

Molekulová spektrometrie

- **Přednášky každé pondělí 10-13 hod**
- Všechny potřebné informace k předmětu včetně PDF verzí přednášek:
<http://holcapek.upce.cz/vyuka-molekul-spektrometrie.php>

Pokyny ke zkoušce

- Seznam otázek a typického příkladu k interpretaci bude zveřejněny koncem semestru
- Rozsah požadovaných znalostí se bude řídit podle přednášek, zejména teoretické základy principů všech spektrálních technik, základy instrumentace, interpretace spekter a praktické využití v identifikaci organických molekul
- Zkouškové termíny – koncem semestru budou vypsány na STAGu, žádné termíny mimo zkouškové období, žádné dodatečné termíny
- Zkouška se skládá ze 2 částí:
 - 1/ identifikace neznámé látky za základě interpretace NMR, IČ a MS spekter,
 - 2/ ústní zkoušení podle okruhů otázek ke zkoušce

Molekulová spektrometrie

- **Pro každou techniku alespoň následující základy:**

A/ Teorie - základní teoretický popis principu dané spektrální techniky

B/ Instrumentace - schéma a základní popis funkce přístroje a jeho jednotlivých částí

C/ Spektrum - popis os včetně rozměrů, příklad typického spektra včetně přínosu pro strukturní analýzu, základy interpretace spekter

- **Seznam spektrálních technik:**

1/ UV/VIS spektrometrie

2/ Infračervená spektrometrie (IČ), Ramanova spektrometrie

3/ Mikrovlnná spektrometrie

4/ Nukleární magnetická rezonance (NMR), elektronová paramagnetická rezonance (EPR)

5/ Hmotnostní spektrometrie

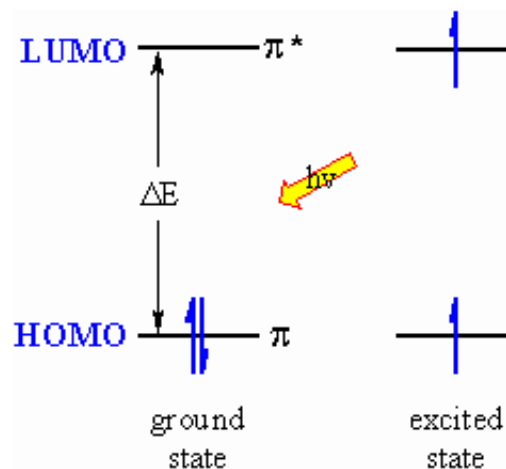
Obecný úvod do molekulové spektrometrie

Společné teoretické základy spektrálních technik

- Planckův zákon
- Základní vztahy, jednotky a jejich převody
- Základní typy spektrálních technik, typy přechodů a jejich energetické oblasti
- Šířka spektrální čáry
- Spektrometrie rotační, vibrační, elektronová a fotoelektronová

Molekulové orbitaly (MO)

- LUMO - Lowest Unoccupied Molecular Orbital (nejnižší neobsazený MO)
- HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital (nejvyšší obsazený MO)
- MO - Molecular Orbital (molekulový orbital)
- AO - Atomic Orbital (atomový orbital)



Zaplňování orbitalů podle periodické tabulky

IA												VIII A					IIA																																										
1	H											5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	He																																				
3	Li	4	Be											13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar																																		
11	Na	12	Mg	III B	IV B	V B	VII B	VIII B		IB	IIB	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr																																				
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
55	Cs	56	Ba	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn																										
87	Fr	88	Ra	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn	113	Uut	114	Uuq	115	Uup	116	Uuh	117	Uus	118	Uuo																										
Lanthanides series				57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu																										
Actinides series				89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr																										

Nonmetals

Alkali metals

Alkaline earth metals

Transition metals

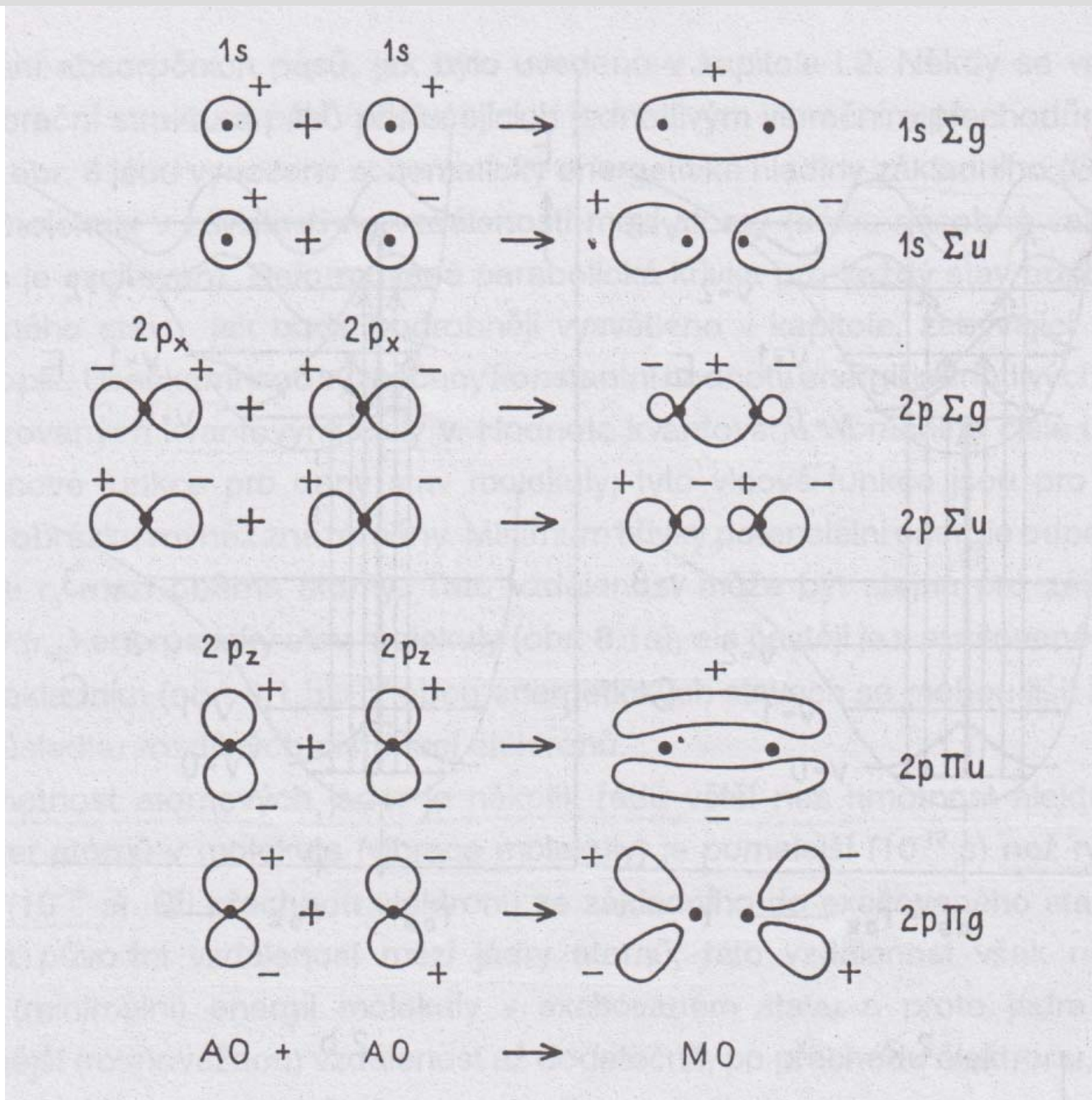
Post - transition metals

Metalloids

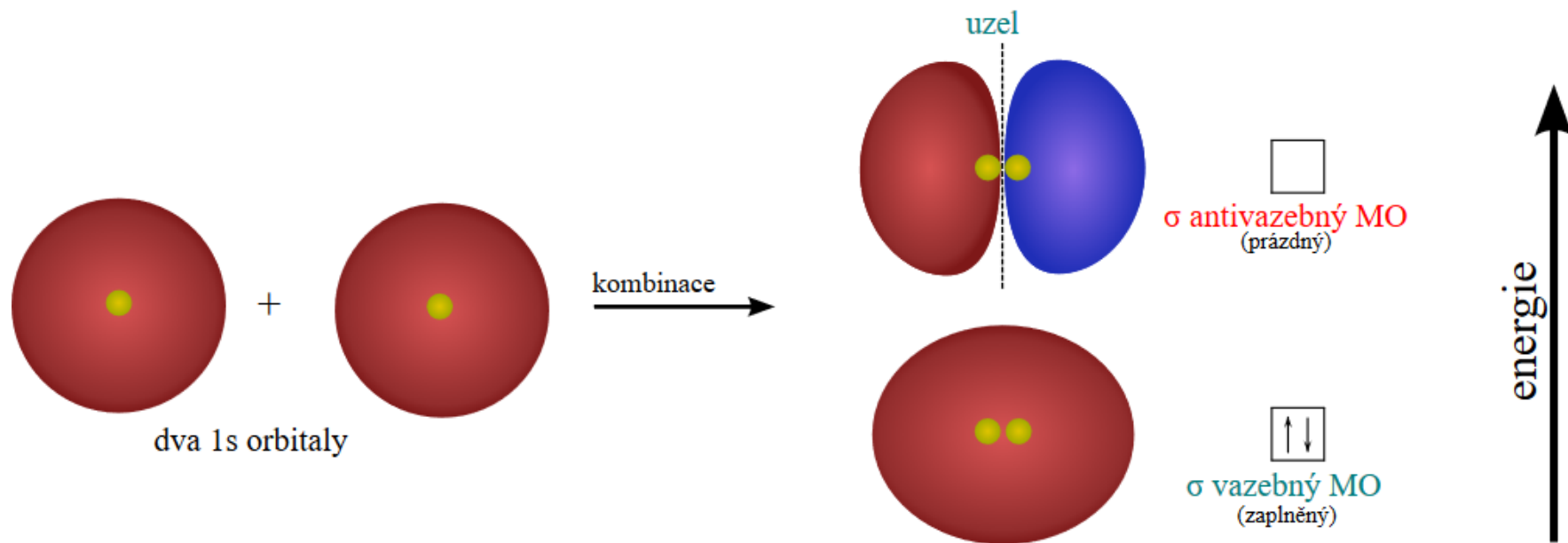
Halogens

Noble gases

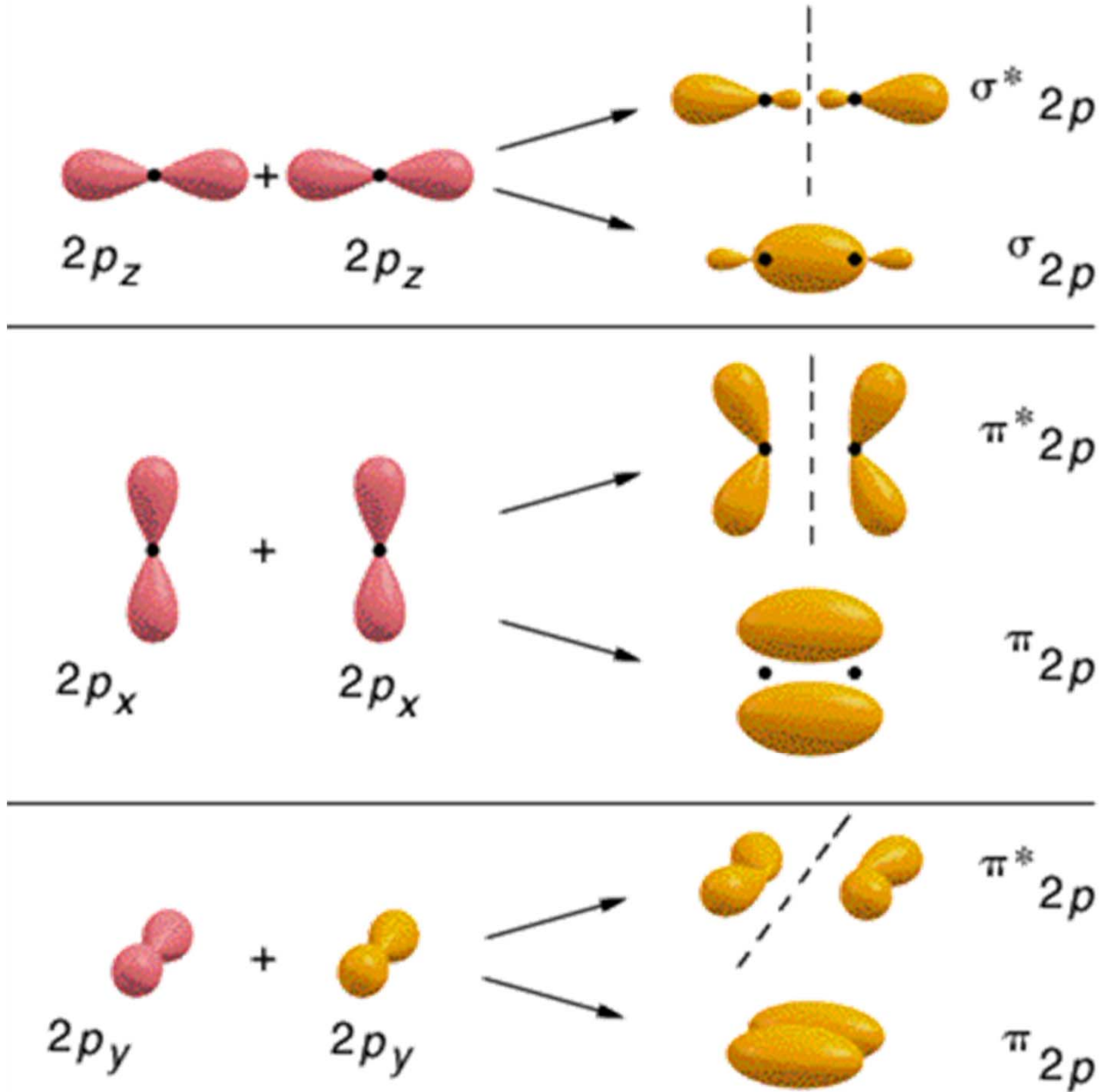
Vznik molekulových orbitalů z atomových orbitalů



