

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KATEDRA ZA FIZIKU



VUKOVIĆ BOŠKO

DIPLOMSKI RAD

KOMBINACIONO RASEJANJE
/RAMANOV EFEKT/

NOVI SAD 1972

S A D R Ž A J

UVOD.....	3
-----------	---

I TEORIJSKI DEO

1. Elektronska stanja dvoatomskih molekula	5
2. Oscilatorna energija molekula	9
3. Rotaciona energija dvoatomskih molekula	12
4. Rotacioni spektri dvoatomskih molekula	13
5. Oscilatorno-rotacioni spektri dvoatomskih molekula.	15
6. Elektronski spektri dvoatomskih molekula	17
7. Elektronski spektri višeatomskih molekula	20
8. Kombinaciono rasejanje/Ramanov efekt/.....	23
9. Klasično objašnjenje spektara kombinacionog rasejanja	24
10. Kombinaciono rasejanje sa gledišta kvantne teorije.	26
11. Intenzitet linija kombinacionog rasejanja	28
12. Stimulisano kombinaciono rasejanje	29

II EKSPERIMENTALNI DEO

1. Korišćenje kombinacionog efekta	33
2. Eksperimentalni metod	35
3. Izvor za ekscitaciju	36
4. Karakteristike izvora eksitacionog zračenja	38
5. Filtri	40
6. Kiveta	42
7. Filtarska kiveta	44
8. Problem intenziteta svetlosti	44
9. Spektrograf	46
10. Tumačenje spektara kombinacionog rasejanja	48
10.1.Oscilaciona analiza CCl_4 molekula	49
10.2.Oscilaciona analiza C_2H_2 molekula	53
11. Primeća kombinacionog rasejanja	55
ZAKLJUČAK	56



ZAHVALJUJEM

docentu Dr Ivanu Janiću, koji
je svojim savetima i sugesti-
jama pomogao da uspešno zavr-
šim ovaj rad.

UVOD

Tumačenje spektara kombinacionog rasejanja može da nam pruži podatke o molekulskoj strukturi. Pomoću njih se dobijaju, ne samo obaveštenja o dimenzijama molekula, nego i o energetskim nivoima. Ovaj rad je posvećen analizi spektara kombinacionog rasejanja dvoatomskih i višeatomskih molekula. Sastoji se iz dva dela: teorijskog i eksperimentalnog.

U teorijskom delu su data objašnjenja o energetskim promenama /spektrima/ kako dvoatomskih tako i višeatomskih molekula. Pored toga dato je objašnjenje klasičnog i stimulisanog kombinacionog rasejanja.

U eksperimentalnom delu, na osnovu literature, dati su neki primeri i problemi ispitivanja kombinacionog rasejanja. Kao potvrda teoriji objašnjeni su osculatorni kombinacioni spektri za CCl_4 i C_2H_2 .

I

TEORIJSKI DEO

1.ELEKTRONSKA STANJA DVOATOMSKOG MOLEKULA

Sile koje drže atome u molekulu uslovljene su spoljašnjim elektronima u atomima i te sile se obično nazivaju valentnim silama. Elektroni unutrašnjih ljudski kod atoma pri stupanju atoma u molekul, ostaju praktično u ranijim stanjima.

Kod valentnih sila se javljaju dve veoma važne karakteristike. Prva je, da se mogu prikazati celim brojevima valentnosti elemenata, a druga, da postoji njihova zavisnost. Na primer, vodonik je jednovalentan, i zbog toga molekul vodonika može biti sastavljen samo od dva atoma, jer su time zasićene valentne sile. Kako u hemijskim vezama učestvuju samo spoljašnji elektroni kod atoma to se oni vezuju valentnim elektronima. Valentni elektroni su slabije vezani za atom, zbog čega i najlakše prelaze sa jednog atoma na drugi kod jonske veze/oko jednog jezgra se obrće višak elektrona a oko drugog manjak/, dok kod kovalentne veze preko spina stupaju u međusobnu interakciju/izvesni elektroni se kreću oko oba jezgra/.

Elektroni u molekulima, kao i elektroni u atomima imaju po četiri kvantna broja i pokoravaju se Paulijevom principu. Elektron, koji je zajednički za dva atoma, ima niz kvantnih brojeva koji su analogni nizu atomskih kvantnih brojeva. Razlika je u tome što je kvantni broj m zamenjen kvantnim brojem λ i koji karakteriše orijentaciju elektronske orbitale u odnosu na međuatomsku osu. Na taj način, u dvoatomskom molekulu postoji privilegovani pravac u



odnosu na koji se spoljašnji elektroni orijentišu. Zbog toga, kada se radi o dvoatomskom molekulu, treba govoriti ne o orbitalnom momentu p_1 , već samo o njegovoj projekciji p_{1z} na osu molekula.

Veličina ove projekcije dobija vrednost $p_{1z} = \lambda \hbar$, gde je λ -kvantni broj, jednak 0, 1, 2, Kvantni broj λ analogan je kvantnom broju m , koji određuje u atomima veličinu projekcije momenta p_1 u odnosu na pravac spoljašnjeg polja. Pri svakoj dotoj vrednosti λ osim $\lambda = 0$ moguća su još dva različita pravca projekcija na osu molekula. Elektronska stanja koja odgovaraju različitim vrednostima, obeležavaju se kao kod atoma, slovima, ali umesto slova latinice upotrebjavaju se grčka slova. Prema tome:

vrednostima λ ,	jednakim 0, 1, 2, 3, ...
odgovaraju stanja	$\sigma, \pi, \delta, \dots$

Ako u sastav elektronskog omotača ulazi nekoliko elektrona, tada se stanje tog omotača može okarakterisati zbirom vrednosti projekcija momenta na osu molekula, odnosno zbirom $\sum p_{1z}$. Vrednost ovog zbira određuje kvantni broj Λ , koji je jednak algebarskom zbiru kvantnih brojeva λ_i :

$$\Lambda = \sum \lambda_i$$

Stanje elektronskog omotača molekula takođe se obeležava slovima pri čemu:

vrednostima Λ ,	jednakim 0, 1, 2, 3, ...
odgovaraju stanja	$\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$

Očevidno, dvama σ -elektronima odgovara jedno stanje Σ , posto su oba, i λ_1 i λ_2 , jednaki nuli. U slučaju dva π -elektrona $\lambda_1 = 1$ i $\lambda_2 = 1$, a po formuli /l.l/ kvantni broj Λ može dobiti dve vrednosti $1 - 1 = 0$ i $1 + 1 = 2$. U prvom slučaju stanje omotača se karakteriše simbolom Σ , a u drugom simbolu Δ .

Moment spina svakog elektrona u molekulu karakteriše se kao i u atomu time što njegova projekcija na osu molekula može dobiti sledeće dve vrednosti:

$$p_{s_z} = \pm \frac{1}{2} \hbar$$

Ako u sastav elektronskog omotača ulazi nekoliko elektrona, onda se razmatra zbir projekcije momenta spina na osu molekula. Ovaj zbir je određen kvantnim brojem Σ . Zbir projekcija svih momenata /orbitalnih i momenta spina/ određuje se pomoću kvantnog broja $\Omega = \Lambda + \Sigma$. Pri svakom datom broju Λ , broj Ω može dobiti $2\Lambda + 1$ različitih vrednosti u skladu sa $2\Sigma + 1$ različitih mogućih orijentacija rezultujućeg momenta spina elektrona u odnosu na osu molekula. Na taj način, isto kao kod atoma, i kod molekula imamo multipletno čepanje nivoa. Stepen multipletnosti se obeležava brojem koji se stavlja s leve strane iznad simbola terma; vrednost kvantnog broja Ω stavlja se u obliku indeksa; na primer kada se elektronski omotač sastoji od jednog σ -elektrona, $\Delta = 1$ stanje molekula biće Π -stanje. Pri tome projekcija momenta spina može dobiti vrednosti $\pm \frac{1}{2} \hbar$, odakle se za kvantni broj Ω dobiju sledeće dve moguće vrednosti:

$$\Omega = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}, \quad \Omega = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2},$$

usled čega dobijamo dubletno Π -stanje: $^2\Pi_{1/2}$ i $^2\Pi_{3/2}$:

Kvantni brojevi Λ , Σ i Ω pokoravaju se sledećim selepcionim pravilima:

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1 \quad \dots 1.2$$

$$\Delta \Sigma = 0 \quad \dots 1.3$$

$$\Delta \Omega = 0, \pm 1 \quad \dots 1.4$$

Prema prvom od ovih pravila međusobno se mogu kombinovati samo termovi $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$, $\Pi \leftrightarrow \Pi$, $\Delta \leftrightarrow \Delta$, $\Sigma \leftrightarrow \Pi$, $\Pi \leftrightarrow \Delta$, dok su kombinacije

cije $\Sigma \leftrightarrow \Delta$ i $\Pi \leftrightarrow \Phi$ zabranjene. Isto tako prema /1.4/ moguće su kombinacije $\sigma \leftrightarrow \sigma$, $1 \leftrightarrow 1$, $2 \leftrightarrow 2$; $\sigma \leftrightarrow l$, $l \leftrightarrow 2$, a zabranjene su kombinacije $\sigma \leftrightarrow 2$ i $l \leftrightarrow 3$.

Najveća promena energetske zalihe molekula vrši se pri elektronskim prelazima/izmena elektronske konfiguracije/, koji vrši periferni deo molekula. Međutim, pri određenoj elektronskoj konfiguraciji, atomi/odn. jezgra/ mogu na razne načine oscilovati i rotirati u odnosu na centar inercije/centar mase/ molekula. Sa tim vidovima kretanja vezane su i određene zalihe energije u molekulu koje treba da se uvrste u opšti bilans energije molekula. Označimo sa : E_e - energiju uslovljenu elektronskom konfiguracijom/elektronska energija/

E_v - energija koja odgovara oscilacijama odn. oscilacijama atoma/jezgara/ u molekulu. To je tzv. oscilatorna energija molekula.

E_r - energija vezana za rotaciju molekula. To je rotaciona energija molekula.

U prvoj aproksimaciji pojedine vidove molekulskog kretanja - kretanje elektrona, oscilovanje i rotacija molekula - možemo smatrati nezavisnim jedno od drugog. Otuda se ukupna energija molekula u bilo kom stacionarnom stanju može predstaviti kao suma ova tri vida energije

$$E = E_e + E_v + E_r \quad \dots 1.5$$

Kao što pokazuju i kvantomehanički proračuni, energije E_v i E_r mogu, kao i energija E_e , poprimati samo diskrete vrednosti.

2. OSCILATORNA ENERGIJA MOLEKULA

Oscilatorna energija molekula, koja predstavlja kvantiranu veličinu, može se odrediti iz eksperimentalnih, najčešće spektroskopskih merenja. Kvantiranost oscilatorne energije molekula do-

bija se i teorijskim putem -iz rešenja Šredingerove jednačine koja opisuje oscilatorno kretanje molekula/oscilatora/. U najprostijem slučaju kod dvoatomskih molekula/pod prepostavkom mogućnosti razdvajanja promenljivih/ Šredingerova jednačina za oscilator ima oblik

$$\frac{d^2\psi(r)}{dr^2} + \frac{8\bar{m}\mu}{h^2} E_v - \frac{U(r)}{r} \psi(r) = 0$$

Zamenom izraza za potencijalnu energiju:

$$U(r) = \frac{k}{2}r - r_0 \omega^2$$

u poslednju jednačinu, dobija se dalje:

$$\frac{d^2\psi(r)}{dr^2} + \frac{8\bar{m}\mu}{h^2} E_v - \frac{k}{2}r - r_0 \omega^2 \psi(r) = 0$$

gde je E_v -ukupna oscilatorna energija molekula/oscilatora/,

k -koeficijent proporcionalnosti restitucione sile,

r_0 -ravnotežno rastojanje

r -bilo koje rastojanje medju atomima i

$r-r_0$ -udaljenost od ravnotežnog položaja.

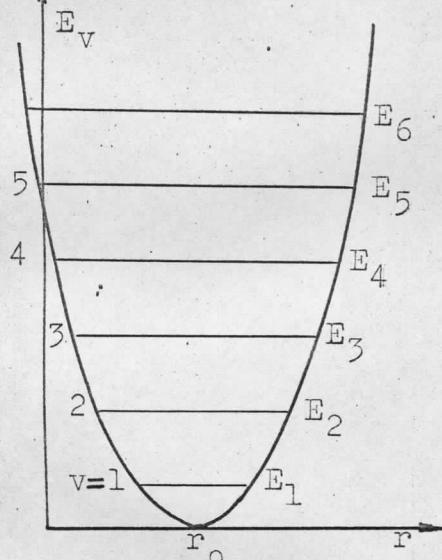
Ova diferencijalna jednačina ima konačna, jednoznačna i neprekidna rešenja samo za diskrete vrednosti parametara/energije/ E_v , jednake

$$E_v = \hbar \nu + \frac{1}{2} h \nu_0 \quad \dots 2.1$$

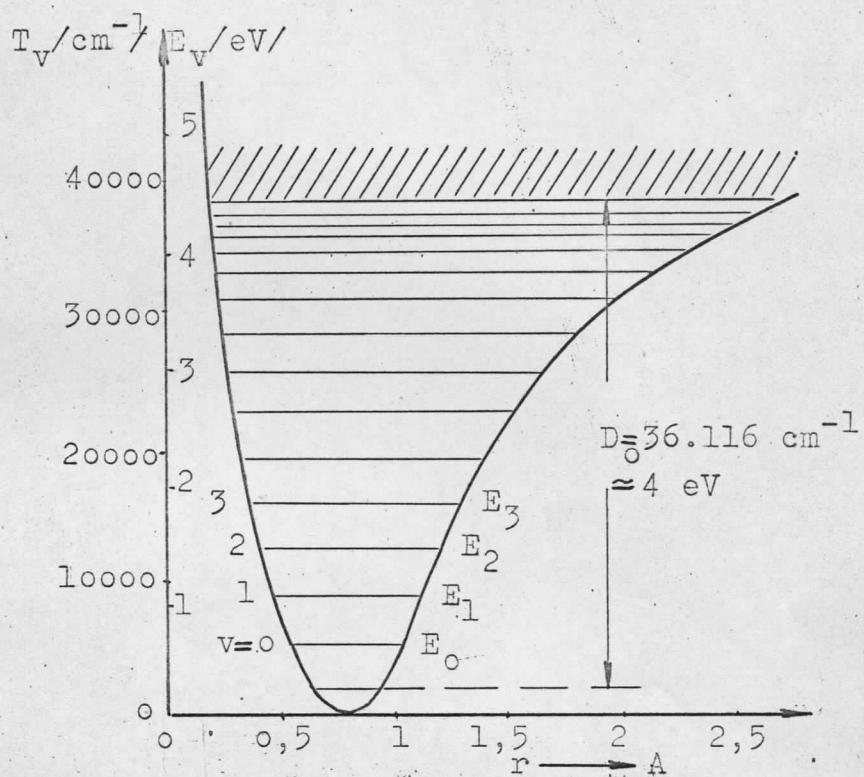
$$\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$$

gde je ν - oscilatorni kvantni broj, koji može imati samo celobrojne vrednosti ili biti jednak nuli. Šema energetskih nivoa harmonijskog oscilatora, prema /2.1/, data je na slici 1. Nivoi su uneti unutar krive potencijalne energije $U(r)$. Vidimo da ne samo harmonijski oscilator u kvantnoj mehanici ima diskrete vrednosti energije, već i njegova energija ne može biti jednak nuli. Minimalna vrednost oscilatorne energije/nulta energija/ dobija se za $\nu = 0$ prema /2.1/, i iznosi $E_0 = \frac{h \nu_0}{2}$. Nulta energija se ne može oduzeti

molekulu ni pri najnižim temperaturama, što je u saglasnosti i sa Hajzenbergovim principom neodredjenosti $\Delta q \Delta p \gg h$. Postojanje nulte energije molekula je potvrđeno i eksperimentalno. Kod harmonijskog oscilatora su energetski nivoi ekvidistantni /sl.1/, i rastojanje izmedju dva susedna nivoa, prema /2.1/, iznosi $h\nu_0$. Za određenu vrednost oscilatorne energije amplituda oscilovanja se može čitati sa slike 1.



sl. 1.



sl. 2.

