

2 VZTAH MEZI STRUKTUROU A BAREVNOSTÍ ORGANICKÝCH BARVIV

2.1 Světlo a jeho vlastnosti

Světlo je jméno pro část spektra elektromagnetického záření (380 - 780 nm), které způsobuje vjem (vidění) v našem oku. Schopnost světla (obecně elektromagnetického záření) se přeměňovat na teplo je důkazem, že světlo je forma energie. Např. soustředěním světla čočkou na papír dojde k zahřátí, až jeho vznícení.

Jak je známo, elektromagnetické záření má velmi široký rozsah (tabulka 2-1).

Tabulka 2-1. Druhy elektromagnetického záření

Druh záření	Vlnová délka λ (m)
rádiové	$3 \cdot 10^2$
dlouhovlnné infračervené	$3 \cdot 10^{-4}$
krátkovlnné infračervené	$3 \cdot 10^{-6}$
viditelné	$5 \cdot 10^{-7}$
ultrafialové	10^{-7}
X-paprsky	10^{-9}
γ -paprsky	10^{-11}
tvrdé γ -paprsky	10^{-13}

Platí, že nelze stanovit přesné hranice, kde určitá oblast elektromagnetického vlnění začíná a kde končí. Světlo a jeho blízké spektrální okolí přibližně rozdělujeme následovně (tabulka 2-2).

Tabulka 2-2. Rozsahy vlnových délek pro světlo a jeho spektrální okolí

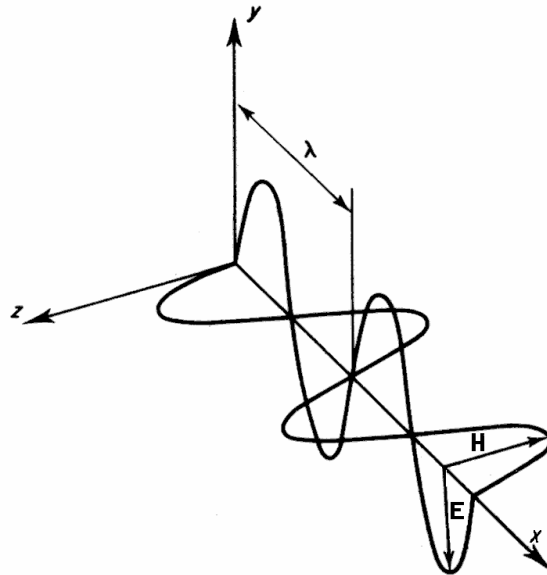
Druh záření	Rozsah vlnových délek (nm)	Spektrální barvy
ultrafialové záření	14 - 380	-
Viditelné záření	380 - 436	světlo fialové
	436 - 495	světlo modré
	495 - 566	světlo zelené
	566 - 589	světlo žluté
	589 - 627	světlo oranžové
627 - 780	světlo červené	
Infračervené záření	780 - 10000	-

V 17. století astronom Roemer z pohybu Jupiterových měsíců určil rychlost světla a od té doby mnoho mnohem přesnějších pokusů dokázalo, že rychlost světla je konečná a ve vakuu je $c = 2,99793 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Z Einsteinovy speciální teorie relativity vyplývá, že rychlost světla nezávisí na rychlosti pohybu jeho zdroje. Na elektrických a magnetických vlastnostech prostředí, jímž se šíří, závisí vztahem:

$$c' = \frac{c}{\sqrt{\epsilon\mu}},$$

tedy na dielektrické konstantě ϵ a magnetické permeabilitě μ . Ve vzduchu $\epsilon = \mu = 1$ a tedy $c' = c$.

Jednoduché, čili **monochromatické světlo** (má jednu konstantní vlnovou délku) si lze představit jako šíření elektrického (\mathbf{E}) a magnetického vektoru (\mathbf{H}) touto rychlostí, přičemž oba vektory jsou na sebe vzájemně kolmé, svoji amplitudu (\mathbf{A}_E a \mathbf{A}_H) mění periodicky s časem a jsou vzájemně ve fázi.



Obrázek 2-1. Světelná vlna

Roku 1862 Maxwell ve své klasické teorii elektromagnetického pole vysvětlil všechny do té doby známé jevy týkající se elektromagnetického záření a optiky, tedy týkající se projevů světla, to znamená lom (refrakci), odraz (reflexi), rozptyl (difrakci), interferenci a polarizaci světla. Základem teorie je, jak už bylo řečeno, že elektromagnetické vlnění se skládá z vlnění elektrického (vektor \mathbf{E} , a protože kmitá v ose y, označíme jej \mathbf{E}_Y) a na něj kolmému vlnění magnetického (vektor \mathbf{H} , kmitá v ose z, tudíž jej označíme \mathbf{H}_Z). Oba vektory \mathbf{E}_Y a \mathbf{H}_Z jsou na sebe vzájemně kolmé a kolmé na směr šíření ve směru osy x. Jejich hodnoty závisí na čase t a na souřadnici x sinusoidálně:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_Y &= \mathbf{A}_E \cdot \sin[2\pi (x/\lambda - vt)] , \\ \mathbf{H}_Z &= \mathbf{A}_H \cdot \sin[2\pi (x/\lambda - vt)] , \end{aligned}$$

kde platí, že:

$$A_H = A_E \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} ,$$

přičemž \mathbf{A}_E^2 je úměrné intenzitě vln.

Pro jednobarevné světlo platí následující známé vztahy:

$$E = hv , 1/\lambda = v/c ,$$

kde h je Planckova konstanta ($6,624 \cdot 10^{-34}$ Js), ν je frekvence (Hz), λ je vlnová délka (m, pro světlo se nejčastěji udává v nm);

$$1/\lambda = \text{vlnočet (m}^{-1}\text{, nejčastěji se udává v cm}^{-1}\text{)} .$$

Jelikož hmota (m) a energie (E) jsou pouze dvě formy popisu téže podstaty:

$$E = m \cdot c^2 ,$$

lze si každé vlnění představit jako částici a naopak.

Spojením výše uvedených rovnic dostáváme vztah mezi hmotou fotonu a jeho frekvencí (či vlnovou délkou):

$$m = \frac{h \cdot \nu}{c^2} = \frac{h}{c \cdot \lambda} ,$$

a lze vyjádřit i hybnost fotonu:

$$m \cdot c = \frac{h \cdot \nu}{c}$$

Vidíme, že světlo má tím větší energii, čím má kratší vlnovou délku.

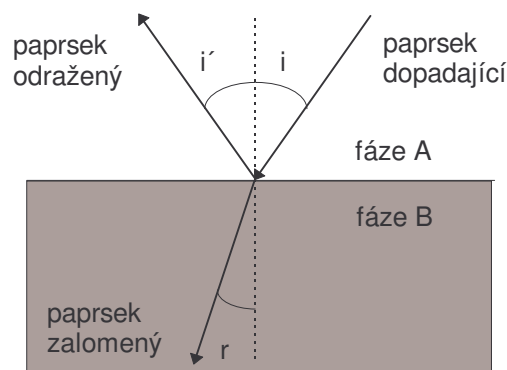
V obrovském rozsahu vlnových délek se nachází tři nebo více oblastí aproximací.

V jedné z nich platí, že λ jsou velmi malé v porovnání se zařízením, které se používají pro jejich studium, dále energie fotonů jsou malé v porovnání s citlivostí zařízení. Za těchto podmínek lze uskutečnit první aproximaci pomocí geometrické optiky.

Když jsou vlnové délky srovnatelné s rozměry zařízení, a energie fotonů jsou stále zanedbatelné, lze aproximovat problém pomocí vlnové optiky.

Jestliže přejdeme ke krátkým vlnám, kde si nemusíme všimnout vlnové délky, a energie fotonů jsou vysoké, uskutečníme aproximaci pomocí fotonového obrazu.

Základní myšlenky geometrické optiky jsou, že světlo, pokud mu nestojí nic v cestě, jde z místa na místo po přímkách. Dále, že paprsky navzájem neinteragují a mohou přejít jeden přes druhý. Kvantitativními vlastnostmi jsou odraz a lom světla. Vztah mezi úhly dopadu, odrazu a lomu při průchodu rozhraním dvou fází s odlišnou optickou hustotou je znázorněn na obrázku 2-2.



Obrázek 2-2. Odraz a lom světla na rozhraní dvou optických fází

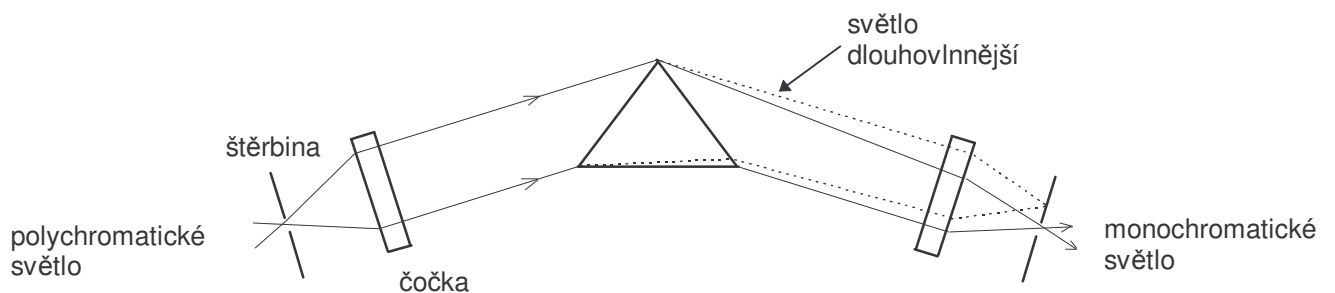
Je-li B zrcadlo, pak se paprsek odrazí a platí, že $i' = i$. Je-li B propustné prostředí (podobně jako A), pak se část paprsku odrazí a část zalomí. Z teorie elektromagnetického pole bylo odvozeno a experimentálně potvrzeno, že:

$$\sin i / \sin r = c_A / c_B = n_{BA} ,$$

přičemž c_A a c_B jsou rychlosti světla v dané optické fázi, n_{BA} je index lomu fáze B vůči fázi A. Lom světla ke kolmici ($i > r$) nastává tehdy, je-li $n > 1$ (např. ze vzduchu do skla). Lom světla od kolmice ($i < r$) nastává tehdy, je-li $n < 1$ (např. ze skla do vzduchu).

Absolutní index lomu je pro přechod světla z vakua do daného prostředí.

Jelikož index lomu závisí na vlnové délce (krátkovlnné záření se láme více), tak je nutné vždy u indexu lomu udávat vlnovou délku. Tohoto jevu se využívá v tzv. hranolovém monochromátoru (obrázek 2-3).



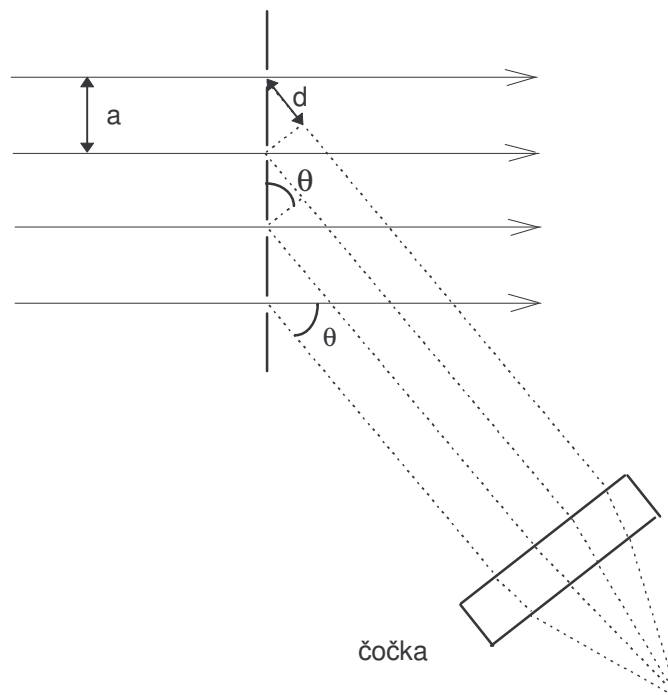
Obrázek 2-3. Princip hranolového monochromátoru

Vrátíme-li se zpátky k obrázku 2-2, tak Fresnel prokázal, že pro kolmo odražené záření ($i' = i = 90^\circ$) platí, že:

$$\frac{I_R}{I_O} = \left(\frac{n_{BA}^2 - 1}{n_{BA}^2 + 1} \right)^2 ,$$

kde I_R je intenzita záření odraženého a I_O je intenzita záření dopadajícího. Tento jev se prakticky uplatní při měření absorpčních spekter. Lze odvodit a nutno počítat, že na každé stěně květy se odrazí asi 5% záření.

Typický jev ukazující vlnovou povahu světla (**vlnová optika**) je obcházení překážek o rozměrech řádově stejně rozměrných jako je λ . Využití tohoto jevu je v tzv. mřížkových monochromátorech (obrázek 2-4).



Obrázek 2-4 Rozklad bílého světla na mřížce

Braggova podmínka pro zesílení paprsku dopadajícího pod úhlem θ zní:

$$n \cdot \lambda = a \cdot \sin \theta ,$$

kde a je mřížková konstanta (má délkový rozměr stejně jako vlnová délka) a n je...

Fotonový obraz, čili částicové vlastnosti světla jsou experimentálně potvrzeny fotoelektrickým a Comptonovým jevem. Roku 1901 Max Planck při pokusu o interpretaci záření černého tělesa poprvé použil postulát, že světlo vyzařované atomy tělesa se nešíří jako spojitá vlna, ale tok diskrétních jednotek energie. On sám bral tento postulát pouze jako matematickou abstrakci. Roku 1905 Albert Einstein vysvětlil na podobné bázi fotoelektrický jev a kvantová teorie záření tak byla definitivně na světě.

Absolutně černé těleso je dutina, která je zahřata na určitou teplotu a která absorbuje veškeré dopadlé záření a tepelné záření vychází ven úzkou štěrbinou.

Jak je známo ze zkušenosti, předmět může být jednak sám zdrojem záření, jednak může dopadající záření jen více nebo méně odrážet. V prvním případě jde o vlastní zářič, ve druhém o sekundární zdroj světla - nevlastní zářič. Nejčastěji se světelné záření získává z energie tepelné. Jestliže se nějaké látce plynné, kapalně nebo tuhé dodává teplo, látka se zahřívá a se stoupající teplotou vysílá záření o stále kratší vlnové délce. Při nižších teplotách nastává vyzařování infračervených paprsků, při teplotách kolem 550 °C se začne objevovat i viditelné záření, a to nejdříve v červené části spektra.

Celkovou intenzitu vyzařování je možno vyjádřit množstvím vyzařené energie E , které látka vyzáří v celé oblasti spektra. Jestliže se sleduje množství energie E_λ vyzařované při dané vlnové délce λ , získá se monochromatická intenzita vyzařování. Obě veličiny jsou spolu spojeny vztahem:

$$E = \int_0^{\infty} E_{\lambda} d\lambda ,$$

resp. pro oblast viditelného záření

$$E = \int_{380}^{780} E_{\lambda} d\lambda ,$$

kde dolní a horní mez integrace je dána mezí viditelnosti daného záření, tj. přibližně pro $\lambda_1 = 380$ nm a $\lambda_2 = 780$ nm.

Ve fotometrii je definována intenzita osvětlení (tj. záření ve viditelné části elektromagnetického spektra) I jako světelný tok dopadající na jednotkovou plochu.

Jestliže světlo dopadá na nějaký předmět, může je předmět buď odrazit, propustit, nebo absorbovat.

Označí-li se intenzita dopadajícího světla I_0 , je intenzita absorbovaného světla I_a , propuštěného světla I_t a odraženého světla I_r , je možno napsat vztah:

$$I_0 = I_a + I_r + I_t$$

Je zřejmé, že pro neprůhledný předmět bude $I_t = 0$, pro dokonalé zrcadlo $I_r = I_0$ atd.

Energie pohlceného světla se může projevit různě - nejčastěji se přemění v tepelnou energii, někdy se částečně vyzáří jako fluorescenční nebo fosforescenční záření, někdy může být i rezonancí předána do jádra atomů a tak kumulována apod.

Poměry mezi vyzářenou a pohlcenou energií se zabývali fyzici již dávno. Došli k závěru, že nejdokonaleji vyzařuje i absorbuje energii tzv. dokonalé černé těleso. Protože toto těleso má základní důležitost ve fotometrii, budou zde stručně shrnuty fyzikální zákony, jež se ho dotýkají.

Roku 1860 dospěl Kirchhoff k velmi závažnému zákonu, že pro dané těleso je poměr celkové vyzářené energie E a celkové absorbované energie E_a funkcí pouze teploty:

$$\frac{E}{E_a} = f(T) ,$$

Při různých vlnových délkách závisí ovšem tento poměr i na λ :

$$\frac{E_{\lambda}}{E_{a\lambda}} = f(\lambda, T) ,$$

Pouze pro dokonalé černé těleso platí i $E_{a\lambda} = \text{konst}$, to znamená, že takové ideální černé těleso pohlcuje energii na všech vlnových délkách stejně a úplně.

Kirchhoffův zákon, jenž potvrzuje známou skutečnost, že těleso pohlcuje nejvíce světelné energie v té části spektra, kterou samo vyzařuje, je možno vyložit z teorie optických spekter.

Nalezení funkcí $f(T)$ a $f(\lambda, T)$ a jejich teoretický výklad mělo pro moderní fyziku zásadní důležitost a vedlo k Planckovu objevu kvant, čímž byl položen základ dnešní kvantové fyziky a chemie.

Prvá funkce $f(T)$ byla empiricky stanovena r. 1879 a je známa jako Stefan-Boltzmannův zákon. Vyjádří-li se úhrnná energie vyzářená černým tělesem při teplotě T jako E , lze tento zákon psát ve tvaru:

$$E = \sigma T^4 ,$$

kde $\sigma = 5,669 \cdot 10^{-8} \text{ J m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ grad}^{-4}$

Z Planckova vyzařovacího zákona plyne pro tuto konstantu výraz:

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} T^4 ,$$

kde $k = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J grad}^{-1}$ Boltzmannova konstanta;

$h = 6,624 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ Planckova konstanta;

$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ rychlost světla ve vakuu.

Pro druhou funkci $f(\lambda, T)$ byly odvozeny dva zákony. Zákon Rayleigh-Jeansův (r.1900):

$$E = A \lambda T ,$$

kde $A = \text{konst}$ a platí pro dlouhovlnnou oblast spektra (kde λ je velké) a Wienův radiační zákon:

$$E_\lambda = \frac{e^{-\frac{\alpha}{\lambda T}}}{\lambda^5} ,$$

(kde $\alpha = \text{konst}$), který platí pro malé hodnoty λ , T tj. pro kratší vlnové délky.

Kromě toho pro posun maxima (λ_{max}) vyzařované energie absolutně černého tělesa v závislosti na jeho teplotě T odvodil Wien tzv. Wienův posouvací zákon

$$\lambda_{\text{max}} T = \frac{hc}{4,965k} = \text{konst}$$

Formální spojení zákona Rayleigh-Jeansova a Wienova vyzařovacího zákona provedl Planck a dospěl k výrazu:

$$E_\lambda = \frac{a}{\lambda^5 (e^{\frac{b}{\lambda T}} - 1)} ,$$

kde a a b jsou konstanty.

Elementární úpravou pro velké a malé hodnoty λT je možno ihned získat oba limitní zákony. Hodnoty konstant a a b lze teoreticky odvodit z energetických poměrů harmonického oscilátoru.

Dokonale černé těleso lze s přijatelnou přesností realizovat jako úzkou černou dutinu. V praxi se však častěji vyskytují tělesa, která absorbují energii v celém rozsahu spektra téměř stejně, ale poněkud méně než černé těleso. Taková tělesa

jsou šedá. Jestliže se absorpce záření černým tělesem nazve $A_{\text{č}}$ a položí rovna 1 (to znamená, že veškerá dopadající energie E se pohltí), pak pro absorpci šedého tělesa A_{s} platí:

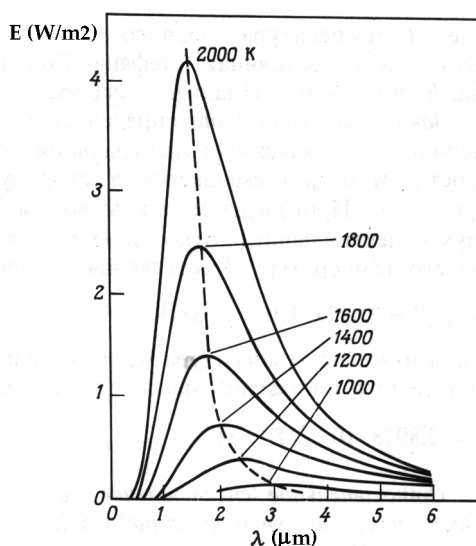
$$A_{\text{s}} < A_{\text{č}} = 1$$

Celková intenzita záření šedého tělesa je pak A_{s} krát menší než černého tělesa. Dosadí-li se tato podmínka do Stefan-Boltzmannova zákona, lze odvodit teplotu $T_{\text{č}}$ černého zářiče, při níž by vyzařoval stejně jako šedý zářič při teplotě T_{s} :

$$T_{\text{č}} = (A_{\text{s}} T_{\text{s}})^{1/4}$$

U barevných zářičů je otázka složitější. Zavádí se tzv. barevná teplota zdroje nebo stručněji teplota barvy. Rozumí se tím teplota černého tělesa, při níž by vysílalo záření stejné barvy jako barevný zářič. Tato definice není přesná, ale pro další výklad stačí.

Jak vypadá spektrální rozložení intenzity záření černého tělesa E_{λ} pro různé teploty, je možno vidět z obrázku 2-5.



Obrázek 2-5 Rozdělení vlnových délek energií záření černého tělesa v závislosti na teplotě

Zářením absolutně černého tělesa je také definována základní fotometrická jednotka kandela .

Jestliže se černé těleso považuje za soustavu lineárních oscilátorů o kvantovaných frekvencích, je možno vypočítat konstanty a , b a Planckův vztah pak lze psát ve tvaru:

$$E_{\lambda} = \frac{a}{\lambda^5 (e^{\frac{b}{\lambda T}} - 1)} = \frac{2hc^2}{\lambda^5 (e^{\frac{hc}{k\lambda T}} - 1)},$$

kde $a = 2hc^2 = 1,19 \cdot 10^{-16} \text{ J m}^2 \text{ s}^{-1}$;

$$b = \frac{hc}{k} = 0,0143 \text{ m grad}.$$

Z obrázku 2-5 je zřejmé, že se stoupající teplotou se mění složení spektra záření černého tělesa. Maximum se posouvá v souladu s Wienovým zákonem. Tím se také mění "barva" vyzařovaného světla. Z toho je možno přibližně soudit, jak bylo již uvedeno, že také barevnému světlu lze přiřadit určitou teplotu. Nesmí se ovšem přehlédnout tzv. černání barevného zářiče. Jestliže totiž selektivní zářič nepatrné tloušťky vysílá záření dané barvy, stává se toto záření se zvětšující se tloušťkou zářiče stále podobnější záření černého tělesa.

Fotoelektrický jev pozoroval poprvé Hertz a zjistil, že při ozařování povrchu kovu krátkovlnným světlem jsou z tohoto kovu emitovány elektrony. Počet emitovaných elektronů byl úměrný intenzitě dopadlého záření (tedy celkové energii, viz A_E^2), ale jejich energie byla na ní nezávislá a naopak byla přímo úměrná frekvenci dopadajícího světla. Toto bylo v přímém rozporu s představou spojitě dopadající energie ve formě vlny. Einstein vysvětlil tento jev již na čistě kvantových předpokladech, totiž že světlo dopadá v kantech o energii $h\nu$, která je absorbována a využita k odchodu elektronu z kovu:

$$m \cdot v^2 / 2 = h\nu - \omega_0,$$

kde na levé straně je kinetická energie uvolněného elektronu a napravo je rozdíl energie dopadlého kvanta a minimální potřebné energie, kterou elektron potřebuje k dosažení povrchu kovu (jedná se o konstantu pro daný kov). Energie elektronů se určovala jako foton proud na anodě, při různých napětích na brzdící mřížce.

Comptonův jev nastává tehdy, kdy dojde ke srážce fotonu s jinou částicí, např. elektronem. Jelikož foton má nejen svou energii, ale i moment hybnosti, tak při srážce dojde ke změně hybnosti fotonu a ke změně směru letu, čili dojde k rozptylu světla. Rozptýlené světlo mělo delší vlnovou délku λ než světlo dopadající λ_0 a ze zákona zachování energie a momentu hybnosti při kolizi dvou částic získal Compton vztah:

$$\lambda - \lambda_0 = 0,0242 (1 - \cos\theta),$$

kde θ je úhel, o nějž byl rozptýlený paprsek odchýlen od dopadajícího.

V roce 1927 byly provedeny experimenty, které prokázaly, že elektrony podléhají rozptylu. Znamenalo to, že po nabourání představy světla jako čistě vlnového úkazu, byla zpochybněna i představa elektronu jako diskrétní částice. V pozdějších letech byl na vhodných materiálech pozorován rozptyl dalších částic, dokonce i rychle se pohybujících atomů a molekul.

Již v roce 1924 de Broglie teoreticky odvodil, že s každou pohybující se částicí je spojena vlna, jejíž vlnová délka souvisí přes Planckovu konstantu s kinetickou energií částice:

$$\lambda = h / mv.$$

Difrakce elektronů tak jen potvrdila dřívější teoretické předpoklady.

Závěrem vidíme, že světlo se může projevat jako vlna i jako částice a podobně pohybující se částice mohou vykazovat vlnové chování. Často se proto

hovoří o dualismu vlna - částice a víceméně se čeká na na teorii, která oba popisy sjednotí do jednoho obecnějšího.

My budeme v předmětu "barviva" pracovat většinou se světlem jako proudem částic, fotonů o určité energii, kterou ovšem vedle jednotek typických pro energii budeme popisovat i veličinami typickými pro vlnový popis, tedy vlnovou délkou nebo frekvencí, přičemž pro oblast barviv je podstatná pouze velmi úzká oblast vlnových délek (tabulky 2-1, 2-2).

2.2 Schrödingerova rovnice

Nejzákladnější vlastnost barviv, totiž jejich barevnost, je důsledkem absorpce fotonu viditelného světla molekulou barviva. Při tomto procesu přejde molekula ze základního elektronového stavu do stavu excitovaného.

Abychom pochopili základní charakteristiky elektronových stavů (např. jejich energii, rozložení elektronové hustoty, geometrii jaderného skeletu) je nutno vycházet ze základního axiomu celé kvantové mechaniky, resp. kvantové chemie, jímž je Schrödingerova rovnice (v dalším výkladu SCHR).

2.2.1 Navození Schrödingerovy rovnice

Podobně jako základní věty termodynamiky, není ani Schrödingerova rovnice, jako základní zákon popisu chování mikrosvětla (částic) z ničeho odvoditelný. Jedná se o axiom, jehož správnost je potvrzena tím, že důsledky z něho odvozené se shodují s pozorováním (experimentem).

Navození tedy není odvození (ve smyslu logické dedukce) nýbrž poukazování na určité formální analogie mezi snadno pochopitelnou klasickou mechanikou a obtížně myšlenkově stravitelnou mechanikou kvantovou.

Klasická mechanika má dva základní objekty zkoumání - částici (objekt lokalizovaný v prostoru a čase, charakterizovaný dynamickými veličinami hybností p a energií E) a vlnu (rozruch ve spojitém prostředí s kinematickými charakteristikami frekvencí ν a vlnovou délkou λ). Zkoumáním chování těchto objektů se zabývají dvě poměrně samostatné disciplíny, mechanika hmotného bodu a mechanika kontinua.

Zkoumáme-li pohyb hmotného bodu (m) v konstantním poli $V \neq V(t)$, jedná se o konzervativní systém, v němž platí zákon zachování energie:

$$E = T + V .$$

Kinetickou energii lze popsat jako:

$$T = \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = \frac{p^2}{2m} , \text{ neboť } p = m \cdot v = m \frac{dx}{dt} .$$

Platí tedy, že :

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x) ,$$

což je diferenciální rovnice 1. řádu, mající řešení $x = x(t)$, a tedy v každém čase lze plně definovat všechny veličiny charakterizující pohyb hmotného bodu.

V konzervativním systému je celková energie rovna Hamiltonově funkci:

$$E = H(p,x) .$$

Klíčovou částicí, zodpovědnou za chemické chování molekul, je elektron. Ten se v některých případech chová jako částice s diskrétním nábojem e (je např. lokalizovatelný v mlžné komoře), jindy jako vlna s $\lambda = h/p$ (např. v interferenčních a ohybových experimentech). Klasická mechanika tedy stála před otázkou, zda na

popis chování elektronu vyrukovat s aparátem mechaniky hmotného bodu či mechaniky kontinua.

V roce 1926 vytvořil Erwin Schrödinger nový dynamický systém popisu mikročástic. Jeho ústředním bodem byla vlnová funkce ψ , jako úplná charakteristika částice. Její druhá mocnina absolutní hodnoty udává hustotu pravděpodobnosti nalezení částice v bodě (x, y, z) :

$$\rho(x,y,z) = \psi^*(x,y,z) \cdot \psi(x,y,z) = |\psi(x,y,z)|^2 .$$

Pravděpodobnost nalezení částice v objemovém elementu $d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$

je $\rho(x,y,z) d\tau$. Integrací přes celý prostor tedy musíme získat jistotu nalezení částice (pravděpodobnost rovna jedné):

$$\int \rho(x,y,z) d\tau = 1 ,$$

což je normovací podmínka pro ψ . Jak dále uvidíme, je ψ řešením diferenciální rovnice (SCHR). Je-li ψ řešením nějaké diferenciální rovnice, je řešením také $c \cdot \psi$, kde c je konstanta. Zmíněná normovací podmínka tedy určuje velikost konstanty c . Navození SCHR z rovnic klasické mechaniky si můžeme představit jako sled dvou kroků, které však postrádají jakékoli "rozumné" vysvětlení.

Jestliže všechny veličiny klasické mechaniky lze vyjádřit pomocí x a p (viz $H(p,x)$), pak tomu tak bude i v mechanice kvantové s tím, že x si ponechá svůj klasický význam, zatímco p nabyde význam zcela nový:

$$p \rightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{d}{dx} .$$

Z toho vyplývá, že:

$$p^2 = - \frac{h^2}{4\pi^2} \frac{d^2}{dx^2} .$$

Hamiltonova funkce se pak transformuje na **Hamiltonův operátor** celkové energie:

$$H = - \frac{h^2}{8m\pi^2} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) ,$$

kde první člen pravé strany rovnice je **operátor kinetické energie** a druhý člen je **operátor potenciálové energie** (V).

Druhým překvapivým krokem je vynásobení klasické rovnice $H(p,x) = E$, převedené do operátorového tvaru $H(p,x) = E$ (pozor, p značí operátor hybnosti), zprava vlnovou funkcí ψ :

$$H\psi = E \psi ,$$

$$\left[- \frac{h^2}{8m\pi^2} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E \psi(x) ,$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8m\pi^2}{h^2}(E - V)\psi = 0 ,$$

což je jednorozměrná časově nezávislá Schrödingerova rovnice. Řešením této rovnice jsou příslušná vlastní čísla (E) a příslušná vlastní funkce (ψ).

Formulace Schrödingerovy rovnice pro trojrozměrný příklad je analogická:

$$T = \frac{1}{2} m \left[\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 \right] = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) ,$$

$$p_x \rightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} , \quad p_y \rightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y} , \quad p_z \rightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z} ,$$

takže platí:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8m\pi^2}{h^2}(E - V)\psi = 0 .$$

Použijeme-li zkrácené notace pomocí **vektorového operátoru nabra** ∇ :
(poznámka - operátory značíme ležatým písmem a vektory tlustě)

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

a Laplaceova operátoru Δ :

$$\Delta = \nabla^2 = \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2} ,$$

získáme Schrödingerovu rovnici v obvyklém tvaru:

$$\Delta\psi + \frac{8m\pi^2}{h^2}(E - V)\psi = 0 .$$

Jednotlivé kvantově chemické úlohy se již liší "jen" tím, jakému potenciálu je částice (elektron), kterou vyšetřujeme, vystavena, tedy co dosadíme za V do SCHR.

Analyticky řešitelných je jen několik modelových, ovšem pro chemii užitečných, případů, které si dále probereme. Komplikovanější úlohy vyžadují přijmout určité standardní aproximace a vzniklé série diferenciálních rovnic řešit numericky.

2.2.2 Volná částice

Budeme řešit úlohu, v níž se částice pohybuje v potenciálovém poli, které je v celém prostoru konstantní ($V = \text{const}$).

Úlohu budeme řešit jednorozměrně a bez újmy na obecnosti můžeme položit $\text{const} = 0$. Tedy:

$$V = 0 \Rightarrow \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8m\pi^2 E}{h^2} \psi = 0 .$$

Jedná se o diferenciální rovnici 2 řádu s konstantními koeficienty, tedy řešení jsou známa (jsou dvě):

$$\psi_1 = N_1 \cdot \exp\left[\frac{2\pi i}{h} \sqrt{2mE} x\right] \quad \text{a} \quad \psi_2 = N_2 \cdot \exp\left[-\frac{2\pi i}{h} \sqrt{2mE} x\right],$$

kde N_1, N_2 jsou konstanty. Vedle toho, že ψ_1 a ψ_2 jsou vlastními funkcemi H , jsou v tomto případě (není obecné) i vlastními funkcemi operátoru p :

$$p\psi_1 = \sqrt{2mE} \psi_1 \quad , \quad p\psi_2 = \sqrt{2mE} \psi_2 .$$

Úlohu tedy řeší buď částice ve stavu ψ_1 s energií E , pohybující se v kladném směru osy x s hybností $\sqrt{2mE}$, nebo částice ve stavu ψ_2 , pohybující se s toutéž energií a hybností v opačném směru osy x . Z toho vyplývají následující důsledky:

- a) $E > 0$, neboť pro $E < 0$ není ψ konečná ($\psi(x \rightarrow \infty) \rightarrow \infty$);
- b) $\rho_1(x) = \psi_1^*(x) \cdot \psi_1(x) = N_1^* N_1 = \text{konst}$,
 $\rho_2(x) = \psi_2^*(x) \cdot \psi_2(x) = N_2^* N_2 = \text{konst}$.

V obou případech tedy $p \neq p(x)$, a částici lze se stejnou pravděpodobností nalézt v libovolném místě. Máme tudíž naprosto ostré řešení (hodnotu) pro hybnost:

$$p = \sqrt{2mE} \quad ,$$

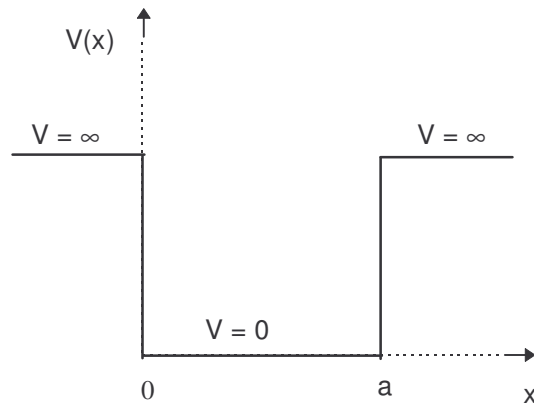
a naprosto neurčitost pro souřadnici (x je libovolné). Jedná se tedy o speciální případ **Heizenbergova principu neurčitosti**:

$$\Delta x \cdot \Delta p = h \quad , \quad \text{resp.} \quad \Delta E \cdot \Delta t = h .$$

Případ volné částice, tedy případ, kdy částice není vystavena působení žádného potenciálu je jediný, kdy řešení SCHR není kvantováno. Dále vidíme, že v okamžiku, kdy bude na částici působit jakýkoli (nekonstantní v celém prostoru) potenciál, bude moci nabývat její energie jen zcela diskrétních hodnot (bude kvantována) a totéž bude platit i pro vlnové funkce.

2.2.3. Částice v potenciálové jámě

Úlohu řešíme jednorozměrně pro případ nekonečně hluboké potenciálové jámy (obrázek 2-6).



Obrázek 2-6. Jednorozměrná potenciálová jáma

Mimo jámu $\psi = 0$ a uvidíme, že už z toho plyne, že energie E nemůže být libovolná. Uvnitř jámy má SCH rovnice tvar:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\alpha^2\psi, \text{ kde } \alpha^2 = \frac{8\pi^2mE}{h^2}.$$

Z teorie lineárních diferenciálních rovnic 2. řádu plyne řešení ve tvaru:

$$\psi(x) = A.\sin(\alpha x) + B.\cos(\alpha x).$$

Hodnoty E zatím nic neomezuje, ale nyní přidáme okrajové podmínky:

$$\psi(x=0) = 0, \psi(x=a) = 0.$$

Důsledky jsou následující:

$$\begin{aligned} \psi(x=0) = 0 &\Rightarrow B = 0, \\ \psi(x=a) = 0 &\Rightarrow \alpha.a = n\pi, \end{aligned}$$

kde n je celé číslo, a taková čísla se nazývají kvantová. Pro energii částice pak odvozeno platí, že:

$$\alpha = \frac{n\pi}{a} \Rightarrow \frac{8\pi^2mE}{h^2} = \frac{n^2\pi^2}{a^2} \Rightarrow E = n^2 \left(\frac{h^2}{8\pi a^2} \right), \text{ kde } n = 1, 2, 3, \dots$$

Tedy energie nabývá jen určitých diskrétních hodnot - je kvantována.

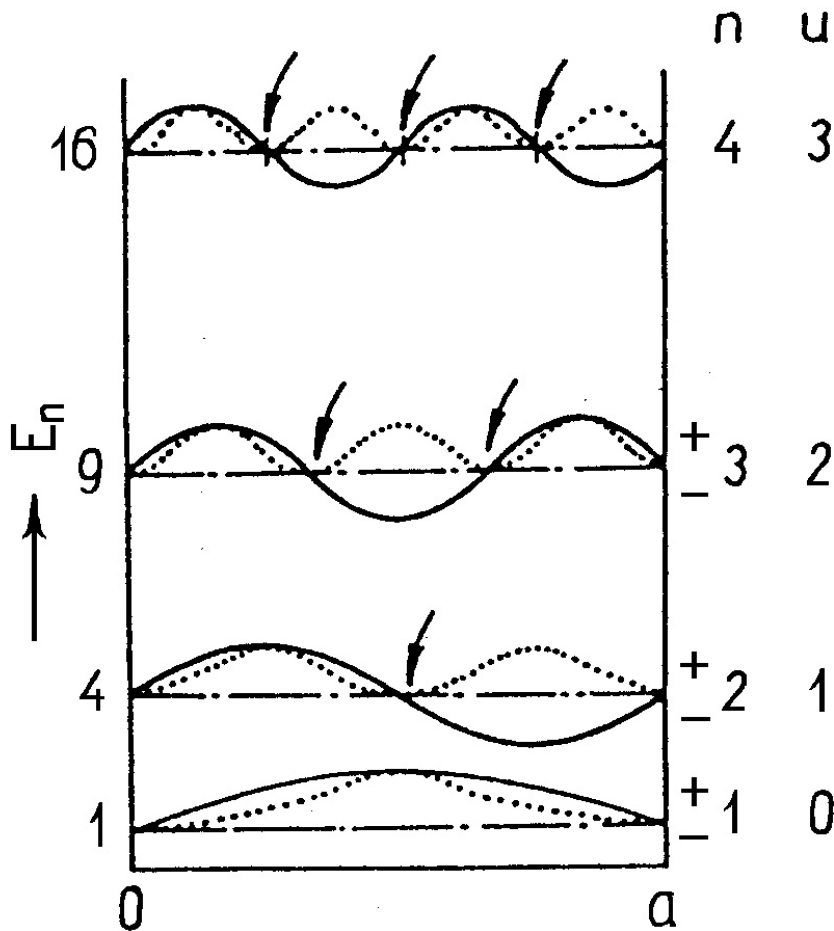
Dále vyjdeme z toho, že vlnová funkce je normována (celková pravděpodobnost výskytu elektronu musí být jedna), takže platí:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^2 d\tau = 1 \Rightarrow \int_0^a \left(A.\sin \frac{n\pi x}{a} \right)^2 dx = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}},$$

tedy řešení celkově vypadá takto:

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{8ma^2}, \quad \psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \sin \frac{n\pi x}{a}.$$

Grafické znázornění řešení pro částici v jámě je na obrázku 2-7.



Obrázek 2-7. Řešení SCHR pro částici v potenciálové jámě
 Energie je vyjádřena jako násobek hodnoty $\frac{h^2}{8ma^2}$.
 Uzlové body (u značí jejich počet) jsou vyznačeny šipkami.

Z řešení a obrázku vidíme následující fakta.

1. Pro dané n je energie úměrná: $E \approx \frac{1}{m} \wedge E \approx \frac{1}{a^2}$, tedy čím těžší je částice a čím je delší jáma, tím těsněji jsou u sebe energie E_n . V podmínkách makrosvětla (např. $m = 1\text{g}$, $a = 1\text{cm}$) energie splynou prakticky do kontinua energií. Kvantování pozorujeme tehdy, je-li $ma^2 \approx h^2$ ($h = 6,625 \cdot 10^{-34}\text{Js}$). Pro $ma^2 \gg h^2$ jsme v oblasti klasické mechaniky a řešení nejsou kvantována.

2. Čím více je uzlových bodů (ψ mění znaménko), tím je vyšší energie (později uvidíme, že se jedná o obecně platný případ).

3. Příklad lze zobecnit i na trojrozměrnou potenciálovou jámu o rozměrech $a \times b \times c$. Řešení je analogicky následující:

$$E = \frac{h^2}{8m} \left[\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right]$$

$$\psi = \sqrt{\frac{8}{abc}} \cdot \left(\sin \frac{n_x \pi x}{a} \right) \left(\sin \frac{n_y \pi y}{b} \right) \left(\sin \frac{n_z \pi z}{c} \right).$$

Provedeme-li zjednodušení a uvažujeme krychlovou jámu ($a = b = c$), potom:

$$E(1,1,1) = \frac{3h^2}{8ma^2}$$

$$E(2,1,1) = E(1,2,1) = E(1,1,2) = \frac{3h^2}{4ma^2},$$

to znamená, že třem různým vlnovým funkcím (stavům) $\psi(2,1,1)$, $\psi(1,2,1)$, $\psi(1,1,2)$ přísluší tatáž energie $\frac{3h^2}{4ma^2}$, čemuž se říká **degenerace energetické hladiny 3.**

stupně. V krychlové jámě je tedy 1. excitovaná hladina trojnásobně degenerována. Jako poznámku na závěr uvádíme, že model potenciálové jámy je základem méně používané kvantově chemické metody FEMO.

2.3. Další modely poskytující řešitelnou Schrödingerovu rovnici

2.3.1 Vodíkový atom

Řešíme pohyb elektronu v poli vytvářeném protonem, nebo-li pohyb částice ve sféricky (kulově) symetrickém poli. Působící potenciál je dán Coulombovým zákonem:

$$V = \frac{e(-e)}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} ,$$

nebo-li síla, jíž na sebe částice o stejném náboji ale opačného znaménka působí je úměrná:

$$F = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} .$$

Schrödingerova rovnice (SCHR) pro atom vodíku tedy zní:

$$\Delta\psi + \frac{8m\pi^2}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0 .$$

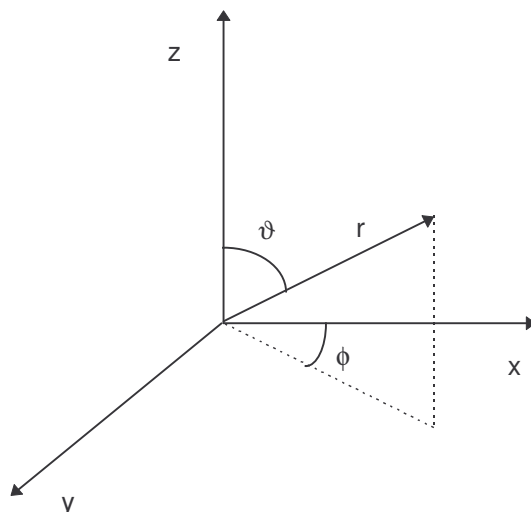
Poznámky na úvod řešení:

- jedná se o jeden z mála chemických případů (modelů), který je analyticky řešitelný;
- použité postupy tvoří přirozené východisko pro řešení víceelektronových atomů;
- výsledná řešení tvoří základní stavební kameny pro konstrukci MO (atomové vlnové funkce - AO vodíkového typu) ;
- podobně se řeší i např. molekulový iont H_2^+ .

Postupy použité při řešení SCHR:

1/ $m_p \gg m_e$ ($M \gg m$) - asi 1 836 krát, to znamená, že proton (jádro) tvoří těžiště soustavy.

2/ Pracujeme se sféricky symetrickým polem a použijeme častý a velmi užitečný přechod od kartézských souřadnic (x,y,z) ke sférickým (r, ϑ , ϕ) souřadnicím (obrázek 2-8).



Obrázek 2-8. Přechod z kartézských souřadnic na souřadnice sférické

Snažíme se najít řešení ve tvaru $\psi = R(r) Y(\vartheta, \phi)$, tedy jako součin dvou funkcí, z nichž jedna závisí pouze na radiálních souřadnicích a druhá pouze na úhlových souřadnicích. Další postup spočívá v tom, že vyjádříme Δ ve sférických souřadnicích a dosadíme tento Δ a ψ do SCHR a převedeme úhlově závislé členy napravo a radiálně závislé členy nalevo:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = -\frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) \right].$$

Každá strana rovnice závisí na jiném typu proměnných, obě musí být rovny téže konstantě. Dostaneme dvě rovnice, jejichž řešení jsou již známa:

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3,$$

Celková vlnová funkce pro atom vodíku (nazývá se AO) je:

$$\psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\vartheta, \phi),$$

kde $R_{n,l}(r)$ představuje radiální funkci (je funkce jedné proměnné r), a $Y_{l,m}(\vartheta, \phi)$ je sférická harmonická funkce (je funkcí dvou proměnných - úhlů).

Ve výše uvedené rovnici je $a_0 = \text{konst} = 0,0529 \text{ nm}$ (poloměr 1. Bohrovy dráhy), dále:

- n je hlavní kvantové číslo,
- l je vedlejší kvantové číslo,
- m je magnetické kvantové číslo.

V případě volné částice byla řešení SCHR zároveň vlastními funkcemi operátoru hybnosti p . Podobně jsou $\psi_{n,l,m}$ vlastními funkcemi operátoru momentu hybnosti ($L = r \times p \Rightarrow |L| = |r \times p| = |r| |p| \sin \vartheta$), resp. jeho z-tové složky:

$$H \psi_{n,l,m} = E \psi_{n,l,m},$$

$$L^2 \psi_{n,l,m} = l(l+1) \hbar^2 \psi_{n,l,m} ,$$

$$L_z \psi_{n,l,m} = m \hbar \psi_{n,l,m} .$$

Pro kvantová čísla lze odvodit následující podmínky: $0 \leq l \leq n-1$, $|m| \leq l$,
přičemž konvenční značení je následující: $l = 0 \rightarrow s$,

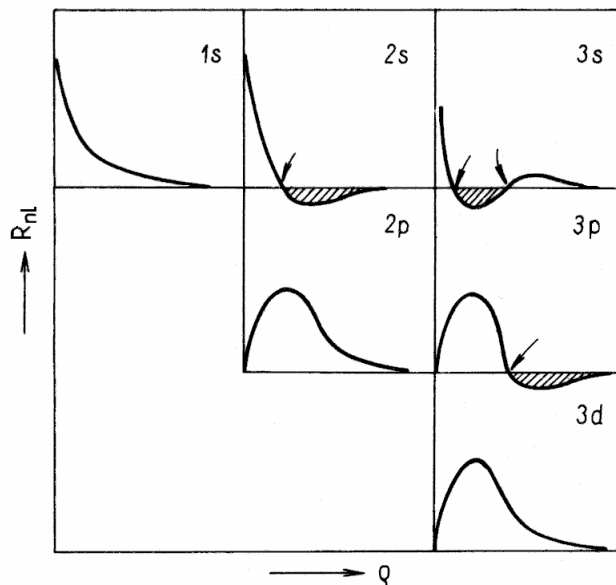
$$l = 1 \rightarrow p ,$$

$$l = 2 \rightarrow d ,$$

$$l = 3 \rightarrow f .$$

Interpretace radiální a úhlové funkce je následující.

1/ Průběh $R_{n,l}(\rho)$, kde $\rho = \frac{2r}{na_0}$ je zobrazen na obrázku 2-9.

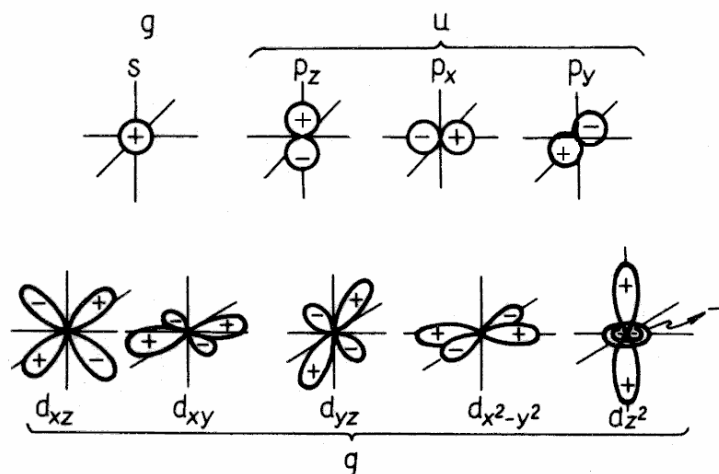


Obrázek 2-9. Závislost $R_{n,l}(\rho)$ na ρ . Oblast záporných hodnot $R_{n,l}$ je vyšrafována; uzlové body jsou označeny šipkami

Z výše uvedeného obrázku plyne několik závěrů.

- A.** Čím větší je n , tím větší oblast prostoru, kde $R_{n,l}$ má hodnoty výrazně > 0 (z obrázku tato skutečnost není patrná)
- B.** Nenulovou hodnotu mají v místě jádra jen s-orbitaly.
- C.** Uzlové plochy jsou kulové a pro radiální část jich je $(n-l-1)$.

