### Vibracioni i rotacioni spektri molekula

###### Energetska stanja molekula

Postoje tri fizička faktora sa kojima se određuje energetsko stanje molekula.

1. Rotacija molekula kao celine;
2. Vibraciono kretanje atoma molekula jednog u odnosu na drugi;
3. Promena u elektronskoj strukturi molekula.

Rastojanja među rotacionim energetskim nivoima je vrlo malo. Oni imaju red veličine i prelazi između tih stanja generišu zračenje talasnih dužina od 0.1mm do 1cm. Rastojanja među vibracioneim nivoima energije je otprilike dva reda veličine veća tj., oko 0.1eV. Prelazima između tih nivoa odgovaraju talasne dužine od jednog mikrometra do 0.1mm.

Rasojanje između nivoa energija valentnih elektrona je nekoliko elektron-volti, što ogovara ultraljubičastom i vidljivom delu spektra.

######  Rotacija dvoatomskog molekula



Moment inercije molekula u odnosu na osu koja prolazi kroz centar mase, normalno na pravu koja spaja atome (slika gore) je:

Uračunavajući činjenicu, da je po definiciji centra mase gornju jednačinu možemo napisati kao:

gde je

redukovana masa molekula. Moment impulsa

može imati sledeće vrednosti

Pošto je energija rotacije molekula jednaka , dobijamo, sa uračunavanjem izraza za moment impulsa, energetski spektar u obliku:

Za ocenu reda veličine energije rotacije posmatrajmo u svojstvu primera molekul CO, kod kojih je rastojanje *R* među atomima jednako 0.113nm. Mase atoma ugljenika i kiseonika su i , respektivno. Po formuli za redukovanu masu dobijamo i Najmanja energija rotacije *(l=1)* je jednaka Uzimajući u obzir da je na sobnoj temperaturi energiju možemo smatrati vrlo malom. Ugaona brzina rotacije Zbog male vrednosti u poređenju sa i uzimanjem u obzir teoremu o ekviparticiji energija sledi, da se pri sobnoj temperaturi većina molekula nalazi u visoko-pobuđenim rotacionim nivoima i za npr. CO na nivou *l=7.* Najverovatnije rotaciono stanje za molekul *N2O* pri sobnoj temperaturi je stanje sa *l=15.*

U proračunima energetskog spektra, molekul se predstavljao kao kruti rotator. U realnosti, molekul je elastičan i centrifugalne sile za vreme rotacije malo uvećavaju rastojanje među atomima. Ako označimo sa *D* koeficijent elastičnosti i napišemo uslov jednakosti elastične sile sa centrifugalnom silom rotacije molekula imamo:

gde je rastojanje među rotirajućim atomima molekula, rastojanje u odsustvu rotacije. U gornjem izrazu se pretpostavlja da se elastična sila, koja se javlja pri istezanju molekula duž ose simetrije, opisuje Hukovim zakonom.

###### Rotacioni spektri

Emitovati i apsorbovati elektromagnetno zračenje pri prelazima između rotacionih nivoa energije mogu samo molekuli sa električnim dipolnim momentom. Zato nepolarni dvoatomni molekuli (npr. ), simetrični linearni molekuli (npr. ) i višeatomski molekuli sa centralnom simetrijom (npr. ) ne daju rotacione spektre. Kod tih molekula prelazi među rotacionim energetskim nivoima se ostvaruje samo kao rezultat sudara među molekulima.

Molekuli sa dipolnim električnim momentom daju rotacione spektre sa pravilima prelaza kao i kod rotatora

.

=.

Razlika frekvencija između susednih linija zračenja je

,

i prema tome, spektar se sastoji od linija koje su po frekvencijama na jednakom odstojanju jedna od druge.

Spektar elastičnog molekula se razlikuje od spektra krutog molekula time, da rastojanja među linijama zračenja nisu konstantna i sa uvećanjem se smanjuju.

###### Vibracije dvoatomskog molekula

Da bi postojalo stabilno stanje molekula neophodno je da potencijalna energija , kao funkcija rastojanja između atoma ima minimum (vidi sliku).



Rastojanje , odgovara minimumu potencijalne energije i predstavlja rastojanje stabilne ravnoteže. Pri promeni rastojanja javljaju se sile koje teže ponovnom uspostavljanju ravnoteže. Te sile u kombinaciji sa silama inercije dovode do vibracije atoma molekula oko položaja ravnoteže.

