

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KATEDRA ZA FIZIKU

POUČKI MIROSLAVA



DIPLOMSKI RAD

ELEKTRONSKI SPEKTRI VIŠEATOMSKIH
MOLEKULA

NOVI SAD 1972

ZAHVALJUJEM

docentu Dr. Ivanu Janiću, koji mi
je svojim sugestijama i savetima
pomogao da na vreme i uspešno za-
vršim ovaj rad.



S A D R Ž A J

UVOD	3
I TERIJSKI DEO	
1. Hemijska veza i struktura molekula	4
2. Oscilacija višeatomskih molekula	8
3. Elektronski spektri višeatomskih /organiskih/ mo- lekula	10
4. Prirodna širina spektralnih linijsa	12
5. Širenje spektralnih linijsa kod molekula usled Stark-ovog efekta	13
6. Fotofluorescencija	15
7. Frank-Kondon-ov princip	18
8. Fotofosforescencija	21
9. Singletna i tripletna stanja prema Koša-Luis-u .	24
10. Zakoni apsorpcije	26
11. Uticaj spljašnih faktora na molekulski spektre .	28
II EKSPERIMENTALNI DEO	
1. Pripremanje rastvora	32
2. Merenje apsorpcionih spektara	32
3. Bazicitet u osnovnom /singletnom/stanju	34
4. Merenje fluorescentnih spektara	35
5. Bazicitet u prvom pobudjenom /singletnom/stanju	37
6. Konstante disocijacije u osnovnom i prvom pobu- djenom /singletnom/ stanju kod hinolina i izohi- nolina	40
ZAKLJUČAK	43
LITERATURA	

U V O D

Na osnovu velikog broja objavljenih radova u vezi sa elektronским spektrima, u poslednje vreme konstatovan je vidan napredak kako u proučavanju strukture, tako i u energijskim nivoima i drugih osobina složenih organskih materija, analizirajući njihove apsorpcione i emisione spektre.

Ovaj diplomski rad ima za zadatak da se na osnovu snimljenih spektara apsorpcije i emisije organskih materija /hinolin i izohilonin/ odrede konstante disocijације osnovnog i prveg popudjenog/singletnog/ stanja pomoću 0,0 prelaza.

Rad se sastoji iz teorijskog i eksperimentalnog dela. U teorijskom delu je ukratko izneta hemijska struktura i veza atoma u molekulu, kao i njihov uticaj na elektronski spektar. Eksperimentalni deo se sastoji u merenju apsorpcionih i emisionih /fluorescentnih i fosforecentnih/ spektara, određivanja 0,0 prelaza i na osnovu njih izračunavanje konstanti disocijacije.

TEORIJSKI DEO

1. HEMIJSKA VEZA I STRUKTURA MOLEKULA

Grupisanje atoma u molekulu vrši se pod dejstvom uzajamnih sila koje karakterišu hemijsku vezu. Najadekvatniji način prikazivanja veze je preko kvantne teorije korišćenjem talasnih funkcija i Šredingerove talasne jednačine.

Postoje grubo govoreći dva tipa hemijskih veza; polarna i nepolarna. Kod polarne veze je medjusobnim dejstvom elektrona došlo do pomeranja, grupisanja, razredjivanja i zgušnjavanja, te su pojedini atomi ili atomske grupe stekli neku vrstu polarizacije /jedni atomi su naselektrisani jednom, a drugi drugom vrstom naselektrisanja/.

Nepolarna veza atoma u molekulu je takva u kojoj se sami atomi u molekulu smatraju električni neutralnim.

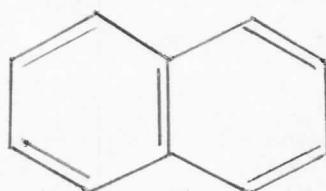
Hemijske veze se karakterišu kretanjem i konjugacijom elektrona u atomu, te se zato polarna veza naziva još i jonskom vezom. Kako je valentni elektron najslabije vezan za atom, lako menja svoj položaj, a samim tim i konfiguraciju atoma, odnosno jona u molekulu.

Atomi kao što su C, O, N, S koji ulaze u sastav raznih materija medjusobno su sjedinjeni jednostrukim vezama čija je osobina uslovljena "odelom" dva elektrona koji vezuju dva atoma. Postoje elektronski parovi vezani dvostrukim vezama u molekulu. Lokalizacija i vremensko podešavanje ove veze ka određenim mestima npr. kod aromatičnih jedinjenja u lancu, ne gubi se hemijsko svojstvo atoma. Čujutim, molekuli kod kojih preovladavaju ove veze se karakterišu povećanom čvrstinom, čime se objašnjava stabilnost molekula. Jednostruka veza atoma u molekulu zove se σ - veza, a dvostruka π - veza.

Ovo možemo pokazati na primeru *benzolovog prstena*.
Oko posmatramo njegov ciklus, vidimo da je on ogledalski simetričan samo su mu dvostrukе veze pomerene za jedno mesto. To znači da je svaki elektron kod C atoma u benzolovom prstenu

naftalinovog





u uzajamnom odnosu ne samo sa jednim, već i drugim susednim atomom.

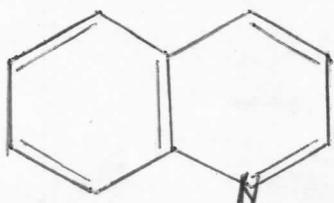
Poznato je da elektroni u atomu ili molekulu mogu zauzimati samo odredjena kvantna stanja ili orbite, numerisane određenim kvantnim brojevima. Numerisanje elektrona u atomima je $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, ..., a u molekulima je $m\ell$, $n\tilde{\ell}$. Ovi elektroni ekvivalentno elektronima u atomima pokoravaju se Paulijevom principu zabrane. Na jednoj orbiti može se nalaziti samo jedan elektron sa data četiri kvantna broja, ili dva elektrona na jednoj orbiti moraju se razlikovati u spiskom kvantnom broju. Spinovi moraju biti "spareni", što znači da su im smerovi antiparalelni, a takav vid veze nazivamo zasićenom.

Ako se pak na orbiti nalaze "nespareni" elektroni, oni su sposobni da stupaju u vezu sa drugim atomima, tj. predstavljaju slobodnu vezu. Tako sada na tu orbitu može doći elektron ali samo pod uslovom da je veza u tom slučaju zasićena.

Spoljni omotač atoma C sadrži četiri orbite $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Spinovi elektrona ovih orbita su paralelni i predstavljaju slobodnu valentnost elektrona. Popunjavanje ovih orbita može se vršiti elektronima čiji su spinovi antiparalelni već postojećim. Elektronska raspodela u atomu C, usmerena je ka temenima tetraedra i predstavlja poznatu $/sp^3/$ hibridizaciju. Ona može biti i tipa $/sp^2/$. To je valentnost ostvarena sa tri jednostrukе veze. Četvrti valentni elektron atoma C iz veze $2p_z$ koji nedostaje obrazuje dvostruku vezu tj. $\text{--}\tilde{\ell}\text{--}$ vezu s drugim atomima ($>\text{C}=\text{}$).

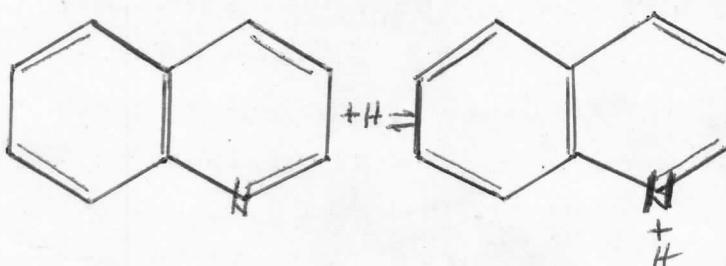
Šta pak biva kad se u ugljovodonični niz nekog konjugovanog sistema uvede neki atom? Ako je taj atom baš atom N, on će zbog veće elektronegativnosti vršiti poremećaj simetrije elektronske gustine u molekulu. Usamljeni elektronski pad na atomu N /n- elektroni/ ima velik uticaj na apsorpcione i emisione spektre aromatičnih jedinjenja.

Ako CH grupu kod naftalina zamenimo atomom N aromatični karakter jedinjenja ostaje očuvan. Otuda hinolin koji nastaje tako, ima osobine slične tom aromatičnom jedinjenju.



π -elektroni su lako pokretni i kreću se ka N atomu povećavajući na taj način elektronsku gustinu u njegovoј okolini, čime se objašnjava razlika u spektru izmedju

N-heterocikličnih jedinjenja i njima odgovarajućih ugljovodonika. Zbog postojanja usamljenog elektronskog para na N atomu ova jedinjenja su sposobna za stvaranje koordinatnih veza adicijom jednog protona. Pri tome n-elektroni daju π -vezu, jer je došlo do $/sp_2/$ hibridizacije. To je uzrok što neki derivati hinolina /slabe baze/ imaju male vrednosti konstante disocijacije u vodenom rastvoru grade katjone.

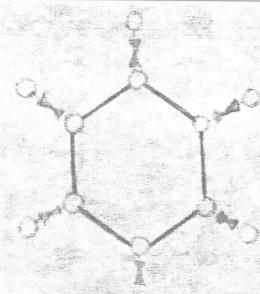


Kod katjona je elektronegativnost N atoma u odnosu na onu kod molekula veća, zbog prisustva protona, tako da je privlačenje ostalih π -elektrona znatno jače.

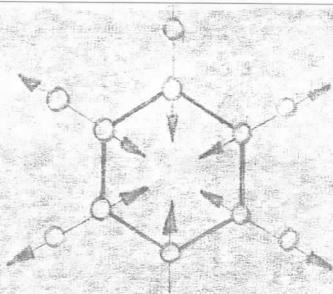
2. OSCILACIJE VIŠEATOMSKIH MOLEKULA

Ako posmatramo sistem od N nezavisnih atoma, slobodnih da se kreću u tri dimenzije, taj sistem će imati $3N$ translatornih stepeni slobode kretanja. Ukoliko ovi atomi čine jednu celinu tj. molekul, postojiće još uvek $3N$ stepeni slobode, s tim što su tri za translaciju centra inercije molekula a kod nelineranih molekula kao što su voda, bez zol itd. i tri stepena za rotaciju molekula kao celine. Rotacija se može razložiti na tri međusobne normalne ose. Od toga $3N - 6$ stepeni slobode odnose se na oscilatorno kretanje atoma ili jezgra u molekulu. Dakle, $3N - 6$ osnovnih frekvencija molekula. Međutim, merenjem se dobija uvek manji broj oscilacija zbog degeneracije.

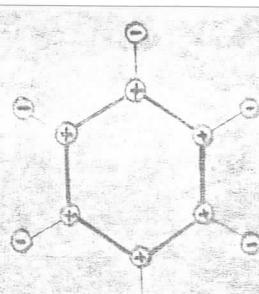
Kod linearnih molekula kao što su dvoatomski, zatim CO_2 , C_2H_2 , moment inercije biće različit od nule samo u odnosu na dve ose međusobno normalne, a koje su istovremeno



(a)

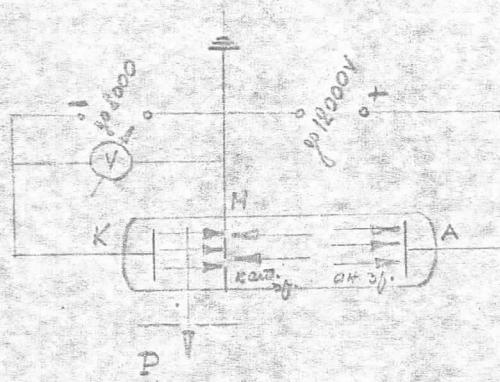
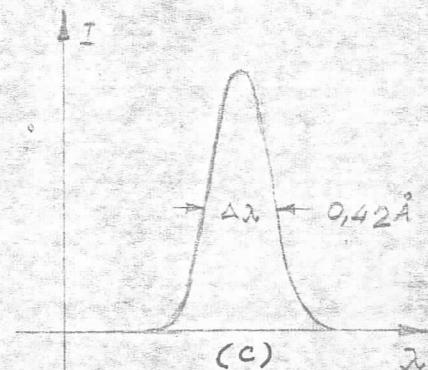
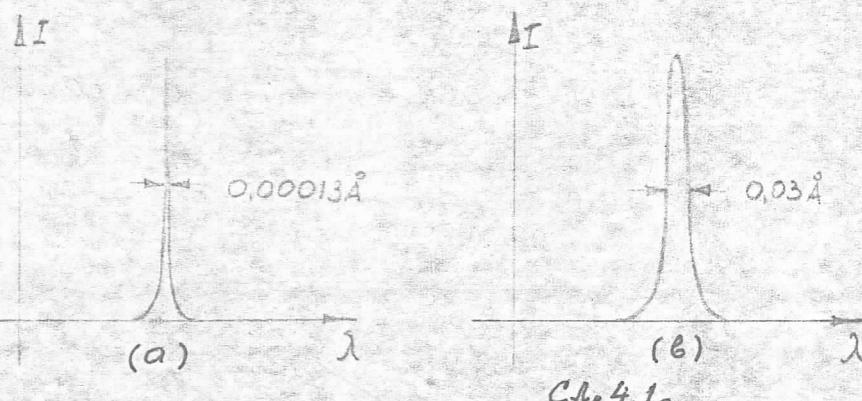