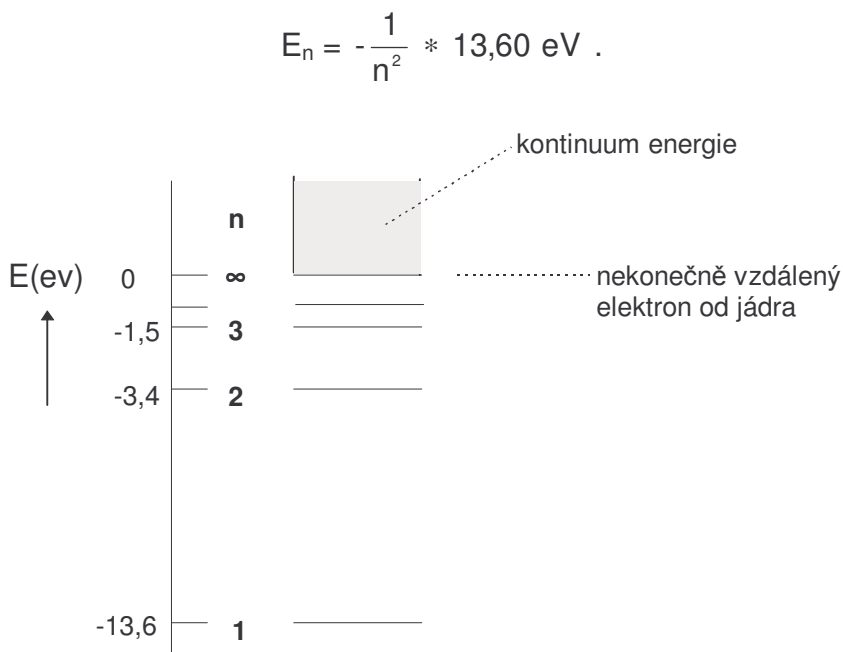
2/ Průběh úhlových částí $Y_{l,m}$ v soustavě x, y, z je ukázán na obrázku 2-10.



Obrázek 2-10. Angulární část orbitalů s, p, d. Na obrázku jsou vyznačena znaménka vlnové funkce (+,-) a uvedena symetrie vůči inverzi (g,u)

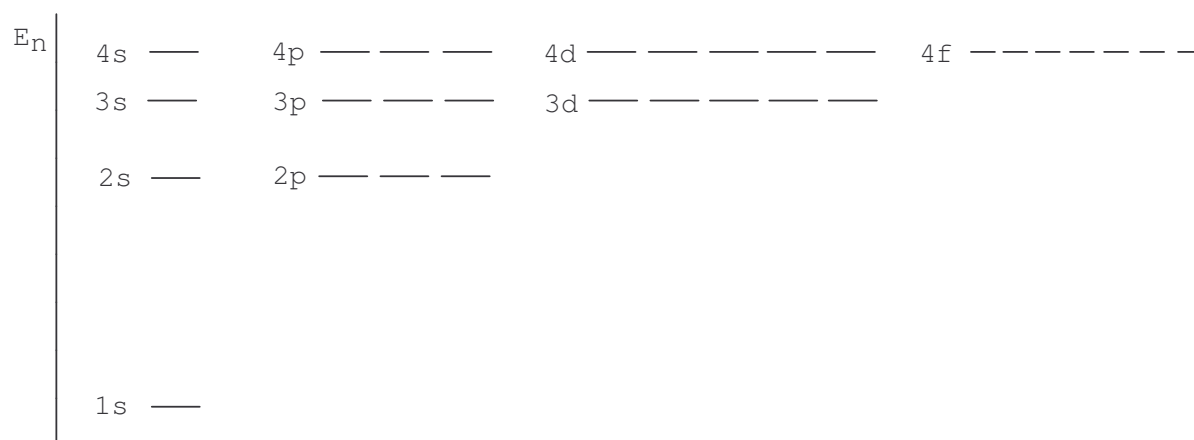
Vidíme, že počet uzlových ploch je roven l. Z toho vyplývá, že celkový počet uzlových ploch je (n-1). To odpovídá tomu, že energie orbitalu závisí pouze na n a nikoli na l, a že počet uzlových ploch roste s energií orbitalu.

3/ Závislost energie orbitalu na hlavním kvantovém čísle n (obrázek 2-11), kde platí, že jeho energie je nepřímo úměrná n^2 :



Obrázek 2-11. Závislost orbitální energie vodíkového atomu na kvantovém čísle n

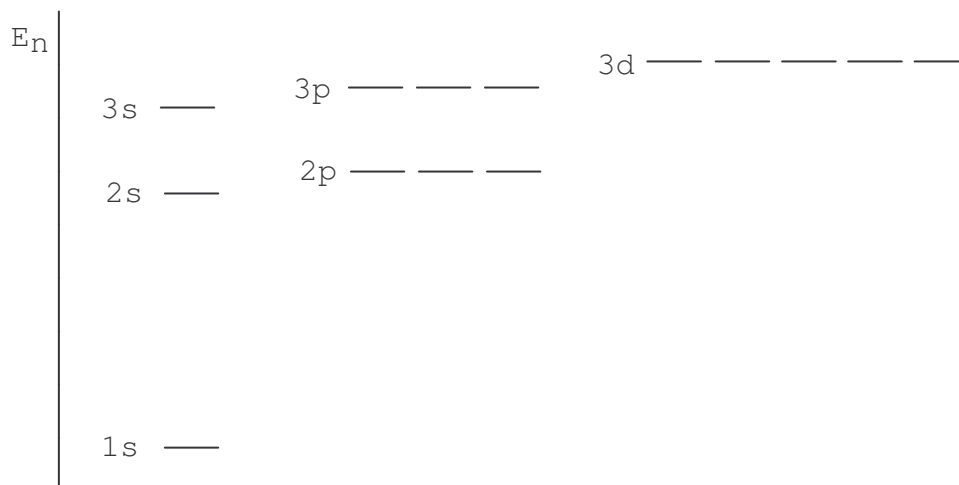
4/ Absorpční spektrum vodíku lze pak odvodit z následujícího obrázku 2-12.



Obrázek 2-12. Závislost orbitálních energií na kvantových číslech n a l pro atom s jedním elektronem

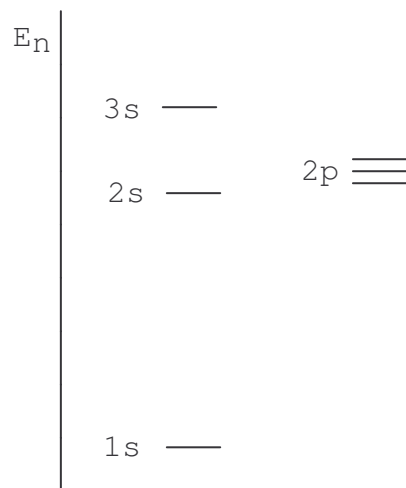
Vidíme, že pro vodík závisí energie orbitalu pouze na n , čili že dochází k degeneraci, kde je tatáž energie pro všechny $\psi_{n,l,m}$ bez ohledu na l , m .

U atomů s více elektrony dojde vzhledem k vzájemným repulzím elektronů k následujícímu rozdělení energií orbitalů (obrázek 2-13). Přidáním dalšího elektronu dojde k odstranění degenerace vůči l .



Obrázek 2-13. Závislost orbitálních energií na kvantových číslech n a l pro atom s více elektrony

K odstranění degenerace vůči m dojde v magnetickém poli, takže v magnetickém poli jsme schopni rozlišit, nebo-li zjistit mírně rozdílné energie orbitalů p_x , p_y , p_z a stejně tak u orbitalů d a f (obrázek 2-14).



Obrázek 2-14. Závislost orbitálních energií na kvantových číslech n , l , m pro atom s více elektrony v magnetickém poli

2.3.2 Harmonický oscilátor

Řešíme popis částice, konající jednoduchý harmonický pohyb, tedy částice, na kterou působí síla přímo úměrná její výchylce, ale v opačném směru:

$$F = -k \cdot x \Rightarrow V = -\int_0^x (-kx) dx = \frac{1}{2} kx^2 .$$

Konstanta k je silová konstanta, vyjadřující tuhost pružiny. V jednorozměrném prostoru tedy SCHR zní:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} kx^2 \right) \psi = 0 .$$

Postup řešení vyjde ze zavedení konstant:

$$a = \frac{8\pi^2 m E}{h^2} , \quad b = \frac{2\pi \sqrt{mk}}{h} ,$$

a dále zavedením bezrozměrné proměnné:

$$\zeta = \frac{\sqrt{b}}{x} .$$

SCHR se tak zjednoduší na tvar:

$$\frac{d^2 \psi}{d\zeta^2} + \left(\frac{a}{b} - \zeta^2 \right) \psi = 0 ,$$

kde nejprve hledáme asymptotické řešení, to je, že $(a/b) \ll \zeta^2$. V tomto případě platí:

$$|\zeta| \gg \sqrt{\frac{a}{b}} , \text{ tudíž SCHR zní : } \frac{d^2 \psi}{d\zeta^2} - \zeta^2 \psi = 0 .$$

Uvedená diferenciální rovnice druhého řádu má známé řešení:

$$\psi = \exp\left(\pm \frac{\zeta^2}{2}\right)$$

Z těchto dvou řešení má fyzikální smysl pouze řešení ve tvaru:

$$\psi = \exp\left(-\frac{\zeta^2}{2}\right),$$

protože pro $\zeta \rightarrow \infty$ je $\psi = 0$.

Nyní hledáme řešení původní SCHR ve tvaru $\psi = f(\zeta) \exp\left(-\frac{\zeta^2}{2}\right)$.

Dosazením dostaneme následující diferenciální rovnici:

$$f'' - 2\zeta f' + \left(\frac{a}{b} - 1\right)f = 0$$

kde:

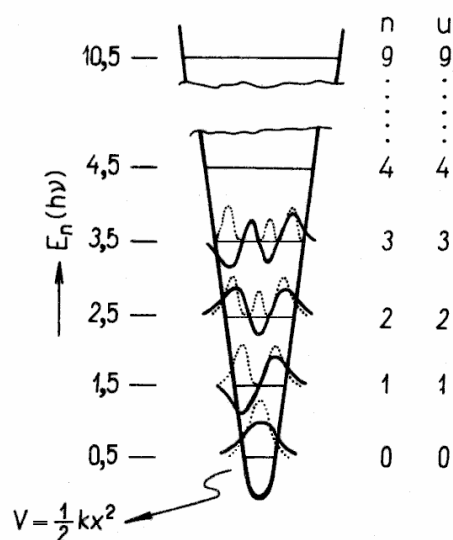
$$f'' = \frac{d^2 f}{d\zeta^2}, \quad f' = \frac{df}{d\zeta}.$$

Výše uvedená diferenciální rovnice je tzv. Hermitova rovnice, jejíž řešení jsou známa. Jedná se o tzv. Hermitovy polynomy $H_n(\zeta)$.

Z požadavku konečnosti ψ vyplyne řešení pro energii oscilátoru (která je kvantována):

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot h\nu,$$

kde $n = 1, 2, 3$, atd. V odborné literatuře se často místo písmenka n používá v , jako tzv. vibrační kvantové číslo. Grafické znázornění řešení SCHR pro harmonický oscilátor je na obrázku 2-15.



Obrázek 2-15. Grafické znázornění řešení pro harmonický oscilátor; ψ (—), ψ^2 (.....). Rovnovážná poloha, z níž se částice vychyluje je $x = 0$.

Z obrázku vidíme, že čím vyšší je v , tím více uzlových bodů má ψ_v .

U reálné biatomické molekuly jsou částicemi atomová jádra a síla táhnoucí je zpět (tuhost pružiny) je síla chemické vazby.

Dále platí, že harmonický pohyb bývá pouze při malých výchylkách. Obecně je nutno nahradit parabolický potenciál ($V = kx^2/2$) tzv. Morseho křivkou, kde potenciální energie:

$$V = D [1 - \exp(-ax)]^2,$$

a D značí disociační energii.

Pro $x \rightarrow \infty$ platí, že $\exp(-ax) \rightarrow 0 \Rightarrow V = D$.

Pro malá x platí, že $\exp(-ax)$ lze nahradit prvním členem Taylorova rozvoje, takže $\exp(-ax) \cong 1 - ax \Rightarrow V = D - 2Dax + Dax^2$, což je harmonický oscilátor pro $k = 2D \cdot a^2$.

Obecně platí pro energii anharmonického oscilátoru:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \cdot h\nu + \frac{1}{4D} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 h^2\nu^2$$

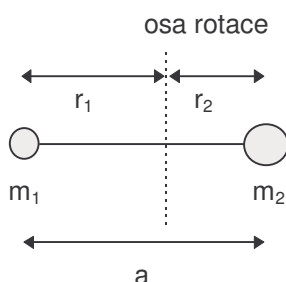
Vidíme, že na rozdíl od harmonického oscilátoru není rozdíl energetických hladin již ekvidistantní (zhušťují se). Dále, že místo jedné frekvence ν přísluší v anharmonickém oscilátoru každé vibraci (v) serie frekvencí $\nu, 2\nu, 3\nu$ (tzv. vyšší harmonické frekvence).

Význam těchto závěrů je, že slouží k interpretaci IČ a Ramanových spekter a dále k interpretaci vibrační struktury elektronových spekter.

2.3.3 Tuhý rotátor

Tento model má význam při analýze rotačních spekter dvouatomových molekul.

Řešíme pohyb dvou částic (m_1, m_2), spojených nehmotnou vazbou o konstantní vzdálenosti, kdy tento systém rotuje kolem osy procházející těžištěm soustavy obrázek 2-16).



Obrázek 2-16. Rotace dvouatomové molekuly

Z klasické mechaniky víme, že kinetická energie této soustavy se skládá ze dvou částí:

$$T = \frac{m_1 r_1^2}{2} + \frac{m_2 r_2^2}{2}.$$

Označíme-li $r = r_1 - r_2$ a položíme-li počátek souřadné soustavy do těžiště, kde platí, že $m r_1 + m r_2 = 0$, potom dostaneme:

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r, \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r \Rightarrow T = \frac{\mu r^2}{2}, \quad \text{kde } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

Písmenko μ označuje tzv. redukovanou hmotnost soustavy.

V tomto místě určíme okrajovou podmínku (tuhý rotátor): $|r| = a$, nebo-li problém je ekvivalentní pohybu částice o hmotnosti μ po povrchu koule o poloměru a .

Řešíme tedy úlohu s nulovým vnějším polem, tedy jako v případě volné částice:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2\mu E}{h^2}\psi = 0.$$

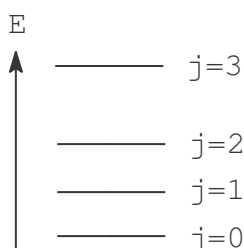
Řešení se od volné částice liší v okrajové podmínce a nejjednodušší řešení se provádí ve sférických souřadnicích, ze kterého vyjde, že energie rotátoru je kvantována:

$$E_j = \frac{j(j+1)h^2}{2I} = \frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2I}, \quad \text{kde } I = \mu a^2.$$

I značí moment setrvačnosti.

Vlastní funkce $Y_{l,m}(\vartheta, \phi)$ jsou sférické harmonické funkce a jsou tytéž, které tvoří úhlovou část řešení pro atom vodíku.

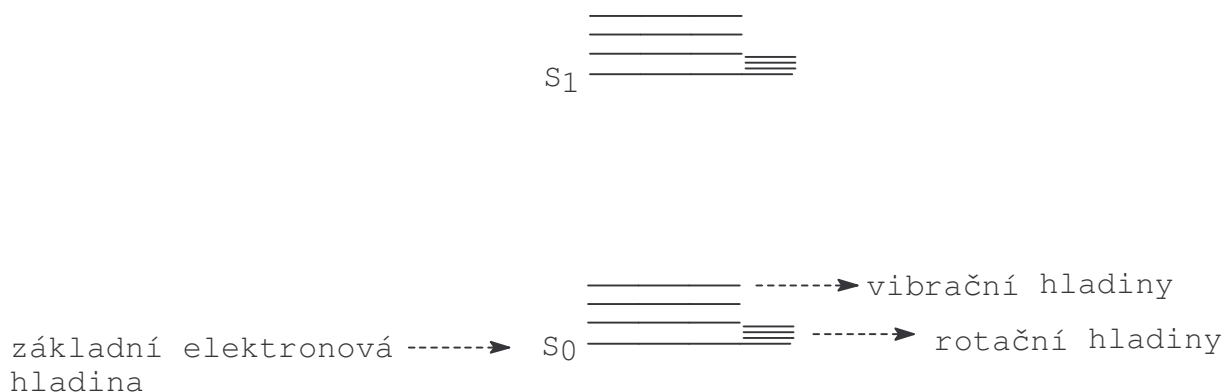
Z řešení vylývá, že energetické hladiny rotátoru nejsou ekvidistantní a s rostoucím j (rotační kvantové číslo) roste vzdálenost sousedních hladin (obrázek 2-17).



Obrázek 2-17. Energetické hladiny tuhého rotátoru

V reálném světě není ovšem r konstantní, protože molekula vibruje. Z toho pak vyplývají rotačně-vibrační přechody, které jsou ve spektrech od sebe těžko separovatelné.

Vezmeme-li v úvahu velikost v , pak u molekuly vypadá jemná struktura energetických hladin následovně (obrázek 2-18).



Obrázek 2-18. Struktura energetických hladin molekuly

Závěrem lze říci, že rotačně-vibrační spektra lze slušně analyzovat pouze u bi-(? tri, tetra-) atomických molekul.

2.4 Řešení SCHR pro jednoduché molekuly

2.4.1 Aproximace v teorii chemické vazby

Základem moderní teorie chemické vazby je kvantová mechanika systémů tvořených N atomovými jádry a n elektrony. Už tento postup, kdy molekulu chápeme jako izolovanou, je určitou aproximací, neboť nepřihlížíme k vlivu okolí.

Není takovým problémem zformulovat pro takto pojatou molekulu SCHR, v níž budou zahrnuty všechny interakce (potenciály), jimiž na sebe působí jednotlivé částice. Je naopak obrovským problémem takovou SCHR vyřešit, neboť přesné řešení neexistuje pro problém tří částic. I přibližné řešení přesně zformulovaného mnohačasticového problému je téměř nemožné, a proto byla vyvinuta určitá posloupnost aproximací, spočívající především v zanedbání určitého typu interakcí a určitého obejití problému vzájemného působení elektronů. Ty nejjobecnější aproximace používané i u nejjednodušších systémů si probereme v této části, zatímco další další používané pro systémy s mnoha desítkami atomů a stovkami elektronů (např. barviva) probereme později.

2.4.1.1 Zanedbání neelektrostatických interakcí

Obecně SCHR má tvar: $H \psi(r,s) = E \psi(r,s)$, kde r značí souřadnicovou proměnnou a s spinovou proměnnou. Celkový Hamiltonián je součtem interakcí:

$$H = H_{\text{en}} + H_{\text{ext}} + H_{\text{int}}$$

kde H_{en} popisuje kinetické a elektrostatické interakce, H_{ext} popisuje interakce s vnějším elektrickým a magnetickým polem (nelze zanedbávat při výpočtech NMR a EPR spekter), H_{int} vyjadřuje jiné než elektrostatické interakce (souvisí se spinem částic - např. tzv. spin-orbitální interakce).

Aproximace nyní znamená, že zanedbáme H_{ext} a H_{int} .

2.4.1.2 Born - Oppenheimerova aproximace

Kinetické a elektrostatické interakce vyjádříme jako součet jednotlivých příspěvků:

$$H_{\text{en}} = T_n + T_e + V_{\text{en}} + V_{\text{ee}} + V_{\text{nn}}$$

kde T_n je operátor kinetické energie jader = $-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^N \frac{1}{M_I} \Delta_I$,

T_e je operátor kinetické energie elektronů = $-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i$,

V_{en} je operátor potenciální energie interakce jader s elektrony =

$$= - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_I|},$$

V_{ee} je operátor potenciální energie vzájemných interakcí elektronů =

$$= \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}$$

V_{nn} je operátor potenciální energie vzájemných interakcí jader =

$$= \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_I - R_J|} ,$$

BO aproximace spočívá v tom, že hmotnost jádra je mnohonásobně vyšší než hmotnost elektronu: $M \gg m$, nebo-li $M \rightarrow \infty$, z čehož plyne, že zrychlení udělené jádru elektronem je nulové a tím je $T_n = 0$.

SCHR řešíme pro elektron a molekula je chápána jako statická (jádra se nepohybují), takže $V_{nn} = \text{konst}$ (tento člen tak můžeme vypustit).

V BO aproximaci platí:

$$H_{en} = T_e + V_{en} + V_{ee} .$$

Pro jednoduchost budeme dále celkový Hamiltonián H_{en} psát jako H .

Nyní rozdělíme členy závislé na souřadnicích jediného elektronu a na členy závislé na souřadnicích dvou elektronů:

$$h(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_I|} ,$$

$$g(i,j) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} ,$$

kde hamiltoniány $h(i)$ popisují interakce i -tého elektronu se všemi jádry, $g(i,j)$ popisují interakce i -tého elektronu s j -tým elektronem. Celkově pak platí:

$$H = \sum_{i=1}^n h(i) + \sum_{i \neq j}^n g(i,j)$$

2.4.1.3 Jednoelektronové přiblížení

Členy $g(i,j)$ nesmírně komplikují výpočty a proto je snaha převést součet dvouelektronových operátorů na součet příspěvků, které je možné sčítat po jednotlivých elektronech:

$$\sum_{i \neq j}^n g(i,j) \approx \sum_{i=1}^n v(i) ,$$

tedy na **model nezávislých elektronů**. Fyzikálně to znamená, že každý elektron se pohybuje v elektrostatickém poli všech jader a v prostorově a časově zprůměrovaném poli ostatních elektronů. Technicky se to provede tak, že řešení SCHR pro všechny elektrony se převede na řešení jednoelektronové SCHR, jejímž řešením se získá **jednoelektronová vlnová funkce**, nazývaná **orbital** (dle okolností atomový či molekulový). Celková vlnová funkce se pak získá jako lineární kombinace těch jednoelektronových. Postup řešení je obvykle **metodou SCF**, kde za $v(i)$ dosadíme určitý odhadnutý potenciál (tzn. vypočtený z odhadnutých ψ_i - někdy AO vodíkového typu), na jeho základě spočteme všechny orbitaly (to je rozdělení elektronů) a z nich vypočteme nový $v(i)$ a nové ψ_i a výpočet opakujeme tak dlouho, než dvě po sobě následující sady ψ_i se liší o méně než určitou zadanou hodnotu $|\epsilon|$ (konvergenční kritérium tohoto iteračního postupu).

2.4.2 Víceelektronové atomy

Z kvantově mechanického hlediska se jedná o problem jednoho jádra (s nábojem $Z \cdot e$) a n elektronů (náboj e), kde potenciál působící na i -tý elektron je vyjádřen operátorem:

$$V_i(r_1, r_2, \dots, r_n) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|r_i|} + \sum_{j(\neq i)}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|r_i - r_j|} .$$

Opět se řeší SCHR v jednoelektronovém přiblížení metodou SCF. Bohužel není možné napsat analytický tvar pro E a ψ , ale přesto lze učinit některé obecné závěry.

1. Jednoelektronové ψ lze opět rozdělit ve tvaru $\psi = R(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, jako u atomu vodíku s tím, že $Y_{l,m}$ jsou tytéž a $R(r)$ jsou jiné, komplikovanější (a nejsou v přesném analytickém tvaru). Podle úhlové části lze tedy tato jednoelektronová řešení (AO) opět klasifikovat (podle l) na s , p , d , f , atd.

2. Vztah pro E_i není obecně také znám, ale na rozdíl od H je závislá nejen na n , ale i na l (říká se tomu sejmutí degenerace jako přímý důsledek odpuzování elektronů. Obecně platí, že $E_{np} > E_{ns}$ a $E_{nd} \cong E_{(n+1)s}$.

3. Celkové elektronové stavy získáme výstavbovým principem, to je obsazováním AO s nejnižší energií elektrony při respektování Pauliho principu (žádný elektron nesmí mít všechna čtyři kvantová čísla n , l , m , s stejná). V nejjednodušším přiblížení je pak celková energie:

$$E = \sum_{i=1}^n E_i ,$$

a $\psi = \psi_1 \cdot \psi_2 \dots \psi_n$. V tomto případě se ale nerespektuje tzv. antisymetričnost ψ a je lepší používat tzv. **Slaterův determinant**.

Obsazování AO probíhá tudíž v následující posloupnosti: obsazování $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$ je pravidelné. Potom místo $3d$ je $4s$ (jedná se o přechodové kovy $Sc - Zn$, např. Cr není $4s^2 3d^4$, ale $4s 3d^5$), pak $4p$ a dále podobné nepravidelnosti u druhé řady přechodových prvků ($Y - Cd$) díky blízkosti $5s \cong 4d < 5p$. Po $6s$ (Cs, Ba) se začíná zaplňovat $4f$ (vzácné zeminy $La - Yb$) a podobně u aktinoidů $5f$ ($Ac - No$).

2.4.3 Molekulový iont H^+

Jedná se o systém 2 protonů a 1 elektronu, čili o jednoduchý přechod mezi atomy a molekulami.

Postup řešení je ten, že hledaná vlnová funkce je lineární kombinací vlnových funkcí (AO) obou atomů vodíku (postup MO LCAO):

$$\varphi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 ,$$

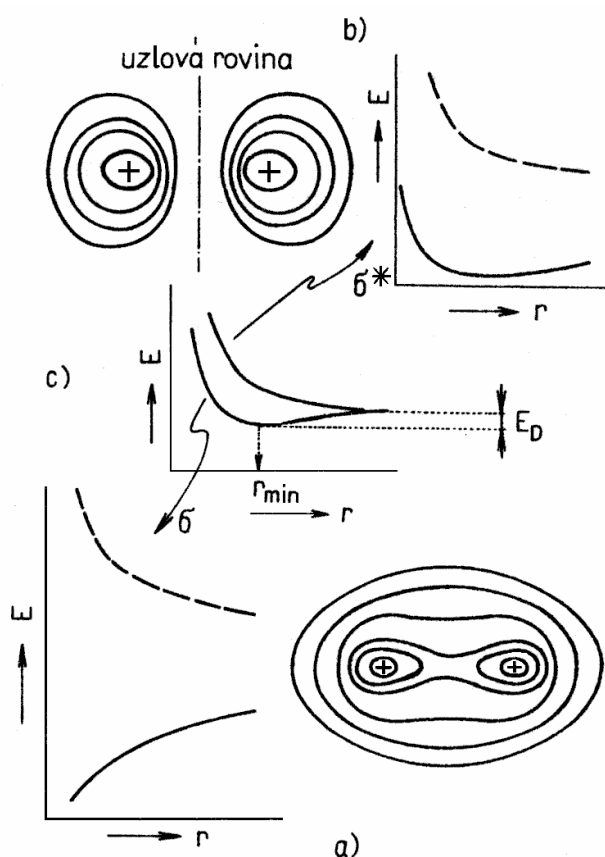
kde φ je molekulární orbital částice H_2^+ , χ_1 je atomový orbital H_A , χ_2 je AO H_B . Pomocí tzv. **variační metody** se hledají příslušné koeficienty c_1 a c_2 . Výsledkem jsou dvě řešení ($E_2 < E_1$):

$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S_{12}}, \quad \varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{12})}}(\chi_1 + \chi_2),$$

$$E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S_{12}}, \quad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{12})}}(\chi_1 - \chi_2),$$

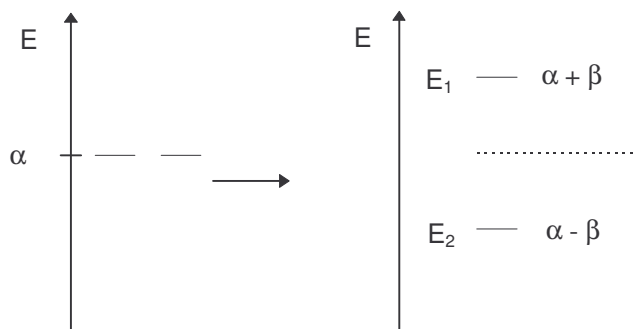
kde $S_{12} = \int \chi_1 \chi_2 d\tau$ a značí překryvový integrál, $\alpha = \int \chi_1 H \chi_1 d\tau = \int \chi_2 H \chi_2 d\tau$,
 $\beta = \int \chi_1 H \chi_2 d\tau$.

Na obrázku 2-19 je grafické znázornění řešení iontu vodíku.



Obrázek 2-19. Molekulový ion vodíku: závislost elektronové energie (—) a energie repulze protonů (---) na vzdálenosti protonů r pro a) vazebný σ a b) antivazebný σ^* stav; c) superpozice obou závislostí; r_{\min} je rovnovážná vzdálenost, E_D je disociační energie.

Fyzikální interpretace je následující. Dva AO spolu interagují za vzniku dvou MO (zákon zachování počtu orbitalů), jednoho vazebného $\varphi_1 = \sigma$, a jednoho antivazebného $\varphi_2 = \sigma^*$ (obrázek 2-20).



Obrázek 2-20. Vznik dvou MO interakcí dvou AO (namalováno pro $S_{12} = 0$).

Podíváme-li se na obrázek 2-19, vidíme, že vazebný stav (elektron v σ) má rovnovážnou vzdálenost atomů vodíku (minimum energie), zatímco antivazebný nikoliv. Znamená to, že excitací elektronu do antivazebného orbitalu (částice přejde do excitovaného stavu $H_2^+ \rightarrow (H_2^+)^*$) dojde k disociaci atomů vodíku (resp. vzniku H a H^+).

2.4.4 Molekula H_2

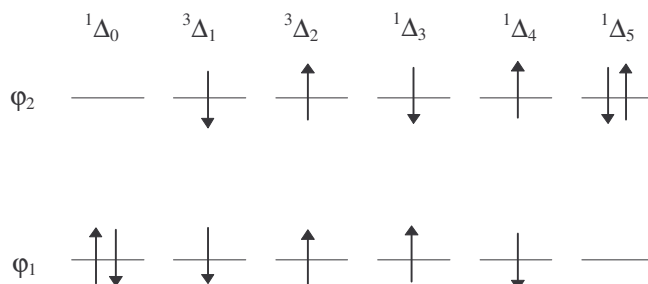
Molekula vodíku se skládá ze dvou protonů a dvou elektronů. Už H_2^+ ilustroval vznik chemické vazby (vytvoření MO z AO a obsazení elektronem). U vodíku se do výpočtu „přidá“ vzájemná elektronová repulze (totéž co bylo u víceelektronových atomů):

$$H = \sum_{i=1}^2 h(i) + g(1,2) ,$$

$$h(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|r_i - R_\mu|} + \frac{1}{|r_i - R_\nu|} \right) ,$$

$$g(1,2) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_1 - r_2|}$$

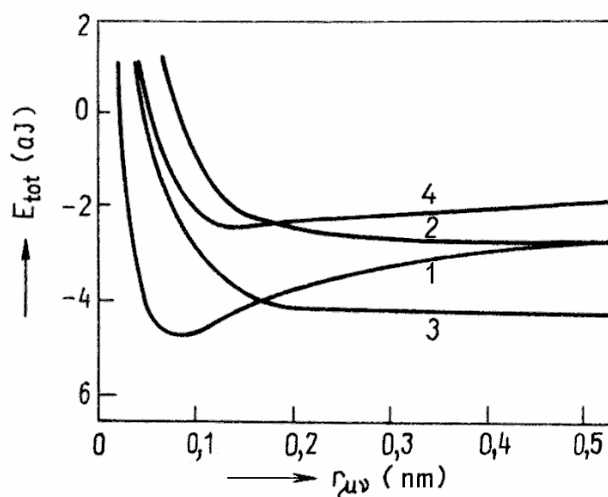
Řešení je již poměrně složité (SCF numericky). Opět vyjdou jako řešení 2 MO s odlišnou energií. Odlišností od částice H_2^+ je způsob obsazování dvou MO, protože máme k dispozici 2 elektrony a při rozlišení spinu elektronu máme 6 možných konfigurací (elektronových stavů) (obrázek 2-21).



Obrázek 2-21. Možné elektronové stavy molekuly vodíku

Celkové ψ se získá z MO jako jejich součin, resp. Slaterův determinant kvůli antisymetričnosti.

Molekulární orbital označený $^1\Delta_0$ je základní a vazebný. Jak vidíme z následujícího obrázku 2-22, excitované stavy mají závislost celkové energie na vzdálenosti jader ($r_{\mu\nu}$) různého typu. Některé mají r_{\min} (po excitaci molekula nedisociuje), některé jsou ryze antivazebné.



Obrázek 2-22. Závislost E_{tot} molekuly H_2 jako funkce meziatomové vzdálenosti pro různé elektronové konfigurace ($^1\Delta_0 \equiv 1$, $^1\Delta_5 \equiv 2$, $^3\Delta \equiv 3$, $^1\Delta_3' \equiv 4$).

2.5 Atomové a molekulové orbitaly

2.5.1 Shrnutí některých dosavadních poznatků

1. Molekulu chápeme jako soubor N jader a n elektronů. Jejich vzájemné elektrostatické interakce tvoří celkový potenciál ve SCHR. Řešení SCHR poskytuje E a ψ .

2. Používáme BO aproximaci a jednoelektronové přiblížení, čímž získáváme orbitaly.

3. Vždy, je-li $V \neq 0$, dostáváme kvantování energie.

4. Vlnová funkce ψ popisuje stav. Sama nemá fyzikální význam, ale $|\psi|^2$ ukazuje hustotu pravděpodobnosti nalezení částice v daném bodě. Ovšem znaménko ψ určitý význam má (uzlové body a, jak dále uvidíme, při překryvu orbitalů).

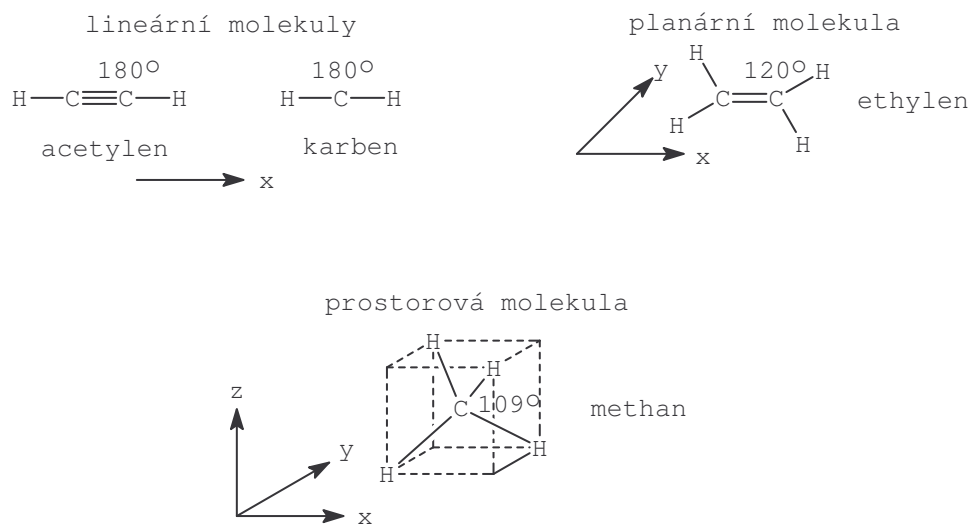
5. Některé stavy jsou degenerované. Sejmutí degenerace je způsobeno např. snížením symetrie (částice v jámě) nebo elektronovou repulzí (přechod od H atomu k víceelektronovému atomu).

6. Při řešení SCHR pro molekuly je vhodné předpokládat MO ICAO, kde AO mohou být řešení pro H (bylo použito pro H_2^+ a H_2). Jak dále uvidíme, je často vhodnější použít jako bázi AO ne přímo vodíkové, ale jiné, z nich odvozené (jejich lineární kombinace - hybridizované AO).

7. Celkové elektronové stavy vznikají obsazováním orbitalů elektrony. V části 2.5.3 si popíšeme tento postup přesněji.

2.5.1.2 Hybridizované AO uhlíku

Při výpočtu H_2 bylo užitečné počítat $MO(H_2)$ jako lineární kombinaci atomových orbitalů atomu vodíku. U molekul obsahujících C je opět třeba uvažovat obsazené orbitaly (1s, 2s, 2p), ale hledaný MO je mnohem výhodnější získat jako lineární kombinaci jiných AO, které z původních (s, p) vzniknou jako jejich lineární kombinace. Různé způsoby, jimiž se atom C v molekulách váže, jsou na obrázku 2-23.



Obrázek 2-23. Typy uhlíkových sloučenin

Základní stav (obsazené AO) atomárního C neodpovídá vazebným poměrům v zobrazených sloučeninách (dokonce i u karbenu, který je opravdu σ dvojnásobný, by úhel nebyl 180° , ale 90°). **Hybridizace** (obrázek 2-24) představuje myšlenkový proces, kdy z původních čtyř AO ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) vytvoříme čtyři nové HAO (t_{e1} , t_{e2} , t_{e3} , t_{e4}), které jsou degenerované a mají tvar:

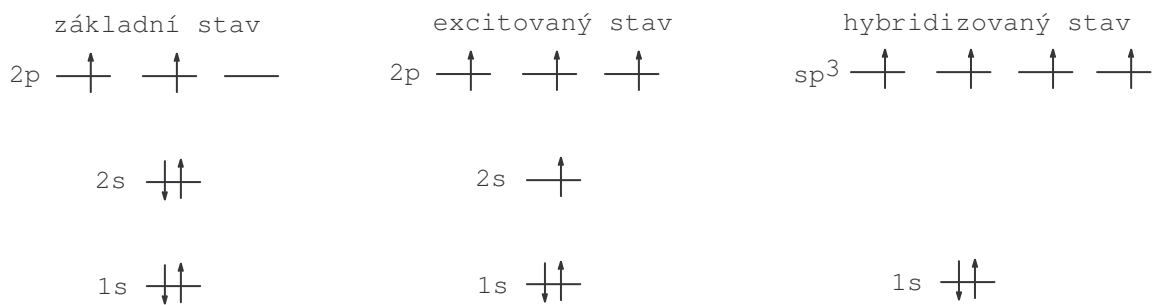
$$t_{e1} = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) ,$$

$$t_{e1} = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) ,$$

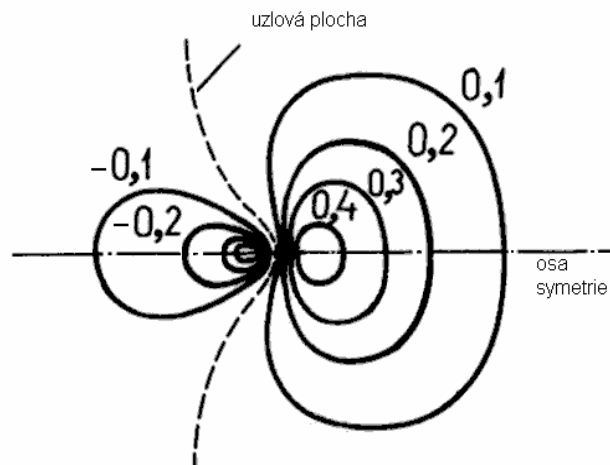
$$t_{e1} = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) ,$$

$$t_{e1} = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z) .$$

Tyto orbitaly se nazývají sp^3 , nebo-li tetragonální (směřují do vrcholů čtyřstěnu a jejich osy svírají úhel 109°). Tyto nově vzniklé HAO typu sp^3 se použijí pro popis nasycených sloučenin se σ -čtyřvazným C (typickým představitelem je methan). Tvar nového sp^3 orbitalu je na obrázku 2-25.



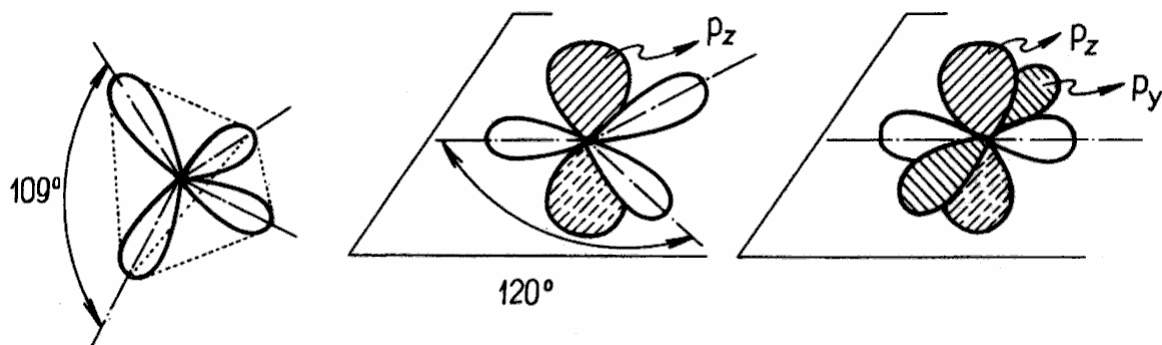
Obrázek 2-24. Stavy uhlíkového atomu



Obrázek 2-25. Vrstevnice elektronových hustot u sp^3 hybridního orbitalu

Zdůrazněme, že na výše uvedeném obrázku je pouze angulární část. Číslo u vrstevnice znamená, že ohraničuje prostor, kde se smlouvenou pravděpodobností (to číslo) nalezneme elektron. Všimněme si opět změny znaménka ψ (uzlová rovina).

Nenasycené (konjugované) sloučeniny se nejlépe popíší tak, že do hybridizace zahrneme jen některé z původních AO a vzniklé HAO (sp^2 , sp) použijeme k vytvoření σ -vazeb, zatímco nehybridizované původní AO (p_z , resp. p_z a p_y) vytvoří překryvem vazby π . Trigonální hybridizace sp^2 (ethylen), digonální, nebo-li lineární hybridizace sp (acetylen) (obrázek 2-26).



Obrázek 2-26. Hybridní (nešrafované) orbitály uhlíkového atomu: sp^3 , sp^2 , sp . Nehybridní orbitály šrafovány

2.5.2. MO typu σ , π , n , resp. σ^* , π^*

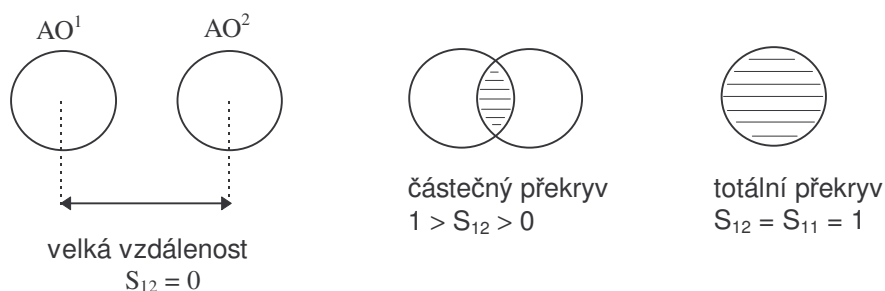
Vedle rigorózního studia vazebných poměrů v molekule prostřednictvím nalezení MO jako řešení SCHR v jednoelektronovém přiblížení (pomocí MO LCAO), lze vazebné poměry dobře empiricky odhadnout pomocí tzv. **překryvových integrálů**. Mluvíme ovšem o kovalentní (nikoliv iontové) vazbě.

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} d\tau$$

Tyto překryvové integrály se už vyskytly při výpočtu molekuly vodíku. Normalizační podmínka, kdy $\mu=\nu$ je:

$$\int |\chi_{\mu}|^2 d\tau = 1.$$

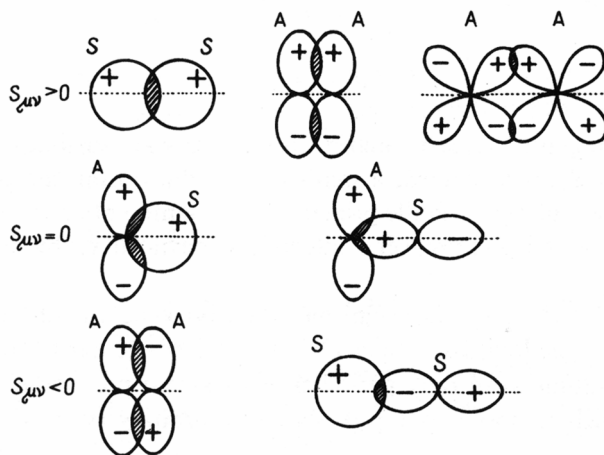
Hodnota překryvového integrálu leží tak v mezích $S_{\mu\nu} \in \langle -1, 1 \rangle$. Platí pravidlo, že když $S_{\mu\nu} > 0$, tak vzniká vazba. Je-li $S_{\mu\nu} \gg 0$ vzniká silná kovalentní vazba. $S_{\mu\nu}$ závisí na vzdálenosti atomů (obrázek 2-27).



Obrázek 2-27. Závislost překryvového integrálu S_{12} mezi dvěma atomovými

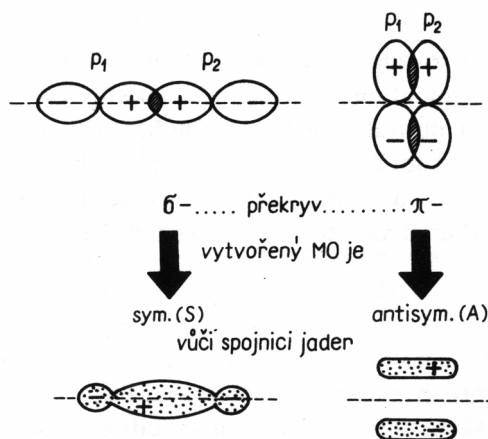
orbitaly 1s (AO¹, AO²) na jejich vzdálenosti

Velkou roli hraje znaménko vlnové funkce. Překryv je účinný, mají-li AO (typu s a p) stejnou symetrii vůči ose spojující jádra (obrázek 2-28).



Obrázek 2-28. Příklady účinného ($S_{\mu\nu} > 0$) a neúčinného ($S_{\mu\nu} = 0$, $S_{\mu\nu} < 0$) překryvu atomových orbitalů s, p, d z hlediska vzniku kovalentní vazby. Písmena S a A značí AO symetrický a antisymetrický vůči rovině proložené spojnici jader (tečkovaně).

Orbitaly p mají dvojí možný účinný překryv, takže jsou schopny vytvářet 2 typy MO, σ -orbitaly a π -orbitaly (obrázek 2-29).

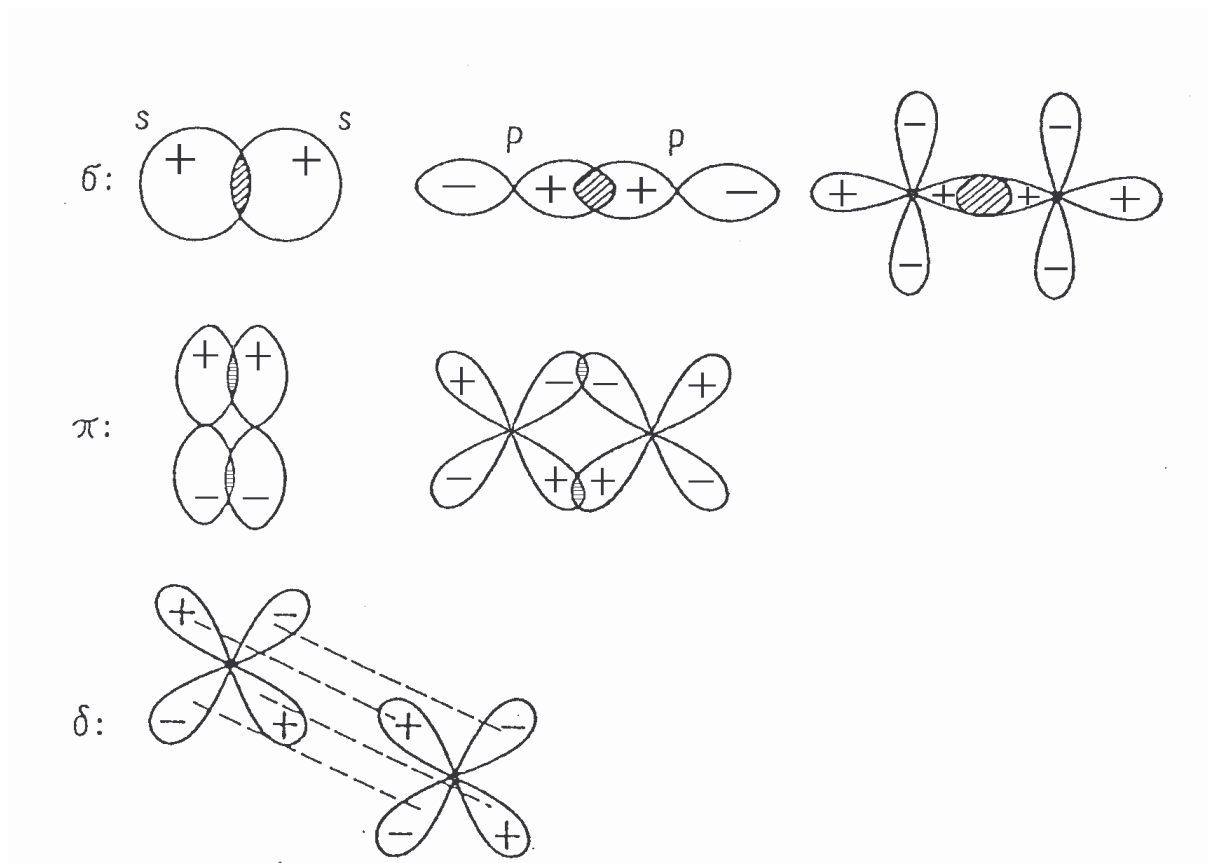


Obrázek 2-29. Překryv σ a π orbitalů p_1 a p_2

První z nich σ -MO je symetrický vůči zrcadlení v rovině spojnice jader, naopak π -MO jsou vůči tomuto zrcadlení antisymetrické. Druhý rozdíl je v tom, že σ -MO jsou dvoucentrické (lokalizované především mezi dvěma jádry), zatímco π -MO jsou polycentrické (často delokalizované přes velké množství atomů). Následující tabulka 2-3 a obrázek 2-30 ukazuje přehled různých typů účinných a neúčinných překryvů atomových orbitalů.