Pretpostavljajući mali otklon od ravnotežnog položaja, može se potencijalna energija razložiti u Tejlorov red oko tačke , tj, :

gde je uračunato da je prvi izvod od u tački minimuma jednak nuli. Pošto se razmatra sistem od dva tela, može se koordinatni početak postaviti na mestu jednog od atoma i koristiti u računu redukovanu masu:

,

gde su i - mase atoma. Ako označimo dalje , može se napisati Šredingerova jednačina za oscilovanje atoma po osi

gde je . Kao što vidimo gornja jednačina je jednačina linearnog harmonijskog oscilatora. Nivoi energije su dati formulom:

.

Šema vibracionih nivoa je data gore na slici. Treba primetiti da je gornja jednačina tačna za računanje energetskih nivoa samo blizu dna potencijalne jame, kada se kod razlaganja u red potencijalne energije možemo ograničiti na samo prva dva člana. Pri uvećanju , neophodno je uzeti u obzir i više članove razlaganja. To dovodi do sgušnjavanja nivoa pri udaljavanju od dna potencijalne jame. Van potencijalne jame vezana stanja dva atoma ne postoje i spektar energija postaje neprekidan, tj, rastojanje među nivoima je nula.

###### Rotaciono-vibracioni spektri

U okviru aproksimacije harmonijskog oscilatora, pravila prelaza među vibracionim nivoima su . Za anharmonijski oscillator pravila prelaza imaju vid ali verovatnoća prelaza sa uvećanjem se jako smanjuje tako da za rezultat imamo da su najčešći i najdominantniji prelazi sa .

U čistom vidu, vibracioni spektri se mogu dobiti samo u tečnostima jer zbog jake interakcije sa susednim molekulima rotaciona stanja molekula su slabo zastupljena. U gasovima su rotacioni energetski nivoi su jako pobuđeni u poređenju sa vibracionim nivoima, zato što su kvanti energije pobuđenja rotacionih nivoa mnogo manji od kvanata pobuđenja vibracionih. Zato je u spektrima gasova nemoguće dobiti samo vibracione linije.

Svaka linija vibracionog spectra se transformiše u skup vrlo velikog broja bliskih među sobom linija koje su posledica prelaza među rotacionim nivoima, usled čega se javljaju trake rotaciono-vibracionog spectra.

U prvoj aproksimaciji rotacije i oscilacije molekula možemo smatrati nezavisnim i zanemariti dejstvo centrifugalnih sila. Sobstvene vrednosti energija tada imaju oblik:

.

Pravila prelaza se izražavaju formulama . Pri prelazu is stanja u stanje , obrazuju se dve grane spectra: *P-*grana, za koju je i *R-* grana za koju je . Iz gornjeg izraza za frekvencije zračenja i nalazimo sledeće izraze:

*,*

*.*

Linija sa frekvencijom se ne emituje jer su prelazi sa zabranjeni.Rastojanje među linijama je u obe grane isto i iznosi . Pri uračunavanju veze između rotacija i vibracija, anharmoničnosti vibracija i sila inercije regularnost spektra se narušava. Za višeatomske molekule spektri postaju još složeniji.

##### Elektronski spektri molekula

###### Frank-Kondon-ov princip

Rastojanje među elektronskim nivoima energija spoljašnjih elektrona molekula je istog reda veličine kao i među elektronskim nivoima atoma i iznosi nekoliko elektron-volti, što je daleko veće od rastojanja među vibracionim a naročito rotacionim energetskim nivoima. Prelazi između elektronskih nivoa je povezano sa apsorpcijom ili emisijom fotona, čija frekvencija leži u vidljivoj ili ultravioletnom delu spektra. Pri elektronskom prelazu menja se konfiguracija elektronske ljuske i prema tome, menjaju se sile privlačenja među jezgima i vibraciono-rotaciono kretanje jezgara. Zato, pri elektronskom prelazu menjaju se takođe rotaciono-vibraciona stanja molekula i umesto jedne linije obrazuje se traka frekvencija, koja odgovara rotaciono-vibracionom spektru molekula. Zahvaljujući tome spektri molekula su ***trakasti.*** Podrazumeva se da sve što je važilo za emisiju, važi i za apsorpciju fotona.