(b)

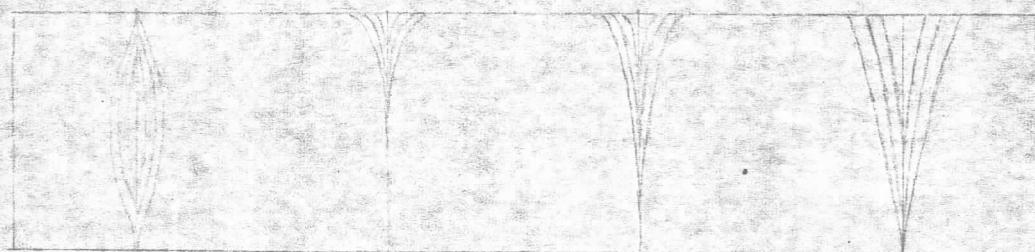


(c)

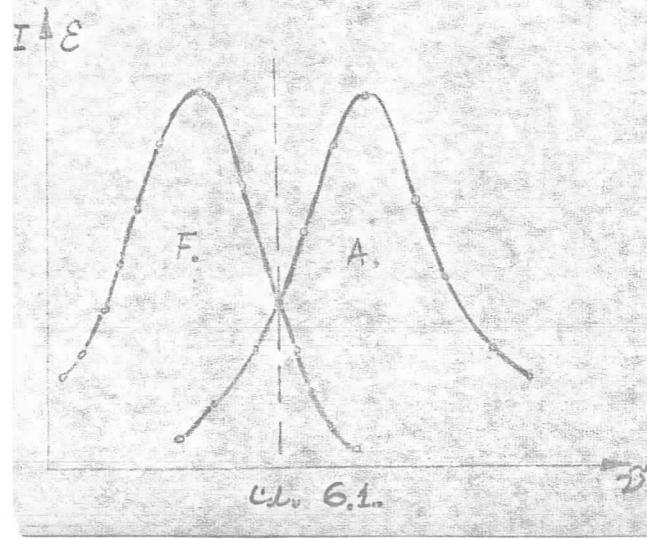
$C\lambda = 2.1 \text{ Å}$



$C\lambda = 5.1 \text{ Å}$



$C\lambda = 5.2 \text{ Å}$



$C\lambda = 6.1 \text{ Å}$

normalne i na pravac koji spaja atomska jezgra. Kod ovih molekula broj oscilatornih stepeni slobode biće $3N-5$. Kod benzola np. imamo $3N-6 = 30$, dok će kod CO_2 , CH_4 , itd. broj oscilatornih stepeni biti dosta manji kao što je rečeno, zbog degeneracije.

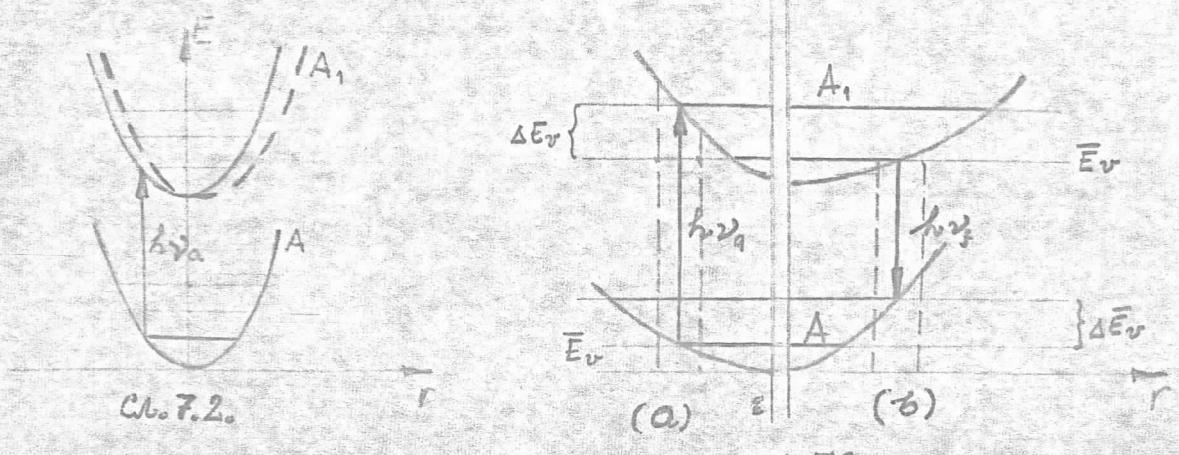
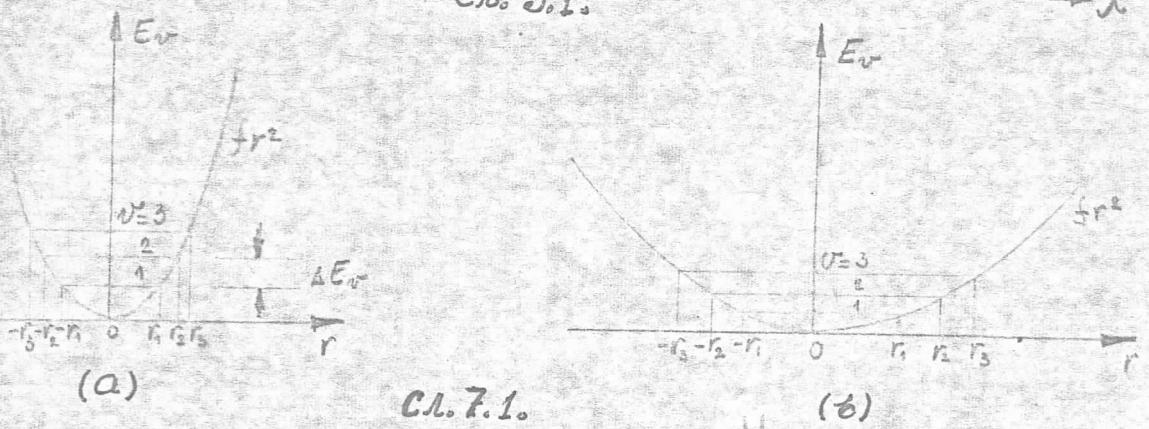
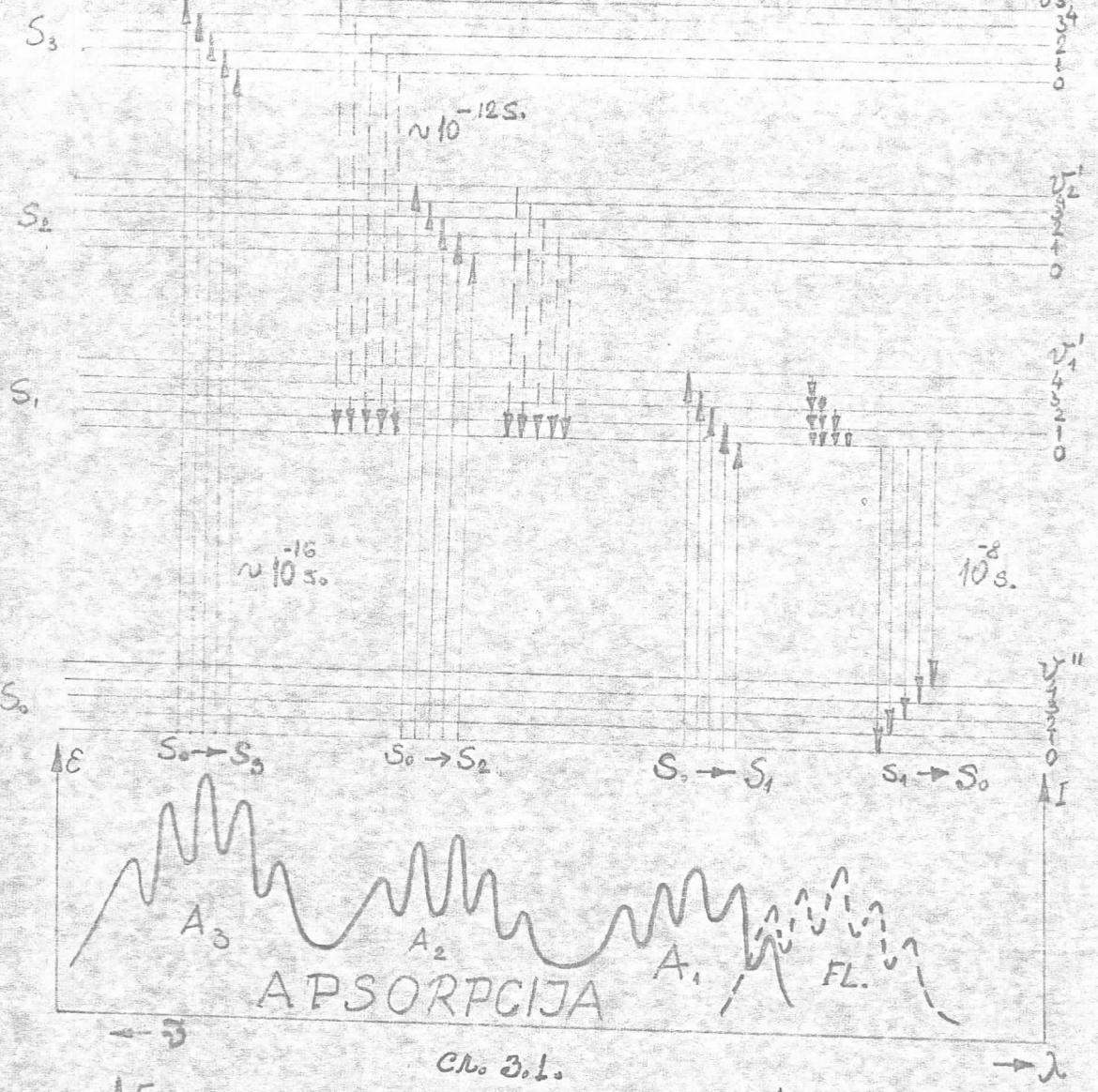
U odsustvu osnovnih frekvencija, /normalnih oscilacija/ svakojezgro atoma vrši proste harmonijske oscilacije duž prave linije oko svog ranotežnog položaja. Frekvencije ovih jezgara su iste, a centar inercije nepromenjen.

Benzol ima 30 normalnih oscilacija, a samo 20 je moguće posmatrati. To znači da je to oblika degenerisano. Jedno od tih oscilacija npr. prikazaćemo na slici 2.1 /a i b/ kružićima su predstavljena jezgra atoma C i H koji osciluju duž C-H veze / čiji pravac prolazi kroz centar inercije/.

Par atoma C-H čas se kreće u susret jedan drugom, a čas se jedan od drugog udaljuju. Oscilovanje može biti i takvo, da se atom C kreće u jednom, a H u drugom pravcu /jedne oscilacije su ka nama, a druge od nas/ sl. 2.1-c/.

Uopšte, ukoliko se jezgra pomere iz svojih ravnotežnih položaja i onda puste simultano da se slobodno kreću, dobiće se složeni oblik oscilacije, a rezultujuće oscilovanje nastaje kao superpozicija odredjenog broja normalnih oscilacija koje imaju različite faze i amplitudu. Frekvencije oscilovanja atoma u molekulima su po veličini iste onima koje se dobijaju iz emisionih i apsorpcionih oscilatorno-rotacionih /infracrvenih/ spektara molekula. Ukoliko je infracrveno zračenje po frekvenciji isto nekoj oscilaciji, to zračenje je sposobno da interaguje sa jezgrima koja osciluju, i povećava njihovu oscilatornu energiju pri čemu dolazi do apsorpcije fotona.

Interesantno je napomenuti da su kod velikog broja složenih molekula oscilatorne frekvencije vrlo malih grupa atoma, u stvari oscilatorne frekvencije molekula kao celine. Kako se vidi ove oscilacije ne zavise od ostalog dela molekula



Što je za spektroskopiju od velikog značaja. To je naročito karakteristično kod molekula sa više od 4 atoma. Na osnovu ređenog, može se odrediti struktura molekula, dok oscilacije molekula u mnogome zavise i od njegove strukture i sastava.

3. ELEKTRONSKI SPEKTRI VIŠEATOMSKIH /ORGANSKIH/ MOLEKULA

Elektronski spektri molekula se dobijaju ako se pri apsorpciji vrši promena kako oscilatornih i rotacionih stanja, tako i elektronske konfiguracije. Elektroni u molekulu odredjeni su sa četiri kvantna broja ekvivalentno elektronima u atomu. Ti elektroni pokorajvaju se Paulijevom principu, a mogu se podeliti u tri vrste:

- a/ elektroni koji pripadaju samo jednom atomu
- b/ elektroni zajednički za dva susedna atoma
- c/ elektroni zajednički za više od dva susredna atoma.

