



Univerzita Palackého
v Olomouci

Úvod do obecné a fyzikální chemie KFC/SAM + KFC/UOFCH

6. Interakce hmoty se zářením

Karel Berka

karel.berka@upol.cz

Vlastnosti světla

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

vlnočet – $\tilde{\nu} = \nu/c$ (cm^{-1})

vlnová délka - λ (nm)

Energie $\sim \nu$

$$E = h \cdot \nu$$

$$\nu \cdot \lambda = c$$

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

Vlna nebo částice

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

$$E = h\nu$$

Planckova konst $h = 6,626\,068\,96(33) \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
 $h = 4,135\,667\,33(10) \cdot 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$

Fotoelektrický jev (Einstein)

THE ELECTROMAGNETIC SPECTRUM

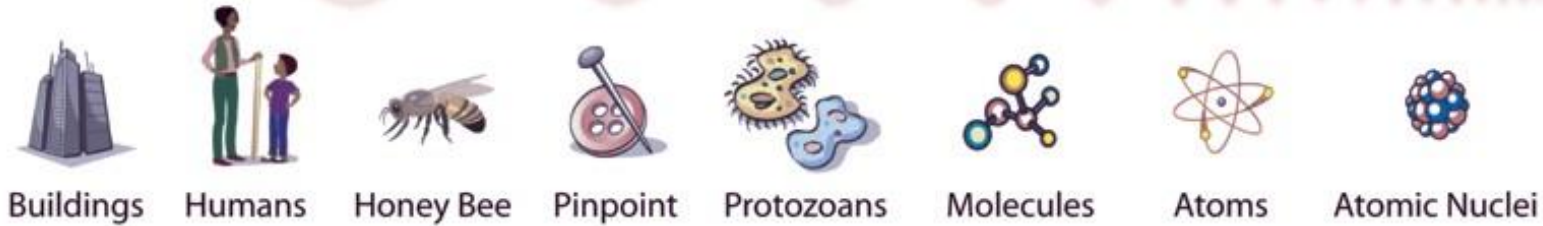
Penetrates
Earth
Atmosphere?



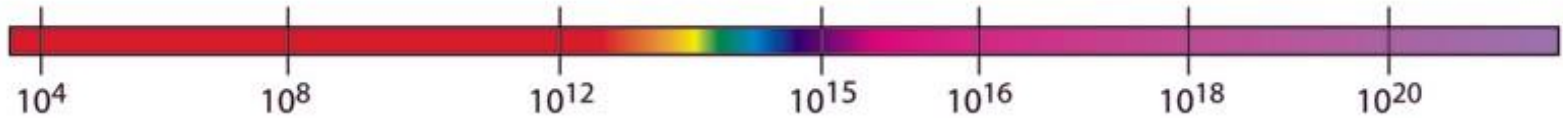
Wavelength
(meters)



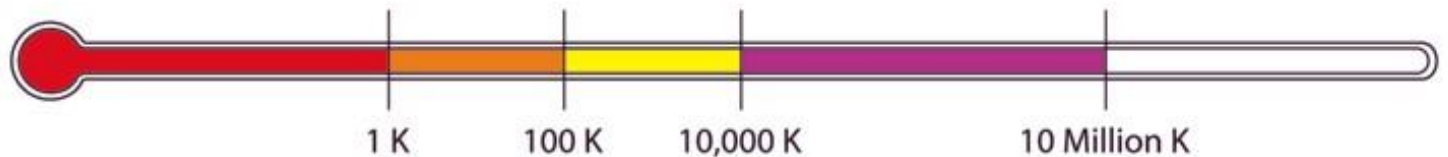
About the size of...



Frequency
(Hz)



Temperature
of bodies emitting
the wavelength
(K)



INTERAKCE ZÁŘENÍ S HMOTOU

Spektrum atomu vodíku

Čarové spektrum

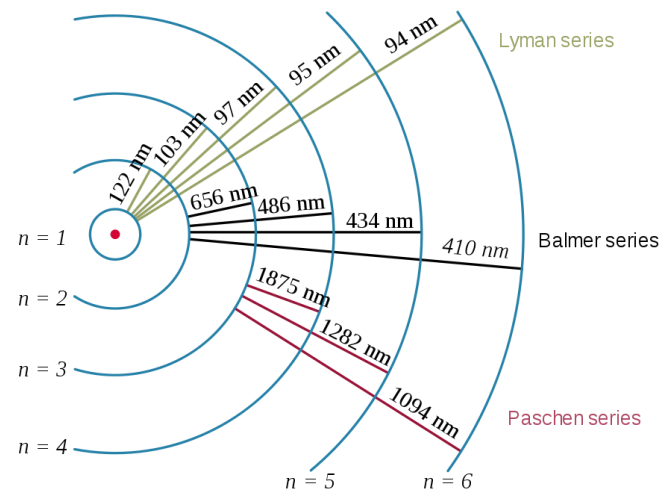
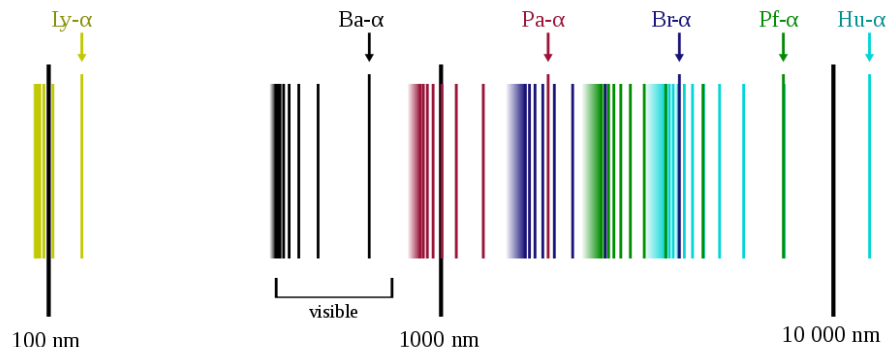
3 série

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

Rydberg (před QM!) popis:

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

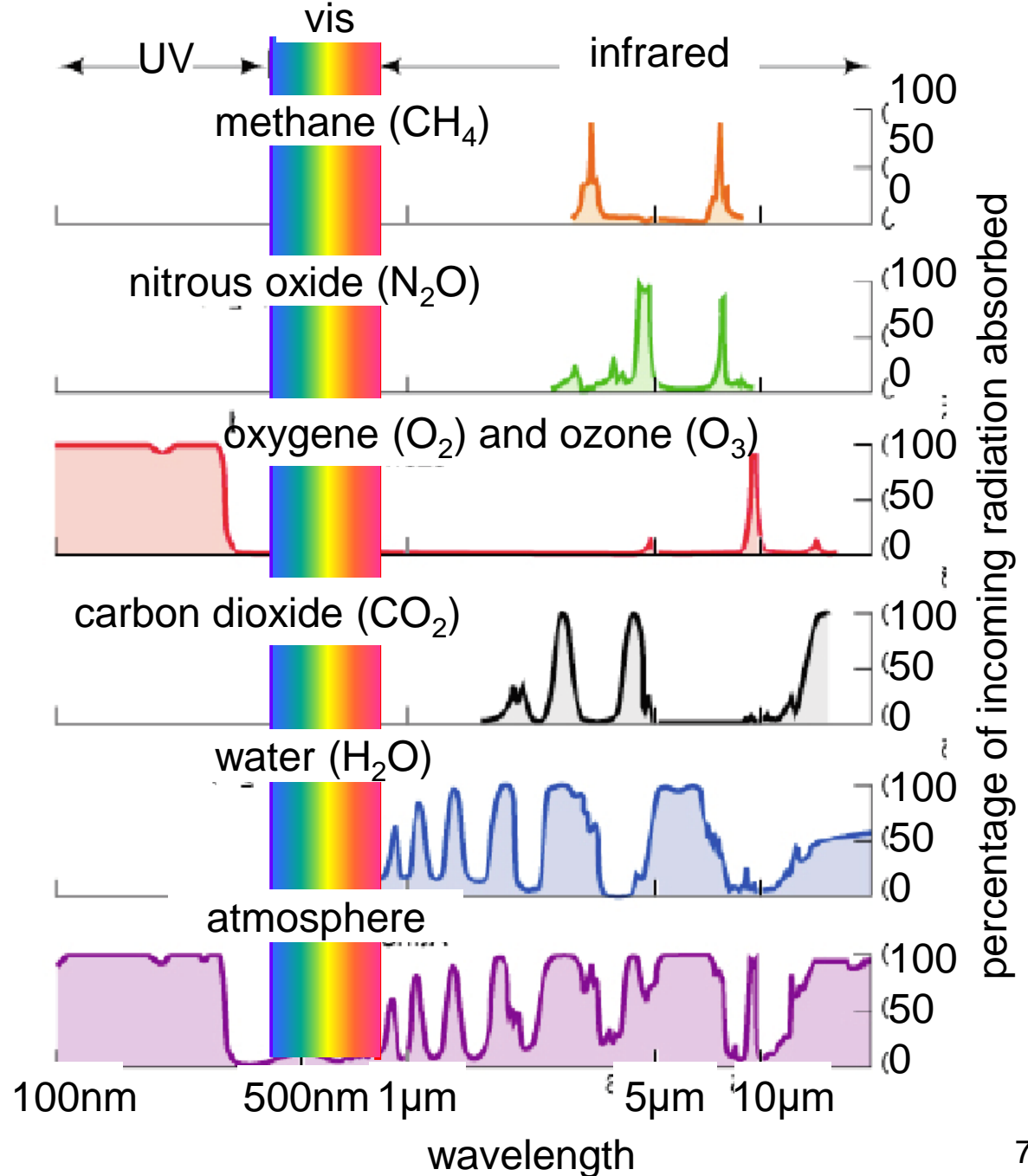
➤ Bohr – model atomu
el. na určitých orbitách
vyzáření =
přechod mezi hladinami