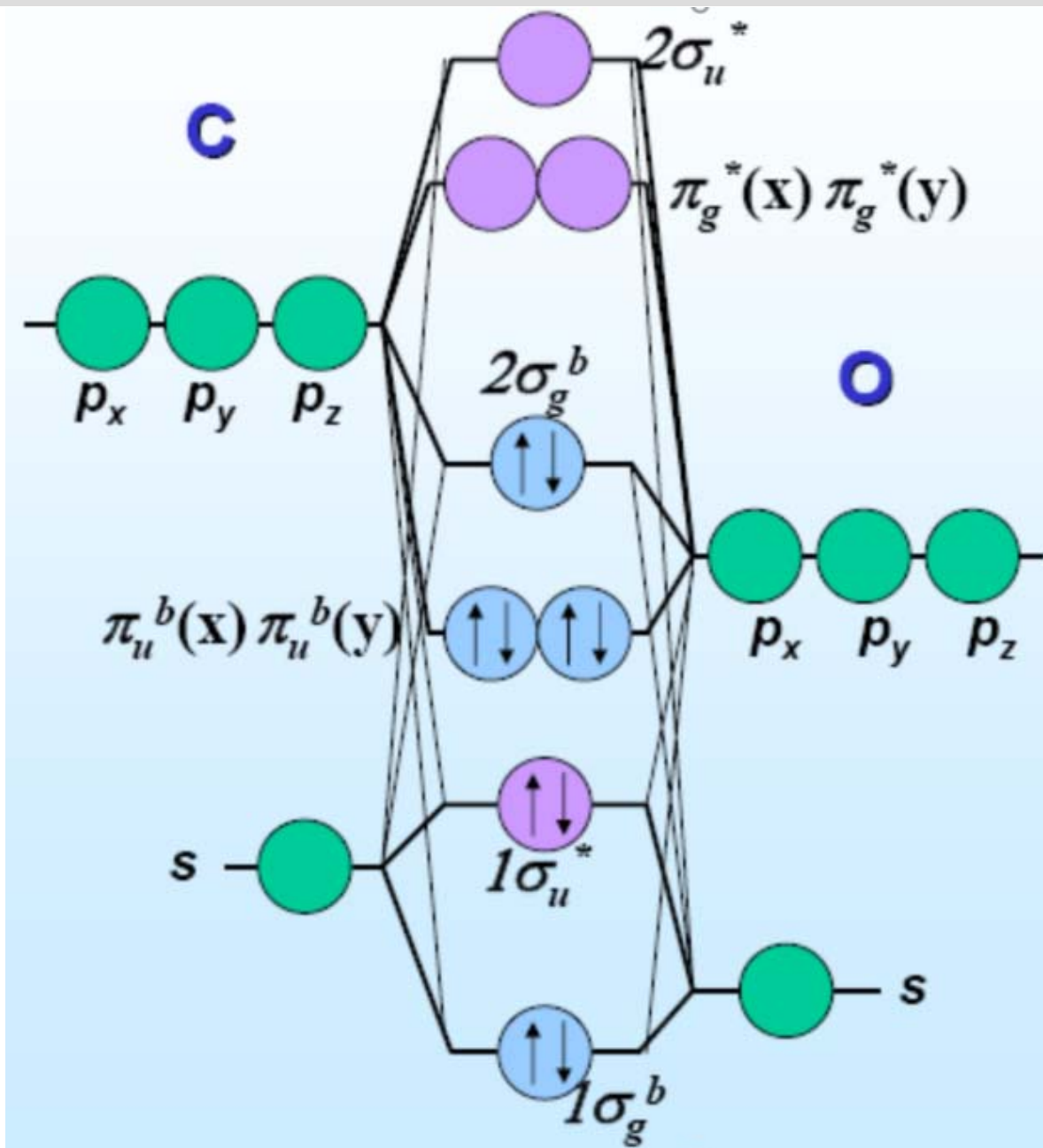
Vznik MO z AO: příklad pro s orbitaly



Vznik MO z AO: příklad pro p orbitaly



Vznik MO z AO: příklad pro p orbitaly (molekula CO)



Planckův zákon

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

- h ... Planckova konstanta
- ν ... frekvence [s^{-1}] (poznámka: čte se „ný“)
- c ... rychlost světla ve vakuu [m/s], přesně 299 792 458 m/s , obvykle se uvádí jako přibližně 300 tisíc km/s
- λ ... vlnová délka [m] (poznámka: čte se „lambda“), obvykle se uvádí v nm (např. v UV/VIS spektrometrii)
- $\tilde{\nu}$... vlnočeta [m^{-1}], obvykle se vyjadřuje v cm^{-1} (např. v IČ spektrometrii)
- $\nu = c / \lambda = c \cdot \tilde{\nu}$

Hodnoty základních konstant

Quantity	Symbol	Value and units†
→ Speed of light (<i>in vacuo</i>)	c	$2.997\,924\,58 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ (exact)
Vacuum permeability	μ_0	$4\pi \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$ (exact)
Vacuum permittivity	$\epsilon_0 (= \mu_0^{-1} c^{-2})$	$8.854\,187\,816 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ (exact)
→ Charge on proton	e	$1.602\,176\,462(63) \times 10^{-19} \text{ C}$
→ Planck constant	h	$6.626\,068\,76(52) \times 10^{-34} \text{ J s}$
→ Molar gas constant	R	$8.314\,472(15) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
→ Avogadro constant	N_A, L	$6.022\,141\,99(47) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann constant	$k (= RN_A^{-1})$	$1.380\,650\,3(24) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Atomic mass unit	$u (= 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} N_A^{-1})$	$1.660\,538\,73(13) \times 10^{-27} \text{ kg}$
→ Rest mass of electron	m_e	$9.109\,381\,88(72) \times 10^{-31} \text{ kg}$
→ Rest mass of proton	m_p	$1.672\,621\,58(13) \times 10^{-27} \text{ kg}$
Rydberg constant	R_∞	$1.097\,373\,156\,854\,8(83) \times 10^7 \text{ m}^{-1}$
Bohr radius	a_0	$5.291\,772\,083(19) \times 10^{-11} \text{ m}$
Bohr magneton	$\mu_B [= e\hbar(2m_e)^{-1}]$	$9.274\,008\,99(37) \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
Nuclear magneton	μ_N	$5.050\,783\,17(20) \times 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$
Electron magnetic moment	μ_e	$-9.284\,763\,62(37) \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
g-Factor for free electron	$g_e (= 2\mu_e\mu_B^{-1})$	$2.002\,319\,304\,373\,7(82)$

† Values taken from Mohr, P. and Taylor, B.N., J. Phys. Chem. Ref. Data, **28**, 1715 (1999), and Rev. Mod. Phys., **72**, 351 (2000). The uncertainties in the final digits are given in the parentheses.

Převody základních jednotek

Unit	cm^{-1}	MHz	kJ	eV	kJ mol^{-1}
1 cm^{-1}	1	29 979.25	$1.986\ 45 \times 10^{-26}$	$1.239\ 84 \times 10^{-4}$	$1.196\ 27 \times 10^{-2}$
1 MHz	$3.335\ 64 \times 10^{-5}$	1	$6.626\ 08 \times 10^{-31}$	$4.135\ 67 \times 10^{-9}$	$3.990\ 31 \times 10^{-7}$
1 kJ	$5.034\ 11 \times 10^{25}$	$1.509\ 19 \times 10^{30}$	1	$6.241\ 51 \times 10^{21}$	$6.022\ 14 \times 10^{23}$
1 eV	8065.54	$2.417\ 99 \times 10^8$	$1.602\ 18 \times 10^{-22}$	1	96.485
1 kJ mol^{-1}	83.5935	$2.506\ 07 \times 10^6$	$1.660\ 54 \times 10^{-24}$	$1.036\ 43 \times 10^{-2}$	1

	Name	Symbol	Example
10^{12}	Tera	T	THz
10^9	Giga	G	GHz
10^6	Mega	M	MHz
10^3	kilo	k	kbar, kHz
10^{-3}	mili	m	mL, mmol
10^{-6}	micro	μ	μm , μl
10^{-9}	nano	n	ng, nm
10^{-12}	pico	p	pm
10^{-15}	femto	f	fs

Porovnání možností spektrálních technik

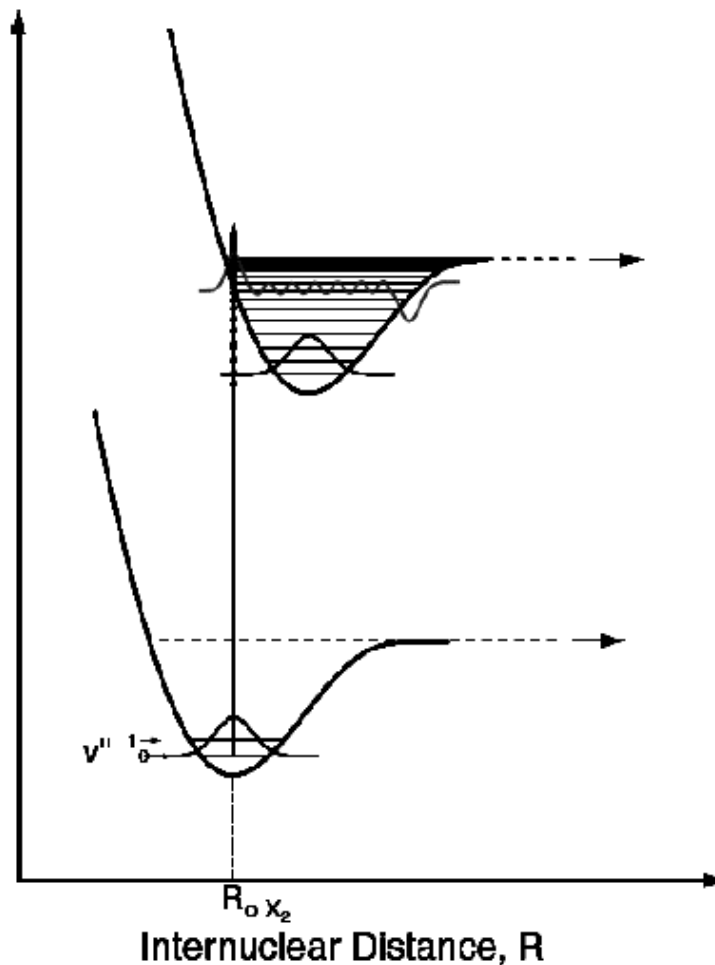
	Plyn	Kapalina	Pevná fáze
Otisk prstu	<ul style="list-style-type: none"> • <u>IČ, Raman</u> • Mikrovlnná 	<ul style="list-style-type: none"> • <u>IČ, Raman</u> • MS • NMR • UV-VIS 	<ul style="list-style-type: none"> • <u>IČ, Raman</u> • MS • RTG difrakce • UV-VIS
Funkční skupiny	<ul style="list-style-type: none"> • <u>IČ, Raman</u> • MS • NMR 	<ul style="list-style-type: none"> • <u>IR, Raman</u> • MS • NMR 	<ul style="list-style-type: none"> • <u>IČ, Raman</u> • MS • NMR • Mössbauer
Molekulová symetrie	<ul style="list-style-type: none"> • <u>IČ, Raman</u> • Mikrovlnná 	<ul style="list-style-type: none"> • <u>IR, Raman</u> • MS • NMR 	<ul style="list-style-type: none"> • <u>IČ, Raman</u> • MS • NMR • Mössbauer
Elektronická struktura	<ul style="list-style-type: none"> • UV-VIS • EPR 	<ul style="list-style-type: none"> • UV-VIS • EPR 	<ul style="list-style-type: none"> • UV-VIS • EPR • Mössbauer • RTG difrakce

Born-Oppenheimerova aproximace

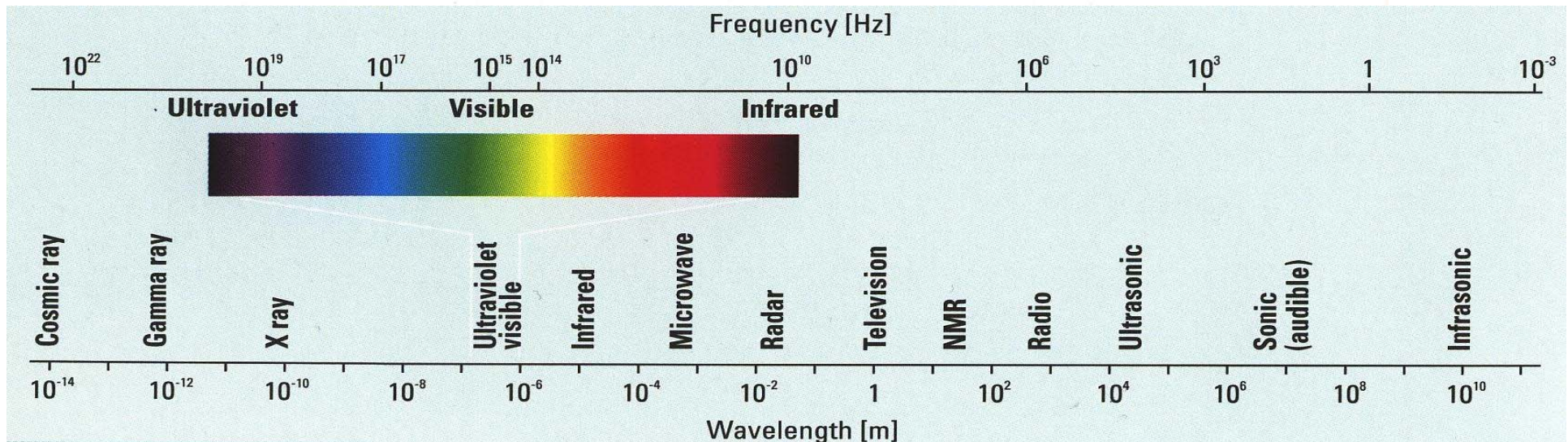
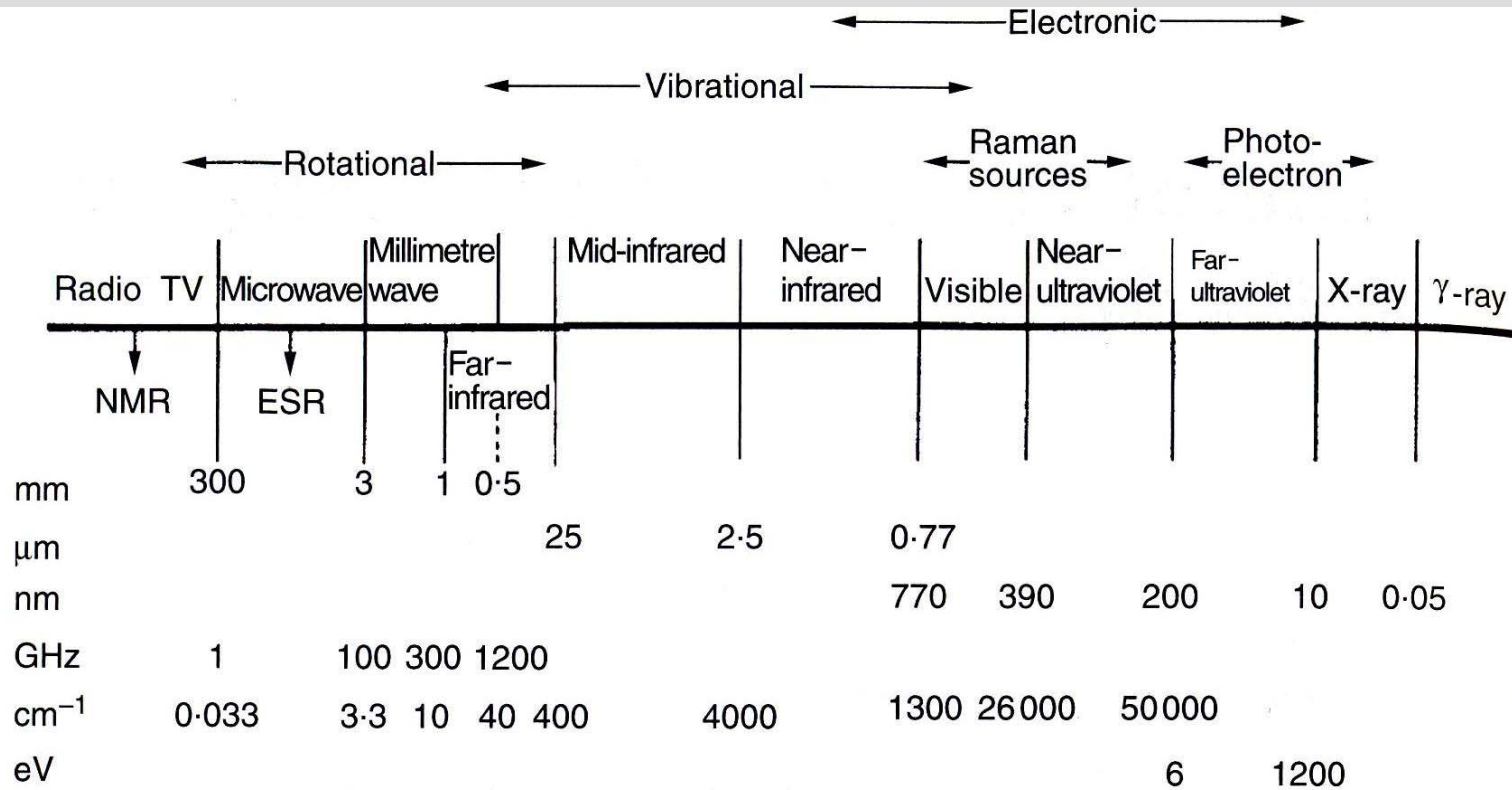
- Každý elektronický stav má podhladinu vibračních a rotačních stavů – teoretická analýza takové situace by byla mimořádně složitá, zjednodušení pomocí Born-Oppenheimerovy aproximace díky aditivnímu charakteru všech uvedených energií:
- $E = E_{\text{elektronické}} + E_{\text{vibrační}} + E_{\text{rotační}}$
- Fyzikální základ této aproximace je postaven na faktu, že **elektronické přechody jsou natolik rychlé (10^{-15} s), že jaderné koordináty (včetně mezijaderných vzdáleností a úhlů) se nestihnou změnit v průběhu optických přechodů**, a proto vibrační a rotační přechody se nemění v průběhu optických přechodů (ale až následně)
- **Vznik molekulových orbitalů (MO) z atomových orbitalů (AO)**
 - $1s, 2p_x, 2p_z$ (skripta str. 15)

