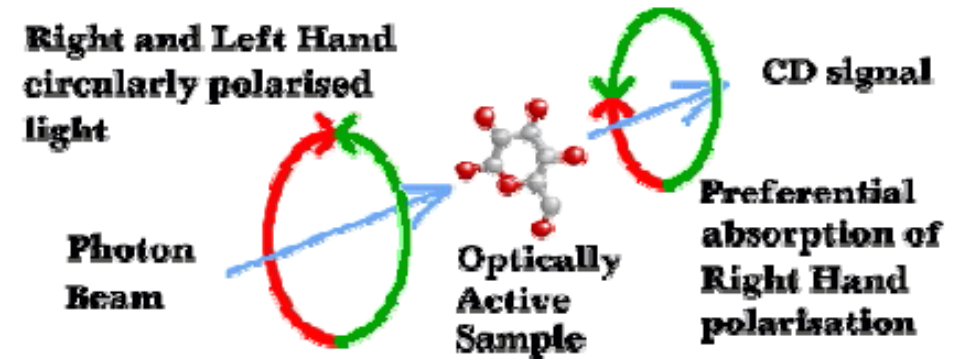
- rozdílná absorpce **levo-** a **pravotočivě** kruhového polarizovaného světla



- Např. měření obsahu sekundárních struktur v proteinech



Nat. Protoc. 2006; 1(6): 2876–2890.



Myoglobin
PDBID:1M6C

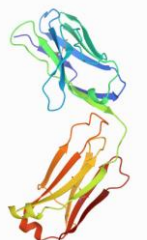
LDH: Lactate
DeHydrogenase
PDBID:1I10



Bence Jones
PDBID:1K2I



Chymotrypsin
PDBID:1K2I





Univerzita Palackého
v Olomouci



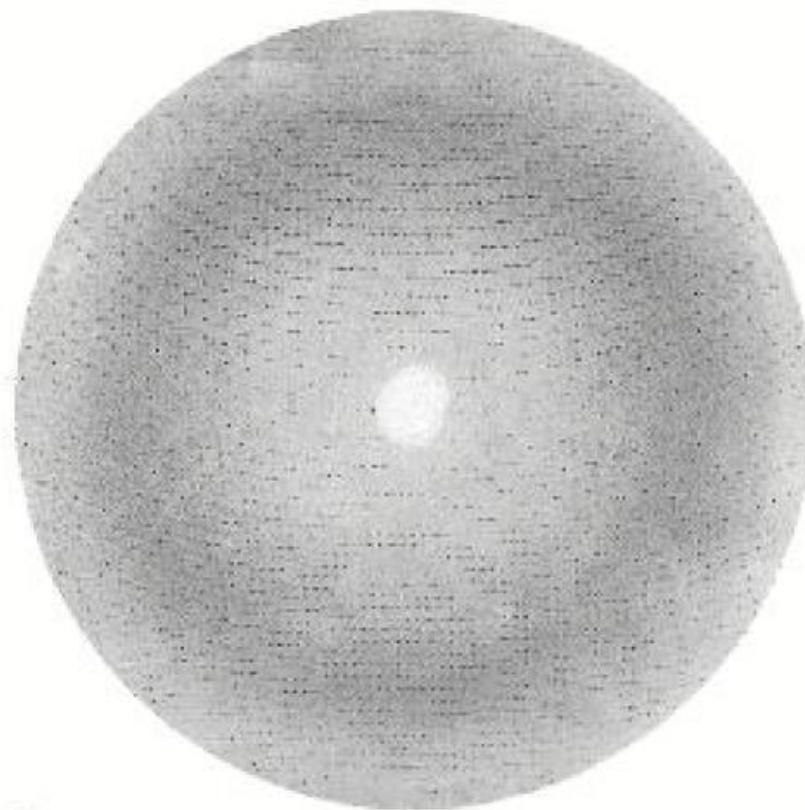
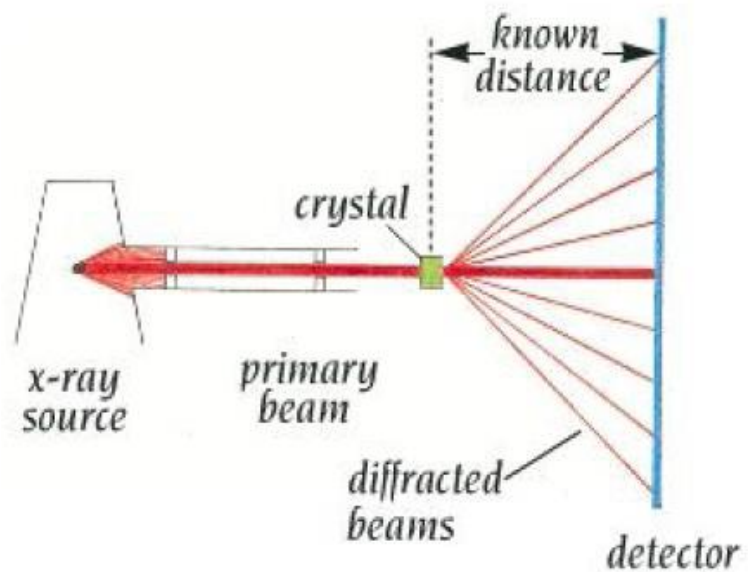
KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