Spektra molekul



- ne čarová
- spojitá



Einsteinovy koeficienty

- **Spontánní Emise (a absorpce)**

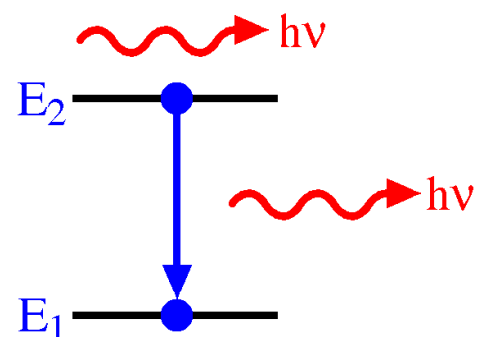
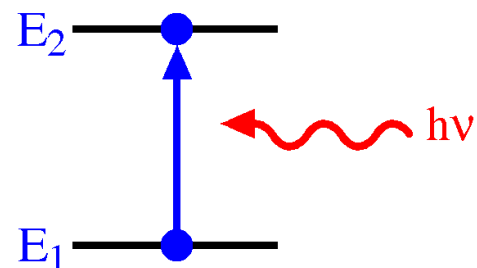
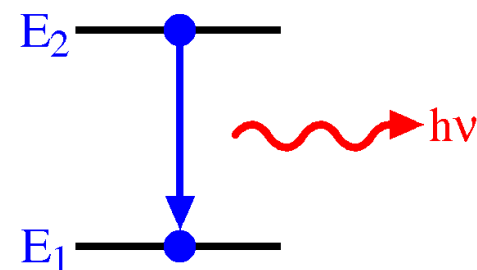
$$\left(\frac{dn_1}{dt}\right)_{A_{21}} = A_{21}n_2 \quad A_{12} \equiv -A_{21}.$$

- **(stimulovaná) Absorpce**

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

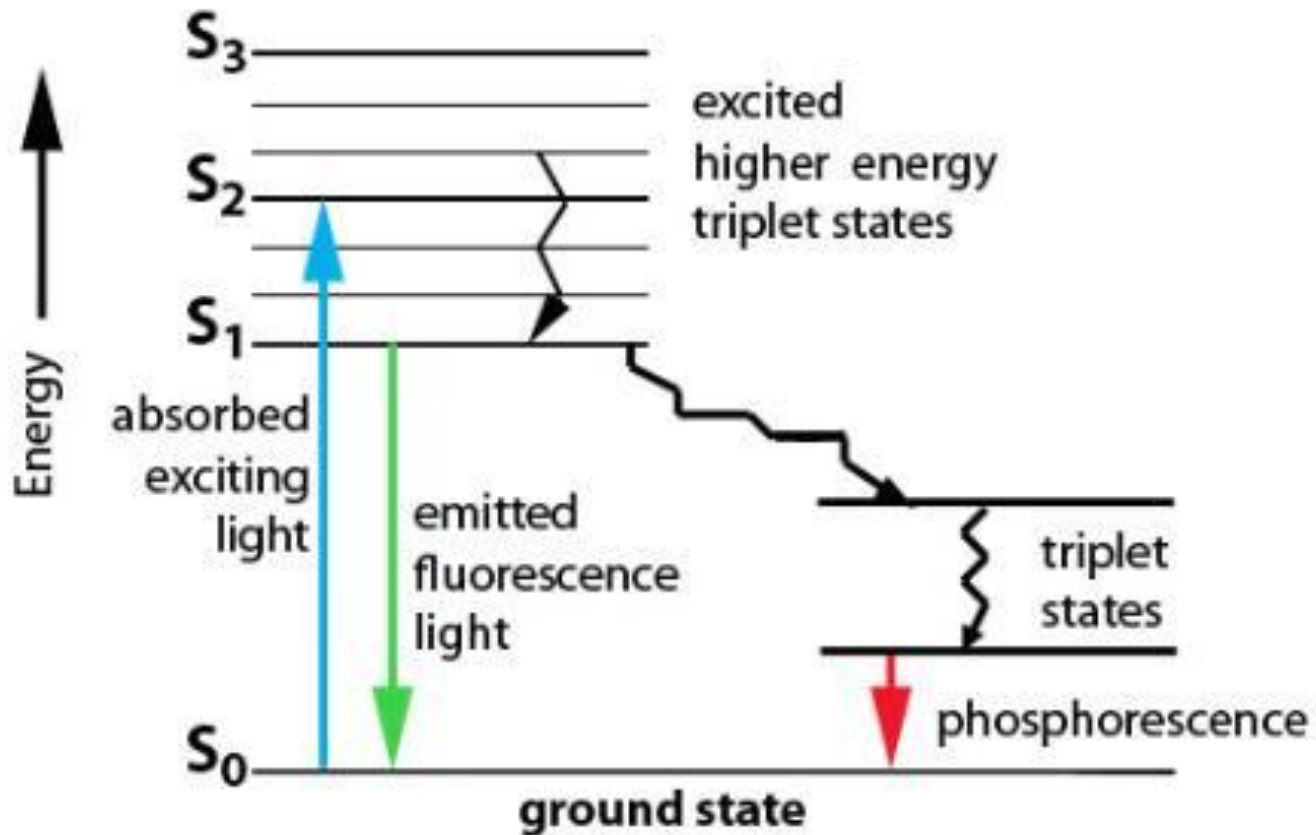
- **Stimulovaná Emise**

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



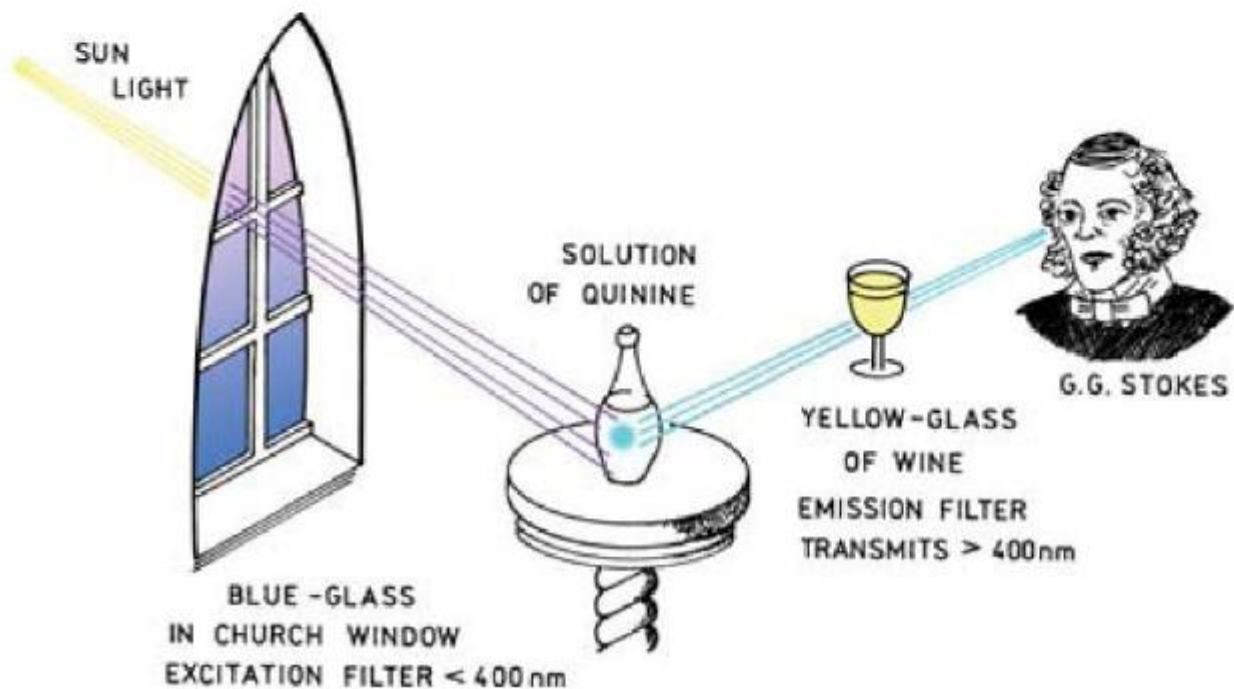
Jablonski diagram

fluorescence a fosforescence



Stokesův posun

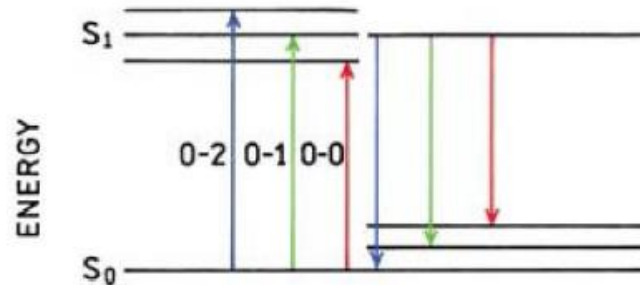
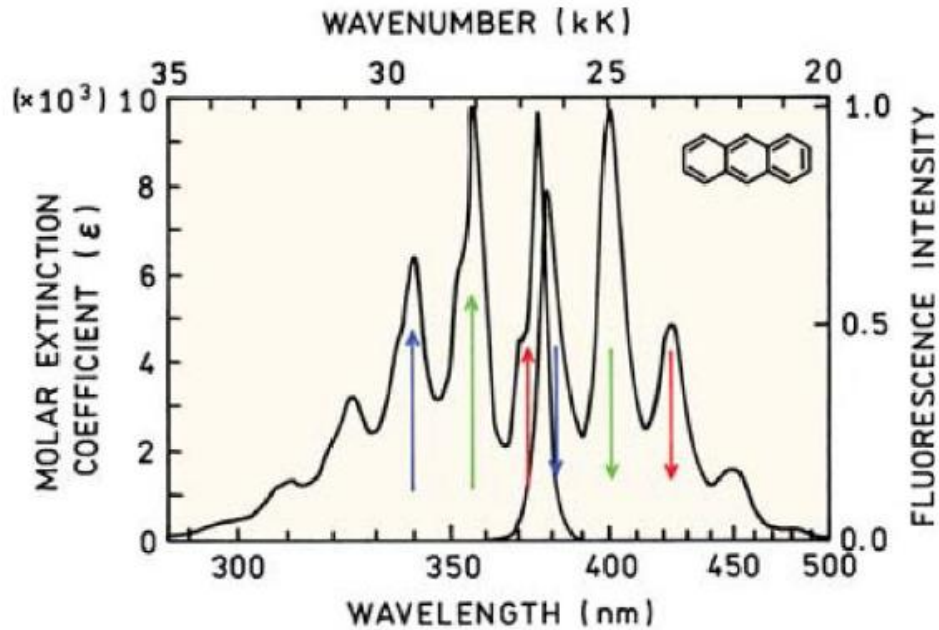
Z Jablonskiho diagramu vyplývá, že energie emitovaného záření (fluorescence) je typicky nižší než energie absorbovaného záření. Tento jev byl poprvé pozorován G. G. Stokesem v roce 1852 na University of Cambridge.