Kod dvoatomskog molekula potencijalna kriva nije parabola, već oblika koji je prikazan na slici 2, i samo u donjem delu se može aproksimirati sa parabolom. Zbog togā ni oscilatorni nivoi kod dvoatomskog molekula neće biti ekvidistantni, već će se zgušnjavati pri povećanju kvantnog broja /v/, i u graničnom slučaju konvergirati energetskom nivou D_0 . Na slici 2. je data energetska /termska/ šema za molekul vodonika /H₂/ . Energija E_V je naneta u eV, a vrednosti termova T_V u cm^{-1} .

Dvoatomski molekul u suštini predstavlja anharmonički oscilator, koji se pri malim vrednostima oscilatornog kvantnog broja $/v/$ približava harmonijskom oscilatoru i otuda njegovu oscilatornu energiju, za male vrednosti kvantnog broja, možemo izračunavati pomoću formule $/21/$. Iz nje se dobija za oscilatorne termove dvoatomskog molekula/harmonijskog oscilatora/ izraz

$$T_v = \frac{E_v}{hc} = /v + \frac{1}{2}/ \frac{\tilde{\omega}_0}{c} \quad ... 2.2$$

prema kom izrazu su i nanete brojne vrednosti termova na slici 2.

3. ROTACIONA ENERGIJA DVOATOMSKIH MOLEKULA

Rotacija, kao i oscilovanje, molekula se ispoljava u topotnom karakteru gasova i u strukturi molekulske spektara. Iz postojanja tzv. fine strukture tih spektara prizilazi da je rotaciono kretanje molekula kvantirano. Do istog rezultata se dolazi i rešenjem Šredingerove jednačine koja opisuje rotaciono kretanje molekula

$$\Delta\psi + \frac{8\bar{u}^2\mu}{h} \cdot E_r \psi = 0 \quad ... 3.1$$

Ova jednačina ima konačna, jednoznačna i neprekidna rešenja samo pri diskretnim vrednostima parametra/rotacione energije/ E_r , jednakim

$$E_r = J/J + 1/\frac{h^2}{8\bar{u}^2 I} \quad ... 3.2$$

$$/J = 0, 1, 2, \dots/$$

gde je J - rotacioni kvantni broj. Prema tome, i rotaciona energija molekula može imati samo kvantirane vrednosti. Uvodjenjem nove konstante

$$B = \frac{h}{8\bar{u}^2 c I} \quad ... 3.3$$

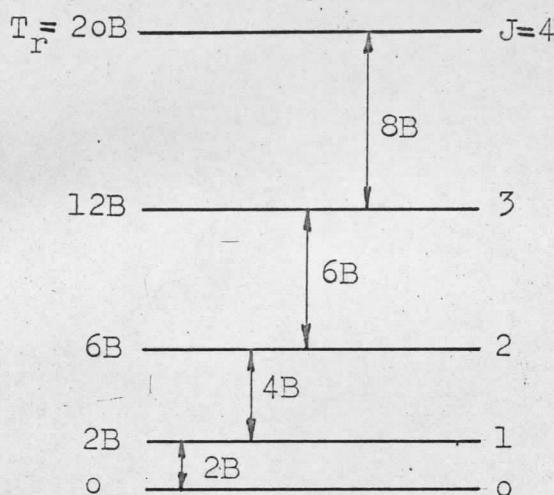
relacija $/3.2/$ dobija sledeći oblik:

$$E_r = J/J + 1/hcB \quad ... 3.4$$

i za rotacione termove sledi izraz:

$$T_r = \frac{E_r}{hc} = J/J + 1/B \quad \dots 3.5$$

koji su prema /3.5/, prikazani na slici 3. Prelazi između susednih termova se međusobno razlikuju za isti iznos, koji je jednak $2B$, što je veoma značajno kod rotacionih spektara. Formula /3.5/ je dobijena pod predpostavkom da rastojanje između jezgara atoma u molekulu ostaje nepromenjeno /krut rotator/. Međutim, usled centrifugalnih sila, koje zavise od frekvencije rotacije i rastojanja r , nastupa istezanje molekula tj. ravnotežni razmak između



sl.3

atoma $/r_0/$ se povećava sa povećanjem kvantnog broja J , te se formula /3.5/ može smatrati samo prvom aproksimacijom za rotacionu energiju molekula.

4. ROTACIONI SPEKTRI DVOATOMSKIH MOLEKULA

Kod energetskih prelaza u molekulu, foton najmanje energije /najmanjeg talasnog broja/ odgovara prelazima molekula iz jednog u drugo rotaciono stanje/elektronska i oscilatorna energija se pri tome ne menjaju/, a talasni broj takvog fotona se nalazi na osnovu /3.5/

$$\tilde{\delta} = T_r' - T_r'' = J'/J + 1/B - J''/J'' + 1/B \quad \dots 4.1$$

Moguća promena kvantnog rotacionog broja J je ograničena pravilom izbora

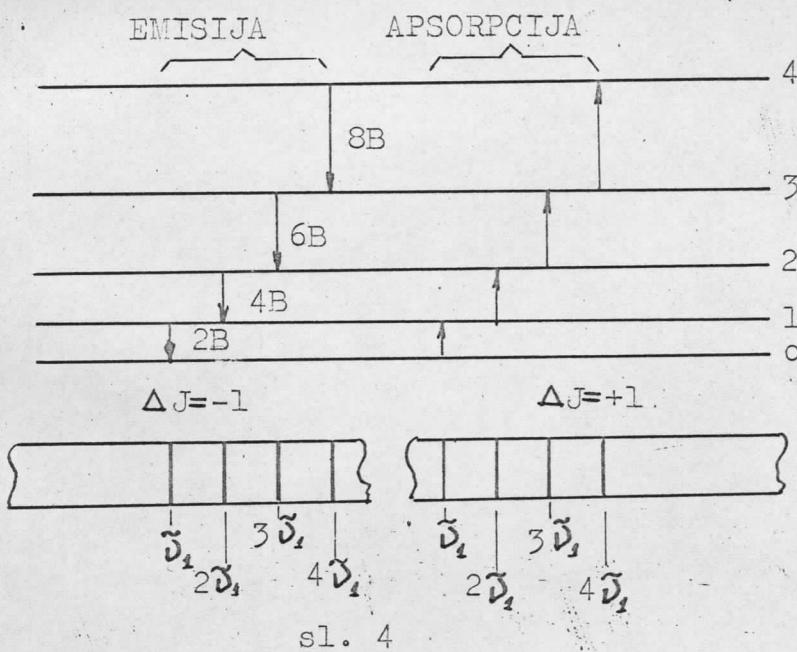
$$\Delta J = \pm 1$$

...4.1.b

pri čemu se $\Delta J = + 1$ odnosi na apsorpciju fotona, a $\Delta J = - 1$ na emisiju, sl.4. Otuda talasni brojevi/frekvencije/ spektralnih linija emitovanog zračenja mogu imati vrednosti /stavljaajući $\Delta J = J'' - J' = 1$, $J'' = J$, $J' = J + 1$:

$$\tilde{\nu} = (J + 1)/(J + 2/B - J/J + 1/B) = 2B/J + 1/$$

gde je J rotacioni kvantni broj sa kojim se završava prelaz, i on može imati vrednosti: 0,1,2,... Na taj način će talasni brojevi spektralnih linija biti: $2B$, $4B$, $6B$, $8B$, itd., odakle će linije u spektru biti ekvidistantne /sl.4/. Slično je i za apsorpcioni



sl. 4

spektar. Na sl. 4 je prikazana serija emisionih i apsorpcionih prelaza između termova/energetskih nivoa/, a u donjem delu slike odgovarajući emisioni i apsorpcioni spektar/gde je $\tilde{\nu}_1 = 2B/$.

Čisto rotacioni kvantni prelazi, koje prate emisiju ili apsorpciju fotona, mogu se javiti samo kod onih molekula koji imaju značajniji električni dipolni moment. Tada se mogu javiti čisti

rotacioni spektri.

Mereći rastojanja izmedju susednih linija u rotacionom spekturu, $\Delta\tilde{\nu}=2B$, može se pomoću formule /3.3/ izračunati moment inercije I. Znajući mase pojedinih jezgara /atoma/ u molekulu, može se izračunati ravnotežno rastojanje izmedju jezgara / r_0 / kod dvoatomskih molekula.

5. OSCILATORNO-ROTACIONI SPEKTRI DVOATOMSKIH MOLEKULA

Razmotrimo prelaze izmedju dva oscilatorna energetska stanja kod molekula, koji pripadaju jednoj istoj elektronskoj konfiguraciji /bez izmene elektronske energije/. Svaki od tih nivoa raspada se na niz rotacionih nivoa koje karakterišu kvantni brojevi J' i J'' /sl.5/. Pošto dolazi do istovremene promene oscilatorne i rotacione energije, to će talasni broj fotona /na osnovu 2.2 i 3.5/ biti dat izrazom

$$\tilde{\nu} = \Delta T_v + \Delta T_r = /v' + \frac{1}{2}/ - /v'' + \frac{1}{2}/ + J'/J+1/B - J''/J+1/B \dots 5.1$$

Za oscilatorni kvantni broj v , kod harmonijskog oscilatora, važi strogo pravilo izbora:

$$\Delta v = \pm 1 \dots 5.2$$

ali, pošto se strogo harmonijske oscilacije javljaju samo kod molekula u blizini ravnotežnog položaja atoma u molekulu, dok se pri većim rastojanjima vrše složene oscilacije, te kod ovakvih, promena kvantnog broja v može biti veća od jedinice, odnosno $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Uzimajući u obzir da je $v' > v''$, razlikujemo dva slučaja, koja slede iz pravila izbora /4.1/, razvijajući /5.1/:

a/ Slučaj $\Delta J = J'' - J' = -1$, odn. $J' > J''$, /R-grana/

$$\tilde{\nu}_v = \tilde{\nu}_{v''} + /J''+1// - /J''+2/B - J''/J''+1/B = \tilde{\nu}_v + 2B/J''+1/ \dots 5.3$$

gde je J'' - rotacioni kvantni broj nižeg nivoa pri kvantnom prelazu.

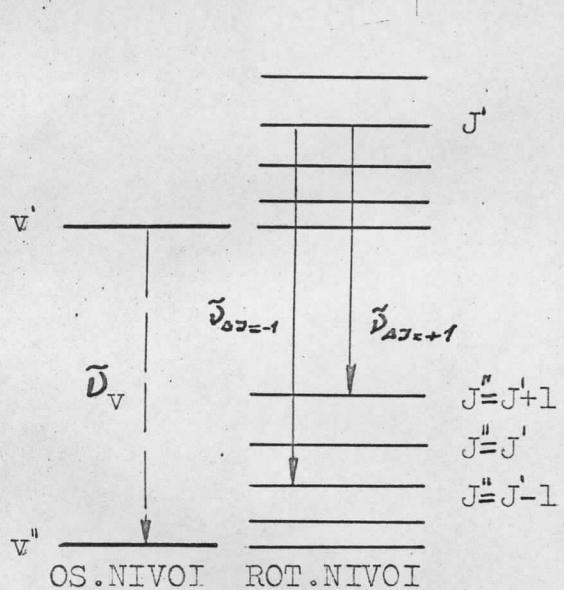


zu, koji može poprimiti vrednosti: 0, 1, 2, ... Prelaz je prikazan na sl.5.

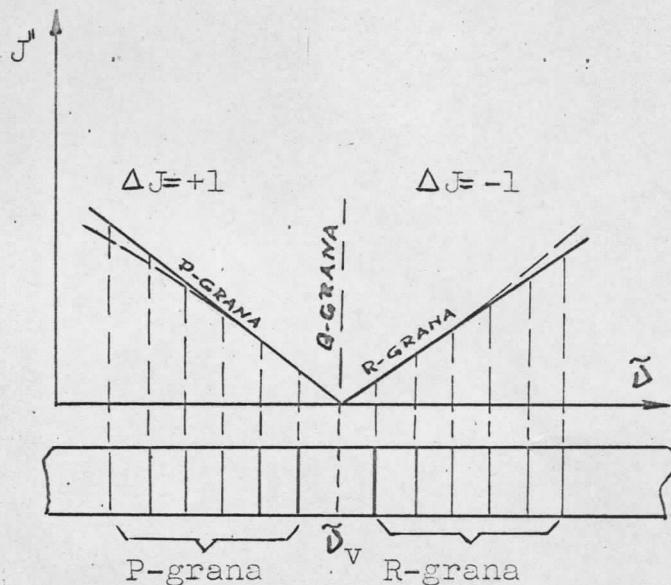
b/ Slučaj $\Delta J = J'' - J' = +1$, odn. $J' < J''$, /P-grana/,

$$\tilde{\nu}_v = \tilde{\nu}_v^{+} / J'' - 1 / J' \cdot B - J'' / J'' + 1 / \cdot B = \tilde{\nu}_v - 2BJ'' \quad \dots 5.4$$

Predstavimo sada obe grane grafički /slika 6/. Ako se na ordinatnu osu nanesu vrednosti J'' , a na apscisu talasni broj $\tilde{\nu}$, formulama /5.3/ i /5.4/ će na grafiku odgovarati dve prave. Linije obe prave se dobijaju simetrično u odnosu na $\tilde{\nu}_v$. U svakoj od ovih grana /sl.6/ linije se nalaze na jednakom rastojanju $2B$ je-



sl.5



sl.6

dna od druge. Talasni broj $\tilde{\nu}_v$ koji bi odgovarao prelazu između oscilatornih nivoa $v' \rightarrow v''$ pri odsustvu rotacije molekula ne vide se u spektru, jer odgovara prelazu $\Delta J = 0$. Pune linije na slici 6. predstavljaju grane u slučaju ne uračunavanja, a prekidne sa uračunavanjem uzajamnog dejstva između rotacija i oscilovanja. Ovo se objašnjava na taj način što se pri pobudjivanju oscilacija povećava ravnotežno rastojanje r_o između atoma, a time i moment inercije i zbog toga se menjaju i uslovi rotacije. Obrnuto, pobudjivanjem rotacija javljaju se jake centrifugalne sile koje povećavaju r_o , čime se menjaju uslovi oscilovanja.

6. ELEKTRONSKI SPEKTRI DVOATOMSKIH MOLEKULA

Kada se pri kvantnom prelazu menja elektronska konfiguracija molekula menjaće se i elektronska energija; Talasni broj emitovanog fotona može se odrediti, u opštem slučaju, izrazom:

$$\tilde{\nu} = /T_e' - T_e''/ + /T_v' - T_v''/ + /T_r' - T_r''/ = \Delta T_e + \Delta T_v + \Delta T_r \dots 6.1$$

Predpostavimo da su elektronski $/T_e' - T_e''/$ i oscilatorni $/T_v' - T_v''/$ prelazi određeni. U tom slučaju, sve spektralne linije, čiji talasni brojevi odgovaraju različitim vrednostima promene rotacione energije $/T_r'' - T_r'/$, formiraju jednu traku/sl.7/.

Na osnovu /6.1/ talasni brojevi u jednoj traci mogu se izražiti na sledeći način:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_o + J'/J+1/-\frac{h}{8\bar{u}^2 c I'} - J''/J+1/-\frac{h}{8\bar{u}^2 c I''} \dots 6.2$$

gde talasni broj $\tilde{\nu}_o = /T_e' - T_e''/ + /T_v' - T_v''/$ zavisi od elektronskog i oscilatornog prelaza i određuje spektralno područje trake/početak trake/, momenti inercije I' i I'' odgovaraju različitim vrednostima ravnotežnog rastojanja, jer su pri različitim konfiguracijama elektronskim i sile uzajamnog dejstva izmedju jezgara različite. Zbog toga će kod obe grane rotacionih nivoa, konstanta B biti različita, pa je talasni broj jednak:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_o + J'/J+1/B' - J''/J+1/B'' \dots 6.3$$

Zbog promene elektronske konfiguracije, kod elektronskih spektara molekula važi pravilo izbora:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad / \text{izuzev } J'=0 \rightarrow J''=0/ \dots 6.4$$

pravila izbora $J'' - J' = \pm 1$ mogu se primeniti kada se oba rotaciona stanja odnose na jednu istu elektronsku konfiguraciju. Kada su konfiguracije različite onda su mogući i prelazi $J'' - J'=0$ /izuzev

$J' = J'' = 0$. Zbog toga će se zajedno sa P -granom / $J'' - J' = +1$ / i R -granom / $J'' - J' = -1$ /, javiti i treća tzv. Q -grana. Ova grana odgovara prelazu $J'' - J' = 0$.