Razmotrićemo detaljnije treći slučaj. Za takve elektrone je teško odrediti kvantne brojeve, sem spina, obzirom da su oni različiti za različite molekule, što zavisi i od same geometrije molekula kao i broja atoma u njemu. Zato se u spektroskopiji ne vrši određivanje kvantnih brojeva, već se za svaki energijski nivo koristi simboli termova, koji se odnose na skup elektrona u molekulu. Elektroni treće grupe imaju energiju znatno manju od onih iz prve i druge, te im se spektar nalazi u bliskoj ultraljubičastoj kao i infracrvenoj oblasti spektra. Kao primer takvih elektrona možemo navesti elektrone koji imaju konjugovane veze.

Na slici 3.1 je prikazana šema termova energijskih nivoa, apsorpcionih i emisionih kao i neemisionih prelaza više atomske molekula /prvenstveno za organska jedinjenja/. Predstavljena su četiri elektronska stanja molekula; osnovno

S_0 / i tri pobudjena S_1, S_2, S_3 / od kojih je svako prikazano sa pet oscilatornih stanja i to bez rotacionih. Molekuli u osnovnom stanju obično su bez pobudženih oscilacija /sa nultom oscilatornom energijom/, gde je $v''=0$. Proces apsorpcije je veoma brz / 10^{-16} sec./ i javlja se kod $0 \rightarrow v_1$, prelaza, $0 \rightarrow v_2$, $0 \rightarrow v_3$ itd. /sl. 3.1/. Pri apsorpciji svetlosti dolazi do pobudživanja molekula, pri čemu on prelazi iz osnovnog elektronskog /singletnog/ stanja S_0 , u jednu od pobudjenih singletnih stanja S_1, S_2, S_3 /. Za date prelaze $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_3$ dobija se određeni elektronski apsorpcioni spektar molekula prikazan na slici 3.1 sastavljen od apsorpcionih sistema A_1, A_2, A_3 /.

Treba naglasiti da je uticaj agregatnog stanja na elektronske spekture veoma veliki. Sam uticaj kondenzacije se veoma menja u zavisnosti od prirode molekula i vrste rastvarača, ali je ipak manji od promena koje nastaju u energijskim nivoima kada se prelazi iz gasovitog u kondenzovane /čvrsto/, tečno i gasovito/ stanje. Kod molekula ugljovodonika rastrenih u ugljovodoničnim rastvorima opažaju se male promene u energijskim nivoima, pravila izbora i verovatnoće prelaza.

S druge strane, kod rastvora molekula u vodi /polarni rastvarač/ promene su najjače.

Kako u kondenzovanom stanju molekuli ne rotiraju to su i odgovarajući prelazi isključeni. Vratimo se ponovo na sliku 3.1. Ako je jedinjenje koje apsorbuje u kondenzovanom stanju, njegovi sistemi su obično bez spektralnih linija, te se nazivaju jednostavne apsorpcione trake A_1, A_2, A_3 /. Oscilatorna struktura u spektru se nejavlja kao što se vidi na slici 3.1, s tim što se u spektru umesto spektralnih linija koje odgovaraju elektronsko-oscilatornim prelazima javljaju široke oscilatorne trake /oscilatorni maksimumi/ na sl. 3.1. kod svake elektronsko-oscilatorne trake prikazano je pet oscilatornih traka, što sledi iz odgovarajućih elektronsko-oscilatornih kvantnih prelaza u navedenoj šemi. Uzrok širenja oscilatornih spektralnih linija u traci biće kasnije detaljnije opisan.

4. PRIRODNA ŠIRINA SPEKTRALNIH LINIJA

Svaka spektralna linija ima određenu širinu /jer nije strogo monohromatska/. To nas navodi na činjenicu da svaka spektralna linija ima svoju prirodnu širinu koja se objašnjava Heisenberg-ovim principom neodređenosti.

$$\Delta t * \Delta E \geq k$$

/4.1/

$\Delta t = \bar{\tau}$ - srednji život trajanja energijskih nivoa u atomu
 ΔE --- energijska neodređenost tog nivoa.

Ako se atom /molekul/ nalazi u pobudjenom stanju, može iz nega spontano preći u osnovnu. Dužina trajanja pobudjenog stanja je obično oko 10^{-8} do 10^{-9} sec.; dok je vreme života metastabilnog stanja i do desetine delova sec. Mogućnost spontanih prelaza ukazuje da je pobudjeno stanje nemoguće posmatrati kao strogo stacionarno. Samim tim energija pobudjenog stanja nije strogo određena, pa pobudjeni energijski nivoi imaju konačnu širinu, dok je osnovno stanje strogo stacionarno /iz njega nema spontanih prelaza u neko drugo stanje/. Usled konačne širine pobudjenih stanja, emitovani foton iz atoma, jasno nema strogo određenu energiju /talasnu dužinu ili frekvenciju/ već mu je neodređenost u intervalu energije koji čini zbir intervala neodređenosti dotočnih energijskih nivoa. Posmatranjem prelaza sa nekog pobudjenog u osnovno stanje atoma, neodređenost energije fotona jednaka je neodređenosti energije pobudjenog stanja kako se vidi iz Heisenberg-ove relacije /4.1/.

$\bar{\tau}$ - srednji život za osnovno stanje praktično je beskonačan, te je osnovni energijski nivo strogo određen. To se može videti i na primeru: ako je $\bar{\tau} = 10^{-8}$ sec., neodređenog talasnog broja $\Delta \tilde{P} = 0,0005 \text{ cm}^{-1}$, a za svetlost talasne dužine $\lambda = 5000\text{\AA}$, $\Delta\lambda = 0,00013\text{\AA}$ / $\Delta\lambda$ - poluširina spektralne linije/. Tako se vidi prirodna širina spektralne linije tj. poluširina je veoma mala i ne može se registrovati spektralnim uređajima. Na slici 4.1 /a/ dat je profil takve linije.

Prirodna širina /poluširina/ uzima se za širinu na polovini visine maksimalnog intenziteta. Drugi vid širenja spektralnih linija je usled termičkog kretanja /Dopler-ov efekt/. Spektralna linija će imati nešto veću poluširinu /slika 4.1/b// nego prethodna. Najveće širenje spektralnih linija je usled spoljašnjeg električnog polja /Stark-ov efekt/ koji dejstvuje na atom /molekul/ izazivajući pomeranje energijskih nivoa u atomu zavisno od jačine električnog polja. Usled različite pomerenosti energijskih nivoa pobudjenih atoma, oni će emitovati fotone različitih talasnih dužina /zavisno od jačine polja čijem je dejstvu atom u trenutku emisije izložen/.

Širenje linija može poticati i od električnih dipola koji emituju svetlost, ili atoma u kojima su oni pomešani, zatim od jona ili elektrona. Širenje linija od elektrona je naročito karakteristično za plazmu. Kao primer navedimo da je kod H linije / $\lambda = 4861 \text{ Å}$ / pri koncentraciji elektrona u plazmi $c = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ Stark-ovo širenje oko $0,42 \text{ Å}$ na /sl.4.1.-c/. Stark-ovo širenje može biti čak i neupoređivo veće u odnosu na prirodnu širinu linija ili Doplerovo širenje.

5. ŠIRENJE SPEKTRALNIH LINIJA USLED ŠTARK-OVOG EFEKTA

Širenje linija usled sudara javlja se naročito kod gasova. Pored toga dejstvo električnog polja na atom /molekul/, ogleda se u polarizaciji. U električnom polju sa aksijalnom simetrijom, nastaje prostorno kvantiranje magnetnog momenta atoma. Rezultat toga je menjanje prvobitnih energijskih nivoa atoma, što odražava i na spektralnu strukturu /promena elektronskog stanja/. Uticaj električnog polja na H spektar otkrio je Stark 1913. godine zapazivši cevanje Balmer-ovih linijskih. Taj feonomen koji kako se pokazalo ispoljavaju spektri svih elemenata, naziva se Stark-ov efekt.

Ovaj efekt u klasičnoj fizici bio je odbačen kao teorijski moguć. Objasnićemo detaljnije Štak-ov eksperiment sa vodonikom. Pod dejstvom električnog polja dolazi do cepanja spektralnih linijsa. Ekscitirani atomi se dobijaju u cevi triode /slika 5.1/ na sledeći način: u toj cevi napunjenoj H atomima, imamo katodne i anodne zrake, tj. + jone H koji se kreću ka katodi odnosno anodi. U prostoru izmedju mrežice M i katode K /gde je jako polje/ dolazi do neutralizacije + jona H, tj. dobijaju se neutralni atomi koji su ekscitirani i emitovaće fotone različite energije zavisno od jačine električnog polja a mi posmatranje vršimo iz pukotine P. Cepanje Balmer-ove linije λ_0 H je dato na/slici 5.2/.

Linija je slika pukotine pomoću monohromatske svetlosti. Kako polje nije svugde isto i cepanje će biti različito. Uticaj električnog polja na linije sa većim rednim brojem je veće, i cepanje će biti veće pa će se linije sve više razvlačiti /slika 5.2/.

Tako se vrši širenje spektralnih linijsa kod H u električnom polju.

Uopšte, širenje spektralnih linijsa može poticati i od električnih dipola tih molekula koji obrazuju mikro električne polje koje takodje utiče na spektralnu liniiju. Zatim, usled interakcije molekula koji apsorbuju ili emituju svetlost. Ova interakcija zavisi od uslova pod kojima se molekuli nalaze. Jedinjenja /njihovi molekuli/ u razredjenom gasovitom stanju trpe najmanju interakciju, tako da njihovi spektri u tom slučaju mogu imati i linijsku strukturu uključujući i rotacione linije. Ukoliko je pak jedinjenje /njihovi molekuli/ u gasovitom stanju pod visokim pritiskom i na velikoj temperaturi dolazi do jače međumolekulske interakcije koja utiče na njihove spektre, te se više neće dobiti linije, već se one gube i dobija se kontinualan spektar.

6. FOTOFIUORESCENCIJA

Ako se emisija svetlosti pobudjuje putem apsorpcije svetlosti / fotoluminescencija / i pri tome učestvuju samo singletna stanja u emisionim prelazima, govori se o fotofluorescenciji. Kod optičkih atomskih spektara u najprostijem slučaju javljaju se svi prelazi tj. spektralne linije i pri apsorpciji i pri emisiji, dok kod više atomskih molekula u kondenzovanom stanju pri fluorescencijskoj javlja se samo onaj prelaz koji odgovara dugotalasnoj apsorpcionoj traci kod apsorpcionog spektra molekula /slika 2.1./. Spektralna raspodela intenziteta fluorescencije je nezavisna od talasne dužine pobudjivačke svetlosti, što znači da je sasvim sve jedno da li molekul pri apsorpciji pobudjivačke svetlosti tj. pri pobudjivanju fluorescencije prelazi u najniže singletno stanje / S_1 / ili u neko od viših pobudjenih stanja / S_2, S_3 /. Eksperimentalno je pokazano da fluorescencija nastaje uvek pri prelazu iz najnižeg pobudjenog singletnog stanja S_1 u osnovno S_0 . Na osnovu toga mora se pretpostaviti da pobudjeni molekuli pre fluorescentne emisije za vrlo kratko vreme / 10^{-12} sec./ putem neemisionih prelaza pri kojima se pobudjivačka energija pretvara u toplotu, prelaze u prvo pobudjeno singletno stanje S_1 /što u samo određenim uslovima važi i za gasove/. U S_1 stanju putem sudara sa susednim molekulima i uspostavljanju termičke ravnoteže, oscilatorna energija molekula se pre akta emisije fluorescentnog fotonu kakodje gubi i molekul ostaje na nultoj oscilatornoj energiji / $V=0$ /. To je uzrok pomeranju fluorescentnog spektra ka većim talasnim dužinama u odnosu na dugotalasnu apsorpcionu traku A_1 . Ova pojava je poznata kao I zakonitost fluorescencije i to kao "pravilo Stoks-a" koje glasi:

Učestanost emitovanog fotonu ν_f mora uvek biti manja od učestanosti ν_a apsorbovanog tj. $\nu_a > \nu_f$. Znači, pri emisiji, emituje se samo deo svetlosti apsorbovanog kvanta, dok se ostatak $\nu_a - \nu_f$ zadržava u molekulu u vidu termičke energije koja se brzo predaje okolini.



Traka apsorpcije kao i traka emisije imaju maksimum intenziteta na određenoj talasnoj dužini, koja opada levo i desno od njega. Na slici 6.1./ prikazani su ovi spekttri. Apsorpcija je na grafiku predstavljena kao zavisnost apsorpcionog koeficijenta ϵ u funkciji talasnog broja $\tilde{\nu}$, a fluorescencija kao intenzitet I_{ν} u funkcije takođe talasnog broja $\tilde{\nu}$. Spektralana kriva emisija je nesimetrična u odnosu na maksimum sa jačom tendencijom opadanja intenziteta na stranu većih talasnih brojeva od maksimuma. Isti zaključak je i za apsorpcionu traku, samo je opadanje obrnuto. Kako se sa slike 6.1 vidispektralne krive su simetrične u odnosu na ogledalsku ravan koja prolazi kroz tačku preseka dve spektralne krive i vertikalna je. To je II zakonitost fluorescencije poznata kao "pravilo ogledalske simetrije" koju je eksperimentalno potvrdio 1921.godine Levšin.