G. G. Stokes

Fluorescence

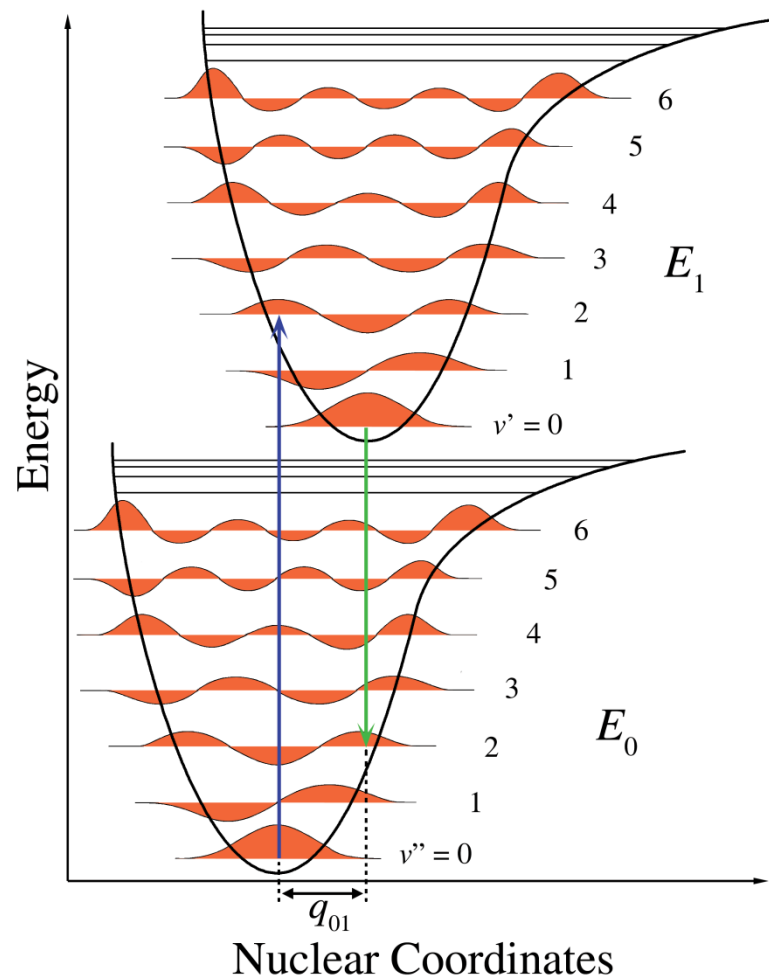
Absorpční a emisní spektra antracenu.



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

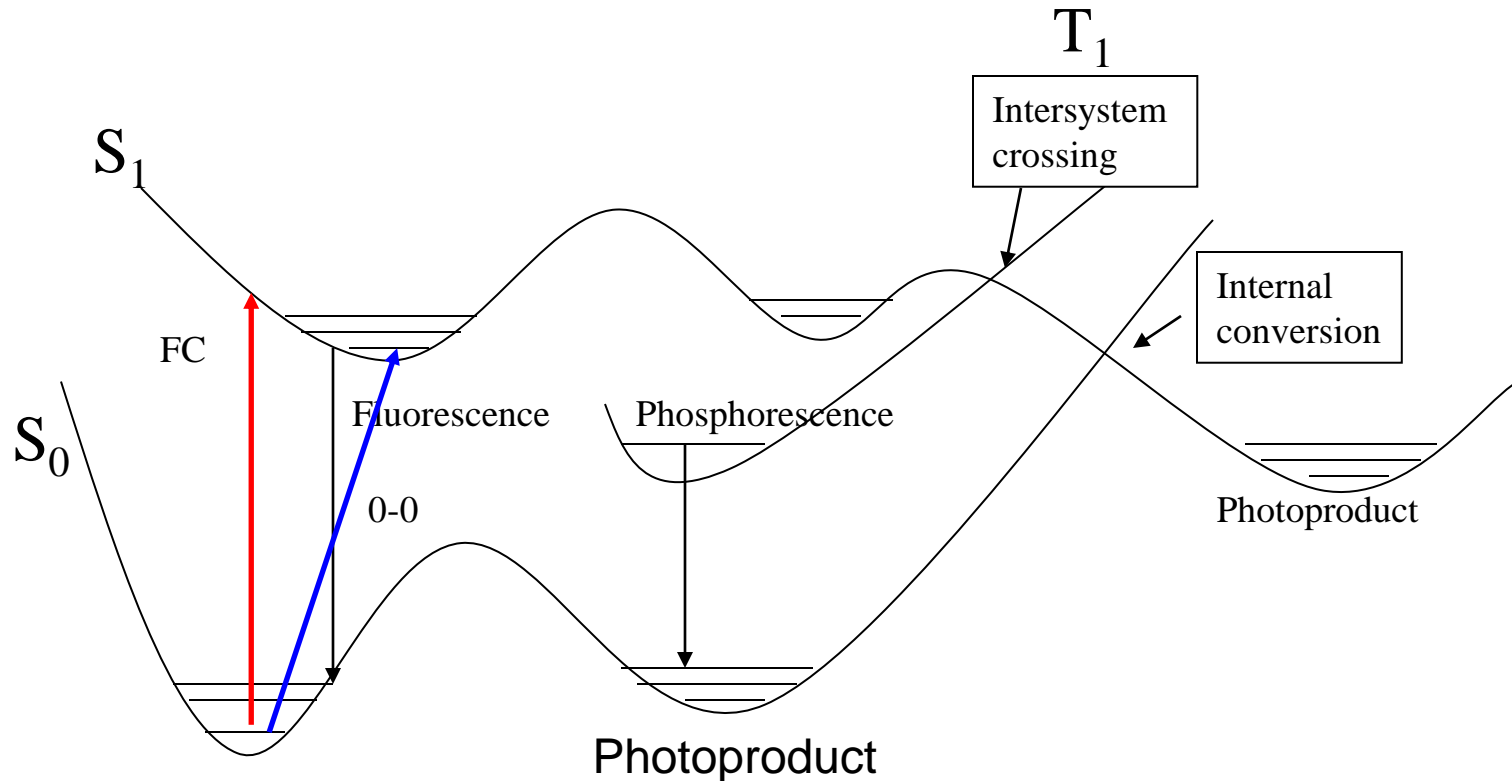
Frank-Condonův princip

- přechod elektronů je mnohem rychlejší, než pohyb jader
- vibronický přechod základní stavu → excit. stav
vertikální; až časem dochází k změnám uspořádání atomů → fotochemii



FOTOCHEMIE

Přehled fotochemie

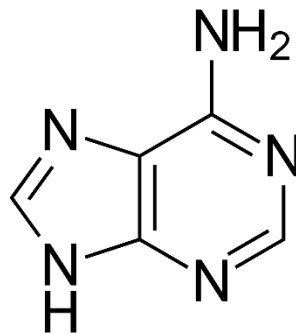


Nejčastější – nezářivý přechod (přebytečná energie \rightarrow teplo) = nedochází k chem. změnám

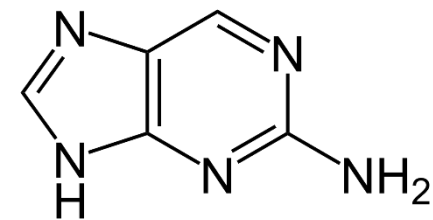
Fotochemické procesy \sim času = dochází k chem. změnám

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.