X-ray

Difrakce

XPS

X-Ray difrakce

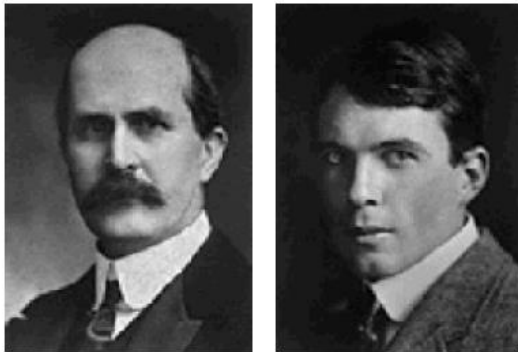


©1999 GARLAND PUBLISHING INC.
A member of the Taylor & Francis Group

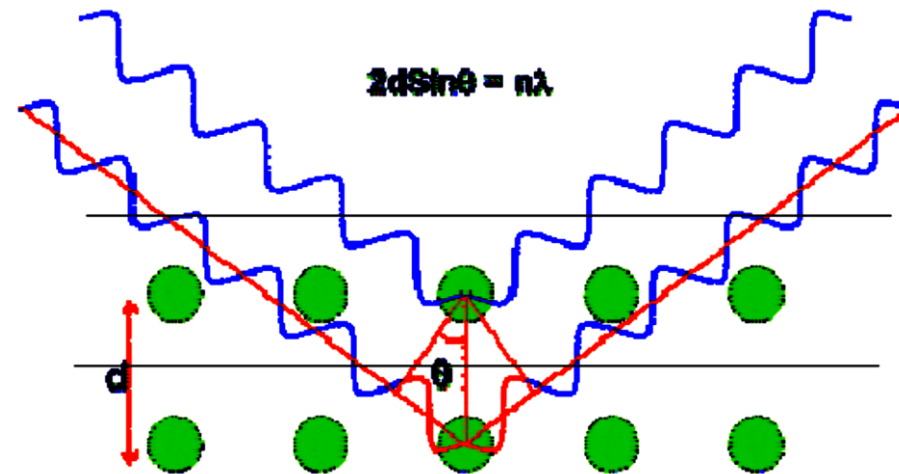
Braggův zákon difrakce

- Difrakce je pozorovatelná, když rozptýlené vlny X-záření konstruktivně interferují
 - mají stejnou fázi.