Obrazujmo sada izraze za svaku granu posebno. Na osnovu formule /6.3/ zamenom pravila $J'' - J' = +1$ i posle određenih algebarskih transformacija dobićemo izraz za talasne brojeve P -grane:

$$\tilde{\delta} = \tilde{\delta}_o + /B' - B''/J^2 - /B' - B''/J \quad \dots 6.5$$

$$/J'' = 1, 2, 3, \dots /$$

Q -grana: $J'' - J' = 0$. Talasni brojevi ove grane su:

$$\tilde{\delta} = \tilde{\delta}_o + /B' - B''/J^2 + /B' - B''/J \quad \dots 6.6$$

$$/J'' = 1, 2, 3, \dots /$$

R -grana: $J'' - J' = -1$. Tada je prema /6.3/:

$$\tilde{\delta} = \tilde{\delta}_o + /B' - B''/J'' + 1/J^2 + /B' - B''/J \quad \dots 6.7$$

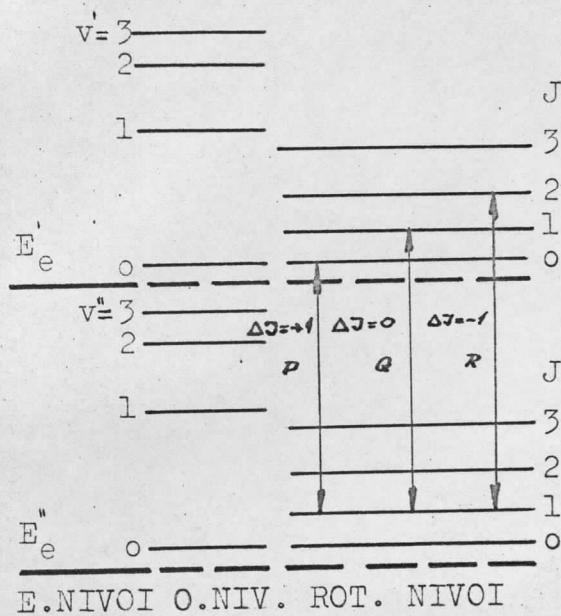
$$/J'' = 0, 1, 2, \dots /$$

Sve grane imaju oblik parabole i date su na slici 8. gde su na ordinati vrednosti rotacionog kvantnog broja J'' . Kao što se vidi položaj linija je određen apscisama tačaka P -, Q - i R -grana koje odgovaraju vrednostima broja J'' .

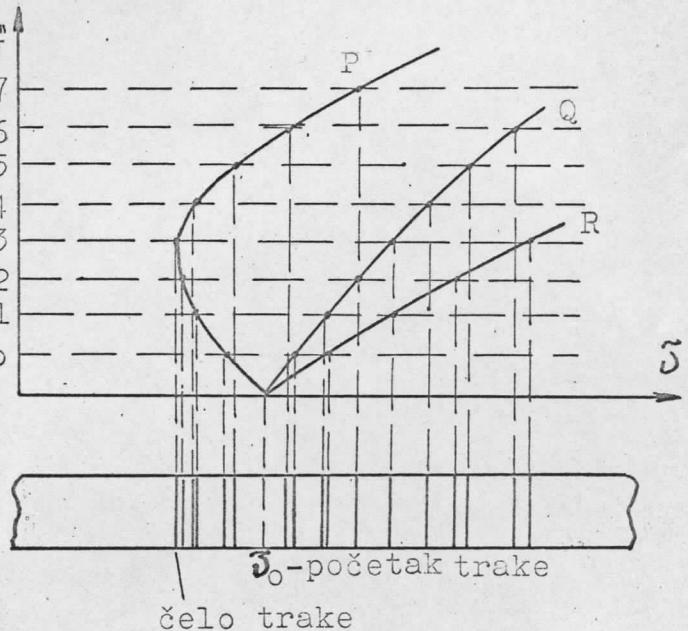
U slučaju $B' - B'' > 0$ / $I' < I''$ i $r'_o < r''_o$ / okrenuta ulevo temenom prema manjim talasnim brojevima kao na slici 8 i obrnuto, ako je $B' - B'' < 0$ / $I' > I''$ i $r'_o > r''_o$ / parabola je okrenuta temenom udesno ka većim talasnim brojevima. Linije koje obrazuju traku zgušnute su na onoj strani prema kojoj su okrenuta temena parabola. Ovo zgušnjavanje linija određuje čelo trake /slika 8/.

Podjimo ponovo od jednačine /6.1/ i razmotrimo osobinu oscilatorno-elektronskih spektara /rotaciona energija se ne menja/. Svakoj elektronskoj konfiguraciji odgovaraju oscilacije atoma /jezgara/ sa kvantovanim energijama. Predpostavimo da postoje dve elektronske

konfiguracije. Jedna, osnovnog stanja sa energijom E_e'' i druga,



sl.7



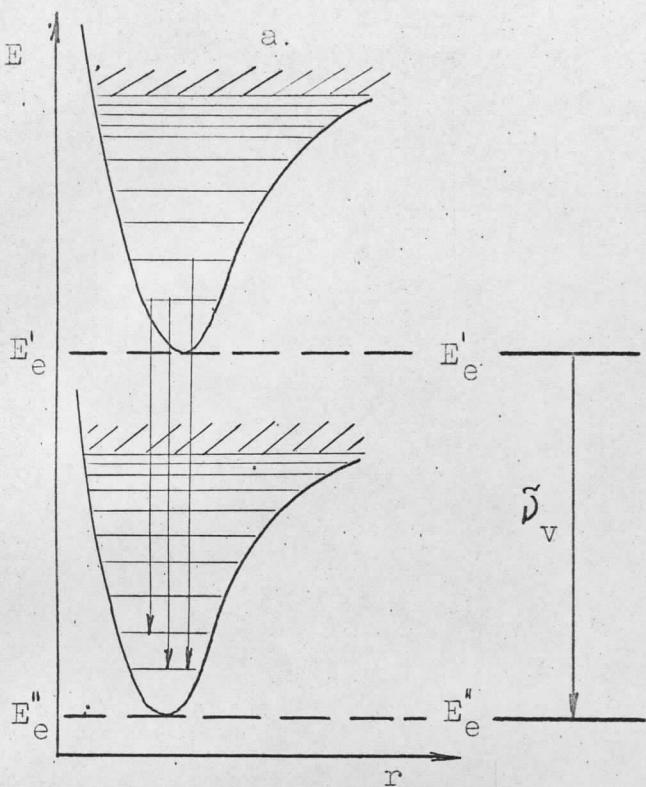
sl.8

pobudjenog stanja energije E_e' . Dakle postoji dve skupne oscilatorne nivoje, E_v' i E_v'' , gde su odgovarajući oscilatorni brojevi označeni sa v' i v'' .

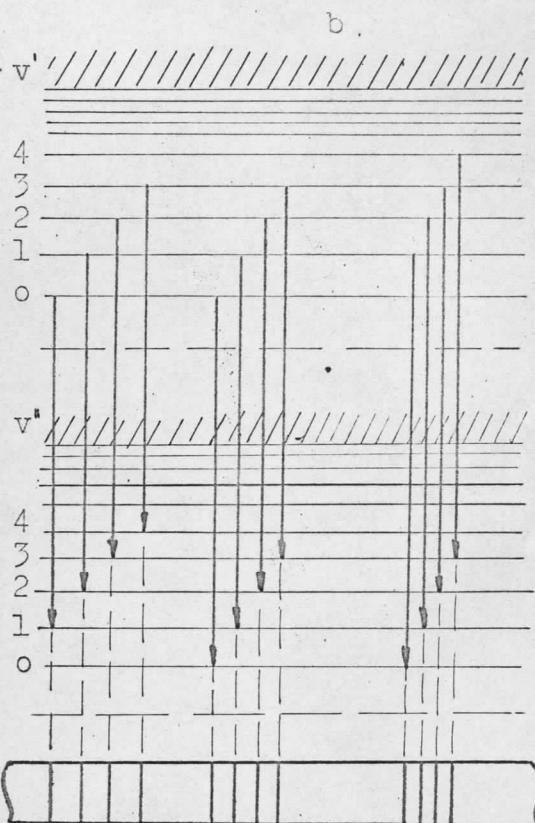
Prilikom prelaza između pobudjenog i osnovnog nivoa emitovati će se svetlost. Odgovarajući talasni broj biće dat izrazom:

$$\tilde{\delta} = \tilde{\delta}_e + /v' + \frac{1}{2}/\tilde{\delta}_0 - /v'' + \frac{1}{2}/\tilde{\delta}_0 \quad \dots 6.8$$

Promena oscilatornog kvantnog broja $/v/$ nije ograničena, te se ovi prelazi označavaju u vidu $/v', v''/$. Na primer, elektronski prelaz bez promene oscilatornog broja $\Delta v=0$ nosio bi oznaku $/0,0/$, prelaz sa promenom $\Delta v=+1$ bio bi označen kao $/0,1/, /1,2/$ itd. Spektar emitovan pri ovakvim prelazima dat je na slici 9.b. Sa ove slike vidimo da se talasni brojevi prelaza pri istoj promeni oscilatornog kvantnog broja razlikuju (npr. $0,0; 1,1$; itd.). Ovo je zato što oblik potencijalne krive početnog i krajnjeg elektronskog stanja molekula nije isti. Treba napomenuti da je svaki takav prelaz pra-



sl.9



ćen sistemom rotacionih linija.

$(3, 2)(4, 3)$

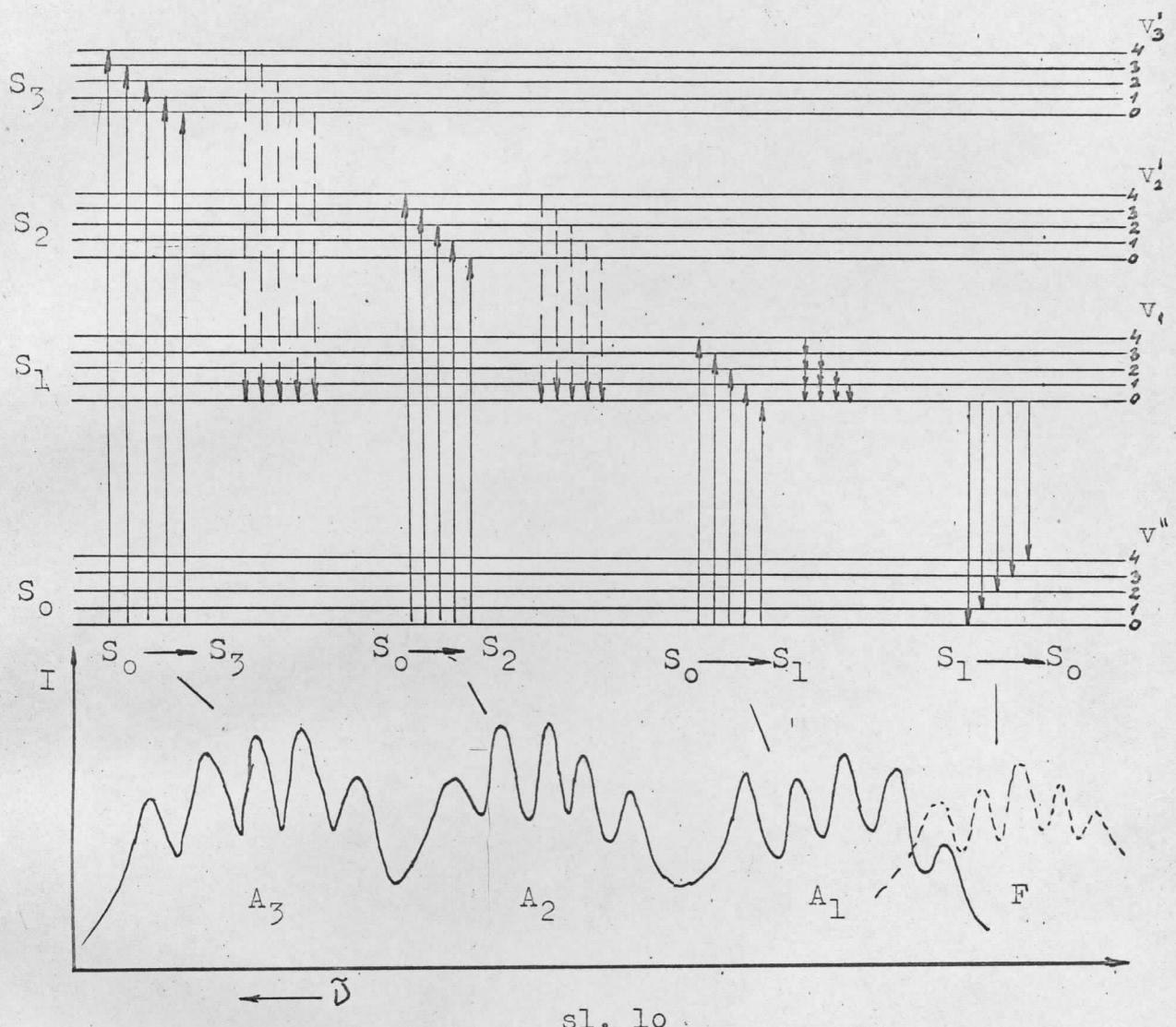
7. ELEKTRONSKI SPEKTRI VIŠEATOMSKIH MOLEKULA

Predpostavimo da postoji sistem N nezavisnih atoma. Ovaj sistem će imati $3N$ translatornih stepeni slobode kretanja. Ali, ako su ovi atomi u sastavu jednog molekula broj stepeni slobode ostaje opet $3N$, stim što u ovaj broj ulaze tri stepena za translaciju centra inercije molekula, a nelinearan molekul još i tri stepena slobode za rotaciju molekula kao celine. Ostatak broja stepeni slobode je broj osnovnih oscilacija u molekulu. Dakle, broj oscilatornih stepeni slobode za nelinearni molekul je $3N - 6$. Ovaj broj predstavlja broj osnovnih frekvencija kod molekula. Osnovne frekvencije se odnose na normalni oblik oscilacija kod jednog atoma. Ponekad je broj ovih oscilacija manji od $3N - 6$ zbog degeneracije. Za razliku od ovih, linearni molekuli imaju

samo dva stepena slobode rotacije. Kod njih je moment inercije različit od nule samo u odnosu na dve medjusobno normalne ose, normalne i na pravac koji spaja atomska jezgra. Ovim je i broj oscilatornih stepeni slobode $3N - 5$. Sem toga, u slučaju simetričnih molekula kao što su CO_2 , CCl_4 i dr, neke se frekvencije degenerišu, pa je njihov ukupni broj manji od izračunatog broja po navedenim formulama. Molekul u kome su zapažene ovakve oscilacije dat je u eksperimentalnom delu kod molekula C_2H_2 .

Frekvencije oscilovanja atoma u molekulu su iste veličine kao one koje se dobijaju iz emisionih i apsorpcionih oscilatorno-rotacionih spektara. Ako infracrveno zračenje odgovara frekvencijom nekoj oscilaciji, ono je sposobno da interaguje sa jezgrima koja osciluju. Time dolazi do apsorpcije fotona. Međutim, sa većom približnošću se mogu odrediti iz elektronskih spektara složenih molekula, koji će nadalje biti opisani. U stvari ovde će biti opisani apsorpcioni elektronski spektri kondenzovanih stanja. Kada se kaže kondenzovano stanje onda se misli na jedinjenja u čvrstom ili tečnom stanju, ili u rastvoru. S obzirom da ovakvi molekuli ne ispoljavaju rotaciju, to su i rotacioni prelazi isključeni. Na slici lo. data je opšta šema energetskih nivoa višeatomskih molekula. Slika prikazuje četiri elektronska stanja nekog molekula. S_0 predstavlja osnovno, dok S_1 , S_2 i S_3 pobudjena stanja. Svako od ovih stanja je dato sa pet oscilatornih nivoa. Obično su molekuli pri nižim temperaturama u osnovnom stanju / S_0 /, i bez pobudjenih oscilacija / $v = 0$ /. Zbog toga se obično javljaju veoma kratkotrajni procesi apsorpcije u prelazima $0 \rightarrow v_1$, $0 \rightarrow v_2$, $0 \rightarrow v_3$ itd. Apsorpcijom svetlosti dolazi do pobudjivanja molekula, čime on prelazi iz osnovnog elektronskog singletnog stanja / S_0 / u jedno od pobudjenih singletnih stanja / S_1, S_2, S_3 itd/. Prelazima $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$,

$S_0 \rightarrow S_3$ itd. odgovaraju sistemi traka A_1, A_2, A_3 itd, što je pri-



sl. lo.

kazano na slici lo. Za kondenzovana stanja sistemi elektronskih apsorpcionih spektara nemaju spektralnih linija i nazivamo ih apsorpcionim trakama. Slika lo. prikazuje tri apsorpcione trake / A_1, A_2 i A_3 / elektronskog spektra molekula. Dakle, oscilatorna struktura molekula kondenzovanih stanja se ne javlja, ali se umesto spektralnih linija, koje bi odgovarale elektronsko-oscilatornim prelazima, pojavljuju oscilatorne trake. Na slici lo, svakoj elektronskoj apsorpcionoj traci odgovara pet oscilatornih traka, što sledi iz kvantnih prelaza prikazanih na šemi. Širenje spektralnih linija se javlja kao posledica interakcije apsorbujućeg molekula

sa okolinom. Kao rezultat interakcije šire se energetski nivoi molekula. Ovo je posledica Štarkovog efekta. On se sastoji u dejstvu susednih molekula putem električnog polja, koje nastaje od električnog dipola tih molekula, na molekul koji apsorbuje /emitiše/ svetlost. Naravno, interakcija zavisi od uslova pod kojim se nalaze molekuli. Stoga, molekuli u razredjenom gasovitom stanju trpe najmanju interakciju. Imajući to u vidu spektri jedinjenja u gasovitoj fazi će imati linijsku strukturu koja sadrži i rotacione linije.