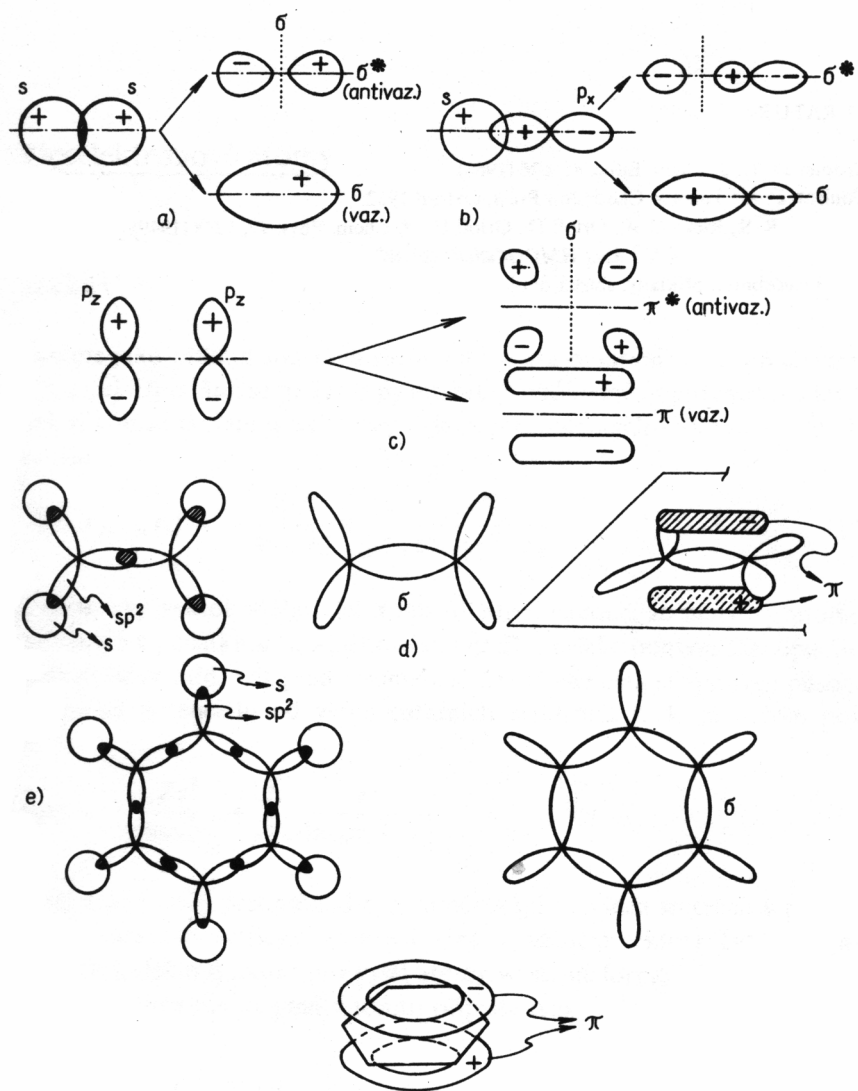
Tabulka 2-3. Účinné a neúčinné překryvy mezi atomovými orbitaly

χ_μ	χ_ν	
	Překryv	
	účinný	neúčinný
s	s, p_x , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}	p_y , p_z , d_{xz} , d_{yz}
p_x	s, p_x , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}	p_y , p_z , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}
p_y	p_y , d_{xy} , d_{xz}	s, p_x , p_z , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}
d_{xy}	p_y , d_{xy}	s, p_x , p_z , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{xz}
d_{yz}	d_{yz}	s, p_x , p_y , p_z , d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{xz}
$d_{x^2-y^2}$	s, p_x , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}	p_y , p_z , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}



Obrázek 2-30. Typy překryvů atomových orbitalů s, p, d vedoucí k molekulovým orbitalům typu σ , π , δ .

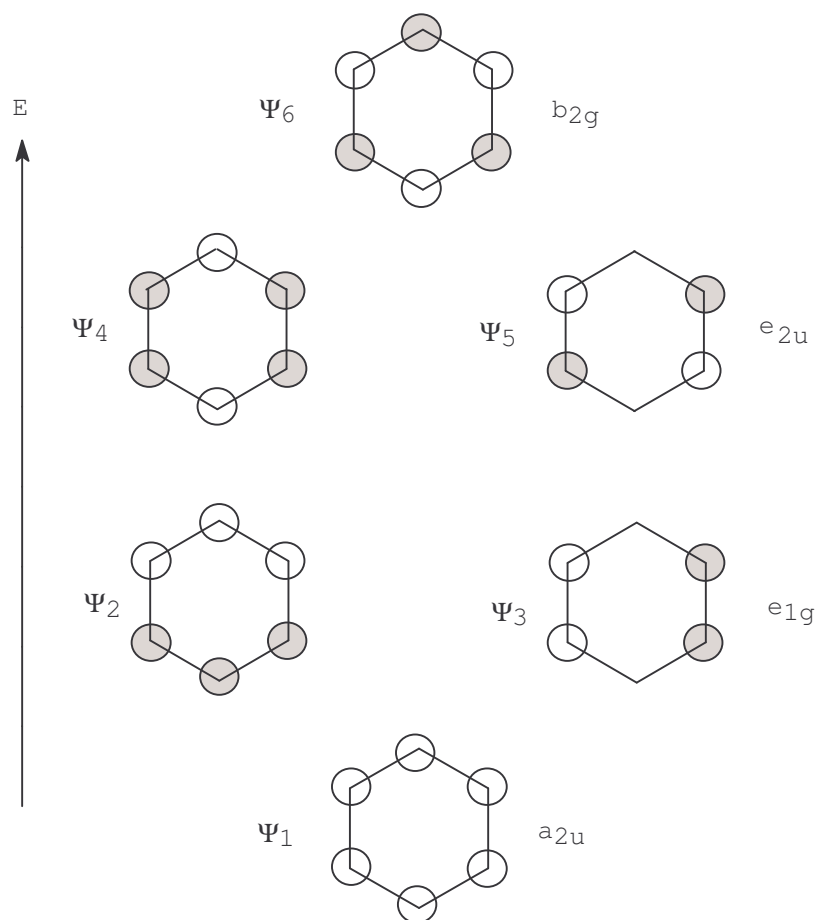
Následující obrázek 2-31 ukazuje, že vedle vazebných σ (případ a) a b)) a π (c)) molekulárních orbitalů vznikají lineární kombinací AO i antivazebné σ^* a π^* molekulové orbitály.



Obrázek 2-31. Vznik molekulových orbitalů překryvem atomových orbitalů. a) Překryv dvou atomových orbitalů s. b) Překryv atomových orbitalů sd a p. c) Překryv atomových orbitalů p_z ethylenu. d) Vytvoření skeletu σ ethylenu překryvem atomových orbitalů s a sp²; vzebný molekulový orbital π ethylenu. e) Vytvoření skeletu σ benzenu překryvem atomových orbitalů s a sp². Na posledním obrázku je naznačen energeticky nejchudší molekulový orbital π benzenu.

Případy d) a e) ukazují vznik tzv. σ-skeletu tvořeného ze σ-vazeb. Dále je ukázán jeden z π-MO benzenu, energeticky nejchudší, kde je vidět delokalizace přes 6 atomů.

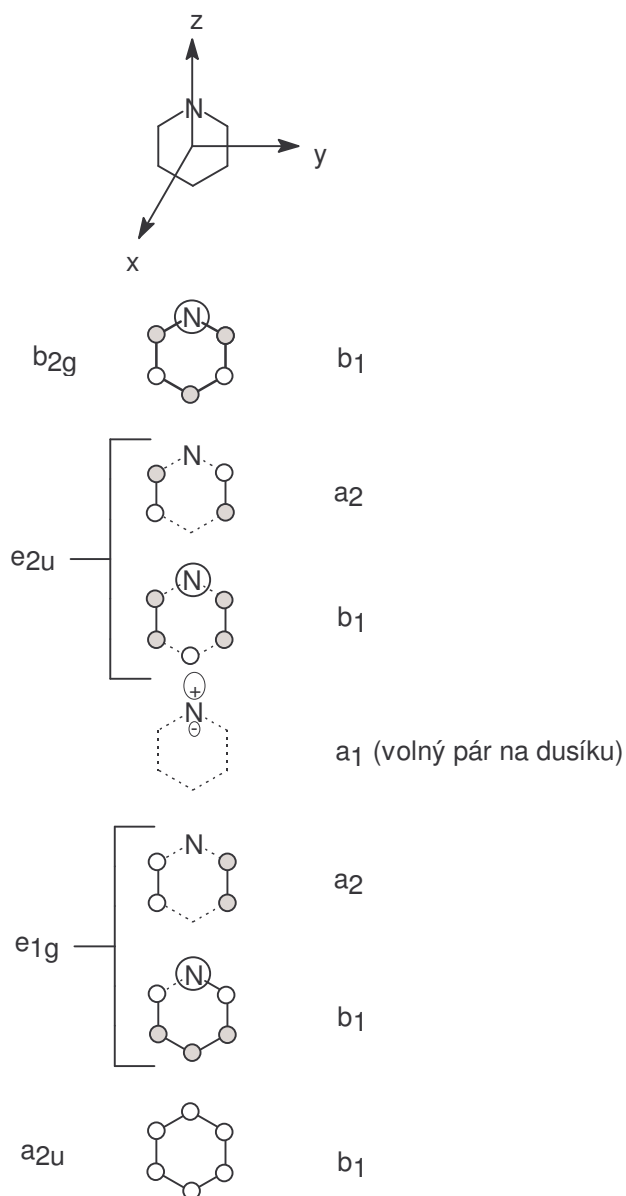
Na následujícím obrázku 2-32 jsou jiným způsobem ukázány všechny (6) π-MO (3 x π-MO - z toho 2 degenerované, 3 x π* MO - z toho 2 degenerované).



Obrázek 2-32. π -molekulární orbitály benzenu

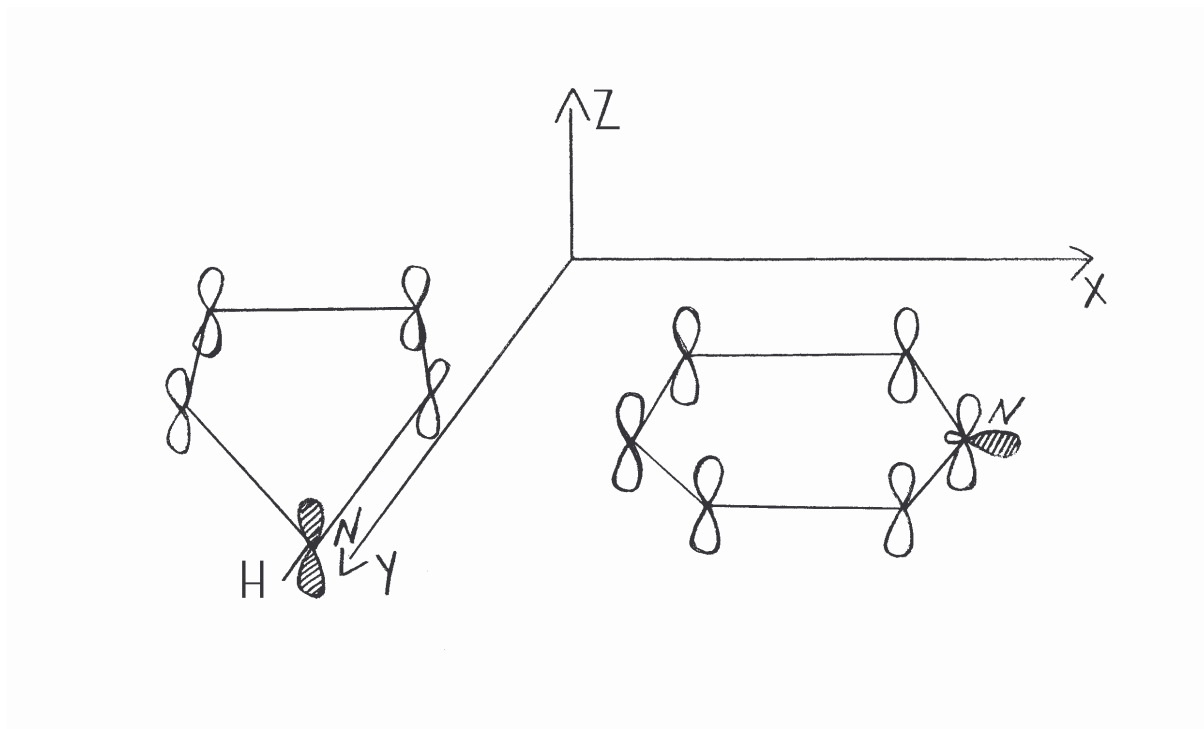
Z obrázku vidíme jak stoupá energie MO s počtem uzlových bodů (0,2,4,6).

Na následujícím příkladu pyridinu uvidíme, že snížením symetrie (místo jednoho uhlíku je dusík) dojde k sejmutí degenerace molekulových orbitalů (obrázek 2-33).



Obrázek 2-33. Molekulové orbitály π a π^* a volný elektronový pár (n) molekuly pyridinu ve srovnání s π a π^* molekulovými orbitály izoelektronové molekuly benzenu

Vidíme, že vedle 6 π -MO má pyridin ještě další MO typu n. Zatím jsme totiž uvažovali pouze C a H, což vedlo k σ , π , π^* a σ^* molekulovým orbitalům. Heteroatomy (N, O, S, atd.) však mívají tzv. volné elektronové páry v některém atomovém orbitalu a ty mají obecně dvě možnosti. Buď se zapojí do konjugace, nebo vytvoří tzv. n-molekulový orbital (nevazebný). U dusíku se v prvním případě hovoří o tzv. pyrolovém dusíku, ve druhém případě se mluví o pyridinovém dusíku (obrázek 2-34).



Obrázek 2-34. Znázornění molekulových orbitalů pyrolu a pyridinu.

U pyrolu je volný elektronový pár v $2p_z$ atomovém orbitalu, který se snadno zapojí do konjugace s $2p_z$ AO na uhlících. Tím jsou elektrony z volného elektronového páru delokalizovány (jsou součástí π -MO) a přispívají dvěma elektrony do konjugace (poznámka- totéž je u anilinu).

U pyridinu volný elektronový pár leží v sp^2 hybridizovaném atomovém orbitalu, tedy v rovině kolmé na $2p_z$ AO, které vytvářejí π -MO delokalizované přes pět uhlíků a jeden dusík. Volný elektronový pár je tedy lokalizován v n-molekulovém orbitalu (nevazebný).

2.5.3 Celkové elektronové stavy

Doposud jsme v našich úvahách opomíjeli způsob, jakým ze získaných MO dostaneme celkovou mnohoelektronovou ψ a celkovou E . Nejjednodušší je následující úvaha: základní elektronový stav se získá tak, že postupně obsazujeme molekulové orbitály od nejnižších vždy dvěma elektrony s antiparalelním spinem. Pak celková $\psi = \varphi_{1\alpha}(1) \cdot \varphi_{1\beta}(2) \cdot \varphi_{2\alpha}(3) \dots \dots \varphi_{n\beta}(2n)$, neboť celková ψ je součin pravděpodobností nalezení elektronů č. 1 a č. 2 v MO1, č. 3 a č. 4 v MO2, ..., (2n-1) a (2n) v MO n . Vzhledem k nerozlišitelnosti elektronů je možné napsat

$\Psi = \varphi_{1\alpha}(3) \cdot \varphi_{1\beta}(4) \cdot \varphi_{2\alpha}(1) \cdot \varphi_{2\beta}(2) \dots \varphi_{n\beta}(2n)$, která je stejně dobrá jako ta původní. Takových funkcí existuje $2n!$. (Pozn. α, β jsou spinové proměnné.)

Nerozlišitelnost elektronů vyžaduje, aby celková Ψ byla lineární kombinací všech výše uvedených $2n!$ funkcí, což splňuje tzv. **Slaterův determinant**:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \varphi_{1\alpha}(1)\varphi_{1\alpha}(2)\dots\varphi_{1\alpha}(2n-1)\varphi_{1\alpha}(2n) \\ \varphi_{1\beta}(1)\varphi_{1\beta}(2)\dots\varphi_{1\beta}(2n-1)\varphi_{1\beta}(2n) \\ \varphi_{n\alpha}(1)\varphi_{n\alpha}(2)\dots\varphi_{n\alpha}(2n-1)\varphi_{n\alpha}(2n) \\ \varphi_{n\beta}(1)\varphi_{n\beta}(2)\dots\varphi_{n\beta}(2n-1)\varphi_{n\beta}(2n) \end{vmatrix}$$

Tato Ψ splňuje asi nejobecnější formulaci Pauliho principu (celkové Ψ musí být antisymetrická vůči operaci záměny elektronů). Celková energie je součtem energií obsazených MO. Ať počítáme sebedpřesněji, nedostaneme metodou MO LCAO lepší (nižší) hodnotu celkové energie, než je tzv. Hartree-Fockova limita. Skutečná energie molekuly je však nižší o tzv. **korelační energii**. Důvod pro její existenci je naprosto principiální: MO přístup totiž přisuzuje oběma elektronům v MO tutéž pravděpodobnost výskytu v témže místě prostoru a neuvažuje, že elektrony se navzájem odpuzují a zaujímají pozici "aby o sobě co nejméně věděly" (jejich pohyb je korelován). Hodnoty korelační energie sice tvoří relativně malou část celkové energie (asi 0,1 %), ale v absolutní hodnotě jsou tak velké, že vylučují předpověď průběhu chemických reakcí. Jedním ze způsobů, jak se s korelační energií vyrovnat jsou semiempirické metody (příští kapitoly).

Pro barviva je naprosto klíčové umět spočítat nejen energii a vlnovou funkci základního elektronového stavu, ale také vyšších (excitovaných) elektronových stavů. Celková vlnová funkce těchto stavů se konstruuje metodou **konfigurační interakce** (CI), kdy se hledá ve tvaru

$$\Psi = \sum_k c_k \Delta_k$$

kde Δ_k je Slaterův determinant pro danou konfiguraci (obsazení MO elektrony) a c_k je jeho váhový koeficient. Výpočetní metody pracují s tzv. omezenou CI ve smyslu zahrnutí jen omezeného počtu mono- a bi- excitovaných konfigurací.

V příští kapitole o semiempirických kvantově chemických metodách uvidíme, že k výpočtu vlastností velkých molekul je často třeba přijmout množství velmi drastických aproximací. Chceme-li ovšem kvalitně předpovědět energii mnohaelektronových excitovaných stavů, omezenou CI vynechat nesmíme.

2.6. Kvantově chemické výpočetní metody

2.6.1 Přesnost kvantově chemických výpočtů

Řešení SCHR pro molekuly vyžaduje obecně přijetí celé řady přiblížení a aproximací, které vede k tomu, že výsledky jsou zatíženy určitou chybou. Vezmeme-li za kritérium chyby přesnost měření celkové energie, můžeme výpočty rozdělit do čtyř skupin.

1. Spektroskopicky přesné: $\Delta E \cong 1 \text{ cm}^{-1}$ ($3 \cdot 10^{-3}$ kcal/mol).
2. Chemicky přesné: $\Delta E \cong 1$ kcal/mol.
3. Přibližné: $\Delta E \cong 1$ eV (23 kcal/mol).
4. Hrubé: $\Delta E > 100$ kcal/mol.

Do první skupiny patří řešení SCHR jako diferenciální rovnice, což lze asi jen pro molekulu vodíku. Následující tabulka 2-4 ukazuje rozdíl mezi výpočtem molekuly vodíku a experimentálně získanými hodnotami (skutečností).

Tabulka 2-4. Molekula H_2 (atomová jednotka, at.j. = $0,52917 \cdot 10^{-10}$ m)

	meziatomová vzdálenost	disociační energie
Výpočet (dif. rovn.)	1,40150 at.j.	$36117,4 \text{ cm}^{-1}$
Experiment	1,40135 at.j.	$36116,2\text{-}36118,3 \text{ cm}^{-1}$
BO aproximace	1,40107 at.j.	$36112,35 \text{ cm}^{-1}$

Z tabulky je vidět, že výpočtem diferenciální rovnice dostaneme pěknou shodu s experimentálně zjištěnými hodnotami. Dále, že nám již známá BO aproximace tuto přesnost prakticky příliš nesníží, i když se už projeví efekt zvýšení energie (v absolutní hodnotě).

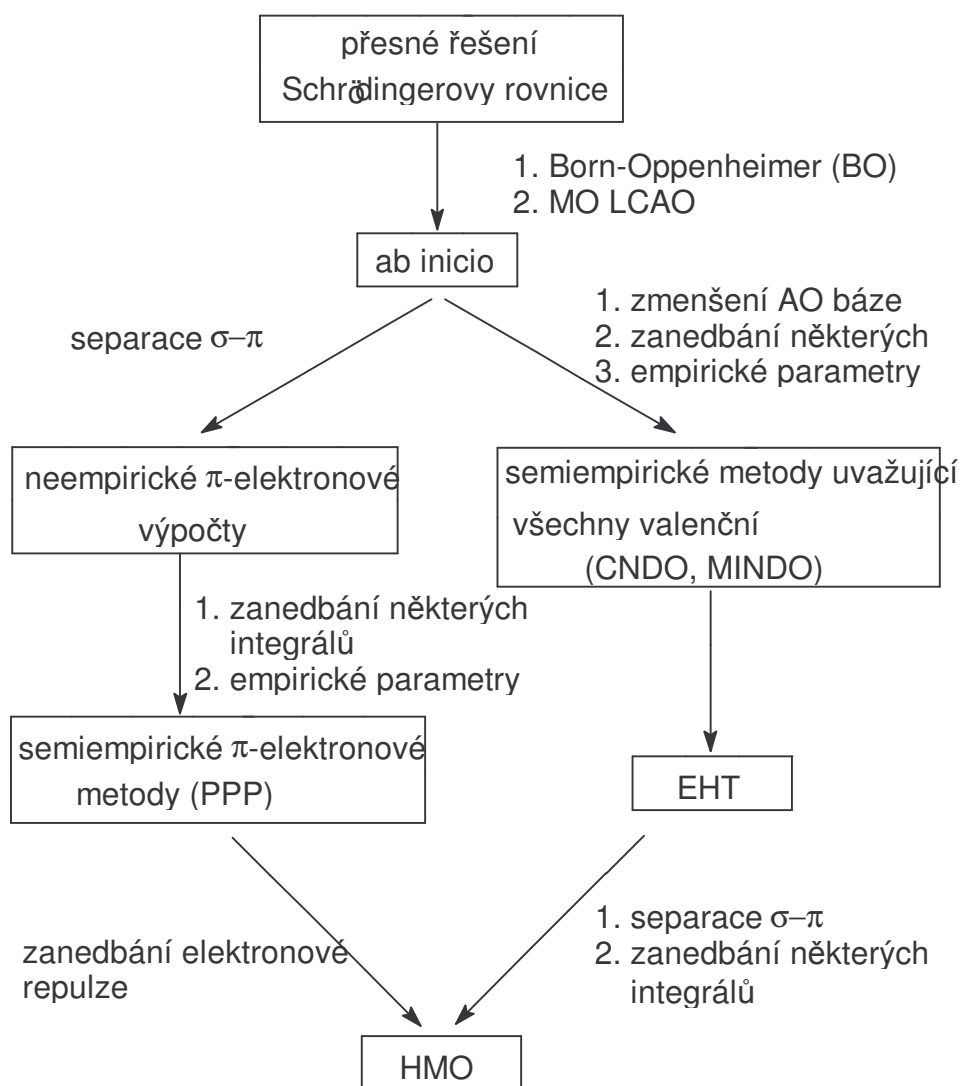
Druhé nám dosud známé přiblížení MO LCAO, které je nutné prakticky pro molekuly větší než H_2 už přináší obrovské snížení přesnosti, způsobené korelační energií (rozdíl mezi "nejlepším" Hartree-Fockovým MO LCAO výpočtem a experimentem). Např. pro benzen činí asi 1 atomovou jednotku (HFL = -231 at.j., exp. = -232 at.j.), což je relativně velmi malá chyba, ale absolutně spadá do oblasti výpočtů 4-tého typu (hrubé výpočty). Proto různé zajímavé reakce, které mají reakční enthalpii 0-10 kcal/mol, nelze MO LCAO řešit.

Pokud jedinými dvěma aproximacemi jsou BO a MO LCAO, mluvíme o **ab initio** výpočtech (vychází se z prvotních principů, to je počet a náboje elektronů a jader, bez jakýchkoliv experimentálních údajů). Výsledky jsou schopny interpretovat např. molekulární geometrie, rotační bariery, apod., ale korelační energie je obecně diskvalifikuje. Vyvíjí se jednak postupy k jejímu teoretickému odhadu, anebo se do výpočtů vloží empirické parametry (viz semiempirické metody). Velkým problémem je tzv. n^4 katastrofa, kdy počet vypočítávaných integrálů roste se 4. mocninou počtu zahrnutých atomových orbitalů (AO). Jednotlivé ab initio metody se liší jednak typem orbitalů (AO) zahrnutých do báze (STO, GAUSSIAN, event. vodíkové) a jejich počtem. V této souvislosti se hovoří o **minimální bázi** - ty AO (resp. sloupky), které jsou v atomu obsazeny, např. H (1s), C (1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z).

2.6.1 Další aproximace

V obrázku 2-35 je souhrn aproximací, které se užívají při vývoji metod schopných poskytnout kvalitnější předpověď chemického a spektrálního chování. Jedná se sice o podstatné snížení přesnosti fyzikální formulace úloh, ale chemický cit tvůrců metod (v tom co lze a co nelze zanedbat) a pečlivý výběr a otestování vložených empirických parametrů nakonec z těchto metod učinily široce používané nástroje pro předpověď chemického a spektrálního chování.

Je potřeba si uvědomit, že málokterá z těchto metod poskytuje univerzálně všechny veličiny dobře (např. spalná tepla i excitační energie), spíše se o různých metodách ví, kde jsou přesné a kde méně, tabulka 2-5). Nelze ani metody porovnávat hierarchicky (např. CNDO/S s PPP) a myslet si, že jedna poskytne lepší výsledky než druhá.



Obrázek 2- 35. Kvantově-chemické metody

Tabulka 2-5. Hamiltonián, vlnové funkce a maticové elementy různých verzí metody MO-LCAO (metody, v nichž se uvažují všechny elektrony valenčních slupek; systémy s uzavřenou elektronovou slupkou v základním stavu)

Metoda	H	ψ	Maticové elementy hamiltoniánu
1. CNDO/1 (Pople, Santry, Segal)	$\sum_i H_i^c + \sum_{i<j} \sum_j g(i,j)$	Δ_0	$F_{\mu\mu} = U_\mu + (P_M - 0,5P_{\mu\mu}) \gamma_{MM} + \sum_{\mu\nu} (\mu \neq \nu) (P_B \gamma_{MB} - U_{MB})$ $F_{\mu\nu} (\mu \neq \nu) = \beta^o_{MN} S_{\mu\nu} - 0,5P_{\mu\nu} \gamma_{MN}$ <p>Vlastnosti základního stavu systémů nejrůznějšího typu (anorganických i organických sloučenin, pokud nemají příliš velkou molekulu): valenční úhly, deformační vibrace, dipólové momenty, bariéry cniťní rotace a chemické posuny NMR. Zatím neuspokojivé pro délky vazeb a disociační energie</p>
2. CNDO/2 (Pople, Segal)	$\sum_i H_i^c + \sum_{i<j} \sum_j g(i,j)$	Δ_0	$F_{\mu\mu} = -0,5(I_\mu + A_\mu) + [(P_M - Z_M) - 0,5(P_{\mu\mu} - 1)] \gamma_{MM} + \sum_{B \neq M} (P_B - Z_B) \gamma_{MB}$ $F_{\mu\nu} (\mu \neq \nu) = \beta^o_{MN} S_{\mu\nu} - 0,5P_{\mu\nu} \gamma_{MN}$ <p>Viz 1, výhodnější parametrizace</p>
3. INDO (Pople, Beveridge, Dobosh)	$\sum_i H_i^c + \sum_{i<j} \sum_j g(i,j)$	Δ_0	$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu}^c + \sum_{v \in (A)} P_{vv} [(\mu\mu vv) - 0,5(\mu\nu \mu\nu) + \sum_{B \neq A} P_B \gamma_{AB}]$ $F_{\mu\nu}^{AA} = P_{\mu\nu} [1,5(\mu\nu \mu\nu) - 0,5(\mu\mu \nu\nu)]$ $F_{\mu\nu}^{AB} (\mu \neq \nu) = H_{\mu\nu}^c - 0,5 P_{\mu\nu} \gamma_{AB}$ <p>Viz 1; na rozdíl od metody CNDO/2 dokáže vystihnout separaci stavů o různé multiplicitě příslušející stejné konfiguraci. Navíc je dokonalejší pro výpočet spinových hustot. (INDO je zkratka slov <i>Intermediate Neglect of Differential Overlap</i>; výrazy pro elementy $H_{\mu\mu}^c$ jsou dosti složité a mají různý tvar pro různé prvky.)</p>
4. MINDO/2 (Dewar, Baird, Haselbach)	$\sum_i H_i^c + \sum_{i<j} \sum_j g(i,j)$	Δ_0	<p>Viz 3, avšak bicentrické repulzní integrály, elementy "core" matice ($H_{\mu\nu}^c$) a energie odpuzování jader se počítají pomocí jiných výrazů než v metodě INDO (viz uvedenou původní literaturu). Semiempirické parametry byly optimalizovány pomocí pokusných dat. Zvlášť vhodná metoda pro výpočet slučovacích tepel, geometrie, silových konstant a ionizačních potenciálů.</p>
5. Rozšířená HMO, EHT (Hoffmann)	$\sum_i H_i^{ef}$	Δ_0	$H_{\mu\mu} = I_\mu \text{ (ionizační potenciál valenčního stavu)}$ <p>Vlastnosti základního stavu alifatických, alifackoaromatických a aromatických systémů; konformace kruhů geometrické izomerace, bariéry vnitřní rotace,</p>

deformační vibrace. Selhává pro délky vazeb a valenční vibrace.

6. MO

$$\sum_i H_i^{ef}$$

$$\Delta_0$$

$$H_{\mu\mu} = \alpha + \delta_\mu \beta$$

velmi
jednoduchá
verze

$$H_{\mu\nu (\mu \neq \nu)} = \epsilon_{\mu\nu} \beta$$

(α , β jsou parametry metody)

Extrémně jednoduchá metoda (nevyžaduje počítač) použitelná pro hrubý odhad distribuce elektronů, dipólových momentů a rovnovážných konstant u alifatických sloučenin.

Tabulka 2-6. Hamiltonián, vlnové funkce a maticové elementy různých verzí metody MO-LCAO (π -elektronové systémy s uzavřenou elektronovou slupkou v základním stavu)^a

Metoda	H	ψ	Maticové elementy hamiltoniánu
1. HMO (Hückel) ¹⁷	$\sum_i H_i^{ef}$	Δ_0	$H_{\mu\mu} = \alpha + h_\mu$ $H_{\mu\nu} (\mu \neq \nu) = k_{\mu\nu} \beta$ $(\alpha, \beta \text{ jsou parametry metody})$ Kvalitativní diskuse vlastností základního a excitovaného stavu. Navíc poskytuje HMO relativní hodnoty různých charakteristik použitelných pro korelace experimentálních dat
2. HMO-SC (Wheland, Mann ¹⁶ ; ω -technika Viz 1. Zvlášť vhodné pro výpočet dipólových momentů, μ , a ionizačního potenciálu	$\sum_i H_i^{ef}$	Δ_0	$H_{\mu\mu} = \alpha + (1 - q_\mu) \omega \beta$ (pro uhlovodíky $\omega = 1 - 4$) $H_{\mu\nu} (\mu \neq \nu) = k_{\mu\nu} \beta$
3. HMO-SC (Coulson, Golebiewski) ¹⁶	$\sum_i H_i^{ef}$	Δ_0	$H_{\mu\mu} = \alpha + \zeta_{\mu\mu} \beta$ $H_{\mu\nu} (\mu \neq \nu) = k_{\mu\nu} \exp[-2,683 \cdot (1,517 - 0,180 P_{\mu\nu})]$ Viz 1. Užitečné pro korelace délka vazby-řád vazby
4. HMO-SC (Janssen, Sandström) ¹⁶	$\sum_i H_i^{ef}$	Δ_0	$H_{\mu\mu} = \alpha + [\zeta_{\mu\mu} + \omega(n - q_\mu)] \beta$ $H_{\mu\nu} (\mu \neq \nu) = k_{\mu\nu} (1 + 0,5 P_{\mu\nu}) \beta$ Viz 1,2 a 3
5. SCF (Pople) ¹⁵	$\sum_i H_i^c + \sum_{i < j} \sum_j g(i, j)$	Δ_0	$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}^c - 0,5 P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} + [\sum_{\sigma \neq \mu} (P_{\sigma\sigma} - Z_\sigma) \gamma_{\mu\nu} + \gamma_{\mu\mu}] \delta_{\mu\nu}$ Vlastnosti základního stavu: π -elektronová energie, ionizační potenciál, elektronová afinita, $q(\mu, \text{ESR})$, \mathbf{P} (geometrie). Nevhodná pro systémy se silnou alternací délek vazeb (polyeny, fulveny)
6. SCF-CI (Brown, Heffernan ²³ ; VESCF)	$\sum_i H_i^c + \sum_{i < j} \sum_j g(i, j)$	Δ_0	$F_{\mu\nu} = \text{viz 5}$ $\gamma_{\mu\mu} = f(Z)$ $I_\mu = f'(Z_\mu)$ $(Z_\mu = N_\mu + C_1 - 0,35q_\mu)$ Vlastnosti základního stavu, viz 5. Zvlášť vhodné pro systémy s významnou alternací nábojů (srov.2)
7. SCF-SC (variační) ²⁴	$\sum_i H_i^c + \sum_{i < j} \sum_j g(i, j)$	Δ_0	$F_{\mu\nu} = \text{viz 5}$ $\beta_{\mu\nu}^c = f(I_{\mu\nu})$ Vlastnosti základního stavu, viz 5. Významné pro systémy se silnou alternací vazeb

8. SCF-SC (variance α^c a β^c) ²⁵	$\sum_i H_i^c + \sum_{i<j} \sum_j g(i,j)$	Δ_0	$F_{\mu\nu} = \text{viz 5}$ $\gamma_{\mu\mu} = f(Z_\mu)$ $I_\mu = f'(Z_\mu)$ $\beta_{\mu\nu}^c = f(I_{\mu\nu})$
Vlastnosti základního stavu, viz 5. Tato verze by měla být obecně použitelná; je dosud málo prověřena			
9. LCI (Pariser, Parr) ¹³	$\sum_i H_i^c + \sum_{i<j} \sum_j g(i,j)$	$c_0 \Delta_0 + \sum_{i \rightarrow j} c_{i \rightarrow j} \Delta$	$F_{jl} \sigma_{ik} - F_{ik} \sigma_{jl} + 2(kj g li) -$ $- (kj g li)$ $F_{jl} = \sum_{\mu \neq \nu} c_{\mu j} F_{\mu\nu} c_{\nu l}$ $(kj g li) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i} c_{\nu j} c_{\mu k} c_{\nu l} \gamma_{\mu\nu}$
Vlastnosti elektronických excitovaných stavů: π -elektronové energie S a T (elektronová spektra), $q(\mu)$, \mathbf{P} (geometrie) v excitovaných stavech. Výpočty metodou LCI je žádoucí provádět u heterocyklických systémů s SCF-MO			

Vraťme se zpět k základnímu schéma rozdělení metod a rozeberme podrobněji, co jednotlivé aproximace znamenají.

a) Zmenšení báze

Představa je ta, že elektrony vnitřních slupek jsou vazbou nedotčeny, a za vazbu jsou odpovědní pouze valenční elektrony. Tyto vnitřní elektrony se tedy považují za určitou konstantu univerzální pro všechny molekuly. Z toho vyplývá, že místo minimální báze (ab initio) uvažujeme pro C: 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z. Jádra a vnitřní elektrony se označují jako tzv. "core".

b) Zanedbání některých integrálů

Máme-li $\varphi_{MO} = \sum_{i=1}^k c_i \chi_i$, pak člen $g(i,j)$ (viz jedno elektronové přiblížení) v SCF schema vede k výpočtu tzv. repulzních integrálů typů:

$$\iint \chi_\mu(1) \chi_\nu(2) \frac{e^2}{r_{12}} \chi_\sigma(1) \chi_\tau(2) d\tau_1 d\tau_2$$

kterých je n^4 . Semiempirické metody více, či méně citlivě některé z nich zanedbávají (tab. 2-).

Tabulka 2-7. Počet repulzních integrálů, které je třeba vyčíslit při výpočtu propanu v několika nejznámějších MO metodách. Pro ab initio výpočet se uvažuje minimální báze (H: 1s; C: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z), pro ostatní metody báze (H: 1s; C: 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z)

MO metoda	Počet repulzních integrálů
ab initio	38226
NDDO	741
PNDO	321
INDO, MINDO	81
CNDO	66
EHT	0

Pozn. Některé metody zanedbávají např. $\int \chi_\mu H \chi_\nu d\tau$, nejsou-li χ_μ a χ_ν na atomech vázaných chemickou vazbu.

c) Empirické parametry

Některé integrály se sice zanedbají, ale nahradí se aproximující funkcí nebo parametrem tak, aby co nejlépe poskytovaly shodu s experimentem na sadě testovaných látek. Výhodou těchto semiempirických metod je, že odpadá problém korelační energie. Otázkou je obecnost, ale některé výsledky jsou povzbudivé: MINDO/2 dává slučovací tepla s chemickou přesností (chyba < 5 kcal/mol).

d) Separace σ - π

Pro dokonale planární systémy lze za určitých předpokladů ukázat, že:

$$H_{\sigma\pi} = \int \lambda^\sigma H \lambda^\pi = 0,$$

v důsledku odlišných typů symetrie σ a π - orbitalů. Vede k tomu, že do "core" vedle jader a elektronů vnitřních slupek přidáme i σ -elektrony a předpokládáme, že s π -elektrony nebudou příliš interagovat. Tedy do "core" dáme na C jádro (6+), $1s^2$ a $3x sp^2$ elektrony a do SCF výpočtu uvažujeme jen $2p_z$. Takto konstruovaná PPP metoda je pro výpočet barevnosti asi nejlepší.

e) Zanedbání elektronové repulze

V SCF schéma se člen $g(i,j)$ (repulze mezi elektrony) obchází "zprůměrováním" pomocí SCF procedury. Jiná možnost je vytvoření tzv. efektivního hamiltoniánu, který je "efektivní" v tom smyslu, že vystihuje působení ostatních elektronů pomocí empirických parametrů (populární Hofmannova EHT metoda).

2.6.1.3 HMO

Hückelova metoda MO je nejjednodušší kvantově chemická metoda, která do nejzazší možné míry využívá všech dosud zmíněných aproximací. Jakékoli další přidané zjednodušení by již vedlo k nesmyslům. Je omezena na konjugované planární systémy a neposkytuje přesné výsledky, ale pouze kvalitativní diskusi vlastností základních a excitovaných stavů, např. rozdělení elektronové hustoty (řády vazeb, náboje na atomech a tím např. kvalitativní předpověď místa elektrofilní substituace nejen v základním, ale i v excitovaném stavu).

Uvedme si postupně užitá aproximace.

1) Hamiltonian - použijeme samozřejmě BO aproximaci a zanedbáme elektronovou repulzi, takže:

$$H = \sum_i H_i^{ef}, \text{ kde } i \text{ je index elektronů.}$$

2) Vlnová funkce - použijeme MOLCAO, z čehož plyne, že celkovou ψ předpokládáme ve tvaru Slaterova determinantu a MO vyjádříme jako lineární kombinaci atomových orbitalů:

$$\varphi_i = \sum_\mu c_{i\mu} \chi_\mu, \text{ kde } \mu \text{ je index AO.}$$

Použijeme nejmenší možnou bázi atomových orbitalů, totiž jen $2p_z$ (separace σ - π). Řeší se tzv. variační metodou, to je hledání indexů c_i tak, aby byla minimalizována celková energie $E = \sum \varepsilon_i$, kde $H^{ef} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$ (jednoduchá SCHR). Hledání netriviálního řešení vede k systému lineárních homogenních rovnic:

$$\begin{aligned} c_1 (H_{11} - \varepsilon S_{11}) + c_2 (H_{12} - \varepsilon S_{12}) + \dots + c_n (H_{1n} - \varepsilon S_{1n}) &= 0 \\ c_1 (H_{21} - \varepsilon S_{21}) + c_2 (H_{22} - \varepsilon S_{22}) + \dots + c_n (H_{2n} - \varepsilon S_{2n}) &= 0 \\ &\vdots \\ c_1 (H_{n1} - \varepsilon S_{n1}) + c_2 (H_{n2} - \varepsilon S_{n2}) + \dots + c_n (H_{nn} - \varepsilon S_{nn}) &= 0 \end{aligned}$$

$$\text{kde } H_{\mu\nu} = \int \chi_\mu H^{ef} \chi_\nu d\tau, \quad S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu \chi_\nu d\tau.$$

Dále zanedbáme všechny rezonanční $H_{\mu\nu}$, pokud μ a ν nejsou spojeny chemickou vazbou v konjugaci, např. u butadienu $H_{13} = 0$.

Tedy nenulové zůstanou jen $H_{\mu\mu} = \alpha$ (coulombické)

$H_{\mu\nu} = \beta$ (rezonanční pro μ - ν spojené vazbou).

Příklady sestavení sekulárních rovnic.

1) Ethylen

$$\begin{aligned} c_1 (\alpha - \beta) + c_2 \beta &= 0 \\ c_1 \beta + c_2 (\alpha - \beta) &= 0 \end{aligned}$$

2) Butadien

$$\begin{aligned} c_1 (\alpha - \beta) + c_2 \beta &= 0 \\ c_1 \beta + c_2 (\alpha - \beta) + c_3 \beta &= 0 \\ c_2 \beta + c_3 (\alpha - \beta) + c_4 \beta &= 0 \\ c_3 \beta + c_4 (\alpha - \beta) &= 0 \end{aligned}$$

Obvykle se postupuje tak, že se všechny členy rovnic vydělí β a provede se substituce $-k = (\alpha - \beta)/\beta$. Dostaneme tzv. Hückelovy matice:

$$\text{ethylen } \begin{vmatrix} -k & 1 \\ 1 & k \end{vmatrix} = 0, \quad \text{butadien } \begin{vmatrix} -k & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -k & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -k & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -k \end{vmatrix} = 0.$$

Vyřešme si butadien (větší systémy obvykle už vedou k neřešitelné algebraické rovnici a je potřeba použít počítač). Provedeme rozvoj dle 1. řádku a sestavíme algebraickou rovnici 4-tého řádu:

$$\begin{vmatrix} -k & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -k & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -k & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -k \end{vmatrix} = -k \begin{vmatrix} -k & 1 & 0 \\ 1 & -k & 1 \\ 0 & 1 & -k \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & -k & 1 \\ 0 & 1 & -k \end{vmatrix} = -k [(-k)^3 + k + k] - [k^2 - 1] = 0,$$

$$k^4 - 3k^2 + 1 = 0.$$

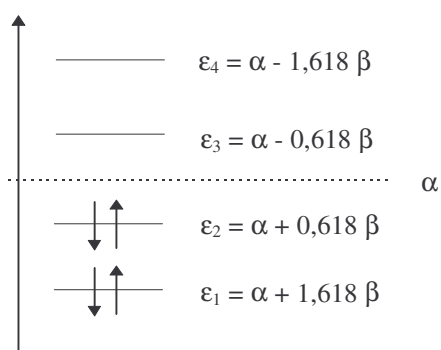
Řešením dostaneme 4 kořeny : $-k = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} = 1,618$,

$$-k = \frac{1 - \sqrt{5}}{2} = -0,618$$
 ,

$$-k = \frac{-1 + \sqrt{5}}{2} = 0,618$$
 ,

$$-k = \frac{-1 - \sqrt{5}}{2} = -1,618$$
 .

Odtud plyne pro energie jednotlivých π -molekulových orbitalů butadienu následující seřazení (a obsazení π -elektrony) (obrázek 2-36).



Obrázek 2-36. Energie π -molekulových orbitalů butadienu (β je záporné)

Dále dosadíme ϵ_1 až ϵ_4 do sekulárních rovnic a hledáme koeficienty c_{11} - c_{14} . Spojením s normalizační podmínkou dostaneme čtyři π -molekulové orbitály:

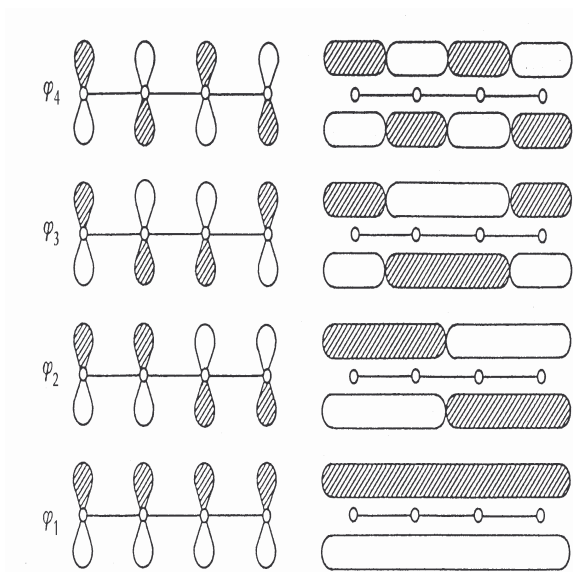
$$\varphi_1 = 0,372 \chi_1 + 0,601 \chi_2 + 0,601 \chi_3 + 0,372 \chi_4$$

$$\varphi_2 = 0,601 \chi_1 + 0,372 \chi_2 - 0,372 \chi_3 - 0,601 \chi_4$$

$$\varphi_3 = 0,601 \chi_1 - 0,372 \chi_2 - 0,372 \chi_3 + 0,601 \chi_4$$

$$\varphi_4 = 0,372 \chi_1 - 0,601 \chi_2 + 0,601 \chi_3 - 0,372 \chi_4$$

Jednotlivé π -molekulové orbitály jsou zázorněny na obrázku 2-37.



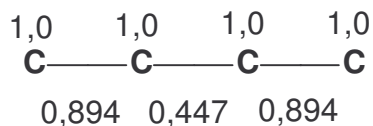
Obrázek 2-37. Schematické znázornění π -molekulových orbitalů butadienu

Řád vazby dostaneme: $\rho_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^m c_{i\mu} c_{i\nu}$, kde m = počet obsazených MO (v našem

případě $m = 2$). π -Elektronovou hustotu na atomu dostaneme: $q_{\mu} = 2 \sum_{i=1}^m c_{i\mu}^2$.

Molekulární diagram pak vypadá následovně (obrázek 2-38).

π -elektronová hustota na atomu



řády vazeb (nutno přičíst 1, protože je tam ještě σ -elektron)

Obrázek 2-38. Molekulární diagram butadienu

Dále si ukážeme modifikaci výše uvedené kvantově chemické metody pro heteroatomy. Parametry počítáme následovně:

$$\begin{aligned}
 \alpha_X &= \alpha_C + h_X \beta_{CC} \quad , \quad \text{kde C značí uhlík, X značí heteroatom,} \\
 \beta_{XY} &= k_{XY} \beta_{CC} \quad .
 \end{aligned}$$

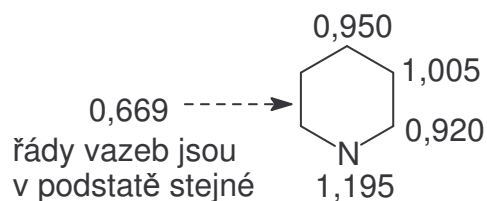
Např. pro N v pyridinu je $h_X = 0,5$,

$$k_{XY} = 1 \quad .$$

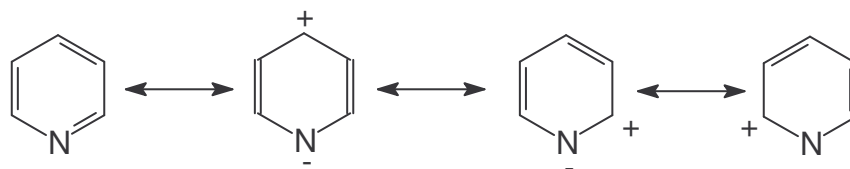
Poznámka - hodnoty parametrů pro další heteroatomy zjistíme v tabulkách či monografiích.

Člen $a_{11} = \alpha + 0,5 \beta - \epsilon$ (místo $\alpha - \epsilon$ v benzenu).

Molekulární diagram pro pyridin pak vypadá následovně (obrázek 2-39).



Odpovídá představě:

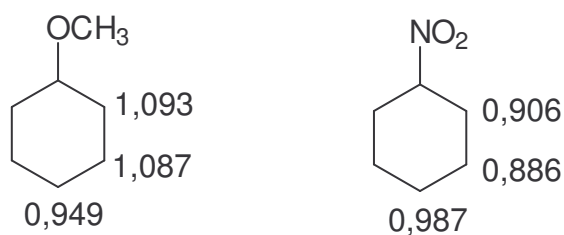


Obrázek 2-39. Molekulární diagram pyridinu

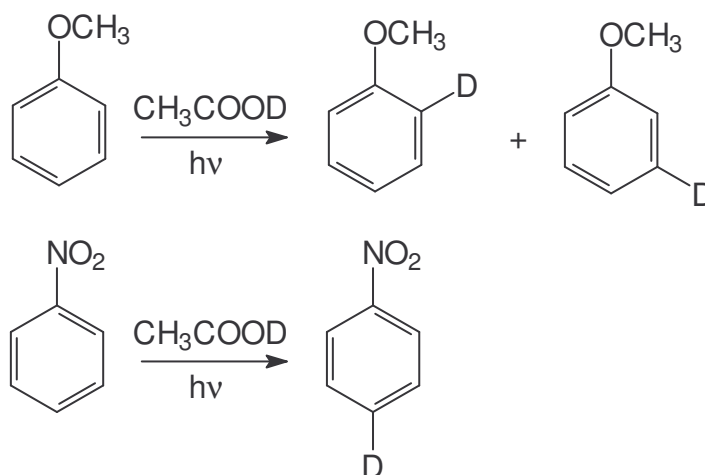
Z hlediska fotochemického je zajímavé, že pro 1. excitovaný stav dojde k přerozdělení elektronových hustot:

$$q_{\mu} = \sum_{i=1}^m 2c_{i\mu}^2 + c_{m\mu}^2 + c_{m+1\mu}^2$$

na atomech např. následovně (obrázek 2-40).