Franck-Condonův princip

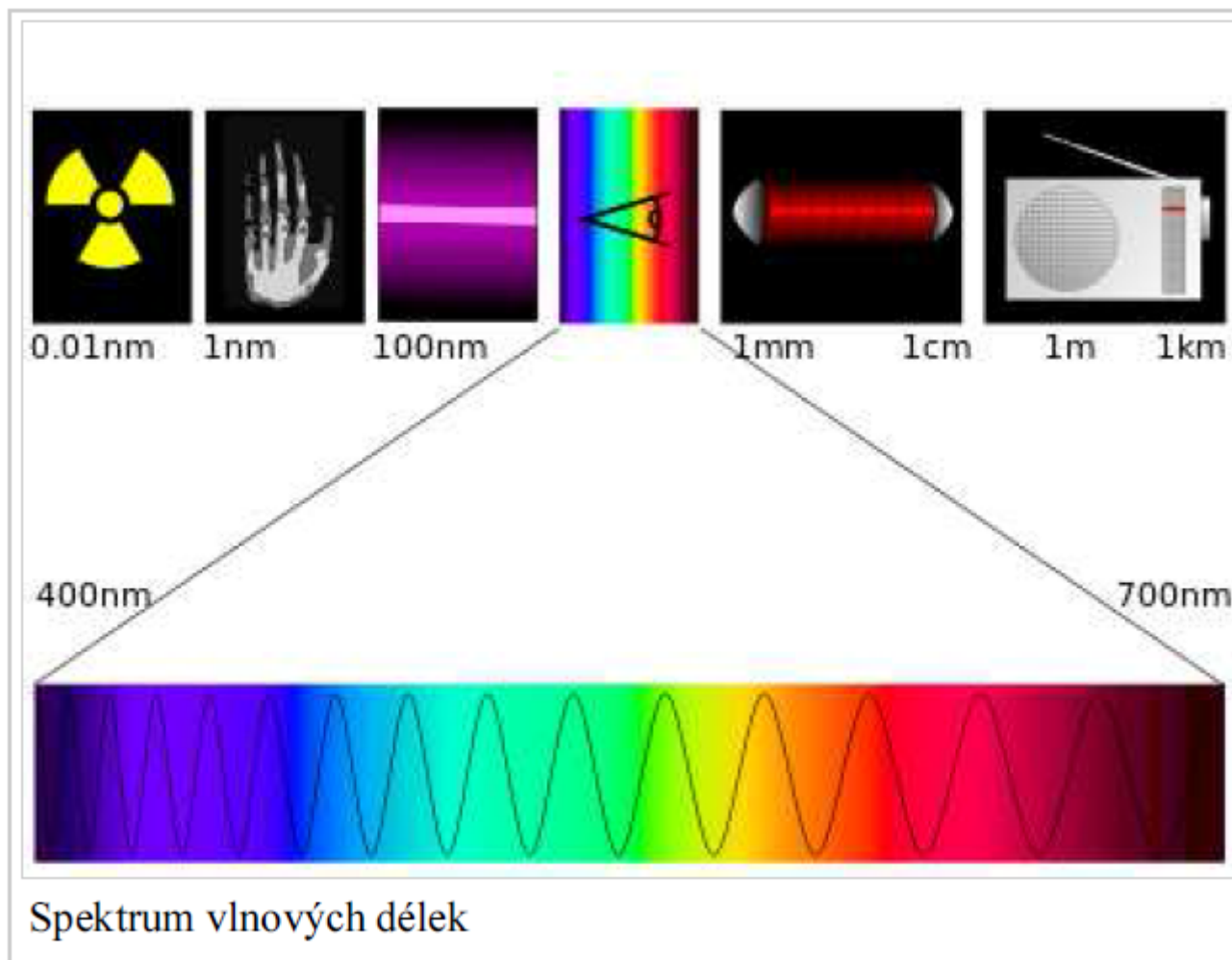
- Hmotnost jader je řádově vyšší než hmotnost elektronů (ca. o 3 řády), a proto vibrace jader atomů v molekule je podstatně pomalejší (10^{-12} s) než rychlost přechodu elektronů do excitovaného stavu (10^{-15} s)
- Při přechodu elektronů do excitovaného stavu je jaderná vzdálenost zachována a k dosažené optimální (rovnovážné) vzdálenosti mezi jádry atomů dojde až následně



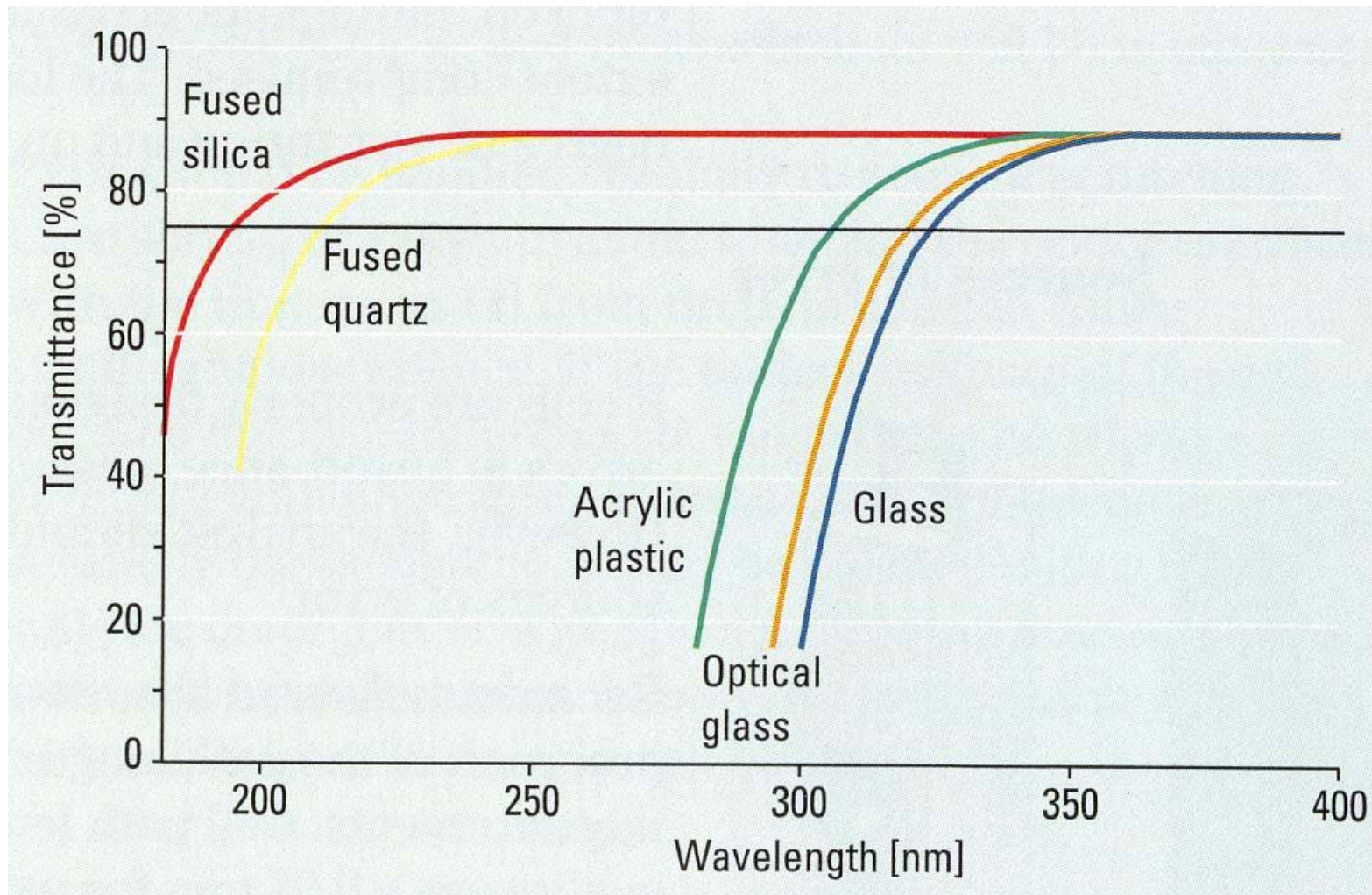
Přehled spektrálních oblastí v závislosti na energii



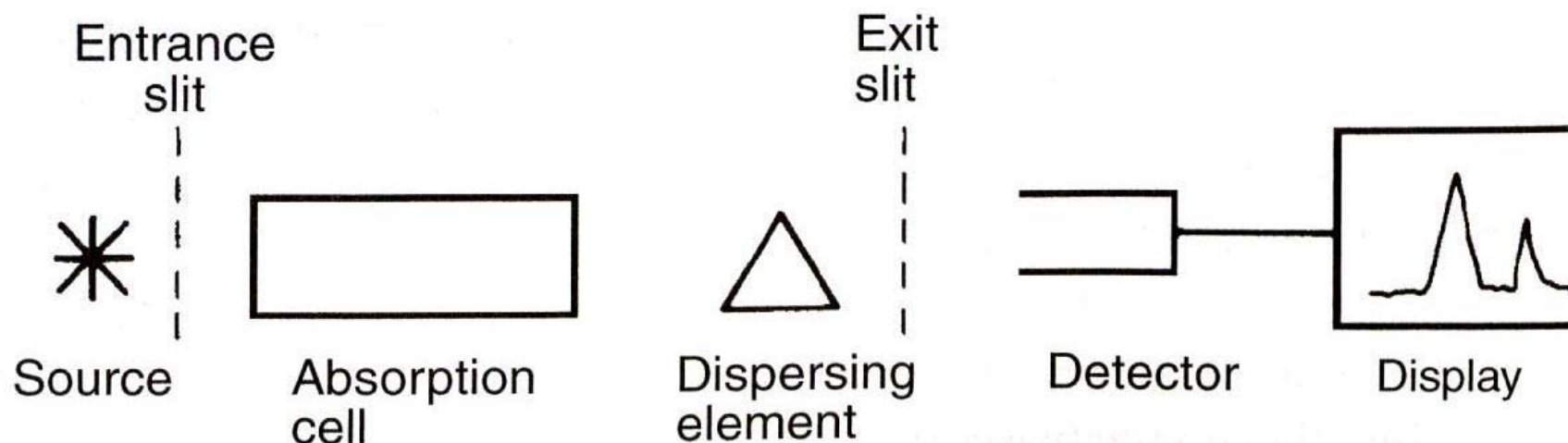
Přehled spektrálních oblastí v závislosti na energii



Propustnost základních materiálu používaných pro výrobu kyvet



Společné základy experimentálních spektrálních metod



Základní zdroje záření

Oscilující krystal

Klystron

Nernstovo vlákno, laser

W žárovka, deuteriová výbojka, laser

RTG elektrody, synchrotron

γ -záření

Typ záření

Radiovlny

Mikrovlny

IR

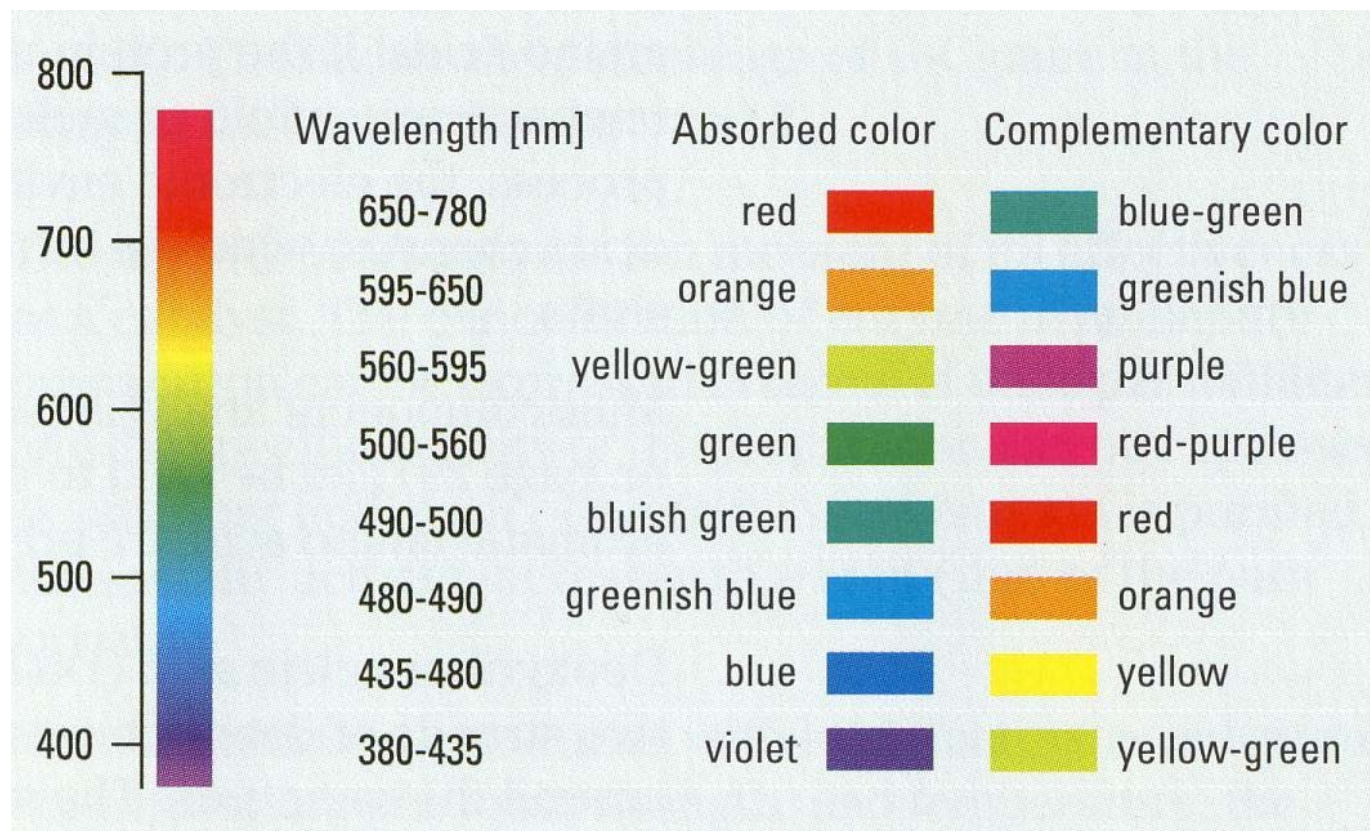
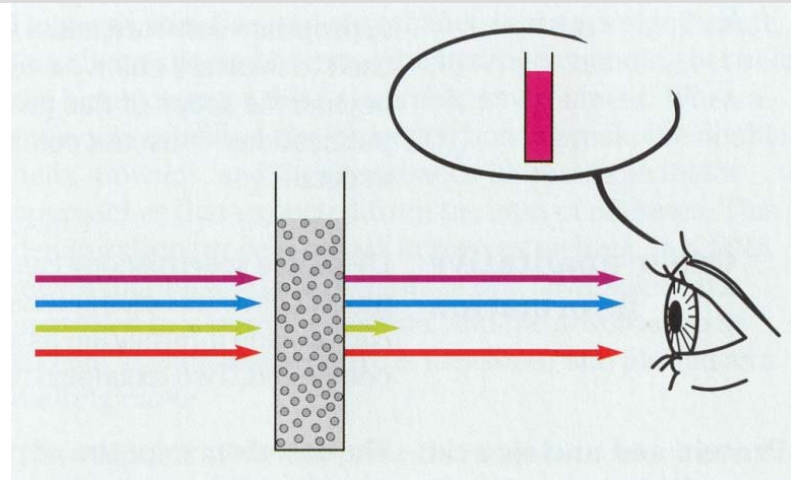
UV-VIS