III zakonitost fluorescencije odnosi se na fluorescenciju odredjene talasne dužine, naročito kod aromatičnih jedinjenja. Njen smisao je sledeći: pri pobudjivanju monohromatskom svetlošću odredjene talasne dužine iz spektra apsorpcije, emituju se cela traka fluorescencije sa nepromenjenim intenzitetom. Razume se, talasna dužina pobudjivačke svetlosti je manja od maksimalne talasne dužine kod apsorpcije. Ovo nas navodi na zaključak unutar molekularnog procesa. Pri apsorpciji fotona $\hbar\nu_a$ dolazi do prevodenja molekula iz osnovnog u pobudjenos tanje različitih energija. Pri pobudjivanju monohromatskom svetlošću, dobija se samo jedan tačan od mogućih energijskih nivoa. Ako pri tome dodje do emisije celog skupa fotona $\hbar\nu_f$ sa nepromenjenim rasporedom intenziteta, znači, izmedju procesa apsorpcije i emisije postoji jednolika reorganizacija pobudjenih stanja molekula koja dovodi do stanja potrebnog za emisiju. Razlike u pobudjenim stanjima nisu posledica uzajamnog dejstva molekula sa okolinom, već unutrašnja osobina samih molekula. Što se potvrđuje nepromenjenim spektrom fluorescencije prostih aromatičnih jedinjenja i to u gasovitom, ali razredjenom stanju.

IV zakonitost fluorescencije odnosi se na uzajamni odnos spektra fluorescencije i apsorpcije kod složenih molekula u rastvorima. Koeficijent apsorpcije k i intenzitet emisije I vezani su sledećom relacijom /6.1/

$$I/k = f/T \cdot U_{\nu} = f/T \cdot h\nu^3/c^3 \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad / \text{relacija 6.1/}$$

gde je U_{ν} spektralna gustina emisije odredjena učestanosti, a f/T funkcija temperature na dатој učestanosti.

Iz IV zakonitosti sledi da je traka fluorescencije složenog molekula u rastvoru slična konturi trake topotne emisije pri datim uslovima, ali apsolutni iznos fluorescencije je mnogo veći od topotne emisije na sobnoj temperaturi /20°C/. IV zakonitost je pogodna i za molekule u gasovitom stanju pri visokom pritisku i temperaturi.

Na sl.6.1 se vidi prekrivanje traka emisije i apsorpcije. Pri pobudjivanju talasnom dužinom svetlosti koja se nalazi levo od ogledalske ravni, dolazi takođe do emisije cele trake fluorescencije, uključujući i deo trake koji leži levo od ogledalske ravni. Pri tome dolazi do narušavanja pravila Stoks-a, mada su emitovani fotoni slabog intenziteta, ali su oni po veličini energije prevazišli apsorbovanu tj. $h\nu > h\nu_a$. Takve fluorescencije nazivaju se antistoksove, a dopunska energija $\Delta\nu = \nu_a - \nu$ koja se dodaje apsorbovanom fotonu, urpi se iz topotnih zaliha molekula. Sposobnost molekula da apsorboju energiju fotona emituje u vidu svetlosti kvantitativno se karakteriše veličinom iznosa fluorescencije. Pod kvantnim iznosom fluorescencije φ_f , podrazumeva se odnos broja fotona h emitovanih duž cele trake emisije i broja apsorbovanih fotona h za isto vreme pri pobudjivanju monohromatskom svetlošću date frekvencije ν_a . On zavisi od strukture jedinjenja, prirode sredine i temperature, znatno se povišavajući pri snižavanju temperature. Slab intenzitet fluorescencije ili čak i potpuno odsustvo kod nekih supstanci pod običnim uslovima ukazuje na nastajanje u molekulu drugih vidova pretvaranja apsorbovane energije fotonu o čemu je već govoreno. Znači, kvantni iznos fluorescencije mora uvek biti manji od jedinice.

7. FRANK-KONDON-OV PRINCIP

Maksimumi apsorpcije i emisije fotona govore da su te odgovarajuće energije najverovatnije. Znamo da se apsorbovana energija fotona u molekulu rasporedjuje na oscilatornu i energiju koja se pretvara u temirčku predajući se okolini. Ovu pojavu objašnjava Frank Kondon-ov princip. Njime se tumači zavisnost energije molekula od pomeranja atoma iz ravnotežnih položaja. /Na sl.7 /a i b/ predstavljeni su oblici deformacije strukture benzola. Porast energije molekula pri pomeranju ^{atoma} biće različita od zavisnosti od smera deformacije. Posmatrajmo deformaciju strikture /slika 7.1./ na šestouga-nom benzolovom prstenu pri održavanju strukture benzola. De-formacija može biti dvojaka; u pravcu C-H veze /sl.7.1 /a/ i nor-malno na C-H vezu /sl.7.1 /b/. Deformaciji δ će se protiviti svih šest čvrstih veza u prstenu. Međutim, pri deformaciji α koje nastaje savijanjem u šestougaonik, doćiće do manjem su-prostavljanja, jer se u tom slučaju javlja samo promena u prekrivanju π - elektronskog oblaka u omotaču benzola. Razlike u suprotstavljanju deformaciji mogu se tumačiti preko veličine oscilatornih frekvencija ν_{osc} . Suprostavljanje deformaciji je srazmerno /k/ kvadratu oscilatorne frekvencije ν_{osc} . Tako je za datu frekvenciju ν_{osc} suprotstavljanje aromatičnog prstena simetričnom rastezanju oko šest puta manje nego pri poprečnom sabijanju /konstantna dužina veze C-H/, a još manje pri uvo-djenju jedne supstance u benzolov prsten, preko jednostrukih ili kvazidvostrukih veza.

Elastična sila deformacije u početku raste proporcionalno veličini pomeranja r , tj. biće $k \times r$ a rad koji se troši na savladjivanju te sile duž puta r , biće $1/2 \cdot k \cdot r^2$. Tako dolazi do povrišenja energije molekula pri deformaciji. Energija zavisi od strukture molekula i može se predstaviti u vidu parabolične krive / $k \times r^2$ /. Ukoliko je suprostavljanje pri datoј deformaciji veće, parabola je više proširena. Ener-gija nastala pri deformaciji u molekulu je potencijalna, sa odgovarajućim tipom oscilacije i označava se sa E_v . Svakom

diskretnom nivou oscilatorne energije odgovara odredjena vrednost amplitude r_v maksimalnog pomeranja atoma u oba pravca od ravnotežnog položaja $/r = 0/$, koji se nalazi u minimumu parabole potencijalne krive. Nalaženje atoma u minimumu potencijalne krive, ekvivalentno je klatnu sa maksimalnom brzinom i kinetičkom energijom koja je jednaka početnoj potencijalnoj energiji E_{-v} . Posmatramo li pak na- laženje atoma u tačkama gde je amplituda oscilovanja od ravnotežnog položaja najveća, te tačke nazivaju se povrat- nim tačkama. U njima se atomi najduže zadržavaju, a iz njih se vrši promena smera kretanja, dok je energija atoma u nji- ma potencijalna. Apsorpcija i emisija od strane molekula može se vršiti u celom toku promene rastojanja r pri osci- lovanju. Ti procesi dešavaju se u položajima kada se struk- tura molekula nalazi u povratnim tačkama. Kako su procesi asporcije i emisije veoma kratki, to jezgra koja se sporo kreće ne stiži da promene svoj položaj.

Pri kvantnim prelazima /apsorpcija i emisija/, ne menja se rastojanje medju jesgrima zbog njihove inertnosti i kratkog vremena prelaza /Frank-Kondov princip/.

Osnovno značenje Frank Kondon-ovog principa da položaj maksimalnog intenziteta kod dugotalasne ^(se. 3.1) apsorpcione trake A_1 i fluorescentnog spektra F , zavise od pomerenosti potencijalnih krivi pri prelasku iz stanja S_0 i S_1 predstav- ljanje procesa aprobacije i emisije ne preko energijskih ni- voa, već pomoću potencijalnih krivi E_v u vidu parabola /sl.7.2/.

Ako imamo molekul u pobudjenom stanju, tada se njegovo elektronsko stanje može predstaviti paraboličnom kri- vom kao i osnovno /sl.7.3/, pri čemu će se maksimum krivih nalaziti na istoj vertikali /ukoliko se pretpostavi da se za pobudjeno stanje održava prethodni ravnotežni položaj. Apsor- pcija fotona saglasno ovom principu, predstavlja se vertikal- nim strelicama $h\nu a$ koja počinje u povratnoj tački tj. na ni- vou sa energijom E_v . Dužina strelice izmedju početnih i pobudjenih

potencijalnih krivih energija daje veličinu apsorbovanog fotona od strane molekula. Pri jednakosti više i niže parabole strelica se završava na istom nivou oscilatorne energije sa koga je i pošla što znači da nema porasta oscilatorne energije koja nastaje pri eksperimentu / $\Delta E_v = 0$ /

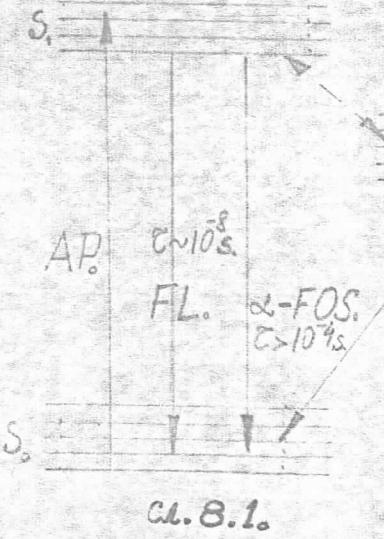
Porast oscilatorne energije / $\Delta E_v > 0$ / može se postići ukoliko je potencijalna kriva A_1 / kod pasorpcije/ strmija od potencijalne krive A_0 /sl.7. tač.3 /a//. Pored toga i vreme τ utiče na njen porast. U momentu emisije molekul će se nalaziti na gornjem nivou E_v /predstavljen punom horizontalnom linijom/, a počinje iz položaja maksimalnog pomeranja energijskog nivoa E_v /predstavljeno je strelicom h koja se spušta iz položaja vertikalne na niže, na nižu krivu/. Ogledalska simetričnost traka emisije i apsorpcije govori o jednakosti oscilatorne energije koja se saopštava molekulu pri jednako verovatnom procesu apsorpcije i emisije. Grana niže potencijalne krive /slika 7 ~~tač.~~3. b/ je nešto strmija nego viša, sa koje dolazi do emisije. Pri takvom rasporedu potencijalnih krivi može se ostvariti ogledalska simetrija raspodele intenziteta apsorpcije i emisije. U slučaju kada je ogledalska simetričnost narušena, očigledno postoji drugi odnos np. dolazi do pomeranja ravnotežnih položaja višepotencijalne krive u odnosu na nižu /slika 7.3 crtkastim linijama/. Takvo pomeranje se obično javlja kod prostih molekula. Na-vedena kvantitativna slika uprošćava složene uzajmane odnose u molekulu tipa bezola. Osim toga, pri većim pomeranjima iz ravnotežnog položaja, potencijalne krive će jako odstupati od parabolične forme. Značaj Frank-Kondonovog principa prevažilazi granice procesa apsorpcije i emisije svetlosti. Njime se tumače gotovo sve unutarmolekularne promene elektronske energije.

8. FOTOFOSFORESCENCIJA

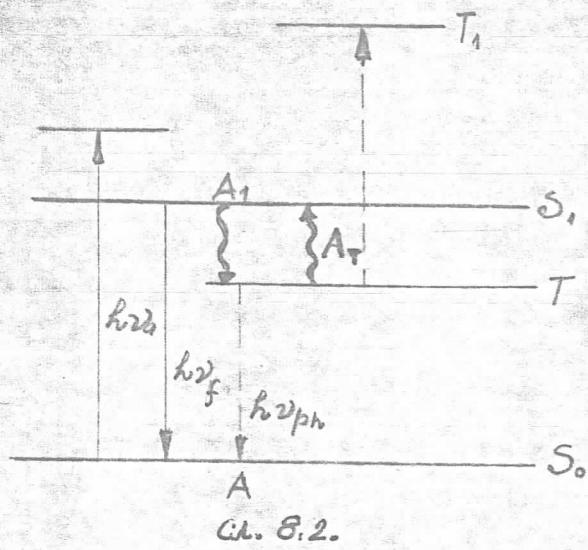
Srednji život trajanja emisije fluorescencijom je oko 10^{-8} sec. tačnije 10^{-9} do 10^{-4} sec. Kod fotofosforescencije on međutim iznosi preko 10^{-4} sec., a u mnogim slučevima čak i nakon pobudjivanja može se vizuelno posmatrati, jer je srednji život fosforescencija i do nekoliko sekundi. Veći srednji život od 1 sec. javlja se samo kod aromatičnih jedinjenja. Osobina zakaselog svetljenja /koje se javlja posle pobudjivanja/ poznata je pod imenom fotofosforoscencija, Sistemi koji ispoljavaju fosferescenciju mogu se podeleti na grupu neorganskih fosfora kao što su mineralni fosfori i oni koji se svede na izvestan tip molekula. Tipični primeri druge grupe su aromatična organska jedinjeja.