Fotochemická deuterace vede k následujícím produktům



Obrázek 2-40. π -Elektronové hustoty na atomech některých aromátů v 1. excitovaném stavu

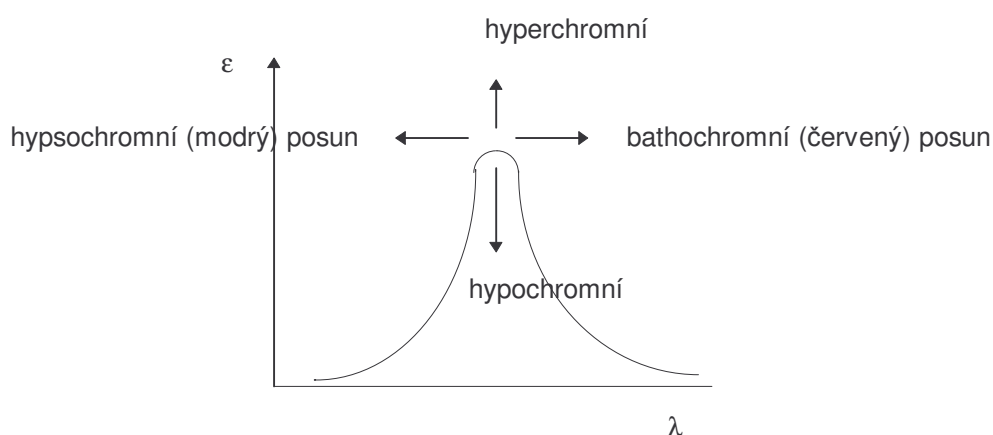
2.7 Elektronová absorpční spektra

2.7.1 Vznik spekter, typy elektronových přechodů

Z experimentálního hlediska rozumíme elektronovým absorpčním spektrem závislost četnosti absorbovaných fotonů na jejich vlnové délce (λ) nebo vlnočtu. Absorpce se řídí Lambert-Beerovým zákonem:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon c l$$

kde absorpční spektrum se obvykle uvádí ve tvaru $\varepsilon(\lambda)$. K základním pojmům elektronové absorpční spektroskopie patří charakterizace posunu polohy maxima absorpce λ_{\max} (resp. intenzity absorpce ε_{\max}) na nějakém vlivu vnitřním (substituce) nebo vnějším (rozpouštědlo) (obr. 2-41).



Obrázek 2-41. Základní koloristické pojmy spojené se změnou spektra barviva

Závislost na polaritě rozpouštědla se nazývá solvatochromie, na pH halochromie.

Běžně se absorpční elektronová spektra měří v rozsahu 200 - 800 nm (blízká UV, VIS, blízká IČ).

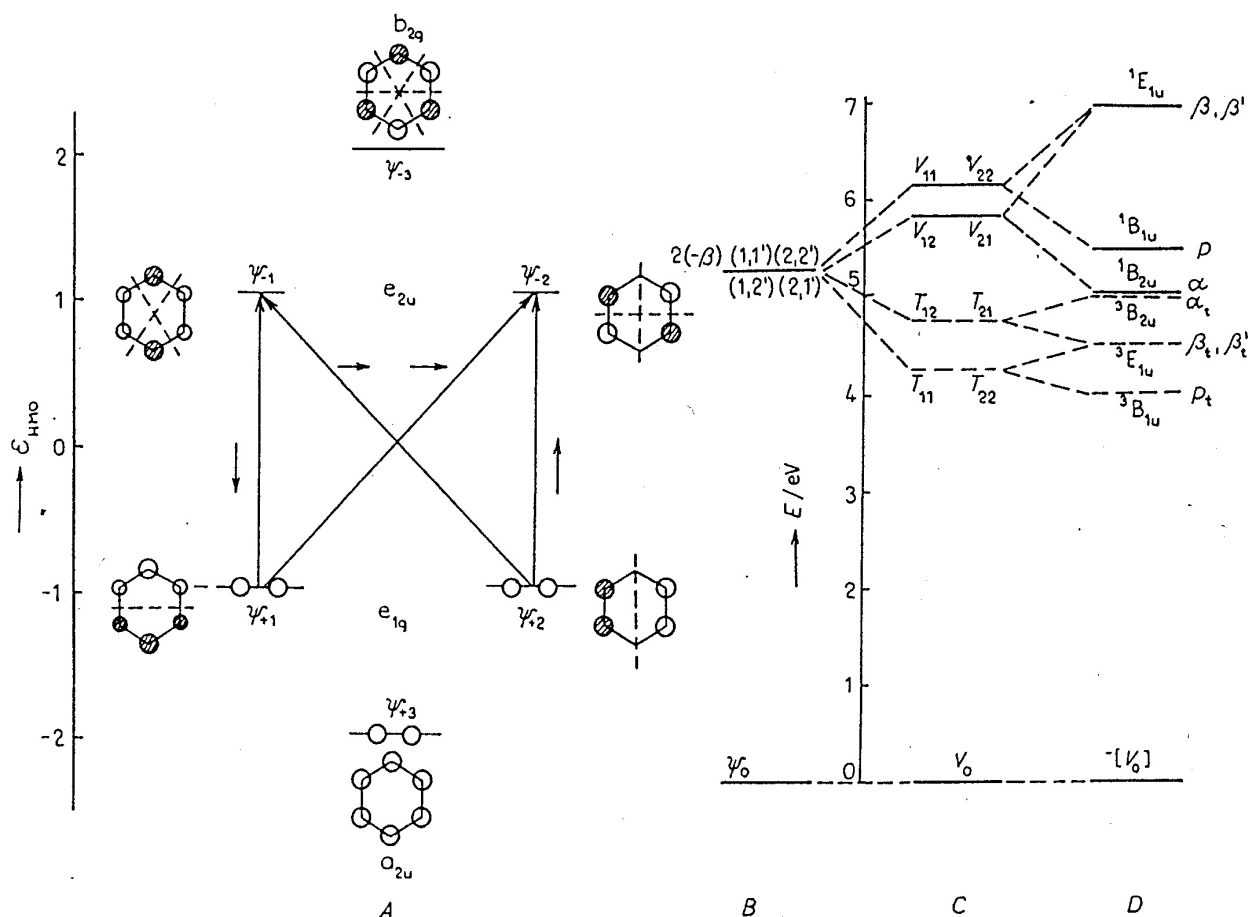
Absorpční spektra jsou obvykle tvořena pásy širokými řádově desítky nm (tisíce cm^{-1}) s více či méně (vůbec) zdůrazněnou tzv. vibrační strukturou.

Název "elektronová absorpční spektroskopie" se vztahuje k tomu, že podstatou jevu je předání energie fotonu molekule a její přechod ze základního elektronového stavu do excitovaného elektronového stavu. Vzhledem k tomu, že excitované elektronové stavy bývají popisovány na základě MO přístupu, lze pojem "elektronový" odvodit i od toho, že v rámci absorpce (excitace) molekuly dochází k přechodu elektronu z jednoho MO do jiného.

Nikoli čárové (jako u atomů) ale pásová struktura spektra víceatomových molekul souvisí s tím, že každému elektronovému stavu přísluší celá řada vibračních (popсанých např. pomocí anharmonického oscilátoru) a rotačních (viz tuhý rotátor) stavů.

Elektronové přechody mohou být nejrůznějšího typu v závislosti na tom, mezi jakými elektronovými stavy probíhají. Kvantově chemické metody jsou obecně schopny na základě výpočtu elektronové struktury kvantitativně předpovědět průběh spektra (polohu, intenzitu a event. šířku absorpčních pásů). Nutno ovšem říci, že

jednoduché kvantově chemické MO metody typu HMO poskytnou jen omezenou výpověď, mnohdy dokonce zavádějící. Ilustrací tohoto tvrzení je obr. 2- , kde je ukázáno, že charakter spektra benzenu v UV oblasti (tzv. α , P a β , β' pásy) lze interpretovat teprve poté, co získané MO (z HMO nebo SCF) doplníme o vliv elektronové repulze a provedeme omezenou konfigurační interakci (LCI). Navíc u mnoha molekul jsou významné i přechody s účastí elektronů typu n , σ , takže π -elektronové přiblížení nestačí a je třeba použít "all valence" metodu, např. typu CNDO/S.



Obrázek 2-41. Energetický diagram hladin molekulových orbitalů a elektronových stavů molekuly benzenu: A - orbitální energetické hladiny v aproximaci HMO (krátké šipky znázorňují směr a velikost vektorů momentu přechodu); B - energetické termy získané v aproximaci HMO (respektování elektronové repulze); C - energetické hladiny elektronových konfigurací; D - energetické hladiny elektronových stavů po konfigurační interakci (1. řádu). ϵ je udáno v násobcích β .

Dále si rozebereme jednotlivé typy přechodů podrobněji. Začneme rozdílnou polohou S_n a T_n stavů příslušejících v MO popisu přechodu elektronů mezi týmiž MO a lišících se jen celkovým spinem. Je-li přechod spojen s přeskokem elektronu z i -tého do a -tého MO, lze psát pro energie přechodu:

$${}^1\Delta E_{i \rightarrow a} = \epsilon_a - \epsilon_i - J_{ia} + 2K_{ia}$$

$${}^3\Delta E_{i \rightarrow a} = \varepsilon_a - \varepsilon_i - J_{ia}$$

kde ε_a (resp. ε_i) je energie a-tého (resp. i-tého) SCF MO a J_{ia} resp. K_{ia} jsou dva různé typy integrálů zohledňujících elektronovou repulzi. J_{ia} se nazývá coulombický a K_{ia} výměnný integrál a má tvar:

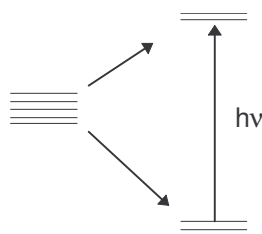
$$K_{ia} = \iint \varphi_i^*(1) \varphi_a(1) g(1,2) \varphi_i^*(2) \varphi_a(2) d\tau_1 d\tau_2 .$$

Rozdíl energií odpovídajících S a T stavů (tzv. S-T štěpení) je tedy roven $2K_{ia}$, který se někdy nazývá Fermiho korelační energie. Obecně platí, že:

- 1) $K_{ia} > 0$, \Rightarrow S vždy energeticky výše, než odpovídající T stav.
- 2) K_{ia} je tím větší, čím je větší prostor, kde se současně rozprostírají φ_i a φ_a , z čehož plyne, že S-T štěpení je velké pro $\pi \rightarrow \pi^*$ přechody a naopak malé pro $n \rightarrow \pi^*$ přechody.

Poznamenejme jen, že přechody se změnou spinové multiplicity (např. $S_0 \rightarrow T_n$) nebývají běžně v absorpčních spektrech pozorovány (viz kapitola 2.7.3).

Mezi organickými barvivy nalezneme dva typy sloučenin, a to samotné "čistě" organické molekuly (přechodům v nich se budeme dále věnovat) a kovokomplexní sloučeniny, u nichž se může vyskytovat typ přechodů, které za prvé spadají do VIS oblasti, ale za druhé mají velmi nízkou intenzitu ($\varepsilon_{\max} < 50 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\Delta l = 0 \Rightarrow$ zakázaný přechod), takže nemohou za barevnost organických kovokomplexních barviv zodpovídat a navíc bývají překryty intenzivnějšími přechody spojenými se změnami v obsazení MO čistě na ligandech. Jedná se o molekulu, v jejichž centru leží atom (iont) přechodového kovu a je víceméně symetricky obklopen koordinčně vázanými ligandy (v případě barviv se např. jedná o azobarviva s hydroxyly v o-polohách). Tyto tzv. d-d přechody jsou spojeny s tím, že původně (v atomu) 5 degenerovaných AO (např. 3d) se v poli ligandů rozštěpí (obr. 2-42).

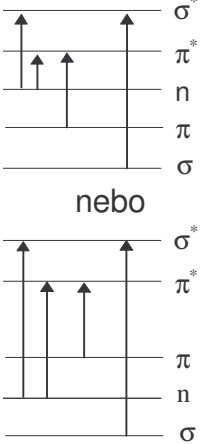


Obrázek 2-42. Vznik d-d přechodů rozštěpením 3d hladin v poli ligandů

Energetický rozdíl mezi rozštěpenými hladinami odpovídá energii fotonu o λ_{\max} z viditelné oblasti spektra (např. 500 nm pro oktaedrické uspořádání ligandů kolem Ti^{3+}).

V "čistě" organických molekulách lze nalézt následující typy přechodů (tabulka 2- 8).

Tabulka 2-8. Typy přechodů v organických molekulách

Typy přechodů	Mullikenova notace	MO notace
uspořádání MO bývá buď 	$N \rightarrow R$ (Rydbergovy)	Změna hlav. el. čísla n \Rightarrow pouze VUV (jako v izolovaných atomech)
	$N \rightarrow V$	$\sigma \rightarrow \sigma^*$ (VUV) $\pi \rightarrow \pi^*$ (UV, VIS) (vazeb. MO \rightarrow antivazeb. MO)
	$N \rightarrow Q$	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$ (nevazeb. MO \rightarrow antivazeb. MO)

VUV znamená vzdálená ultrafialová oblast spektra, UV ultrafialová, VIS viditelná, IČ (nebo IR) infračervená

Pro barevnost barviv bývá rozhodující poloha nejdélnějšího (prvního $S_0 \rightarrow S_n$) absorpčního pásu.

Pásy typu $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (alifatické sloučeniny) spadají do VUV oblasti, např. CH_4 má $\lambda_{\text{max}} = 173 \text{ nm}$, C_2H_6 má $\lambda_{\text{max}} = 135 \text{ nm}$, takže nad 200 nm neabsorbují. Z tohoto důvodu jsou naopak výhodné jako rozpouštědla pro fotochemické reakce (např. hexan) či rozpouštědla pro měření spekter v UV a VIS oblasti.

Pásy typu $n \rightarrow \sigma^*$ už mohou být v blízké UV oblasti spektra (nikoli však ve VIS). Např. CH_3OH má $\lambda_{\text{max}} = 187 \text{ nm}$, CH_3NH_2 215 nm , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 227 nm .

2.7.2 Energie $n\pi^*$ a $\pi\pi^*$ přechodů

Do viditelné oblasti spektra mohou spadat $\pi \rightarrow \pi^*$ přechody u molekul s velkým konjugovaným systémem a $n \rightarrow \pi^*$ přechody u molekul, v nichž je energeticky vysoký volný elektronový pár nezapojený do konjugace. Tyto typy přechodů se zásadně liší nejméně ve dvou charakteristikách.

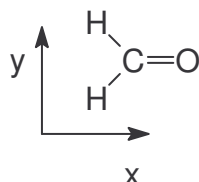
1) $\pi\pi^*$ mohou být až o dva řády intenzivnější (viz kap. 7.3), a tak jsou to výhradně ony, které odpovídají za barevnost opravdových organických barviv (ne každá barevná látka je barvivem).

2) Zatímco π a π^* molekulové orbitály jsou rozprostřeny přes celou molekulu (resp. celý její konjugovaný systém vzniklý překryvem $2p_z$ atomových orbitalů), jsou n -molekulové orbitály lokalizovány na jediném atomu (např. N v pyridinu). Proto

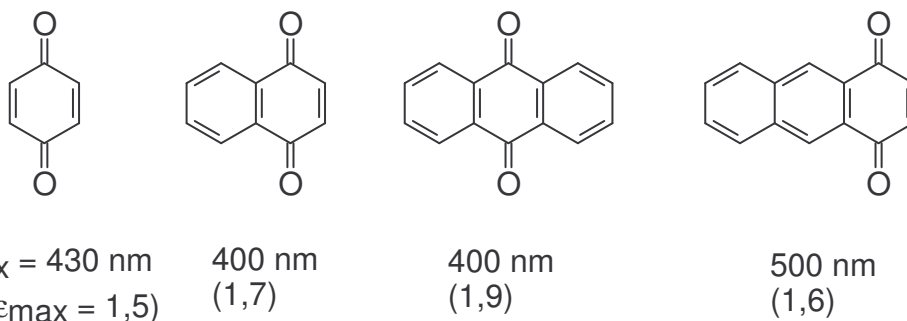
mluvíme o $\pi\pi^*$ přechodech jako o delokalizovaných, zatímco $n\pi^*$ jsou částečně lokalizované, což se projeví tím, že se jejich energie tolik nemění s velikostí π -elektronového systému.

Uvedme si tedy nejprve některé příklady $n\pi^*$ přechodů na nejtypičtějším sloučeninách (pravidlem k zapamatování je “dvojná vazba na heteroatomu”).

1) Karbonyl, resp. chinon

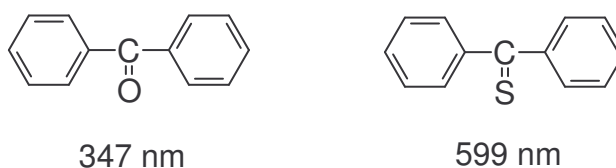


Formaldehyd má $\lambda_{\max} = 270$ nm, kde O hybridizovaný $sp \rightarrow 1$ VEP + σ (C-O), $2p_z \rightarrow \pi$, $2p_y \rightarrow 1$ VEP (to je ten n). Následující obrázek 2-43 ukazuje maxima absorpce řady chinonů.



Obrázek 2-43. Maxima absorpce a molární absorpční koeficienty chinonů

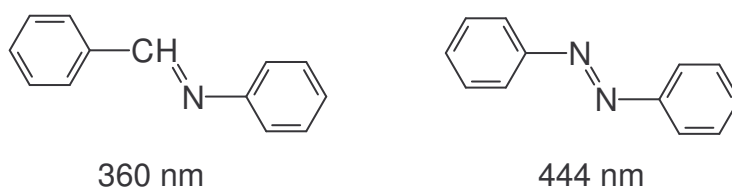
Na dalším obrázku 2-44 je ukázán vliv heteroatomu na vlnovou délku maxima. Platí, že heteroatomy s nižší elektronegativitou (např. S má elektronegativitu nižší než O) mají méně stabilní n-MO (to je více energetické) (ionizační potenciál O je 13,6 eV, S má ionizační potenciál 10,4 eV).



Obrázek 2-44. Vliv heteroatomu na maximum absorpce u podobných sloučenin

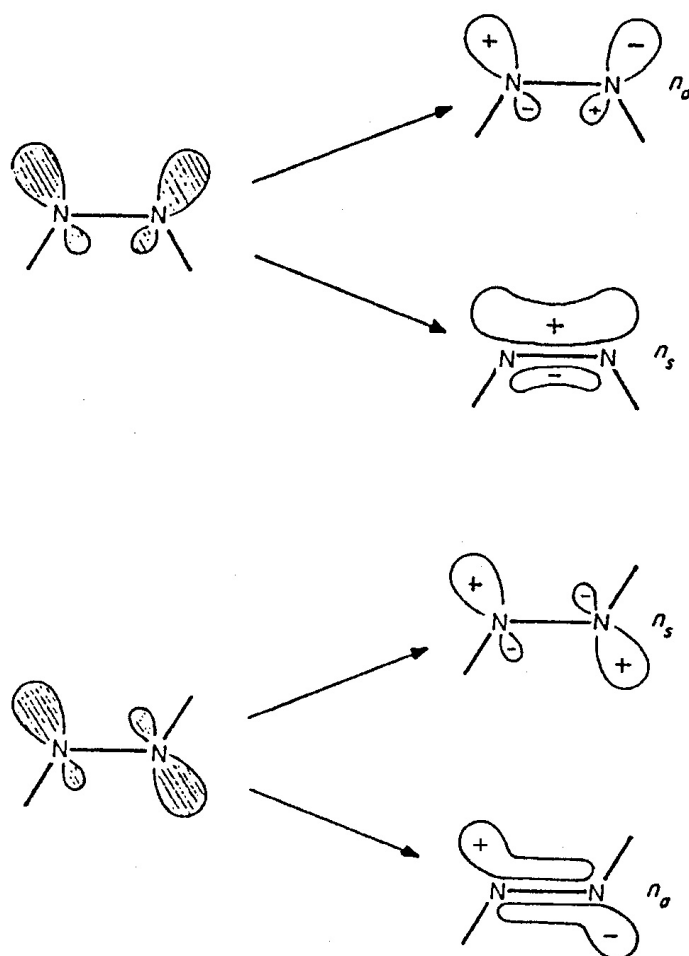
2) Imino, resp. azosloučeniny

Na dalším obrázku 2-45 jsou maxima absorpce nejjednodušší imino a azosloučeniny.



Obrázek 2-45. Maximum absorpce benzalanilinu a azobenzenu

Dusík v benzalanilinu či v azobenzenu má stejný charakter jako v pyridinu. Rozdíl je mezi benzalanilinem a azobenzem v tom, že u azobenzenu dva sousední n páry na dusících spolu interagují a vytváří jeden vazebný a jeden antivazebný molekulový orbital (obrázek 2-46).

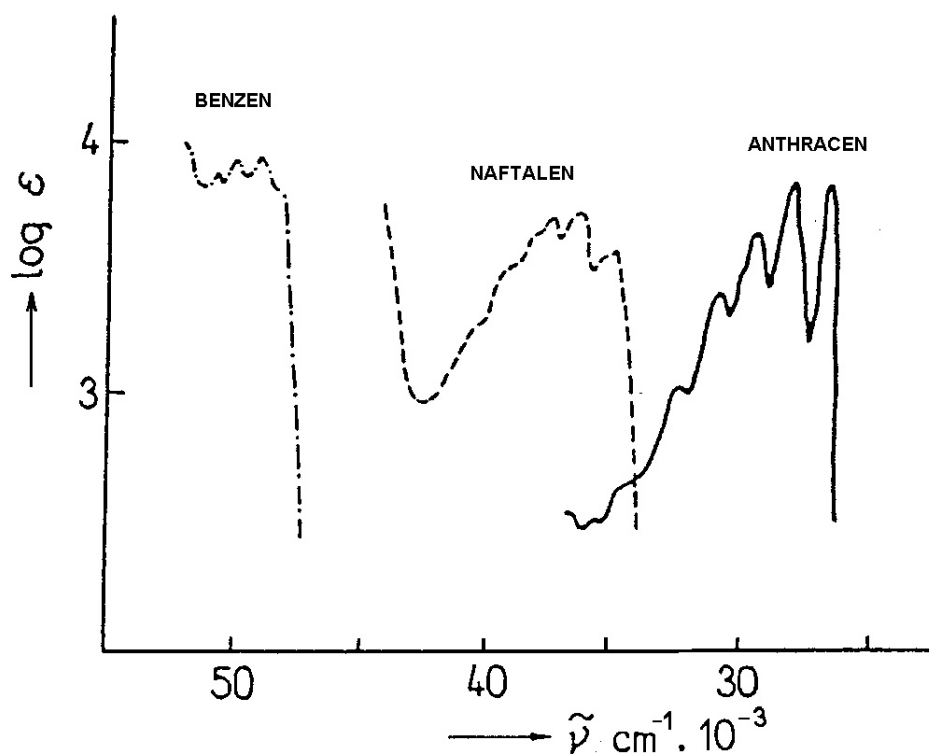


Obrázek 2-46. Interakce nevazebných orbitalů cis a trans azoskupiny
s – symetrický, a – antisymetrický

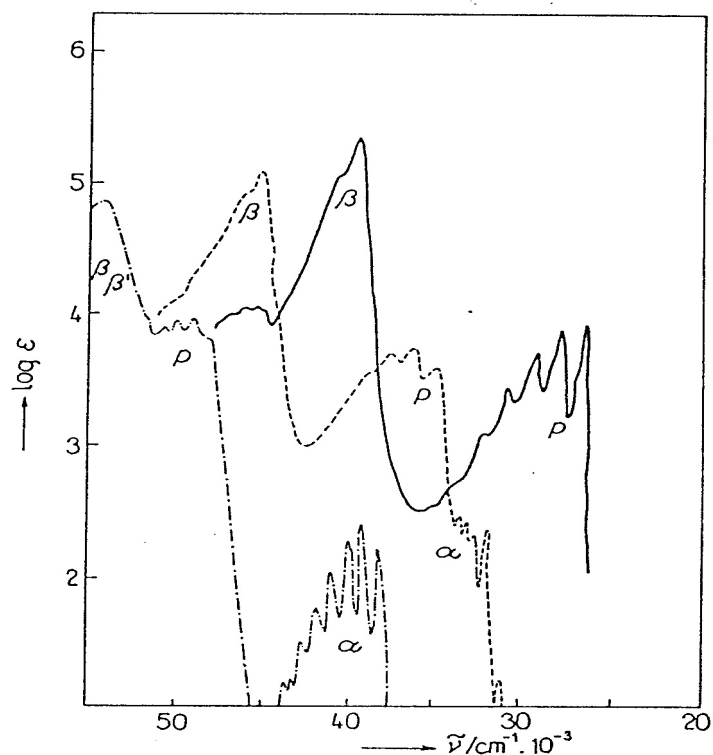
Vzhledem ke klíčovému významu π^* přechodů pro barevnost barviv, budeme v dalších přednáškách podrobně rozebírat vztah mezi strukturou π -konjugovaných sloučenin (barviv) a polohou nejnižšího π^* pásu (barevností). Zde si uvedme jen vývoj λ_{\max} (maximum absorpce) pro nejdouhovlnnější přechod polyenů typu HOMO-LUMO:

ethylen	163 nm
1,3-butadien	217 nm
1,3,5-hexatrien	251 nm
1,3,5,7-oktatetran	304 nm
1,3,5,7,9-dekapentaen	334 nm

U lineárně kondenzovaných aromatických uhlovodíků je situace poněkud komplikovanější, neboť inenzivní tzv. p-pás (typu HOMO-LUMO) je zároveň nejdélnější teprve u antracenu a nikoli u benzenu a naftalenu (obr. 2-47). U těch jsou délnější pásy ze symetrických důvodů zakázané a teprve LCI odhalila, že se jedná o α -pásy.

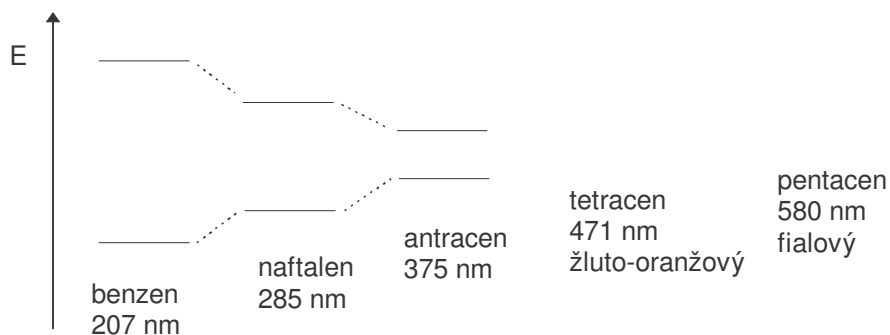


Obrázek 2-47. Batochromní posun absorpčních pásů p (para) (1L_a) pro první tři členy anelační řady benzenu, naftalenu a anthracenu.



Obrázek 2-48. Elektronová absorpční spektra (absorpční pásy α , p (para), β a β') molekul benzenu (· · · · ·), naftalenu (----) a anthracenu (—) v hexanu.

Teprve identifikujeme-li p -pásy ve spektrech, vidíme progresivní vývoj barevnosti s růstem konjugovaného systému tak, jak se k sobě přibližují hraniční molekulové orbitály (obr. 2-49).



Obrázek 2-49. Přibližování HOMO-LUMO lineárních aromatických uhlovodíků

2.7.3 Intenzita a tvar absorpčních pásů

Intenzita (pravděpodobnost) přechodu indukovaného oscilujícím elektrickým polem světelné vlny mezi dvěma stavy je úměrná čtverci integrálu momentu přechodu. Pro elektronový přechod hodnota momentu přechodu je dána integrálem:

$M = \int \psi' \mu \psi d\tau$, kde ψ' značí excitovaný stav, μ je operátor a platí, že:

$$\mu = \mu_n + \mu_e \text{ (interagují jádra i elektrony).}$$

V BO aproximaci lze napsat: $\psi = \psi_v \psi_e \psi_s$, takže platí součin tří integrálů:

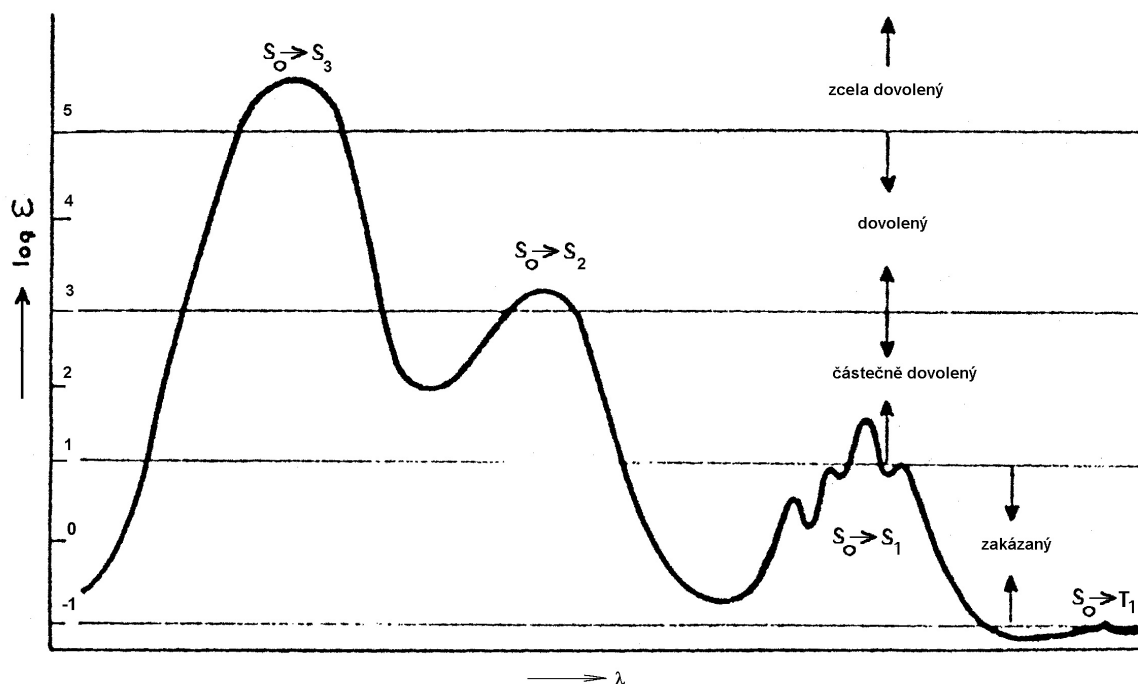
$$M = \int \psi_v^* \psi_v d\tau_n \int \psi_e^* \mu_e d\tau_e \int \psi_s^* \psi_s d\tau_s,$$

kde první integrál je tzv. FC faktor (viz tvar pásů), druhý integrál vede k orbitalovým výběrovým pravidlům a třetí integrál vede ke spinovým výběrovým pravidlům.

Následující tabulka 2-9 a obrázek 2-50 ukazuje absorpční molární koeficienty.

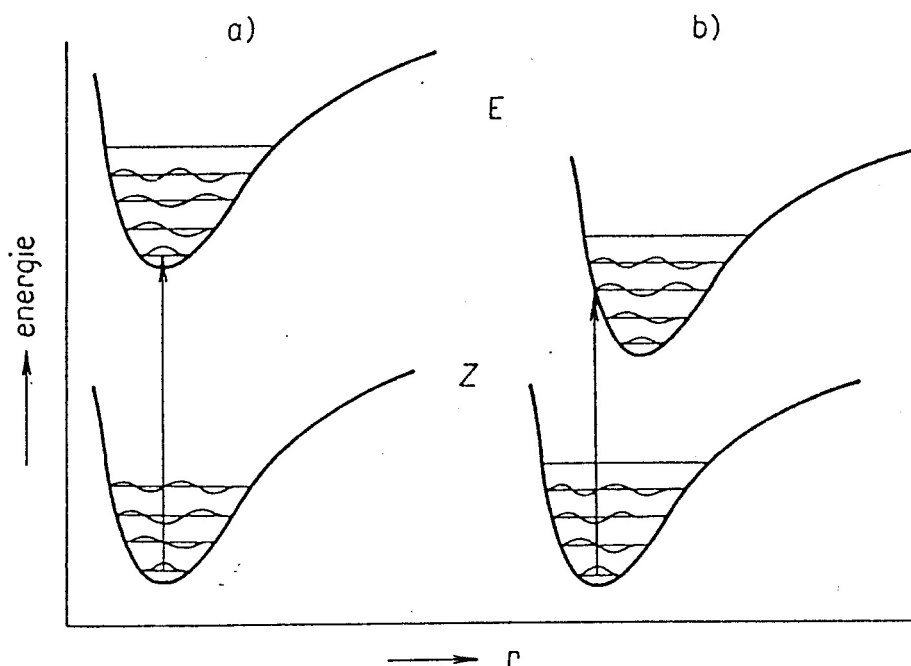
Tabulka 2-9. Absorpční molární koeficienty jednotlivých přechodů

Během přechodu	ϵ (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Poznámka
spinová zakázanost	$10^{-5} - 10^0$	$S_0 \rightarrow T_n$
spinová dovolenost & orbitalová zakázanost	$10^0 - 10^3$	
zcela dovolený	$10^3 - 10^5$	

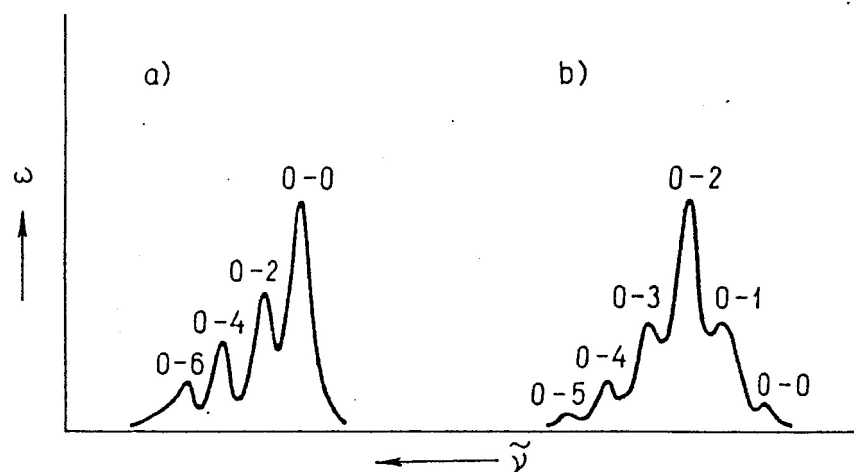


Obrázek 2-50. Absorpční molární koeficienty jednotlivých přechodů

Franck-Condonův princip - jádra se pohybují pomaleji, z čehož plyne, že přechod je vertikální (při téže geometrii základního stavu dané obvykle při pokojové teplotě vibronickým stavem $v = 0$). FC faktor - vibrační struktura spekter je dána překryvem vibračních vlnových funkcí základního a excitovaného elektronového stavu (obr. 2-51, 2-52).



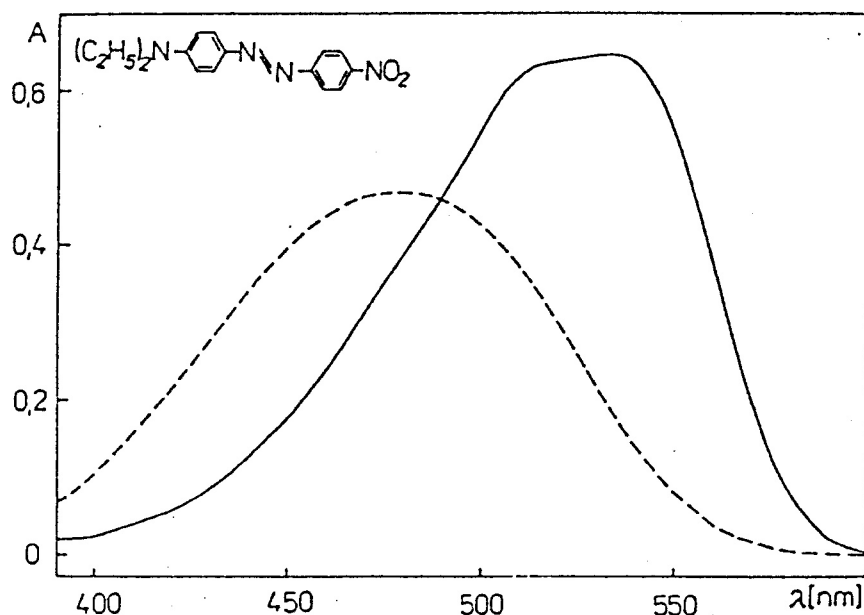
Obrázek 2-51. Vibrační vlnové funkce vkreslené do křivek potenciální energie. Rovnovážná vzdálenost r_0 je a) stejná jako v základním stavu nebo b) větší. V případě a) bude nejintenzivnější vibrační přechod 0-0, v případě b) přechod 0-2.



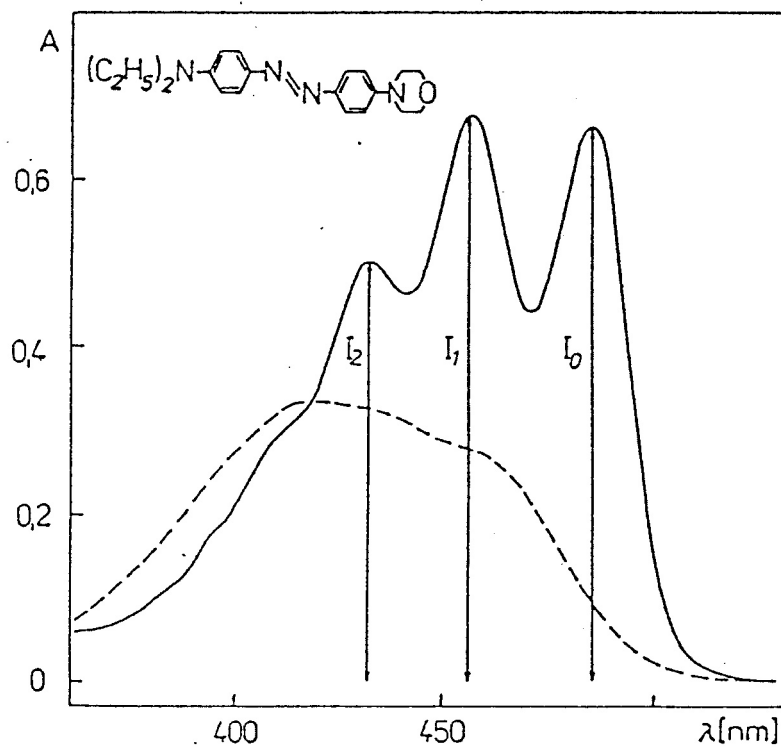
Obrázek 2-52. Vibrační struktura elektronového pásu.

V případě a) je vertikální přechod přechodem 0-0, v případě b) je jím přechod 0-2.

To, který vibrační pás bude nejintenzivnější (určuje polohu λ_{\max} v rámci elektronového pásu) závisí na vzájemné poloze hyperploch. Často ovšem vibrační struktura není patrná (u polyatomických molekul musí být jedna vibrace - obvykle totálně symetrické např. stretching dvojně vazby - výrazně intenzivnější). Toho lze dosáhnout i omezením ostatních modů rigiditou prostředí (organická skla při 77 K) (obrázky 2-53 a 2-54).

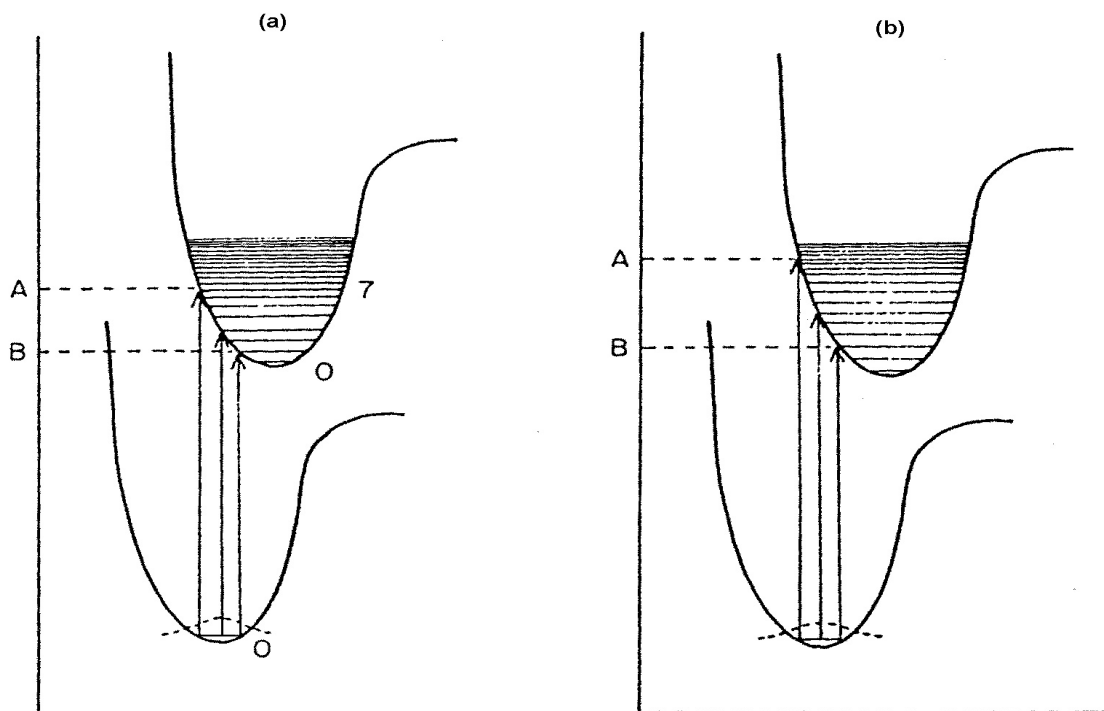


Obrázek 2-53. Absorpční spektrum 4'-nitro-4-(N,N-diethylamino)-azobenzenu při pokojové (- - -) a nízké (—) teplotě



Obrázek 2-54. Absorpční spektra při pokojové (- - -) a nízké (—) teplotě derivátu azobenzenu s vyznačením vibronických sub-pásů s intenzitami I_0 , I_1 , I_2 .

Šířka pásu určuje často brilantnost (úzký pás) či kalnost (široký pás) barviv. Např. u kovokomplexních barviv, kde dochází k superpozici pásu mnoha izomerů barviv. Šířka pásu obecně také souvisí se vzájemnou polohou hyperploch (obr. 2-55).



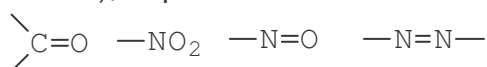
Obrázek 2-55. Relativní pozice základního a excitovaného stavu Morseových křivek pro (a) úzký absorpční pás, a (b) široký absorpční pás. Šířka pásu je dána vzdáleností AB.

2. 8. Klasifikace barevných organických molekul

2.8.1 Historie kvalitativních teorií barevnosti

Dosud vykládané kvantově chemické postupy slouží jako základ v současné době jediné teorie barevnosti (elektronové), schopné vysvětlit barevnost všech organických sloučenin, a to kvantitativně. Je založena na existenci elektronových stavů, popsaných pomocí molekulových orbitalů, a dokáže předpovědět jak energetické rozdíly mezi nimi (tedy světlo, jakých vlnových délek bude absorbováno), tak i pravděpodobnost elektronového přechodu mezi nimi (tedy intenzitu absorpce, vyjádřenou např. pomocí ϵ). Je nutno si ovšem uvědomit, že počátky kvantové teorie byly dány publikací SCHR v roce 1927, zatímco syntéza nejrozličnějších typů barevných sloučenin probíhala již v 2. polovině 19. století. Od té doby se také datují pokusy určit pravidla, jimiž se vztah struktura - barevnost řídí. Nutno říci, že tyto teorie, které předcházely elektronové teorii barevnosti měly vesměs pouze kvalitativní charakter.

Nebudeme se těmito teoriemi zabývat, neboť je nepotřebujeme. Máme totiž vybudovány základy umožňující zkoumat vztah struktura - barevnost na základě moderní elektronové teorie, mající kvantitativní charakter. Je však třeba zmínit, že část chemiků postrádajících tyto základy uvažuje v termínech vytvořených Wittem roku 1876 dodnes. Jak poznamenává Griffiths, termíny chromofor, chromogen a auxochrom nemají žádnou striktní definici a snad proto jsou tak populární. Wittova představa byla následující. Je-li do bezbarvé organické sloučeniny zavedena nenasycená skupina (chromofor), např.



vznikne barevná sloučenina (chromogen), např. azobenzen nebo antrachinon, která však ještě není barvivem, neboť její barevnost je slabá (my víme, že je dána $n\pi^*$ přechody). Teprve zavedení další skupiny (auxochromu), např. -OH, -NH₂, -SH, barvu zintenzivní a molekula se stává barvivem. My dnes termín auxochrom nahrazujeme termínem „elektron-donorní skupina“ (Wizinger roku 1926).

Vedle této teorie existovaly i další - koordinačně nenasycených atomů (Pfeifer r. 1911) nebo chinoidní (Armstrong r. 1888).

My na tyto teorie v dnešní a příští přednášce navážeme ve dvou směrech. Budeme nejprve klasifikovat barevné organické molekuly „podle typu chromogenu“. To je možno udělat mnoha způsoby, přičemž my zvolíme klasifikaci dle Johna Griffithse („Colour and Constitution of Organic Molecules“, Academic Press, 1976). Nutno poznamenat, že tato klasifikace není ani zdaleka obecně přijímaná, ale asi nejloubežji vystihuje vztah struktura - barevnost. Jiné klasifikace se většinou více drží tradičního barvářského dělení (azobarviva, antrachinony, ftalocianiny, triarylmethiny atd.). Vedle klasifikací „dle chromogenu“ je v barvářských učebnicích častá i klasifikace „dle použití“ (kyselá, bázičná, přímá, reaktivní, disperzní, kypová, atd.).

Druhým styčným bodem příští přednášky s předchozími teoriemi bude její kvalitativnost. To znamená, že se budeme snažit nalézt pravidla, podle nichž se jednotlivé obecné strukturní rysy (např. planarita, nebo ionizace, nebo velikost konjugovaného systému) promítají do barevnosti různých typů chromogenů. Ke kvalitativnímu přístupu se vrátíme v přednášce pojednávající o PPP výpočtech absorpčních spekter.

2.8.2 Klasifikace chromogenů

Griffiths rozděluje barevné molekuly do následujících tříd.

a) $\pi\pi^*$ chromogeny, které jsou barevné díky své charakteristické skupině, např.



b) Donor-akceptorní chromogeny s α) jednoduchým nebo β) komplexním akceptorem.

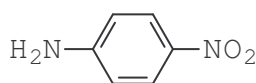
c) Acyklické a cyklické polyeny.

d) Chromogeny cyaninového typu.

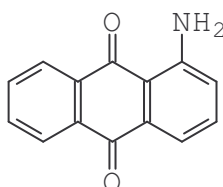
Skupiny $b\alpha$, $b\beta$, c a d si představíme podrobněji a jednomu z představitelů nejvýznamnější skupiny ($b\beta$) - azosloučenina - budeme věnovat celou přednášku.

2.8.2.1 Donor-akceptorní chromogeny

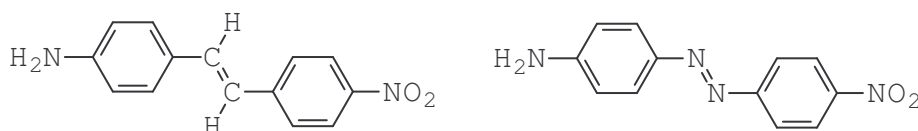
Do této skupiny patří většina komerčně významných barviv a pigmentů. Molekuly obsahují elektron-donorní skupinu (atom obsahující volný elektronový pár v $2p_z$ orbitalu) přímo zapojenou do konjugovaného systému $2p_z$ orbitalů, takže volný elektronový pár je částečně delokalizován v π -systému. Elektronová hustota se tak přesouvá z donoru na zbytek molekuly. Pokud je jejím příjemcem lokalizovaná např. funkční skupina (např. $-\text{NO}_2$) hovoříme o **jednoduchém akceptoru**, např.



Pokud je naopak příjemcem elektronové hustoty více atomů chromogenu, hovoříme o **komplexním akceptoru**, např.



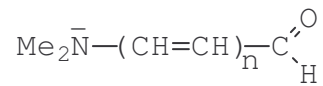
Například ze dvou π -izoelektronových molekul:



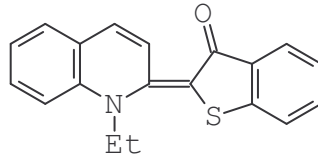
je první systém s jednoduchým akceptorem (stilben slouží jen jako konjugovaný můstek mezi donorem NH_2 a akceptorem NO_2), zatímco druhý je komplexní, neboť dusíky azovazby samy (vedle nitroskupiny) jsou efektivním akceptorem.

Jednoduchým akceptorem může být:

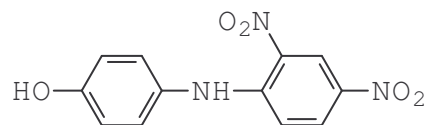
a) **karbonyl**, např. v merocyaninech, které mají obecnou strukturu:



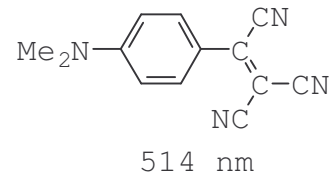
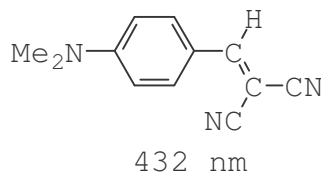
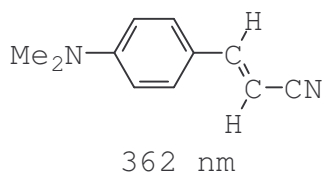
například barvivo:



b) nitroskupina, např. v nitrodifenylaminech (disperzní žlut):

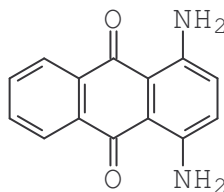


c) kyanoskupina, např.