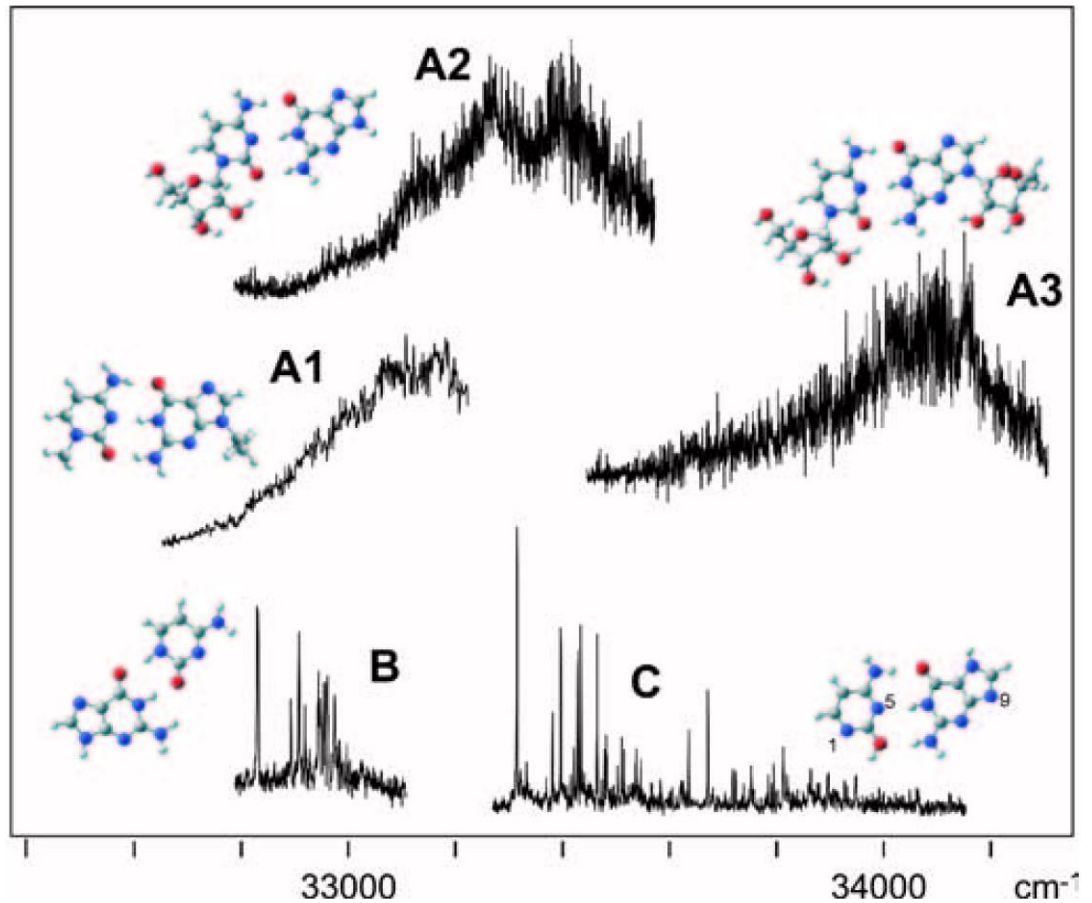
Spektra NK

- 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

Tyto výsledky ukazují, že doba života GC WC struktur je

o 2 řády kratší

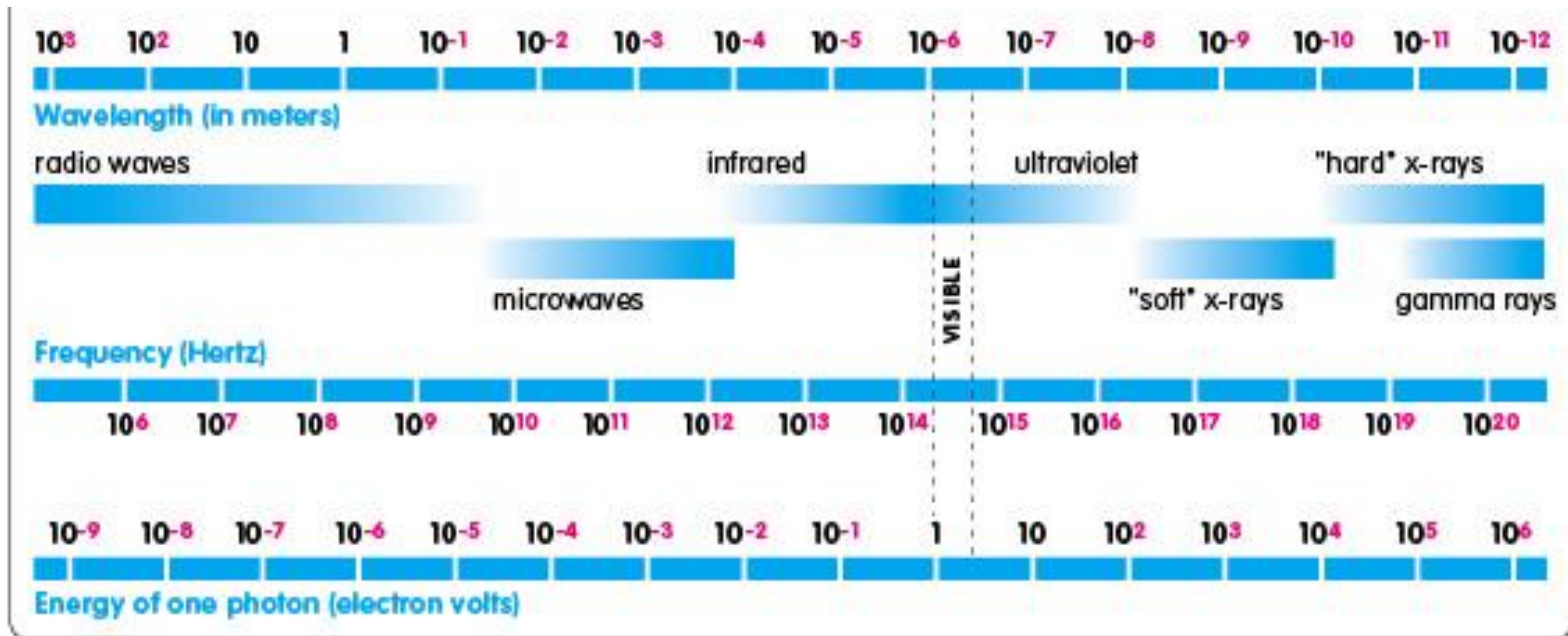
než ostatních GC struktur
a tedy vydrží více záření



SPEKTROSKOPIE

Spektroskopie – přehled

NMR	EPR	IR	VIS	UV	X-Ray
spiny jader	spiny el.	rotace vibrace	el.přechody	el. přechody vnitřních el.	



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)

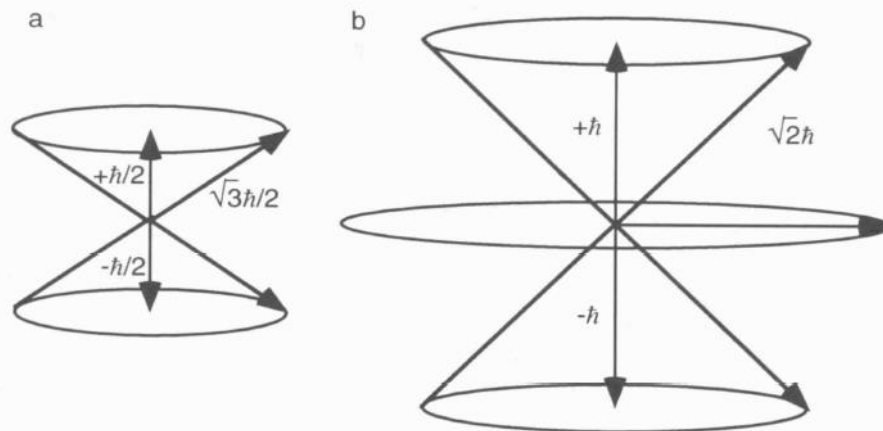


FIGURE 1.1 Angular momentum. The angular momentum vectors, \mathbf{I} , and the allowed z components, I_z , for (a) a spin- $\frac{1}{2}$ particle and (b) a spin-1 particle are shown. The location of \mathbf{I} on the surface of the cone of precession cannot be specified because of quantum-mechanical uncertainties in the I_x and I_y components.

NMR resonance

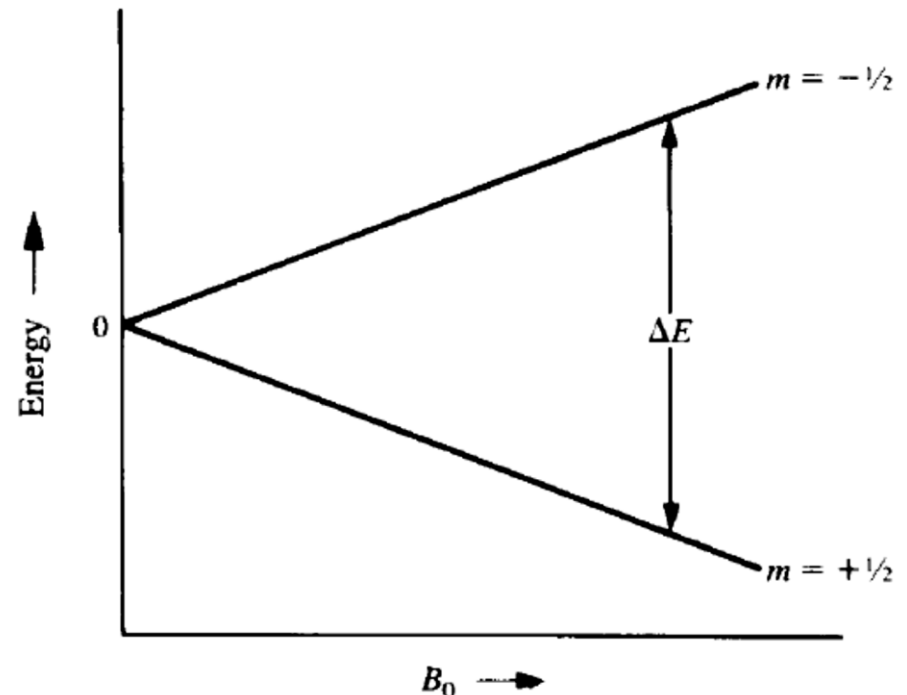
$$\Delta E = h\nu = \hbar\omega = B_0\gamma\hbar$$

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

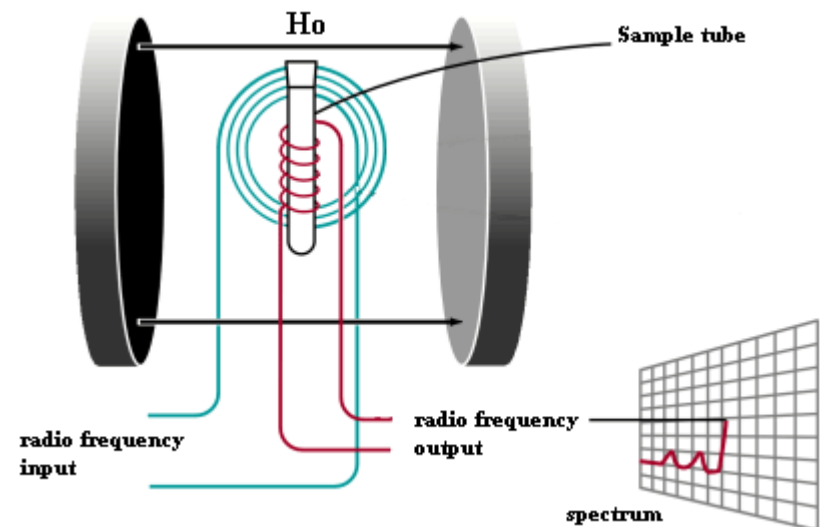
(kapalné He, $T = 4\text{K}$)

sleduje se stínění

indukcí na jádrech

rozdílné okolí jádra

– rozdílné stínění



NMR-aktivní jádra v proteinech

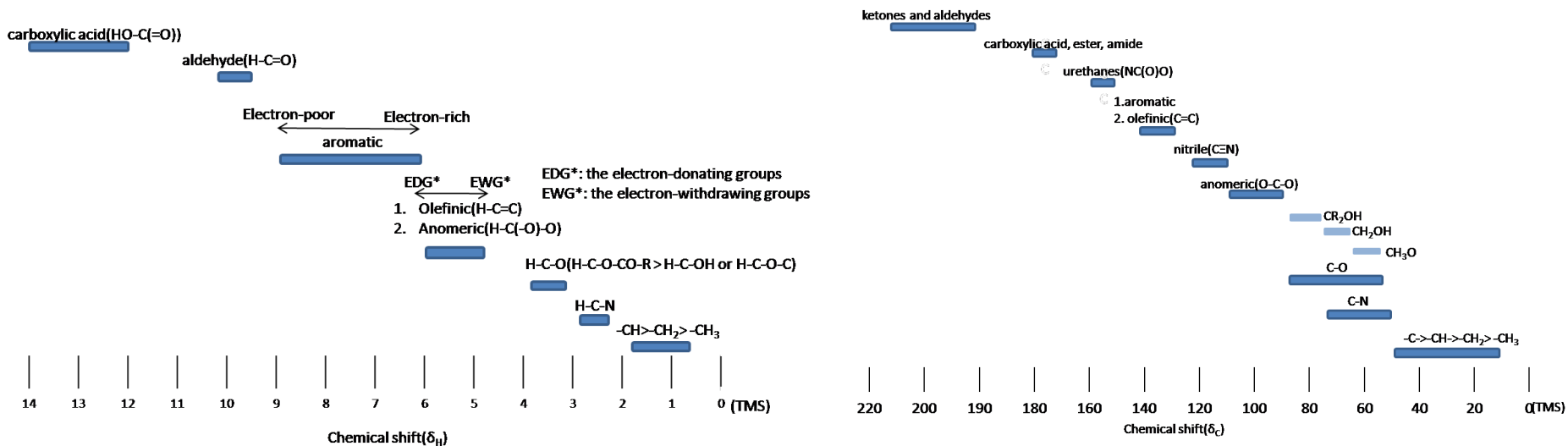
- Přirozená:
 ^1H , spin $\frac{1}{2}$
 ^{31}P , spin $\frac{1}{2}$
- Obohacená díky bakteriální expresi:
 ^2H , spin 1
 ^{13}C , spin $\frac{1}{2}$
 ^{15}N , spin $\frac{1}{2}$
- Neviditelná
 ^{12}C , ^{16}O , ^{14}N , spin 0