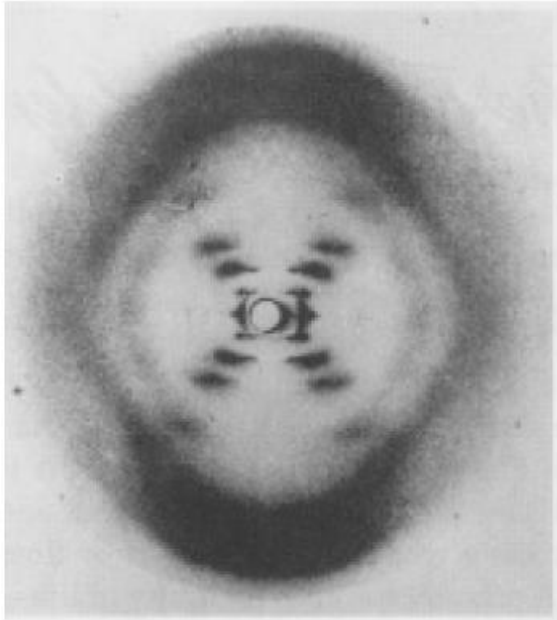
$$2d \sin \theta = n \lambda$$



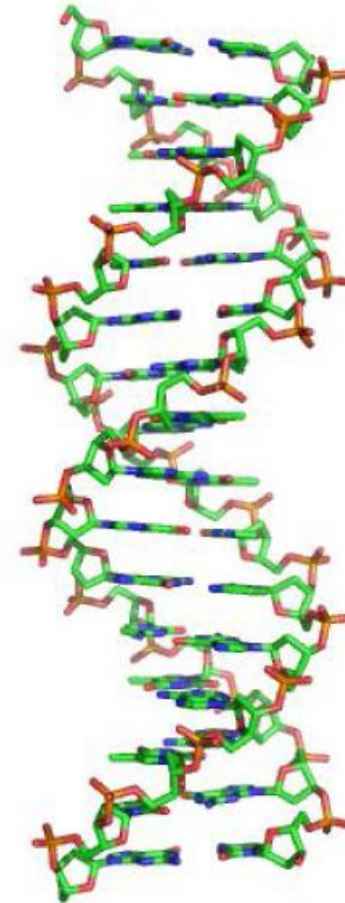