RTG záření, vzdálené UV

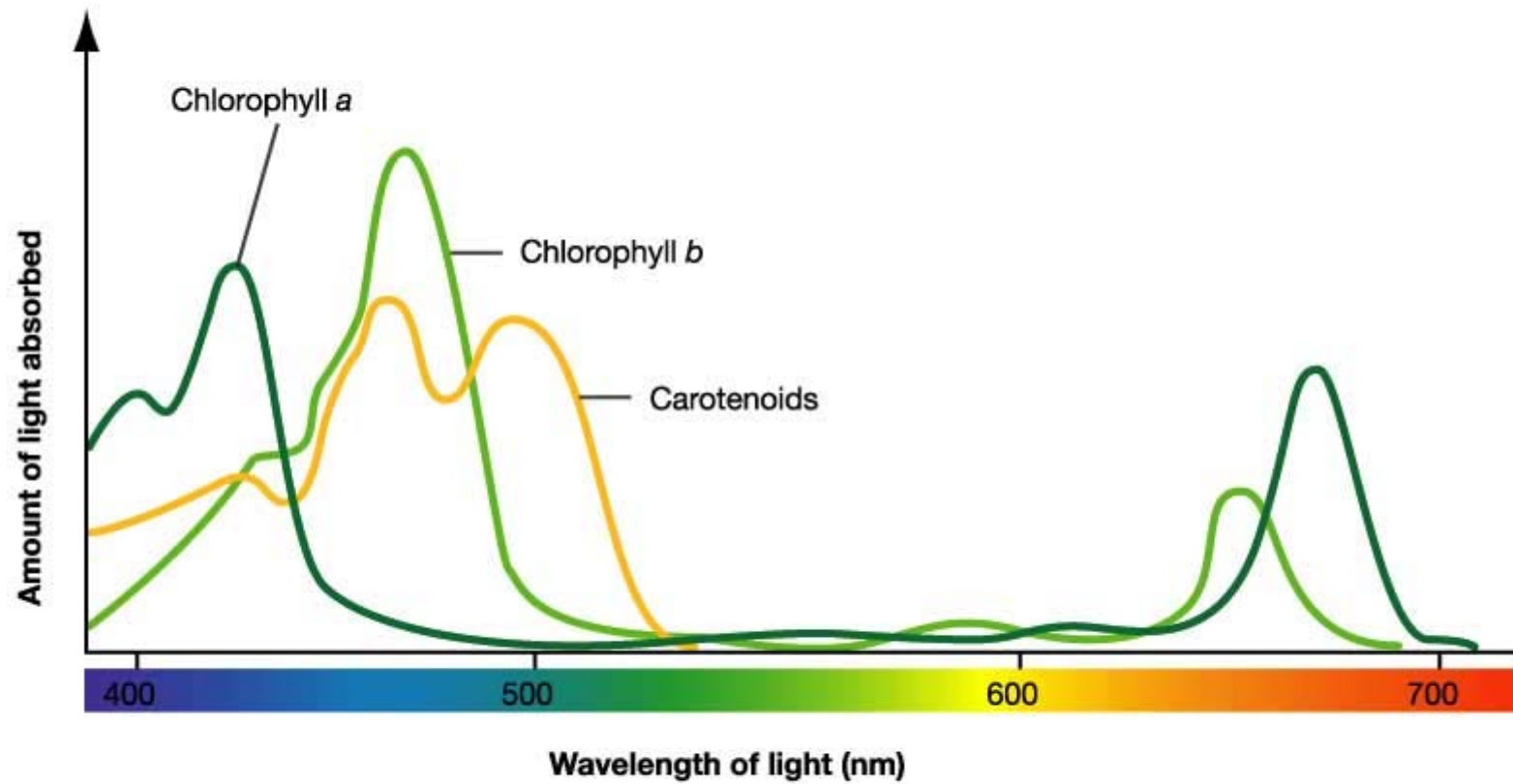
γ -emitory jako ^{60}Co

Spektrometrie v ultrafialové a viditelné oblasti (UV-VIS)

Vztah mezi λ a barvou ve viditelné oblasti spektra

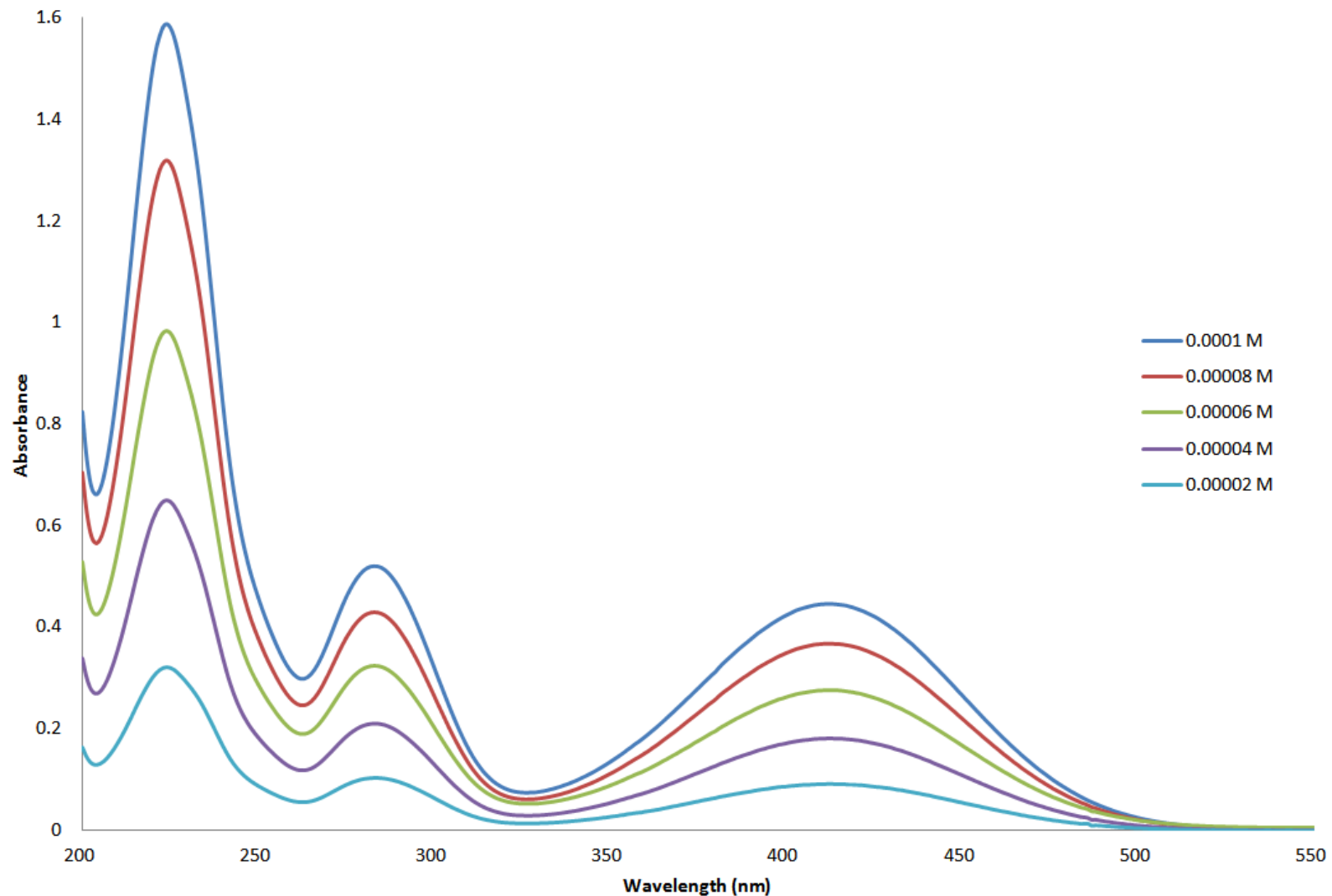


Ukázka UV/VIS spekter pro barevné látky



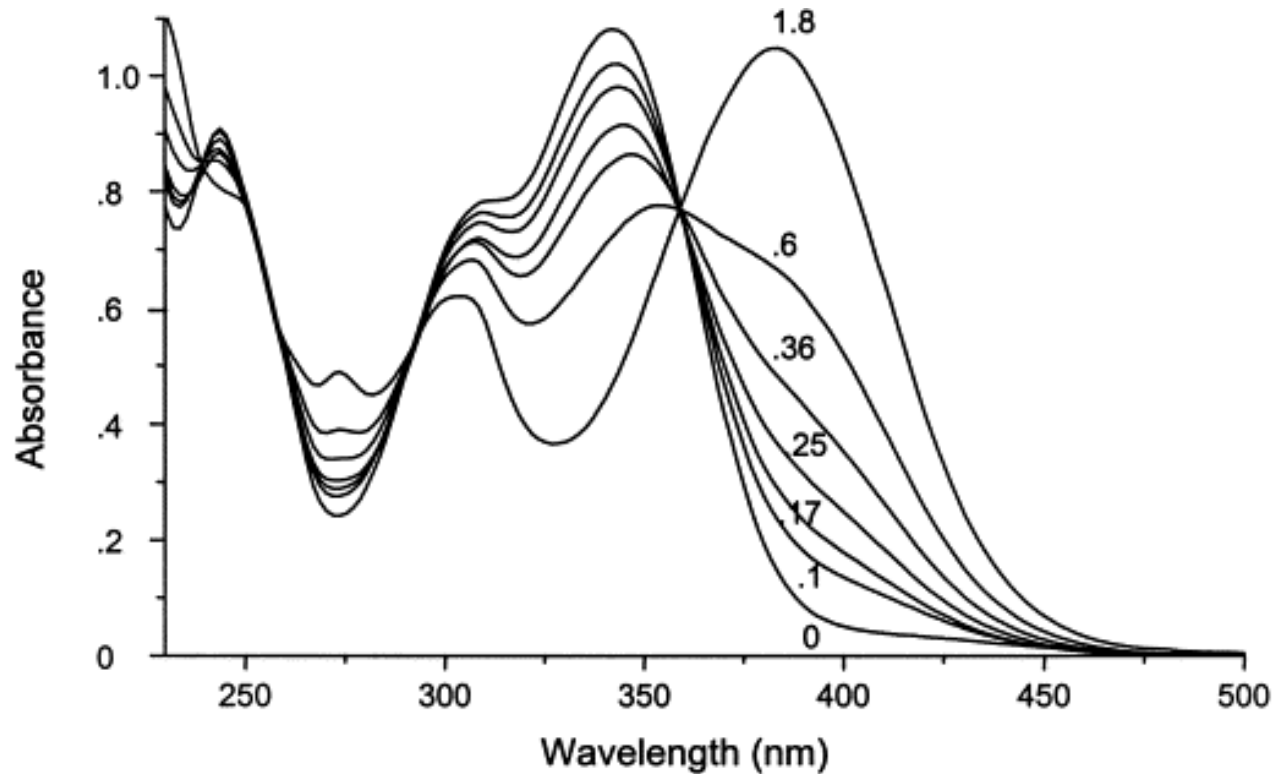
Vztah mezi koncentrací a intenzitou absorpce

UV/Vis Spectrum for 2-nitroaniline (Absorbance vs λ)



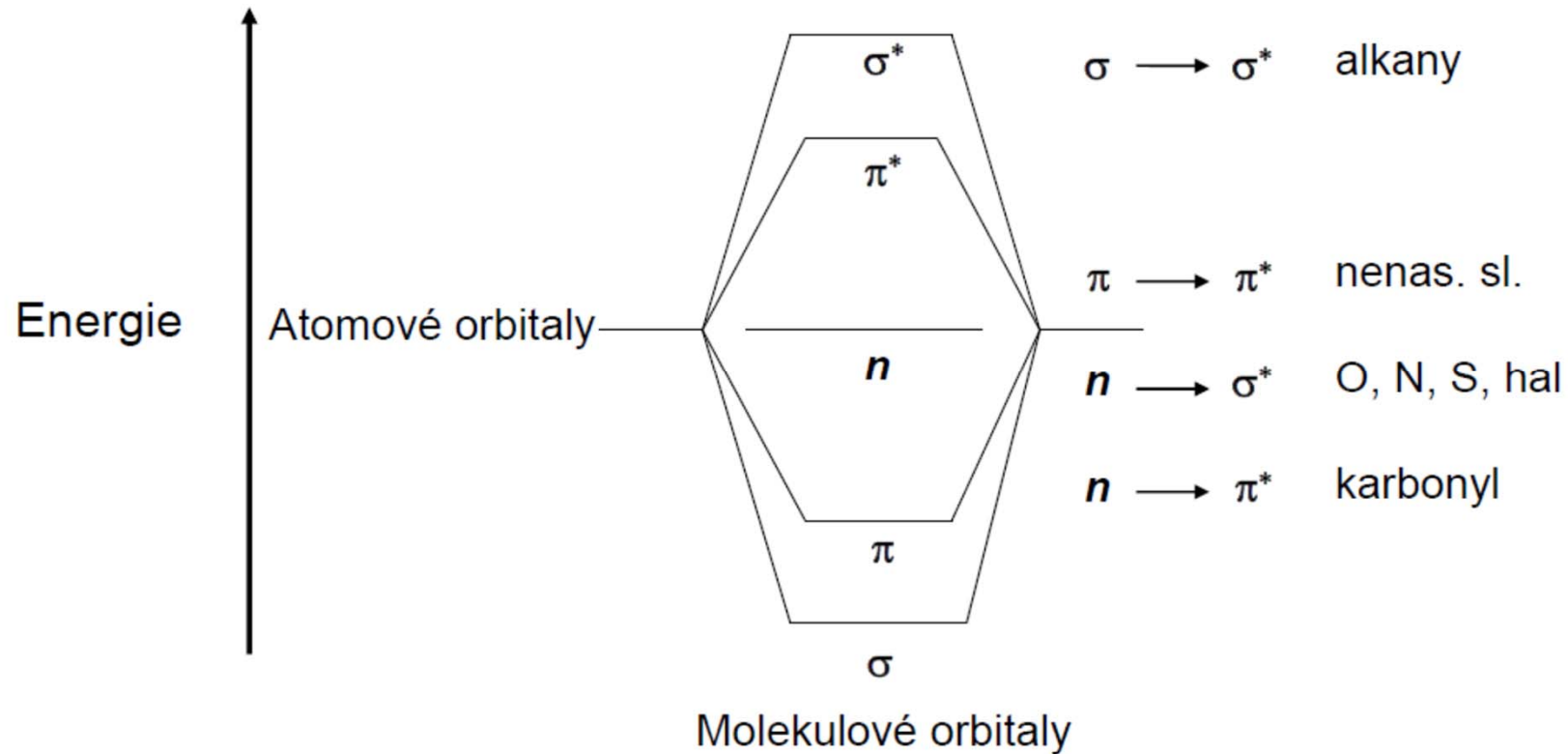
- Lineární závislostí mezi intenzitou absorpčních pásů a koncentrací se využívá v kvantitativní analýze

Izosbestický bod



- Pro měření acidobazických rovnováh
- Pro sloučeniny vyskytující se v disociované nebo nedisociované formě v závislosti na hodnotě pH měříme závislost UV spekter na pH, křivky se protnou v izosbestickém bodě