8. RAMANOV EFEKT - KOMBINACIONO RASEJANJE

Talasni brojevi karakteristični za energetske promene u molekulu, mogu biti dobijeni ne samo iz apsorpcionih i emisionih infracrvenih spektara nego i pri kombinacionom rasejanju svetlosti u materiji koja se sastoji iz molekula. Tu pojavu je teorijski predviđao Smekal /1923/, a eksperimentalno otkrili Raman i Krišnjan /1928/ na tečnostima, a nezavisno od njih Landsberg i Mandeljštam /1928/ na čvrstom telu /kristalima/. Zato tu pojavu neki nazivaju Ramanov efekt.

Efekt kombinacionog rasejanja se sastoji u tome da su pri osvetljavanju gasa, tečnosti ili čvrstog tela dovoljno jakim monohromatskim izvorom svetlosti, u spektru rasejane svetlosti, pored linija ν_0 svojstvenih spektru samog izvora /Relejevo rasejanje/, zapažene nove linije pomerene u odnosu na linije izvora.

Prva ispitivanja kombinacionog spektra su pokazala da se razlike talasnih brojeva upadne i rasejane svetlosti poklapaju sa brojevima /cm⁻¹/ karakterističnim za sopstvene oscilacije molekula.

Razumevanje pojave kombinacionog rasejanja svetlosti može biti objašnjeno na osnovu prostih klasičnih predstava ili pomoću

kvantnomehaničkih predstava o energetskim nivoima molekula.

9. KLASIČNO OBJAŠNJENJE SPEKTARA KOMBINACIONOG RASEJANJA

Prema klasičnoj fizici rasejanje elektromagnetskih talasa prizilazi zahvaljujući tome, što električno polje koje molekul elektromagnetskim talasom pobudjuje na oscilovanje optičke elektrone molekula sa učestanosti sa kojom osciluje samo to električno polje, drugim rečima, možemo reći, da električno polje elektromagnetskih talasa indukuje u molekul dipolni moment, koji osciluje sa učestanosti tog polja. Kod slabih električnih polja dipolni moment $\vec{\mu}$ koji se indukuje proporcionalan je jačini električnog polja:

$$\vec{\mu} = \hat{\alpha} \cdot \vec{E} \quad \dots 9.1$$

gde je E - jačina električnog polja i $\hat{\alpha}$ - koeficijent polarizacije molekula, koji se javlja kao linijski operator.

Ako se električno polje menja sa vremenom harmonijskim zakonom, odnosno:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \cos(2\pi c \tilde{\nu}_0 t + \varphi_0) \quad \dots 9.2$$

gde je $\tilde{\nu}_0$ - talasni broj oscilovanja,

E_0 - amplituda električnog polja i

φ_0 - početna faza oscilovanja.

Tada formula /9.1/ prelazi u :

$$\vec{\mu} = \hat{\alpha} \cdot \vec{E}_0 \cdot \cos(2\pi c \tilde{\nu}_0 t + \varphi_0) \quad \dots 9.3$$

Ove prinudne oscilacije molekulskog dipola predstavljaju uzrok običnog Relejevovog rasejanja svetlosti. Ali, usled posebnih dinamičkih uslova može da nastane promena polarizibilnosti molekula uslovljena time što u oscilacijama dipola uzimaju izvesno učešće jezgra. Sa stanovišta elektronsko - nuklearne strukture molekula ovi dinamički uslovi su prouzrokovani uzajamnim silama izmedju elektrona i jezgara,

usled kojih prinudne oscilacije elektrona /s talasnim brojem ν_0 / izazivaju oscilacije jezgra. Oscilacije ovih poslednjih, koje su znatno sporije nego oscilacije elektrona /usled velike razlike u masi izmedju elektrona i jezgra/, dovode do promene polarizibilnosti molekula. Lako se može videti da ova poslednja okolnost menja talasni broj rasejane svetlosti, tj. izaziva pojavu linijske kombinacionog rasejanja.

Posmatrajući koeficijent polarizacije molekula $\hat{\alpha}$ kao funkciju normalnih koordinata Q_i / $i=1, 2, \dots, n$ / razložimo polarizaciju u red Tejlora po tim koordinatama u okolini stanja mirovanja. Ograničavajući se trima članovima razlaganja, dobijamo:

$$\hat{\alpha} = \hat{\alpha}_0 + \sum_{i=1}^n \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial Q_i} \circ Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{\partial^2 \hat{\alpha}}{\partial Q_i \partial Q_j} \circ Q_i Q_j + \dots \quad \dots 9.4$$

gde je $\hat{\alpha}_0$ - koeficijent polarizacije molekula u stanju mirovanja.

Stavlјajući izraz za $\hat{\alpha}$ iz formule /9.4/ u formulu /9.3/ dobijemo:

$$\bar{\mu} = \hat{\alpha}_0 \vec{E} + \sum_{i=1}^n \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial Q_i} \circ Q_i \vec{E} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{\partial^2 \hat{\alpha}}{\partial Q_i \partial Q_j} \circ Q_i Q_j \vec{E} + \dots \quad \dots 9.5$$

Uzimajući u obzir, dalje, formulu /9.2/ i izvršivši odgovarajuću trigonometrijsku transformaciju, dobija se:

$$\begin{aligned} \bar{\mu} = & \hat{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos /2\bar{u}_c \tilde{\delta}_0 t + \varphi_0/ + \sum_{i=1}^n \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial Q_i} \circ C_i \vec{E}_0 \cos /2\bar{u}_c \tilde{\delta}_0 t + \varphi_0/ \cos /2\bar{u}_c \tilde{\delta}_i t + \varphi_i/ + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{\partial^2 \hat{\alpha}}{\partial Q_i \partial Q_j} \circ \vec{E} \cdot C_i C_j \cos /2\bar{u}_c \tilde{\delta}_0 t + \varphi_0/ \cos /2\bar{u}_c \tilde{\delta}_i t + \varphi_i/ \cos /2\bar{u}_c \tilde{\delta}_j t + \varphi_j/ + \dots \end{aligned} \quad \dots 9.6$$

Iodgovarajućim trigonometrijskim transformacijama sledi krajnji rezultat:

$$\begin{aligned} \bar{\mu} = & \hat{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos /2\bar{u}_c \tilde{\delta}_0 t + \varphi_0/ + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial Q_i} \circ \vec{E}_0 C_i \cos /(\bar{u}_c \tilde{\delta}_0 + 2\bar{u}_c \tilde{\delta}_i) t + (\varphi_0 + \varphi_i)/ + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 \hat{\alpha}}{\partial Q_i^2} \circ \vec{E}_0 C_i \cos /(\bar{u}_c \tilde{\delta}_0 - 2\bar{u}_c \tilde{\delta}_i) t + (\varphi_0 - \varphi_i)/ + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & +\frac{1}{8} \sum_{i,j}^n \frac{\partial^2 \vec{L}}{\partial Q_i \partial Q_j} \vec{E}_0 c_i c_j \cos \left\{ 2\bar{\omega}_c \tilde{\nu}_0 + (2\bar{\omega}_c \tilde{\nu}_i + 2\bar{\omega}_c \tilde{\nu}_j) / t + \varphi_0 + (\varphi_i + \varphi_j) \right\} + \\
 & +\frac{1}{8} \sum_{i,j}^n \frac{\partial^2 \vec{L}}{\partial Q_i \partial Q_j} \vec{E}_0 c_i c_j \cos \left\{ 2\bar{\omega}_c \tilde{\nu}_0 - (2\bar{\omega}_c \tilde{\nu}_i + 2\bar{\omega}_c \tilde{\nu}_j) / t + \varphi_0 - (\varphi_i + \varphi_j) \right\} + \\
 & +\frac{1}{4} \sum_{i,j}^n \frac{\partial^2 \vec{L}}{\partial Q_i \partial Q_j} \vec{E}_0 c_i c_j \cos \left\{ 2\bar{\omega}_c \tilde{\nu}_0 + (2\bar{\omega}_c \tilde{\nu}_i - 2\bar{\omega}_c \tilde{\nu}_j) / t + \varphi_0 + (\varphi_i - \varphi_j) \right\} \quad ... 9.7
 \end{aligned}$$

Izraz /9.7/ pokazuje da molekul koji emituje i rasejava elektromagnetne talase ne osciluje samo sa učestanostju jednakom učestanosti koja pada na nju /koja se zove Relejevo rasejanje/ nego i talasnim brojevima:

$$\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_i; \tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_i; \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_i + \tilde{\nu}_j; \tilde{\nu}_0 - [\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_j] \text{ i } \tilde{\nu}_0 + [\tilde{\nu}_i + \tilde{\nu}_j]; /i, j = 1, 2, \dots, n/ \quad ... 9.8$$

tzv. kombinacionim talasnim brojevima. Na taj način u spektru svetlosti uporedno sa linijama upadnog zračenja, postoje linije koje odgovaraju kombinacijama /zbiru i razlici/ tih učestanosti.

Klasična teorija ipak ne može da reši pitanje intenziteta linija, kojima odgovaraju talasni brojevi dati izrazom /9.8/. Iz gore rečenog sve linije moraju imati isti intenzitet što protivoreči eksperimentu. Kvantitativno ispraván opis pojave kombinacionog rasejanja daje samo kvantna mehanika.

10. KOMBINACIONO RASEJANJE SA GLEDIŠTA KVANTNE TEORIJE

Akt rasejanja svetlosti se može u kvantnomehaničkoj interpretaciji zamisliti kao kratkovremeni prelaz molekula na izvesne virtuelne energetske nivoe uz naknadni povratak na jedan od najnižih dozvoljenih nivoa. Ovi virtuelni prelazi se ne mogu identifikovati sa prelazima koji odgovaraju običnoj apsorpciji svetlosti.

Proanalizirajmo to sa tačke gledišta kvantne teorije, posmatrajući dva proizvoljna energetska nivoa molekula E_k i $E_{k'}$. Neka na taj molekul padne foton energije $E = h\nu_0$, gde je ν_0 frekvencija upadne svetlosti. Rasejanje toga fotona predstavljaće efekt sekundarnog reda.

Ako se dogodi da nastane apsorpcija upadnog fotona od strane molekula u stanju k, molekul predje u virtuelno stanje /p/ /koje može biti zabranjeno/ i vрати се ponovo u početno stanje k /slika 11./, emitovani foton je tada po frekvenciji jednak upadnom fotonu. U spektru bi smo tada dobili liniju čija bi frekvencija odgovarala frekvenciji upadne svetlosti / Relejeva linija /.

Medjutim, može se dogoditi i to da posle apsorpcije fotona molekul prelazi iz medju-stanja /virtuelni nivo/ ne na početni nivo k /osnovno stanje/ već na viši nivo k'. Frekvencija rasejane svetlosti ν'_r neće više biti jednaka frekvenciji upadne svetlosti ν_o . U ovom slučaju se radi o kombinacionom rasejanju, a lini-



ja dobijena kao rezultat rasejanja:

$$\nu'_r = \nu_o - \nu_{kk'} \quad \dots 10.1$$

se naziva Stoksova linija /sl.11./

Predpostavimo da je molekul apsorbovao upadni foton kada se nalazio u pobudjenom stanju /k/. Rezultat rasejanja je foton sa uvećanom frekvencijom ν''_r , posle čega se molekul vraća u osnovno stanje. Linija koja na spektru odgovara ovoj frekvenciji je kombinaciona linija:

$$\nu''_r = \nu_o + \nu_{kk} \quad \dots 10.2$$

i ona za razliku od predhodne, se naziva anti-Stoksova linija /sl.11./

Kao što vidimo sa slike 11, frekvencija rasejanog fotona može biti manja ili veća od frekvencije upadnog. Spektar kombinacionog rasejanja za opisane prelaze šematski bi izgledao kao na slici 11.

Sa iste se vidi da su linije datog spektra simetrične u odnosu na liniju upadnog fotona, što je i eksperimentima potvrđeno.

11. INTENZITET LINIJA KOMBINACIONOG RASEJANJA

Eksperimenti kombinacionog rasejanja pokazuju da je intenzitet Stoksovih linija veći od anti-Stoksovih linija. Ovo se objašnjava tako što se u nepobudjenom oscilatornom stanju nalazi znatno veći broj molekula nego u pobudjenom.

Pošto intenzitet rasejane svetlosti mora da bude proporcionalan broju molekula supstance koja vrši rasejanje, a brojevi molekula M/l -/pobudjenih/ i M/o -/nepobudjenih/, pod uslovom topločne ravnoteže stoje u međusobnom odnosu kao $\exp(-h\nu/kT) : 1$, treba očekivati da će se odnos intenziteta anti-Stoksovih $/I_a/$ i Stoksovih linija $/I_s/$ kombinacionog rasejanja menjati sa temperaturom $/T/$ po zakonu:

$$\frac{I_a}{I_s} = \exp(-h\nu/kT) \quad \dots 11.1$$

gde je $-\nu$ -frekvencija rasejanog fotona i

$-k$ -Bolcmanova konstanta

Temperatura, na kojoj se nalaze molekuli ispitivane supstance, nije jedini faktor od koga zavisi intenzitet kombinacionih linija. Sem toga, njihov intenzitet zavisi i od frekvencije upadne svetlosti. Ta zavisnost je dobijena kvantnomehaničkim aparatom i proporcionalna je četvrtom stepenu frekvencije $/\nu^4/$ upadne svetlosti. Ova zavisnost se odnosi samo na jedan molekul. Dakle, svaki molekul rasejava vrlo mali deo upadne svetlosti nezavisno od drugih molekula /zračenje različitih molekula je nekoherentno/. Zato je intenzitet rasejanja u datom pravcu proporcionalan broju molekula N . Zbog proporcionalnosti sa četvrtim stepenom frekvencije upadne svetlosti potrebno je upotrebiti svetlost male talasne dužine, recimo živina

linija od 2537 \AA , čime bi prinos rasejanja bio veći. Ova linija kao što ćemo kasnije videti nije pogodna iz određenih fizičkih razloga. Međutim, kombinacione linije su dobijene i upotreboom jakog monohromatskog izvora velike talasne dužine. S obzirom na predhodnu zavisnost prinos rasejanja bi bio veoma mali. Eksperiment je pokazao da su linije, dobijene na ovaj način daleko intenzivnije. Pokazalo se da se nedostatak velike frekvencije nadoknadijuje velikom snagom lasera / monochromatskog izvora/. Efekt dobijen na ovaj način nazvan je stimulisani kombinacioni efekt.