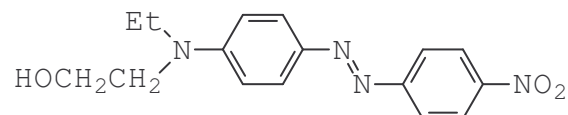


Sloučeninami s **komplexním akceptorem** jsou např.:

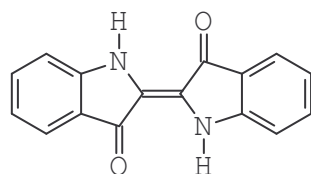
a) Donor-substituované chinony, např. disperzní violeť:



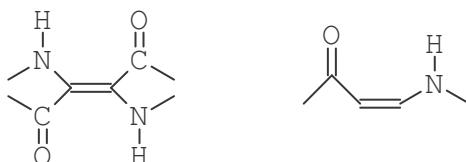
b) Donor-substituované azosloučeniny, např. disperzní červeně:



c) Indigo a jeho deriváty, např. kypová modř:

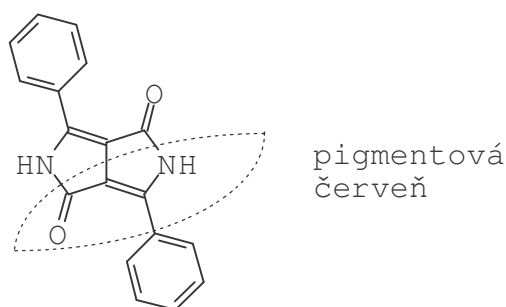


Indigo připomíná spojení dvou merocyaninů společnou ethylenovou vazbou (cross-linking).



Pro takový typ barevných sloučenin se používá termín H-chromofor (Kleisinger, Lüttke 1964).

Poznámka - H-chromofor lze také vystopovat v asi nejmodernějších pigmentech typu DPP (diketopyrrolopyrrol, Iqbal 1983):

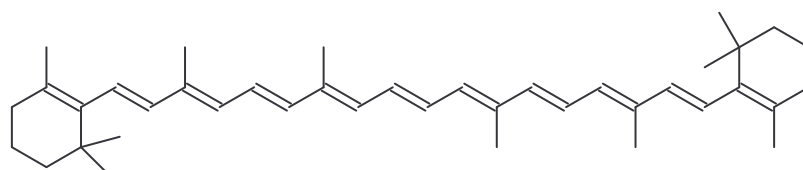


2.8.2.2 Acyklické a cyklické polyeny

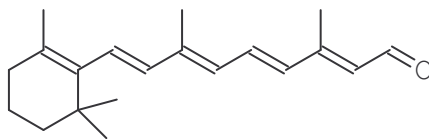
Jedná se o systémy s tak velkým π -elektronovým systémem (tolika $2p_z$ konjugovanými centry), že jeho absorpce již spadá nikoli do UV, ale VIS oblasti. Charakteristické je, že mají tolik π -elektronů, kolik je sp^2 hybridizovaných center (žádné substituenty přispívající dvěma elektrony). Charakteristické jsou pro ně minimální změny elektronové hustoty.

Patří k nim mnoho na první pohled velmi odlišných sloučenin.

A/ Dlouhé lineární (acyklické) polyeny se silnou alternací vazeb, z nichž mnohé jsou významnými přírodními barvivy, například β -karoten (oranž, 453 nm, $\epsilon = 139000$):

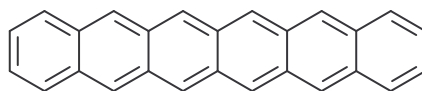


nebo retinal (s opsinem dává rhodopsin – viz lidské vidění):

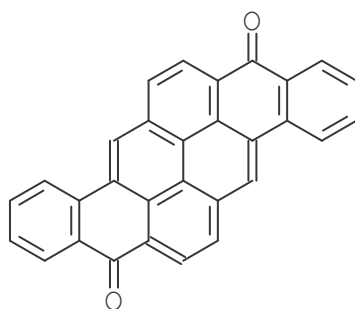


který má λ_{\max} je přibližně 500 nm.

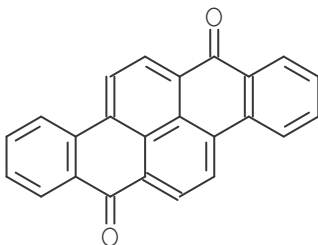
B/ Velké benzoidní uhlovodíky **s tendencí k aromatizaci, například hexacen je modrozelený s $\lambda_{\max} = 690$ nm:**



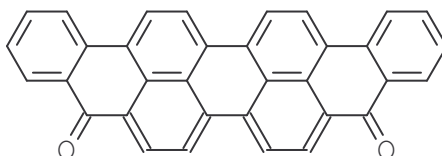
Patří sem i jejich chinony, jako jsou pyranthron (oranž):



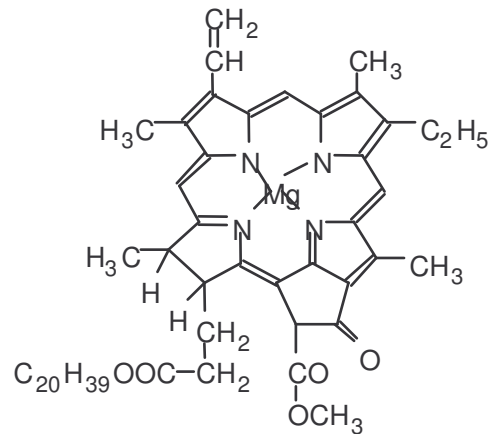
dibenzpyrenchinon (kypová žluť):



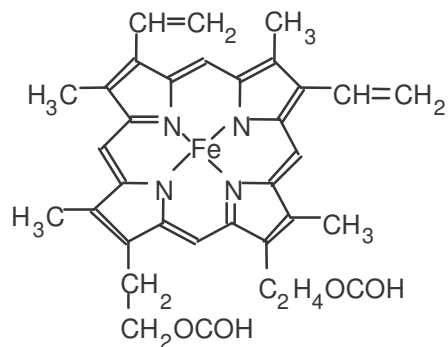
violanthron (556 nm, $\log \epsilon = 4.44$):



C/ Nebenzoidní alternující cyklické systémy, jako jsou například porfíny, kde příkladem je chlorofyl:

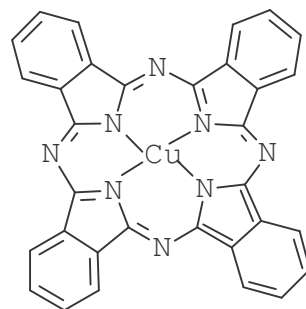


nebo červené krevní barvivo, hemin:

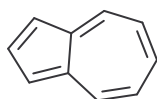


který vázaný na bílkovinu dává hemoglobin.

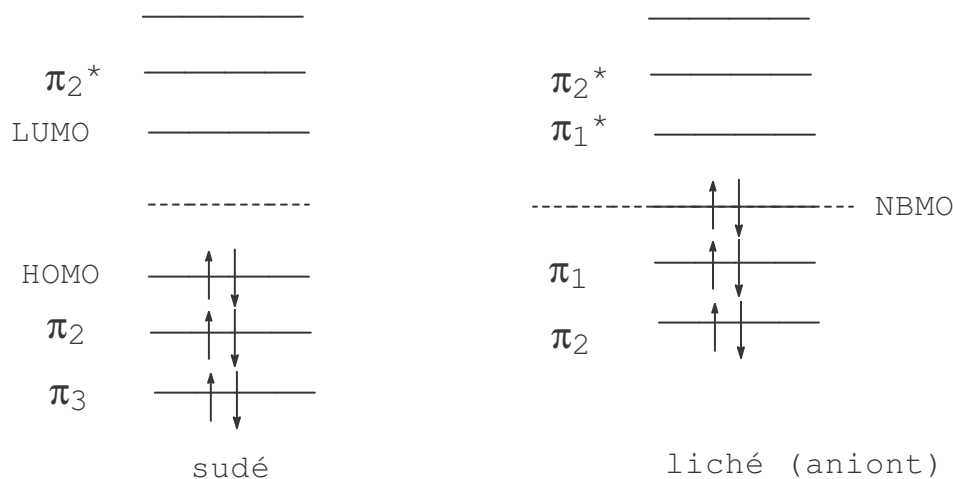
Příkladem průmyslově vyráběného modrého pigmentu je ftalocyanin mědi:



D/ Nealternující polyeny, které mají alespoň jeden cyklus s lichým počtem sp^2 center. Příkladem je azulen:



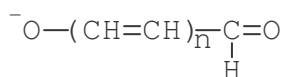
Pro tyto barviva neplatí tzv. párový teorém. Vyznačují se často velkým bathochromním posunem, kde zjednodušené vysvětlení podává následující obrázek 2-56, kde podrobnější výklad neprovedeme, protože tato barviva mají malý význam kvůli své nízké stabilitě.



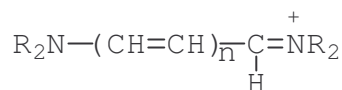
Obrázek 2-56. Hraniční obsazené a neobsazené orbitály pro alternující a nealternující polyeny

2.8.2.3 Chromogeny cyaninového typu

Mezi látky tohoto typu patří obecně oxonoly:



a cyaniny:

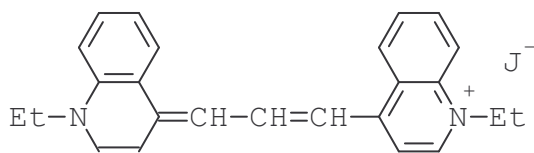


Opět, jako v případě nealternujících polyenů (azulen), se jedná o systémy s lichým počtem sp^2 center (ovšem alternující), u nichž mezi vazebnými π a antivazebnými π^* leží NBMO. Ten je u aniontů (oxonol) obsazen dvěma elektrony a nejnižší přechod je $\text{NBMO} \rightarrow \pi^*$. Naopak u kationtů (cyaniny) je nejnižší neobsazený a nejnižší přechod je $\pi \rightarrow \text{NBMO}$. Vzhledem k tomu, že NBMO je zhruba uprostřed mezi π a π^* vede v obou případech tento přechod ke zhruba stejným λ_{max} , a to velmi dlouhým, nežádka spadajícím do blízké IČ.

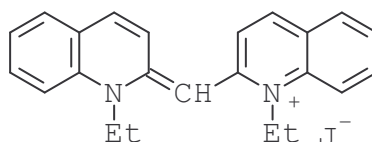
Poznamenejme ještě, oproti lineárním polyenům, se zřetelným střídáním jednoduchých a dvojných vazeb, je naopak distribuce elektronové hustoty v řetězcích cyaninového typu velmi uniformní.

Do této skupiny patří následující barviva.

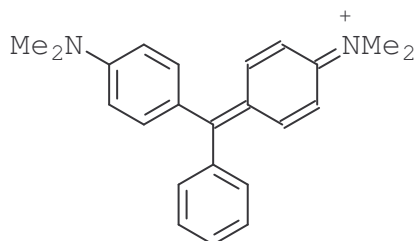
A/ Samotná cyaninová (polymethinová) barviva, z nichž mnohá silně fluoreskují, například laserové barvivo kryptocyanin:



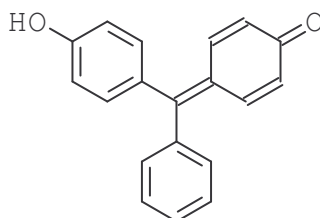
Nebo pseudocyanin (635 nm) sloužící jako optický sensibilizátor do fotografických emulzí (viz Funkční barviva):



B/ Di- a triarylmethanová barviva, substituovaná amino či hydroxylovou skupinou, například Malachitová zeleň (621 nm, 427 nm):



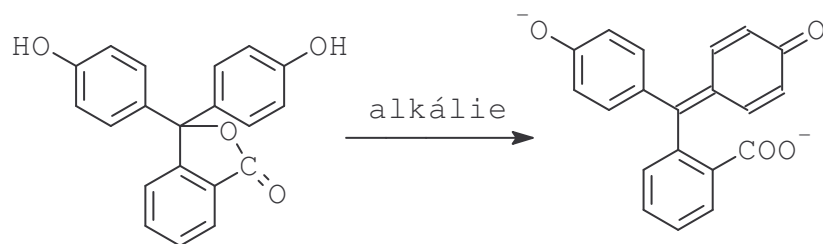
nebo benzaurin:



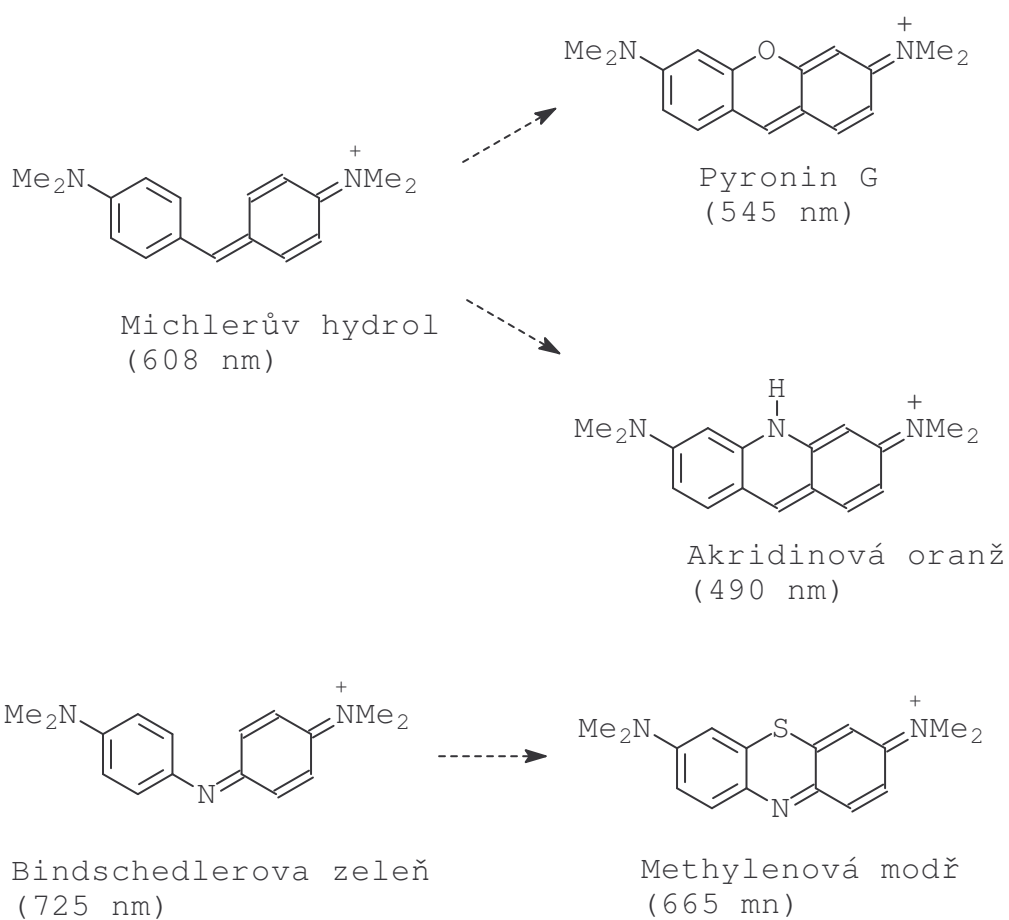
který je v neutrálním prostředí žlutý (416 nm), zatímco v alkalickém prostředí je fialový (chromofor je aniont $-O^-$).

Di- a triarylmethanová barviva vynikají obecně vysokými absorpčními molárními koeficienty.

Vzhledem k tomu, že jejich barevnost závisí na pH, používají se jako indikátory. Nejznámější je asi fenolftalein, který jako lakton je bezbarvý a teprve při $\text{pH} = 8,4$ je intenzivně červený (552 nm):



C/ Heteroanaloga diarylmethanů:



2.9 Barevnost aromatických azosloučenin

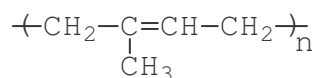
2.9.1 Obecná pravidla barevnosti

V úvodu minulé kapitoly jsme konstatovali, že předchozí teorie barevnosti byly pouze kvalitativní a že námi používaná elektronová teorie má kvantitativní charakter. Víme, že barevnost molekuly lze určit (vypočítat) na základě vyšetření elektronové struktury (MO a jejich obsazení). Přesto existují určitá obecná kvalitativní pravidla popisující vztah mezi strukturou a barevností, která umožní odhadovat barevnost bez počítání.

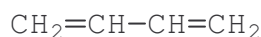
Tyto vztahy si shrneme do šesti pravidel, přičemž z hlediska naší klasifikace chromogenů lze říci, že obecně neplatí pro 1. skupinu ($n\pi^*$ chromogeny), plně platí pro 2. skupinu (nejdůležitější - donor-akceptorní chromogeny), převážně platí pro 3. skupinu (určitě pro alternující, ať již cyklické nebo acyklické systémy, omezeně pro nealternující) a jen částečně pro 4. skupinu (cyaniny - tam může být např. závislost na planaritě systému opačná).

2.9.1.1 Konjugovaný systém

Prodlužováním systému konjugovaných dvojných vazeb dochází k bathochromnímu posunu (a také k hyperchromnímu). Je nutné, aby dvojně vazby byly opravdu v konjugaci. Např. v kaučuku (polyisopren):


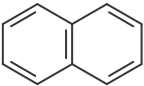
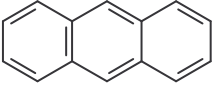


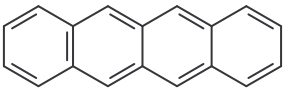
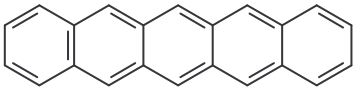
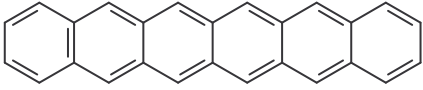
je až řádově 1000 dvojných vazeb, ale nejsou v konjugaci, takže absorpce přibližně činí 200 nm, zatímco butadien:



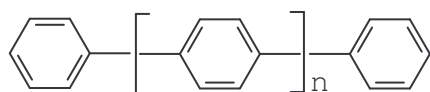
má pouze 2 dvojně vazby, ale v konjugaci, takže absorbuje při 210 nm. Příkladem mohou být lineární polyeny, lineráně anelované aromatické (benzenoidní) uhlovodíky (tab. 2-) nebo p-polyfenyleny (tab. 2-10) v kontrastu k m-polyfenylenům (tab. 2-11), u nichž je m-poloha prakticky do konjugace nezapojená.

Tabulka 2-10. Excitační energie a dlouhovlnné absorpční pásy aromátů

Sloučenina	Vzorec	E [kJ.mol ⁻¹]	λ_{max} [nm]	Barva
benzen		471	255	bezbarvý
naftalen		383	311	bezbarvý
anthracen		324	370	bezbarvý

tetracen		261	460	oranžový
pentacen		207	580	fialový
hexacen		173	693	modro-zelený

Tabulka 2-11. Dlouhovlnné absorpční pásy polyfenylenů



p-polyfenylen



m-polyfenylen

Sloučenina	n	λ_{\max} [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ [l.mol ⁻¹ cm ⁻¹]
bifenyl	0	251,3	20
p-terfenylen	1	280	33
p-quaterfenylen	2	300	50
p-quinquefenylen	3	310	62,5
p-sesquifenylen	4	317,5	80
m-terfenylen	1	251,5	39
m-quaterfenylen	2	252	64
m-quinquefenylen	3	252	80
m-novifenylen	7	253	184
m-duodecifenylen	10	253	283
m-quatuordecifenylen	12	253	283
m-sedecifenylen	14	255	320

Nemusí jít jen o čisté uhlovodíky. Následující tabulka 2-12 ukazuje barvu alifatických ketonů.

Tabulka 2-12. Barevnost ketonů

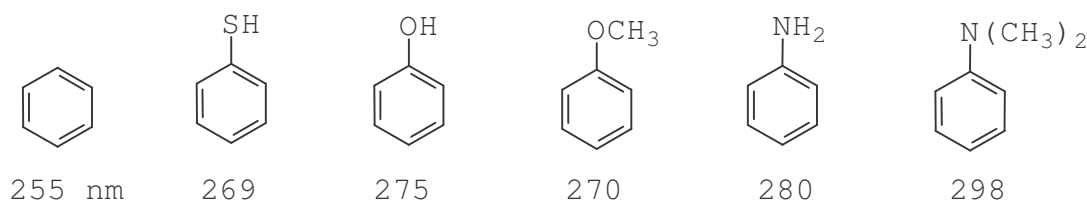
Sloučenina	Vzorec	Barva
aceton	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	bezbarvý
diacetyl	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	žlutý

acetylaceton	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-\text{CH}_3$	bezbarvý (přerušena konjugace)
2,3,4-pentantrion	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-\text{CH}_3$	oranžovo-červený

2.9.1.2 Polarizující substituenty

Zavedením elektrondonorních (nukleofilních) nebo elektronakceptorních (elektrofilních) substituentů do konjugovaného systému, dojde k bathochromnímu (a hyperchromnímu) posunu. Jedná se o tzv. elektronové působení substituentu - k tomu ještě přistupuje sterický efekt. Polarizující substituent vyvolává již v základním stavu částečné rozdělení náboje, které se přechodem do excitovaného stavu prohlubuje. Tomuto typu přechodů se říká CT (charge transfer) a u molekul se silným CT charakterem nemívají tyto přechody analogii z hlediska charakteru MO, mezi nimiž přechod probíhá, s parentním konjugovaným systémem.

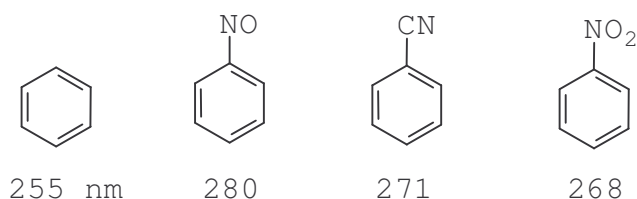
Příklad elektrondonorního působení ukazuje obrázek 2-57.



Obrázek 2-57. Vliv nukleofilních skupin na maximum absorpce derivátů benzenu

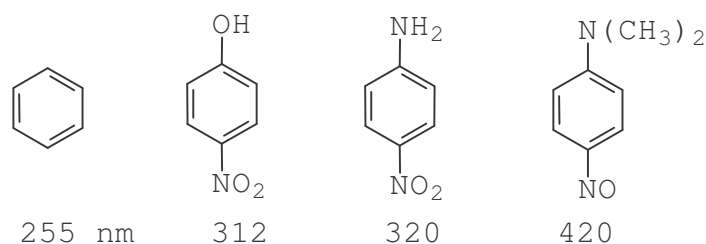
Čím silnějším donorem elektronů je substituent, tím je bathochromní efekt výraznější.

Příklad elektronakceptorního působení skupin ukazuje obrázek 2-58.



Obrázek 2-58. Vliv elektrofilních skupin na maximum absorpce derivátů benzenu

Zvlášť silný přenos náboje nastane při současné substituci donorními a akceptorními substituenty na opačných stranách konjugovaného systému (obrázek 2-59), kde dojde k dalšímu prohloubení bathochromního posunu.



Obrázek 2-59. Vliv elektrofilních a nukleofilních skupin na maximum absorpce derivátů benzenu

Také platí, že čím silnější je CT charakter přechodů, tím větší bývá závislost maxima absorpce na polaritě rozpouštědla, tzv. pozitivní solvatochromie.

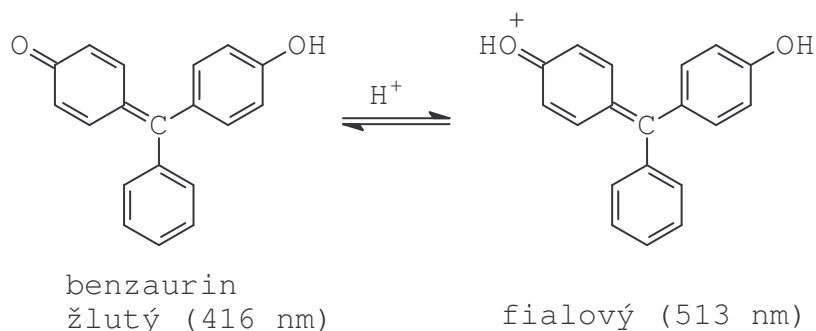
2.9.1.3 Ionizace

Platí, že jestliže ionizace zesiluje elektrondonorní nebo elektronakceptorní působení, dojde k bathochromnímu (a hyperchromnímu) posunu. Naopak, je-li ionizací původní charakter substituentu rušen, dojde k hypsochromnímu (a hypochromnímu) posunu.

V kyselém prostředí dochází k adici protonu na elektronakceptorní substituent, což prohloubí jeho charakter a vede k bathochromnímu posunu (obrázek 2-60).



Například:

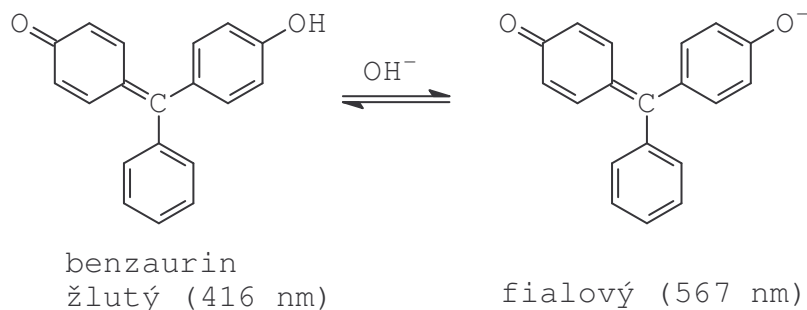


Obrázek 2-60. Protonizace elektron-donorních skupin barviv vedoucí k bathochromnímu posunu (vznik kationtu)

Hydroxy a merkapto skupiny jsou donory a tento jejich charakter se ještě prohloubí v alkalickém prostředí. Zůstaneme-li u příkladu benzaurinu, dojde opět k bathochromnímu posunu (obrázek 2-61).



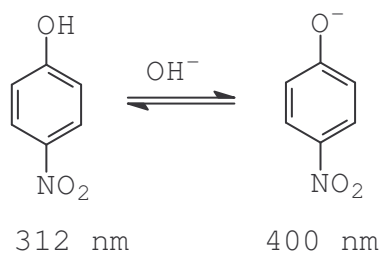
Například:



Obrázek 2-61. Ionizace elektron-donorních skupin barviv vedoucí k bathochromnímu posunu (vznik aniontu)

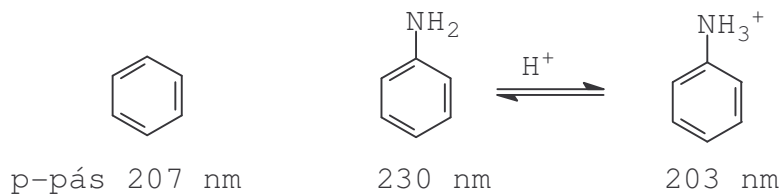
Výše uvedené příklady ukazují, že di- a triarylmethinová barviva slouží jako pH indikátory.

Podobně vede k bathochromnímu posunu ionizace hydroxylové skupiny u p-nitrofenolu (obrázek 2-62).



Obrázek 2-62. Ionizace p-nitrofenolu

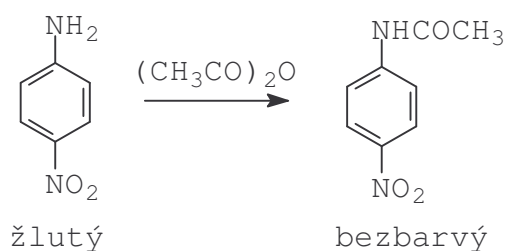
Ionizace aminoskupiny (opět elektron-donoru) probíhá v kyselém prostředí. Formováním amoniové skupiny dochází tak k zrušení donorního charakteru skupiny a tím k hypso- (a hypo-) chromnímu posunu (obrázek 2-63).



Obrázek 2-63. Ionizace anilinu

Vidíme, že protonovaný anilin se projevuje tak, jako by amoniový substituent vůbec neexistoval.

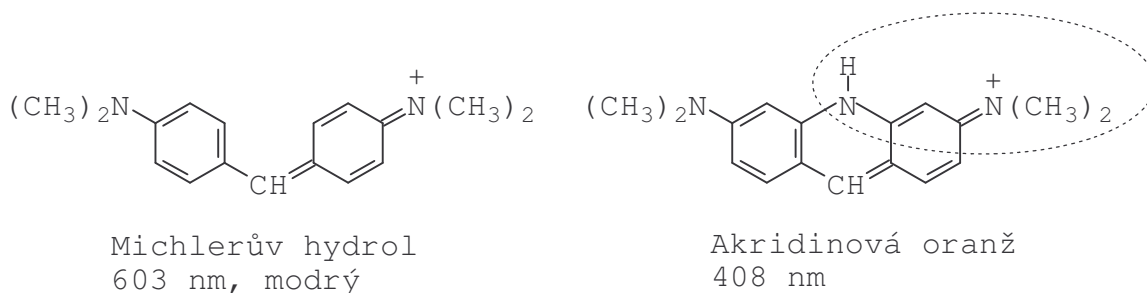
Podobný, ale slabší efekt jako protonace má na aminoskupinu její acylace (obrázek 2-64).



Obrázek 2-64. Acylace p-nitroanilinu

2.9.1.4 Heteroatom jako můstek

Všechny změny v molekule, které zmenšují trvalý posun elektronů, mají za následek hypsochromní posun. Takto působí „přemostění“ konjugovaného systému heteroatomem, které zkracuje velikost konjugovaného systému, přes který CT probíhá. Např. přemostěním Michlerova hydrolu se ze systému s 5-ti konjugovanými vazbami mezi donorem a akceptorem stane systém se 2 vazbami (obrázek 2-65).

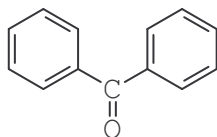


Obrázek 2-65. Rozdíl mezi Michlerovým hydrolem a akridinovou oranží

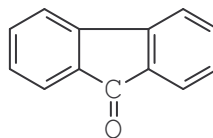
2.9.1.5 Planarita systému

Interakce π -elektronů v konjugovaných systémech je maximální při rovinné struktuře. Ztráta planarity vede k hypso (a hypo) posunu, naopak fixace k batho (a hyper) chromnímu posunu (obrázek 2-66).

Fixace

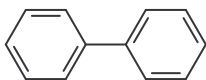


benzofenon
bezbarvý



fluorenon
oranžový

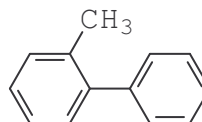
Ztráta planarity



250 nm

$\epsilon = 19000$

ani bifenyl už není
zcela planární



237 nm

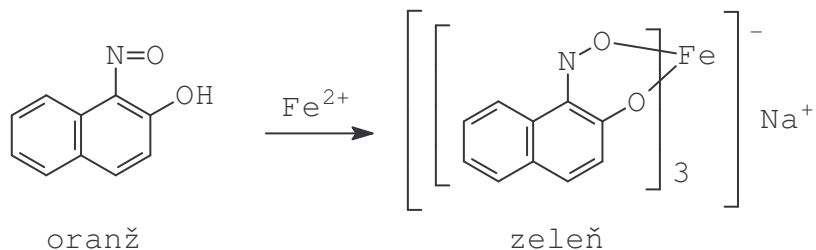
$\epsilon = 10250$

Obrázek 2-66. Vliv planarity na spektra barevných sloučenin

Zajímavé je, že ϵ_{\max} je na ztrátu planarity mnohem citlivější než λ_{\max} .

2.9.1.6 Komplexace

Když při tvorbě vnitřní komplexní sloučeniny s iontem kovu vzniká koordinační vazba na úkor volného elektronového páru a tento pár tvoří součást systému konjugovaných vazeb, má vznik komplexu za následek bathochromní posun (obrázek 2-67).



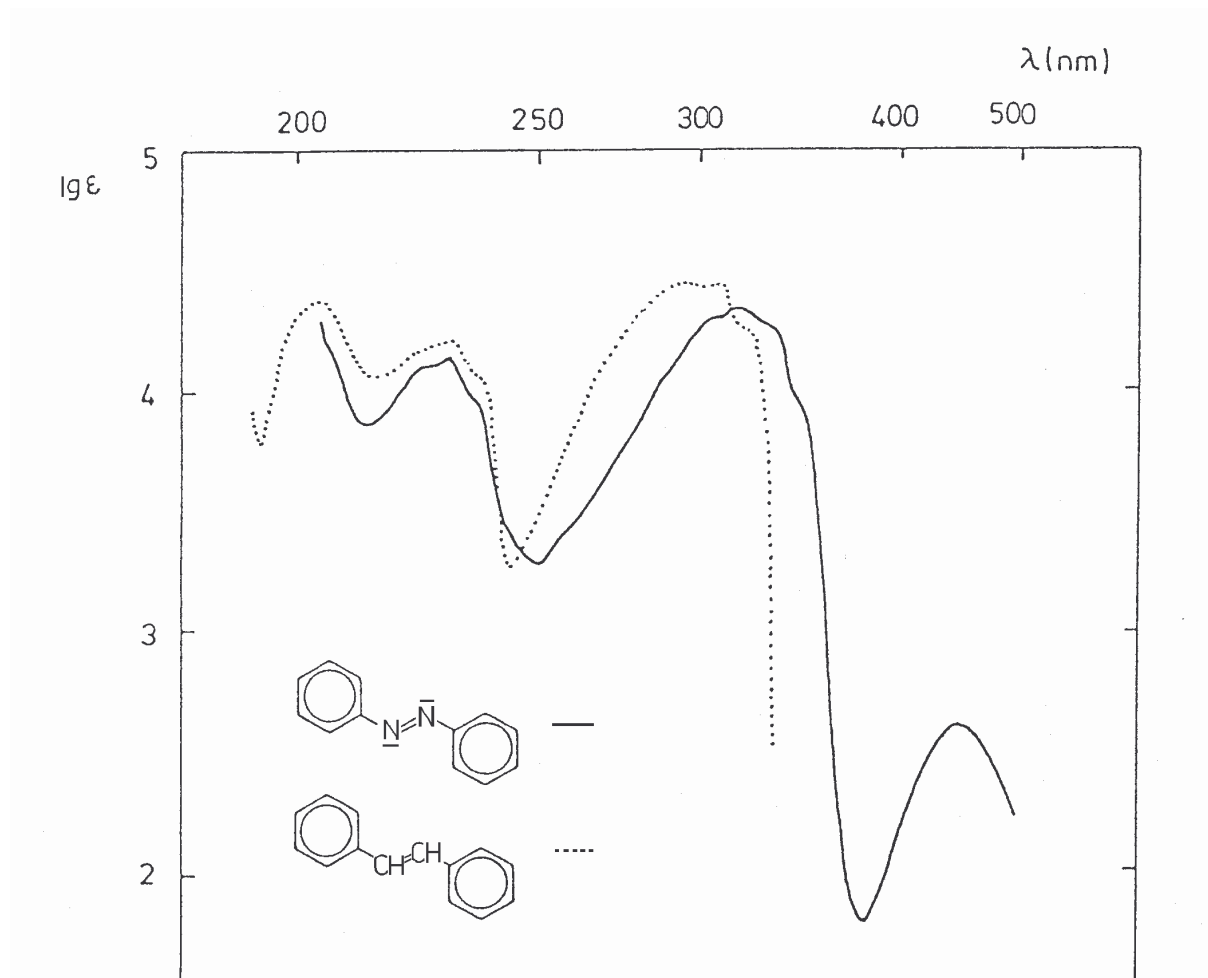
Obrázek 2-67. Komplexace 1-nitroso-2-naftolu

2.9.2 Barevnost aromatických azosloučenin

Absorpční spektrum trans-azobenzenu se od π -izoelektronového stilbenu liší ve dvou směrech:

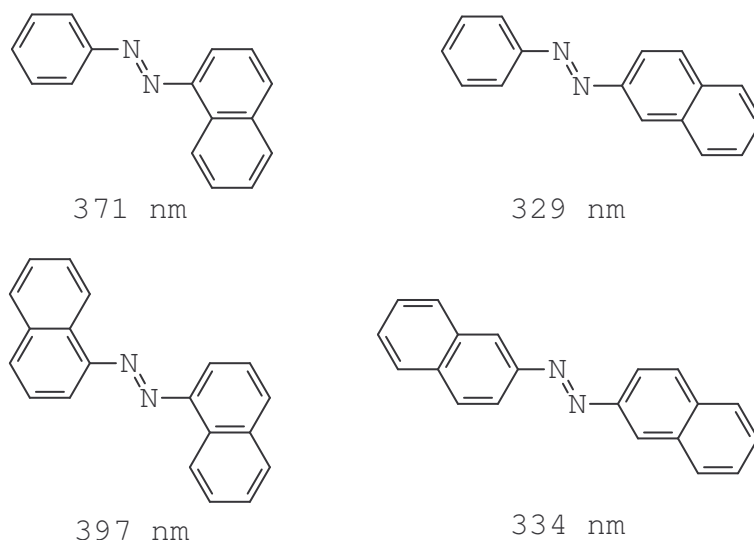
a) nejdélnější absorpčním pásem je $\pi\pi^*$, který je spojen s n-elektrony na azoskupině a nemá tedy ve stilbenu analogii.

b) dlouhovýlnný $\pi\pi^*$ pás je posunut bathochromně (292 \rightarrow 313 nm) v důsledku toho, že azoskupina je poměrně silným akceptorem elektronů (obrázek 2-68).



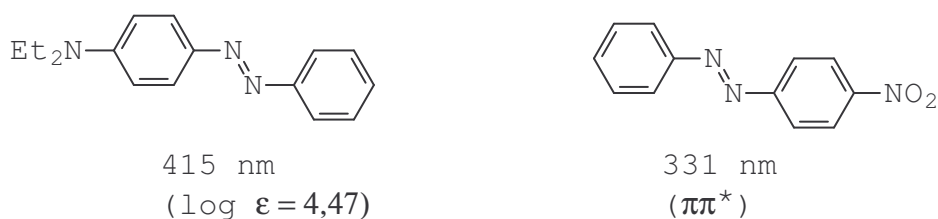
Obrázek 2-68. Spektrální absorpční křivky trans-azobenzenu a trans-stilbenu v ethanolu

Zvětšení konjugovaného systému příliš neovlivní polohu π^* pásu, ale $\pi\pi^*$ pás se posunuje bathochomně; více, je-li naftalen zapojen α -polohou, než β -polohou (obrázek 2-69).



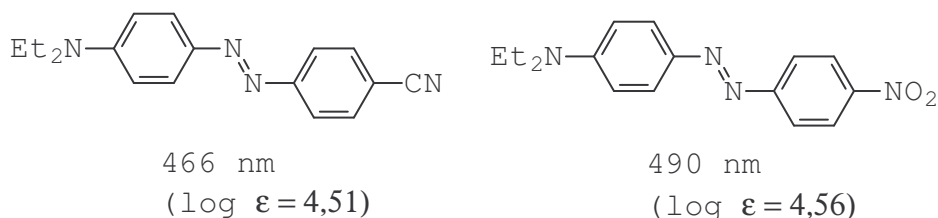
Obrázek 2-69. Maxima absorpce jednoduchých azosloučenin

Teprve zavedením elektron-donorního substituentu se z barevné látky ($n\pi^*$ chromogenu) stane barvivo. Přidání dalšího elektron-akceptorního substituentu (k azoskupině) k těmto nevede (obrázek 2-70).



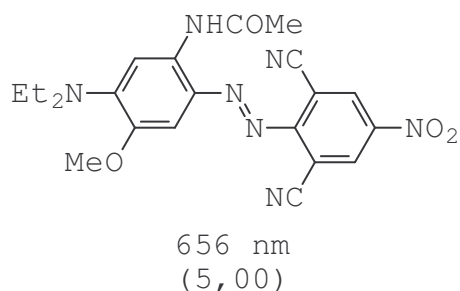
Obrázek 2-70. Vliv substituentu na absorpci azobenzenu

Donorní substitucí totiž dochází ke značnému přenosu náboje (na azoskupinu), který vede k silnému bathochromnímu posunu $\pi\pi^*$ pásu z UV do VIS oblasti. Pás $n\pi^*$ je tímto o dva řády intenzivnějším přechodem zcela překryt. Zesílíme-li CT přidáním dalšího elektron-akceptorního substituentu, dojde k prohloubení barevnosti (obrázek 2-71).



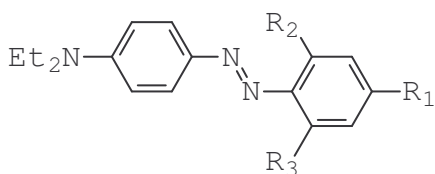
Obrázek 2-71. Vliv elektron-donorního a elektron-akceptorního substituentu na absorpci azobenzenu

Vícenásobnou substitucí, vedenou tak, že donory substituují jeden fenyl a akceptory druhý, lze dosáhnout až modré azosloučeniny (obrázek 2-72).



Obrázek 2-72. Disperzní modř založená na substituovaném azobenzenu

Kyano skupiny v o-polohách jsou efektivnějšími akceptory, neboť jinak (v p-poloze) silnější nitroskupiny jsou zároveň mnohem objemnější a působí tak současně sterickým efektem snížení planarity a tím vzniká hypsochromní posun (obrázek 2-73).

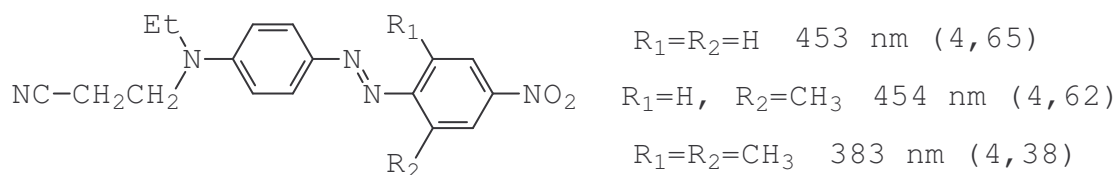


$$R_1=R_2=R_3=NO_2 \dots 520 \text{ nm}$$

$$R_1=NO_2, R_2=R_3=CN \dots 549 \text{ nm}$$

Obrázek 2-73. Vliv elektrofilních skupin a jejich polohy na barevnost N,N-diethyl-p-aminoazobenzenu

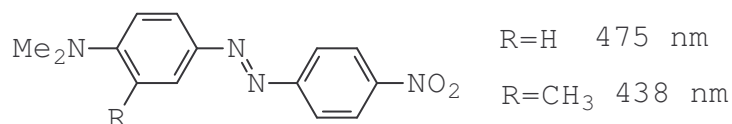
Jak již bylo řečeno, porušení planarity (v tomto případě vytáčení fenylů z roviny) se mnohem dříve projeví na ϵ_{\max} než na λ_{\max} , kde dokonce slabý elektronový efekt (např. methylu) může v konkurenci se slabým porušením planarity vést k bathochromnímu posunu (obrázek 2-74).



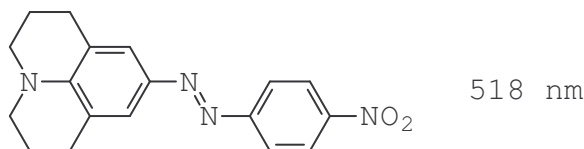
Obázek 2-74. Vliv methylových skupin v o-poloze na absorpci derivátu azobenzenu

Vedle vytáčení fenylu může docházet v důsledku sterického působení i k vytáčení aminu a jeho menšímu zapojení do konjugace. Naopak fixace aminu vede k posunu bathochromnímu (obrázek 2-75).

Vytočení amino skupiny

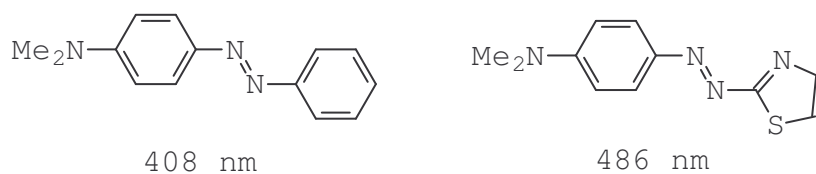


Fixace amino skupiny

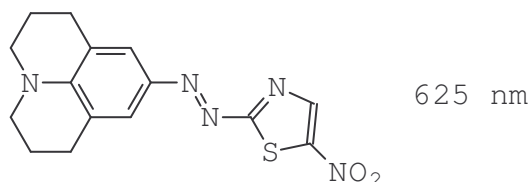


Obrázek 2-75. Vliv stérického uspořádání aminového dusíku na absorpci nitroderivátu azobenzenu

Úlohu elektronakceptorního substituentu můžeme nahradit tím, že místo jednoho fenylu použijeme heterocyklus (obrázek 2-76).

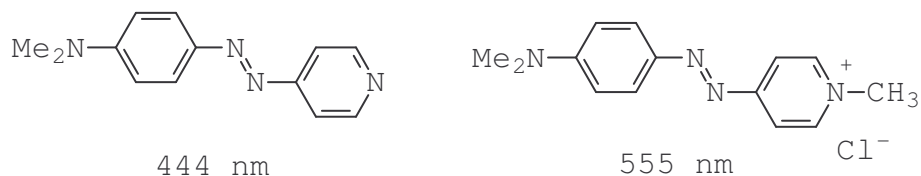


Všechny efekty dohromady



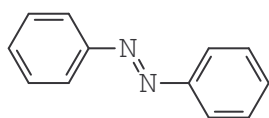
Obrázek 2-76. Vliv heterocyklu na barevnost monoazosloučenin

Bathochromnímu efektu napomůže i zesílení elektron-akceptorního vlivu heterocyklu vlivem ionizace, jak je tomu v tzv. kationických barvivech (obrázek 2-77).

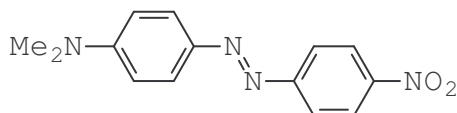


Obrázek 2-77. Vliv ionizace dusíkatého heterocyklu na barevnost monoazosloučenin

Solvatochromie aromatických azosloučenin je vždy pozitivní, a to slabě u málo polárních a silně u velmi polárních rozpouštědel (obrázek 2-78).



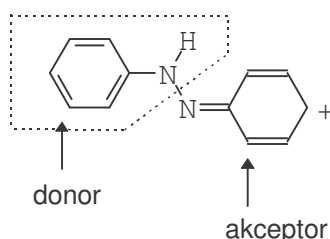
cyklohexan: 317 nm
dimethylsulfoxid: 321 nm



cyklohexan: 447 nm
dimethylsulfoxid: 502 nm

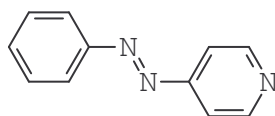
Obrázek 2-78. Solvatochromie jednoduchých azosloučenin

Halochromie aromatických azosloučenin může být pozitivní i negativní, podle toho, kde dochází k protonaci. Např. azobenzén se protonuje na azoskupině, čímž sloučenina zcela ztrácí svůj charakter azosloučeniny (zmizí $n\pi^*$ pás) a dojde k bathochromnímu posunu na 421 nm (obrázek 2-79).



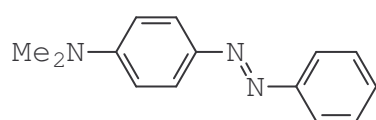
Obrázek 2-79. Protonace azobenzenu

Ve sloučenině 4-fenylazopyridin (obrázek 2-80) je naopak přednostně protonován pyridinový dusík (je bázičtější), což ovšem nevede prakticky k žádnému spektrálnímu efektu (podobně jako u 4-NO₂-azobenzenu, kde chybí donor, a na rozdíl od kationických barviv, kde donor je, a tak na síle akceptoru velmi záleží).

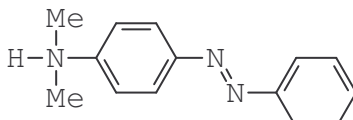


Obrázek 2-80. 4-fenylazopyridin

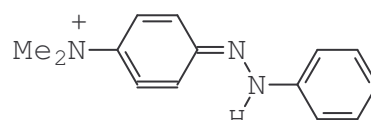
Nejzajímavější výsledky poskytuje studium protonace aminoazosloučenin, kde v závislosti na podmínkách (směsi EtOH, H₂O, H₂SO₄) může dojít k protonaci jak na azoskupině (bathochromní posun), tak na aminoskupině (hypsochromní posun) (obrázek 2-81).



402 nm



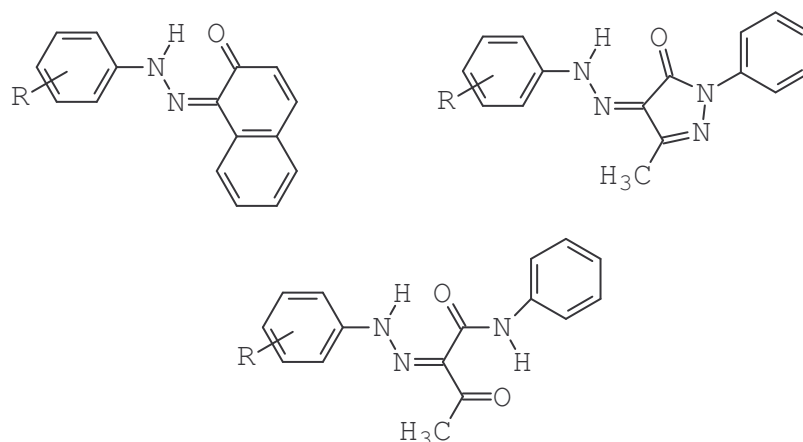
320 nm



520 nm

Obrázek 2-81. Protonace N,N-dimethyl-p-aminoazobenzenu

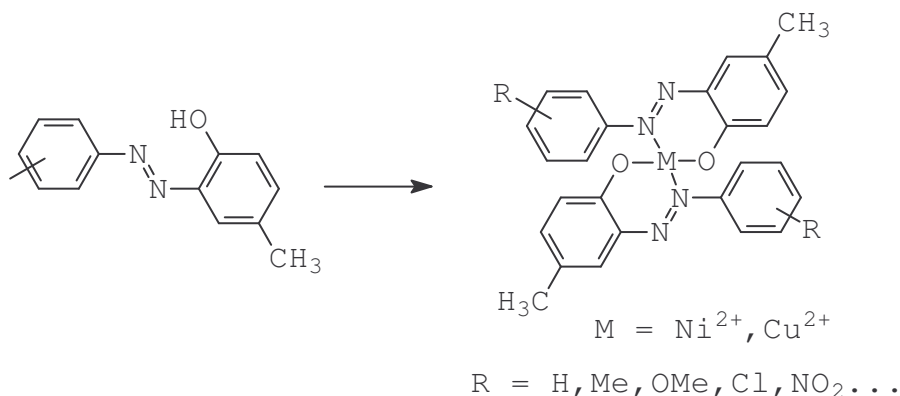
K aplikačně nejzajímavějším azosloučeninám patří ty, které mají v o-poloze (k azovazbě) hydroxyskupinu. Ty se často v důsledku azo-hydrazonové tautomerie vyskytují ve formě hydrazonového tautomeru, který je v určitém smyslu podobný na dusíku azovazby protonované sloučenině (obrázek 2-82).