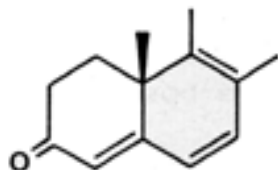
Typy elektronových přechodů



- Nejdůležitější jsou a v UV-VIS oblasti se projevují:
 - $\pi-\pi^*$ - mohou poskytovat všechny molekuly obsahující násobné vazby (bez konjugace okolo 200 nm, v případě konjugace bathochromní posun),
 - $n-\pi^*$ - všechny molekuly s násobnou vazbou a volným elektronovým párem, např. karbonyl (-C=O, ca. 280 nm), azo vazba (-N=N-), atd.
- Symetricky zakázané přechody: $\sigma-\pi^*$ a $\pi-\sigma^*$ (vzdálená UV, nízká intenzita)

Výpočet vlnové délky absorpčního maxima

- Založeno na principu aditivity příspěvků jednotlivých strukturních rysů
- Popsáno poprvé R.B. Woodwardem (Nobelova cena 1965 "for his outstanding achievements in the art of organic synthesis"), později rozšířeno dalšími autory
- Woodward – Fieserova pravidla - detailní popis skripta str. 50-54
- V dnešní době nemá tak velké reálné využití, protože UV-VIS nepatří mezi klíčové techniky ve strukturní analýze

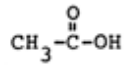
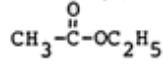
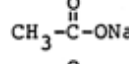
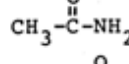
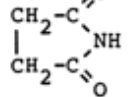


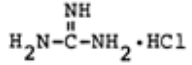
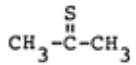
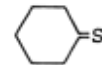
	nm
base value	215
2 additional conjugated double bonds	60
exocyclic double bond	5
homoannular diene system	39
C-substituent in β	12
3 additional C-substituents	54
solvent correction	0
	<hr/>
estimated:	385 nm (ethanol)
determined:	388 nm (ethanol)

Chromofory

- **Definice chromoforu** – izolovaná funkční skupina, která absorbuje světlo v UV-VIS oblasti energií
- Izolované chromofory (bez konjugace či ovlivnění I, M efekty) mají poměrně konstantní hodnoty absorpce, které jsou tabelovány
- Typické chromofory jsou karbonyl (-C=O), azo skupina (-N=N-), aromatická jádra ($\text{-C}_6\text{H}_5$), konjugované dieny (-C=C-C=C-)

Vlnové délky absorpčních maxim chromoforů

Chromophore	Compound	Transition	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max}	Solvent
C-C	CH ₃ -CH ₃	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135	strong	gas
C-H	CH ₄	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	122	strong	gas
C-O	CH ₃ OH	$n \rightarrow \sigma^*$	177	200	hexane
	CH ₃ -O-CH ₃	$n \rightarrow \sigma^*$	184	2500	gas
C-N	(C ₂ H ₅) ₂ NH	$n \rightarrow \sigma^*$	193	2500	hexane
	(CH ₃) ₃ N	$n \rightarrow \sigma^*$	199	4000	hexane
C-S	CH ₃ -SH	$n \rightarrow \sigma^*$	195	1800	gas
		$n \rightarrow \sigma^*$	235	180	gas
	C ₂ H ₅ -S-C ₂ H ₅	$n \rightarrow \sigma^*$	194	4500	gas
		$n \rightarrow \sigma^*$	225	1800	gas
S-S	C ₂ H ₅ -S-S-C ₂ H ₅	$n \rightarrow \sigma^*$	194	5500	hexane
		$n \rightarrow \sigma^*$	250	380	
C-Cl	CH ₃ Cl	$n \rightarrow \sigma^*$	173	200	hexane
C-Br	n-C ₃ H ₇ Br	$n \rightarrow \sigma^*$	208	300	hexane
C-I	CH ₃ I	$n \rightarrow \sigma^*$	259	400	hexane
C=C	CH ₂ =CH ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	162.5	15000	heptane
	(CH ₃) ₂ C=C(CH ₃) ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	196.5	11500	heptane
C=O	(CH ₃) ₂ C=O	$n \rightarrow \sigma^*$	166	16000	gas
		$\pi \rightarrow \pi^*$	189	900	hexane
		$n \rightarrow \pi^*$	279	15	hexane
		$n \rightarrow \pi^*$	200	50	gas
		$n \rightarrow \pi^*$	210	50	gas
		$n \rightarrow \pi^*$	210	150	water
		$n \rightarrow \pi^*$	220	63	water
			191	15200	aceto-nitrile

C=N		265	15	water
	(CH ₃) ₂ C=NOH	193	2000	ethanol
	(CH ₃) ₂ C=NONa	265	200	ethanol
N=N	CH ₃ -N=N-CH ₃	340	16	ethanol
N=O	(CH ₃) ₃ C-NO	300	100	ether
		665	20	
	(CH ₃) ₃ C-NO ₂	276	27	ethanol
	n-C ₄ H ₉ -O-NO	218	1050	
		313-384	20-40	ethanol
	C ₂ H ₅ -O-NO ₂	260	15	ethanol
C=S		460	weak	
		495	weak	ethanol
C≡C	HC≡CH	173	6000	gas
	n-C ₅ H ₁₁ -C≡C-CH ₃	177.5	10000	hexane
		196	2000	
		222.5	160	
C≡N	CH ₃ -C≡N	<190		
X=C=Y	CH ₂ =C=CH ₂	170	4000	
		227	630	
	(C ₂ H ₅) ₂ C=C=O	227	360	
		375	20	
	C ₂ H ₅ -N=C=N-C ₂ H ₅	230	4000	
		270	25	
	C ₂ H ₅ -N=C=S	250	1200	hexane

Vliv konjugace a další ovlivnění absorpčních maxim

- **Stupeň konjugace** dvojných (či trojných) vazeb výrazně zvyšuje vlnovou délku (bathochromní posun) i intenzitu absorpce (hyperchromní posun)

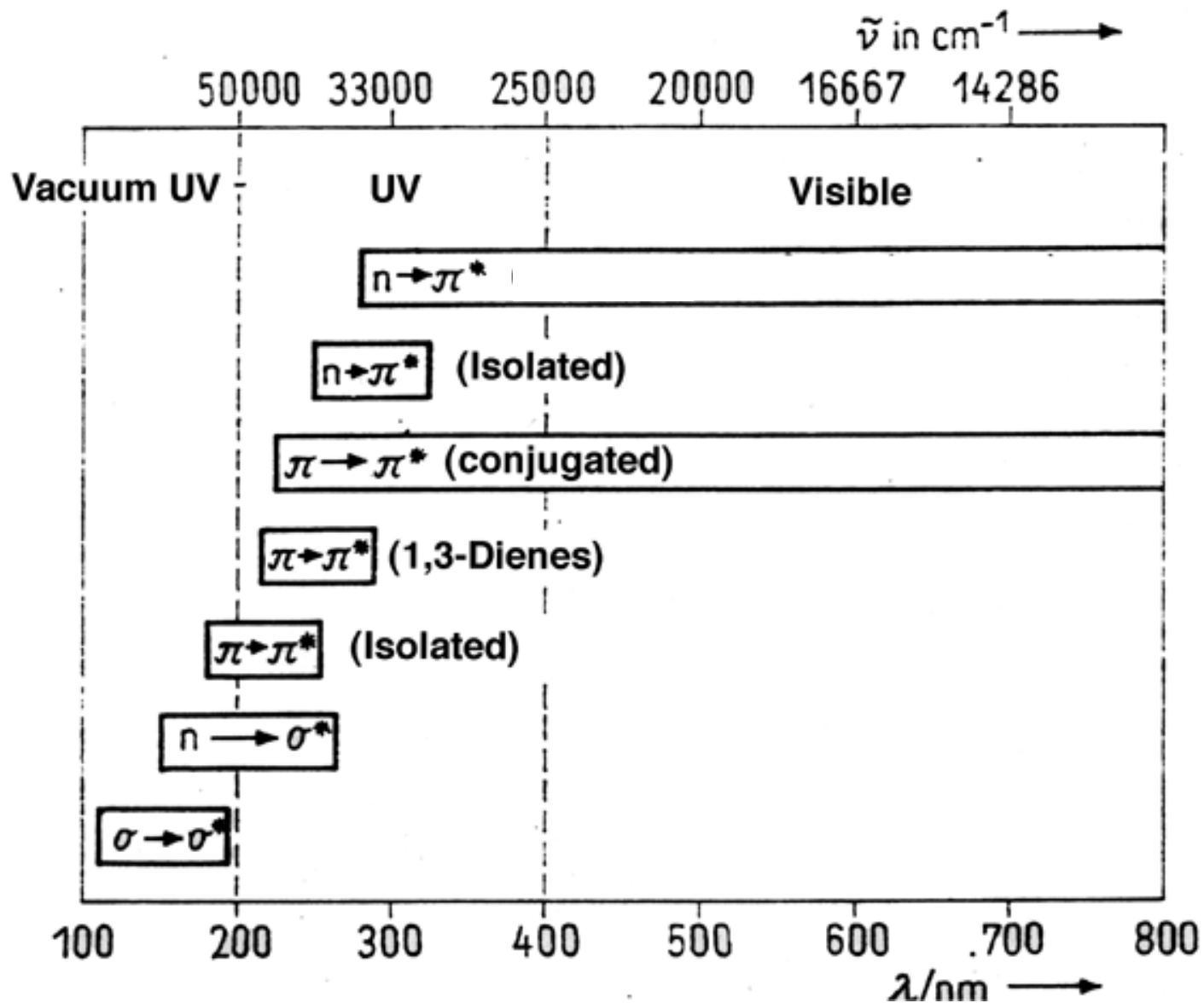
	$\lambda_{\max.}$ (nm)	ϵ
—C=C—	170	16 000
—C=C—C=C—	220	21 000
—C=C—C=C—C=C—	260	35 000

- Posuny absorpčních maxim vlivem dalších funkčních skupin:
 - **bathochromní** – posun absorpce k vyšší vlnové délce (tzv. červený)
 - **hypsochromní** – posun absorpce k nižší vlnové délce (tzv. modrý)
 - **hyperchromní** – zvýšení intenzity absorpce
 - **hypochromní** – snížení intenzity absorpce



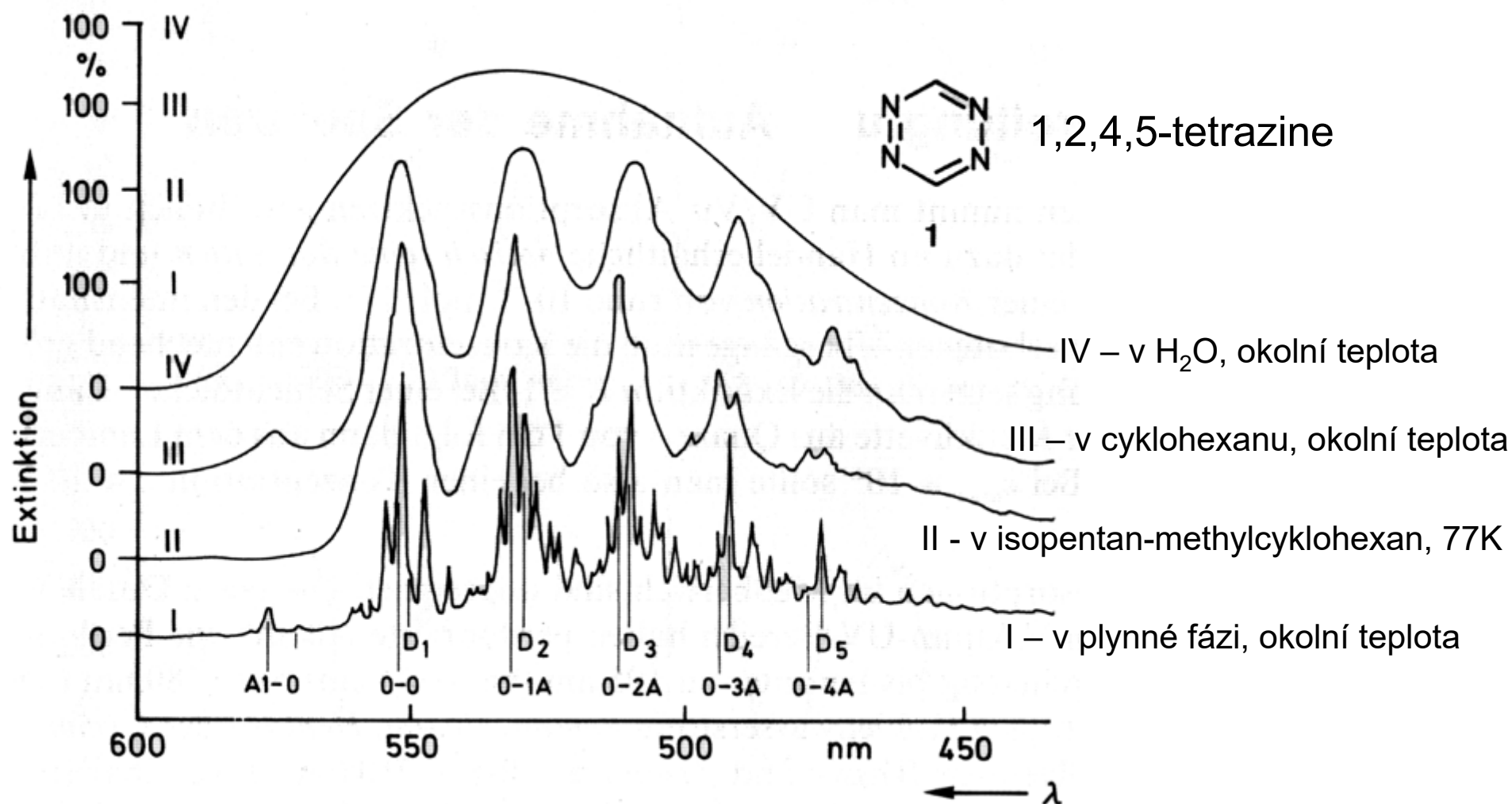
- **Auxochromy** - substituenty s volnými elektronovými páry schopnými interakce s Π elektronovým systémem chromoforní skupiny, způsobují změnu elektronové distribuce v molekulových orbitalech a snížení symetrie molekuly (např. OH, NH₂, SH, halogeny, alkoxy)

Absorpční maxima pro typy elektronových přechodů



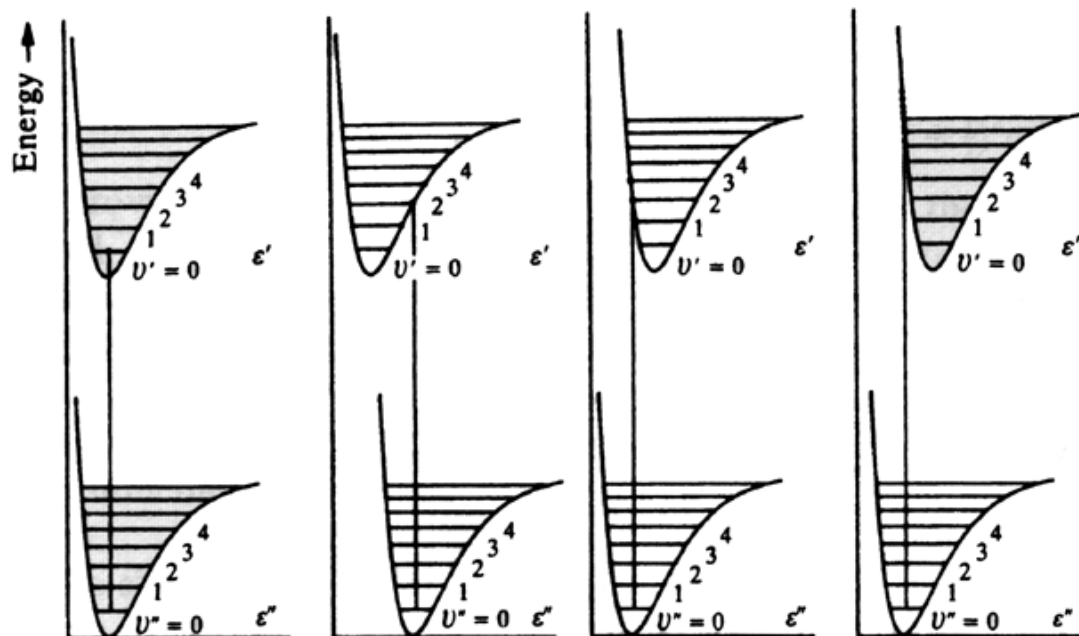
Struktura absorpčních pásů

- I – v plynné fázi (může být pozorována jemná struktura vibračně-rotálních přechodů)
- II – IV – vliv polaroty rozpouštědla a teploty (částečně zachovány jemné struktury pásu v nepolárních rozpouštědlech za nízké teploty)