12. STIMULISANO KOMBINACIONO RASEJANJE

Ova vrsta rasejanja je otkrivena 1962 god. od strane Vudberija. To je u stvari nelinearni efekt druge vrste. Pri dobijanju ovog efekta korišćen je laser sa vrlo snažnim impulsom. Šema takvog eksperimenta data je na slici 12. Svetlost lasera pada na Ker-ovu ćeliju napunjenu nitrobenzolom koja propušta ili zadržava svetlost kao

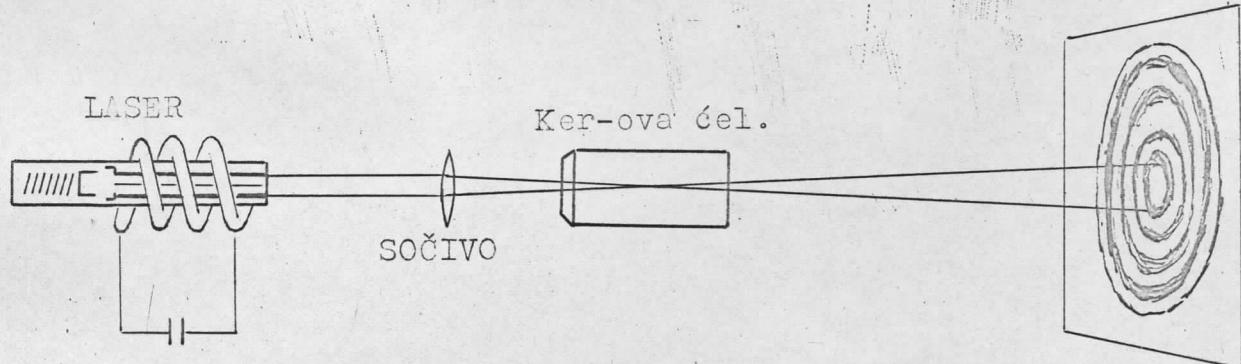


FOTO PLOČA

sl.12

odgovor na dejstvo električnog polja upadne svetlosti. Ona je postavljena izmedju ukrštenih polarizatora tako da pri dovodjenju na nju visokog napona skreće ravan polarozacije za određeni ugao i svetlost nasmetano prolazi kroz polarizator. Vudberi je otkrio da svetlost na izlazu, pored talasne dužine rubinovog lasera od 6943 \AA ,

sadrži još nove talasne dužine, pomerene od talasne dužine rubinovog lasera za nekoliko stotina angstrema /Å/. Ove nove talasne dužine kao i talasna dužina upadne svetlosti su koherentne i dobro količisane. Analiza ovakvih spektara pokazala je, da je novo zračenje pomereno od učestanosti svetlosti rubinovog lasera za učestanost jednaku oscilatornoj učestanosti molekula benzola. Takvo pomeranje učestanosti upadne svetlosti poznato je kao stimulisano kombinaciono rasejanje. Kao što smo ranije videli, klasično kombinaciono rasejanje daje nekoherentnu svetlost veoma malog intenziteta. Međutim, svetlost stimulisanih rasejanja je koherentna, a njen intenzitet iznosi oko 50% intenziteta upadne svetlosti.

Stimulisano kombinaciono rasejanje daje mogućnost dobijanja koherentne svetlosti s kraćim talasnim dužinama, a takođe i novu mogućnost za brzo dobijanje informacija unutrašnjih oscilacija kao i rotacionih učestanosti molekula. Fenomen spektara kombinacionog rasejanja objasnila je Taunsova poluklasična teorija i kvantomehanička teorija. Jedna i druga su sa svoje strane dale objašnjenje nastanka oscilatornih frekvencija, Stoksovih i anti-Stoksovih linijskih frekvencija, $\nu_0 - m\nu$ i $\nu_0 + m\nu$, respektivno. Ovde je ν_0 -frekvencija upadnog zračenja, ν -svojstvena frekvencija karakteristična za ispitivanu materiju i $m=1,2,3,\dots$

Svojstvo nastanka Stoksovih i anti-Stoksovih linijskih kombinacionog rasejanja možemo objasniti polazeći od predpostavke o modulaciji upadnog svetlosnog talasa koherentnog oscilaciji molekula. Stokovi i anti-Stokovi talasi bivaju emitovani samo u pravcu koji obrazuje konus sa uglom θ u odnosu na pravac upadne svetlosti. Takav spektar je prikazan na slici 12. Rasejano zračenje se fotografisalo neposredno na filmu postavljenom na put snopa koji izlazi iz ćelije. Na filmu se pojavljuju koncentrični prstenovi. Učestanosti

Stoksovih i anti-Stoksovih linijskih, kojima odgovaraju maksimumi intenziteta ovih linijskih, rasporedjene su sa jedne i druge strane centra prstenova.

Osnovnim aktom Stoksovog kombinacionog rasejanja svetlosti obrazuje se pobudjeni molekul i foton sa smanjenom učestanošću $h\nu_1$. Uzajamno dejstvo Stoksovog fotona $h\nu_{-1}$ s nepobudjenim molekulom daje foton $h\nu_{-2}$, gde je $\nu_{-2} = \nu - 2/\nu - \nu_{-1}$. Ovi procesi, ponavljajući se, daju harmonik višeg reda u Stoksovoj oblasti. S druge strane dejstvo fotona pobudjujuće svetlosti $h\nu$ sa pobudjenim molekulom daje anti-Stoksov foton $h\nu_1$, pri čemu molekul prelazi u nepobudjeno stanje. Dejstvo anti-Stoksevog fotona $h\nu_1$ sa pobudjenim molekulom daje anti-Stoksov harmonik sa učestanošću $h\nu_2$, gde je $\nu_2 = \nu + 2/\nu - \nu_1$, itd. Kao konkurentni procesi javljaju se rasejanja anti-Stoksovih fotona na nepobudjenim molekulima sa obrazovanjem fotona sa smanjenom učestanošću i rasejanje Stoksovih fotona na nepobudjenim molekulima. Rezultat toga su fotoni sa uvećanom učestanošću.

II

E K S P E R I M E N T A L N I D E O

1. KORIŠĆENJE KOMBINACIONOG EFEKTA

Obično se kombinacioni efekt javlja kao rezultat oscilacija i rotacija molekula. Stoga, tumačenja kombinacionih spektara može najčešće pružiti podatke o oscilatornim i rotacionim energetskim nivoima molekula. S obzirom da i infracrveni spektri isto tako potiču od oscilatornih i rotacionih energetskih nivoa molekula sledi da oni daju podatke o molekulima, koji su iste vrste. Ali tehnike rada ovih dveju metoda veoma mnogo se razlikuju između tog a pri rešavanju nekog određjenog problema jedna od ovih je podešnija od druge. Dakle, izbor će zavisiti od podešnosti i primenljivosti neke od njih, a ne od podataka koje želimo dobiti. Taj izbor može zavisiti od nekoliko faktora koji će biti dati u daljem izlaganju. Ponekad se za dobijanje određenih veličina, karakterističnih za neku vrstu molekula, mogu koristiti obe metode zajedno.

a/ Kao prvo što bi uticalo na to dali će se primeniti kombinacioni ili infracrveni metod, je oprema. Ako nam je na raspolaganju oprema za kombinacioni efekt normalno je da će se primeniti dotična metoda. Međutim, ako je laboratorija snabdevana infracrvenom tehnikom tada će ona biti primenjena. Može se desiti da laboratorija nije snabdevana specijalno ni za jednu od metoda; ali je snabdevana sa dobrim spektrografom onda je vrlo lako njega adaptirati za izučavanje kombinacionih spektara. U slučaju da se mora nabaviti sasvim nova oprema, izbor će zavisiti od drugih faktora.

b/ Recimo da se supstanca nalazi u stanju pare onda će za kvantitativnu analizu biti podešnija metoda infracrvene apsorpcije.

Ovo iz tog razloga što se infracrveni spektri para mnogo lakše mogu dobiti nego kombinacioni spektri. Međutim, ako je supstanca, koja se želi ispitati, u tečnom stanju, obe se metode mogu primeniti sa istim uspehom. Čak je u ovom slučaju metod infracrvene spektroskopije podesniji. Međutim ako se uzme u obzir da simetrični dvoatomski molekuli, tipa H_2 ili N_2 neapsorbuju infracrveno zračenje sledi da će se za određivanje energetskih nivoa upotribiti metoda kombinacionog rasejanja.

c/ Intenzitet kombinacionog rasejanja na nekoj supstanci približno je srazmeran njenoj zapreminskoj koncentraciji, te je u razblaženim rastvorima vrlo teško dobiti kombinacione spektre. Međutim, izučavanje infracrvene apsorpcije razblaženih rastvora nije ništa teže od izučavanja čiste tečnosti. Naravno ovde još treba naglasiti da se kao rastvarač mora izabrati tečnost čija infracrvena apsorpcija ne prekriva spektar rastvorene supstance. Vrlo pogodna okolnost korišćenja kombinacionog efekta je u tome što voda predstavlja dobar rastvarač, jer ima sasvim prost i slab spektar. Voda je, naprotiv, neprozračna u infracrvenoj oblasti i pri proučavanju infracrvenih apsorpcionih spektara voda je isključena kao rastvarač.

d/ Supstanca koja čak i vrlo slabo apsorbuje vidljivo zračenje talasnih dužina većih od 5000 \AA , nije pogodna za primenu kombinacione tehnike. Međutim, za ispitivanje infracrvenom metodom boja ne predstavlja nikakve smetnje. Pored toga infracrvenom metodom bolje se ispituju jedinjenja koja se lako razlažu ili se na bilo koji način hemijski menjaju pod dejstvom svetlosti, koja fluoresciraju ili ne mogu da se dobiju u optički prozračnom obliku. Moguće je koristiti tzv. prigušivače kao što su nitro-benzol ili jodiđni jon, koji smanjuje fluorescenciju da bi se primenila kombinaciona tehnika. I pred tega spektri dobijeni u ovakvima slučajevima slabog su intenziteta.

e/ S obzirom da je većina infracrvenih spektara ograničena na oblast talasnih dužina manjih od 15μ , odnosno na oblast talasnih brojeva većih od 700 cm^{-1} a za veći broj molekula/velike i one koje sadrže teške atome/ frekvencije osnovnih oscilacija leže baš u oblasti od $50 - 700 \text{ cm}^{-1}$.

Kombinacioni spektri se snimaju obično u oblasti od $0 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, gde ne postoji nikakvo ograničenje u pogledu talasnih dužina. Drugačije rečeno, širina Relejevih linija je ta koja određuje donju granicu detekcije pojedinih frekvencija. Međutim, takvo ograničenje se svodi na minimum upotrebom komplementarnih filtera.

f/ Intenzitet gornjih i kombinovanih tonova u kombinacionim spektrima je mali u odnosu na intenzitet osnovnih linija. Ovaj odnos je oko 0,01 pa i manji. Kod infracrvenih spektara taj odnos dostiže vrednost od 0,1. Zahvaljujući tome, kombinacioni spektri imaju prednost u velikom broju slučajeva. Neznatno mali intenzitet gornjih tonova uprošćuje kombinacione spektre, i omogućuje da se lako razlikuju gornji tonovi od osnovnih frekvencija. Ovo daje mogućnost da se lako razlikuju dve supstance u smeši, jer se može desiti da u takvim slučajevima infracrvena metoda otkaže, zbog poklapanja gornjih tonova jedne supstance sa osnovnim frekvencijama druge.

2. EKSPERIMENTALNI METOD

Spektri kombinacionog rasejanja mogu biti posmatrani za čvrsto, tečno i gasovito stanje, iako se u većini slučajeva ispituju tečni uzorci. Ovi spektri su obično vrlo slabi i vreme eksponaže iznosi nekoliko sati pa i više. Ovo je uslovilo da se za dobijanje spektara kombinacionog rasejanja moraju ispuniti specijalni uslovi. Ti uslovi su:

1. Jak izvor zračenja, takav kao što je živina lampa.
2. Zračenje mora biti monohromatsko. Ovo je postignuto tako što

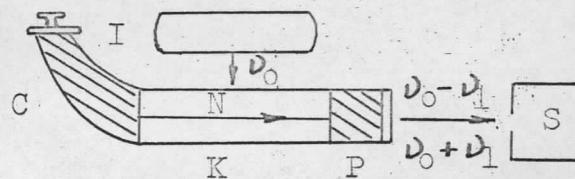
je koncentrično cevi, u kojoj se nalazi uzorak /kiveti/, postavljen cilindrični filter, koji izdvaja odgovarajuću živinu liniju.

3. Izdvajanje zalistalog zračenja.

4. Jedan spektrograf sa vrlo velikom svetlosnom moći.

Šematski prikaz eksperimentalnog metoda za proučavanje kombinacionog rasejavajućeg spektra dat je na slici 13.

Kada monohromatična svetlost ν_0 pada direktno na kivetu u kojoj se nalazi tečnost ili gas, onda će se, posmatrano normalno u odnosu na upadnu svetlost pojaviti rasejana svetlost koja, kao što smo videли iz terije, obuhvata različite frekvencije, naprimjer: $\nu_0 - \nu_1$ i $\nu_0 + \nu_1$.



sl.13.

Na jednom kraju kivete nalazi se optički ravni prozorčić P, a drugi kraj kivete je izvijen u obliku roga kao što je prikazano na slici 13. Da bi se odstranilo reflektovano zračenje, izvijeni kraj C je zacrtan. Tečnost ili gas, kojim je ispunjena kiveta rasipa primarno zračenje, koje ulazi u cev, u svim pravcima. Međutim, spektroskopski se ispituje samo onaj deo zračenja koji je rasuto u pravcu N, normalnom na pravac upadnog zračenja.

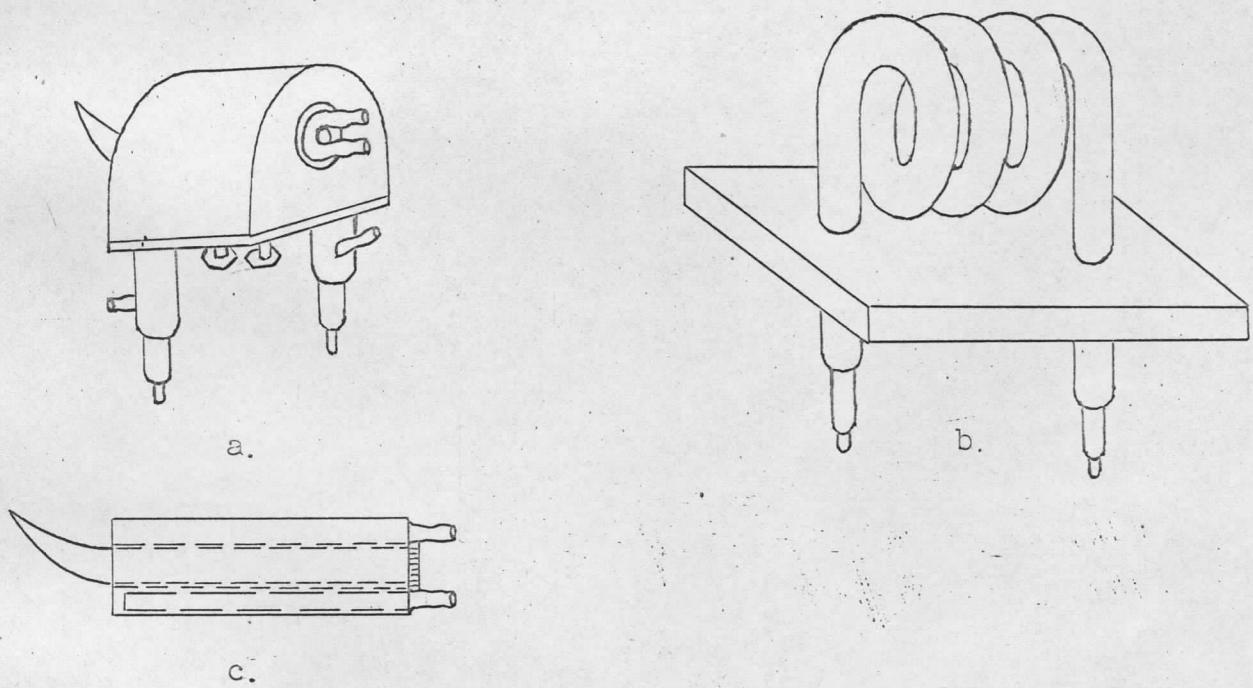
Gledajući kroz spektrograf u kivetu K na crnoj pozadini roga C ćemo videti svetlost koju rasipa dugačak stub supstance u kiveti. U ovom slučaju će se videti samo Reljevo i kombinaciono zračenje.

3. IZVOR ZA EKSCITACIJU

Problem osvetljavanja je vrlo važan faktor za dobijanje efekta

kombinacionog rasejanja. Prvobitno se za ekscitaciju koristila samo jedna živina lampa. Nedostatak ovog načina osvetljavanja sastojao se u tome što je vreme ekspozicije bilo veoma dugo. Tako se razvoj tehnike kombinacionog rasejanja odvijao u pravcu povećanja broja lampi. Bilo je, dakle, potrebno na neki način povećati jačinu svetlosti te se najpre krenulo sa uvećanjem broja živinih lampi u kombinaciji sa ogledalima različitih geometrijskih oblika postavljenih na unutrušnjoj strani kućišta u kome su postavljene, gde je njihov broj dostizao i do 12.