W. H. Bragg & W. L. Bragg



X-ray DNA

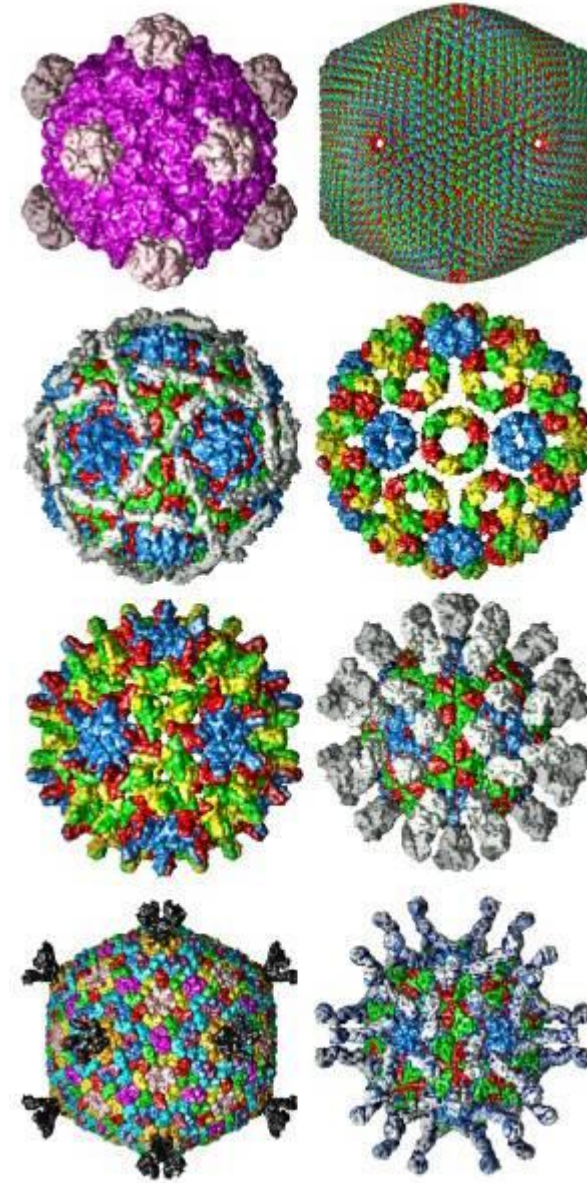
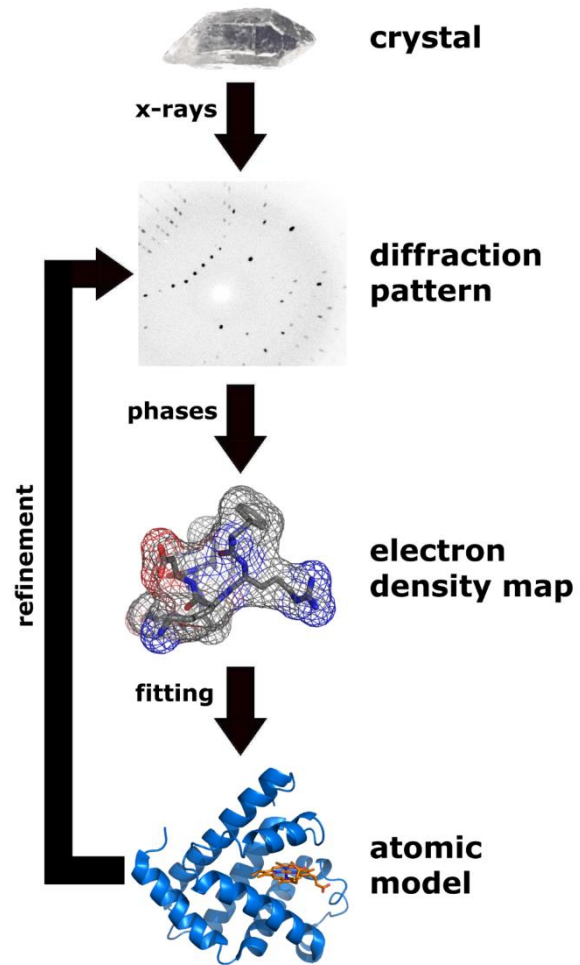