Jemná vibrační struktura absorpčních pásů

- V UV-VIS spektrech jsou tyto jemné struktury obvykle skryty (kromě měření v plynné fázi) kvůli překryvu pásů, takže vidíme jen celkovou obálku



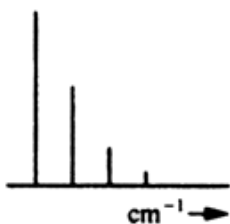
a) Excitovaný i základní stav mají podobnou strukturu (vzácné), přechod 0-0 je nejintenzivnější

b) Excitovaný stav má kratší vazbu než základní (velmi vzácné)

c) **Excitovaný stav má delší vazbu (je méně pevně vázán) než základní stav (nejběžnější).**

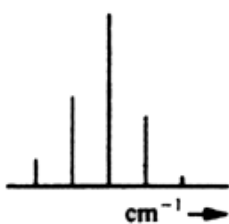
d) Excitovaný stav má mnohem delší vazbu než základní stav, vertikální přechod se blíží disociačnímu limitu (speciální případ pro c)

0.01.02.03.0



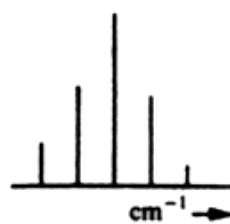
(a)

0.01.0 2.03.04.0

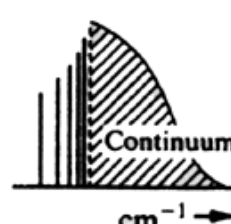


(b)

0.01.0 2.0 3.0 4.0

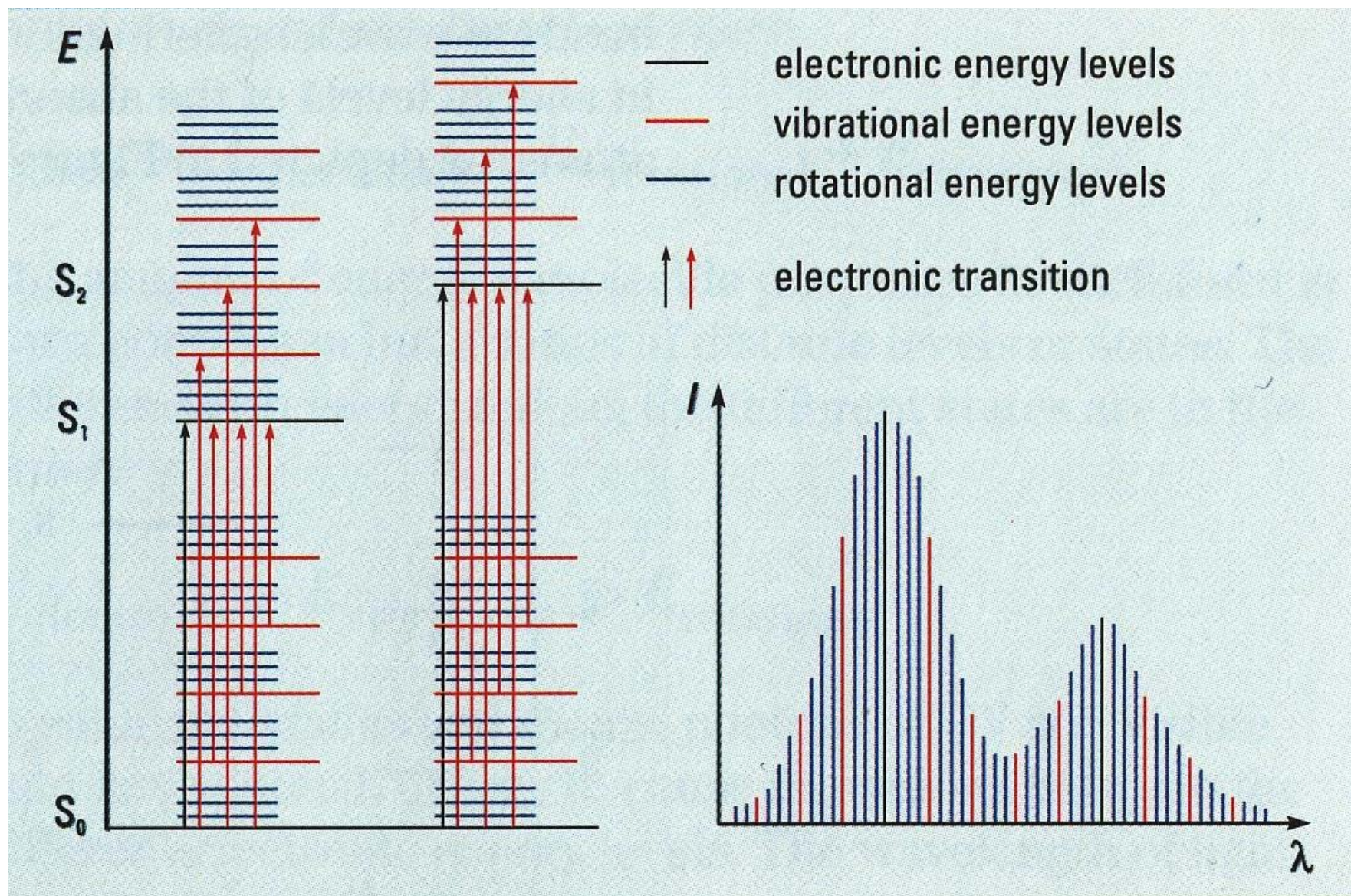


(c)



(d)

Struktura absorpčních pásů



Kvantitativní analýza v UV/VIS spektrometrii

- **Lambert-Beerův zákon:**

$$A = \log I_0 / I_1 = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c$$

A ... absorbance

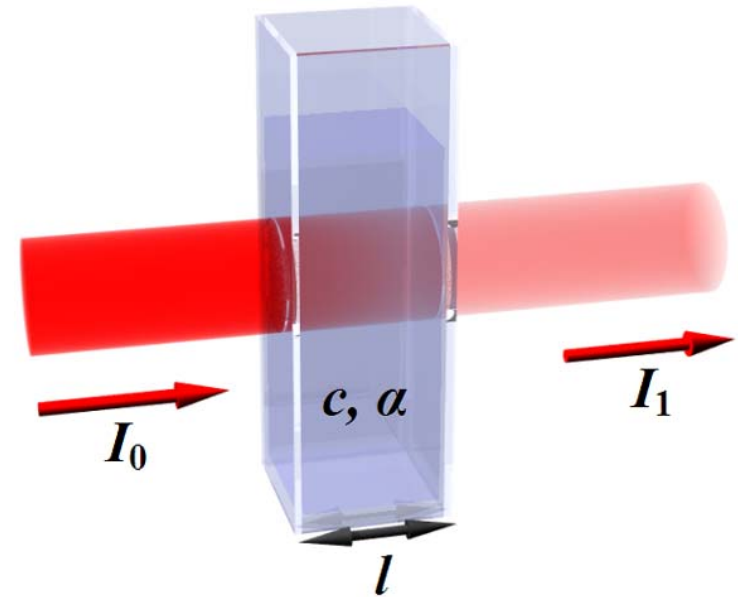
I_0 ... intenzita vstupujícího zářivého toku

I_1 ... intenzita vystupujícího zářivého toku

ε_λ ... molární absorpční koeficient (λ)

l ... délka kyvety (optická dráha)

c ... molární koncentrace analytu



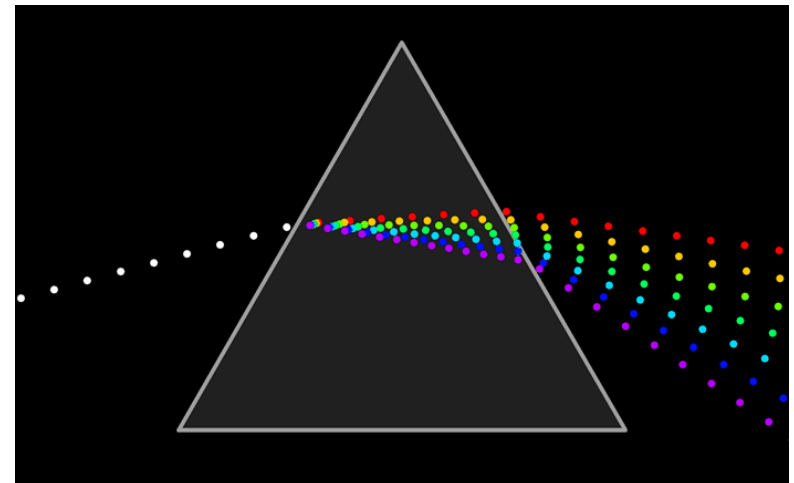
- **Příklady využití kvantity:**

- stanovení koncentrace vícesložkových směsí na základě aditivního charakteru Lambert-Beerova zákona: $A = \sum A_i = \sum \varepsilon_i \cdot l \cdot c_i$
- sledování chemických rovnováh

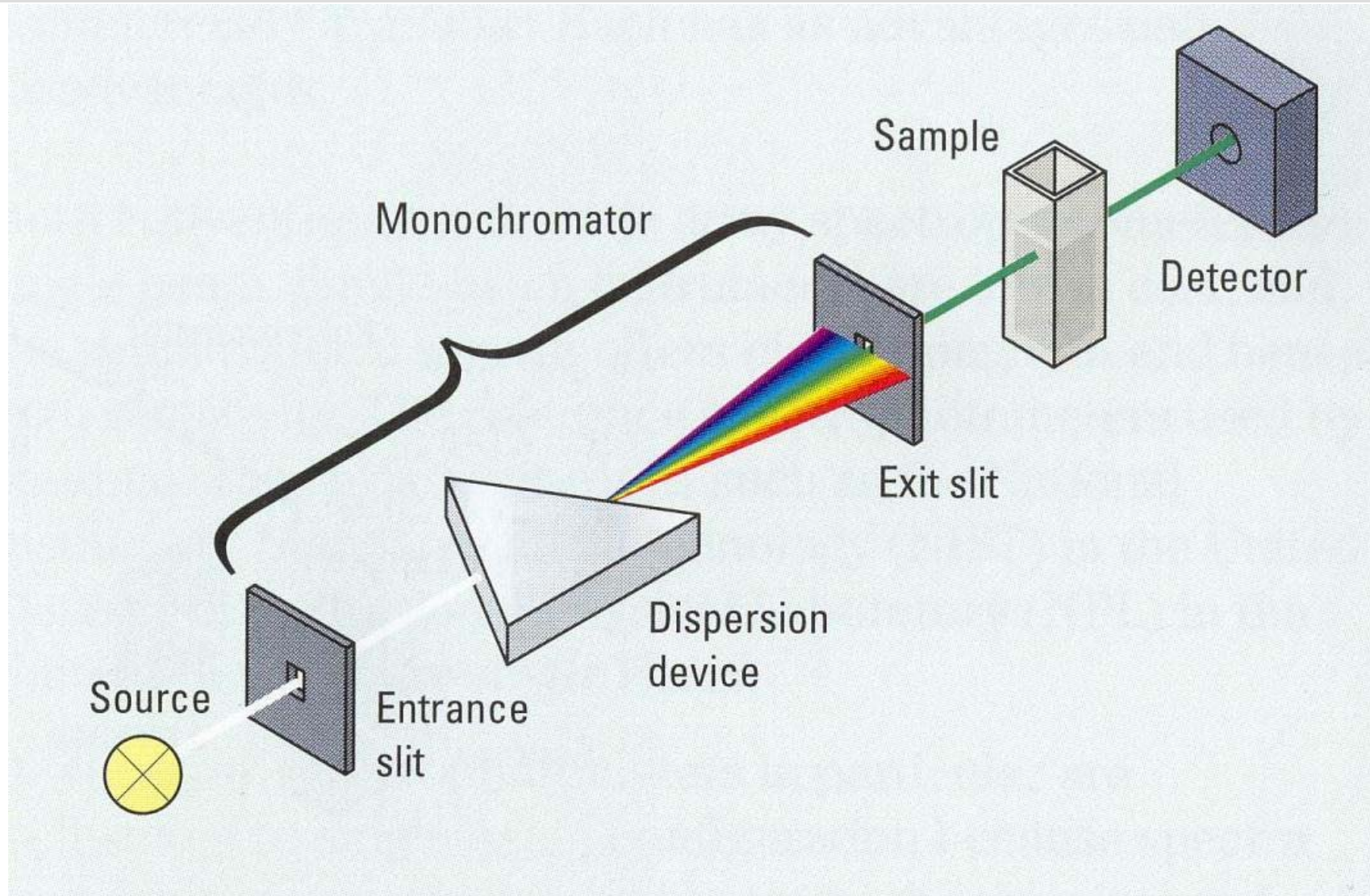
Instrumentace v UV-VIS

- **Typy přístrojů** – jednopaprskové, dvoupaprskové a přístroje s diodovým polem
- **Disperzní prvky** – optický hranol nebo mřížka
- **Zdroj záření** – wolframová žárovka (pro viditelnou oblast), deuteriová nebo vodíková výbojka (pro UV oblast) nebo lasery s různou vlnovou délkou
- **Materiál** pro výrobu optických prvků systému přístroje – sklo (ve viditelné oblasti), křemen (v UV oblasti)
- **Detekce záření** – fotonásobiče nebo jednodušší fotonky (fotodiody) s Sb fotokatodou do 630 nm, pro vyšší vlnové délky s Ag/Cs fotokatodou