Obrázek 2-82. Nejčastější azobarviva vyskytující se v hydrozonové formě

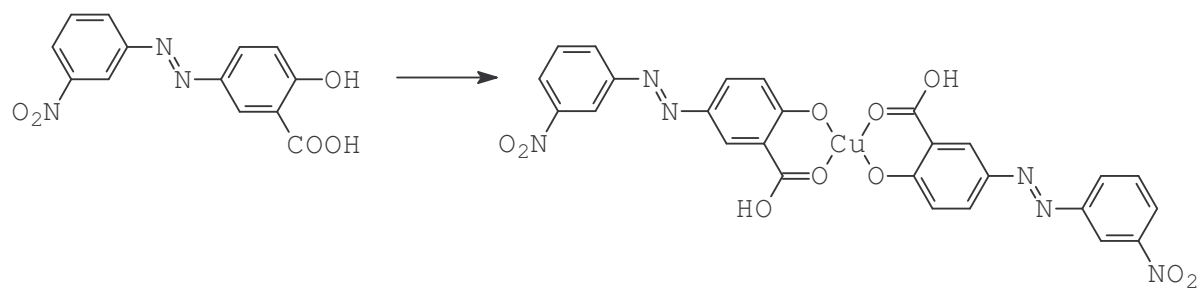
V závislosti na podmínkách je často možno posouvat tautomerní rovnováhu. Spektra hydrozonu bývají proti azo-tautomerů bathochromně posunutá.

Ortho-hydroxy azosloučeniny jsou také nejčastějším předmětem komplexace. Vyhodnotit u těchto látek kvantitativně souvislost mezi strukturou a barevností je velmi obtížné, neboť často není přesně jasná struktura (jaké ligandy), na který dusík azovazby jde koordinační vazba, jaká je geometrie, jaký tautomer je v komplexu, atd. Kovokomplexní barviva jsou navíc často směsí mnoha izomerů. Jednou z mála „čistých“ studií je porovnávání „mateřského“ azobarviva a jeho 1:2 symetrických komplexů (obrázek 2-83).



Obrázek 2-83. Kovokomplexní azobarviva odvozená od derivátů o-hydroxy-azobenzenu (Ni^{2+} , Cu^{2+} mají koordinační číslo 4)

Jedná se skutečně o takový typ komplexu, kde atomy O a N předávají svůj pár elektronů komplexotvornému iontu kovu a očekáváme tedy bathochromní posun. Ten byl skutečně zjištěn v průměru asi 100 nm pro Ni^{2+} a 120 nm pro Cu^{2+} . Naopak komplexují-li se azosloučeniny na bázi salicylové kyseliny, není splněna podmínka, že atom O na karboxylu je zapojen do konjugace (je totiž v meta poloze) a tak k bathochromnímu posunu nedochází (obě látky jsou žluté, viz obrázek 2-84).



Obrázek 2-84. Komplexace azobarviva obsahujícího tzv. salicylové uspořádání

2.10 PPP výpočty (PISYSTEM)

2.10.1 Úvod

V této kapitole dojde ke spojení dvou větví, jimiž jsme se na cestě k pochopení souvislosti struktura - barevnost ubírali:

- SCHR upravená určitými aproximacemi na semiempirickou kvantově chemickou metodu,
- kvalitativní orbitalové teorie schopné předpovědět např. batochromní posun vlivem elektron-donorního substituentu.

Pojednáním v pravém slova smyslu bude pouze první část, kdy si popíšeme, na čem je kvantově chemická výpočetní metoda známá jako PPP založena, jak se připravuje zadání výpočtů a jaké výsledky výpočet poskytuje. Druhou částí je seminář přímo na počítači (Katedra technologie organických látek), kde je nainstalován program PISYSTEM (Rudolf Naef, verze 3.1, Switzerland 1994) a kde si posluchač může výpočty sám vyzkoušet.

2.10.2 PPP metoda

Název metody je zkratkou tří jejích autorů: Parisera a Parra, kteří vytvořili příslušný hamiltonián a SCF proceduru, a Popla, který přidal LCI proceduru. Metoda pochází z roku 1953.

Jedná se o výlučně π -elektronovou metodu, která je díky LCI velmi vhodná pro výpočet molekulárních vlastností, v nichž hrají významnou roli excitované stavy typu $\pi \pi^*$ (jiná metoda nepočítá), tedy např. barevnost barviv nebo fotochemie větších π -elektronových systémů (kde nejnižší stavy jsou $\pi \pi^*$). Metoda má v pravém slova smyslu kvantitativní charakter a díky tomu, že parametrizace metody byla ověřena na velkém množství příkladů (např. Griffiths), dává asi nejlepší předpovědi barevnosti, a to i ve srovnání se „solistikovanějšími“ metodami (ab initio, semiempirické metody typu „all-valence“).

Vlastnosti:

- π -MO se aproximují jako lineární kombinace $2p_z$ na všech atomech, které přispívají do π -elektronového systému:

$$\varphi_j(i) = \sum_{\mu} \chi_{\mu}(i) c_{\mu j}$$

- celková vlnová funkce základního stavu se počítá jako Slaterův determinant:

$$\Delta_0(1, \dots, N_{\pi}) = \frac{1}{\sqrt{N_{\pi}}} |(\varphi_1 \alpha) (\varphi_1 \beta) (\varphi_2 \alpha) (\varphi_2 \beta) \dots (\varphi_{N_{\pi/2}} \beta)|$$

- variační princip (hledání minima energie) vede obecně k řešení tzv. sekulární rovnice:

$$|F_{\mu\nu} - \epsilon \delta_{\mu\nu}| = 0$$

a MO (tedy příslušné vlastní vektory c_{1J}, \dots, c_{BJ}) získáme po dosazení vlastních čísel (energií MO) do rovnice:

$$\sum_{v=1}^B (F_{\mu v} - \varepsilon \delta_{\mu v}) c_{vJ} = 0$$

- to znamená, že SCHR v maticové formě je dána Hartree - Fokovou maticí:

$$\begin{pmatrix} F_{11} & \dots & F_{1B} \\ \vdots & & \vdots \\ F_{B1} & \dots & F_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1J} \\ \vdots \\ c_{BJ} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{1J} \\ \vdots \\ c_{BJ} \end{pmatrix}$$

kde semiempirický Hamiltonián je dán vztahem (PP):

$$F_{\mu\mu} = I_{\mu} + \sum_{\mu \neq \nu} (P_{\mu\mu} - Z_{\nu}) \gamma_{\mu\nu} + 0,5 P_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu}$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}^c - 0,5 P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} \text{ pro } \mu \neq \nu$$

kde:

$$P_{\mu\nu} = \sum_{J=1}^{\text{obs MO}} 2 c_{\mu J} c_{\nu J} = \pi\text{-elektronový řád vazby}$$

Základními parametry metody jsou tedy:

1. Ionizační energie atomu μ v daném valenčním stavu ($-I_{\mu}$).
2. Resonanční (core) integrály $\beta_{\mu\nu}^c$.
3. Jednocentrické elektronové repulzní integrály $\gamma_{\mu\mu}$,
(dvoucentrické elektronové repulzní integrály $\gamma_{\mu\nu}$ se obvykle aproximují pomocí $\gamma_{\mu\mu}$ a $\gamma_{\nu\nu}$ - Nishimoto-Mataga).
4. Z_{ν} - náboje na atomech = počet elektronů, jimiž atom μ přispívá do π -elektronového systému.

Vidíme, že $F_{\mu\nu}$ závisí (prostřednictvím $P_{\mu\nu}$) na $c_{\mu\nu}$. Provedením SCF procedury dostaneme ε_j a $c_{\mu j}$ a pak LCI, které zahrnuje jen monoexcitované konfigurace.

V původních (obvykle psaných ve FORTRANU) programech se jednotlivé parametry zadávaly jako čísla, modernější programy mívají grafický vstup. kdy je pouze zadán typ atomu a jednotlivé parametry se automaticky přiřadí. V obou případech se ovšem obvykle vychází z tabelovaných a prověřených hodnot parametrů (viz. např. Griffiths).

2.10.3 PISYSTEM

Program PISYSTEM byl vytvořen švýcarem Rudolfem Naefem v roce 1994. Pracuje pod WINDOWS (3.1). Skládá se ze tří částí:

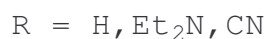
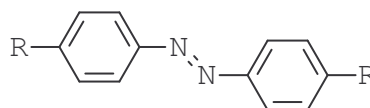
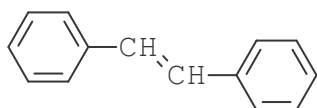
- **PISYSINP** - myší se namaluje základní π -skelet (kde jsou vazby), doplní se typ heteroatomu (a tím i parametrizace), provede se jednoduchá idealizace geometrie (a případně rotace) a vytvoří se tak vstupní soubor (file) pro vlastní výpočetní část.

- **PISYSCAL** - je SCF MO a LCI procedura, která vypočte ϵ_j a $c_{\mu j}$ a pak $E + \Delta_0$.

- **PISYSRES** - umožňuje zpracování a zobrazení výsledků v převážně grafické podobě, například ukáže tvar hraničních orbitalů, spektrum sloučeniny (plus barevné souřadnice), řády vazeb v S_0 a v S_1 , náboje na atomech v S_0 a v S_1 , ukáže reaktivity vůči elektrofilům a nukleofilům, a řadu dalších informací.

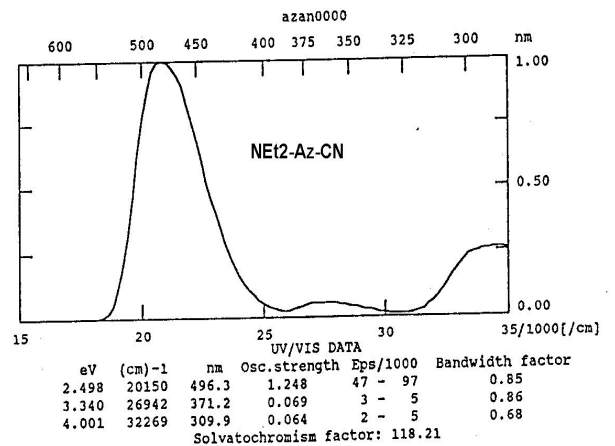
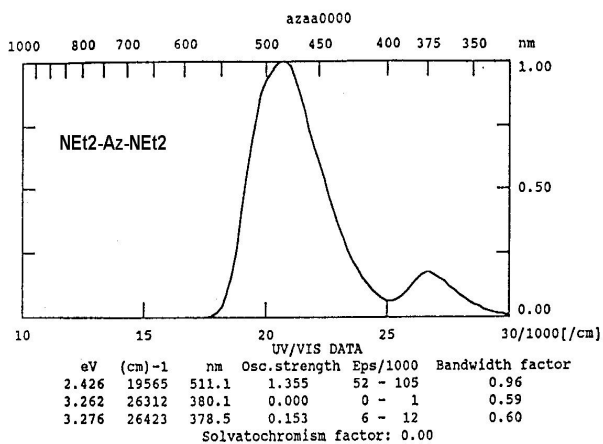
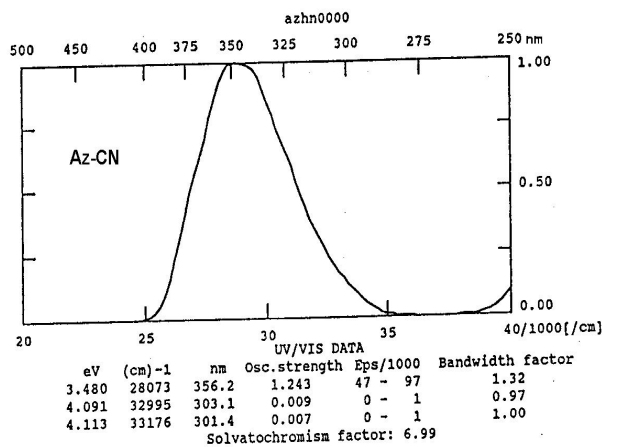
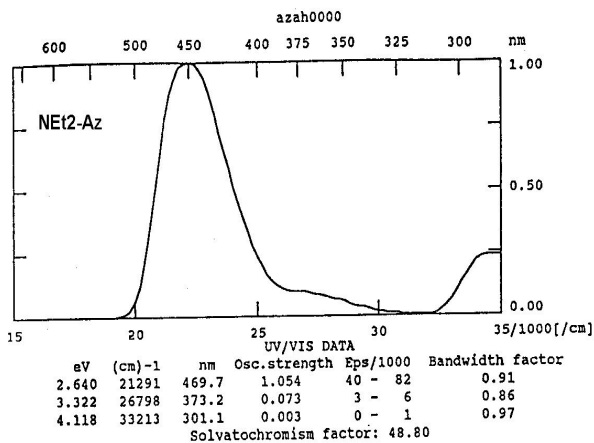
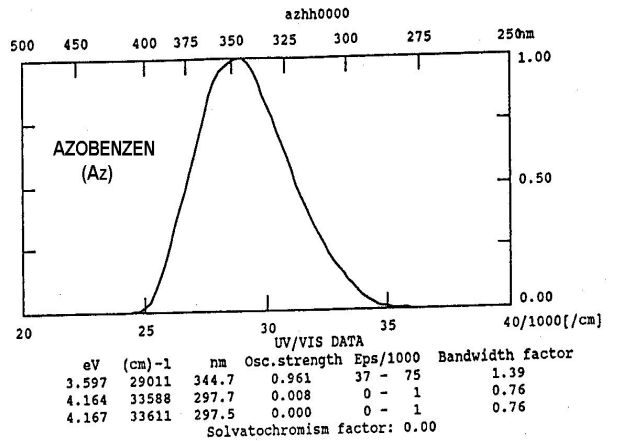
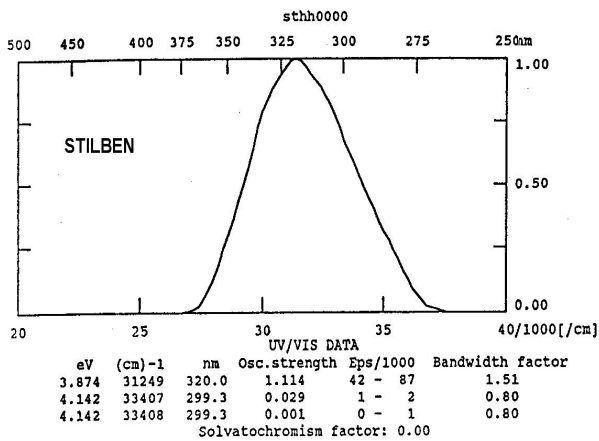
2.10.4. Příklady

Na ukázkou provedeme výpočet stilbenu, azobenzenu a jeho čtyř 4-mono- a 4,4'-disubstituovaných derivátů. Na nich si ukážeme jen malý výsek toho, jak lze s výsledky kvantově chemických výpočtů pracovat.



Absorpční spektra

Na obrázku 2-85 jsou výsledky výpočtu absorpčních spekter všech 6 látek.



Obrázek 2-85. Absorpční spektra stilbenu, azobenzenu a jeho derivátů

Program vypočítává vlastně jen energii (resp. λ) 0 – 0 přechodu, která je pak obalena ostatními vibronickými přechody, ovšem bez zdůraznění vibrační struktury. Porovnání s experimentem dopadne následovně (tab. 2-13).

Tabulka 2-13. Maxima absorpce získaná PPP výpočtem a měřením pro několik planárních molekul

Sloučenina	λ (nm)		
	teorie	Roztok v EtOH	Sklo (MTHF 77K) opravdu 0-0
Az	345	317	355
NEt ₂ -Az	420	415	466
Az-CN	356	324	
NEt ₂ -Az-NEt ₂	511	460	496
NEt ₂ -Az-CN	496	466	505
St	320	294	

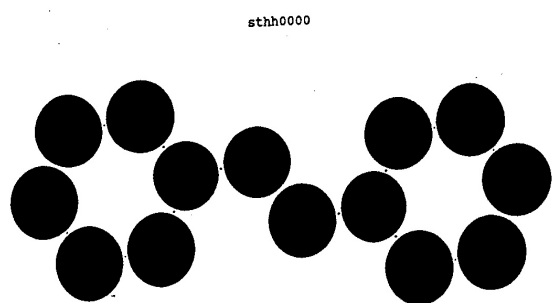
MTHF je metyltetrahydrofuran

Vidíme, že výpočty vystihují přinejmenším kvalitativní trend a je spíše otázkou, která experimentální data použít pro srovnání, zda maximum absorpce v roztoku, což je dostupné, ale zvláště pro spektra se smazanou vibrační strukturou riskantní (např. u azosloučenin zřejmě porovnáваме s 0-2 přechodem), nebo výsledky ve skle, které jsou obtížně získatelné a obvykle výrazně batochromně posunutě.

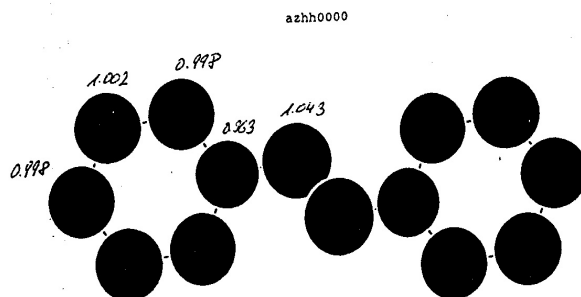
Náboje na atomech (elektronové hustoty)

Z hlediska spekter azosloučenin je míra přenosu náboje, zvláště v donor-akceptor substituovaných azobenzenech úzce svázána se spektrálním posunem a solvatochromií.

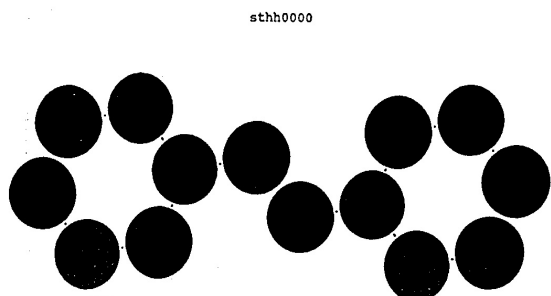
Vidíme (obrázek 2-86), že u stilbenu je pochopitelně rozdělení náboje uniformní (kde rozdíly jsou dány výpočetními nepřesnostmi), zatímco u azobenzenu je na dusících azovazby náboj už v S₀ stavu o 4 % vyšší a v S₁ o 26 %.



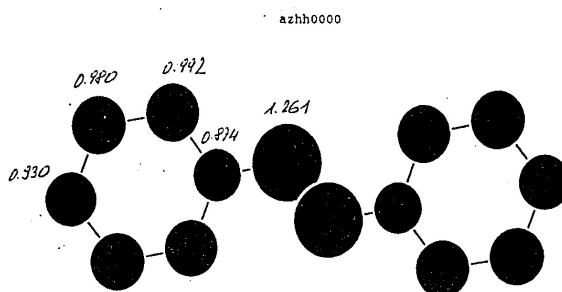
ELECTRON DENSITIES IN THE GROUND STATE



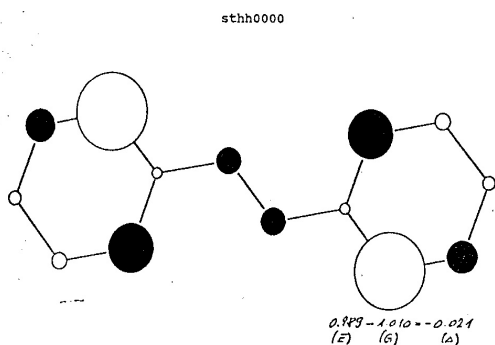
ELECTRON DENSITIES IN THE GROUND STATE



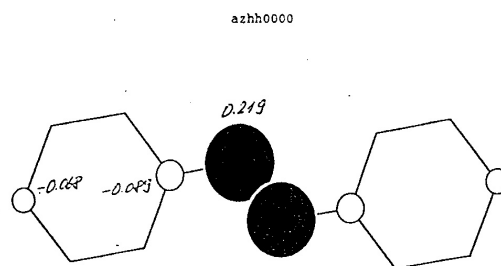
ELECTRON DENSITIES IN THE S(1)-EXCITED STATE



ELECTRON DENSITIES IN THE S(1)-EXCITED STATE



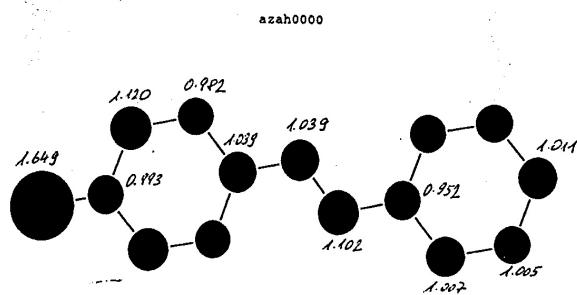
ELECTRON-DENSITY ALTERATION ON EXCITATION INTO THE S(1) STATE



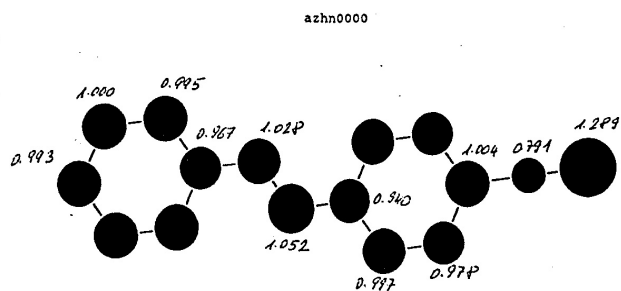
ELECTRON-DENSITY ALTERATION ON EXCITATION INTO THE S(1) STATE

Obrázek 2-86. Elektronové hustoty na atomech

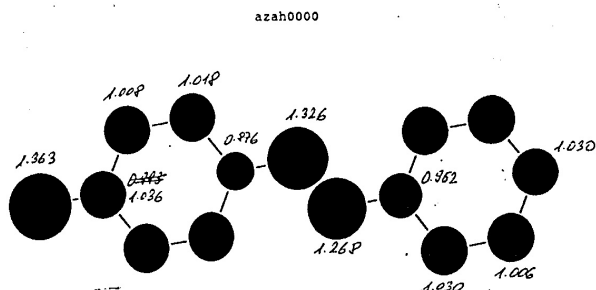
Je-li přidán donor (NEt_2 , obrázek 2-87), je už v S_0 z donoru přeneseno 35 % náboje jednoho elektronu (NEt_2 přispívá ovšem dvěma elektrony) a v S_1 dokonce 64 %. Náboj je zde přenesen především do nejbližší orto uhlíky (S_0) a pak na hlavní akceptor (dusíky azovazby – hlavně v S_1).



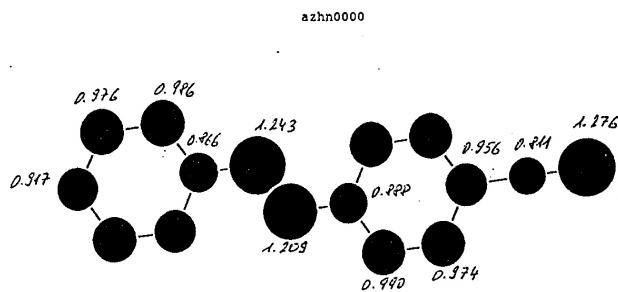
ELECTRON DENSITIES IN THE GROUND STATE



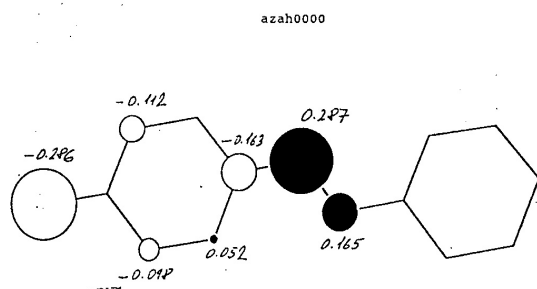
ELECTRON DENSITIES IN THE GROUND STATE



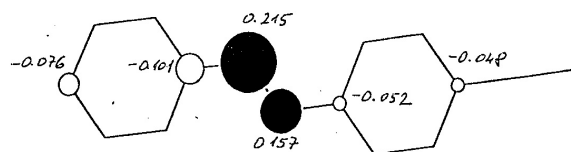
ELECTRON DENSITIES IN THE S(1)-EXCITED STATE



ELECTRON DENSITIES IN THE S(1)-EXCITED STATE



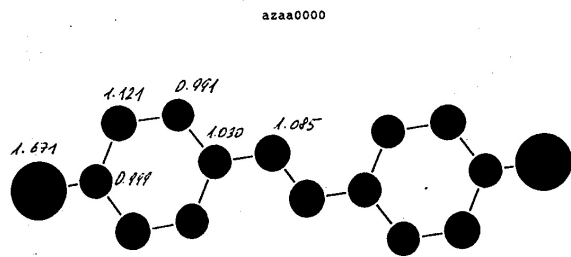
ELECTRON-DENSITY ALTERATION ON EXCITATION INTO THE S(1) STATE



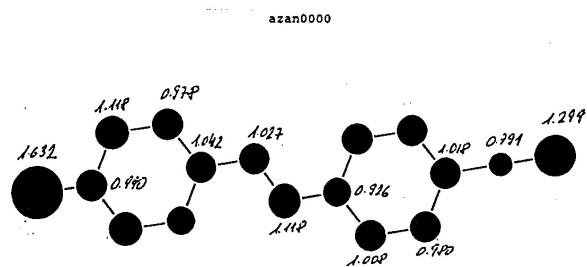
ELECTRON-DENSITY ALTERATION ON EXCITATION INTO THE S(1) STATE

Obrázek 2-87. Elektronové hustoty na atomech

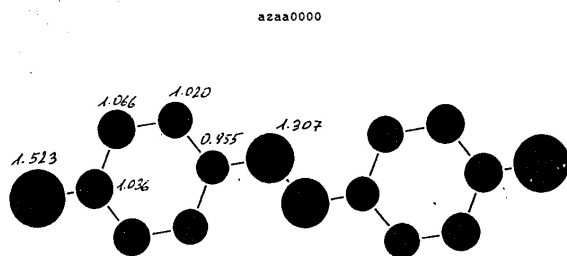
Přidáme-li do molekuly dále akceptor (CN, obrázek 2-88) je náboj přenesený z donoru zhruba stejný, ale je částečně přenesen až na druhou stranu molekuly přes celý π -systém (už v S_0).



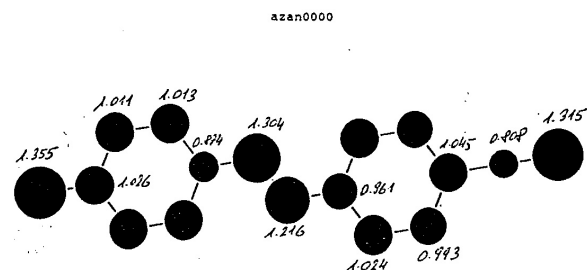
ELECTRON DENSITIES IN THE GROUND STATE



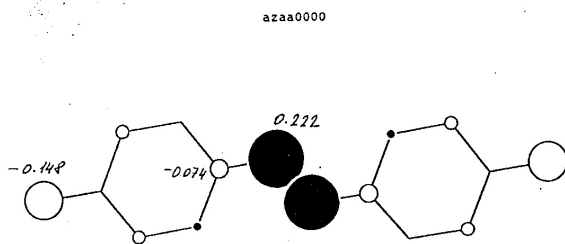
ELECTRON DENSITIES IN THE GROUND STATE



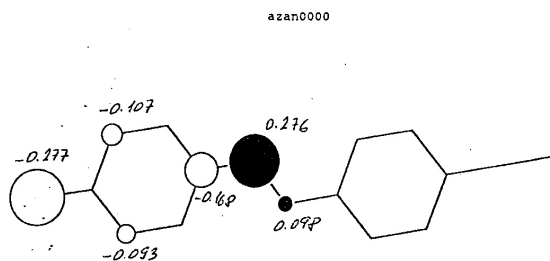
ELECTRON DENSITIES IN THE S(1)-EXCITED STATE



ELECTRON DENSITIES IN THE S(1)-EXCITED STATE



ELECTRON-DENSITY ALTERATION ON EXCITATION INTO THE S(1) STATE



ELECTRON-DENSITY ALTERATION ON EXCITATION INTO THE S(1) STATE

Obrázek 2-88. Elektronové hustoty na atomech

Z obrázku 2-88 dále vidíme, že přidáme-li naopak druhý donor je celkový náboj na azoskupině srovnatelný s mono- NEt_2 , ale z donoru tím pádem ubude méně.

Řády vazeb

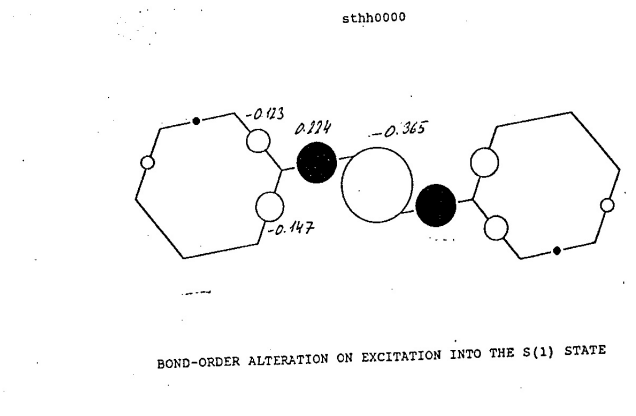
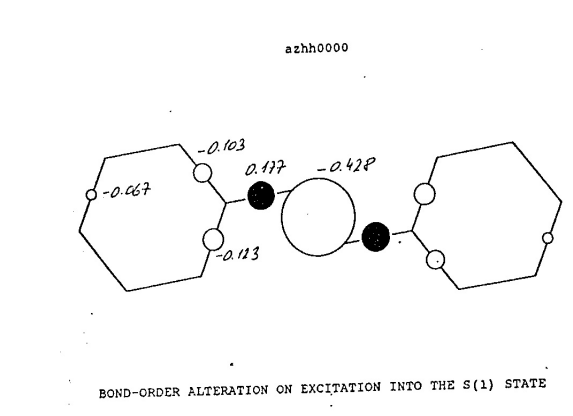
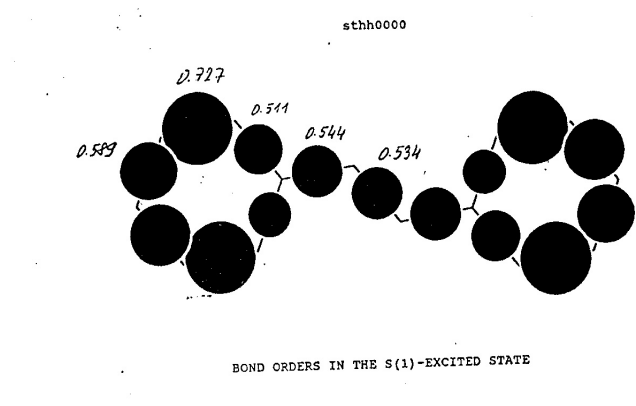
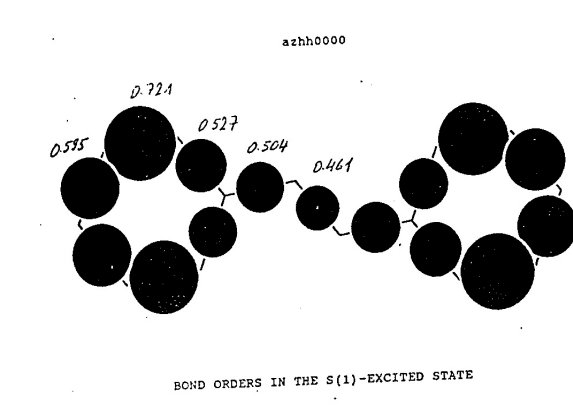
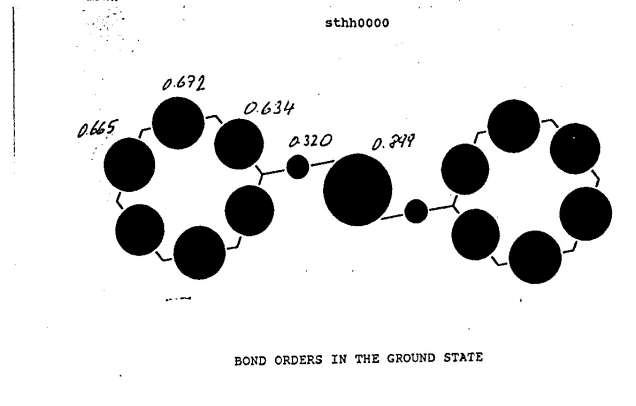
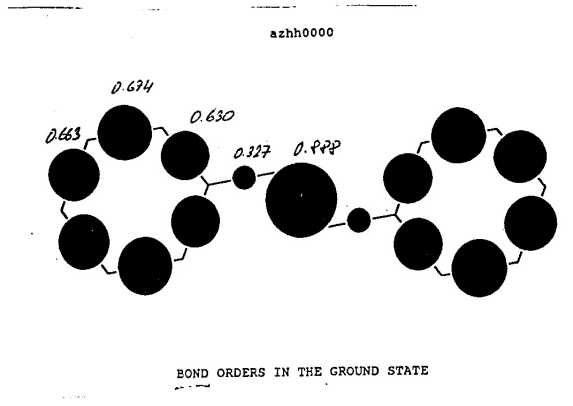
Definice π -elektronového řádu vazby vede sice správně k tomu, že tento řád v π -systémech se pohybuje mezi 0 (jednoduchá vazba) a 1 (dvojná vazba, např. ethylen), ale její přesná hodnota může být poněkud zavádějící.

Například, nejtypičtější „aromatické vazby“ v benzenu nemají řád vazby 1/2, ale 2/3 (0,667). Pravidlo říká (Suzuki), že

- 0 – 0,5 → jednoduchá
- 0,5 – 0,8 → aromatická
- 0,8 – 1 → dvojná

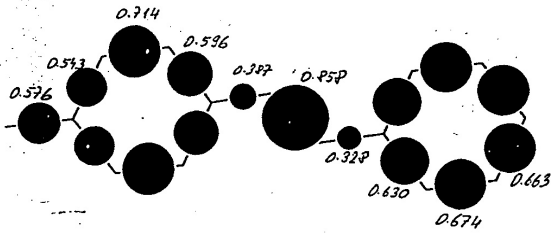
Na obrázcích 2-89 až 2-91 vidíme řády vazeb v S_0 a v S_1 stavech. K největším změnám dochází na centrálních exocyklických vazbách, které jsou vždy v S_0 výrazně alternující (centrální vazba je výrazně dvojná, okolní výrazně jednoduché), zatímco v S_1 dojde k daleko uniformnějšímu rozdělení blízkému hranici mezi jednoduchou a „aromatickou“ vazbou. Důsledkem je:

1. Snadná rotace fenylů v S_0
2. Snadná trans → cis izomerace v S_1 (rotací) a naopak pomalá v S_0 .



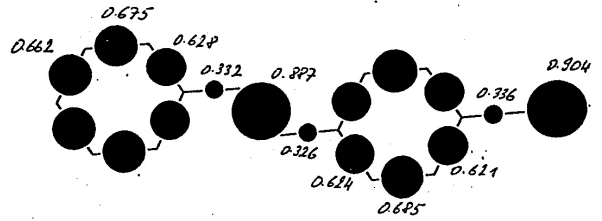
Obrázek 2-89. Řády vazeb

azah0000



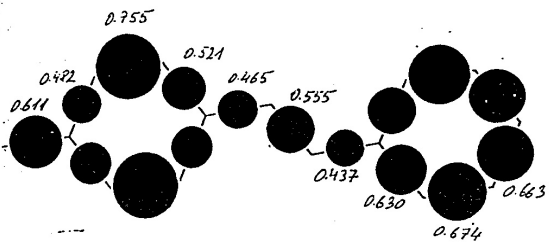
BOND ORDERS IN THE GROUND STATE

azhn0000



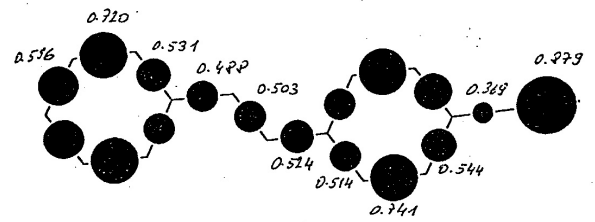
BOND ORDERS IN THE GROUND STATE

azah0000



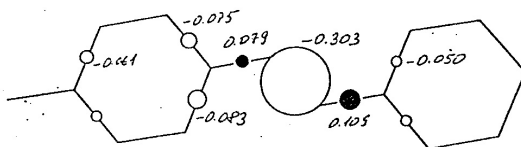
BOND ORDERS IN THE S(1)-EXCITED STATE

azhn0000



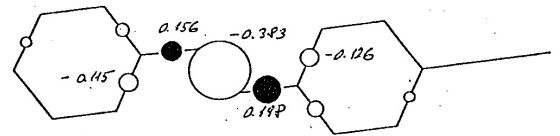
BOND ORDERS IN THE S(1)-EXCITED STATE

azah0000



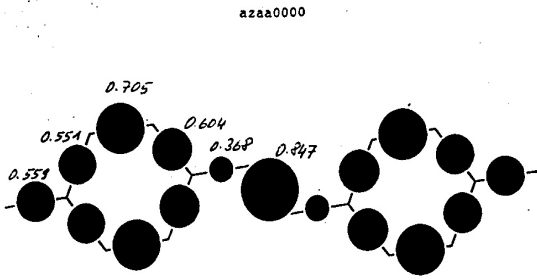
BOND-ORDER ALTERATION ON EXCITATION INTO THE S(1) STATE

azhn0000

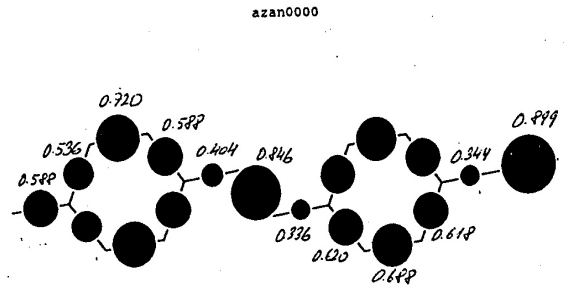


BOND-ORDER ALTERATION ON EXCITATION INTO THE S(1) STATE

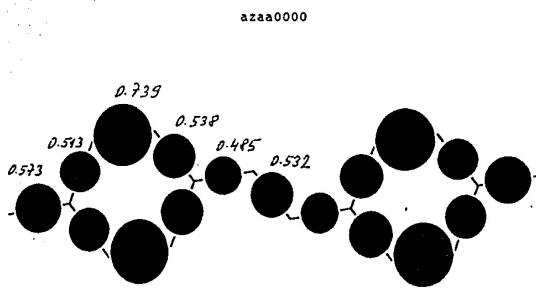
Obrázek 2-90. Řády vazeb



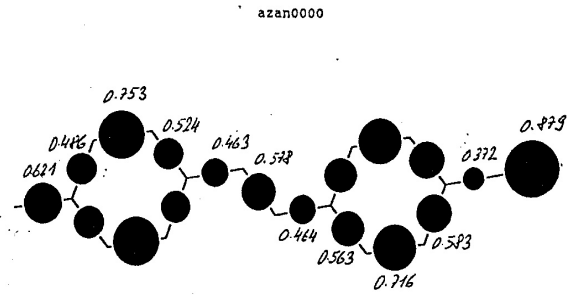
BOND ORDERS IN THE GROUND STATE



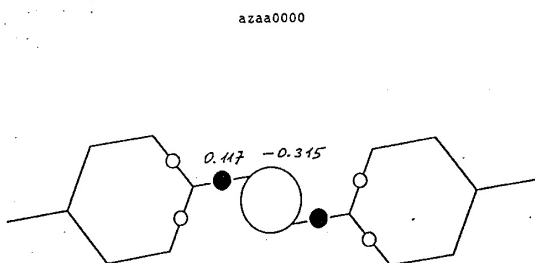
BOND ORDERS IN THE GROUND STATE



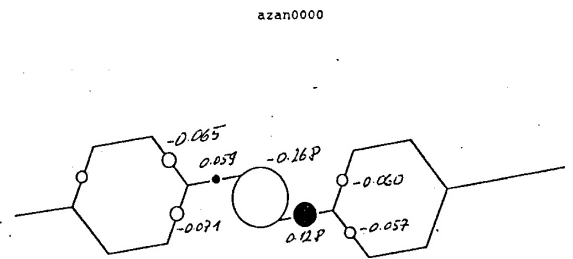
BOND ORDERS IN THE S(1)-EXCITED STATE



BOND ORDERS IN THE S(1)-EXCITED STATE



BOND-ORDER ALTERATION ON EXCITATION INTO THE S(1) STATE

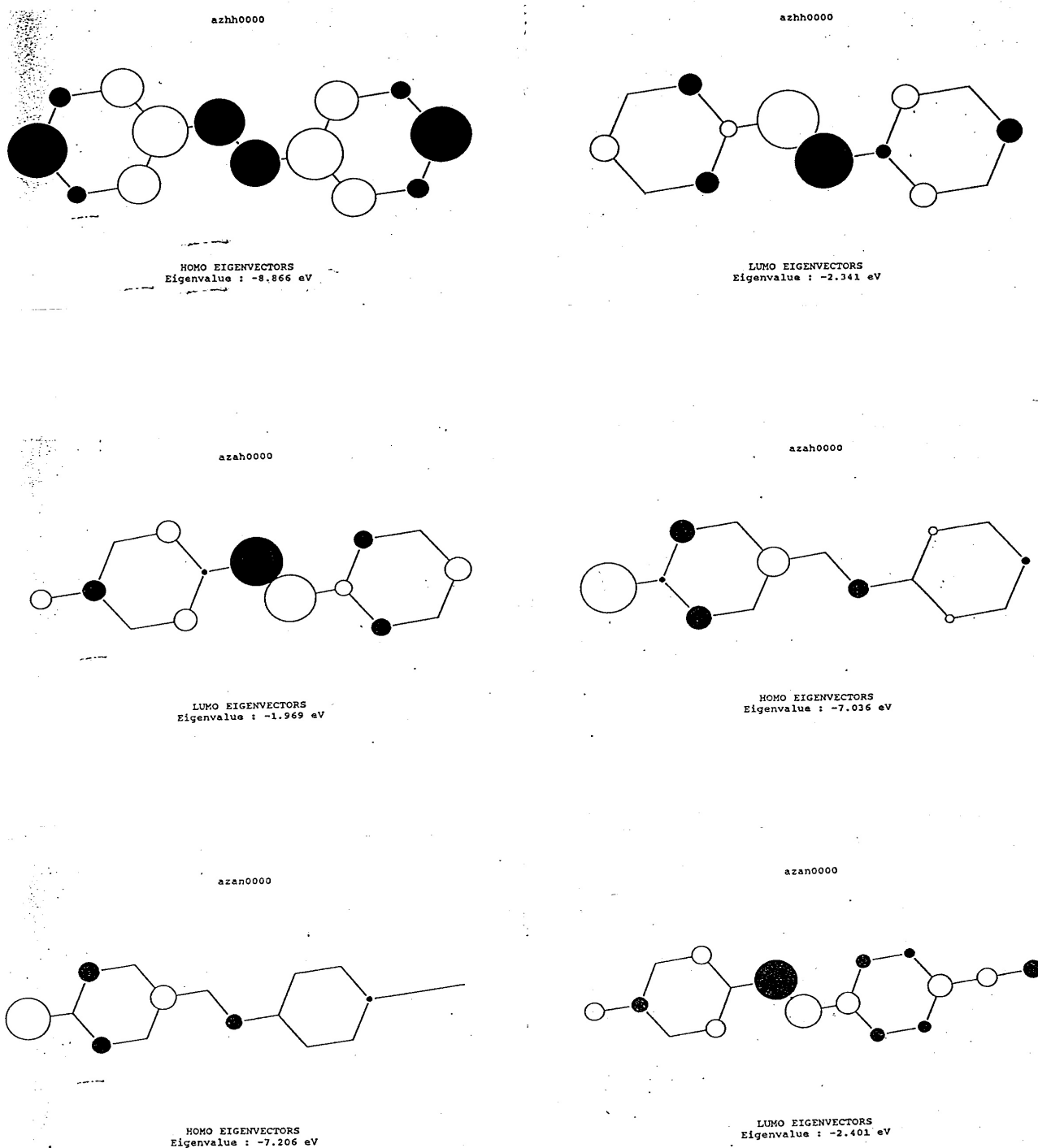


BOND-ORDER ALTERATION ON EXCITATION INTO THE S(1) STATE

Obrázek 2-91. Řády vazeb

HOMO/LUMO

Z programu PPP je možné také vykreslit tzv. hraniční orbitály, což může pomoci v některých úvahách o reaktivitě nebo fyzikálně chemických reakcích (obrázek 2-92).

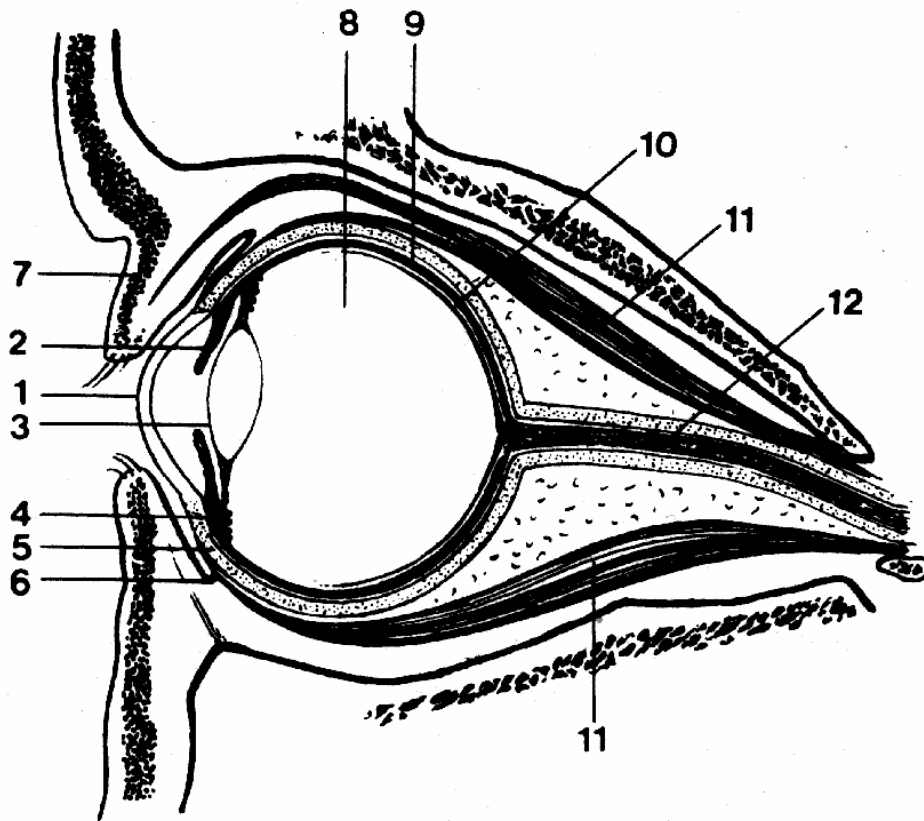


Obrázek 2-92. HOMO/LUMO orbitály

2.11.1 Lidské oko

Existence barev závisí zčásti od fyzikálního světa a zčásti od oka a od toho co se děje za okem. Fyzika charakterizuje světlo vstupující do oka. Dále jsou naše vjemy výsledkem fotochemicko-neurologických procesů a fyziologických reakcí.

Protože vše začíná okem, stručně si popíšeme jeho funkce. Na následujícím obrázku 2-93 je řez lidským okem.