Elektronski prelazi se vrše vrlo brzo u poređenju sa periodom vibracije molekula. Zato se može smatrati da su za vreme elektronskih prelaza atomi molekula nepokretni u tim mestima u kojima su se nalazili u trenutku elektronskog prelaza. Ta pretpostavka se naziva ***Frank-Kondonovim principom.***

Korišćenje tog principa znatno uprošćava analizu spektra molekula.

###### Klasifikacija elektronskih stanja molekula

 Elektronska stanja molekula se klasifikuje analogno klasifikaciji elektronskim stanjima atoma. Pokazaćemo to na primeru najprostijih aksijalno simetričnih molekula. U polju aksijalne simetrije, projekcija sumarnog momenta impulsa elektrona na osi simetrije molekula se održava i elektronska stanja molekula možemo klasifikovati po vrednosti modula te projekcije koja u jedinicama ima vrednosti . Obično se umesto prikazane brojne vrednosti modula projekcije ta stanja opisuju velikim grčkim slovima . Osim vrednosti projekcije orbitalnog momenta elektrona na osu molekula, elektronska stanja se razlikuju sumarnim spinom svih elektrona. Pri zanemarivanju spin-orbitne interakcije energetski nivoi ne zavise od projekcije spina i oni su degenerisani. Pri uračunavanju spin-orbitne interakcije, degeneracija stanja se gubi i obrazuje se energetskih nivoa, bliskih jedan drugome. Broj se naziva ***multipletnost*** elektronskog stanja. Po analogiji sa pisanjem atomskih elektronskih stanja, multipletnost nivoa elektronskog stanja molekula se obeležava levo na vrhu od slovne oznake stanja. Na primer, 1Ξ i 1Π pokazuju da je respektivno. Kod molekula vodonika osnovno stanje je 1, i pri prelazu u stanje 3 *(S=1,* paralelni spinovi), molekul se raspada na atome.

###### Odabir prelaza među vibracionim nivoima

Pri analizi elektronskih prelaza ne postoje nikakva pravila za odabir kvantnog broja ν, koji karakteriše kvantna stanja vibracionih stanja. Prelazi po vibracionim kvantnim stanjima se opisuje dodatnim principom koga ćemo objasniti u detalje.

Potencijalne jame koje opisuju vibracione nivoe energije molekula se pomeraju jedna u odnosu na drugu pri različitim elektronskim stanjima. Potencijalna jama koja odgovara višem pobuđenom stanju se pomera udesno u odnosu na potencijalnu jamu koja odgovara nižem pobuđenom stanju, jer pobuđenje molekula vodi bliže ka disocijaciji molekula i prema tome, sprovodi se sa sa uvećanjem rastojanja među atomima.

Na slici niže su pokazane energije i odgovarajuće gustine verovatnoća dvoatomskog molekula.



U pobuđenim stanjima gustina verovatnoće se uvećava blizu granica potencijalne jame što odgovara klasičnoj predstavi oscilatora u tački menjanja smera brzine. U tim tačkama elektron provodi najviše vremena. U osnovnom vibracionom stanju, rastojanje među atomima je sa najvećom verovatnoćom. U pobuđenim vibracionim stanjima, elektroni najveći deo vremena provode ili pri maksimalnom ili pri minimalnom rastojanju među nukleusima.

U skladu sa principom Franka-Kondona elektronski prelaz se izvršava pri konstantnom rastojanju među jezgrima atoma molekula. To znači da se prelaz može ostvariti samo među tim delovima vibracionih nivoa koji na šemama energetskih nivoa leže na istoj vertikalima (vidi sliku niže), a verovatnoća prelaza se određuje proizvodom verovatnoća boravka elektrona u odgovarajućim delovima vibracionih nivoa, tj, raspodelom gustine verovatnoće u odgovarajućim stanjima.

Praktično, to znači da se prelaz ostvaruje među tim vibracionim nivoima čiji maksimumi leže na jednoj vertikali. Na slici su prikazane tri karakteristične situacije koje ilustruju ta pravila prelaza. Donje potencijalne jame se odnose osnovnom elektronskom stanju molekula a gornje- prvom pobuđenom stanju.