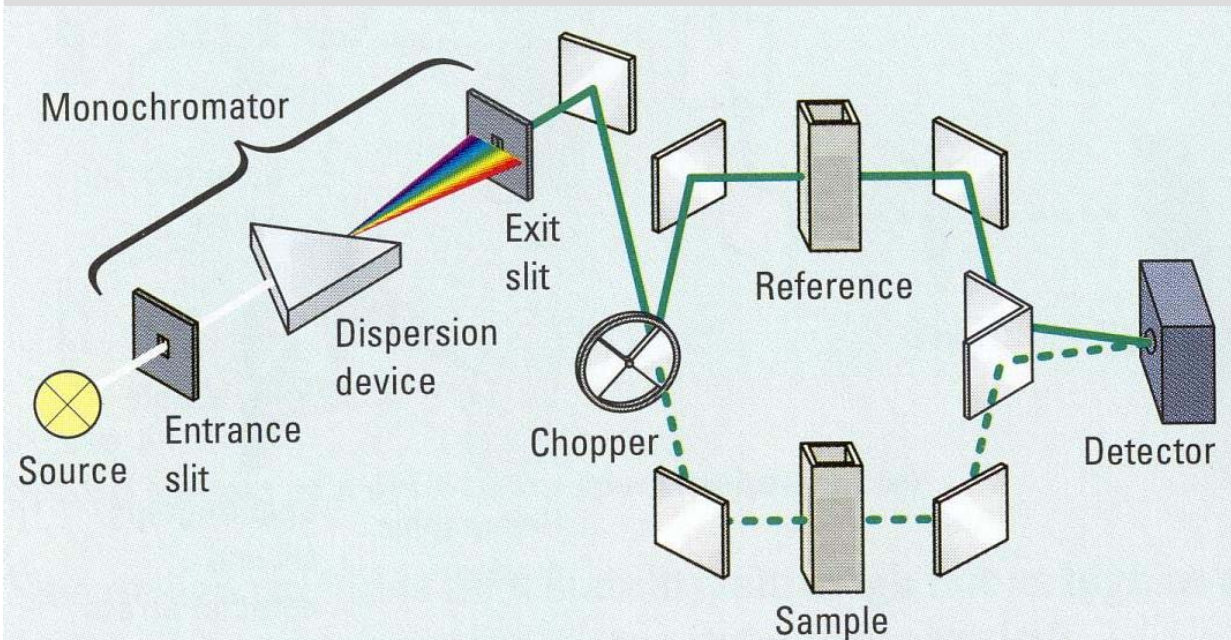
- Podrobný popis viz skripta str. 45-49



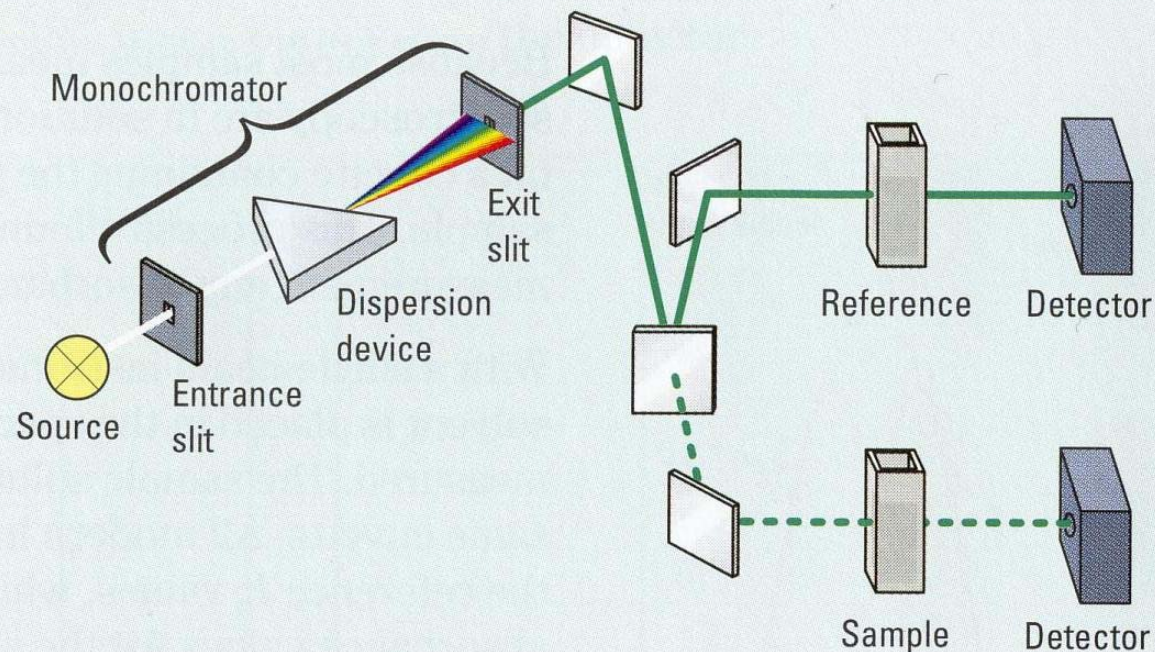
Instrumentace v UV-VIS – jednopaprskový přístroj



Instrumentace v UV-VIS – dvoupraskové přístroje

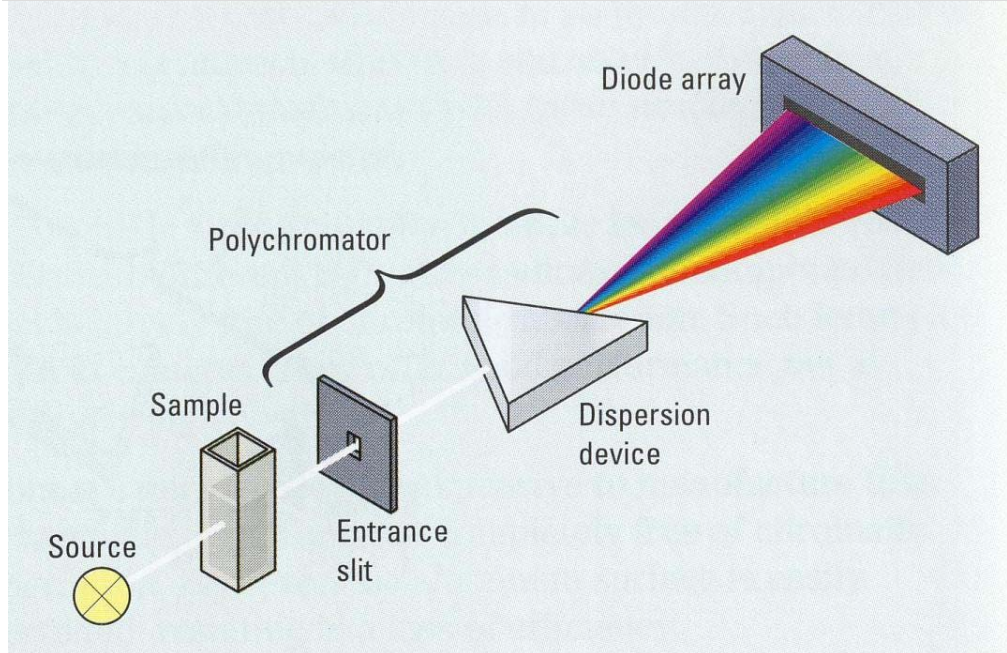


- S duálním paprskem

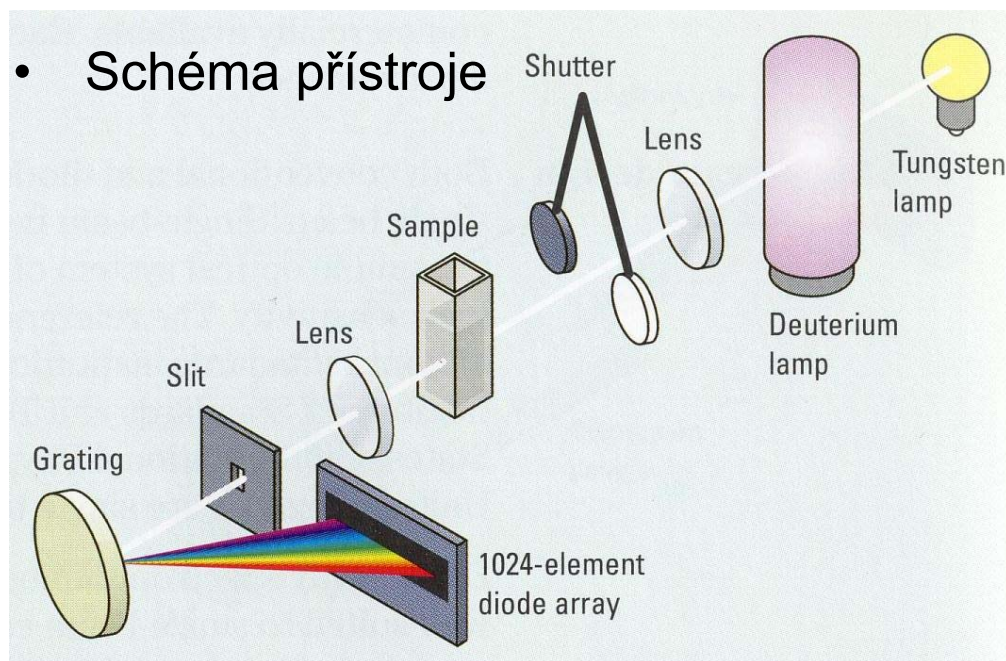


- S děličem paprsku

UV-VIS spektrometr s detektorem s diodovým polem

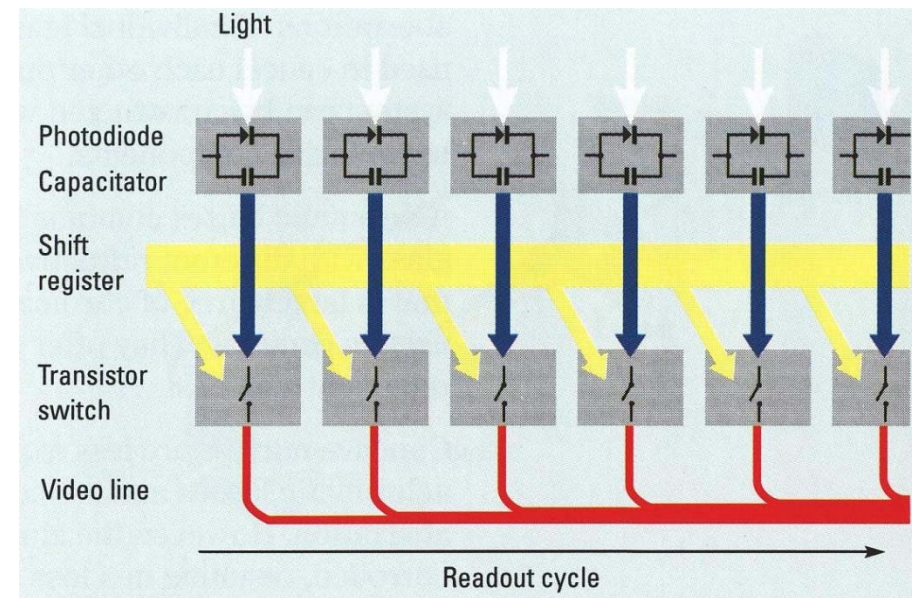


- Obecné schéma (chybí monochromátor)

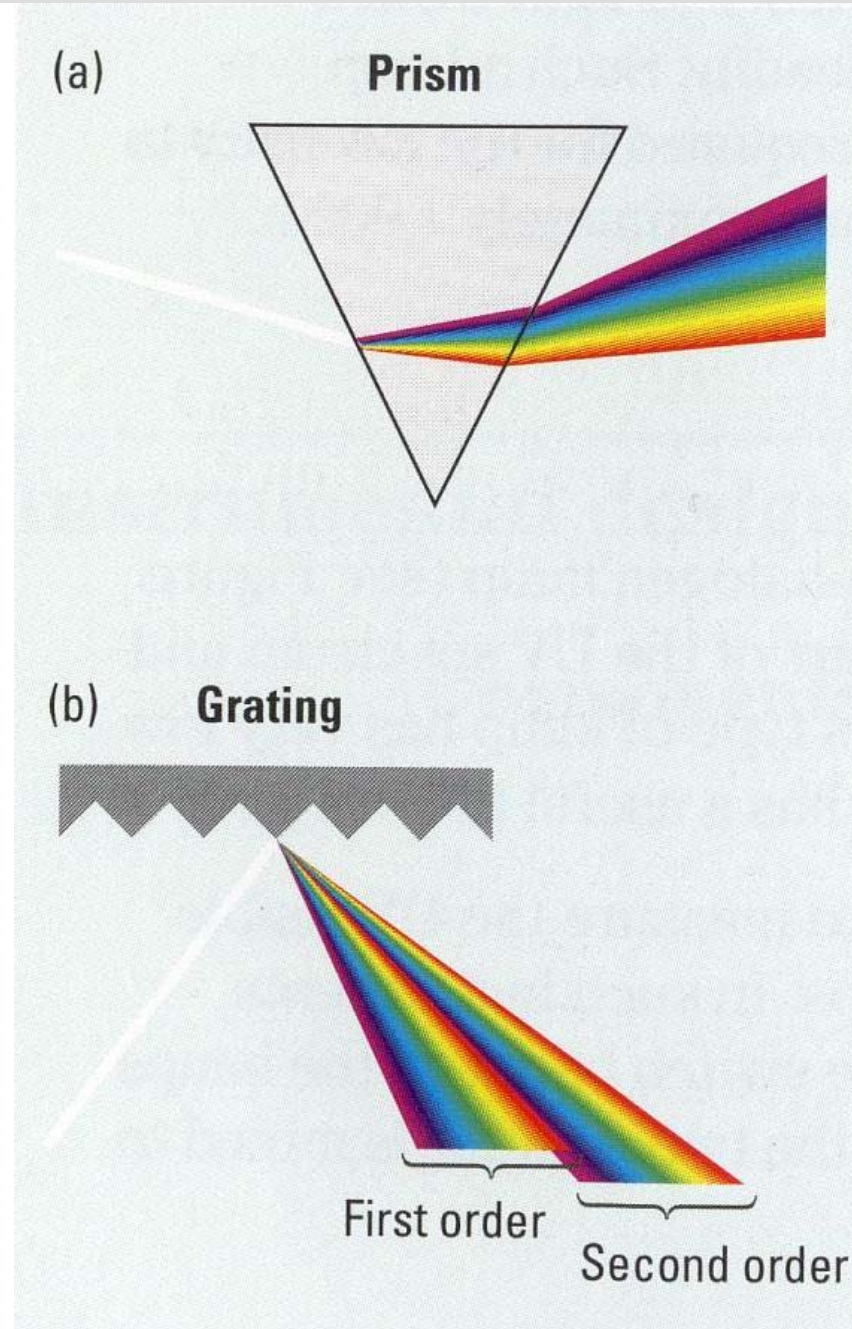


- Schéma přístroje

- Diodové pole



Disperzní prvky (monochromátory)



- Optický hranol

- Mřížka

Rozpouštědla používaná v UV-VIS spektrometrii

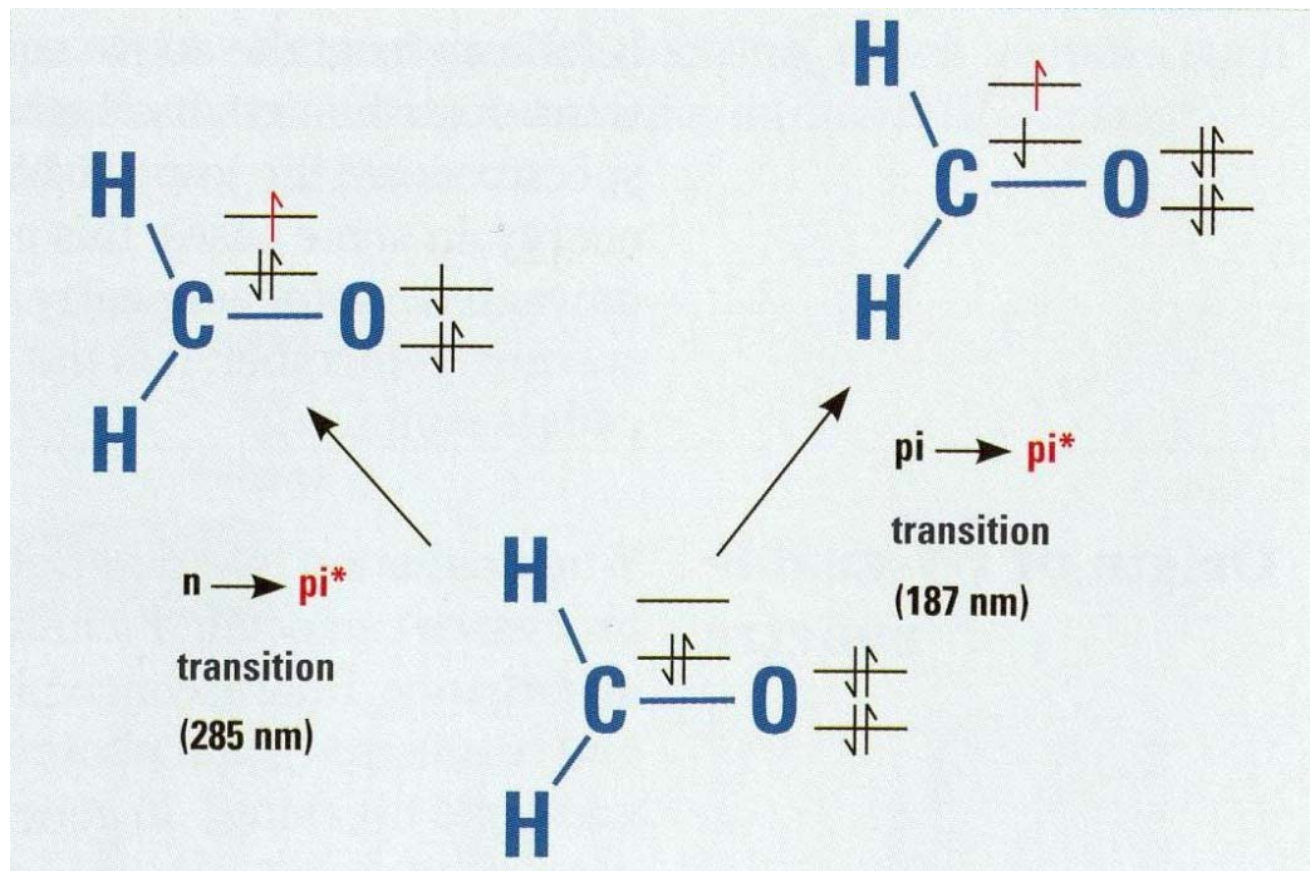
Rozpouštědlo	Absorpční limit [nm]
Acetonitril	190
Chloroform	240
Cyclohexan	205
95% Ethanol	205
Hexan	195
Methanol	205
Voda	190