Rosalind Franklin & Raymond Gosling
Nature 171 (1953)



James Watson & Francis Crick
Nature 171 (1953)

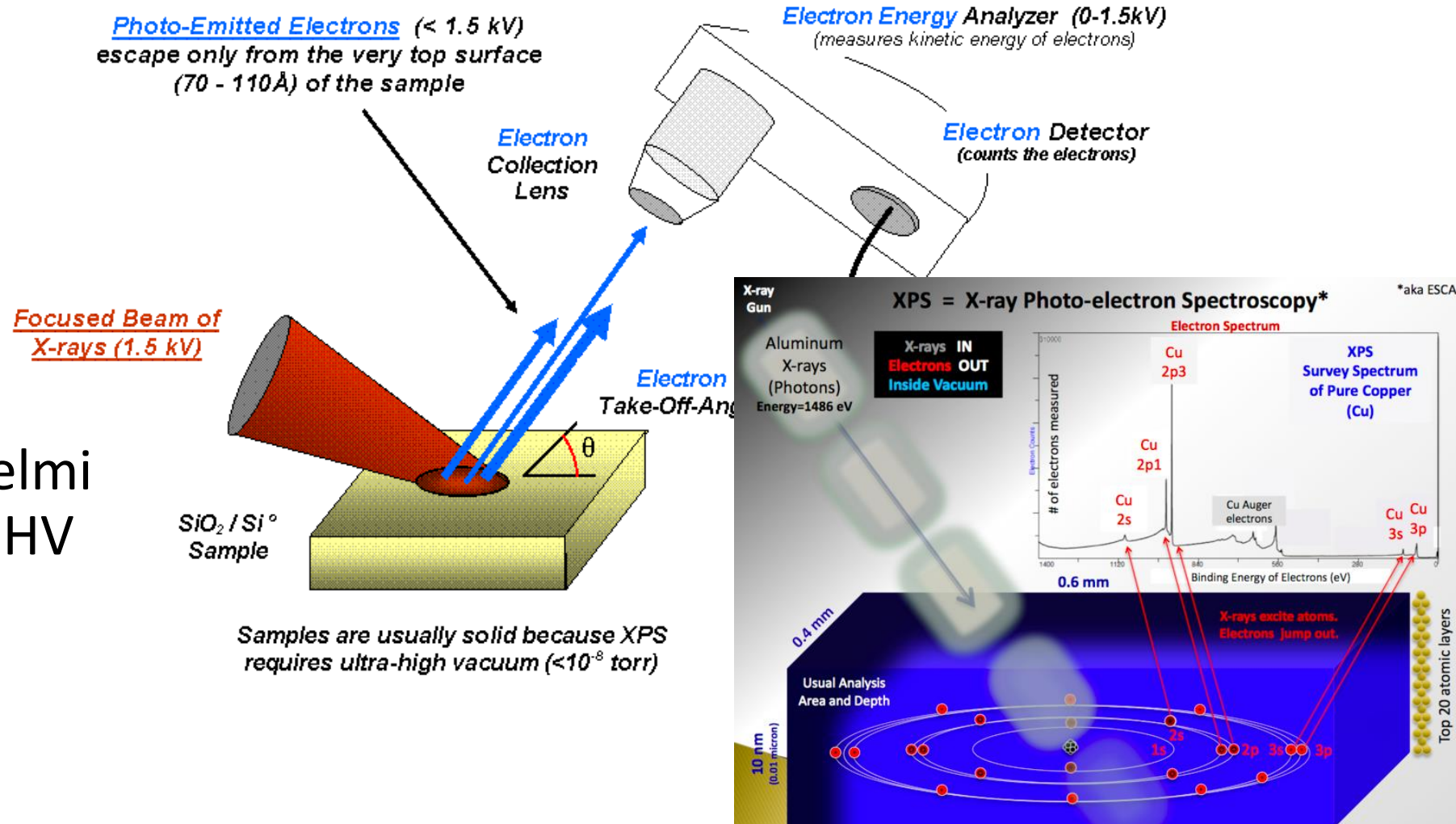
X-ray proteiny a viry



XPS - fotoelektronová spektroskopie



- měří
 - prvkové složení,
 - empirický vzorec,
 - chemický stav
 - elektronický stav
- měření vyžaduje velmi vysoké vakuum - UHV





