

Předmluva	9
1. Úvod	11
2. Vibrační spektra	14
2.1 Základní spektroskopické veličiny	14
2.2 Vznik vibračních spekter	17
2.2.1 Infračervená a Ramanova spektra	27
2.2.2 Vlastnosti souborů molekul	29
2.3 Rozsah vibračních spekter	32
2.4 Popis vibračních spekter	35
2.4.1 Spektrální pásy a jejich popis	37
2.4.1.1 Parametry pásů	44
2.4.1.2 Pozadí spektra	46
2.4.1.3 Seskupování pásů	47
2.4.2 Prezentování spekter	48
2.5 Literatura	51
3. Měření a zpracování vibračních spekter	54
3.1 Měření spekter	54
3.1.1 Přístrojová technika	54
3.1.1.1 Infračervené spektrometry	55
3.1.1.2 Ramanovy spektrometry	58
3.1.2 Adjustace vzorků k měření infračervených spekter	59
3.1.2.1 Materiály propustné pro infračervené záření	60
3.1.2.2 Úprava vzorků plynů a par	62
3.1.2.3 Úprava vzorků kapalin; roztoky	64
3.1.2.4 Úprava vzorků tuhých látek	69
3.2 Správnost a přesnost spektroskopických dat	74
3.2.1 Chyby ovlivňující správnost spektroskopických dat	74
3.2.1.1 Hrubé chyby	74
3.2.1.2 Hrubé chyby v Ramanových spektrech	76
3.2.1.3 Systematické chyby	78
3.2.2 Chyby ovlivňující přesnost spektroskopických dat	79
3.2.2.1 Náhodné chyby	79
Náhodné proměnné, distribuční a frekvenční funkce	79
Střední hodnota, rozptyl a směrodatná odchylka	81
Interval spolehlivosti	83
Zákon šíření chyb	83

3.2.2.2	Metoda nejmenších čtverců	90
	Lineární regrese	91
	Obecná vícerozměrná lineární regrese	93
	Obecná nelineární regrese	96
3.2.2.3	Statistický šum a jeho potlačování	98
3.3	Určování parametrů pásů vibračních spekter	102
3.3.1	Stanovení průběhu pozadí	103
3.3.2	Vlnočet maxim izolovaných pásů	104
3.3.2.1	Přesnost stanovení vlnočtu maxima	108
3.3.2.2	Správnost hodnoty vlnočtů, kalibrace vlnočtové stupnice	109
3.3.3	Intenzita izolovaných infračervených pásů	117
3.3.3.1	Šum	117
3.3.3.2	Fotometrická stupnice a její kalibrace	122
3.3.3.3	Pravá a zdánlivá intenzita	124
	Přístrojová funkce, spektrální šířka štěrbiny	124
	Vztah mezi geometrickou a spektrální šířkou štěrbiny	130
	Opravy chyb způsobených konvolucí spektra přístrojovou funkcí	131
	Dekonvoluce spektra	134
	Nepravé ztráty a nepravý zisk energie	135
3.3.3.4	Molární absorpční koeficient a integrovaná intenzita	137
	Stanovení absorbance a molárního absorpčního koeficientu v maximu pásu a určení pološířky pásu	140
	Stanovení integrované intenzity	141
3.3.4	Parametry překrývajících se pásů	145
3.3.4.1	Rozlišovací schopnost spektrometrů	145
3.3.4.2	Jednoduché opravy parametrů překrývaných pásů	148
3.3.4.3	Separace spektrálních pásů	153
	Grafické metody	153
	Separace na analogových počítačích	155
	Numerická separace	155
3.3.5	Parametry Ramanových linií	158
3.3.5.1	Intenzity Ramanových linií	159
3.3.5.2	Depolarizační faktor	162
3.4	Závislost parametrů pásů na vnějších podmínkách	164
3.4.1	Vliv skupenského stavu	165
3.4.2	Rozpouštědlové efekty	172
3.4.3	Vliv teploty a tlaku	182
3.4.4	Izolované matice	184
	Literatura	185
4.	Analýza vibračních spekter a přiřazování pásů	187
4.1	Klasifikace molekulových vibrací podle symetrie	189
4.1.1	Prvky a operace symetrie	189
4.1.2	Bodové grupy symetrie	193
4.1.3	Neredukovatelné reprezentace	206