Na slici 14.a. pokazan je položaj lampe sa osvetljivačem u odnosu na kivetu i hladnjak. Intenzitet osvetljenja u ovom slučaju postiže se na račun maksimalnog približavanja živine lampe prema uzorku.



sl.14.

Ovo je postignuto na taj način što je staklena kvarcna cev /lampe /brenera/ spiralno savijena /sl.14.b/. Krajevi cеви služe kao elektrode. U prostor spirale postavlja se filterska kiveta zajedno sa kivetom za supstance koje su jedna u odnosu na drugu koaksijalne što prikazuje slika 14.c.

S obzirom da se maksimalnim približavanjem izaziva zagrevanje filter-ske kivete i kivete sa uzorkom potrebno je na neki način to sprečiti. Ovo je postignuto sistemom za hladjenje. Problem hladjenja je rešen na taj način što je kućište Ramanove lampe vezano putem gumenog creva za termostat. Termostat sa svoje strane obezbedjuje cirkulaciju vode oko lampe čime se vrši njen hladjenje. Sem toga, sama filterska kiveta može služiti kao hladnjak na taj način što je ona vezana za sistem termostata čime je obezbedjena stalna cirkulacija tečnog filtra tako da i sam filter učestvuje u hladjenju supstance koja se eks citira.

4. KARAKTERISTIKE IZVORA EKSCITACIONOG ZRAČENJA

Izvori svetlosti koji se primenjuju za dobijanje kombinacionog rasejanja nisu uvek strogo monohromatični. U tu svrhu se najviše upotrebljavaju različite vrste živinih lampi. Bili su predloženi i drugi izvori svetlosti, na primer, cev napunjena helijumom u kojoj se vrši pražnjenje čime se dobija foton talasne dužine od 5876 \AA ili kadmijskog lampa, koja daje fotone pogodne za kombinaciono rasejanje s talasnim dužinama od 4800 \AA , 5086 \AA i 6439 \AA . Ipak ti izvori svetlosti nisu dobili primenu zbog za njih vezanih tehničkih teškoća ili nedovoljnog intenziteta njihovih linija.

Pobudjujuća linija mora ležati van oblasti apsorpcije materije. Ona je u toliko efektivnija, što je manja talasna dužina, tako da intenzitet rasejane svetlosti raste proporcionalno četvrtom stepenu učestanosti pobudjujuće linije. U lako pristupačnom delu živinog spektra taj uslov u najvećoj meri zadovoljava svetla ultravioletna linija od 2537 \AA . Ipak se ona upotrebljava relativno retko. Pre svega zato što ona veoma lako izaziva fluorescenciju. Čak i u slučajevima, kada ta fluorescencija potiče od veoma malih fluorescirajućih

primesa prema nefluoresciraјućim materijama, ona svoјim neprekidnim spektrom na filmu stvara dovoljno veliki fon na kojem se slabe linije kombinacionog rasejanja mogu lako poništavati. Za rad sa tom spektralnom linijom neophodan je spektrograf sa kvarcnom optikom koji daje dovoljnu jačinu svetlosti kako se nebi izgubilo u kvalitetu slike.

U tabeli 1. dat je spisak najintenzivnijih živinih linija, koje

TABELA 1.

$\lambda \text{ \AA}$	LINIJE	$\lambda \text{ \AA}$	LINIJE	$\lambda \text{ \AA}$	LINIJE
3650	q***	4047	k****	4358	e***
3655	p**	4078	i**	4916	d
3663	c*	4108	h	5461	c***
3906	m*	4339	g*	5770	b*
3984	l	4348	f**	5791	a*

su poredjane po talasnima dužinama. U drugom stupcu su pokazana njihova uslovna značenja. Brojem zvezdica označen je intenzitet. Najintenzivnije linije su označene sa tri zvezdice.

Spomenimo slabu liniјu plavog tripleta $\lambda=4343,63 \text{ \AA}$, koja je dobro vidljiva i ostaje tanka, kada su ostale živine linije u tripletu jako eksponirane. Ova linija se obično koristi kao početna tačka za određivanje položaja linija kombinacionog rasejanja. Najčešće korišćene linije su svetle živine linije 4047 \AA i 4358 \AA . Prva linija daje linije kombinacionog rasejanja sa manjom talasnom dužinom, koje se u spektrografu dobijaju u velikoj disperziji, ali se njome lako izaziva fluorescencija uzorka. Linija 4358 \AA je povoljnija, jer za kontrolu pravilnosti odnosa prema njoj mogu se koristiti ne samo Stoksove nego i anti-Stoksove linije kombinacionog rasejanja. Uvek se za taj cilj koriste obe linije živinog spektra. Redje se radi sa dugotalasnim linijama. Najveća teškoća pobudjivanja linijom 4358 \AA spektara kombinacionog rasejanja je pojava slabog neprekidnog spek-

tra na strani dugih talasa, koji zrači živin luk s maksimalnim intenzitetom od oko 4500 \AA . Taj spektar se proteže daleko do 4900 \AA , tj. pokriva svu oblast koja je zauzeta Stoksovim linijama-kombinacionog rasejanja do 3000 cm^{-1} . Pri pravilnom doziranju žive neprekidni spektar jako slabi. Kako će biti niže rečeno, neprekidni deo spektra zračenja lampe moguće je sprečiti, da ne dodje do uzorka, primenom odgovarajućih filtera.

5. FILTRI

Korišćenje svetlosnih filtera u spektroskopiji kombinacionog rasejanja treba da ima poseban značaj. Svetlosni filtri su neophodni zato da bi zaštitili uzorak od zračenja, koje izaziva fluorescenciju ili fotohemijske reakcije. Pomoću njih je moguće odstraniti neprekidni deo spektra u zračenju živine lampe. I na kraju primenjujući odgovarajuće svetlosne filtre, može se zaštititi film od štetne i posebno intenzivne svetlosti.

Za odvajanje potrebnih delova spektra iz izvora svetlosti primenjuju se različiti filteri smešteni izmedju izvora svetlosti i uzorka u specijalno izradjenim sudovima tzv. filterskim kivetama/sl.14.c/. Danas je poznat veliki broj takvih filtera. Često se u tom cilju primenjuju organske boje. Evo nekoliko recepata takvih filtera.

Za izdvajanje ultravioletne rezonantne linije 2537 \AA moguće je koristiti pare hlor. Sloj pare hlor pod pritiskom od 6,6 atm., temperaturi 20°C i debljine oko 3 cm skoro potpuno apsorbuje zračenje živine lampe izmedju 2537 \AA i 4047 \AA . Ako se u zračenju koje ide od uzorka želi odstraniti samo linija 2537 \AA , pred rasejanu svetlost koja se u spektrografu pokaže štetnom dovoljno je postaviti tzv. dopunski filter koji se sastoji u datom slučaju iz para same žive, koje jako apsorbuju liniju od 2537 \AA .

Za odvajanje linije 4048 \AA od linije 4358 \AA i zračenja veće

talasne dužine primenjuje se rastvor joda u CCl_4 srednje gustine koji je moguće odabratи ogledima, na primer: 2,5 gr. joda u 1000 cm^3 CCl_4 pri debljini sloja od 2 cm. Zračenje kraće talasne dužine, koje se javlja kao svetla linija 3650 \AA , može biti odstranjeno stavljanjem u taj rastvor salicil-aldehida ili slabog rastvora kalijum-nitrobenzene 17 cm^3 rastvor zapreminske koncentracije 50:100 ili orto-nitrofenol/20 cm^3 rastvora zapreminske koncentracije 1:1000.

Kao dopunski filter, koji se stavlja izmedju uzorka i spektrografa može da služi koncentrovani rastvor natrijum-nitrata u vodi /loogr. i više na 1000 cm^3 vode/ pri debljini sloja od 1 cm. Takvi filtri poseduju dobru stabilnost.

Pri korišćenju linije 4358 \AA treba se pobrinuti za odsranjivanje dugotalasnog neprekidnog spektra. To se postiže slabim rastvorom joda u CCl_4 , malo slabeći liniju 4358 \AA , ali zato odstranjujemo fon. U tom cilju potrebno je koristiti 0,3% rastvor joda u CCl_4 pri debljini sloja od 2,5 mm i pri korišćenju lampe sa doziranom primesom žive. Rastvor treba svremena na vreme promeniti a kivetu isprati.

Za gašenje linije 4048 \AA moguće je koristiti se već pomenutim zasićenijim rastvorom NaNO_3 u vodi. Uvek se za taj cilj dopunjaje uzorak, ako je on uzet u vidu tečnosti, sa malo nitrobenzena, ne samo toga koji apsorbuje liniju 4048 \AA , nego i nitrobenzena koji gasi fluorescenciju ako se javlja u uzorku. U ostalom, za odstranjeње fluorescencije ako je ona izazvana primesama, sigurnije je vršiti čišćenje materije višestrukom destilacijom o kojoj će se niže govoriti.

Radi izdvajanja zelene linije 5461 \AA moguće je koristiti troslo-

jni filter sastavljen iz sledećih rastvora:

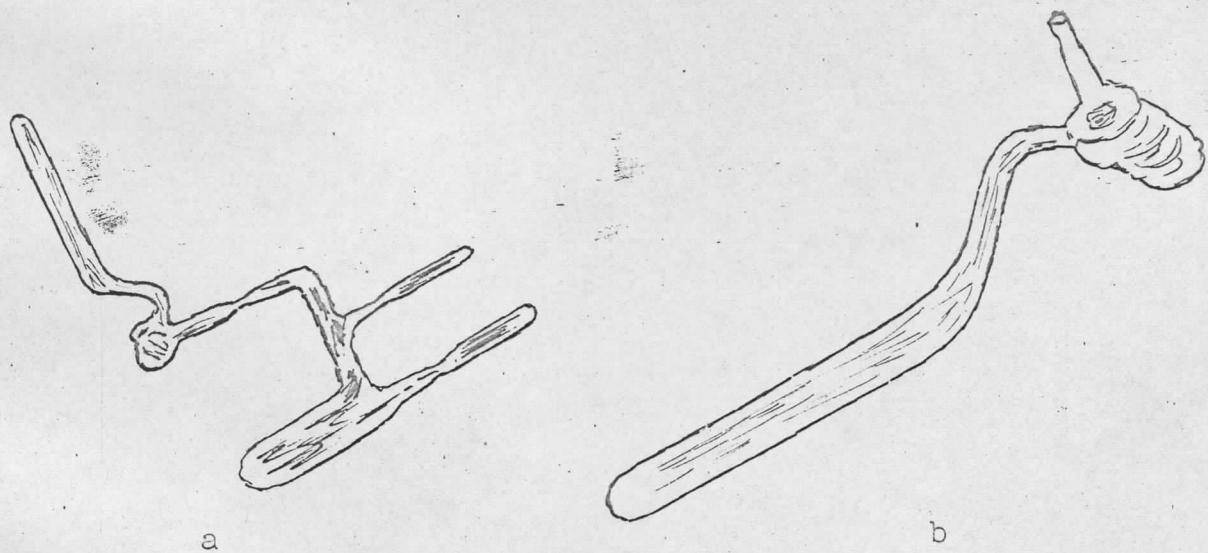
1.rastvor natrijum-hromata debljine od 1 cm

2.dvomolarni rastvor kupri-nitrata debljine 5mm i

3.sloj zasićenog rastvora neodijum-hlorida takodje debljine 5mm.

6. KIVETA

Kiveta namenjena za tečnost ili gas obično predstavlja cilindričnu cev, spreda zatvorenu ravnom pločicom. Drugi kraj kivete završava se zacrnjenim rogom sl. 13. Kao zacrnjenje služi tuš rastvoren u želatinu. Pošto se koeficijent prelamanja pri prelazu od tečnosti prema staklu i od stakla prema sloju želatina malo menja, to se svetlost posle nekoliko refleksa na unutrašnjoj površini roga potpuno gasi i nepada u spektrograf. Na taj način stvara se crna pozadina na kojoj se može posmatrati zračenje uzorka. Rog se obično zatvara šlifom, kroz koji se izliva tečnost. Pri preciznijem radu ona se spaja sa rezervoarom kako je prikazano na sl.15.a.i b. Na sl.15.a.



sl. 15.

pokazana je kiveta do njenog punjenja,dok je na sl.15.b. predstavljena ta ista kiveta posle punjenja.

Najpre se ispitivanom supstancom puni rezervoar u kome se ona

zamrzava u tečnom azotu ili čvrstom ugljen-dioksidu u zavisnosti od njihove temperature mržnjenja. Posle toga se izvlači vazduh i rezervoar se odvaja. Dalje se supstanca deštiluje u kivetu. Ako je uzeta čista supstanca destilacija se nevrši potpuno. Pri tom strane fluorescirajuće primese ostaju u rezervoaru.

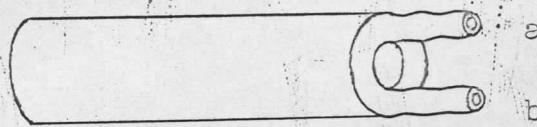
Ako je rezervoar punjen smešom za analizu, u njoj posle destilacije treba da ostane minimalna količina materije. U protivnom u rezervoaru se zadržava relativno velika količina komponenata koje ključaju na niskoj temperaturi, i sastav analizirajuće smeše. Posle te destilacije kiveta se odlemljuje. Cilindar se puni destilacijom na što je moguće manjoj razlici temperature. Destilacija se vrši nekoliko puta pri čemu se tečnost sliva natrag u rezervni sud, koji je spojen sa cilindrom da bi sprala sa zidova nečistoće koje mogu fluorescirati. I ovde u slučaju analiza smeše tečnost skoro potpuno treba prevesti u cilindar.

Destilaciju treba vršiti zaštićenih očiju pošto se tečnost pregreje i sud može da prsne. Posebno velika mogućnost za prskanje kivete postoji ako se pri destilaciji delimično razlaže i izdvaja gas. Predhodno opisana kiveta ne predstavlja teškoču pri izradi i veoma je pogodna za čuvanje. Ako se snimanje izvodi posle dužeg stajanja tečnosti u cilindru, potrebno je da se prelije ponovo u rezervoar i destilacijom prevede u cilindar. Opisana kiveta je pogodna za rad u horizontalnom položaju.

Za praktičnu primenu se izradjuju razne razmere kiveta, u zavisnosti od količine tečnosti kojom se raspolaže, izrade osvetljivača ili neophodnosti dobijanja iz nje više svetlosti. Obično su razmere kiveta ovakve: prečnik cilindra je od 5-15 mm, pri dužini od 3-12 cm. Za punjenje kiveta treba od 0,6-20 cm³ tečnosti. U slučaju potrebe zapremina kivete može biti mnogo manja ili veća.

7. FILTARSKA KIVETA

Kao što se iz samog njenog naziva vidi filtarska kiveta služi za smeštaj filtra, kojim bi se eliminisala neka od živinih linija da bi zračenje koje stiže u kivetu sa ispitivanom supstancom bilo monohromatsko. Ona je pravljena tako da se može koaksijalno postaviti u odnosu na kivetu sa supstancom. Naravno ona mora zadovoljavati i određene tehničke uslove koji zavise od izbora izvora. Filtarska kiveta onako kako se koristi u Ramanovoј lampi, koja je opisana, sem kao filter živinog zračenja služi i kao hladnjak. U ovom slučaju, kao sredstvo za hlađenje služi rastvor samog filtra, koji cirkuliše. Na ovaj način se broj različitih sredina, između izvora i cevi za rasipanje, svodi na minimum. Takva jedna kiveta koja služi i kao



sl.16

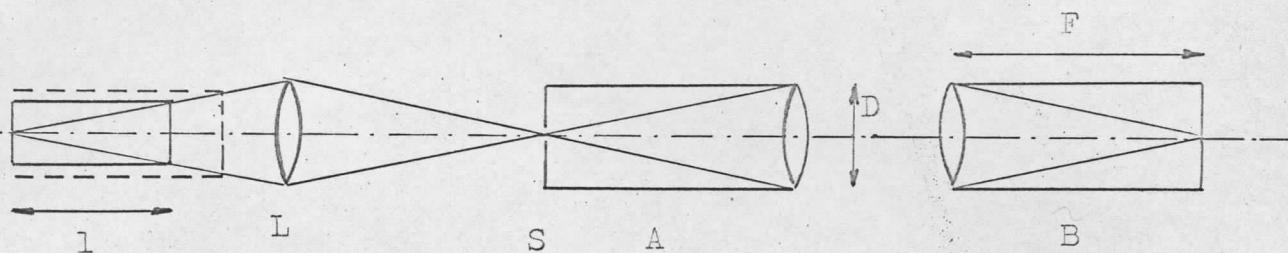
filter i kao hladnjak predstavljena je na sl.16. Ona je napravljena tako da se preko oliva a i b može spojiti za termostat koji sa svoje strane hlađi filtarsku supstancu.