Obrázek 2-93. Lidské oko

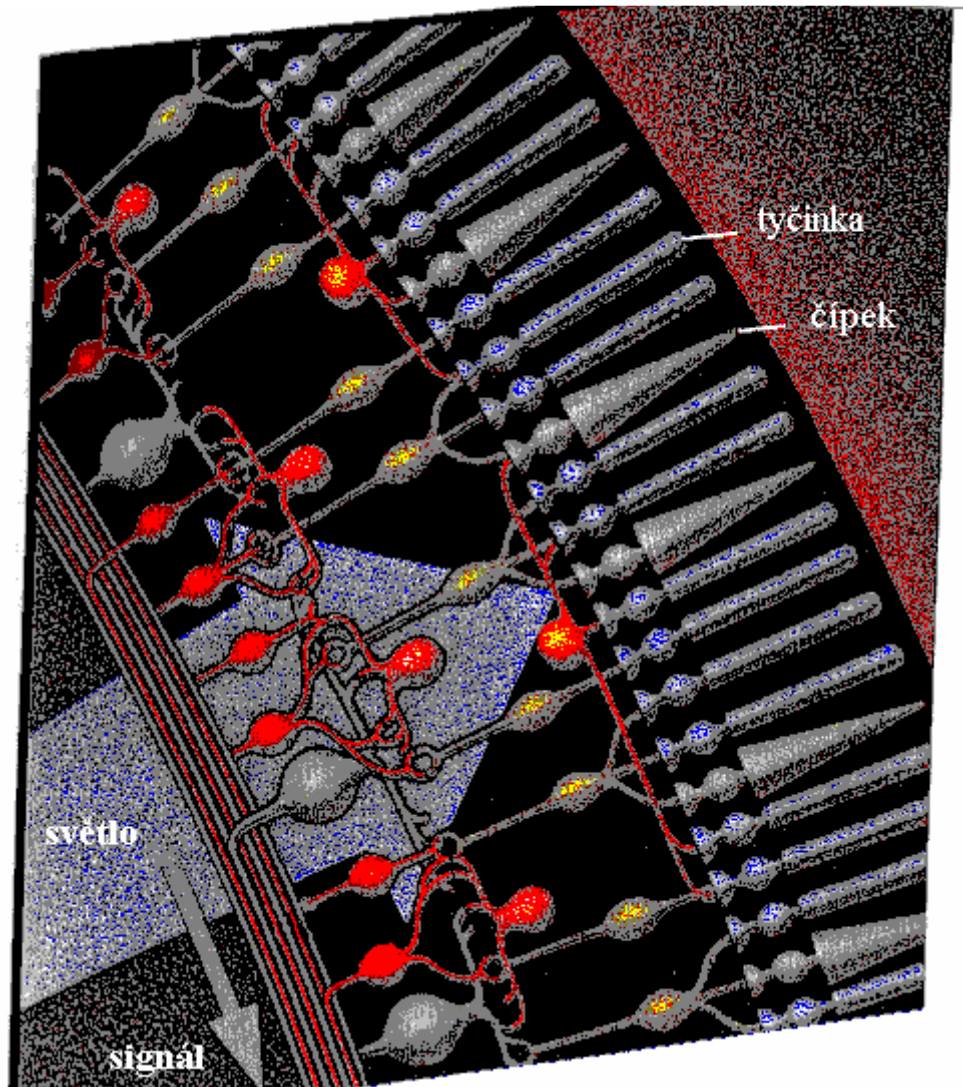
1-rohovka, 2-duhovka, 3-čočka, 4-řasnaté těleso, 5-bělimo, 6-spojivka, 7-kruhový sval, 8-sklivec, 9-sítnice, 10-cévnatka, 11-oční svaly, 12-zrakový nerv.

Oční koule má zadní část zakřivenou méně než přední část. Předozadní průměr oční koule činí 24-26 mm. Stěna oční koule je tvořena třemi vrstvami - neprůhlednou pevnou bělimou, průhlednou rohovkou a střední vrstvou obsahující množství cév a tmavý pigment. Tato střední vrstva se skládá z cévnatky, řasnatého tělesa a duhovky. Duhovka způsobuje barvu očí a je bohatě pigmentovaná. Její střední otvor - zornice - mění velikost podle intenzity dopadajícího světla. Vnitřní vrstva - sítnice - obsahuje světlocitlivé elementy {tyčinky a čípky}. Místem nejostřejšího vidění v zadní části je žlutá skvrna s centrální jamkou, kde jsou jen čípky. Podněty ze sítnice vede zrakový nerv do mozku. Místo kde zrakový nerv opouští oční kouli nemá světlocitlivé elementy - tzv.slepá skvrna.

Obsahem oka v zadní části je průhledný sklivec, před ním čočka připoutaná k řasnatému tělesu, jehož stahy umožňují změny zakřivení a tím změny ohniskové vzdálenosti.

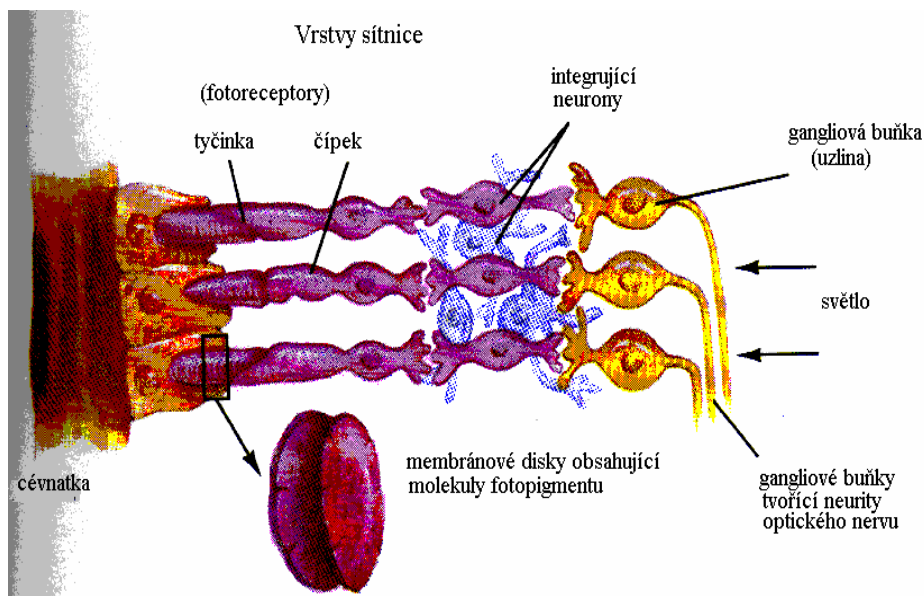
Světlo vstupuje do oka přes rohovku, ohýbá se a vytváří obraz na sítnici.

Sítnice jak už bylo naznačeno není stejnorodá. Na následujícím obrázku 2-94 je řez sítnicí, kde světlo přichází zleva.



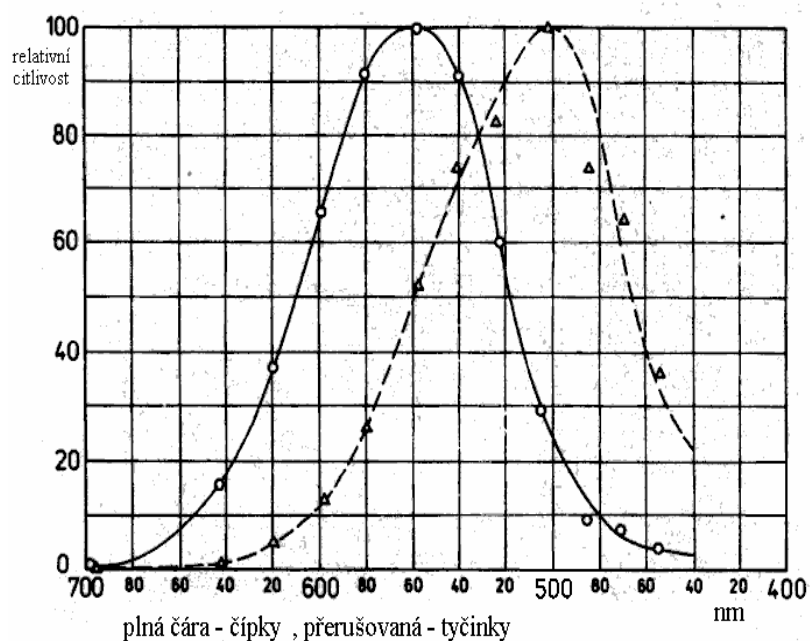
Obrázek 2-94. Řez sítnicí

Další obrázek 2-95 ukazuje totéž, ale zvětšeně.



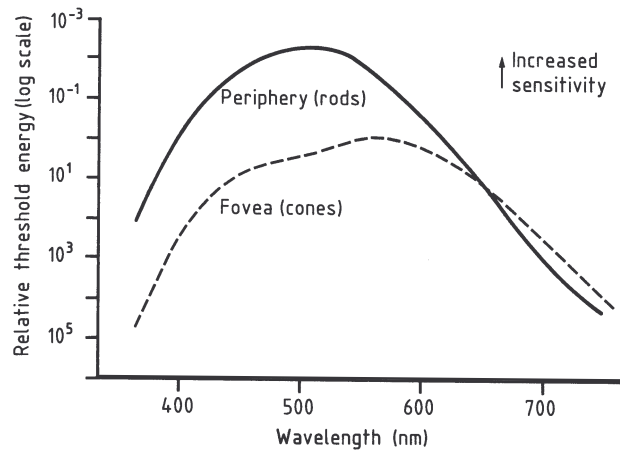
Obrázek 2-95. Řez sítnicí - zvětšeně

Na okraji sítnice je nejvíce tyčinek. V blízkosti žluté skvrny stoupá koncentrace čípků. Znamená to, že ve středu sítnice vidíme pomocí čípků, kde jsou velmi nahustěné a velmi jemné. Na následujícím obrázku 2-96 vidíme relativní spektrální citlivosti tyčinek a čípků.



Obrázek 2-96. Relativní citlivost tyčinek a čípků

Vzhledem k tomu, že jsou rozdílné, vidíme jinak středem sítnice (to je když se díváme zpřímá) a jinak okrajem sítnice, to jest díváme-li se z boku. Následující obrázek 2-97 nám ukazuje v logaritmické stupnici spektrální citlivosti středu (čárkovaná čára) a okraje sítnice.

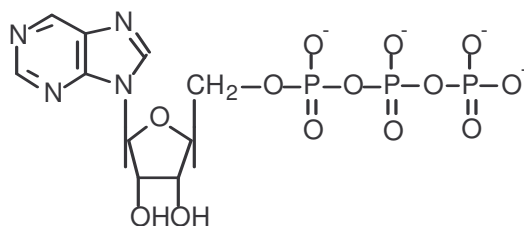


Obrázek 2-97. Spektrální citlivost středu a okraje sítnice

Zajímavé je, že ne každá světlocitlivá buňka je vláknem spojena přímo s optickým nervem, ale je spojena s mnohými jinými buňkami. Znamená to, že světelný signál je již předzpracovávám sítnicí jako kombinace informací z různých zrakových receptorů. Dá se říci, že oko je část mozku hledícího na svět.

Lidský mozek obsahuje cca. $6 \cdot 10^9$ neuronů (nervových buněk) a potřebuje ke svému chodu překvapivě velký podíl z celkového příkonu těla (novorozeně asi 50 % energie, dospělý člověk 20-25%). Mозek tak spotřebuje 5,5 g glukózy za hodinu, což činí průměrný příkon 25 W.

Elektrická aktivita mozkových buněk spočívá ve využití volné energie uložené ve formě gradientů koncentrace iontů existujících mezi prostory na obou stranách buněčných blan. Koncentrace iontů uvnitř buněk je 150 mmol K^+/dm^3 a 15 mmol Na^+/dm^3 , kdežto tekutina mezi buňkami obsahuje 5 mmol K^+/dm^3 a 150 mmol Na^+/dm^3 . Elektrické impulsy ve směru podél buněčné blány neuronu (tzv. akční potenciál) jsou vyvolány náhlým proniknutím Na^+ iontů dočasně aktivovanou plochou blány, která je v klidovém stavu pro Na^+ ionty jen velmi málo propustná. Sodné ionty, které se takto dostanou dovnitř buněk, musí být odtud odčerpány a to proti velkému koncentračnímu spádu. Tento proces obstarávají tzv. „sodíkové pumpy“ v buněčných blanách, o jejichž mechanismu víme málo a jen to, že zdrojem energie pro tyto pumpy je adenosintrifosfát



Více než 90% volné energie spotřebované mozkiem připadá na provoz sodíkových pump, což je také příčinou toho, proč mozek potřebuje tolik kyslíku (spaluje cukr).

Buňky zrakových receptorů po absorpci jediného fotonu produkují elektrický signál o napětí 5-10 mV, což znamená, že je vlastně jedná o velmi silný fotonásobič. Co nevíme je, jak prvotní izomerizace rhodopsinu vyvolá vyslání příslušného signálu z buňky receptoru.

Barva závisí na intenzitě

Pomineme-li, že již jistý fyziolog upozornil francouzského krále na slepou skvrnu, kterýžto se pak po dobu konání nudných porad bavil tím, že zaostřením na jednoho ministra pozoroval jak mizí hlava druhého, jednou z nejpřekvapujících vlastností vidění je adaptace na tmou. Vstoupíme-li do tmavé místnosti, zprvu nevidíme nic, ale později vystoupí všechny předměty, ale bezbarvé. To je způsobeno tím, že při slabých intenzitách světla vidění zprostředkují převážně tyčinky. Naopak v jasném světle vidíme spíše čípky. V jasném světle mají tyčinky velmi malou citlivost, která se ale zvětšuje s poklesem intenzity světla. Lidské vidění dokáže takto kombinací světlocitlivých buňek adaptovat intenzity světla v řádu jedné ku milionu. Lidské oko (mozek) je schopno zaznamenat jeden foton.

To, že čípky lépe vidí červené světlo a tyčinky zase modré, způsobuje zajímavé efekty v relativním jasu barev. Když v tmavé místnosti zhlédneme barevný časopis, můžeme posoudit, které plochy jsou světlejší a které tmavší. Při jeho vynesení na denní světlo se to, co se zdálo jako nejjasnější může změnit. Tento jev se nazývá *Purkyňův efekt*.

Dále na špatně viditelné předměty {hvězdy} je lépe pohlížet z boku {díváme se tyčinkami}.

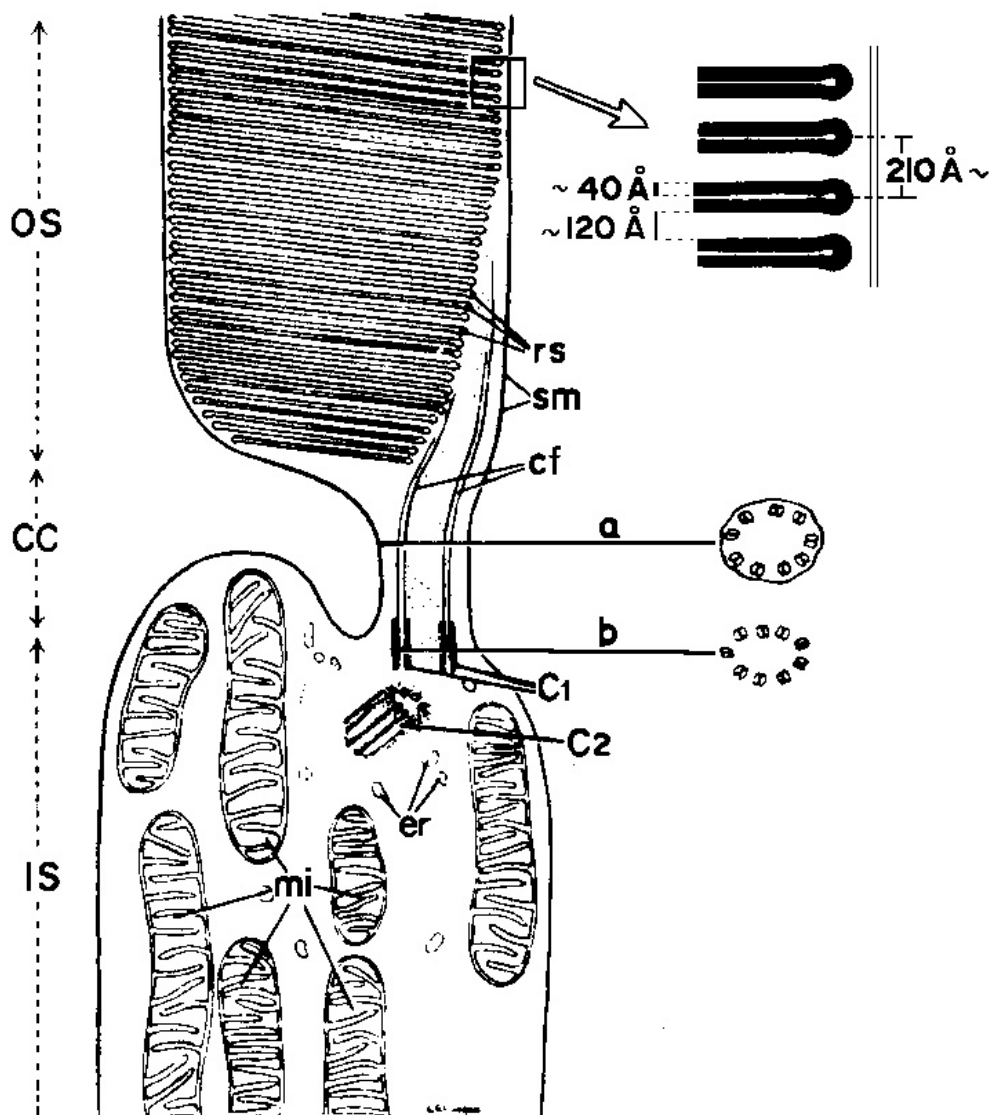
Díváme-li se na barevný předmět z boku {oka}, vidíme že ztrácí barvu.

Díváme-li se na předmět zpřímá, vidíme nejlépe barvy, ale ztrácíme obrysy. Obrysy naopak lépe vidíme z boku, což souvisí s tím, že oko je v neustálém pohybu {scanuje}.

Další zajímavostí je, že okrajové části sítnice jsou velmi citlivé na pohyb předmětu {přirozená ostrážitost před útokem nepřítel}.

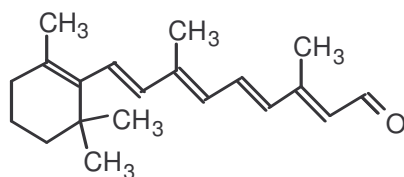
Tyčinky

Následující obrázek 2-98 ukazuje tyčinku pod elektronovým mikroskopem.



Obrázek 2-98. Tyčinka

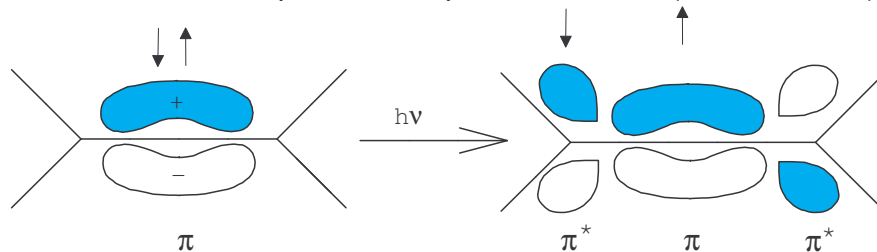
Množství vrstev je složeno z plochých útvarů {zvětšeno vpravo}, které obsahují rodopsin {zrakový purpur}, barvivo nebo-li pigment, který je světlocitlivý. Pigment rodopsin je protein obsahující zvláštní skupinu nazývanou retinin, kterou je možno od proteinu oddělit a který je bezpochyby příčinou absorpce světla:



Důvod existence plochých útvarů neznáme, ale musí existovat důvod, proč musí být rodopsinové molekuly uloženy rovnoběžně. Možná, že všechny molekuly jsou seřazeny do jakéhosi sloupce, takže když je některá molekula vyexcitována, elektron, který se uvolní proletí celým sloupcem dolů, aby signál vyšel ven.

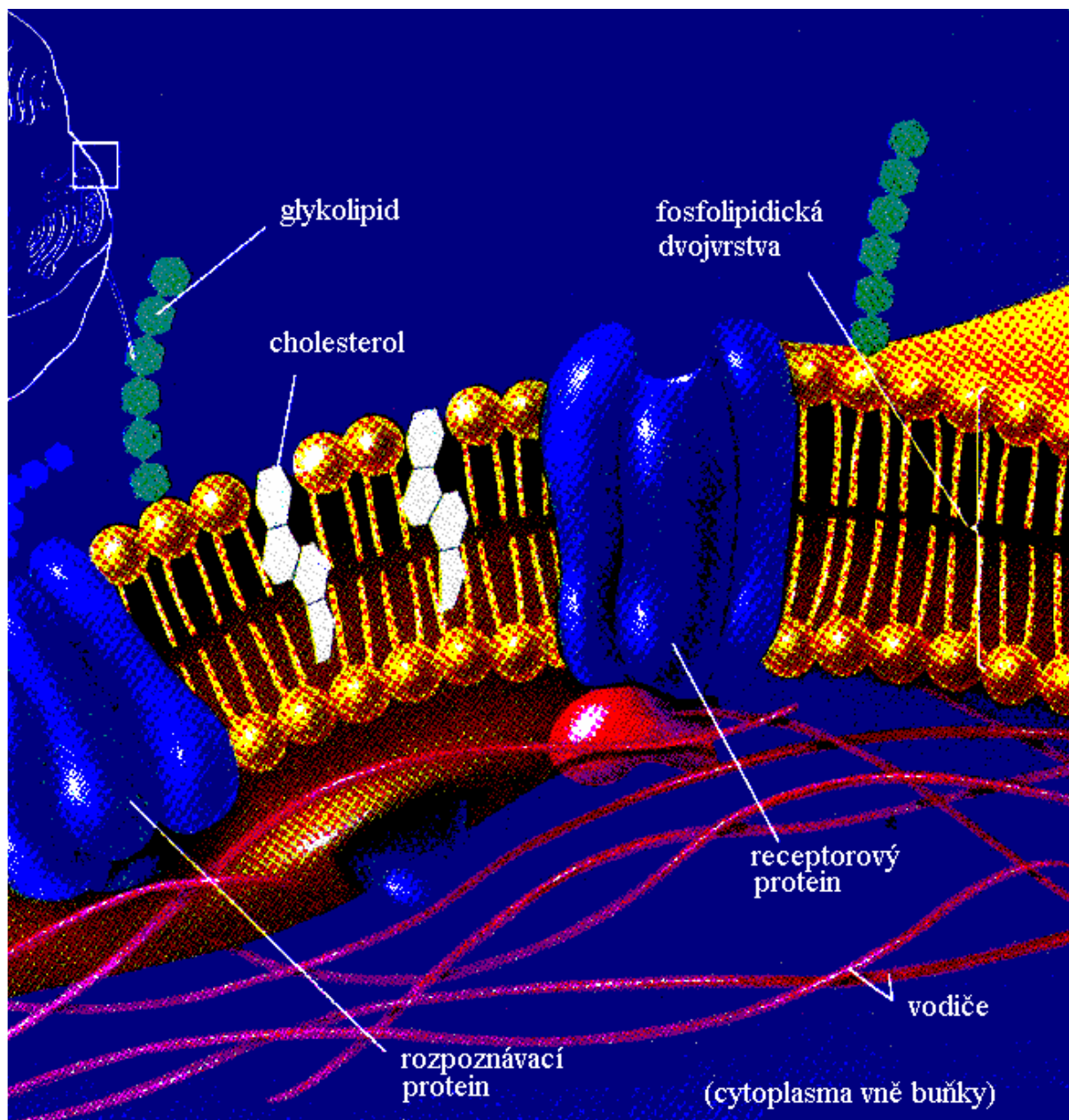
Velmi podobnou strukturu mají chloroplasty v rostlinách, kde se uskutečňuje fotosyntéza.

Fyzikálně - chemický mechanismus je ten, že je-li foton absorbován dvojnou vazbou, pak se elektron může posunout doprava či doleva (obrázek 2-99).



Obrázek 2-99. Excitace dvojně vazby

Dopadne-li foton na systém konjugovaných dvojných vazeb (a je absorbován), tak se elektrony v každé dvojně vazbě posunou o jeden atom. Posunou se všechny elektrony v celém řetězci (jako když padají kostky domina), přičemž očekáváme, že v jednom atomu se elektron může posunout jen o malou vzdálenost. Výsledek je ovšem ten, jako by se elektron z jednoho konce posunul na druhý. Pokud tento elektron zahájí další chemické reakce, pak je vše jasné, dokonce to vysvětluje proč dochází k vyčerpávání rhodopsinu (jedná se o jeho oxidaci na radikál kationt - poskytnul elektron - který byl detekován ne sice v očních receptorech, ale v reakčních centrech fotosystému II - viz. kapitola o fotosyntéze). V případě, že ale rhodopsin elektron neposkytne, to jest pouze izomerizuje, tak je vysvětlení složitější. V současné době se věří, že změnou prostorového uspořádání rhodopsinu dojde ke změně propustnosti membrány obklopující receptor pro ionty, vytvářející tak potenciál na fotoreceptorní buňce. Následující obrázek 2-100 ukazuje membránu, kde je uložen receptor (všechny výše uvedené obrázky jsou převzaty z knihy: Feynmanove přednášky z fyziky / 2, nakl. Alfa, Bratislava 1982).



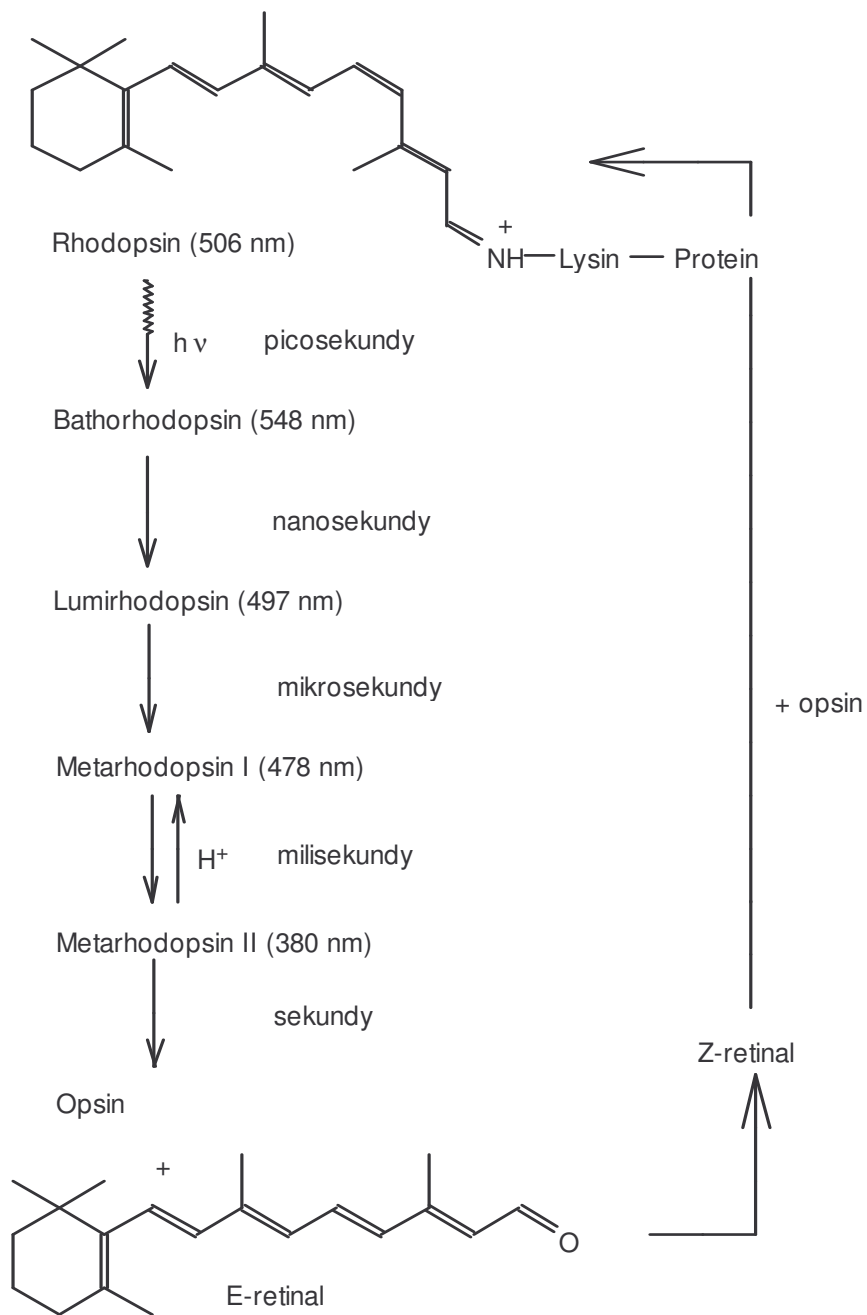
Obrázek 2-100. Membrána s receptorem

Tyčinek je podstatně více než čípků (125 milionů proti 5 milionům) a v porovnání s nimi mají podstatně hlubší zásobník pigment obsahujících membrán (fotonásobič) a jsou 100 x citlivější na světlo.

Co je velmi nepříjemné je, že lidské tělo si retinin neumí samo vyrábět a musíme ho dodávat v potravě ve formě vitamínu A nebo karotenoidů (organismus je schopen karotenoidy štěpit na potřebný vitamin A).

Následující text je součástí kapitoly pojednávající o polyenových barvivech.

Pravděpodobně prvním krokem nejen **lidského vidění** je fotoizomerizace rhodopsinu ve formě 11-Z- na všeobecnou E-formu (bathorhodopsin). Následující obrázek 2-101 ukazuje intermediáty a regeneraci hovězího rhodopsinu.



Obrázek 2-101. Přeměny rhodopsinu

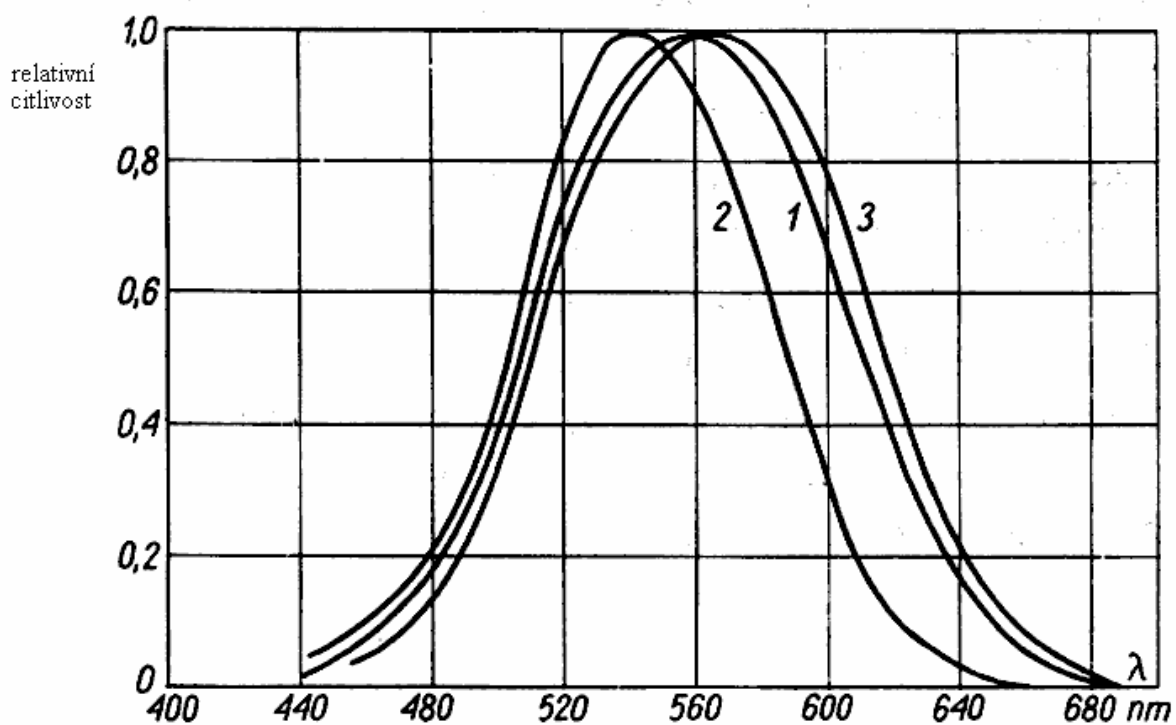
Vzhledem k tomu, že dopadem a absorpcí fotonů dochází nejen ke vzniku signálu do mozku, ale zároveň k rozkladu rhodopsinu, musí se zpátky v organismu (oku) regenerovat. Jelikož ale lidské tělo není schopné si tento vitamín syntetizovat, musí být dodáván externě, to jest v potravě.

Čípky

Takřka všechny teorie barevného vidění se shodují v tom, že v čípcích jsou tři druhy pigmentů a že k barevnému vjemu dochází díky spektrální absorpci v těchto třech pigmentech. Výsledný pocit, který je spojený s absorpčními charakteristikami těchto pigmentů se ale nerovná nutně součtu jednotlivých pocitů. Všichni souhlasíme s tím, že žlutá nevypadá jako červeno-zelená a objev, že světlo je ve skutečnosti směsí barev může být pro mnohé lidi obrovským překvapením, protože je pravděpodobné, že vnímání světla je spojeno s jiným procesem, než je jednoduché míšení.

Starší teorie tvrdily, že existují tři pigmenty a tři druhy čípků, a že signály z těchto tří vedou do mozku, kde se kombinují {něco jako barevná televize}. Toto je ovšem velmi neúplná představa. Ve skutečnosti, jak už bylo naznačeno výše, sítnice je mozek. Při zrakovém vjemu máme světlo, tři vrstvy buněk vykonávající výpočty a výsledek se přenáší optickým nervem. Jistá teorie tvrdí, že jedno z nervových vláken přenáší mnoho impulzů, když vidí žlutou a málo, když vidí modrou. Jiné vlákno pak podobně přenáší zelenou a červenou, další bílou a černou. Pravda bude patrně taková, že primární pigmenty se nemusí nacházet v oddělených buňkách, ale v buňkách jsou jejich různé kombinace, v některých i všechny tři {informace o bílé barvě}.

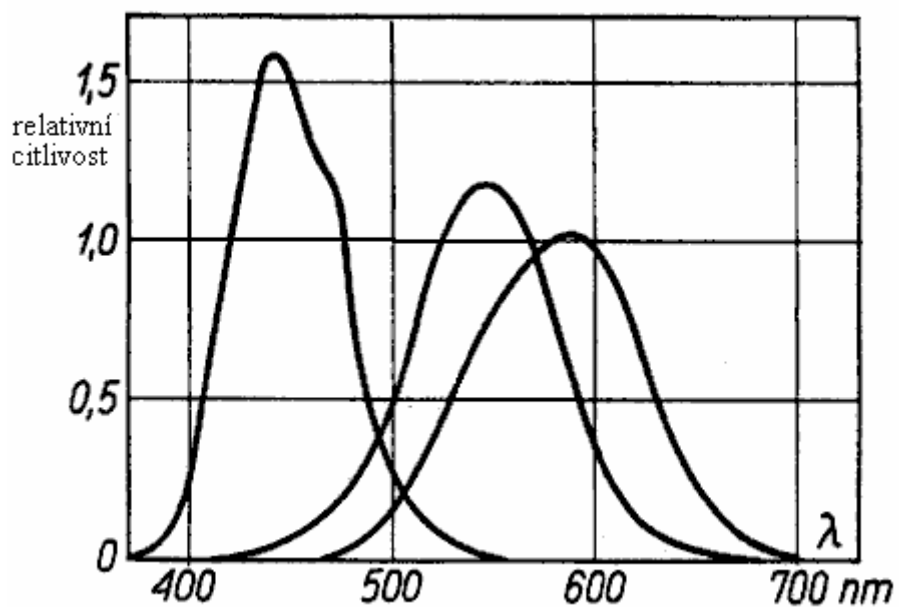
Absorpční spektra pigmentů byla změřena nepřímo a to změřením absorpčního spektra normálního oka a porovnáním {odečtením spekter} s absorpčními spektry barvoslepých lidí (obrázek 2-102).



1 — trichromat , 2 — protanop , 3 — deuteranop

Obrázek 2-102. Absorpčního spektra normálního oka barvoslepých lidí

Nalezením tří druhů vhodných barvoslepců byla stanovena spektrální citlivost receptorů normálního trichromata (obrázek 2-103).

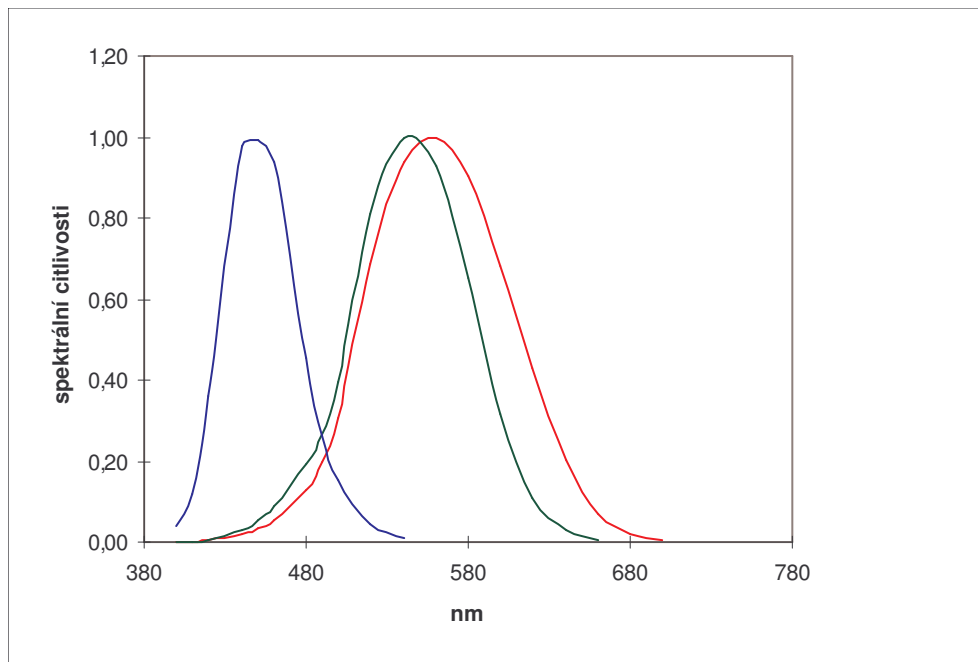


Obrázek 2-103. Spektrální citlivost receptorů normálního trichromata

Následující tabulka 2-14 a obrázek 2-104 nám ukazují relativní spektrální citlivosti jednotlivých pigmentů, které se nachází v čípcích lidského oka, tak jak stanovila CIE.

Tabulka 2-14. Relativní spektrální citlivosti jednotlivých pigmentů v lidském oku

nm	r	g	b
400	0,0004	0,0004	0,0381
410	0,0012	0,0011	0,1164
420	0,0039	0,0042	0,3622
440	0,0213	0,0316	0,9801
450	0,0345	0,0559	0,9941
460	0,0539	0,0912	0,9364
480	0,1286	0,1907	0,4561
490	0,1956	0,2680	0,2610
500	0,3072	0,3971	0,1526
520	0,6867	0,8098	0,0439
540	0,9386	1,0000	0,0114
560	1,0000	0,9263	
580	0,9027	0,6531	
600	0,6830	0,3166	
620	0,4276	0,1069	
640	0,2004	0,0272	
660	0,0705	0,0060	
680	0,0197		
700	0,0048		
720			
740			
760			

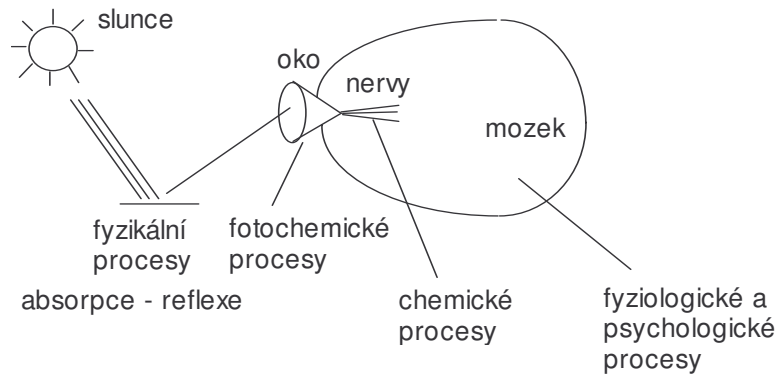


Obrázek 2-104. Spektrální citlivost receptorů normálního trichromata

Tak jako tak, základní otázkou zůstává, jaká je chemická konstituce pigmentů v čípcích, které nám umožní barevné vidění a zpracování signálů v mozku, které umožňuje nejen sčítání signálů, ale i jejich odečítání na různých energetických úrovních, včetně subjektivních pocitů, které jednotlivé barvy a odstíny vyvolávají.

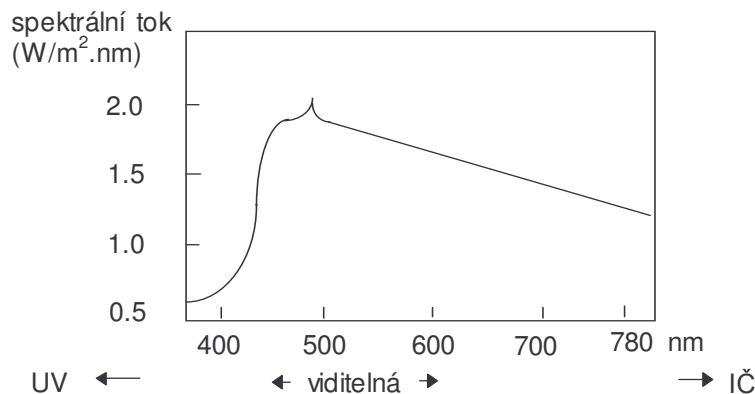
2.11.2 Základní pojetí barev

Barevné vidění (fotopické, způsobeno čípkami) a noční vidění (skotopické, způsobeno tyčinkami) je výsledkem řady fyzikálních, fotochemických, chemických, fyziologických a psychologických procesů (obrázek 2-105).



Obrázek 2-105. Procesy způsobující vznik barevného vidění

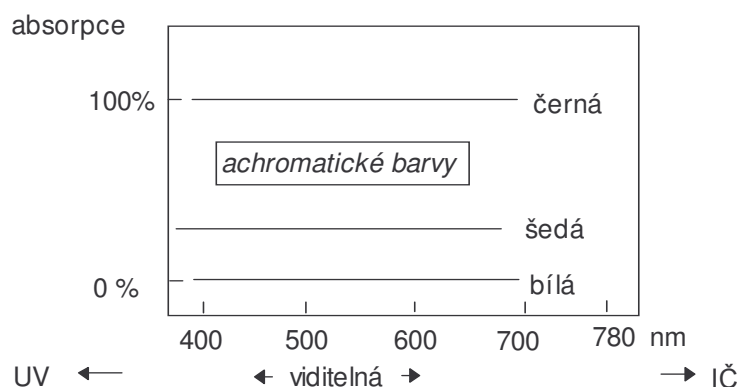
Elektromagnetické záření emitované sluncem, které dopadá na povrch naší země, má přibližně následující spektrální rozložení [přesné údaje jsou v knize R. Kittler, J. Pulpitlová: Základy využívání přírodního světla, Ed. VEDA, Bratislava 1988] (obrázek 2-106).



Obrázek 2-106. Rozložení spektrálního toku ze slunce na povrchu země

Maximální tok emitované energie je při vlnové délce mezi 460-490 nm. Solární konstanta byla Světovou meteorologickou organizací (WMO) stanovena na $1367 \pm 7 W/m^2$ (jedná se o hustotu zářivého toku v mimozemském prostoru na hranici zemské atmosféry).

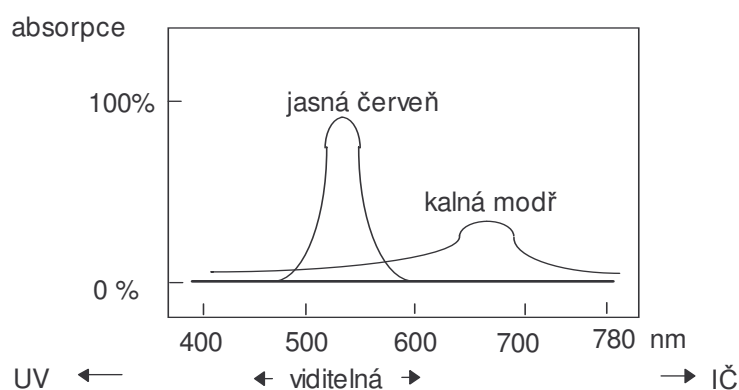
Jestliže povrch nějaké věci odrazí veškeré viditelné záření emitované sluncem, potom se našemu oku (mozku) taková věc jeví jako **bílá**. Naopak, je-li všechno světlo povrchem věci absorbováno (do našeho oka nevstupuje žádný foton), potom se taková věc jeví jako **černá**. Absorbuje-li povrch světlo jenom zčásti a nezávisle na vlnové délce, potom je povrch **šedý**. Tyto tři barvy nazýváme **barvy achromatické** (obrázek 2-107).



Obrázek 2-107. Achromatické barvy

Absorbují-li povrch tělesa světlo jenom zčásti a závisle na vlnové délce, potom mluvíme o **barvách chromatických** (žlutá, červená, modrá, atd.). Barva tělesa potom závisí na absorpčním spektru povrchu (respektive reemisním spektru), nebo-li na absorpčních spektrech barviva. Absorbují-li barvivo světlo v rozmezí od 400 - 430 nm, potom do našeho oka vstupuje zelené a červené světlo, které dohromady vyvolá v našem oku *žlutý vjem*. Analogicky absorpce 430-480 nm vyvolá vjem oranžový, 480-550 nm červený, 550-600 nm fialový, 600-700 nm modrý. Zelené povrchy vykazují dva absorpční pásy, jeden ve žluté oblasti spektra (400-450 nm) a druhý v modré oblasti světla (580-700 nm).

Kombinací barviv (absorpčních pásů) dostáváme různé odstíny, přičemž odečítáme (absorpcí) z viditelného záření stále větší množství světla, a proto mluvíme o **substraktivním mísení barev**. Tím jak odečítáme světlo dopadající do našeho oka, vzniklé barvy jsou stále méně brilantní (jasné). V extrémním případě „smícháním všech barviv“ dostáváme barvu černou (odečetli jsme všechno viditelné záření). Platí, že je-li absorpční pás barviva úzký a vysoký (dostatečně velké absorpční koeficienty), potom vzniklá barva je brilantní. Naopak široké absorpční pásy jsou samozřejmě také barevné, ale méně brilantní, čili kalné (obrázek 2-108).

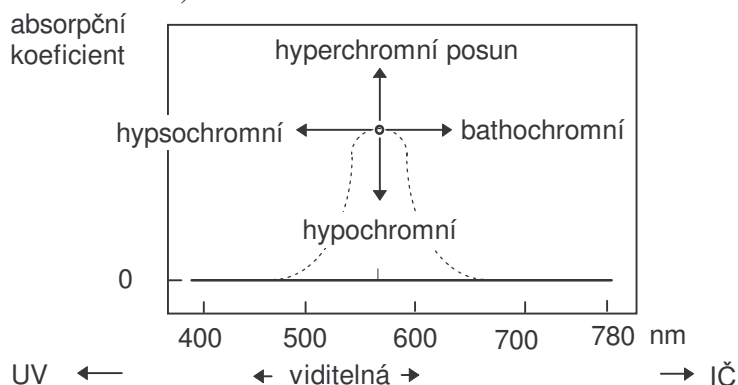


Obrázek 2-108. Absorpční pásy jasného a kalného barviva

Naopak, necháme-li do našeho oka dopadat světlo z nějaké lampy, která emituje monochromatické záření (o jedné vlnové délce), potom náš vjem je plně jasná a brilantní barva. Sčítání barevných světél analogicky dává nové barvy, ale jedná se o **aditivní mísení barev**, kdy v extrémním případě sečtením "všech světél" dostaneme světlo bílé (bílý vjem).

Při výzkumu nových barviv jsou často syntetizována barviva, která mají základní skelet stejný, ale liší se druhem substituentů a nebo pouze jejich pozicí. Strukturní rozdíly

mají vliv na absorpční pásy těchto barviv a při porovnávání těchto pásů existují čtyři velmi užitečné pojmy (obrázek 2-109).



Obrázek 2-109. Barvářské pojmy ve spektrech

Základní kolorimetrické definice - psychologické pojetí

Psychologické pojetí barev odpovídá vnímání barev, které je ale vysoce individuální. Podle mezinárodních norem Mezinárodní komise pro osvětlení CIE máme tyto základní definice.

Světlo je taková část radiační energie, která lidskému pozorovateli umožní zrakový vjem podrážděním sítnice v oku.

Barva je taková část zrakového vjemu, kterým pozorovatel rozlišuje rozdíly mezi dvěma hladkými plochami (bez povrchové struktury) stejné velikosti a tvaru, jež jsou způsobeny rozdílným spektrálním složením radiační energie vstupující do oka.

Všechny barvy je možno rozdělit na achromatické (bílá, šedá, černá) a chromatické.

Z hlediska zrakového pocitu je chromatická barva trojrozměrnou veličinou, kterou lze charakterizovat třemi hodnotami - barevným tónem (odstínem), čistotou (saturací) a jasem.

Odstín je vlastnost vnímání barev označená slovy modrý, červený, zelený, žlutý, a tak dále.

Saturace (čistota) je vlastnost vnímání barev určující rozdíl mezi vnímanou barvou a achromatickou barvou, která se jí nejvíce podobá.

Zde se vychází z faktu, že každou určitou barvu lze získat složením monochromatického záření s bílým světlem. Čistota barvy se stanovuje jako poměr brilance tohoto monochromatického záření k brilanci celkové $P = B_\lambda / (B_\lambda + BB)$, kde BB je brilance bílého světla. Největší čistotu mají spektrální barvy - 100%.

Chromatičnost (syťost) je vlastnost vnímání barev, která se skládá ze saturace a odstínu.

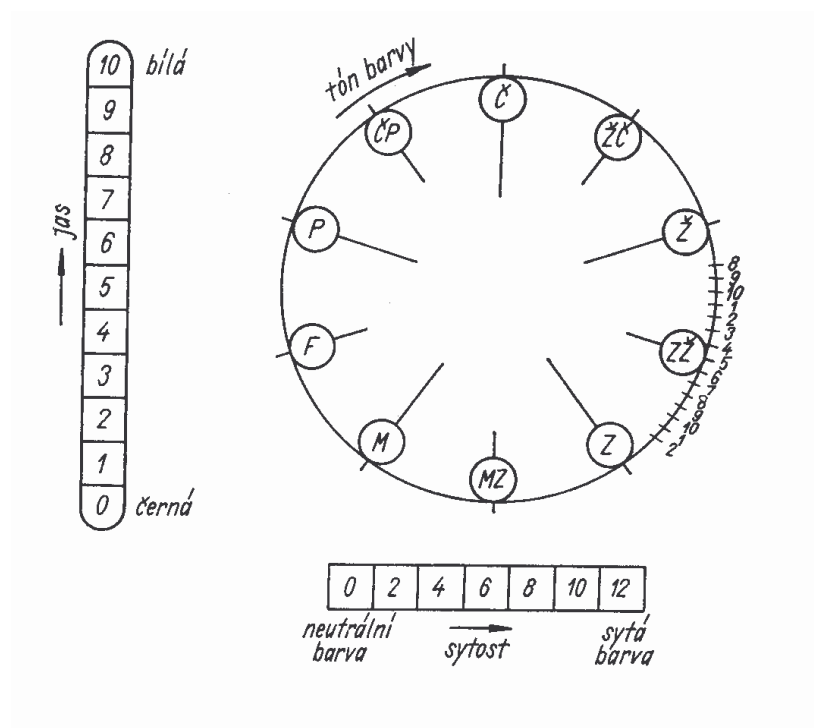
Jas je vlastnost vnímání barev, která dovolí přiřadit vnímanou barvu k nějaké achromatické barvě, a to ve stupnici od velmi temné po velmi jasnou či oslňující. Stanovuje se jako poměr brilance světelného toku odraženého či propuštěného (které vstupují do oka) ku světelnému toku dopadajícímu, přičemž je nezbytné vzít v úvahu spektrální citlivosti oka, které jsou rozdílné pro různé vlnové délky. Fyzikálně se jedná o relativní poměr světla odraženého od dané plochy vůči světlu odraženému od plochy absolutně odrážející (MgO), resp. vůči energii světla na danou plochu dopadající.