Chemický posun

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

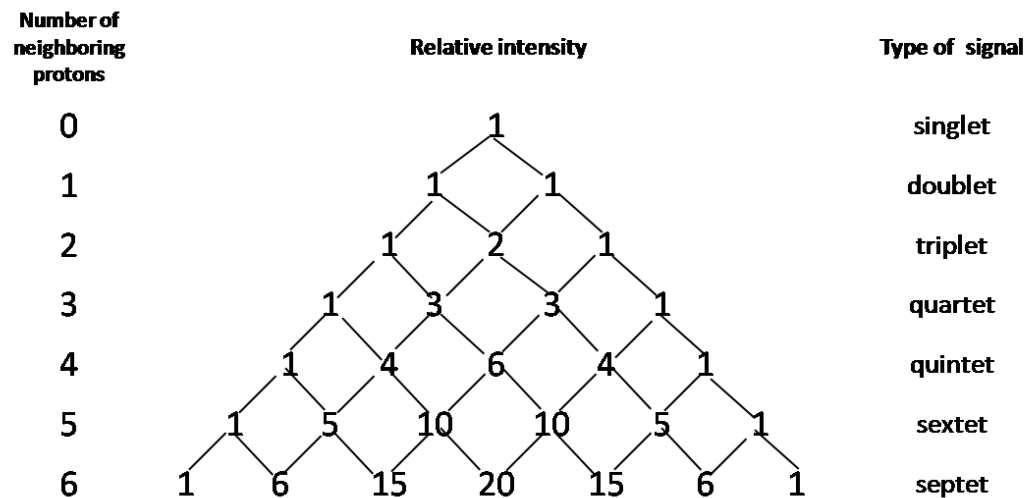
$$\sigma = \sigma_{local} + \sigma_{soused} + \sigma_{solvent}$$

- standard = Tetramethylsilan TMS



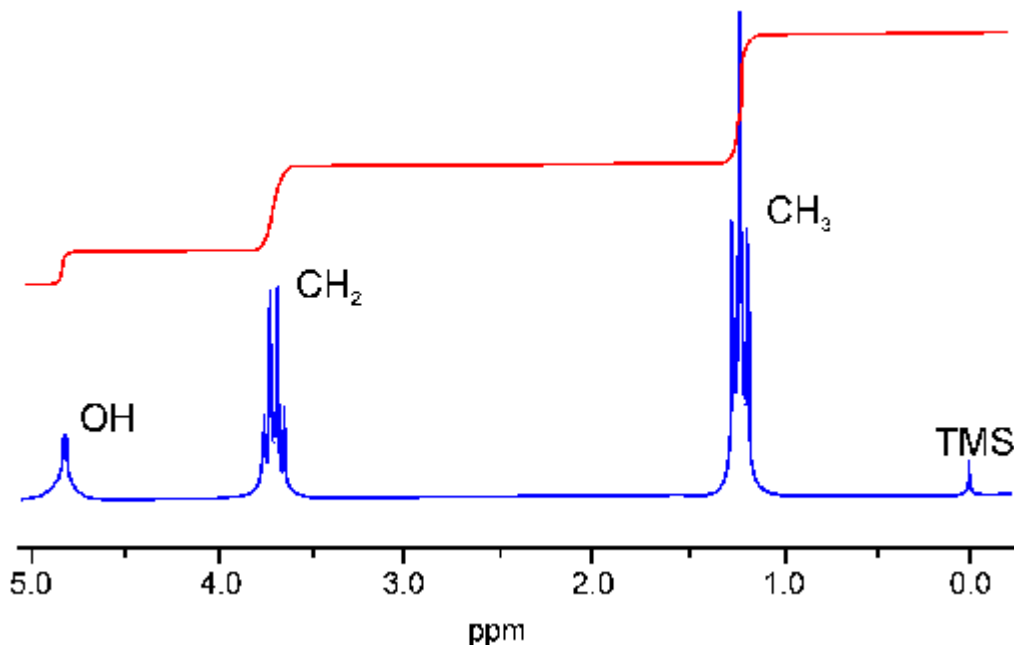
Jemná struktura NMR

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



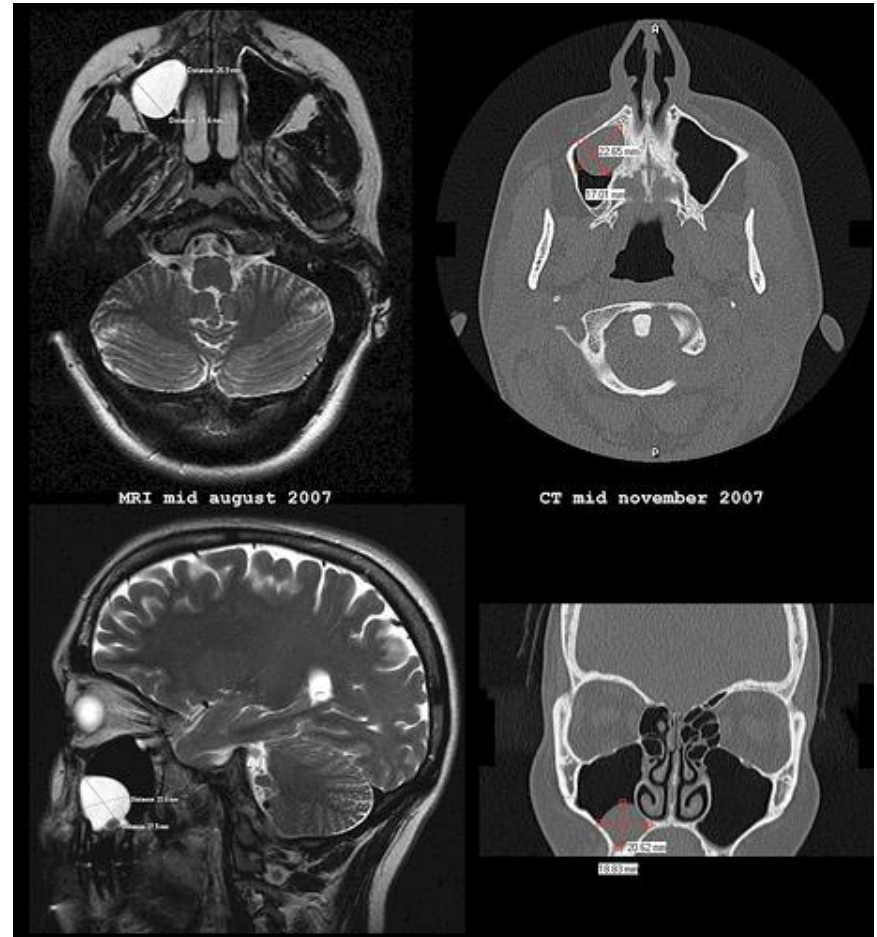
NMR EtOH

- 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 ^{13}C NMR)
 - rozlišení geometrie jednotlivých skupin
 - větší molekuly (proteiny)
- MRI (Magnetic resonance imaging)
 - zobrazení ve 3D míst, která rezonují (voda, Gd^{3+})



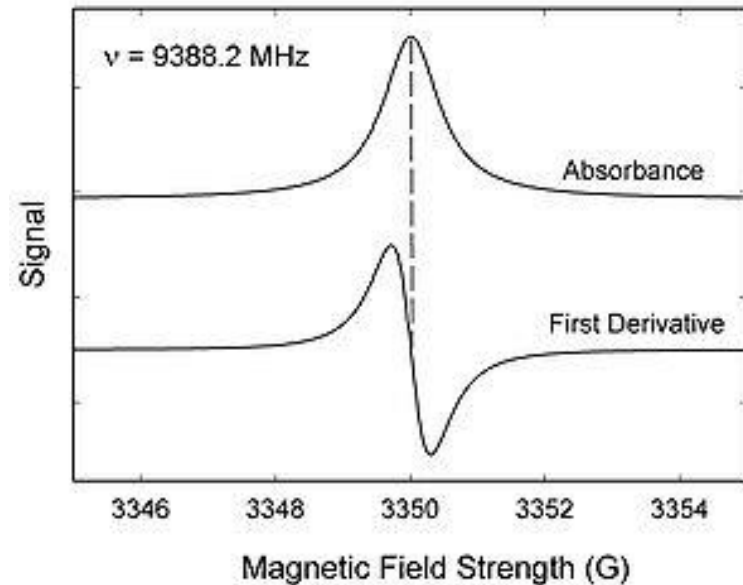
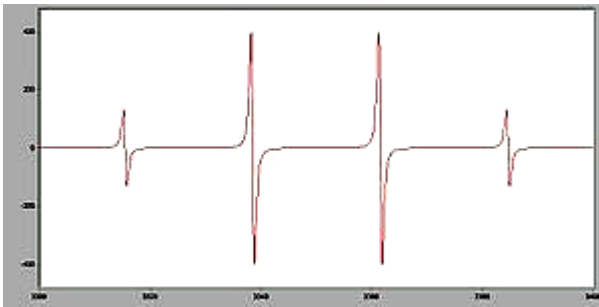
MIKROVLNNÉ SPEKTROSKOPIE