Univerzita Palackého
v Olomouci

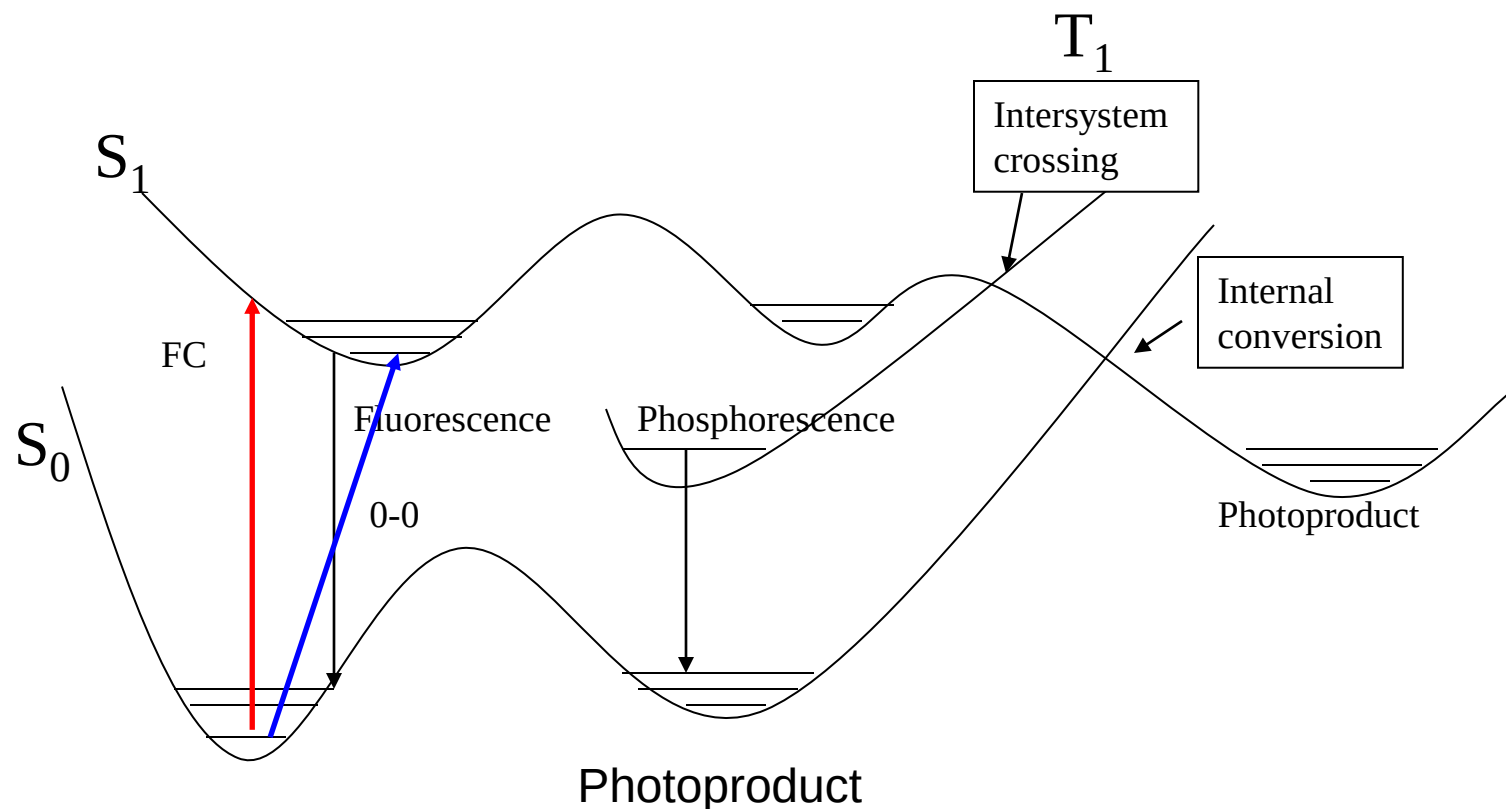


KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Fotochemie

Reakce způsobované světlem

Přehled fotochemie

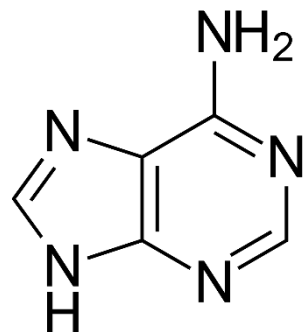


Nejčastější – nezářivý přechod FC (přebytečná energie → teplo) = nedochází k chem. změnám

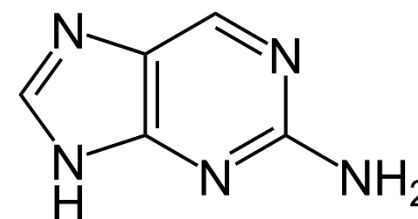
Fotochemické procesy ~ času = dochází k chem. změnám

Doba života excitovaných stavů molekul

- Báse nukleových kyselin mají velmi velmi **krátkou dobu života** a navíc **malý fluorescenční kvantový výtěžek**, což znamená, že se do základního stavu vracejí nezářivým přechodem.