8. PROBLEM INTENZITETA SVETLOSTI

Da bi od uzorka dobili najbolju osvetljenost filma od koje zaviši njeno zacrnjenje treba podesiti najbolju jačinu zračenja u uzorku, na najbolji način koristiti njegovo zračenje i osetljiv spektrograf. Proračun osetljivosti na filmu pri osvetljenju pukotine spektrograфа prostornim izvorom svetlosti predstavlja težak zadatak, moguć samo za posebne slučajeve, koji su važni za praktičan rad.

Kada se uzorak, što se najčešće javlja u analitičkom radu, nalazi u tečnom ili gasovitom stanju, stavlja u kivetu koja je u obli-

ku cilindra kružnog preseka, deo tog zračenja se fokusira na pukotini spektrografa kao što daje slika 17. Na slici je dat spektrograf



sl.17

sa kolimatom A i kamerom B. Fokusiranje se vrši iza uzorka. U tom slučaju na pukotinu spektrograфа pada svetlost, koja ide neposredno od materije. Svetlost od zida kivete nepada u pukotinu. Takav fokusirajući sistem se postavlja zato da bi se izbegla velika količina svetlosti sa neizmenjenom talasnom dužinom rasejanog nečistoćama kojih uvek ima na zidovima kiveta i u debljini stakla. Za osvetljenje filma u tom slučaju važi izraz

$$E = c \cdot l \frac{D^2}{F^2}$$

iz kojeg sledi, da veličina osvetljenosti, zavisi ne samo od jačine svetlosti kamere spektrograфа D^2/F^2 , nego i od dužine konusa l unutrašnjosti kivete, iz kojeg svetlost može pasti u spektrograf. U ovoј formuli c je konstantno. Dužina konusa može biti uvećana za dijametar kivete, što se vidi na sliци 17. Isprekidana linija na slici predstavlja širinu snopa. Ako smanjimo uglovni otvor objektiva kolimatora produžujući njegovo fokusno rastojanje svetlosni snop će biti uži. On se može suziti i primenom osvetljenog sočiva, koje na otvoru spektrograфа daje umanjenu sliku.

I u jednom i u drugom slučaju na filmu se dobijaju, pri neizmenjenom fokusnom rastojanju objektiva kamere, kraće spektralne linije /uski spektar/. Naime, praktično dopuštenim suženjem spektra određuje se granica za mogućnost uvećanja osvetljenosti filma.

Ako eliminišemo svetlost, koja ide od graničice uzorka, pomoću dopunskih filtara, moguće je, uzevši dužu kivetu, za nekoliko puta povećati osvetljenost na filmu.

9. SPEKTROGRAF

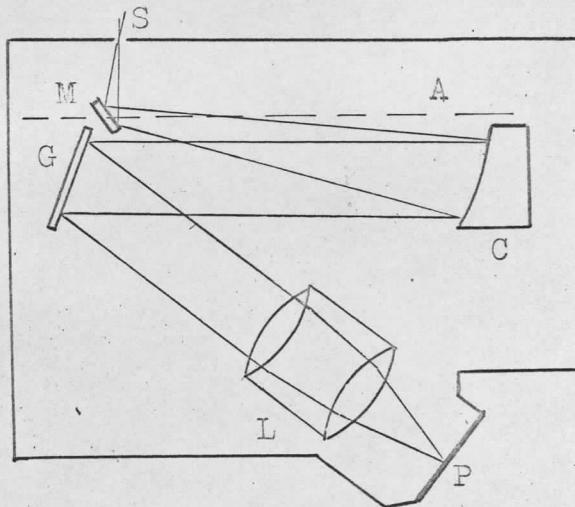
Za ispitivanje kombinacionog rasejanja može se prilagoditi i spektrograf koji nije specijalno namenjen za snimanje kombinacionih spektara. Pored toga, postoje i specijalno izradjeni spektroografi čija je namena ispitivanje kombinacionog rasejanja. Ako je laboratorija već snabdevena dobrim aparatom sa prizmom, onda je najpodesnija prva mogućnost. Da bi spektrograf udovoljio svojoj nameni mora zadovoljavati neke osnovne zahteve. Ti zahtevi su sledeći: Velika svetlosna jačina, srednja moć razlaganja i dobra disperzija. Potrebno je da numerička apertura kamere sočiva bude f/lo ili veća. Sočiva koja imaju numeričku aperturu veću od $f/4,5$ obično imaju suviše malu žižnu daljinu, pa prema tome, i nedovoljnu linearnu disperziju. Pošto se kombinacioni spektri najčešće snimaju na brzim, krupnozrnim emulzijama, pa ako je linearna disperzija manja od $0,03 \text{ mm}/\text{A}$, dolazi do velikog opadanja moći razlaganja. Instrumenti sa jednom prizmom obično nemaju veliku disperziju. Povećanjem broja prizmi, dolazi do naknadnih gubitaka svetlosti usled refleksije, apsorpcije i rasipanja, što sve može u velikoj meri da smanji svetlosnu jačinu. Međutim, zahvaljujući prirodnoj širini kombinacionih linija, obično nije potrebna naročito velika moć razlaganja.

Od spektrograфа specijalno konstruisanih za kombinacioni efekt mogu se navesti sledeći: spektrograf sa jednom prizmom $f/4$, firme Hilger, spektrograf sa dve prizme $f/1,5$ takodje firme Hilger i spektrograf sa tri prizme firme Lane-Wells.

Do skoro, spektroografi sa rešetkom nisu se koristili za ispitivanje kombinacionog efekta zbog gubitka koji nastaje usled raspodele

svetlosti na različite spektralne redove. Međutim, od usavršavanja tehnike narezivanja difrakcionih rešetki za kratke talase, upotreba rešetki pruža velika preim秉stva. Difrakciona rešetka koja ima 6000 zareza po santimetru reflektuje 75% plave svetlosti koja pada na nju u spektralni red s jedne strane od centralnog lika i ekonomičnije koristi svetlost od niza prizmi sa istom aperturom i približno istom moći razlaganja.

Na sl. 18. prikazana je shema optičkog sistema spektrograфа sa ravnom rešetkom, za ispitivanje kombinacionog spektra. Kao kolimator služi parabolično ogledalo C, sa osom van ogledala prečnika 15 cm, sa rastojanjem od ose 10 cm. Svetlost koja prodje kroz razrez S, odbiјa se pod uglom od skoro 90° od ogledala M, koje leži na osi A, kolimatore, i pada na kolimator. Pošto se razrez praktično nalazi u



sl.18

fokusu kolimatora, svetlosni zraci odbijeni od kolimatora su paralelni, i kao takvi padaju na ravnu rešetku G. Pravougaona rešetka nije cela narezana. To znači da nenarezani deo površine rešetke u blizini M seče osu A, ako paralelni snop svetlosti koji dolazi od C, treba da pokrije svu narezanu površinu. Zahvaljujući ogledalu M, razrez može da se postavi u tačku S, a ne u tačku A. Na ovaj način

se može izbeći da zrak koji dolazi od C padne na praznu površinu rešetke. Pošto se odbije od rešetke G, zrak dalje prolazi kroz sistem kamernih sočiva L, koji ga fokusiraju na filmu P.

Preim秉stva ovog spektrograфа u poredjenju sa spektrografom sa prizmom sastoјi se u njegovoj velikoj moći razlaganja i ugaonoj disperziji koje su u vezi sa velikom svetlosnom jačinom i odsustvom rasute svetlosti. Poslednja osobina je naročito dobra i uslovljena je time što su jedini izvori rasute svetlosti, do prednje površine kamernog sočiva samo tri reflektujuće površine M, C i G, dok u sistemu sa više prizmi količina rasute svetlosti, koja potiče od različitih tipova rasipanja na prizmama, može da dostigne znatno veće razine. Parabolično ogledalo sa osom parabole van ogledala, koje se koristi kao kolimator, omogućuje da se uklone sferna i hromatična aberacija. Upotreba ravne rešetke je opravdana iz dva razloga. S obzirom da konkavna rešetka ima određenu krivinu koja strogo određuje žižnu daljinu pa prema tome, i svetlosnu jačinu i disperziju aparata. Sam toga, da bi se pomoću konkavne rešetke dobio stigmatični spektar, neophodan je specijalan stigmatički uređaj, sa kojim nije moguće, prostim obrtanjem rešetke, menjati oblast spektra, u cilju fotoelektričnog registrovanja.

10. TUMAČENJE SPEKTARA KOMBINACIONOG RASEJANJA

Primena kombinacionih spektara je ista kao i primena infracrvenih. Njima se može odrediti geometrijska konfiguracija molekula. Pravila izbora dozvoljavaju pojavu oscilatornih frekvencija samo u infracrvenom ili samo u kombinacionom spektru, ili pak u oba zajedno.

Za obe vrste spektara pravila izbora su posledica simetrije molekulskih oscilacija. Kod kombinacionih spektara ovo je povezano sa činjenicom da se molekulska refraktivnost obično menja pri oscilaciji molekula iako ova promena nije velika. Refraktivnost je povezana sa polarizibilnosti molekula, odnosno sa njegovom sposobno-

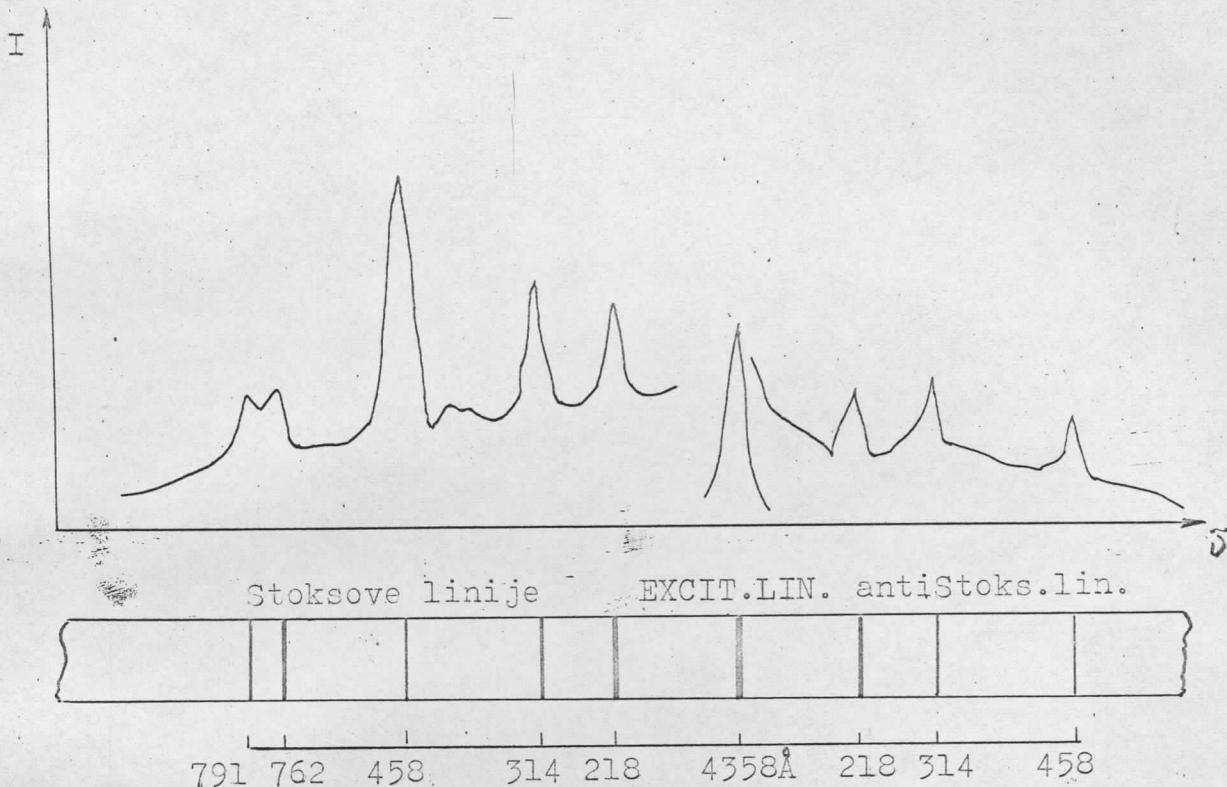
šću da bude polarizovan pod dejstvom električnog polja. To promenljivo polje je u ovom slučaju polje svetlosnog talasa. Polarizovanom molekulu će se, pod dejstvom ovog polja, centar negativnih nanelektrisanja pomeriti u odnosu na centar pozitivnih nanelektrisanja. Polarizibilnost se određuje sudeći po vezi koja postoji u molekulu medju elektronima i pozitivno nanelektrisanim jezgrima. Promeni li se, usled promene relativnog položaja, ova veza promeniće se i polarizibilnost.

Može se pokazati da uticaj molekula na polarizibilnost pokazuje da simetrije oscilacija često sprečavaju bilo kakvu promenu polarizibilnosti pri dotičnoj oscilaciji. Predpostavimo da se atomi pri oscilaciji tako kreću da su njihova pomeranja nesimetrična u odnosu na centar simetrije, onda će se promena polarizibilnosti, koju svaki atom posebno, poništiti promenom koja nastaje antisimetričnom promenom atoma sa druge strane centra simetrije. Sledi da će ukupna promena polarizibilnosti biti jednaka nuli. Ovakve oscilacije, dakle, ne daju kombinacione linije. Ako se pak, atomi kreću tako da se pri njihovom kretanju očuva simetrija geometrijskog oblika molekula javiće se kombinaciona linija. Iz toga sledi da pojava potpuno simetrične oscilacije utiče na polarizibilnost. Linijski u kombinacionom spektru je relativno velikog intenziteta. Oscilacija koja dovodi do gubitka potpune simetrije molekula, a uz to i do promene polarizibilnosti daje odgovarajuću linijsku slabog intenziteta.

lo.l. OSCILACIONA ANALIZA CCl_4 MOLEKULA

Spektrogram CCl_4 je dat na sl.19, gde je kao ekscitaciona linija korišćena intenzivna živina linijska od 4358 \AA . Sve oscilacione linije u spektrogramu su rezultat ekscitacije ove živine linije. Skoro sve posmatrane kombinacione oscilatorne linije su slabe i leže sa

obe strane ekscitacione linije. U najvećem broju slučajeva broj Stoksovih linija je veći što pokazuje spektrogram /sl.19./. Anti-Stoksove linije su slabije po intenzitetu i manje ih ima. Talasni brojevi prve tri Stoksove i dve anti-Stoksove linije su u tabeli 2.



sl.19

Razlika izmedju talasnog broja u koloni I i II je data kolonom III i podudara se sa svim oscilacionim talasnim brojevima CCl_4 molekula.