U slučaju а) rastojanja među jezgrima u osnovnom i pobuđenom stanju su praktično jednaka. Maksimum na nivou osnovnog stanja molekula leži na, praktično, istoj vertikali sa maksimumom vibracionog nivoa pobuđenog elektronskog stanja. Zato se kao najverovatniji javlja prelaz sa osnovnog stanja na pobuđenog stanja. Verovatnoća prelaza na , je zanemarljivo mala, jer je na razmatranoj vertikali . Verovatnoća prelaza na je takođe vrlo mala itd. Zato glavnu ulogu igraju prelazi sa na . Prelazi na druge nivoe sa su takođe mogući, ali se oni ostvaruju znatno ređe i daju samo slabe apsorpcione linije.

U slučaju pod б) rastojanje među jezgrima u osnovnom i pobuđenom nivou se povećalo toliko da se gornje stanje sa ne nalazi na vertikali sa osnovnog stanja. Zato je prelaz sa osnovnog stanja nemoguć na takvog pobuđenog stanja. Takođe, na slici se vidi takav pomeraj za koji maksimum na nivou osnovnog stanja leži na vertikali sa maksimumom vibracionog stanja pobuđenog elektronskog stanja molekula, koji se nalazi blizu leve granice potencijalne jame. Zato, najveća verovatnoća je za prelaz sa na . Prelazi na nivoe sa su takođe mogući ali oni daju slabije apsorpcione linije. U slučaju pod в) je pokazana situacija kada vertikalna linija iz osnovnog stanja molekula sa preseca potencijalnu krivu pobuđenog stanja u tački kojoj ne odgovara nijedno vezano stanje. To znači da će se takav elektronski prelaz sprovesti sa velikom verovatnoćom zajedno da disocijacijom molekula.

###### Predisocijacija

Ako se potencijalne krive različitih pobuđenih stanja seku, pri čemu jedna od njih ima minimum i opisuje vezano stanje, to imamo mogućnost interesantne pojave koju zovemo ***predisocijacija.*** (slika niže)Prelaz iz osnovnog stanja 1, sa na nivo *d* pobuđenog elektronskog stanja 2, dovodi do prelaza molekula, bez promene energije, u nestabilno stanje disicijacije.



Prelaz pak molekula na više nivoe *e,f* itd., u većini slučajeva kada je u tačkama preseka potencijalne krive nevezanih stanja 3, sa nivoima energije vezanog stanja, vrednost mala, ne dovodi do disocijacije molekula.

###### Luminescencija

Prilikom prelaska molekula iz pobuđenog stanja u osnovno, emituje se kvant svetlosti. Luminescencijom se naziva takvo zračenje pri kome je interval vremena, između apsorpcije kvanta svetlosti koja pobuđuje molekul i emisijom kvanta svetlosti kao rezultat obrnutog prelaza molekula u osnovno stanje, veći od perioda oscilovanja svetlosnog talasa.

Između apsorpcije i emisije kvanta se odvijaji među procesi čije trajanje je veće od perioda oscilovanja svetlosnog talasa. Time se luminescencija razlikuje od različitih vidova rasejanja.

Luminiscencija se može javiti na bilo kojoj temperaturi. Zato se često naziva i ***hladno svetlo.***

Luminiscencija se klasifikuje po vremenu svetljenja, po tipu pobuđenja i po mehanizmu transformacije energije.

Po dužini svetljenja razlikuju se brzo-gaseća luminencija koja se naziva ***fluorescencija***  i luminescenciju koja duže traje- ***fosforescencija.*** Razlika u dužini trajanja je uslovljena dužinom trajanja procesa unutra molekula, između momenta pobuđenja molekula i emisije kvanta svetlosti. Ta podela je uslovna i stroge granice među njima ne postoji.

Na slici niže pod a) je prikazana šema fluorescencije. Kao rezultat pobuđenja molekula, on prelazi na pobuđeno stanje. Za vreme života u tom stanju, molekul može, u sudaru sa drugim molekulima, da preda deo svoje vibracione energije, ostajući u pobuđenom stanju. Rezultat toga je da se molekul spušta na niži vibracioni nivo i tek odatle vrši prelaz u niže elektronsko stanje emitujući foton. Energija emitujućeg fotona je tada niža od energije kvanta koji je izvršio pobuđenje. Razlika energija usled spuštanja po vibracionim nivoima se transformiše u toplotu. Dužina trajanja fluorescencije u tom slučaju ima red veličine vremena života molekula u pobuđenom stanju. U većini slučajeva je to vreme malo, reda veličine desitinke ili stotinke mikrosekunde.