- 6-aminopurin (adenin) a
Doba života 1 ps



- 2-aminopurin
desítky ns

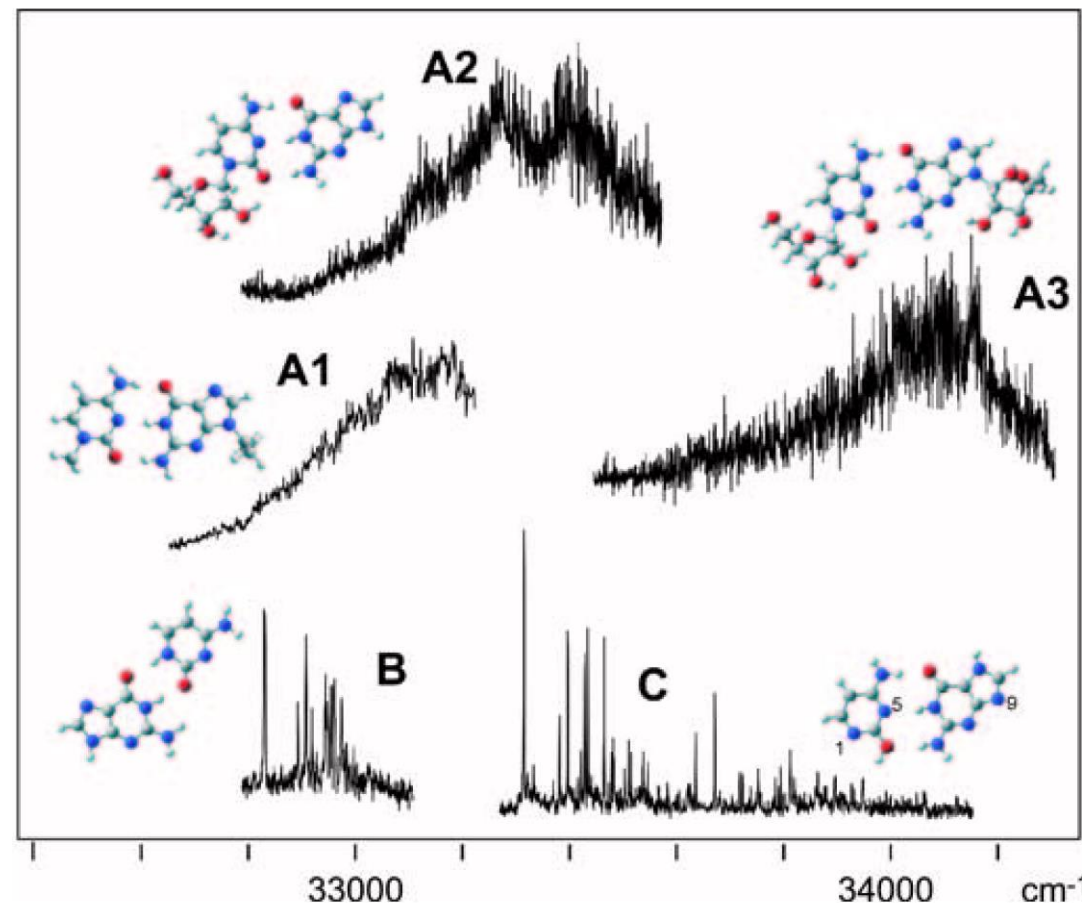
Proč báse NK a proč WC párování?

- DNA báse (G,C,A,T) mají velmi krátkou dobu života excitovaných stavů (~1ps) - chrání před fotochemickým zničením (např **deaminace**; po excitaci přejdou do zákl. stavu a exc. energie se přemění na teplo).
- Byl tento mechanismus dostatečný v podmínkách vzniku života na Zemi kdy puriny a pyrimidiny tvořily první makromolekulární struktury?
- Musíme analyzovat nejen izolované báse, ale i jejich komplexy.

Spektra nukleových kyselin

- 30 párů tvořených G a C
- jen ve 3 případech široké pásy (A1,A2,A3) → rozmytí energie interkonverzí
- ve všech ostatních případech vždy čárové spektrum → rozklad

doba života GC WC struktur je
o 2 řády kratší
než ostatních GC struktur
a tedy vydrží více záření



Ali Abo-Riziq, Louis Grace, Eyal Nir, Martin Kabelac, Pavel Hobza, Mattanjah S de Vries:
Proc Natl Acad Sci USA. 2005;102(1):20-3. doi:10.1073/pnas.0408574102.

<https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2007/cislo-8/proc-dna-obsahuje-prave-baze-nukleovych-kyselin.html>



Shrnutí



- Záření je tvořeno fotony
 - Částice (kvantovaná energie)
 - Vlny (frekvence)
- Látka se zářením interaguje v rámci přechodů mezi diskrétními elektronovými hladinami
 - Spontánní Emise, Stimulovaná Absorpce, Stimulovaná Emise (LASER)
- Atomy mají čarové spektrum
 - Excitace
- Molekuly mají spojitě spektrum díky rozmývání čar
 - Excitace + Vibrace + Rotace
- Jednotlivé typy záření lze využívat k popisu (spektroskopie) i úpravám (fotochemie) látek dle podobných energií
 - NMR – spiny jader
 - EPR – spiny elektronů
 - IR – rovibrační stavy
 - UV-VIS – excitace valenčních elektronů
 - X-ray – excitace vnitřních elektronů
 - γ -ray – excitace a rozpady jader

Příště

- Soubory molekul