Uopšteno govoreći najveći broj čvrstih supstanci na sobnoj temperaturi nefosforescira. Najbolji uslovi za posmatranje fosforescencije organskih molekula na sobnoj temperaturi su pri njihovom osvetljavanju pobudjivačkom svetlošću, kada se ti molekuli nalaze u čvrstim rastvorima kao što su staklasta borna kiselina. Ukoliko je molekul ^{supstanca} rastvoren u alkoholu, etru, parafinu, cikloheksanu ili nekom drugom rastvaračun, takav se rastvor zamrzne na niskoj temperaturi, /temperatura tečnog azota 77°K ili vazduha 90°K /, dobija se čvrst providan rastvor pa supstanca u njemu može fosferescirati. Za jedno isto jedinjenje, fosforecentni spektar se nalazi pomeren na stranu većih talasnih dužina u odnosu na fluorescentni spektar. U svom radu Luis Koša 1944. godine su prvi jasno definisali mehanizam fosforescencije. Na osnovu ispitivanja velikog broja kako organskih, tako i neorganskih molekula oni su konačno zaključili da priroda elektronskih stanja učestvuje u procesu fosforescencije. Ta svoja opažanja su izneli na sledeći način:

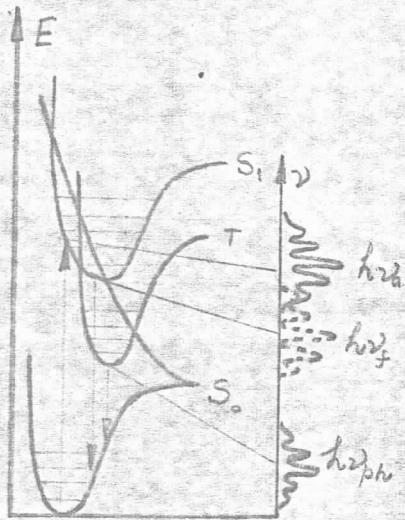
Molekul je u početku u osnovnom stanju S_0 , u kome svi njegovi elektroni imaju sparene spinove /singledno elektronsko stanje/, a zatim se ekscitiraju u drugo singletno stanje S_1 , pri apsorpciji fotona. Molekul pada može ili izgubiti svoju



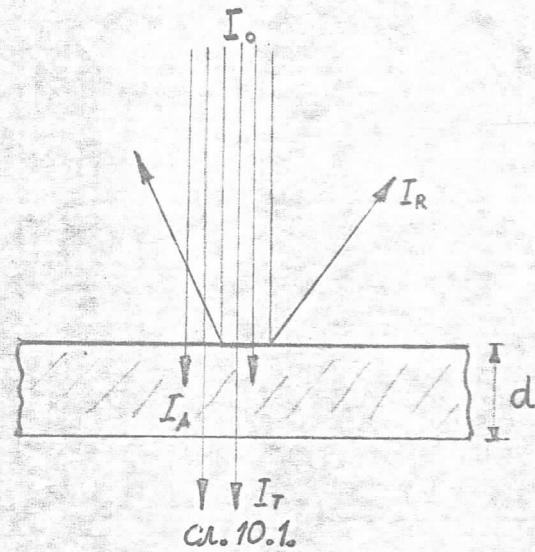
Cl. 8.1.



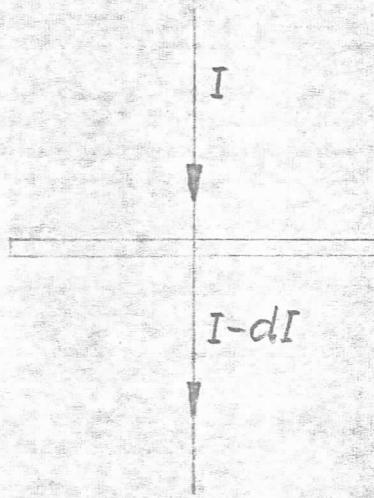
Cl. 8.2.



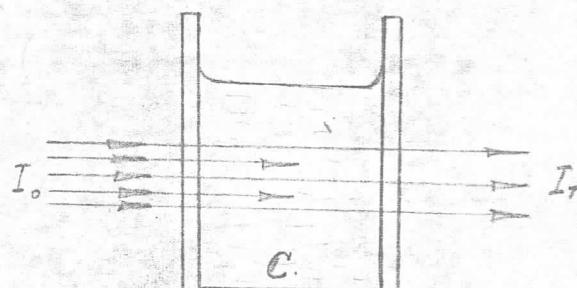
Cl. 9.1



Cl. 10.1.



Cl. 10.2.



Cl. 10.3.

energiju pri emisiji prelaženjem u osnovno stanje, što odgovara $S_1 \rightarrow S_0$ /fluorescentni prelaz/, ili u sudaru sa drugim molekulima, ili pretrpeti bilo kakav drugi neemisioni prelaz. Taj neemisioni prelaz može se izvršiti i pri prelazu molekula iz stanja S_1 u elektronsko stanje T. Jablonski je 1935. godine utvrdio da postoje tri elektronska stanja $/S_0, S_1, T/$ kod molekula koji učestvuju u procesu fosforescencije. Elektronsko stanje T on je označio kao metastabilno ili fosorescentno, a nalazi se uvek ispod pobudjenog singletnog stanja S_1 koje učestvuje u fluorescentnom procesu. Najveći dopirnos Luisa i Koša bio je identifikacija metastabilnog stanja T kao tripletnog /što ćemo kasnije detaljnije razmatrati/, kod koga su spinovi dva elektrona paraljni i samo jedan od njih vrši prelaz pri apsorpciji ili emisiji. Krajni stepen fosforoscentnog procesa je $T \rightarrow S_0$. Stanja S_1 i T su najniža pobudjena stanja odredjenog multipliciteta kod molekula. Kako je prelaz iz tripletnog u singletno elektronsko stanje zabranjen pravilima izbora, ili tačnije taj je proces malo verovatan, stoga je i fosorescentni proces po prestanku njegovog pobudjivanja veoma dug, što nije slučaj kod fluorescencije zbog dozvoljenog ~~prelaza~~

$S_1 \rightarrow S_0$ prelaza. Kod jedinjenja koja su u tečnom stanju ili rastvoru sa ~~velikim~~ srednjim životom molekula u tripletnom stanju, dolazi obavezno do dezaktivacije molekula pri neemisionim prelazima $T \rightarrow S_0$, u kome se energija prelaza pretvara u toplotu. Time se objašnjava zašto se fosforescencija ne javlja kod supstanci u tečnom stanju ili rastvoru. Ukoliko je pak, rastvor zamrznut proces dezaktivacije sudsarima pri termičkom pretanju je manje verovatan, te se u tom slučaju javlja fosorescencija. Na višim temperaturama može doći čak i do vraćanja molekula iz stanja T u stanje S_1 , a zatim prelaz u S_0 . Pri prelazu $S_1 \rightarrow S_0$, javlja se tzv. α -fosorescencija ili zakasnela fosorescencija, čiji je spektar isti kao i fluorescentni posmatranog jedinjenja. Srednji život α -fosorescencije je isti kao kod same fosorescencije koja se naziva još β -fosorescencija / sl.8.1/. Razmotrićemo sada malo detaljnije opisane procese. Rekli smo da je prelaz iz $T \rightarrow S_0$ zabranjen, tj. malo

verovatan. Zašto, zato jer se time narušavaju kvantna pravila koja govore da su mogući samo oni prelazi kod kojih se vrši održavanje određenih elektronskih svojstava za dva učestvujuća stanja. Na slici 8.2. predstavljeni su dopunski elektronski prelazi. Kako se sa slike vidi pobudjeni molekul može preći na sledeće načina u osnovno stanje:

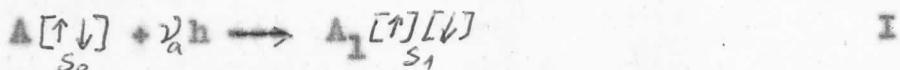
- 1/ emitujući foton fluorescencije $h\nu_f$,
- 2/ da pretrpi konverziju /pretvaranje pobudjivačke energije u oscilatornu sa pratećom degradacijom u toplotu/
- 3/ da neemisionim prelazom predje na nivo T, gubeći pri tom same deo pobudjivačke energije A_1
- 4/ emisijom pobudjivačke svetlosti u vidu fosforescentnih fotona $h\nu_{ph}$
- 5/ da pretvorи energiju metastabilnog stanja u oscilatornu, sa njenom degradacijom u toplotu.

Na metastabilni T nivo dospeva u većini slučajeva minimum pobudjenih molekula sa pobudjenog stanja. Kao što značimo postoje dva načina prelaska molekula iz pobudjenog u osnovno stanje, što ima velikog značaja kako za fotohemijiske tako i za fotofizičke reakcije molekula. Ako je oscilatorna energija metastabilnog stanja molekula dovedena iz okoline /termička/ dovodljiva za prelaz iz metastabilno u pobudjeno stanje/T → S₁/, to će za vreme života metastabilnog stanja u poredbu sa procesima 4/ i 5/ javljati se i obrnut prelaz tj. T → S₁ /slika 8.2 talasasta strelica A_T/. Ti procesi će postojati i posle prekida dovođenja pobudjivačke svetlosti a produžiće se sve dok postoje lagane isčeza vajući metastabilni molekuli.

Nalaženje nivoa T izmedju S₁ i S₀ uslovjava pomeranje fluorescentnog spektra ka većim talasnim dužinama. Interval izmedju dva nivoa T - S₀ može se približno odrediti iz razlike $h\nu_f - h\nu_{ph}$ za maksimum traka fluorescencije i fosforoseenije.

9. TRIPLETNA I SINGLETNA STANJA PREMA KOŠA I LUIS -U

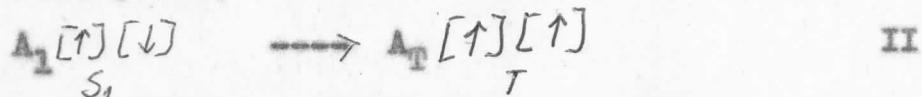
Priroda metastabilnog stanja je objašnjenja ranije. Pri prelazu molekula iz osnovnog S_0 u pobudježno S_1 stanje, jedan od dva sparena elektrona na osnovnoj elektronskoj orbiti prelazi na energijski višu, slobodnu orbitu. Kod tako sparenih elektrona spinovi su antiparalelni, što se može prikazati sledećom řenom:



A , A_1 su stanja molekula osnovnog i pobudjenog, dok u kvadratnim zagradama stoje elektronske orbite i spinovi.

Elektronski nivoi atoma ili molekula sa antiparalelnim spinovima nazivaju se singletima. U procesu prikazanom řenom I pri apsorpciji fotona $h\nu$, jedan od sparenih elektrona prelazi na energijski viši nivo /orbitu/, ostajući sparen sa postojećom elektronom tj. održavajući antiparalelnost spinova. Pri tome imamo prelaz molekula iz osnovnog singletnog S_0 na najniži pobudjeni singletni nivo S_1 .

Za razliku od singletno pobudjenog stanja, molekul metastabilnog stanja za pobudjen elektron menja prvobitnu orientaciju spina tj. vraća ga na početnu pri prelazu na osnovni nivo. Taj proces se naziva spinska konverzija ili interkonverzija a predstavljena je sledećom řenom:



Dakle, na slobodnom višem nivou javiće se elektron nesparen sa ostalim na nižem nivou. Molekul sa nesparenim elektronskim spinom nalazi se u tripletnom tj. metastabilnom stanju. Taj se nivo pod dejstvom magnetnog polja cepe na tri podnivoa sa odgovarajućim sumarnim orijentisanim spinom elektrona:

$$\left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right], \left[\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right], \left[-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right]$$

Kod složenih molekula ta rascepkanost je malo primetna običnim spektroskopskim metodama. Kako je sumarni spin kod singletnog

nivoa jednak nuli, zbog antiparalelnosti, te će se ovaj nivo unošenjem u magnetsko polje ostati nepromjenjen. Prelaz molekula iz tripletnog T u osnovno S₀ spinsko stanje uz emisiju fotona h je zabranjen, jer on obrće spin elektrona:



Ovaj prelaz je "strogog zabranjen" tj. više od prelaza prikazanog šemom II, jer za njegovu realizaciju postoji samo mala verovatnoća, a stanje T takođe živi. Srednji život metastabilnog stanja T je oko 10^6 puta veći od fluorescentnog / 10^{-3} - 10^{-1} s/. Tripletne stanje molekula u kojima je magnetski moment spina složen, ispoljavaju u magnetskom polju paramagnetska svojstva za razliku od spinskog stanja gde su spinovi elektrona kompenzovani. Takav fotoparamagnetizam dođen je pri ozračivanju katjona fluoresceina u bornoj kiselini. Pored toga, metastabilna svojstva se ispoljavaju kod organskih supstanci kad iz kondenzovanog prelaze u gasovito stanje.