 Na slici b) je prikazana šema fosforescencije. U molekulima kao i u atomima, prelazi među elektronskim stanjima sa različitim vrednostima ukupnog spina su zabranjeni. Leva potencijalna jama pobuđenog stanja se odnosi ka singletnom stanju , a desna tripletnom . Molekul, koji se nalazi u osnovnom singletnom stanju apsorbuje foton i prelazi u pobuđeno singletno stanje.



Pri sudaru sa drugim molekulima on može da izgubi deo energije i da pređe na niže vibracione nivoe istog singletnog elektronskog stanja 1, čija energija može biti bliska odgovarujućem tripletnom stanju 2. Pri takoj situaciji postoji prilična verovatnoća prelaza sistema iz singletnog pobuđenog stanja u tripletno. Ostajući u tripletnom pobuđenom stanju, molekul gubi energiju kao rezultat sudara i prelazi na osnovni vibracioni nivo . Dalje, molekul ne može da izvrši elektronski prelaz u osnovno stanje sa emisijom fotona, zato što je osnovno stanje singletno, a elektronski prelaz sa promenom ukupnog spina je zabranjen. Zabrana, sa uračunavanjem različitih vrsta interakcije nije apsolutna. Praktično zabranjen, označava da je verovatnoća prelaza mala i zato je vreme života pobuđenog stanja vrlo veliko.

Interval vremena između apsorpcije fotona koji pobuđuje molekul i emisije fotona kao rezultat gore opisanih procesa, može biti sekunde, minute i čak sati. Ta pojava se naziva fosforescencija.

Po tipu pobuđenja razlikujemo ***fotoluminescenciju*** (pobuđivanje svetlošću), ***radioluminescenciju*** (pobuđenje prodornim zračenjem), ***elektroluminescencija*** (pobuđenje električnim poljem), ***triboluminescencija*** (pobuđenje pri mehaničkom dejstvu), ***hemiluminescencija*** (pobuđenje pri hemijskim reakcijama).

Po mehanizmu transformacije energije razlikuje se ***rezonansna, spontana, indukovana i rekombinaciona*** luminescencija. Ti mehanizmi se razlikuju jedan od drugog karakterom prelaza sa prvobitnog nivoa pobuđenja na nivo sa koga se vrši emitovanje kvanta. Ako početni nivo pobuđenja i nivo sa koga se emituje kvant pripadaju isom molekulu (atomu) to se luminescencija naziva *spontana. (slika pod a))* Ako se nivoi prvobitnog pobuđenja i emisije poklapajau, tada imamo *rezonansnu* luminescenciju. Jasno je da je tada energija emitovanog kvanta jednaka energiji apsorbovanog. Pri spontanoj luminescenciji je u većini slučajeva energija emitovanog kvanta manja od energije apsorbovanog. Takva spontana luminescencija se naziva *Stoksova.* Ali, u dovoljno velikom broju slučajeva ostvaruje se i tzv, *Antistoksova* luminescencija, kada posle pobuđenja, kao rezultat sudara se uvećava vibraciona energija tj, prelazi po vibracionim nivoima idu nagore. Kao rezultat, nivo emisije je iznad prvobitnog nivoa apsorpcije i energija emitovanog kvanta je veća od energije apsorbovanog. Intenzitet Antistoksovog zračenja je mali u odnosu na Stoksovu emisiju jer, u skladu sa Bolcmanovom raspodelom, koncentracija molekula pada eksponencijalno sa uvećanjem njihove energije.

Ako u procesu prelaza od nivoa prvobitnog pobuđenja molekul dođe na metastabilni nivo, luminescencija se oštro smanjuje. Da bi je stimulirali, potrebno je molekulu dodati neku energiju, na primer u vidu kvanta svetlosti, čemu bi molekul prešao na nivo emisije odakle se javlja luminescencija. Takva indukcija se naziva *indukovana* ili *metastabilna.*