

Obsah

	Předmluva	9
	Úvod	11
1	Základní typy molekulových orbitalů a elektronových přechodů	17
1.1	Úvod	17
1.2	Atomové orbitály	18
1.3	Molekulové orbitály	19
1.4	Aproximace molekulových orbitalů ve tvaru lineární kombinace atomových orbitalů (přiblížení MO LCAO)	20
1.5	Vazby σ , π a δ . Jednoduchá vazba a vazby násobné	22
1.6	Vazebné a antivazebné orbitály	26
1.7	Nesdílená (volná) dvojice elektronů (nevazebný elektronový pár)	30
1.8	Rydbergovy orbitály a Rydbergovy přechody	36
1.9	Typy přechodů v elektronovém spektru organických molekul a jejich notace podle Mullikena	42
	Literatura	44
2	Kvantově chemické metody používané při interpretaci elektronových spekter organických sloučenin	45
2.1	Úvod	45
2.2	Bornovo–Oppenheimerovo přiblížení a adiabatická aproximace	47
2.3	Metoda molekulových orbitalů	52
2.3.1	Obecné předpoklady; analogie s teorií mnohoelektronových atomů	52
2.3.2	Přiblížení MO LCAO	53
2.3.3	Roothaanovy rovnice	54
2.3.4	Problém otevřených slupek	57
2.3.5	Výběr atomových orbitalů jako funkcí báze	59
2.4	Korelace elektronů	61
2.4.1	Konfigurační interakce	62
2.4.2	Multikonfigurační SCF-teorie	63
2.5	Modelové a semiempirické metody	64
2.5.1	Separace σ , π ; π -elektronové metody	65
2.5.2	Model volného elektronu	68

2.5.3	Hückelův model	69
2.5.4	Mnohoelektronová teorie systémů π	69
2.5.4.1	Základní předpoklady Pariserovy–Parrovy–Popleovy metody (metody PPP)	70
2.5.4.2	Konfigurační interakce	73
2.5.4.3	Konfigurační analýza vlnových funkcí elektronových stavů jako analytická metoda v rámci modelu „molekul v molekule“	76
2.6	Teorie MO zahrnující všechny valenční elektrony	88
2.6.1	Rozšířená Hückelova metoda	89
2.6.2	Semiempirické metody AVE zahrnující interakci elektronů	91
2.6.2.1	Metoda CNDO	91
2.7	Zhodnocení MO metod z hlediska výpočtu a interpretace elektronového spektra	95
	Literatura	97
3	Přechody $S \rightarrow S$, $S \rightarrow T$ a $T \rightarrow T$ v elektronovém spektru	100
3.1	Teoretické spektrální charakteristiky	100
3.2	Singlet–tripletové štěpení (interval $S \rightarrow T$); molekula jako systém mnoha identických částic (elektronů)	105
3.2.1	Příčina singlet–tripletového štěpení (intervalu $S \rightarrow T$)	105
3.2.2	Fyzikální smysl výměnného členu K	108
3.2.3	Vliv spinu elektronu	109
3.3	Výběrová pravidla	111
3.3.1	Momenty přechodů, intenzity absorpčních pásů a Franckův–Condonův princip	111
3.3.2	Spinová výběrová pravidla	116
3.3.3	Orbitální výběrová pravidla	117
3.3.4	Vibronová výběrová pravidla	118
3.4	Singlet–singletové, triplet–tripletové a singlet–tripletové přechody; povolenací mechanismus singlet–tripletových přechodů	122
3.4.1	Singlet–singletové přechody $S_0 \rightarrow S_n$	122
3.4.2	Triplet–tripletové přechody $T_1 \rightarrow T_m$	123
3.4.3	Singlet–tripletové přechody $S_0 \rightarrow T_m$	124
3.4.3.1	Spin–spinová interakce	124
3.4.3.2	Spin–orbitální interakce	125
3.4.3.3	Vibronová interakce	130
	Literatura	132
4	Vlastnosti a deaktivace excitovaných stavů	134
4.1	Úvod	134
4.2	Vibrační relaxace	135
4.3	Vnitřní konverze	136
4.4	Fluorescence	138
4.5	Mezisystémový přechod a spin–orbitální interakce	144
4.6	Fosforescence	156
4.7	Fluorescence nebo fosforescence?	158
4.8	Zpožděná fluorescence	162

4.9	Dvojitá luminiscence	165
4.10	Bimolekulární interakce	170
	Literatura	184
5	Vliv intermolekulárních interakcí na povahu elektronových spekter	187
5.1	Úvod	187
5.2	Donor–akceptorová interakce	190
5.3	Interakce vodíkovou vazbou	204
5.4	Nespecifické interakce	217
5.5	Vliv agregace molekul na elektronové spektrum	229
	Literatura	236
6	Elektronová spektra v lineárně polarizovaném světle	240
6.1	Úvod	240
6.2	Lineární dichroismus	241
6.3	Metoda fotoselekce	249
	Literatura	252
7	Elektronová struktura a elektronové spektrum	254
7.1	Úvod	254
7.2	Benzenoidní uhlovodíky	257
7.2.1	Klasifikace absorpčních pásů elektronového spektra benzenoidních sloučenin	258
7.2.2	Metoda konfigurační interakce a elektronová spektra molekul	262
7.2.3	Konfigurace plus a minus. Hustota přechodů	269
7.2.4	Vliv anelace benzenového jádra na změny excitační energie absorpčního pásu p (<i>para</i>) (1L_a) v elektronových spektrech molekul příslušejících k některým anelačním typům benzenoidních <i>kata</i> -kondenzovaných uhlovodíků	270
7.2.5	Elektronová spektra radikálů benzenoidních uhlovodíků	277
7.3	Vliv heteroatomu	280
7.3.1	Induktivní efekt	280
7.3.2	Konjugační efekt	291
7.4	Interakce chromoforů: polynukleární lineární <i>p</i> -chinony	313
	Literatura	334
	Doplňěk I: Použití teorie grup v elektronové spektroskopii konjugovaných sloučenin	336
	Doplňěk II: Nejběžnější zkratky používané v kvantové chemii	350
	Doporučená literatura	353
	Rejstřík	361