TABELA 2

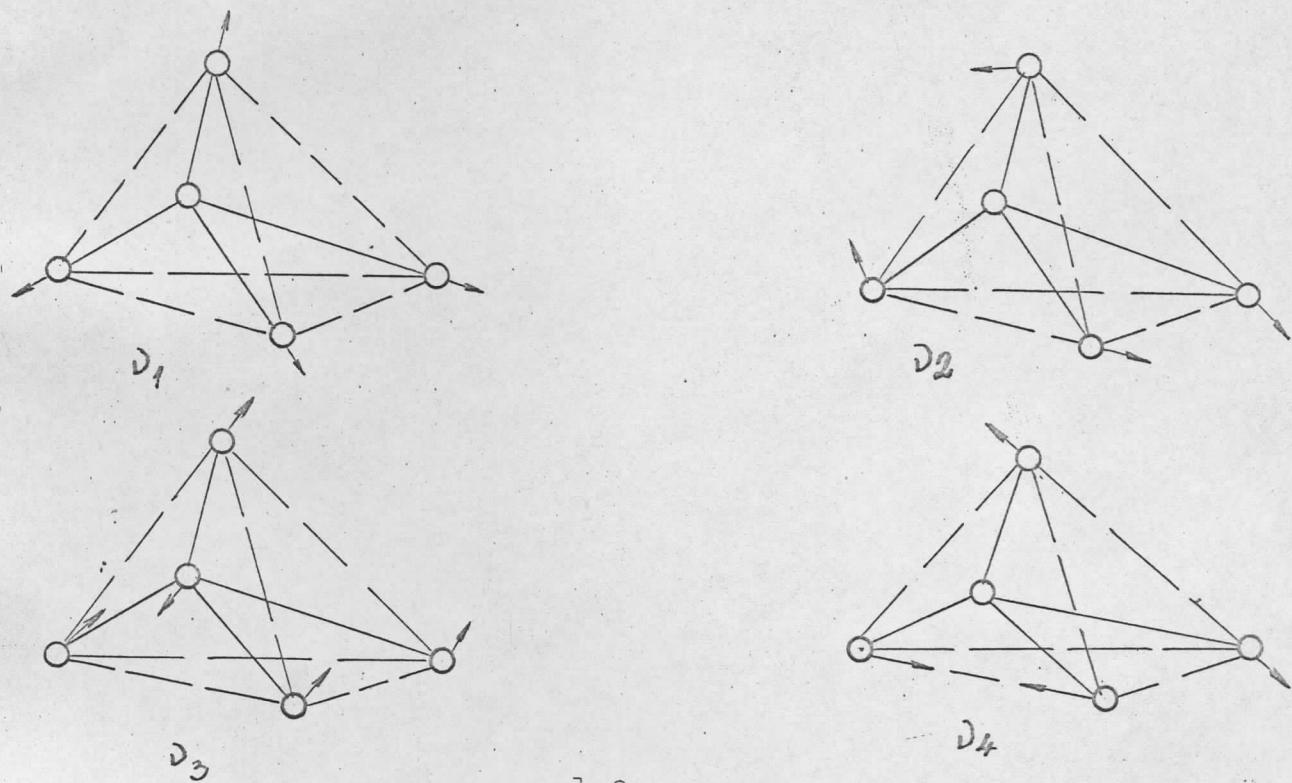
Tal.br.posm.linija	Stoks. linije			anti-Stoks. l.	
	22728	22632	22488	23164	23260
Tal.br.eksc.linije Hg 4358 Å	22496	22946	22946	22946	22946
Svoj. vredn. osc. CCl_4 mol./cm ⁻¹ /	218	314	458	218	314

Talasni broj od 218 cm^{-1} je interpretiran kao broj koji pripada osnovnoj oscilaciji tipa ν_2 /sl.20/, Preostali talasni brojevi od

314 cm^{-1} i 458 cm^{-1} su brojevi koji pripadaju osnovnim oscilacijama ν_4 i ν_1 , respektivno. Svi osam zajedno Ramanovih prelaza bi se trebali dobiti u kombinacionom spektru tečnog CCl_4 i oni su interpretirani osnovnim oscilacijama, gornjim tonovima i kombinacionim oscilacijama.

Ove vrednosti kombinacionih oscilacionih talasnih brojeva nezavisne su od bilo koje živine linije koja vrši ekscitaciju. Na primer, ako bi kao ekscitacionu liniju upotrebili liniju od 4047 \AA , svetlost dobijena rasejanjem na CCl_4 bi imala iste oscilacione vrednosti talasnih brojeva 218 , 314 i 458 cm^{-1} .

Predpostavimo da su nam poznati svi spektralni podaci CCl_4 .



sl.20

Tabela 3 nam daje vrednosti talasnih brojeva kombinacionih i infracrvenih oscilacija. U koloni I tabele dati su kombinacioni, a u koloni II infraerveni talasni brojevi.

Tri Ramanove linije 154 , 434 i 1539 cm^{-1} su slabe i ne mogu se dobiti pod uslovima eksperimenta, kojim su dobijene preostale linije.

Ove linije su verovatno gornji tonovi ili kombinacije talasnih brojeva osnovnih oscilacija. -

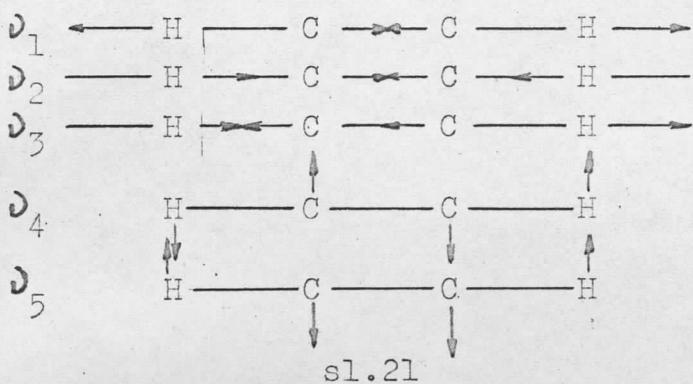
TABELA 3

Tal. brojevi komb. linija /cm ⁻¹ /	Tal. brojevi dob. I.C. metod./cm ⁻¹ /	Osn. osc., gornjih ton. i komb. osc.
145		$\nu_1 - \nu_4$
218 jako polarisana		ν_2
314 jako polarisana	305	ν_5
434 jako polarisana		$2\nu_2$
460 vrlo jako pol.		ν_1
762 srednje pol.	768	ν_3
791 srednje pol.	797	$\nu_1 + \nu_4$
1539 vrlo jako pol.	1546	$2\nu_1 + 2\nu_4$

Za tetraedralni model četiri kombinaciono - aktivne osnovne frekvencije su ν_1, ν_2, ν_3 i ν_4 . Za infracrveni spektar aktivne osnovne oscilacije su ν_3 i ν_4 . Ako uzmemo u obzir četiri osnovne oscilacije kombinacionog spektra, jedna od tih ν_1 je polarizovana, a ostale tri su depolarizovane. Pošto je linija od 460 cm⁻¹ u kombinacionom spektru jače polarizovana od ostalih, ona je identifikovana kao linija koja odgovara oscilaciji ν_1 . Linije sa talasnim brojevima od 762 cm⁻¹ i 791 cm⁻¹ se trétiraju kao jedna linija sa talasnim brojem od 775 cm⁻¹. Međutim, kasnije se pokazalo da su to distantne linije. Infracrveni spektar daje dve jake linije, jednu od 305 cm⁻¹, a drugu od 768 cm⁻¹ i one odgovaraju osnovnim oscilacijama ν_4 i ν_3 , respektivno. Ostale linije kombinacionog spektra od 145, 434 i 1539 cm⁻¹ su verovatno gornji tonovi i kombinacije talasnih brojeva osnovnih oscilacija. Na kraju može se zaključiti da je linija od 218 cm⁻¹ verovatno osnovna oscilacija ν_2 . Sve ove činjenice navode na to da se radi o tetraedralnom modelu čije su osnovne oscilacije date na slici 20.

lo.2 OSCILACIONA ANALIZA ACETILENOVOG MOLEKULA

Acetilenski molekul je linearno-simetrični molekul. On se može predstaviti na sledeći način: H-C-C-H. Kao linearni molekul, koji sadrži četiri atoma, trebao bi imati sedam osnovnih oscilacija. Od tih osnovnih oscilacija moguće je dobiti pet, koje su predstavljene na slici 21.



sl.21

Ovaj molekul možemo posmatrati kao sastav tri tzv. jedinice, dve C-H i jedne C≡C. Svaka od ovih dvoatomskih jedinica svojim oscilacijama može učestvovati u gradnji osnovnih oscilacija. Ove oscilacije mogu biti simetrične ili antisimetrične. Od pet predstavljenih osnovnih oscilacija, tri su date linearnim osnovnim oscilacijama ν_1 , ν_2 i ν_3 , a ostale dve su normalne ν_4 i ν_5 osnovne oscilacije.

Dakle, pet oscilacija molekula, od ukupno sedam, mogu biti objašnjene i one se pojavljuju u spektru. Pored toga, ν_4 i ν_5 su dvostruko degenerisane, pošto mogu vršiti normalna oscilovanja. Ovo daje dva zbirna modela i sedam teorijskih modela su time upotpunjeni.

Pošto su ν_1 , ν_2 i ν_4 oscilacije simetrične u odnosu na centar molekula, dipolni moment se neće promeniti. Ove oscilacije nisu aktivne za infracrveni spektar. Međutim, kod ovih oscilacija dolazi do promene polarizacije te su one aktivne u odnosu na kombinacioni spektar. Kod preostalih dveju osnovnih oscilacija ν_3 i ν_5 , dipolni moment se menja za vreme oscilovanja i ove oscilacije su aktivne u infracrvenom spektru. Dakle, imamo pet aktivnih oscilacija, tri

ν_1 , ν_2 i ν_4 u kombinacionom spektru i dve ν_3 i ν_5 u infracrvenom spektru.

TABELA 4.

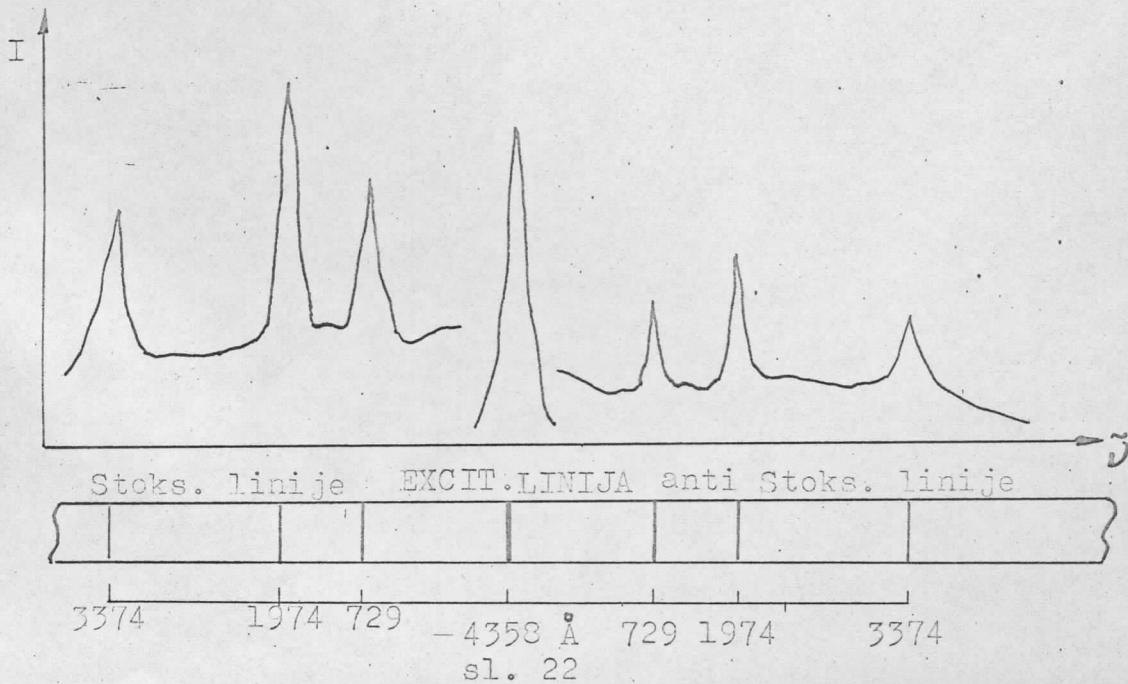
Osnovne oscilacije	C_2H_2
ν_1	3374
ν_2	1974
ν_3	3287
ν_4	612
ν_5	729

Ispod 3500 cm^{-1} acetilen ima

tri intenzivne apsorpcione linije: 3287 cm^{-1} , 1327 cm^{-1} i 729 cm^{-1} . Ova poslednja linija od 729 cm^{-1} je vrlo intenzivna i odgovara normalnoj osnovnoj oscilaciji ν_5 . Druga linija od 1327 cm^{-1} je najverovatnije kombinacijski dveju osnovnih oscilacija $\nu_4 + \nu_5$.

Da bi se dobila baš ova vrednost infracrvene linije, vrednost od 612 cm^{-1} , koja je dobijena eksperimentalno kombinacionom tehnikom, bi trebala iznositi 597 cm^{-1} .

Posmatrajući kombinacioni spektar acetilena sl. 22., vide se jake kombinacione linije sa talasnim brojevima od 612 cm^{-1} , 1974 cm^{-1} i 3374 cm^{-1} . Linija sa najvećom vrednošću talasnog broja identifikovana je sa osnovnom oscilacijom ν_1 , linija od 1974 cm^{-1} identifikovana je sa ν_2 oscilacijom, dok je oscilacija sa talasnim brojem 612 cm^{-1} identifikovana sa ν_4 osnovnom oscilacijom.



II. PRIMENA KOMBINACIONOG RASEJANJA

Kombinaciono rasejanje se koristi vrlo široko i efikasno u proučavanju molekularne strukture raznih supstanci i njihovih smeša. Pomoću ove pojave mogu se odrediti mnoge veličine molekularne dinamike. Među njima su i svojstvene frekvencije molekula, sila u molekulima, kao i kvalitativno određivanje vrste simetrije molekula. Njima se takođe mogu odrediti i vrste molekula koje se nalaze u nekoj smeši. To je korisno naročito u slučajevima kad su hemijski metodi neefikasni. Sem toga, ovim metodom se može ustanoviti sastav benzina i ostalih složenih ugljovodonikovih smeša što je od neocenjive važnosti za proučavanje i poznavanje tečnih goriva.

Od momenta otkrića fenomena kombinacionog rasejanja svetlosti objavljen je veliki broj radova u toj oblasti koji obuhvataju ogroman broj organskih i neorganskih jedinjenja. Zahvaljujući jednostavnosti metoda ispitivanja spektara kombinacionog rasejanja ima mnoge prednosti nad infracrvenom tehnikom. Iz kombinacionih spektara se mogu naći frekvencije sopstvenih oscilacija molekula /oscilatorni spektri/ i njihovi momenti inercije /rotacioni spektri/. Mogućnost neposredne detekcije frekvencija optički-neaktivnih oscilacija daje naročitu vrednost metodi kombinacionog rasejanja. Ova metoda ima takođe ogromni značaj za proučavanje strukture molekula i onih strukturnih promena koje trpi molekul pri promeni agregatnog stanja supstance.

Z A K L J U Č A K

Zadatak rada sastojao se u tome da objasni nastanak kombinacionih spektara. Rad se sastoji iz dva dela: teorijskog i eksperimentalnog. U teorijskom delu teoretski je prikazan nastanak spektara kod dvoatomskih i višeatomskih molekula. Dalje je pokazano da se sve te informacije mogu dobiti i kombinacionim spektrima.

Ceo eksperimentalni deo je zasnovan na podacima prikupljenim iz literature. U njemu su dati svi problemi dobijanja kombinacionog rasejanja. Počev od oblika kivete, njenog punjenja, filtriranja živinog spektra, fokusiranja svetlosti napukotini spektrograфа i spektrograфа za ovaj efekt.

Na kraju su data dva spektra kombinacionog rasejanja/ CCl_4 i $C_2H_2/$, čije su linije dobijene kombinacionom i infracrvenom metodom. Ovim je zaključeno da se dve metode dopunjuju i da su u većini slučajeva za tačno ispitivanje molekula potrebni i jedan i drugi metod.

LITERATURA

1. M. Ivanović, V.M. Vučić, Atomska i nuklearna fizika/III/, st. 218, 1963 god.
2. V.N. Kondratjev, Struktura atoma i molekula, st. 237, 280, 1966 god.
3. L.S. Majanc, Teorija i rasčjot kolebanij molekul, st. 318, 1960 god.
4. A.A. Sokolov, I.M. Loskutov i M. Ternov, Kvantna mehanika, st. 220, 1965 god.
5. S. Walker and H. Straw, Spectroscopy infra-red and Raman spektra, st. 143, 1970 god.
6. Kvantovaja makrofizika, st. 59, 1967 god.
7. M.M. Suščinskij, Spjektri kombinacionova rasejanija molekul i kristalof st. 490, 516, 1969 god.
8. G.R. Harrison, R.C. Lord i I.R. Loofbourow, Praktična spektroskopija, st. 427, 422, 1962 god.
9. V.M. Čulanovskij, Vavedenije v molekuljarnoj spektralnoj analiz st. 294, 1951 god.
- lo. Dr. Iván Janić, Eksperimentalne vežbe iz atomske fizike/II/ st. l-27, 1972 god.