Za sjedinjavanje s heteroatomima /karbonilne, nitrozo - N - heterociklične itd./ najnižeg stanja S₁ i T prevode jedan od nesparenih elektrona heteroatoma / O, N, S/ s lokalne n-orbite toga atoma, na slobodnu /pobudjenu orbitu /π* samog molekula. Takvi prelazi imaju malu verovatnoću u poređenju sa /π, π*/ prelazom. Zato će singletno S₁ /n, π*/ pobudjeno stanje imati povećan srednji život. Pored toga /n, π*/ prelaz se odlikuje i jakom spin-orbitalnim pobudjivanjem, te se interkonverzija S₁ /n, π*/ → T /n, π*/ dešava vrlo efektivno i prelaz iz pobudjenog stanja ide samo putem fosforescencije. Temska šema singletnog i tripletnog stanja /sl.6.2/ prema Frank-Kondonu mora biti zamjenjena krivim potencijalne energije. Na sl.9.1 potencijalne krive oscilatornih stanja S₁ i T seku se u jednoj tački koja se ne mora nalaziti obavezno u minimumu krive S₁. U slučaju da se tačka nađe na višem bezoscilatornom elektronskom nivou /S₂, S₃/ pobudjenom, prirodno je očekivati neophodno dovođenje termičke energije E_e /energija aktivacije/ da bi postojala konfiguracija pri kojoj je moguć prelaz molekula na višeoscilatorne niove elektronskog stanja T. Kod zabranjenih

interkonverzionalnih prelaza potencijalne barijere u meta-stabilnom stanju su naručene.

Pored nižeg tripletnog T stanja javljaju se i viša / T_1 , $T_2^{1/2}$ / ispitivanje apsorpcije i prelaza medju tripletnim stanjima / $T \rightarrow T_1$, T_2 / vrši se putem fleš tehnike. Snimanje se vrši snažnim izvorom fleš lampe, pobudjivačka svetlost dovodi velik broj molekula u pobudjeno tripletno stanje T, a iz njega daljom apsorpcijom sledi prelaz u viša stanja, / T_1, T_2 itd./.

lo. ZAKONI APSORPCIJE

Ako je I_o , energija monochromatskog paralelnog snopa zračenja na jedinici površine preseka u jednoj sekundi /fluks zračenja/ koji pada na plan paralelni sloj supstance, energija snopa deli se u tri dela kako se može videti sa sl.lo.1 gde je I_R reflektovana energija u jedinici vremena sa jedinične površine, I_A apsorbovana, a I_T propuštena ili transparentna. Pri tome je obavezno zadovoljena relacija /lo.1/

$$I_o = I_R + I_A + I_T \quad /lo. 1/$$

deljenjem ove relacije sa I_o dobija se

$$I_R/I_o + I_A/I_o + I_T/I_o = 1 \quad /lo. 2/$$

$I_R/I_o = R$ - refleksiona moć

$I_T/I_o = T$ - transparencija

$I_A/I_o = A$ - apsorpciona moć

Za odredjenu supstancu ove tri veličine, zavise od talasne dužine svetlosti, temperature i stanja u kome se supstanca nalazi /pritisak, agregatno stanje, stepen jonizacije itd./.

Nožemo napisati:

$$R + A + T = 1 \quad /lo. 3/$$

Dalje će mo smatrati da refleksija /rasturanje/ svetlosti na površini supstance ne postoji, tj. da je $I_R=0$, i otuda $R = I_R/I_0 = 0$. Slabljenje odnosno smanjenje intenziteta $|dI|$ /energije po 1 cm^2 u 1 sec./ monofromatskog snopa paralelnih zraka /sl.lo.2./ kada on prelazi kroz plan paralelni sloj supstance debljine dx , srazmerno je intenzitetu svetlosnog snopa $|I|$ i debljine sloja $|dx|$, tj.

$$dI = - k_\lambda \cdot I \cdot dx \quad / \text{lo. 4} /$$

gde je k_λ - konstanta supstance za određenu talasnu dužinu i naziva se koeficijent apsorpcije. Integracijom izraza /lo. 4/ za sloj debljine x , kome odgovara slabljenje intenziteta snopa zračenja od I_0 do I_T dobija se:

$$\int_{I_0}^{I_T} dI/I = - k_\lambda \int_0^x dx \quad / \text{lo. 5} /$$

$$\ln \frac{I_T}{I_0} = - k_\lambda x \quad / \text{lo. 5} /$$

$$x = d$$

$$\ln \frac{I_T}{I_0} = - k_\lambda d$$

$$I_T = I_0 e^{-k_\lambda d}$$

/ lo. 6 /

Relacija /lo.6/ je Lambert-ov zakon iz koga se vidi da je jačina transparencije kao i njen intenzitet I_T eksponencijalno opada sa debljinom sloja d . Ako je $I_T/I_0 = 1/e$

$$-1 = -k_\lambda \cdot d_e \longrightarrow k_\lambda = 1/d_e$$

gde je k_λ brojno jednak recipročnoj vrednosti debljine sloja supstance d , koji smanjuje intenzitet I_0 za $e = 2,7,2$ puta. Međutim, umesto k_λ može se uzeti da je α_λ koji se naziva ekstincioni koeficijent, a brojno je jednak recipročnoj vrednosti one debljine sloja supstance koja slabi upadni intenzitet I_0 za 10 puta.

$$\log \frac{I_T}{I_0} = -k_\lambda \cdot d \log e = -\alpha_\lambda d$$

$$\alpha_\lambda = k_\lambda \log e$$

/ lo. 7 /

Kod apsorpcije veoma je značajna veličina E koja se naziva ekstrincija, a definiše se kao negativni dekadni logaritam transparentcije.

$$E = -\log T = -\log I_T/I_0 = \log I_0/I_T = \epsilon_\lambda d \quad /lo. 8/-$$

Beer je proučavao zavisnost apsorpcije supstanci koje se nalaze u rastvoru i našao da je ekstrincija E , nekog sloja rastvora supstance /slika lo. 3/ srazmerna koncentraciji rastvorene supstancme c .

$$E = -\log I_T/I_0 = \epsilon_\lambda cd \quad /lo. 9/$$

$$I_T = I_0 \cdot 10^{-\epsilon_\lambda cd} \quad /lo. 10/$$

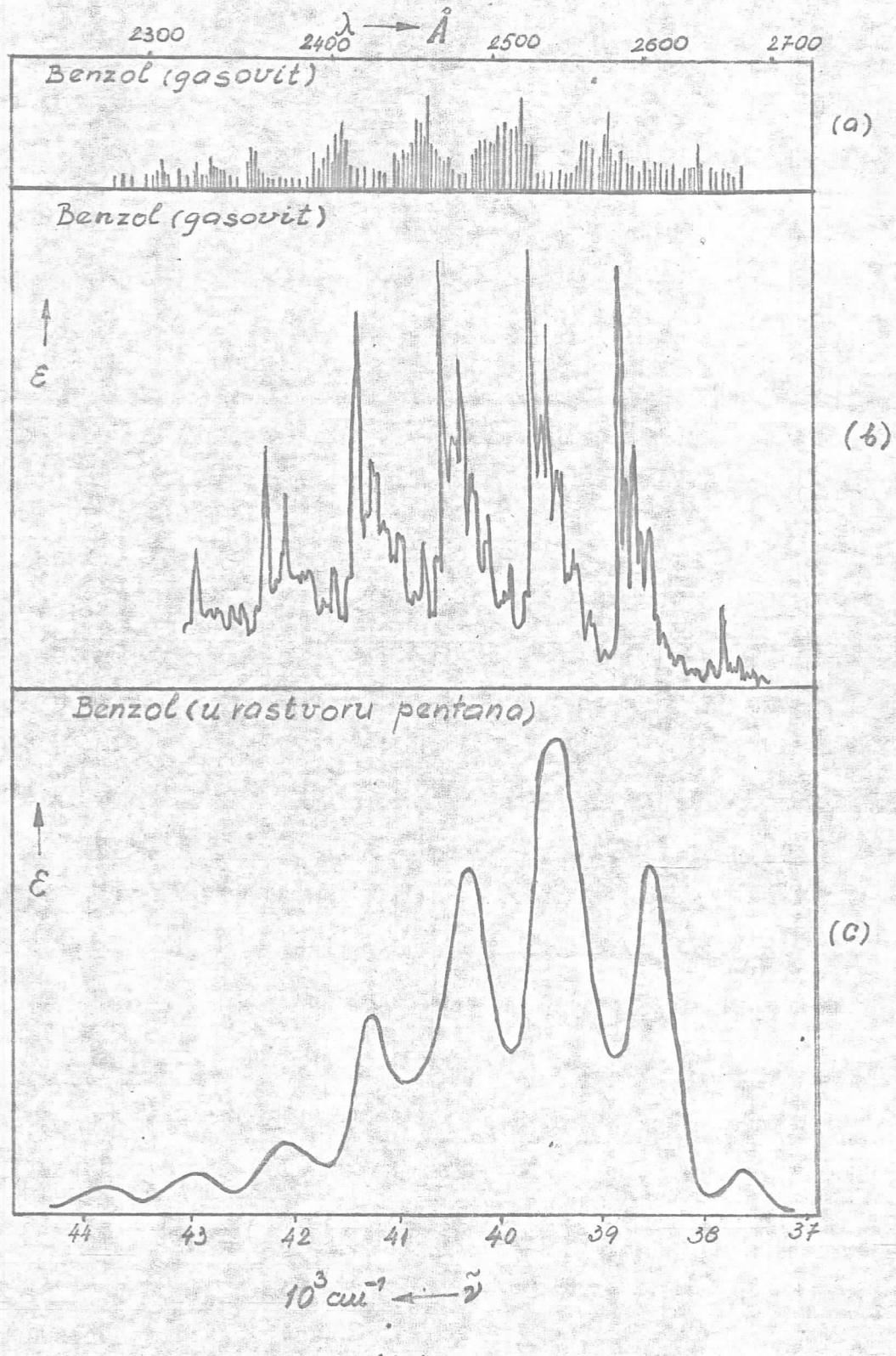
Relacija /lo.10/ predstavlja poznat Lambert Beer-ov zakon. Odstupanje od ovog zakona javlja se pri vrlo visokim koncentracijama supstanci u rastvoru. Ako je koncentracija c , rastvorene supstance u rastvoru izražena /molima po litru t_j /mol./lit./ onda je ϵ_λ molarni dekadni ekstrincioni koeficijent. Apsorpcija supstance najčešće se izražava kao zavisnost ϵ_λ od talasne dužine λ , ili talasnog broja svetlosti $\tilde{\nu}$. Kriva ove zavisnosti predstavlja apsorpcioni spektar.

II. UTICAJ SPOLJAŠNJIH FAKTORA NA MOLEKULSKI SPEKTAR

Spektar fluorescencije ne zavisi samo od talasnih dužina pobudjivačkog zračenja, već i od temperature, pritiska električnog i magnetnog polja itd.

Pri visokim temperaturama molekuli supstanci /naročito organskih/ se raspadaju. Ovo se naročito dešava kada se jedinjenja iz kondenzovanog stanja prevode u gasovito, obzirom da je za to potrebna visoka temperatura.

Pored toga sa povišenjem temperature raste i verovatnoća neemisionih prelaza, koji samim tim smanjuju intenzitet fluorescencije.



C.R. 11.1.

Kako je ranije već rečeno, pri nižim temperaturama, smanjuje se haotičnost kretanja molekula, a samim tim i verovatnoća neemisionih prelaza, pa je intenzitet emisije /fosforescencije/ veći.

Uticaj pritiske na molekulske spektre je nešto složeniji nego na atomske. Širenje spektralnih linija usled sudara čiji se broj prirodno povećava sa porastom pritiska postoji analogno i kod molekulskih spektara ali atomi pri sudaru menjaju samo elektronsku i translatornu energiju, dok se kod molekula osim njih menja i rotaciona i oscilatorna energija. Šta više, utvrđeno je da ako se na bilo koji način poremeti ravnoteža raspodele energije po stepenima slobode, onda je za uspostavljanje nove ravnoteže neophodno mnogo sudara /reda veličine 10^4 ili više za svaki molekul/. Stoga će spektar koji emituje grupa molekula čija je ravnoteža narušena pri eksploraciji zavisiti i od toga u kome je stepenu pre emisije zrađenja bila uspostavljena ravnoteža.

Na sl.11.1(a) prikazan je benzolev apsorpcioni spektar u gasovitom stanju pri niskom pritisku. Spektar je snimljen na spektografu i u njemu se javlja linijska struktura. Dužinom linija su prikazani njihovi relativni intenziteti. U koliko se pak apsorpcioni spektar benzola snimi pod istim uslovima na spektrofotometru /koji će detaljnije biti opisan kasnije/ linijska struktura apsorpcionog spektra neće biti jasno vidljiva /sl.11.1(b)/, dok je apsorpcioni spektar benzola u pltanu /slika 11.1(c)/ kod ~~ne~~goga rotaciona struktura nedostaje, dok su oscilatorne trake sasvim dobro izrađene, ali široke.