Světlost je vlastnost vnímání barev, která dovolí přiřadit vnímanou barvu k nějaké achromatické barvě. Pro objekt rozptylující světlo ve stupnici od černé po bílou. Pro světlo propouštějící objekt od černé po naprosto čirou a bezbarvou.

2.11.3 Kolorimetrie

Nejjednodušší specifikace barvy je dána barevnými standardy. Standardy je možno přenášet z místa na místo a jejich umístěním do těsné blízkosti neznámé barvy je možno vizuálně určit, který z nich je nejbližší neznámé barvě a v jakém směru, příp. i v jaké míře se liší neznámý vzorek od nejbližšího standardu. Výsledek takového srovnání by mohl být vyjádřen např.: „Neznámý vzorek je nejbližší barvě standardu 3, ale liší se od ní ve směru standardu 4, a to o jednu třetinu celkové difference mezi standardy 3 a 4. V denní praxi se používají stovky takovýchto barevných standardů. Za řadu standardů je možno považovat i koncentrační nebo lépe silový sled vybarvení typového barviva při stanovení síly, odstínu a čistoty vzorku barviva téže značky vzhledem k typu při výstupní kontrole barviv výrobcem nebo vstupní kontrole v textilním průmyslu. Jinými typickými standardními řadami, kterých se v koloristické praxi často používá, jsou modré a šedé stupnice pro hodnocení stálostí, stupnice pro posuzování odstínových odchylek a stupnice vybarvení v různých standardních systémech - tzv. pomocné typy. Uvedené standardní stupnice jsou normovány.

Má-li být pro jakoukoliv barvu nalezena dostatečně blízká barva z řady standardů, je potřeba vytvořit systematický soubor - atlas barev. Pro systém zahrnující všechny rozlišitelné barvy by bylo zapotřebí shromáždit asi 10^7 barev. Většinou se ale vystačí s asi tisícem barev v atlasu barviv. Uspořádání barev do souboru může být provedeno různými způsoby, nejznámější je systém Munsellův (Munsellův atlas barev, I a II díl). Tento systém (obrázek 2-110) je založen na konstantní vnímatelné barevné odchylce mezi jednotlivými barvami systému. Každý díl atlasu obsahuje 20 map, každou pro jednu z dvaceti různých odstínů (angl. termín hue) s rovnoměrným vizuálním odstupňováním při měnícím se jasem (angl. termín value) v hodnotách po jedné od 0 (černá) do 10 (bílá) a sytosti (angl. termín chroma) v hodnotách po dvou od 0 do 10. Podle Munsellova systému je každá barva identifikována odstínem, např. 3YR (3 žlutočervený), jasnem, např. 5, a sytostí např. 10. Označení takové barvy by bylo 3YR 5/10.

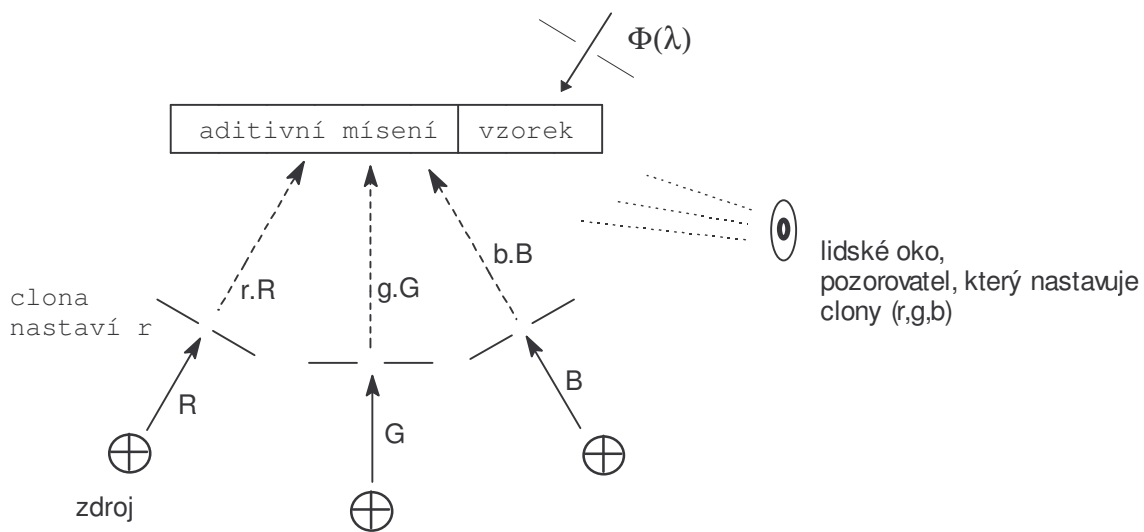


Obrázek 2-110. Munselův barevný systém

2.11.4 Objektivní měření barevnosti

Navzdory tomu, že vnímání barev je subjektivní, je potřeba provádět také objektivní měření barevnosti. V tomto místě je potřeba připomenout, že absorpční spektrum barviva v roztoku (nebo reemisní spektrum obarveného substrátu) popisuje vztah mezi zářením a strukturou barviva (spektroskopie) a je z fyzikálního hlediska objektivním popisem barevnosti. Bohužel ale absorpční (nebo reflexní) spektrum nestačí k objektivnímu popisu barevnosti a to ze dvou příčin. Za prvé naše **oko je různě citlivé** na různé vlnové délky záření díky tomu, že má jednak dvojí druh receptorů (čípky a tyčinky) a dále čípky obsahují tři barevné světlocitlivé pigmenty, které jsou různě citlivé v různých oblastech spektra (viz přednáška o lidském oku). Za druhé dopadající **sluneční záření nemá stejné intenzity** v celém svém spektru, nebo-li energie slunečního záření má určitou vlnovou distribuci.

Systém měření barevnosti - tzv. **CIE systém** (Commission International de l'Éclairage) - je založen na třech základních (primárních) barvách (lépe řečeno monochromatických světlech) a je proto trojrozměrný. Tyto základní barvy jsou červená (R, red, 700 nm, světelný tok 1 lm), zelená (G, green, 546.1 nm, 4.6 lm) a modrá (B, blue, 435.8 nm, 0.6 lm). Ze základních barev (světel) lze aditivním mísením ve vhodném poměru napodobit barvu nějakého povrchu, nebo-li jakýkoli barevný vjem lze vzbudit třemi (souhlasí s počtem receptorů) na sobě nezávislými základními barvami. Na počátku řekneme, že barva povrchu je **monochromatické světlo určité vlnové délky λ** (necháme dopadnout monochromatické světlo na dokonale bílou plochu) (obrázek 2-111).



Obrázek 2-111. Míchání barev (světel) - aditivní

Matematicky ve vektorovém počtu, lze barvu vzorku (vektor Φ) vyjádřit jako lineární součet tří lineárně nezávislých barev (jednotkových vektorů \mathbf{R} , \mathbf{G} , \mathbf{B}):

$$f'(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) = r'(\lambda) \cdot \mathbf{R} + g'(\lambda) \cdot \mathbf{G} + b'(\lambda) \cdot \mathbf{B}$$

Následující normalizací na jednotkovou intenzitu:

$$\begin{aligned} m &= r' + g' + b'; \\ r &= r' / m; \quad g = g' / m; \quad b = b' / m; \end{aligned}$$

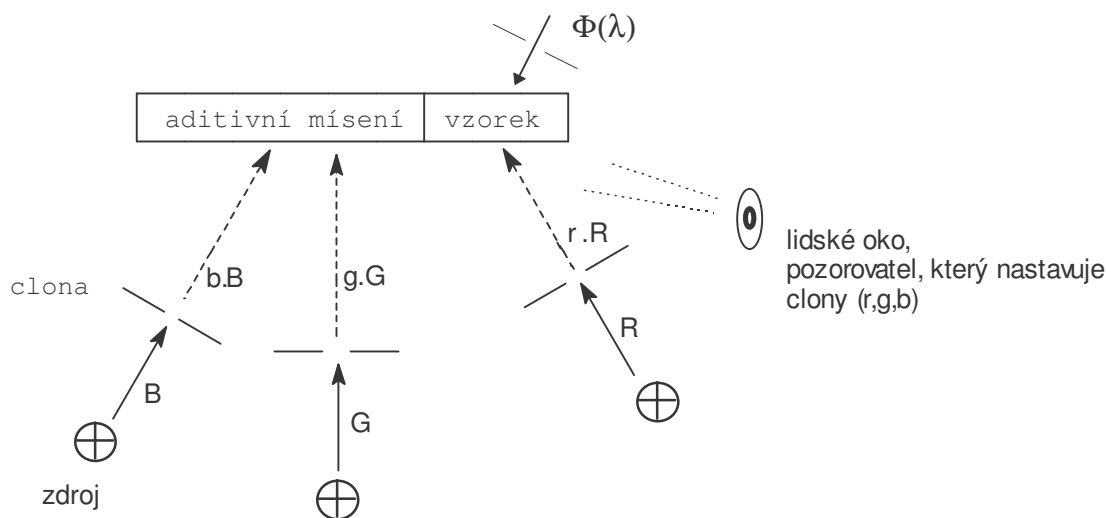
$$f'/m = 1;$$

dostaneme vyjádření monochromatické barvy $\Phi(\lambda)$ jako součet barev základních:

$$\Phi(\lambda) = r(\lambda).R + g(\lambda).G + b(\lambda).B$$

Koeficientům r, g, b říkáme barevné podněty (angl. tristimulus values) nebo také *trichomatické složky v systému RGB* a jejich součet je vždy roven jedné (tabulka 2-13). Tyto koeficienty udávají souřadnice vektoru barvy Φ v R, G, B systému. V tomto místě je třeba připomenout, že clony nastavují intenzitu záření, nebo-li množství fotonů vstupujících do oka za sekundu.

Při takto provedeném pokusu velmi brzo zjistíme, že až na zvolené základní barvy nejsme schopni monochromatické barvy $\Phi(\lambda)$ napodobit nastavením clon, čili koeficientů r, g, b . Například, abychom dostali shodu vjemů mezi vzorkem a námi připravenou barvou, musíme naopak „pustit“ část červeného světla na vzorek (obrázek 2-112).



Obrázek 2-112. Míchání barev (světla) - aditivní

To ovšem znamená, že pro určité barvy (λ) má koeficient $r(\lambda)$ zápornou hodnotu. Podobně lze nalézt barvy, kde budou záporné koeficienty b a g . Vždy je záporný pouze jeden z koeficientů (tabulka 2-15).

Tabulka 2-15. Hodnoty trichromatických složek v CIE systému R, G, B

λ (nm)	$r(\lambda)$	$g(\lambda)$	$b(\lambda)$
380	0.0272	-0.0115	0.9843
390	0.0263	-0.0114	0.9851
400	0.0247	-0.0112	0.9865
410	0.0225	-0.0109	0.9884
420	0.0181	-0.0094	0.9913
430	0.0088	-0.0048	0.9960
440	-0.0084	0.0048	1.0036
450	-0.0390	0.0218	1.0172
460	-0.0909	0.0517	1.0392
470	-0.1821	0.1175	1.0646
480	-0.3667	0.2906	1.0761
490	-0.7150	0.6996	1.0154

500	-1.1685	1.3905	0.7780
510	-1.3371	1.9318	0.4053
520	-0.9830	1.8534	0.1296
530	-0.5159	1.4761	0.0398
540	-0.1707	1.1628	0.0079
550	0.0974	0.9051	-0.0025
560	0.3164	0.6881	-0.0045
570	0.4973	0.5067	-0.0040
580	0.6449	0.3579	-0.0028
590	0.7617	0.2402	-0.0019
600	0.8475	0.1537	-0.0012
610	0.9059	0.0949	-0.0008
620	0.9425	0.0580	-0.0005
630	0.9649	0.0354	-0.0003
640	0.9797	0.0205	-0.0002
650	0.9888	0.0113	-0.0001
660	0.9940	0.0061	-0.0001
670	0.9966	0.0035	-0,0001
680	0.9984	0.0016	0.0000
690	0.9996	0.0004	0.0000
700 - 780	1.0000	0.0000	0.0000

Znamená to, že v kartézské trojrozměrné soustavě těleso barev přesahuje do oblastí se zápornými hodnotami. Reálné barvy **R**, **G**, **B** posloužily jako základ pro stanovení barevných složek (koeficientů *r*, *g*, *b*) pro všechny spektrální monochromatická záření. Tyto hodnoty jsou tabelovány v příslušných koloristických tabulkách po $\Delta\lambda = 5$ nm (mezihodnoty lze získat interpolací), tato skripta ukazují hodnoty trichromatických složek po 10 nm (tabulka 2-15).

V případě, že „barva“ Φ (vjem v našem oku) je způsobena polychromatickým světlem jako výsledek odrazu slunečního záření barevným povrchem, tak energie záření vstupujícího do našeho oka má určitou vlnovou distribuci $P(\lambda)$. Potom na polychromatické světlo hledíme jako na soustavu monochromatických barev, např.:

$$\begin{aligned} f'_1 \cdot \Phi_1 &= r'_1 \cdot \mathbf{R} + g'_1 \cdot \mathbf{G} + b'_1 \cdot \mathbf{B} \\ f'_2 \cdot \Phi_2 &= r'_2 \cdot \mathbf{R} + g'_2 \cdot \mathbf{G} + b'_2 \cdot \mathbf{B} \\ f'_3 \cdot \Phi_3 &= r'_3 \cdot \mathbf{R} + g'_3 \cdot \mathbf{G} + b'_3 \cdot \mathbf{B} \end{aligned}$$

$$\Phi = f'_1 \cdot \Phi_1 + f'_2 \cdot \Phi_2 + f'_3 \cdot \Phi_3 = (r'_1 + r'_2 + r'_3) \cdot \mathbf{R} + (g'_1 + g'_2 + g'_3) \cdot \mathbf{G} + (b'_1 + b'_2 + b'_3) \cdot \mathbf{B}$$

Nebo-li platí:

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= r_1 \cdot \mathbf{R} + g_1 \cdot \mathbf{G} + b_1 \cdot \mathbf{B} \\ \Phi_2 &= r_2 \cdot \mathbf{R} + g_2 \cdot \mathbf{G} + b_2 \cdot \mathbf{B} \\ \Phi_3 &= r_3 \cdot \mathbf{R} + g_3 \cdot \mathbf{G} + b_3 \cdot \mathbf{B} \end{aligned}$$

Platí opět, že $\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 = r \cdot \mathbf{R} + g \cdot \mathbf{G} + b \cdot \mathbf{B}$, kde ovšem součet $r + b + g = 3$ (protože jsme sečetli intenzity tří normalizovaných světél).

Obecně platí integrální součet přes jednotlivé monochromatické příspěvky:

$$\Phi = \int_{\lambda} \Phi(\lambda) d\lambda$$

takže platí, že tato barva má v systému **R**, **G**, **B** barevné koordináty:

$$r = \int_{\lambda} r(\lambda) d\lambda ; \quad g = \int_{\lambda} g(\lambda) d\lambda ; \quad b = \int_{\lambda} b(\lambda) d\lambda .$$

Abychom vyřešili problém intenzity dopadajícího záření a odezvy v oku, tak CIE tabelovala tzv. funkce normovaných spektrálních hodnot (angl. color-matching functions), nebo-li trichromatické jednotky normalizované (barevné podněty při dané vlnové délce), které byly odvozeny od znalosti závislosti citlivosti oka průměrného pozorovatele na vlnové délce (viz přednáška o oku) - $\underline{r}(\lambda)$, $\underline{g}(\lambda)$, $\underline{b}(\lambda)$. Tyto funkce (někdy se jim také říká distribuční koeficienty, nebo trichromatické členitele) představují fyziologický faktor a jsou odvozeny od monochromatických světél stejné intenzity (tabulka 2-16). Povšimněme si, že v oblasti dostatečné citlivosti oka jsou vzájemné poměry distribučních koeficientů \underline{r} , \underline{g} , \underline{b} stejné jako u r , g , b . Teprve v červené oblasti spektra, kde je již oko málo citlivé, přestanou tyto poměry souhlasit (zatímco složka r je v rozsahu 700-780 nm stále rovna jedné, což je důsledek normalizace, tak členitel r se v této spektrální oblasti stále snižuje, tak jak klesá citlivost daného světlocitlivého pigmentu a tím i celého oka).

Má-li polychromatické záření vstupující do oka závislost na vlnové délce $P(\lambda)$, potom platí pro barevné souřadnice:

$$r = \int_{\lambda} P(\lambda) \underline{r}(\lambda) d\lambda ; \quad g = \int_{\lambda} P(\lambda) \underline{g}(\lambda) d\lambda ; \quad b = \int_{\lambda} P(\lambda) \underline{b}(\lambda) d\lambda .$$

Tabulka 2-16. Hodnoty fyziologických členitelů v CIE systému **R, G, B**

λ (nm)	$\underline{r}(\lambda)$	$\underline{g}(\lambda)$	$\underline{b}(\lambda)$
380	0.00003	-0.00001	0.00117
390	0.00010	-0.00004	0.00359
400	0.00030	-0.00014	0.01214
410	0.00084	-0.00041	0.03707
420	0.00211	-0.00110	0.11541
430	0.00218	-0.00119	0.24769
440	-0.00261	0.00149	0.31228
450	-0.01213	0.00678	0.31670
460	-0.02608	0.01485	0.29821
470	-0.03933	0.02538	0.22991
480	-0.04939	0.03914	0.14494
490	-0.05814	0.05689	0.08257
500	-0.07173	0.08536	0.04776
510	-0.08901	0.12860	0.02698
520	-0.09264	0.17468	0.01221
530	-0.07101	0.20317	0.00549
540	-0.03152	0.21466	0.00146
550	0.02279	0.21178	-0.00058
560	0.09060	0.19702	-0.00130
570	0.16768	0.17087	-0.00135
580	0.24526	0.13610	-0.00108
590	0.30928	0.09754	-0.00079
600	0.34429	0.06246	-0.00049
610	0.33971	0.03557	-0.00030
620	0.29708	0.01828	-0.00015
630	0.22677	0.00833	-0.00008
640	0.15968	0.00334	-0.00003

650	0.10167	0.00116	-0.00001
660	0.05932	0.00037	0
670	0.03149	0.00011	0
680	0.01687	0.00003	0
690	0.00819	0	0
700	0.00410	0	0
750	0.00012	0	0
780	0	0	0

Další výpočet vyplývá ze znalosti spektrálního rozložení zdroje záření $E(\lambda)$ (např. slunce), které je opět tabelováno (CIE tabulky tzv. standardních zdrojů) a ze znalosti spektrálního rozložení reemise $\rho(\lambda)$ (nebo absorpce u průhledných těles) daného barevného vzorku (změřeno reemisním spektrometrem), kde platí, že energie dané vlnové délky dopadající do našeho oka $P(\lambda) = E(\lambda) \rho(\lambda)$. Platí:

$$r = \int_{\lambda} E(\lambda) \rho(\lambda) \underline{r}(\lambda) d\lambda ; \quad g = \int_{\lambda} E(\lambda) \rho(\lambda) \underline{g}(\lambda) d\lambda ; \quad b = \int_{\lambda} E(\lambda) \rho(\lambda) \underline{b}(\lambda) d\lambda$$

Protože s takto definovanou soustavou se špatně pracovalo, přešla CIE z báze **R, G, B** na jinou bázi. Ta je tvořena tzv. imaginárními barvami **X, Y, Z** (imaginární světla) zvolenými tak, aby všechny trichromatické složky (barevné podněty) $X(\lambda)$, $Y(\lambda)$, $Z(\lambda)$ byly pro všechny monochromatické barvy kladné:

$$\Phi(\lambda) = X(\lambda).X + Y(\lambda).Y + Z(\lambda).Z$$

Koeficienty X, Y, Z jsou pro průměrné lidské oko opět tabelovány v normách CIE a jejich součet je opět roven jedné (tabulka 2-17).

Přechod z **R, G, B** systému na systém **X, Y, Z** je transformací, kde pro primární světla (jednotkové vektory, čili bázi) platí, že:

$$\begin{aligned} X &= 2.36470 R - 0.51515 G + 0.00520 B \\ Y &= -0.89656 R + 1.42641 G - 0.01441 B \\ Z &= -0.46808 R + 0.08874 G + 1.00921 B \end{aligned}$$

a pro trichromatické složky (koeficienty) platí transformační vztahy (pozor neplest označení X, Y, Z a X, Y, Z):

$$\begin{aligned} X &= 2.7689 r + 1.75189 g + 1.13020 b ; & r &= 2.36470 X - 0.89656 Y - 0.46808 Z ; \\ Y &= 1.0000 r + 4.59090 g + 0.06012 b ; & g &= -0.51515 X + 1.42640 Y + 0.08874 Z ; \\ Z &= 0.0000 r + 0.05650 g + 5.59440 b ; & b &= 0.00520 X - 0.01441 Y + 1.00921 Z ; \end{aligned}$$

Touto transformací vznikne nová souřadnicová soustava s následujícími vlastnostmi. Jedná se o fyzikálně nereálné zdroje, kde **X** a **Z** mají nulový jas, čili informace o jasu je v souřadnici **Y**. Dále tyto imaginární zdroje mají větší sytost než spektrální barvy. Základní barvy **X, Y, Z** smíchané v poměru 1:1:1 vyrovnávají izoenergetické bílé světlo.

Obdobně jako u systému **R, G, B** jsou i zde tabelovány hodnoty fyziologických členitelů (distribuční koeficienty) $\underline{x}(\lambda)$, $\underline{y}(\lambda)$, $\underline{z}(\lambda)$. Takže platí, že trichromatické složky (označíme X, Y, Z) dané barvy vzorku jsou dány sumou součinů světelného toku zdroje, koeficientu reemise a citlivosti oka:

$$X = k \sum E(\lambda) \cdot \rho(\lambda) \cdot \underline{x}(\lambda) \cdot \Delta\lambda$$

$$Y = k \sum E(\lambda) \cdot \rho(\lambda) \cdot \underline{y}(\lambda) \cdot \Delta\lambda$$

$$Z = k \sum E(\lambda) \cdot \rho(\lambda) \cdot \underline{z}(\lambda) \cdot \Delta\lambda$$

kde sumaci provádíme pro všechny vlnové délky v rozsahu od 380 do 780 nm. Fyzikálně lépe je to vyjádřeno integrály:

$$X = k \int_{380}^{780} E(\lambda) \cdot \rho(\lambda) \cdot \underline{x}(\lambda) \cdot d\lambda$$

$$Y = k \int_{380}^{780} E(\lambda) \cdot \rho(\lambda) \cdot \underline{y}(\lambda) \cdot d\lambda$$

$$Z = k \int_{380}^{780} E(\lambda) \cdot \rho(\lambda) \cdot \underline{z}(\lambda) \cdot d\lambda$$

kde normalizující faktor k byl určen dohodou:

$$k = 100 / \int_{380}^{780} E(\lambda) \cdot \underline{y}(\lambda) \cdot d\lambda$$

a činí tím hodnotu trichromatické složky Y absolutně odrážející difuzní plochy rovnou 100,00.

Tabulka 2-17. Hodnoty trichromatických složek a trichromatických členitelů v CIE systému X, Y, Z

Hodnoty $\underline{y}(\lambda)$ odpovídají přesně spektrální citlivosti průměrného

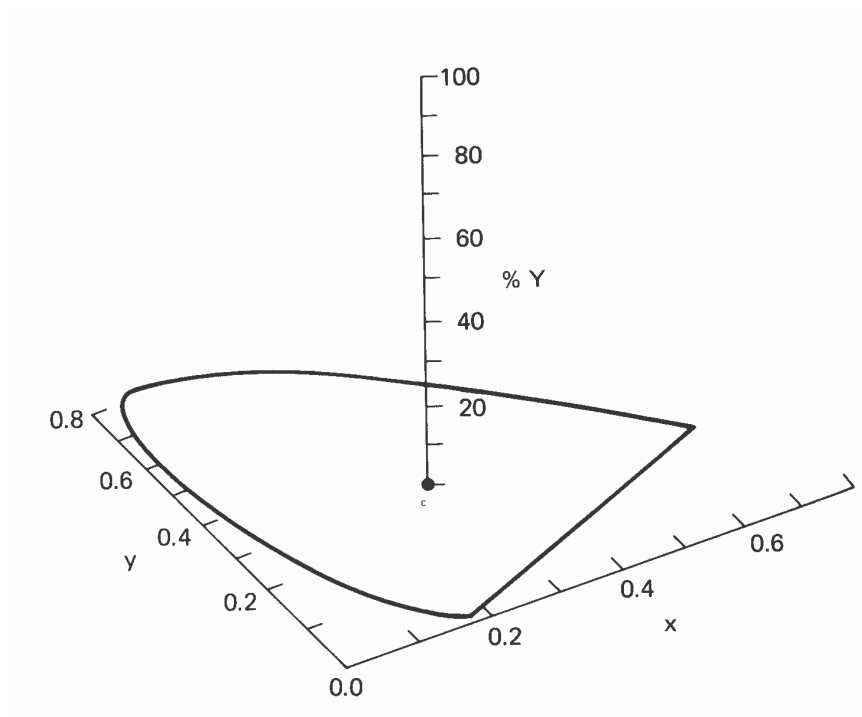
oka

Složky			λ (nm)	Členitele		
X(λ)	Y(λ)	Z(λ)		$\underline{x}(\lambda)$	$\underline{y}(\lambda)$	$\underline{z}(\lambda)$
0.1741	0.0050	0.8209	380	0.0014	0.0000	0.0065
0.1738	0.0049	0.8213	390	0.0042	0.0001	0.0201
0.1733	0.0048	0.8219	400	0.0143	0.0004	0.0679
0.1726	0.0048	0.8226	410	0.0435	0.0012	0.2074
0.1714	0.0051	0.8235	420	0.1344	0.0040	0.6456
0.1689	0.0069	0.8242	430	0.2839	0.0116	1.3856
0.1644	0.0109	0.8247	440	0.3483	0.0230	1.7471
0.1566	0.0177	0.8257	450	0.3362	0.0380	1.7721
0.1440	0.0297	0.8263	460	0.2908	0.0600	1.6692
0.1241	0.0578	0.8181	470	0.1954	0.0910	1.2876
0.0913	0.1327	0.7760	480	0.0956	0.1390	0.8130
0.0454	0.2950	0.6596	490	0.0320	0.2080	0.4652
0.0082	0.5384	0.4534	500	0.0049	0.3230	0.2720
0.0139	0.7502	0.2359	510	0.0093	0.5030	0.1582
0.0743	0.8338	0.0919	520	0.0633	0.7100	0.0782
0.1547	0.8059	0.0394	530	0.1655	0.8620	0.0422
0.2296	0.7543	0.0161	540	0.2904	0.9540	0.0203
0.3016	0.6923	0.0061	550	0.4334	0.9950	0.0087
0.3731	0.6245	0.0024	560	0.5945	0.9950	0.0039
0.4441	0.5547	0.0012	570	0.7621	0.9520	0.0021

0.5125	0.4866	0.0009	580	0.9163	0.8700	0.0017
0.5752	0.4242	0.0006	590	1.0263	0.7570	0.0011
0.6270	0.3725	0.0005	600	1.0622	0.6310	0.0008
0.6658	0.3340	0.0002	610	1.0026	0.5030	0.0003
0.6915	0.3083	0.0002	620	0.8544	0.3810	0.0002
0.7079	0.2920	0.0001	630	0.6424	0.2650	0
0.7190	0.2809	0.0001	640	0.4479	0.1750	0
0.7260	0.2740	0	650	0.2835	0.1070	0
0.7300	0.2700	0	660	0.1649	0.0610	0
0.7320	0.2680	0	670	0.0874	0.0320	0
0.7334	0.2666	0	680	0.0468	0.0170	0
0.7344	0.2656	0	690	0.0227	0.0082	0
0.7347	0.2653	0	700	0.0114	0.0041	0
0.7347	0.2653	0	750	0.0003	0.0001	0
0.7347	0.2653	0	780	0	0	0

Jak už bylo řečeno, systém **X, Y, Z** je udělán tak šikavně, že hodnota *Y* navíc udává jas (nebo-li relativní brilanci) barvy vzorku (obrázek 2-113). Platí, že dokonalá černá má $Y = 0$, a dokonalá bílá má $Y = 100$. Pro účely grafické reprezentace a matematické jednoduchosti se třídimenzionální systém převede na dvourozměrný takto:

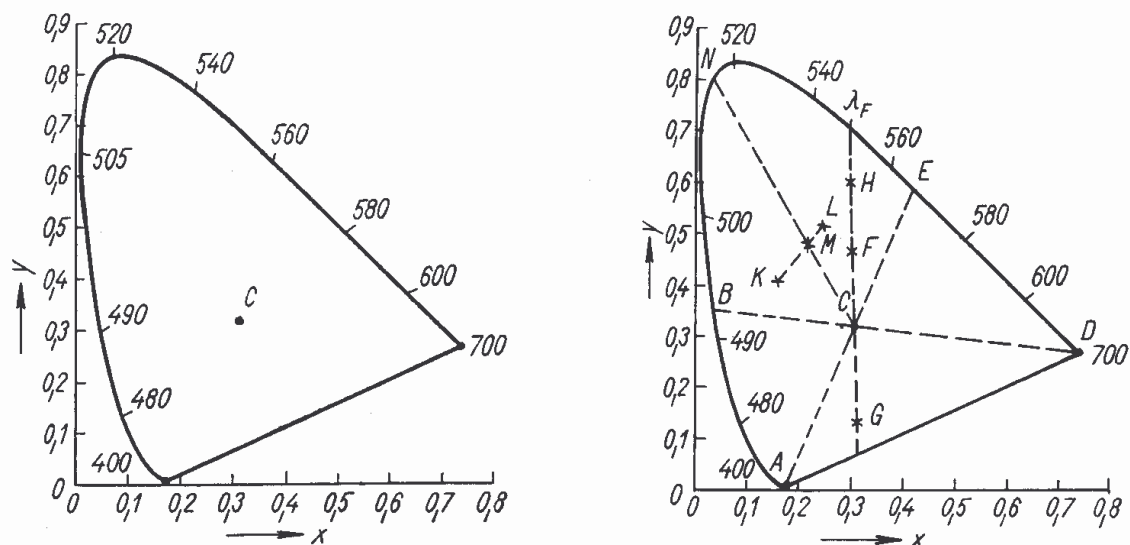
$$x = X / (X + Y + Z); \quad y = Y / (X + Y + Z); \quad z = Z / (X + Y + Z);$$



Obrázek 2-113. CIE barevný diagram (v trojrozměrném pohledu)

Souřadnicím *x, y, z* se říká **barevné, trichromatické souřadnice**, nebo také normované podíly barev (angl. chromacity coordinates).

Jelikož platí, že $x + y + z = 1$ tak postačí k vyjádření barvy pouze dvě souřadnice x , y . Ztrácíme tím ale údaj o jasu. Diagram x, y se nazývá CIE barevný diagram (obrázek 2-114).



Obrázek 2-114. Diagram reálných barev a zobrazení komplementárních a dominantních vlnových délek

C – izoenergetický zdroj bílého světla,

A a E jsou komplementární barvy,

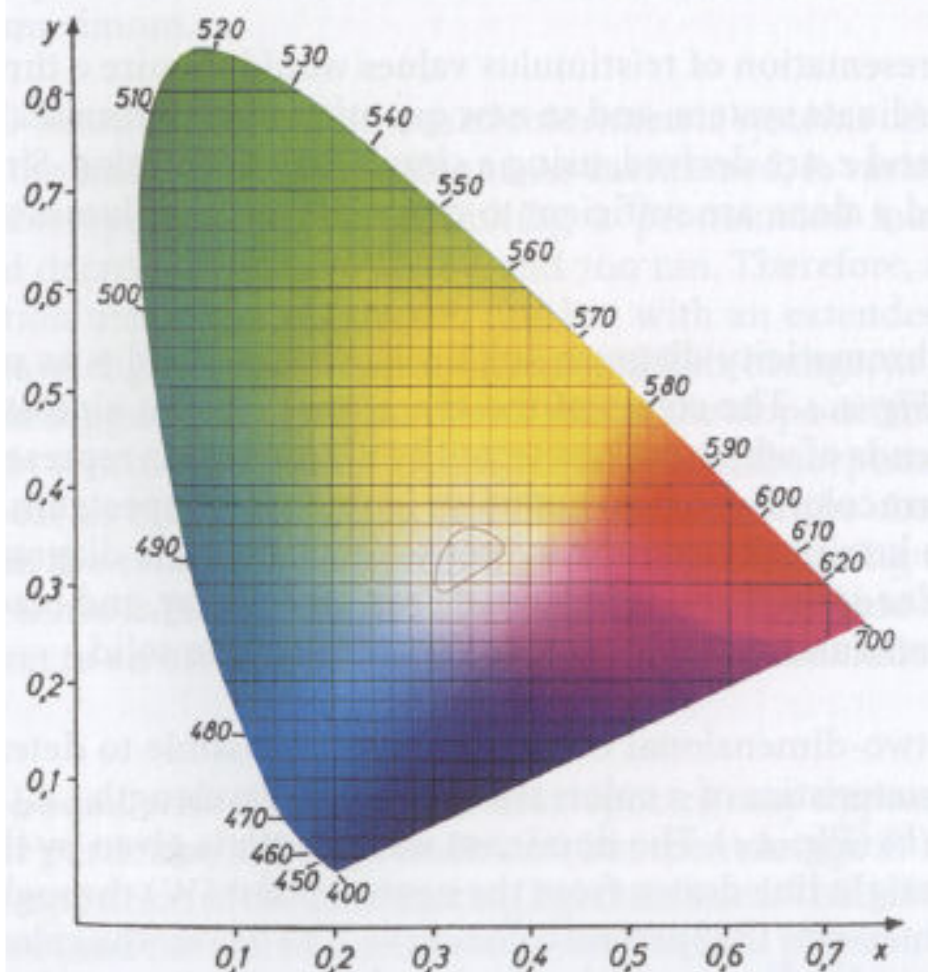
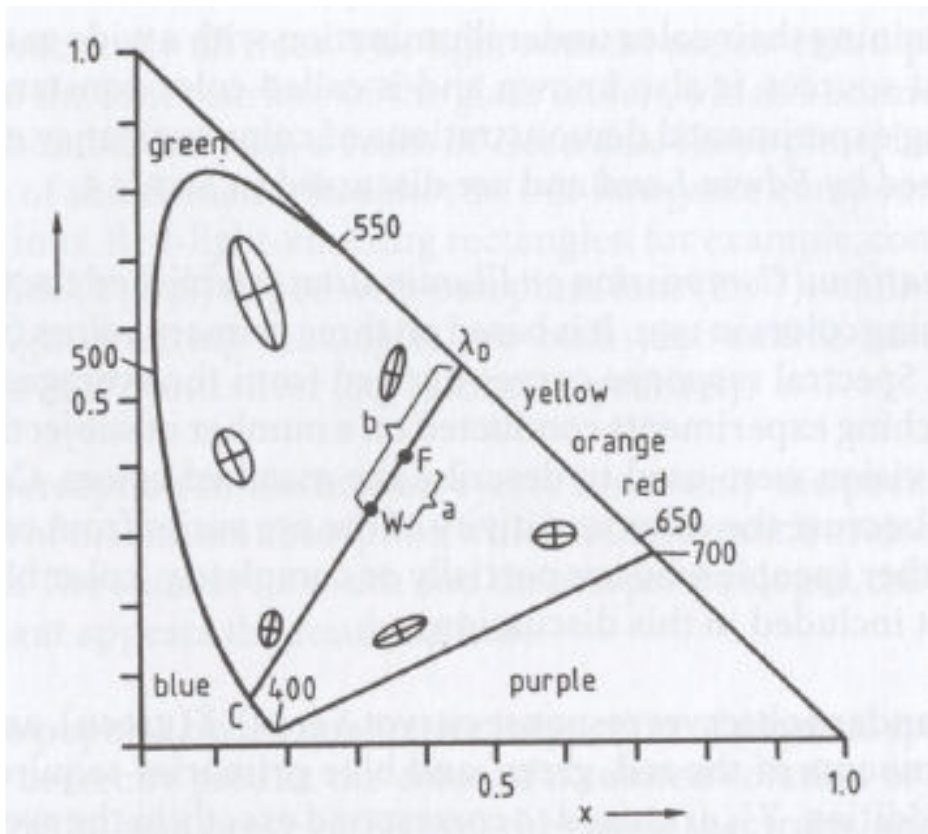
λ_F je dominantní vlnová délka barvy F,

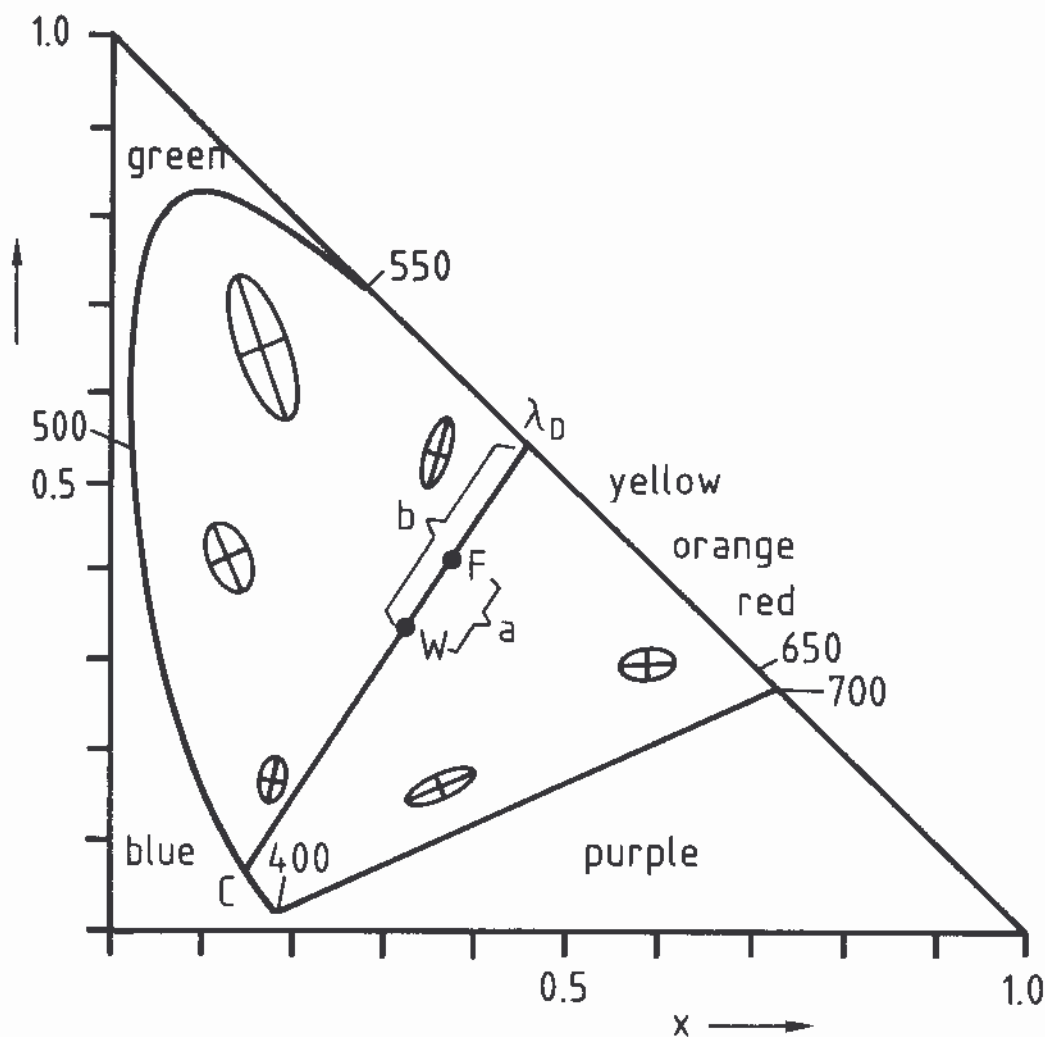
Sytost barvy H je dána podílem vzdáleností HC/λ_{FC} (spektrální barva má sytost = 1),

protože purpury nemají dominantní vlnovou délku, udává se za dominantní vlnovou délku komplementární barva, takže pro purpur G je $\lambda_{FC} = 550$ nm.

Smísí-li se barva K a L v určitém poměru, vznikne barva M s dominantní vlnovou délkou N (517 nm). Pro namíchání barvy M ze dvou barev K a L platí rovněž pákové pravidlo.

Na dalším, v podstatě stejném obrázku 2-115, který byl převzat z publikace H. Zollinger, Color Chemistry, Weinheim, VCH 1991, p.45, je pro názornost tento diagram ještě jednou.





Obrázek 2-115. CIE barevný diagram a MacAdamovy elipsy

W je neutrální bílý bod, F je barevný bod (barva F) s dominantní vlnovou délkou λ_F , C je komplementární barva.

Vidíme, že spektrální barvy leží na parabolické křivce. Spojnice mezi modrou (400 nm) a červenou (700 nm) představuje nespektrální purpury.

Z barevného diagramu a znalosti hodnot x , y určité barvy povrchu vzorku lze zjistit řadu údajů.

Nejprve bod W značí neutrální bod (bílá), který má souřadnice $x = 0.33$, $y = 0.33$ (logické, protože součtem všech tří základních barev musíme dostat bílou, $X=Y=Z$). Bod F barvy, která má souřadnice x , y má dominantní vlnovou délku λ_D (čili mluvíme o dominantní barvě), k němu je komplementární (doplňková) barva C (spojnice přes bílý bod). Tento údaj

je velmi důležitý např. v barevné fotografii a popisuje „vztah“ mezi pozitivem a negativem. Čistota barvy p_F je kolorimetrická veličina, která vyjadřuje množství barevného tónu v příslušné barvě (nebo-li kolik je v dané barvě barvy dominantní). Z diagramu můžeme odečíst jako poměr $p_F = a/b$. Mnohem přesněji se ale přímo vypočte:

$$p_F = [y_D \cdot (y - y_W)] / [y \cdot (y_D - y_W)] = [y_D \cdot (x - x_W)] / [y \cdot (x_D - x_W)]$$

kde x_W a y_W jsou souřadnice zdroje bílého záření (např. 0.33, 0.33), x_D a y_D jsou souřadnice dominantní spektrální barvy.

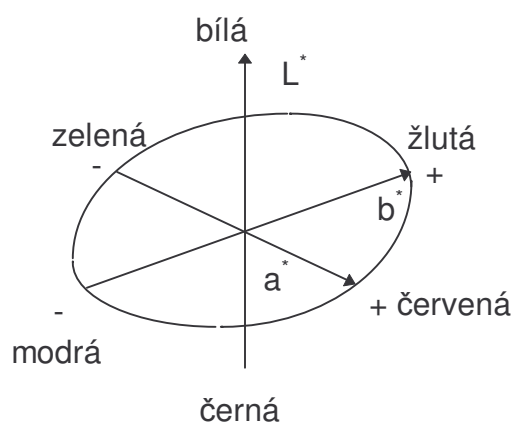
Při dnešním stavu výpočetní techniky jsou spektrální kolorimetry schopné přímo změřit reemisi spektrum nějakého povrchu a díky uloženým normám CIE v paměti jsou schopné přímo integrovat a vypočítat všechny výše uvedené veličiny.

Dominantní vlnová délka, jas, čistota jsou tři fyzikální (objektivní) veličiny, které odpovídají subjektivním veličinám takovým jako je barva, lesk (jas), odstín a sytost odstínu.

Z výše uvedeného vidíme, že čím blíže k bílému bodu, tím jsou barvy méně brilantní. Pokud má barvivo úzký a vysoký absorpční pás pak, pokud se tato vlastnost nezkaží barvením či vlastní barvou substrátu, bude bod barvy F ležet blíže linii spektrálních barev a naopak bod barvy F od barviva se širokým absorpčním pásem bude blíže bílému bodu.

Vzhledem k tomu, že naše oko je různě citlivé na různé vlnové délky (barvy), tak je schopné různě rozeznávat malé rozdíly v barvě (lidské oko nepostihuje nepatrné změny v odstínu nebo sytosti). Standardní odchylky v měření barevnosti vyjadřují tzv. MacAdamovy elipsy (poloosy jsou standardní odchylky příslušně natočené v prostoru x,y). V barevném diagramu se obvykle kreslí v 10-ti násobném zvětšení a plocha elipsy vymezuje oblast, v níž nejsme schopni od sebe rozlišit dvě vybarvení. Znamená to, že kolem každého bodu barevnosti udaného souřadnicemi x, y leží v elipsovité ploše tolerované hodnoty, z nichž je možno získat údaje srovnatelné s vizuálním hodnocením, to je vizuálně stanovené hodnoty diferencí mezi předlohou a požadovaným vybarvením (žádný, nepatrně, o málo, atd.). Jednoduše řečeno, nakreslíme-li okolo bodu barvy F stále větší elipsy, potom plocha nejmenší elipsy vymezuje oblast, kde nejsme schopni rozeznat rozdíl v barvě. Plocha vymezená křivkou nejmenší elipsy a elipsy větší (mezikružší) vymezuje oblast, kde rozdíl mezi předlohou a požadovaným vybarvením označujeme subjektivním stupněm **nepatrně**. Další větší elipsy vymezují oblast **o málo**, atd. Citlivost oka je velká v oblasti 495 - 590 nm (oko je nejcitlivější na zelenou a tudíž nejlépe zaznamenáváme změny v zelených odstínech) a prudce klesá na obou stranách spektra. To, že v zelené oblasti spektra na barevném diagramu jsou elipsy největší je způsobeno nelinearitou vlnových délek na hraně podkovy.

Kromě vlastního hodnocení barevnosti stanovením tří charakteristik se v praxi často vyskytuje nutnost hodnotit odstín dvou blízkých barev a stanovit jejich celkové barevné odchylky (porovnávání např. dvou různých šarží při výrobě barviva a nebo protiznačky konkurence). Při praktickém kolorimetrickém hodnocení barevných rozdílů se u nás používají výhradně systémy Adams-Nickerson-40 a CIE (tzv. CIELAB). Systém CIELAB je matematicky jednodušší a je všeobecně doporučován k používání. Písmena L, A, B odpovídají třem souřadnicím, kde L představuje metrický jas barvy (měrná světlost) a A a B jsou tzv. chroma (měrná čistota) základních tónů zelené, modré, červené a žluté. Osa A je červeno-zelená, B je osa modro-žlutá osa (obrázek 2-116).



Obrázek 2-116. Systém CIELAB

Základní souřadnice jsou definovány těmito vztahy:

$$\begin{aligned} L^* &= 116 (Y/Y_n)^{1/3} - 16 \\ a^* &= 500 [(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}] \\ b^* &= 500 [(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}] \end{aligned}$$

je-li X/X_n , Y/Y_n a Z/Z_n menší nebo rovno 0.008856 . Jsou-li tyto podíly větší než 0.008856, potom platí vztahy následující:

$$\begin{aligned} L^* &= 903.3 (Y/Y_n)^{1/3} \\ a^* &= 3893.5 [X/X_n - Y/Y_n] \\ b^* &= 1557.4 [Y/Y_n - Z/Z_n] \end{aligned}$$

X , Y , Z jsou trichromatické složky stanovené ze spektrálních či reemisních křivek pro daný zdroj záření. X_n , Y_n , Z_n jsou trichromatické složky pro bílý standard dokonalého rozptylovače (v praxi často MgO).

Zkonstruujeme-li polární souřadnice h (úhel, tzv. odstínový úhel) a poloměr (tzv. radiální chroma, sytost), pak platí:

$$\begin{aligned} h_{ab} &= \text{tg}^{-1} (b^*/a^*) \\ C_{ab}^* &= [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \end{aligned}$$

Tento systém nám umožňuje vyjádřit a definovat různé barevné difference. První je difference celková:

$$\Delta E_{ab}^* = [(a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2]^{1/2}$$

Tato celková difference nemá jednoznačnou vizuální interpretaci. Využívá se při převádění barevného rozdílu na neutrální stupnici, např. na šedou stupnici při hodnocení stálosti.

Dále lze vyjádřit difference v tónu vzorku a typu:

$$\Delta H_{ab}^* = [(E_{ab}^*)^2 + (\Delta L^*)^2 + (\Delta C_{ab}^*)^2]^{1/2}$$

kde ale vzhledem k vizuálnímu posudku se vyžaduje, aby vzorek a typ byly vybarveny na stejnou úroveň standardní sytosti.

Diference v jasů je vyjádřena vztahem:

$$\Delta L^* = L^*_V - L^*_T$$

kde symbol Δ označuje rozdíl příslušné souřadnice vzorku (V) a typu (T).

Barvy se stejným chroma jsou lokalizovány v A,B rovině na přímce (C^*) jdoucí od osy L. Úhel h definuje odstín, $h = 0^\circ$ čistá červen, $h = 90^\circ$ čistá žlut, atd..Vzdálenost barvy od osy L reprezentuje chroma. Chroma pro danou měrnou světlost L je parametr popisující brilanci a čistotu barvy.

Základní systém CIELAB nemá definovaný chromacitní rovnoměrný prostor. Neplatí v něm proto lineární aditivita míšených barev. Existují v tomto směru modifikace tohoto systému, ty jsou ale nad rámec těchto skript. V zásadě lze konstatovat, že byl vytvořen základ pro jednotný způsob vyjadřování barevných rozdílů v aplikované kolorimetrii.

Pro zájemce lze doporučit předmět „Objektivní měření barevnosti a počítačové receptování“ přednášené Ing. Karlem Turkem, CSc. z Ostacoloru a.s. Pardubice.