EPR, ESR

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

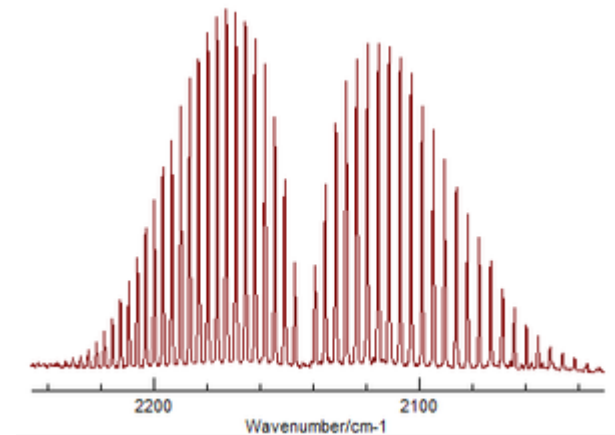
- Detekce radikálů

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: CO_2



Infračervené spektroskopie

IR

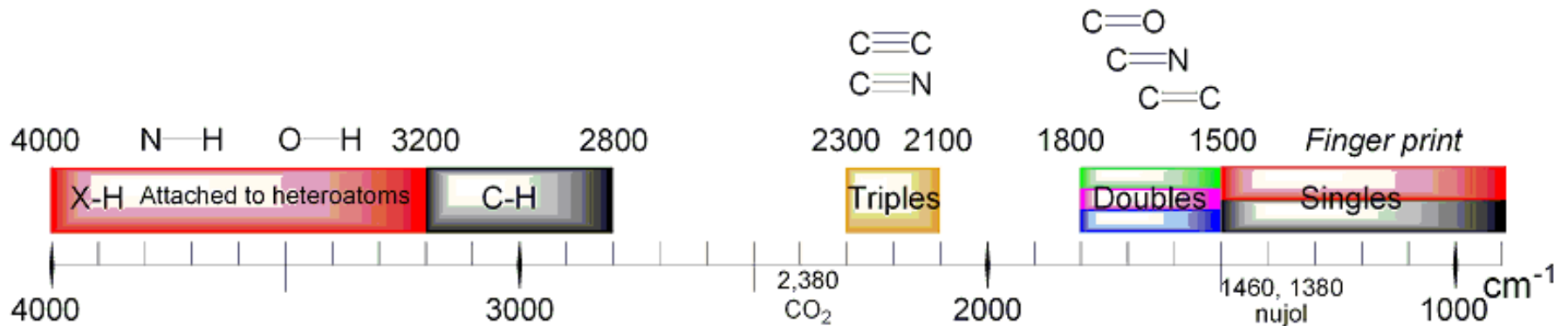
IR spektroskopie

vibrace

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

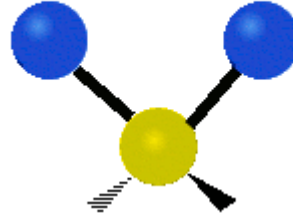
- $v=0,1,2$

ZPVE (zero point vibrational energy)

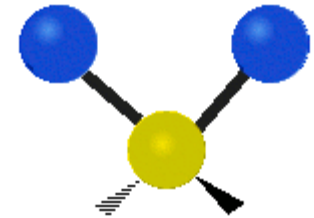


Vibrace

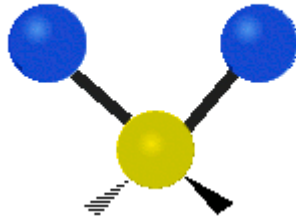
Symmetrical stretching



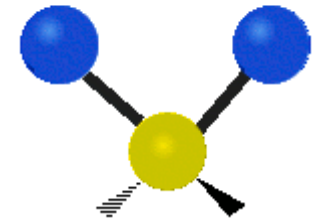
Antisymmetrical stretching



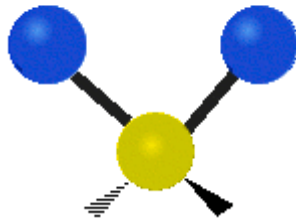
Scissoring



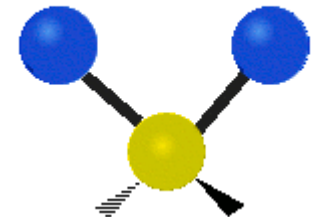
Rocking



Wagging



Twisting



Viditelná a ultrafialová oblast

UV-VIS

UV-VIS

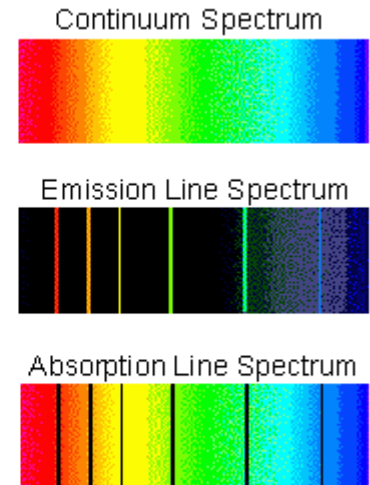
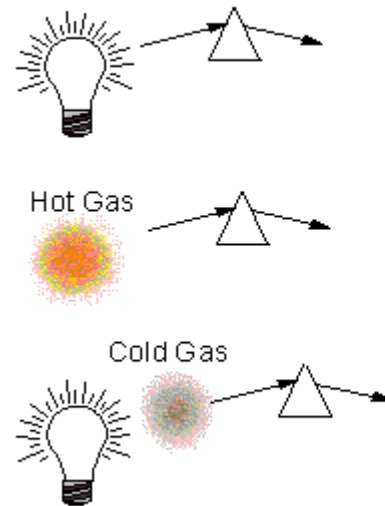
- **Absorpce** (Absorbance, Transmittance)
 - vzorek pohlcuje světlo (Lambert-Beerův zákon)
 - zvyšuje se teplota
 - indukce chemické reakce
 - dochází ke zpětné emisi světla

- **Emise**

- vzorek světlo vyzařuje
- fluorescence
- fosforescence

- **Rozptyl** (Rayleighův a Ramanův)

- dochází ke změně směru světelného paprsku
- může docházet ke změně frekvence



Absorpce

- UV – přechody valenčních elektronů
– excitace

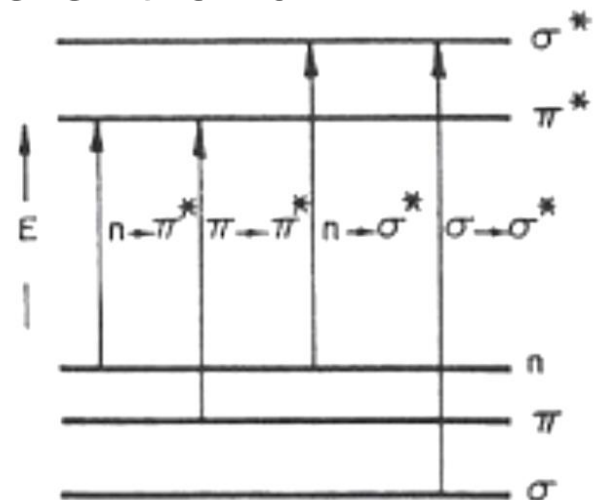
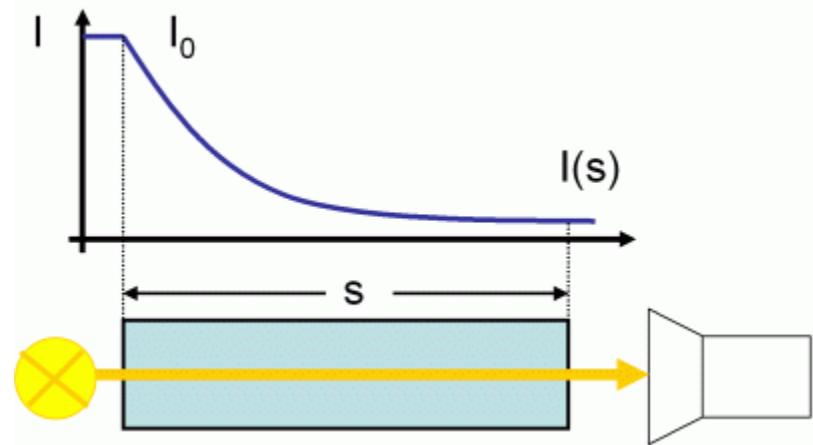
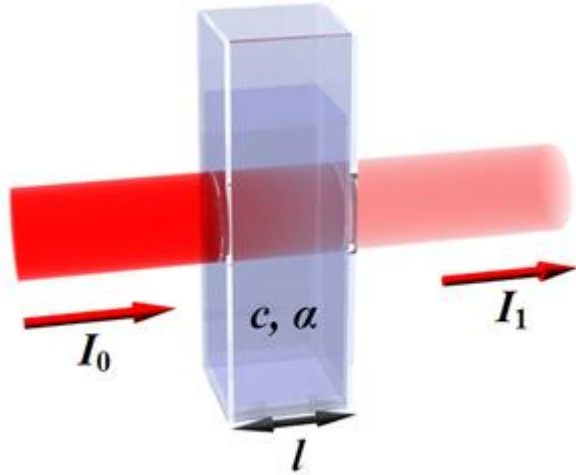


Figure 11-2 Relative electronic orbital energies and selected transitions in order of increasing energy.