Uticaj agregatnog stanja na molekulske spektre je od prvorazrednog značaja. U prethodnom izlaganju je više puta ukazano na to da prelaz iz gasovitog u kondenzovano stanje izaziva znatne promene kako u rasporedu energijskih nivoa, tako i u pravilima izbora. Rotacioni nivoi podvrgnuti su najjačem uticaju, zbog toga što velika bliskost susednih molekula u kondenzovanim fazama ometa ili potpuno zaustavlja rotaciju molekula. Oscilatorni nivoi su obično manje izloženi ovim uticajima,

nada kod nekih uglavnem onih koji se odnose na veze vodonika sa jakim negativnim atomima /F, O, N/ razlika frekvencija gasne i tečne faze može da bude i negde oko 10%. Uticaj na oscilatorna pravila je izrazitiji. Pošto se pravila izbora zasnivaju na simetriji molekula i pošto haotično međumolekulare sile nikad ne mogu da povećaju stepen simetrije, već ga obično smanjuju, onda se može očekivati da će se ta pravila u većoj ili manjoj meri narušiti. Ovo očekivanje je potvrđeno kod infracrvenog oscilatornog spektra, a u manjoj meri kod Ramanovog. Uticaji agregatnog stanja na oscilatorne spektre i pravila izbora kod elektronskih spekatarata teško je formulisati u opštem obliku. U mnogim slučajevima izgleda da se pravila izbora mnogo ne menjaju.

Pitanje uticaja agregatnog stanja na elektronske spektre ističe se kao važno pitanje zbog velikog broja spektroskopskih podataka dobijenih u ultrauljubičastoj i vidljivoj oblasti, sa molekulima u rastvoru. Prvo, uticaj kondenzacije kako izgleda, veoma se menja u zavisnosti od prirode molekula i njegovog rastvarača, ali je ovaj uticaj ipak manji od promena koje nastaju u energijskim nivoima molekula u stanju pare i njenom prelazu u tečnost. Kod molekula ugljovodonika rasporedjenih u ugljovodoničnim rastvorima opaža se najmanja promena energijskih nivoa i pravila izbora kao i verovatnoća prelaza. S druge strane kod rastvora nepolarnih molekula u vodi s drugim visokopolarnim rastvorima opaža se najjača promena pomenutih veličina. Sličan i dobro poznat primer strukture ⁿ promene molekula u rastvoru, predstavljaju hemijski indikatori čija se boja /koja je u vezi sa šemom elektronskih energijskih nivoa/ drastično menja sa promenom vodonikovih jona ili drugih hemijskih reagenesa. Pitanje uticaja rastvarača na apsorpcione spektre ne može se uopštiti.

EKSPEKIMENTALNI DEO

I. PRIPREMANJE RASTVORA

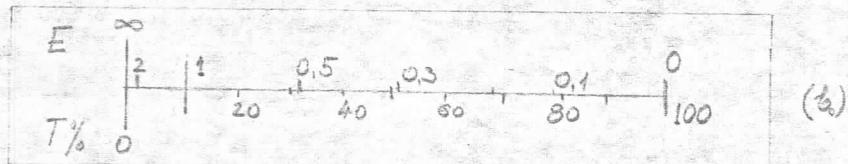
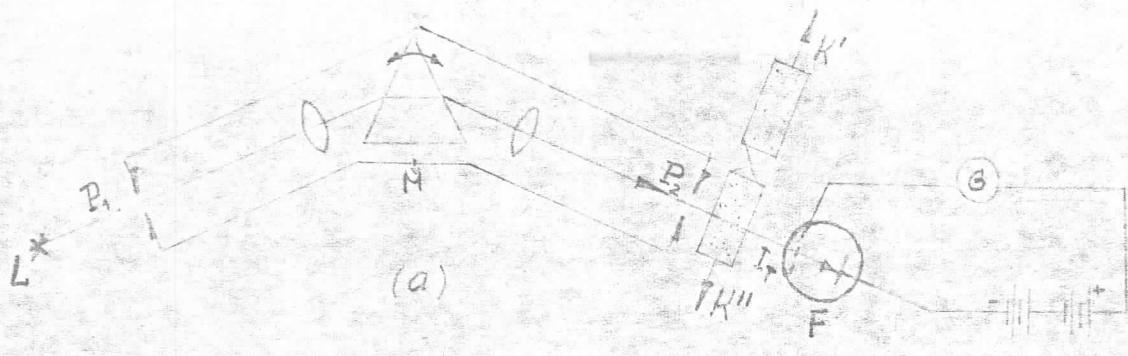
Za merenje apsorpcionih i emisionih spektara supstanci hinolina i izohinolina, moramo ih rastvoriti u pogodnom rastvaraču /destilovana voda, alkohol, cikloheksan itd./. Za spravljanje rastvora koristili smo se koncentracijama reda veličine 10^{-4} - 10^{-5} mol/lit. /za apsorpcioni spektar hinolina i izohinolina/. Rastvori koji se koriste moraju biti dovoljno čisti, da ne bi njihove primeće prouzrokovale primetnu apsorpciju u ultraljubičastoj oblasti spektra. Po-red toga ne preporučuje se ni uzimanje rastvora velike isparljivosti jer oni u znatnoj meri menjaju koncentraciju supstanci.

Za naše potrebe merenja napravljeni su rastvori hinolina koncentracije reda 10^{-4} mol/lit. /fluorescentni spektar/*i* za izohinolin u destilovanoj vodi alkoholu i N- heksanu. Zatim su snimljeni njihovi sproporcionalni spektri, pa je ponovo napravljen rastvor izohinolina sa pH vrednostima od 1 do 14 koncentracije reda 10^{-4} mol/lit. i snimljena zavisnost intenziteta fluorescencije od pH vrednosti /grafik V./

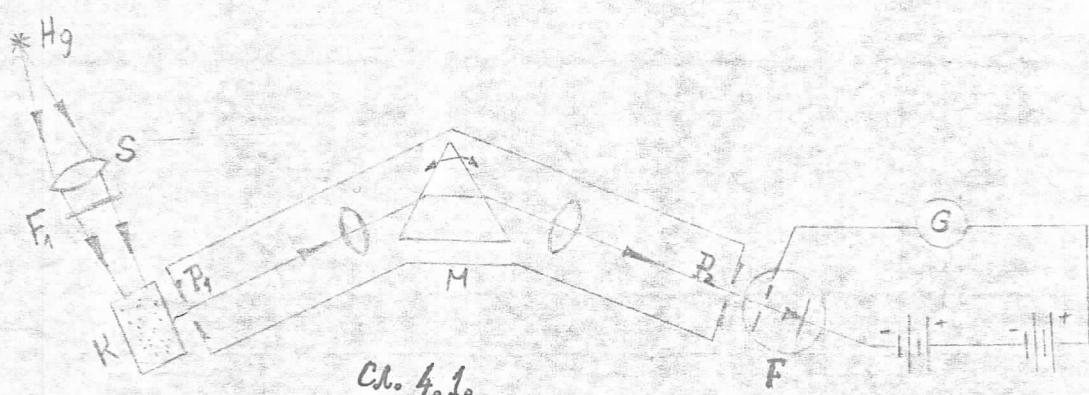
2. MERENJE APSORPCIONIH SPEKTARA */hinolina i izohinolina/*

Da bi se moglo pristupiti merenju ovih spektara napravljenih rastvora, mora se voditi računa i o izboru kiveta koje služe za merenje. Potrebna je velika transparentacija njenih zidova, zatim da su joj zidovi ravni i da na njih pada paralelan monochromatski snop zračenja. Najpogodnija kiveta je od kvarca, a nju smo upravo su koristili.

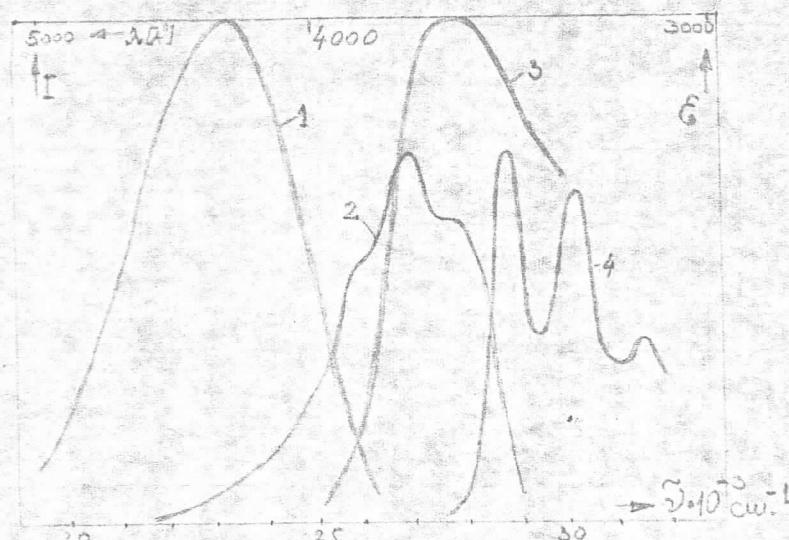
Merenje s prospcionalih spektara vrši se pomoću spektralnih uredjaja koji se nazivaju spektrofotometri. Principijelna šema takvog uredjaja data je na slici 1.1(a) a sastoji se iz izvora kontinualnog spektra L /Wolframova lampa 3500 do 4000 Å, i vodenikova lampa 2000 do 3500 Å/, monochromatora M /sa prizmom kao na slici ili sa rešetkom/ za dovodjenje na



Cl. 1.1.



Cl. 4.1.



Cl. 4.2.

izlaznoj pukotini P_2 približno monohromatske svetlosti, detektora svetlosti /na slici je vakuumska fotoćelija F/ kojom se meri intenzitet svetlosnog snopa koji je prošao kroz apsorber. Na slici se rastvarač nalazi u kiveti K, a rastvor u kiveti K" i mernog instrumenta /galvanometar G/ za merenje jačine fotostruje koja dolazi sa fotodetektora. Ova struja je srazmerna jačini svetlosti, odnosno jačini snopa I_0 i I_T . I_0 je intenzitet svetlosnog snopa ykada svetlosni snop prolazi kroz kivetu sa čistim rastvaračem a I_T kada prolazi kroz kivetu sa rastvorenom supstancom. Tada je izmerena transparencija $T = I_T/I_0$, a ekstincija $E = -\log T$.

Otuda se i skala mernog instrumenta kalibriše za direktno očitavanje transparencije izražene u procentima / $T\% = T \cdot 100$ / i ekstincije E koja je logaritamska u odnosu na skalu T /slika 1.1(b)/. Na primer $T = 1$, $E = \log 1 = 0$; $T = 0,5$, $E = \log. 2 = 0,31$; $T = 0$ $\log. \infty = \infty$. Znajući debljinu sloja rastvora /kivete/ d, koncentracije supstance u rastvoru c i mereći ekstinciju E, može se izračunati za određenu talasnu dužinu dekadni koeficijent ekstincije \mathcal{E}_λ . Mereći \mathcal{E} za različite talasne dužine svetlosti, može se nacrtati i grafička zavisnost \mathcal{E} od λ , odnosno $\tilde{\lambda}$, što je u stvari i predstavljeno ~~apsorpcionim~~ spektrom u nekom talasnem intervalu.

Često se na osnovu poznatih veličina ekstincije za dato λ može izračunati koncentracija nekog jedinjenja u rastvoru. Ovo je poznati način određivanja koncentracije u hemiji, biologiji, medicini i drugim naučnim oblastima. Pri merenju apsorpcionih spektara spektrofotometrom, rotacijom prizme oko njenе ose na izlaznoj pukotini P_2 monohromatorom dobija se skoro monohromatska svetlost tj. deo iz spektra u talasnem intervalu od nekoliko Å do nekoliko desetina Å.

U ovom radu detaljnije su ispitani spektri molekula i katjona hinolina i izohinolina. Pored toga ispitani su i ~~apsorpcioni~~ spektri izohinolina u vodenom rastvoru / $\text{pH} = 10$ /, u N-heksanu i alkoholu /gravik VI./. Vidimo da je oscilatorna struktura koja se dobija najizrazitija u N-heksanu /nepolarni ras-

tvarač/ dok je u alkoholu manje izražena, a u vodi najmanje. Njihovi intenziteti su podjednaki.

Spektar apsorpcije katjona i molekula izohinolina se znatno razlikuje po položaju traka, strukturi i intenzitetu. Traka katjona je pomerena u stranu većih talasnih dužina, odnosno manjih talasnih brojeva u odnosu na molekulski spektar, bez strukture je, a intenzitet jej je oko dva puta veći. Na grafiku I. vidi se ~~da je~~ apsorpcija hinolina katjona i molekula kao i spektar hinolinovog rastvora sa PH = 5,02. U intervalu od 34500 i 34800, talasnog broja nalazi se izobestična tačka, tj. tačka preseka ove tri apsorpcione trake. U idealnom slučaju sve tri apsorpcione trake seku se u jednoj tački, dok se pri eksperimentu može dobiti i manji trougao /kao u našem slučaju/ Sa grafikom se može odrediti konstanta disocijacije hinolina u osnovnom stanju. Isti je slučaj i za apsorpcioni spektar kod izohinolina /grafik II./, samo dok je kod hindina maksimum intenziteta katjona i molekula poklopljen, ovde je maksimum katjona pomeren na stranu većih talasnih dužina. Imamo isto tri spektralne krive sproscije koje se seku čineći mali trougao, a i kod njih odredjujemo konstantu disocijacije osnovnog stanja.