4.1.4	Počet normálních vibračí daného typu symetrie a jejich aktivita	210
4.1.5	Symetrie vyšších vibračních stavů	216
4.2	Klasifikace molekulových vibračí podle jejich lokalizace	219
4.3	Přirazování pásů ve spektrech	223
4.3.1	Specifičnost parametrů pásů	223
4.3.2	Izotopová substituce	227
4.3.2.1	Izotopy	228
4.3.2.2	Izotopové efekty	229
4.3.3	Vzhled rotačně-vibračních spekter	233
4.3.3.1	Geometrie molekuly a souřadnice atomů	233
4.3.3.2	Energie rotačně-vibračních stavů molekuly	235
4.3.4	Polarizační efekty	240
4.3.5	Rozpouštědlové efekty	240
4.3.6	Výpočet termodynamických veličin	242
4.4	Správnost a úplnost analýzy vibračních spekter	244
	Literatura	248
5.	Chemické aplikace vibrační spektroskopie	249
5.1	Charakterizace a identifikace chemických sloučenin	249
5.1.1	Charakterizace individuálních sloučenin	250
5.1.2	Identifikace sloučenin	254
5.1.3	Čistota sloučenin	255
5.1.4	Identifikace složek směsí a rovnovážných soustav	257
5.2	Kvantitativní analýza	259
5.2.1	Infračervená spektra směsí sloučenin	260
5.2.2	Lambertův-Beerův zákon a jeho platnost	261
5.2.3	Měření absorbance na dvoupaprskových spektrometrech	263
5.2.4	Analýza směsí stálých, nereagujících sloučenin	265
5.2.4.1	Praktické postupy	267
5.2.4.2	Specifické problémy analýzy vzorků v různých skupenských stavech	270
5.2.4.3	Chyby kvantitativní analýzy	274
5.2.5	Analýza rovnovážných soustav	276
5.2.5.1	Popis rovnovážných soustav termodynamickými veličinami	277
5.2.5.2	Určování zastoupení rotačních izomerů	279
5.2.5.3	Studium rovnováhy ve směsích	282
5.2.6	Určování počtu skupin v molekule	285
5.2.7	Sledování průběhu reakcí	286
5.2.8	Určování kyselosti a bazicity sloučenin	287
5.3	Vibrační spektra a struktura molekul	289
5.3.1	Strukturní diagnostika	289
5.3.1.1	Charakterističnost vibračí	290
	Diagnostika vazeb a skupin	293
	Empirické korelace parametrů pásů	301
5.3.2	Určování struktury molekul	308
5.3.2.1	Určování konstituce	308

5.3.2.2	Určování konfigurace	313
5.3.2.3	Určování konformace molekul s brzděnou vnitřní rotací	314
5.3.2.4	Intramolekulární vodíkový most	321
5.4	Vibrační spektra a nadmolekulové struktury, makromolekuly	325
5.4.1	Krystaly a reflexní spektroskopie	327
5.5	Dokumentace vibrační spektroskopie	330
	Literatura	332
	Příloha	336
	Popis programů a procedur pro samočinné počítače	336
a)	Všeobecné pokyny pro uživatele	336
b)	Příprava programů a dat a jejich zpracování na počítačích IBM 360, IBM 370 a JSEP	339
c)	Obecně použitelné procedury	343
d)	Popisy programů	346
	Program pro obecnou vícerozměrnou lineární regresi	346
	Program pro separaci pášů ve spektru	348
	Program pro pseudodekonvoluci spektra	353
e)	Výpisy programů, procedur a zkušebních dat	356
	Seznam symbolů, veličin a jednotek užívaných ve spektroskopii	391
	Přepočet vlnočtu $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) na vlnovou délku λ (μm)	396
	Přepočet transmitance τ na absorbanci D s korekcí na transmitanci pozadí τ_0	405
	Rejstřík	420