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



Lambert-Beerův zákon



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

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

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

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

I_0 : intenzita přicházejícího světla

I : intenzita prošlého světla

l : dráha v cm

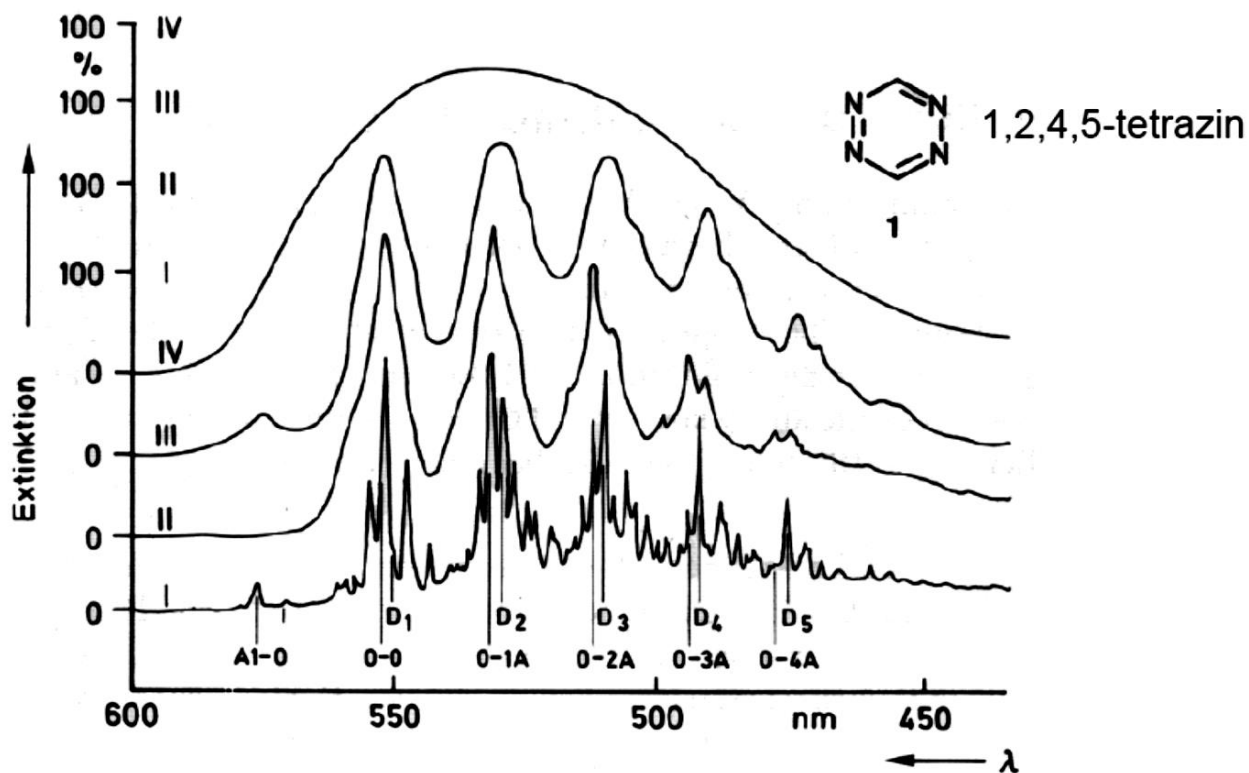
c_M : koncentrace v mol/l

k : absorpční koeficient

ε : molární absorpční koeficient

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

Vliv podmínek na spektrum

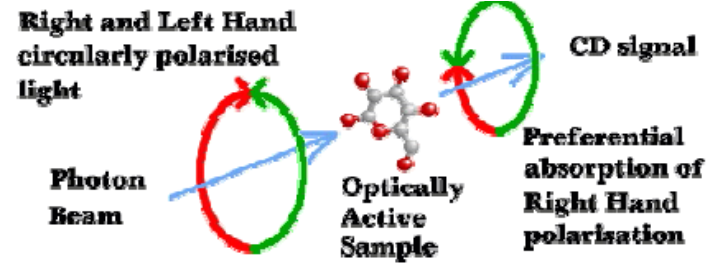
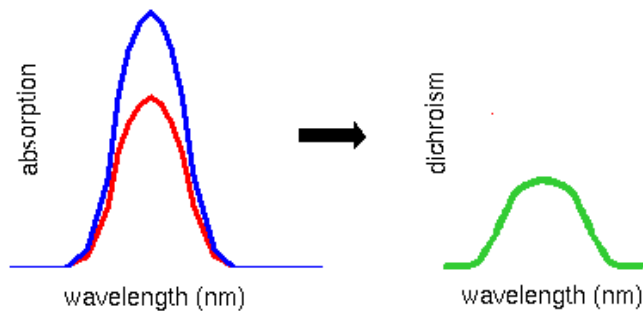
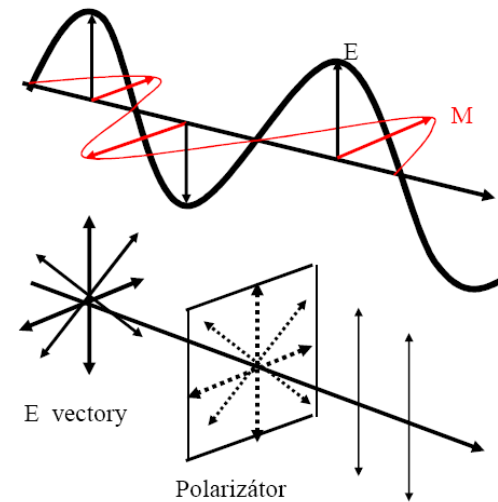


- I. Plynná fáze, teplota místnosti
- II. V isopentan-methylcyklohexanové matrici, 77K
- III. V cyklohexanu, teplota místnosti
- IV. Ve vodě, teplota místnosti

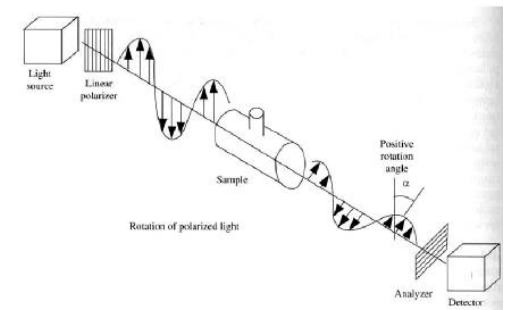
Vibrační struktura spektra je dobře patrná pouze v plyné fázi

Optická otáčivost

- CD (Cirkulární dichroismus)
 - rozdíl v absorpci **levo-** a **pravotočivě** kruhového polarizovaného světla

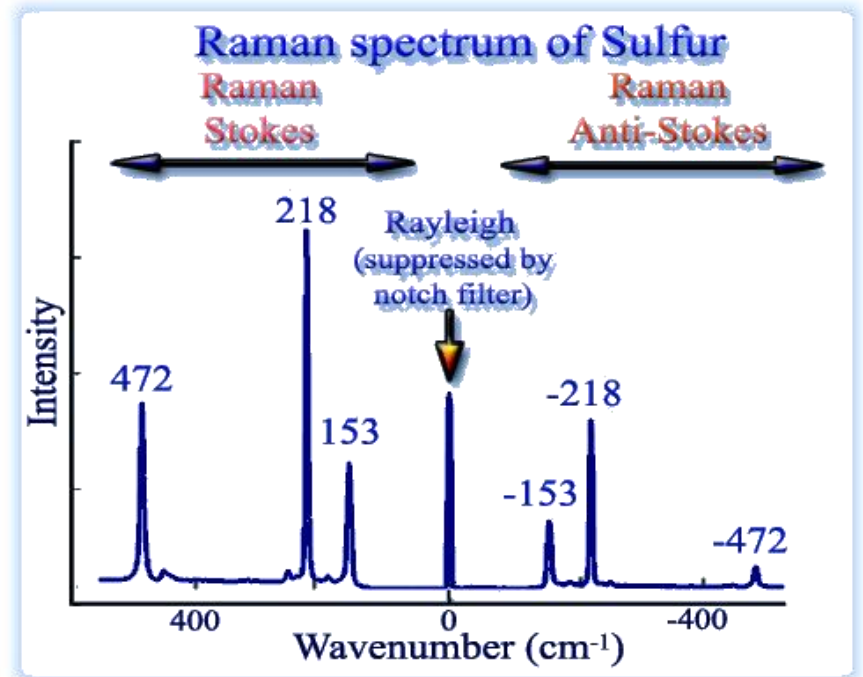
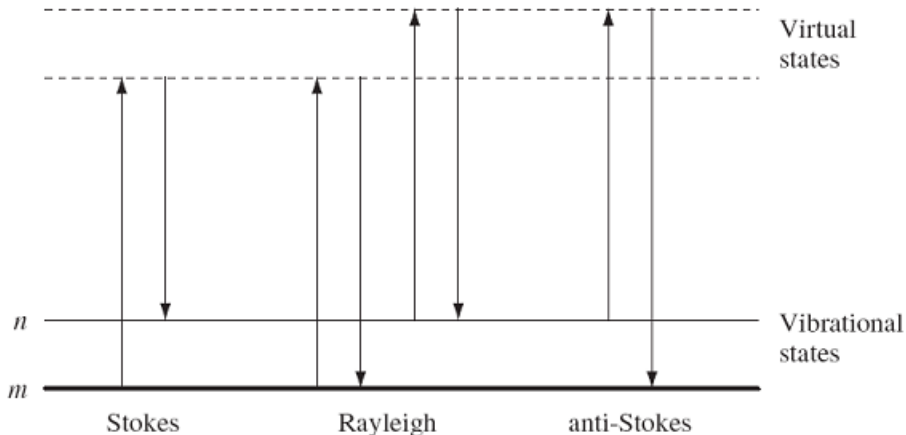


- ORD (Optická rotační disperze)
 - rotace roviny lineárně polarizovaného světla vzorkem
 - obtížná interpretace



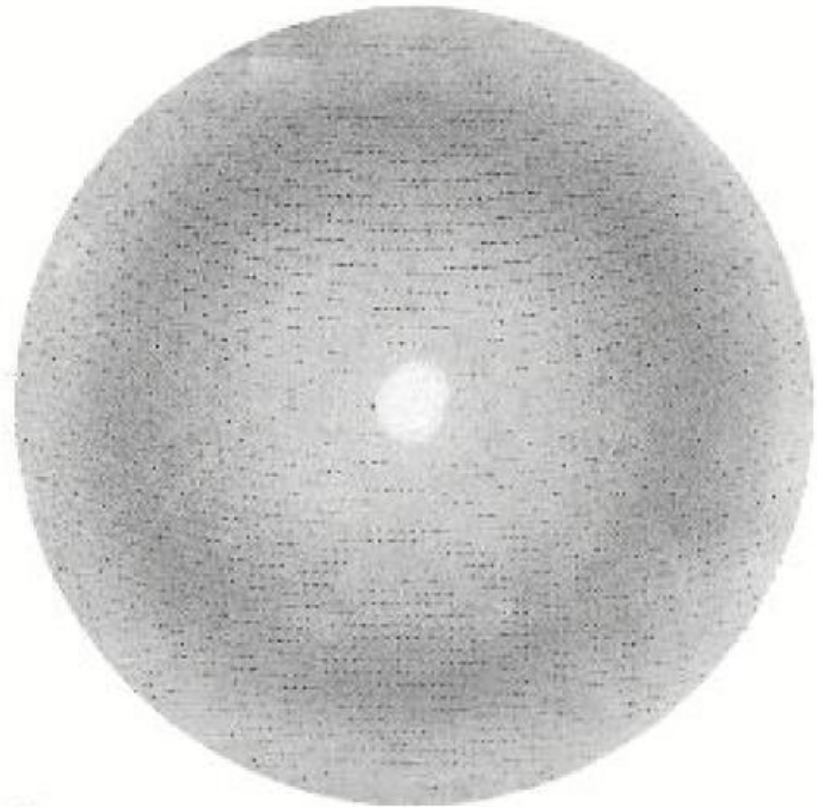
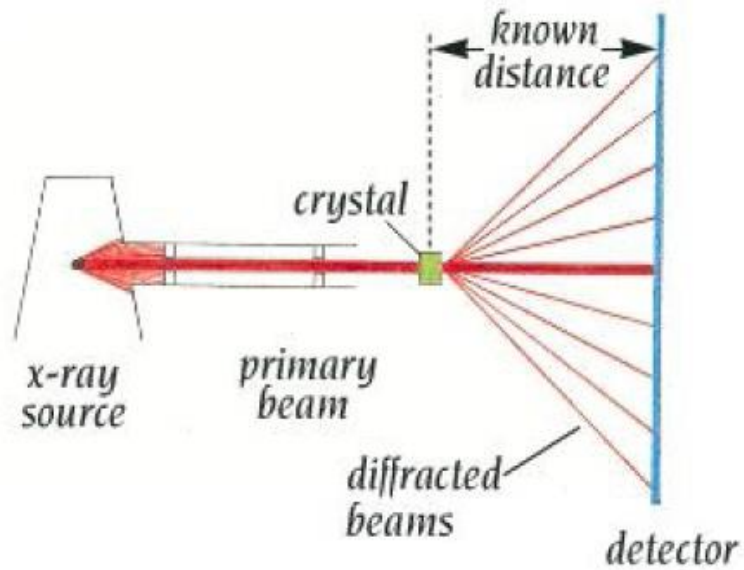
Ramanova spektroskopie