Příklady absorpce běžných sloučenin

Sloučenina	λ [nm]	Intenzita pásu	Typ přechodu
CH ₄	122	Intenzivní	σ - σ^* (C-H)
CH ₃ CH ₃	130	intenzivní	σ - σ^* (C-C)
CH ₃ OH	183	200	n- σ^* (C-O)
CH ₃ SH	235	180	n- σ^* (C-S)
CH ₃ NH ₂	210	800	n- σ^* (C-N)
CH ₃ Cl	173	200	n- σ^* (C-Cl)
CH ₃ I	258	380	n- σ^* (C-I)
CH ₂ =CH ₂	165	16000	π - π^* (C=C)
CH ₃ COCH ₃	187	950	π - π^* (C=O)
	273	14	n- π^* (C=O)
CH ₃ CSCH ₃	460	slabý	n- π^* (C=S)
CH ₃ N=NCH ₃	347	15	n- π^* (N=N)

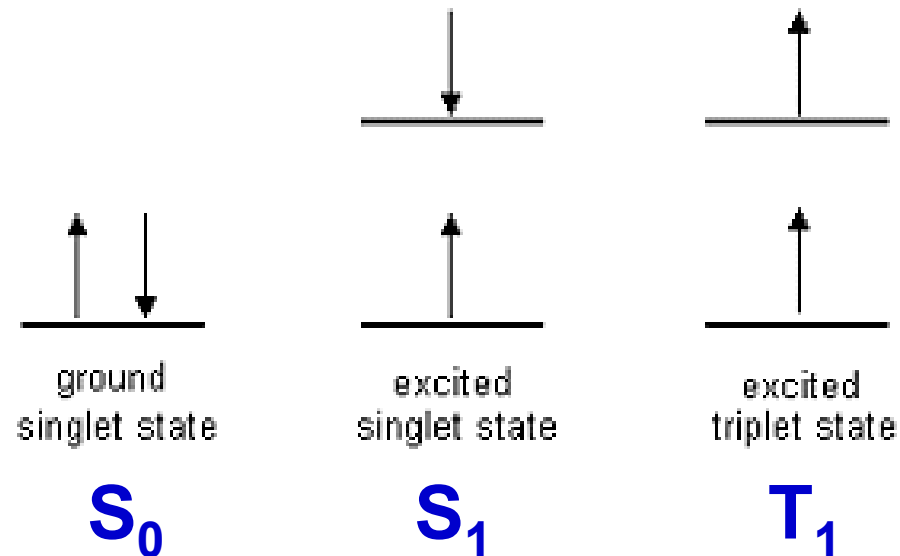
Sloučenina	Pík 1 (nm / ϵ)	Pík 2 (nm / ϵ)	Pík 3 (nm / ϵ)
Benzen	184 / 60000	204 / 7900	256 / 200
Nafthalen	221 / 133000	286 / 9300	312 / 289
Anthracen	256 / 180000	375 / 9000	
Nafthacen	278 / 170000	474 / 10000	

Příklad přiřazení absorpčních pásů (formaldehyd)

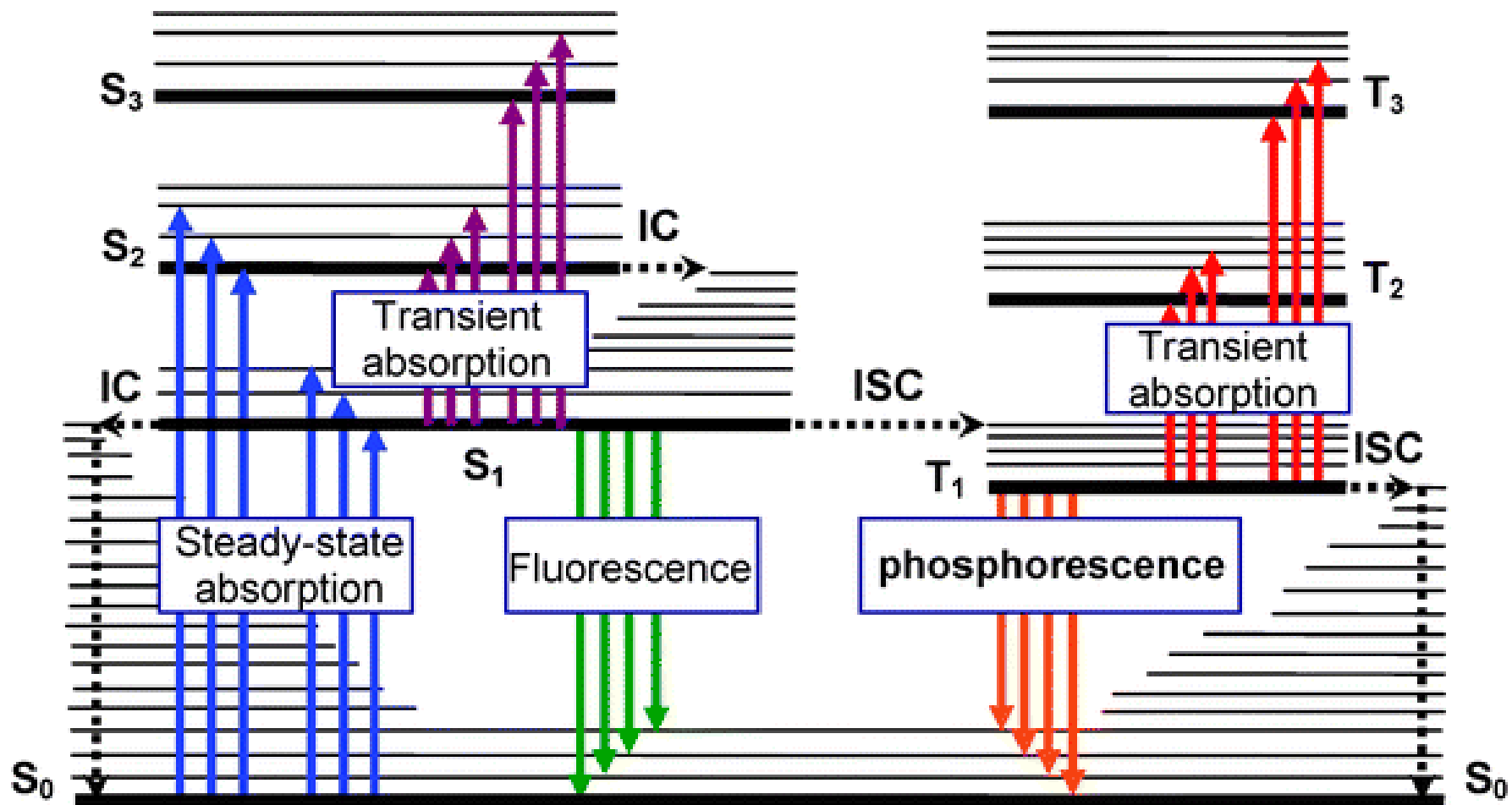


Spinová multiplicita stavu

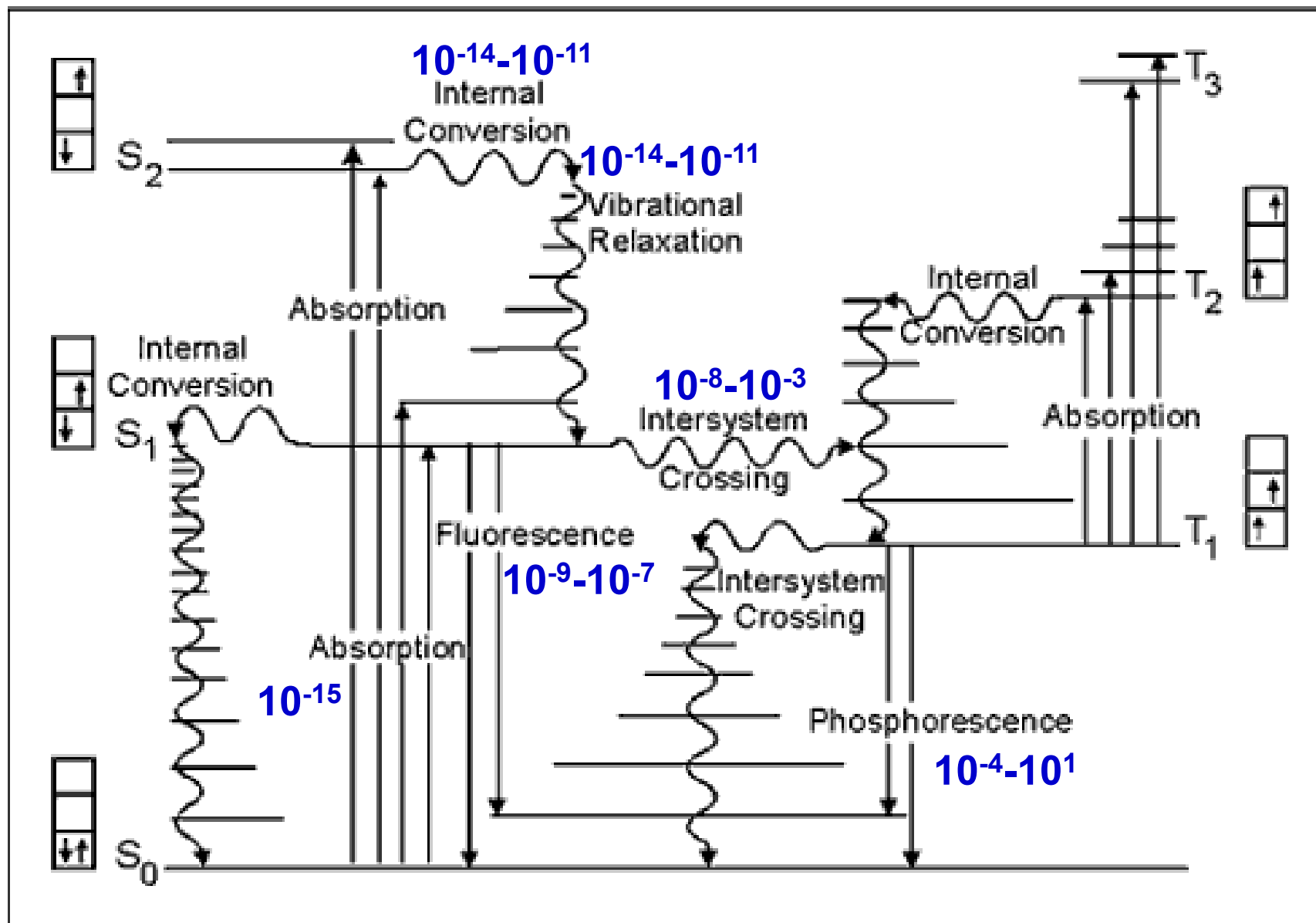
- **Spinová multiplicita stavu = $2S+1$,**
 - kde S je součet spinových čísel elektronů ($1/2$ nebo $-1/2$) podle orientace spinu elektronu v molekulových orbitalech
- Pro **$S = 0$ (všechny elektrony jsou spárovány)** je spinová multiplicita 1, tento stav nazýváme **singletový (S)**
- Pro **$S = 1$ (všechny elektrony nejsou spárovány)** je spinová multiplicita 3, tento stav nazýváme **tripletový (T)**



Luminiscenční spektrometrie

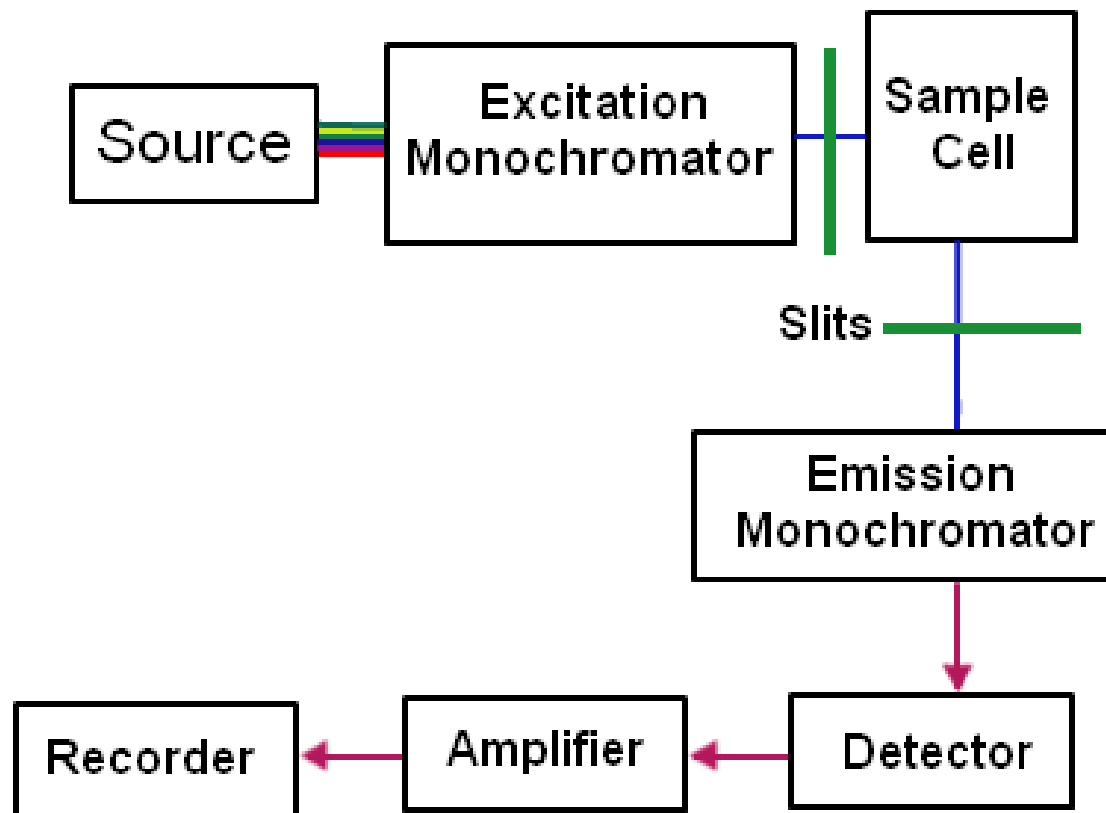


Přehled možných změn energetických stavů



- **Typická doba děje v sekundách**
- **Rovná šipka = zářivé přechody, vlnovka = nezářivé přechody**

Schéma luminiscenčního spektrometru



- **Lze měřit 2 typy spekter:** excitační a emisní, proto jsou pro nutné 2 monochromátory
- **Detailní popis instrumentace** v luminiscenční spektrometrii je uveden ve skriptech: fluorescence (str. 65-67) a fosforescence (str. 70-72)