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



X-RAY

X-Ray

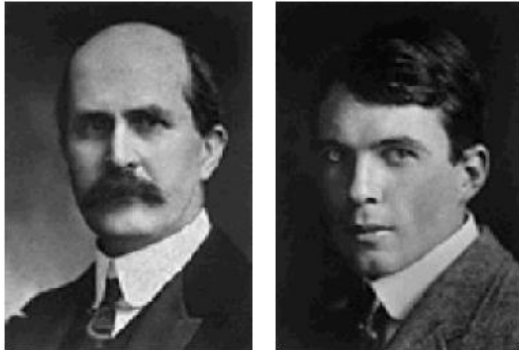


© 1999 GARLAND PUBLISHING INC.
A member of the Taylor & Francis Group

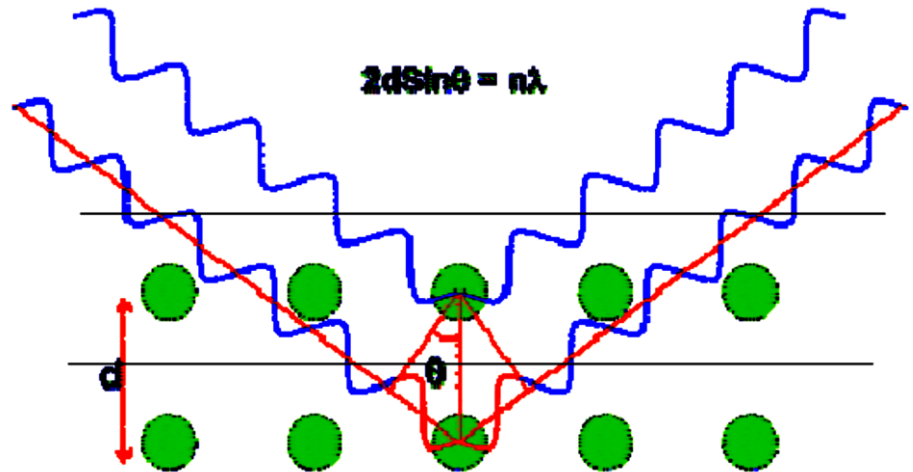
Braggův zákon difrakce

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

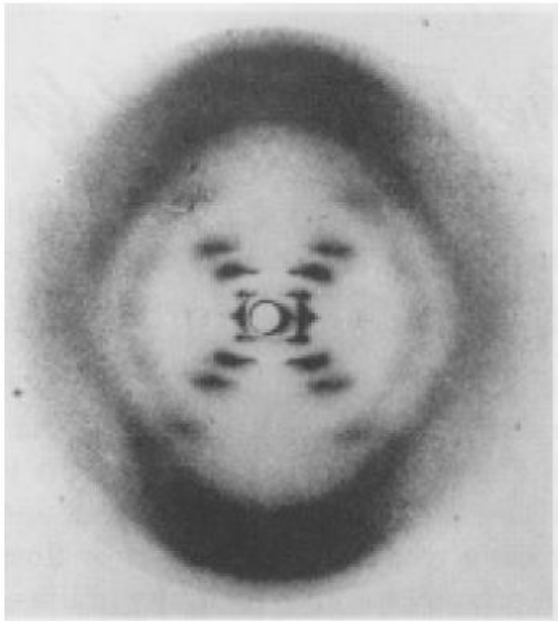
$$2d \sin \theta = n \lambda$$



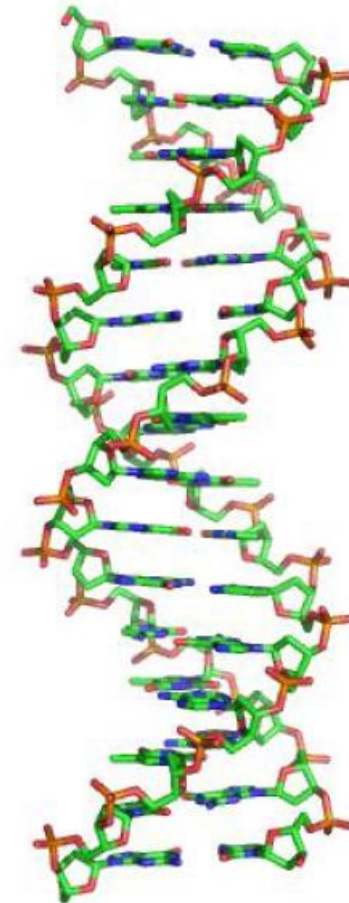
W. H. Bragg & W. L. Bragg



X-ray DNA

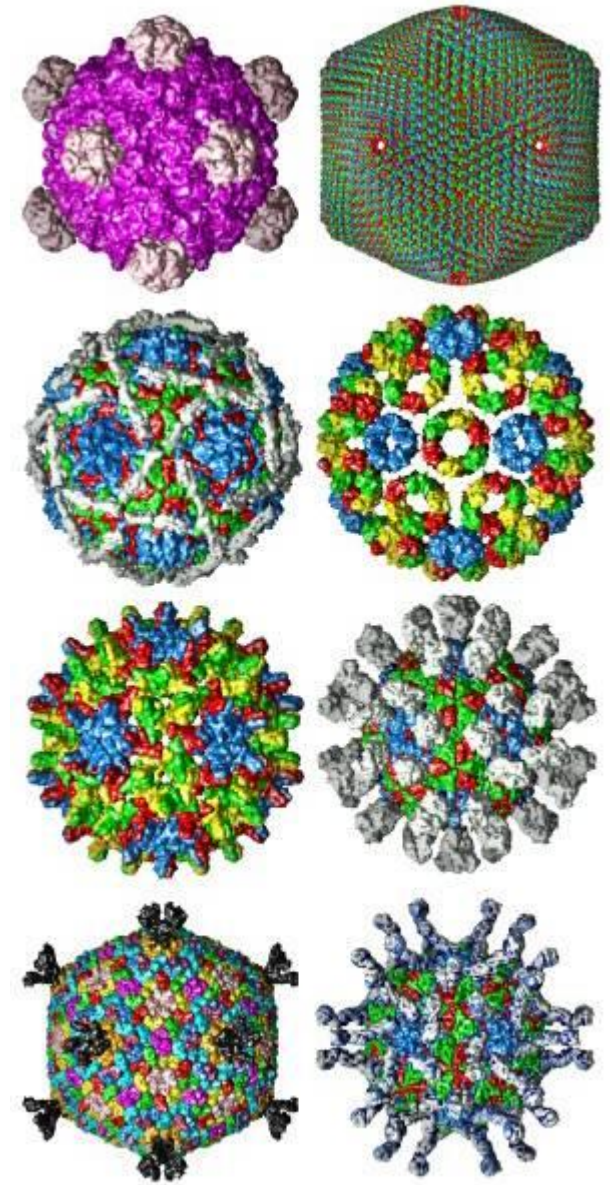
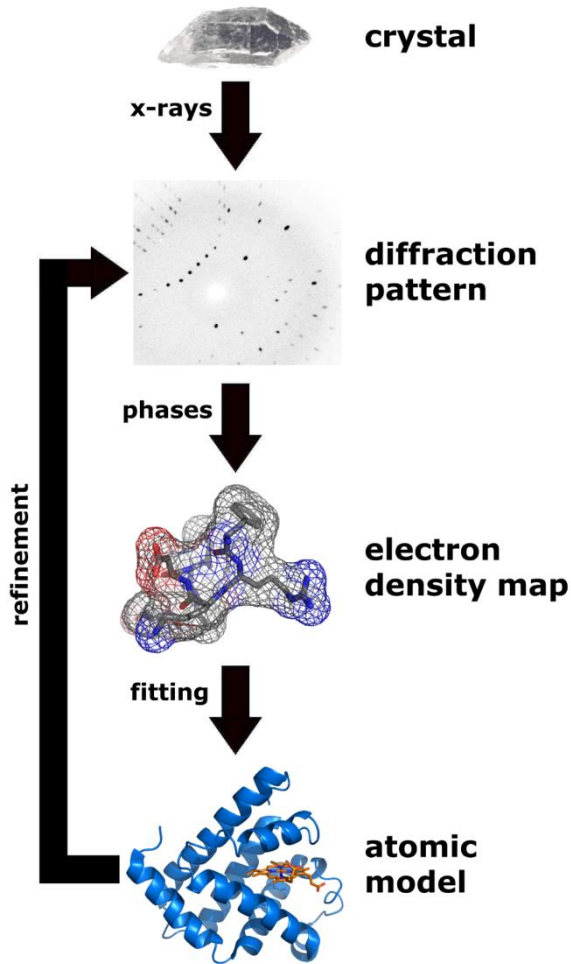


Rosalind Franklin & Raymond Gosling
Nature 171 (1953)



James Watson & Francis Crick
Nature 171 (1953)

X-ray proteiny a viry



Závěr: Interakce se zářením

- Záření – definuje vlnová délka (1/frekvence)
- Podle typu záření
 - Radiové -> spiny jader -> NMR,
 - Mikrovlnné -> spiny elektronů -> EPR,
rotace -> rotační spektroskopie,
 - Infračervené -> vibrace vazeb -> IR
 - Viditelné -> valenční elektrony -> UV-VIS, Raman
absorbce, excitace, fluorescence
 - Ultrafialové -> valenční elektrony -> UV-VIS
 - Rentgenové -> vnitřní elektrony -> X-Ray, XRD,
difrakce
 - Gamma -> jádra -> jaderný rozpad, SPECT