3. BAZICITET U OSNOVNOM /SINGLETNOM/ STANJU

Adicijom protona od strane neke baze dobija se katjonska kiselina čija jačina istovremeno predstavlja meru za bazicitet odgovarajuće baze. Tako će konstanta disocijacije pK_{BH^+} biti utoliko veća ukoliko je veći bazicitet ispitivanog jedinjenja:



pa logaritmovanjem

$$-\log K_{BH^+} = -\log /H_3O^+/ - \log \frac{B}{BH^+} \quad /3. 1./$$

$$-\log K_{BH^+} = pK_{BH^+} \quad /3. 2./$$

$$-\log /H_3O^+/ = pH \quad /3. 3./$$

$$-pK_{BH^+} = pH - \log \frac{B}{BH^+} \quad /3. 4./$$

Prema Lambert-Bear-ovom zakonu uvodi se u ovu jednačinu kojeficijent ekstincije katjonske kiseline E_+ , baze E_0 , kao i ekstincioni koeficijent u blizini preobražajne tačke ϵ . Tako se dobija formula pomoću koje se na spektrofotometrijskim putem merenjem može odrediti konstanta disocijacije osnovnog stanja.

$$pK_{BH^+} = pH - \log. \frac{E_+ - \epsilon}{\epsilon - E_0} \quad /3. 5./$$

Pri eksperimentu se bira pH vrednost u blizini probražajne tačke, a ekstincioni koeficijent kod talasnih dužina koje ne leže blizu izobestične tačke.

4. MERENJE FLUOROSCENTNIH SPEKTARA

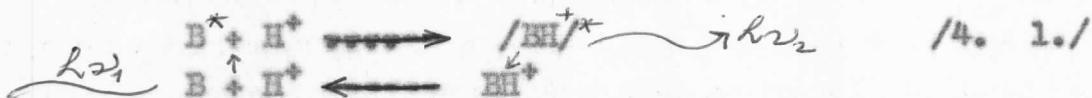
Snimanje ovih spektara vrši se uredjajem koji se naziva spektrofluorimetar čija je šema data na slici 4. 1. On sadrži kompletan spektrometar, plus dodatni element za pobudjivanje fluorescencije kod uzorka koji se nalazi u kiveti K ispred ulazne pukotine F_1 monohromatora. Dodatak za pobudjivanje sadrži živinu lampu kao izvor pobudjivačke svetlosti, kondenzorsko sočivo S, za fokusiranje što veće količine svetlosti od živine lampe na fluorescentni uzorak i filter F_1 kojim se odabira iz živinog spektra obično samo monohromatska svetlost jedne singletne linije čija je talasna dužina najbliža maksimumu dugotalasne apsorpcione trake fluorescentnog uzorka. Mi smo pri eksperimentu koristili kao pobudjivačku svetlost živinu liniju $\lambda = 3130 \text{ \AA}$. Pogodnim izborom pobudjivačke svetlosti i upotreboom snažnog kondenzorskog sistema sočiva i ogledala, može se postići znatan intenzitet fluorescentnije, što je od većeg značaja, jer je fluorescentna emisija gotovo uvek veoma slabog intenziteta. Zatim se fluorescentna svetlost pomoću monohromatora razlaže na spektar i rotiranjem prizme na izlaznu pukotinu F_2 dovodi svetlost pojedinih talasnih dužina, i detektorom meri intenzitet izlaznog snopa fluorescentne svetlosti. Merenjem fluorescencije za pojedine trake,

može se snimiti ceo fluorescentni spektar. Skrećanje skazaljke na mernom instrumentu se uzima za relativni intenzitet snopa fluorescencije svetlosti odredjene talasne dužine. Kao izvor pobudjivanja kod fluorescencije koristi se živina lampa visokog pritiska tipa "Hanau" Q 400 tako da filtrirana svetlost pada na zidove kivete u kojoj je luminicentni uzerak pod uglom od 30° . Kao filter koristi se UGL.l. od "Schott-a" debljine 5 mm i koncentracije reda 8×10^{-3} mol/lit.

Fluorescentni snimak katjona hinolina i izohinolina se dobija na sobnoj temperaturi, dok se molekulski spektari dobijaju tek na temperaturama tečnog azota tako da se na osnovu njih mogu dobiti podaci potrebni za odredjivanje konstante disocijacije u prvom pobudjenom singletnom stanju.

Posmatrajmo fluorescentni spektar 7,8-benzohinolina u kiselom /katjon/i baznom /molekul/rastvoru na sobnoj temperaturi. Fluorescencija katjona /kriva 1 sa slike 4.2./ ima maksimum u ultraljubičastom ili plavom području /4100 - 4400 Å/, tako da je spektar većim delom u vidljivom a manjem u ultraljubičastom delu spektra. Boja svetlosti je plava. Fluorescencija molekula /kriva 2/ je celokupna u ultraljubičastom području i javlja se samo pri niskim temperaturama, kako je već rešeno i to u rastvaračima kod kojih se izmedju fluorescentnog molekula i rastvarača može uspostaviti vodonični most, tako da se onemogući spin-orbitalna interakcija izmedju n i π elektrona koji gase fluorescenciju. Pored toga intenzitet fluorescencije u vodenom rastvoru je slab i kvantni prinos molekula i katjona je istog reda veličine. Fluorescentni spektar molekula je sa izraženom oscilatornom strukturom, dok je kod katjona bez nje. Fluorescentni spektar katjona nastaje kad se vodenom rastvoru ispitivane supstance koncentracije oko 10^{-4} mol/lit. doda odredjena količina H_2SO_4 što izaziva disocijaciju supstance, a ako se pak rastvoru doda NaOH, dobija se fluorescentni spektar molekula. Kako je vreme života pobudjenog stanja kod hinolina veoma malo, protolitička reakcija je nemerljiva. Posmatramo proces protolitičke

reakcije i propratni proces apsorpcije i fluorescencije supstanci u rastvoru:



Protolitička reakcija u rastvoru je ona reakcija pri kojoj H^+ prelazi od neke kiseline nabazu B, odigrava se veoma brzo i to ako su atomi izmedju kojih se vrši reakcija atomi kiseonika ili azota. Ako je jedan od partnera iz ove reakcije fluorescentni molekul /ili ion/ moguće je meriti brzinu protolitičke reakcije na osnovu fluorescentnih prelaza. Prema gornjoj relaciji /4.1./ molekul B /odnosno ion/ apsorbuje jedan foton $h\nu_1$, pri čemu dolazi do povećanja baziciteta i pobudjeni molekul B^* je u stanju da poveća akceptiran proton pri čemu nastaje pobudjeni ion $/\text{BH}^*/$. Verovatnoća za protolitičku reakciju je veća ukoliko je njena brzina veća i život trajanja fluorescentnog stanja kod molekula veći. Time se objašnjava odsustvo protolitičke reakcije kod hinolina, čime se tumači i mali broj pobudjenih molekula koji za vrlo kratko vreme življena pobudjenog stanja akceptiraju proton.

5. BAZICITET U PRVOM POBUDJENOM /SINGLETNOM/ STANJU

Afinitet, odnosno bazicitet i aciditet nekog jedinjenja dati su promenom slobodne energije F.

$$\Delta F = -RT \ln K = -RT \cdot 2,3 \ln K \quad /5. 1./$$

$$pK = -\log K \quad /5. 2./$$

$$\Delta F = 2,3 \cdot RT \cdot pK \quad /5. 3./$$

Odakle se vidi da je pK mera baziciteta ili aciditeta. Otuda se može merenjem pK pratiti promena baziciteta i aciditeta pod raznim uslovima.

Neke osobine molekule kao što su aciditet ili njihova sposobnost za izgradnju vodoničnog mosta, zavisi uopšte govoreći od elektronske strukture, te je Förster prepostavio

da su navedene osobine u pobudjenom elektronском stanju, različite u poređenju u istim sa osnovnim. Ovaj teorijski očekivani efekt može se posmatrati ukoliko se odgovarajuća ravnoteža disocijacije zaista uspostavi za vreme kratkog trajanja pobudjenog stanja fluorescentnih molekula koje iznosi od 10^{-8} do 10^{-7} sek. To je omogućeno praćenjem promene fluorescentnih i apsorpcionih spektara jedinjenja sa promenom pH sredine. Dok se pomoću apsorpcionih spektara ispituje stanje disocijacije nepopudjenih molekula, fluorescentni spektar je određen stanjem disocijacije pobudjenih molekula. Ukoliko se pak, ravnoteža ne uspostavi za vreme trajanja pobudjenog stanja, onda je stanje disocijacije u osnovnom i pobudjenom stanju identično, pa će se i apsorpcioni preobražaj poklapati sa fluorescentnim. Eksperimentalno se mogu zapaziti velika odstupanja apsorpcionih i fluorescentnih preobražaja, što govori o nezavisnom uspostavljanju ravnoteže u pobudjenom i osnovnom stajaju. Protolitička reakcija je reakcija od koje proton prelazi sa kiseline AH^m na bazu B^n .



/5. 4./

odigrava se veoma brzo kada su atomi izmedju kojih se vrši promena razmene protona, atomi kiseonika ili azota. Ako je jedan partner u reakciji fluorescentni molekul, moguće je merenje brzine protolitičke reakcije na osnovu fluorescentnog preobražaja.

Prva posmatranja fluorescentnih preobražaja u odnosu na apsorpciona nalazimo još kod Webera. On je uočio činjenicu da pri pobudjivanju u dugotalasnem utraljubičastom području fluorescentni spektar 1-naftilamin - 4-sulfonata u jako alkalnim sredinama leži prema znatno dužim talasnim dužinama nego u neutralnim sredinama, dok je apsorpcioni spektar ostao isti. Tačnijim ispitivanjem je pokazano da se promenom fluorescentnog spektra /ljubičasto-plave boje u zeleno/ ne vrši kontinualnim pomeranjem ka dužim talasima već nestajanjem jednog maksimuma i pojavom drugog. Dolazi dakle, do jednog

fluorescentnog preobražaja kao što bi se moglo očekivati kod jedne ravnoteže zavisne od pH, između dve različite fluorescentne supstance. Iz nepromjenjenosti apsorpcionih spektara zaključuje se da je takva ravnoteža neegzistirajuća kod molekula u osnovnom stanju. Kasnije su pronađene slične promene i kod LiB naftola, naftalina, akridina itd. Iz ovih promena fluorescentnog spektra može se proceniti konstanta pK u prvom pobudjenom elektronском /singletnom/ stanju, ako se uzme da je ona jednaka pH vrednosti kod koje se dešava fluorescentni preobražaj nezavisan od apsorpcionog.

Metodi za izučavanje konstanti disocijacije u prvom pobudjenom stanju su Föster-Welerov, i drugi preko energijskih odnosa u procesu emisije i apsorpcije koje se mogu dobiti na osnovu apsorpcionih i fluorescentnih pojava sa promenom pH sredine. Promena slobodne energije osnovnog i prvog pobudjenog singlednog stanja iznose:

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S \quad / 5. 5. /$$

$$\Delta F^* = \Delta H^* - T \Delta S^* \quad / 5. 6. /$$

ΔH i ΔH^* su reakcione entalpije osnovnog i pobudjenog stanja, a ΔS i ΔS^* odgovarajuće entropije, T - apsolutna temperatura. Ovo je vezano sa spektralnom promenom apsorpcionih i fluorescentnih spektara pri prelazu od kiseline /BH/ ka odgovarajućoj bazi /B/ na osnovu koga se može pisati:

$$\Delta H - \Delta H^* = \Delta E_{BH} - \Delta E_B \quad / 5. 7. /$$

ΔE_{BH} - odgovarajuća promena energije koja odgovara o, o prelazu dugotalasne apsorpcione trake kiseline, a ΔE_B - analogna veličina za odgovarajuću bazu. Pod pretpostavkom da su u prvoj aproksimaciji entropije disocijacije osnovnog i pobudjenog stanja jednake dobija se:

$$\Delta F - \Delta F^* = \Delta E_{BH} - \Delta E_B \quad / 5. 8. /$$

$$pK^* = pK - \frac{\Delta E_{BH} - \Delta E_B}{2,3 \cdot RT} \quad / 5. 9. /$$

na sobnoj temperaturi /293°K/

$$pK^* = pK - 2,3 \frac{\tilde{\nu}_B - \tilde{\nu}_{BH}}{RT} \quad / 5. 10. /$$

gde su $\tilde{\nu}_{B+}$ i $\tilde{\nu}_B$ odgovarajući talasni brojevi u $\text{K} / \text{lo}^3 / \text{cm}^{-1}$, o, o prelaza dugotalasne aprespcione trake kod kiseline i odgovarajuće baze. Tako se dobija jednačina za izračunavanje konstanti disocijacije prvog pobudjenog singletnog stanja na osnovu konstanti disocijacije osnovnog.

Samo odredjivanje konstanti disocijacije u pobudjenom stanju pK_* , pokazalo se kao važno jer pokazuje s jedne strane da ove supstance u pobudjenom stanju postaju znatno jače baze, a s druge strane došlo je do razdvajanja apsorpcionih traka kod molekula i katjona.

6. KONSTANTE DISOCIJACIJE U OSNOVNOM I PRVOM POBUDJENOM /SINGLETNOM/ STANJU KOD HINOLINA I IZOHINOLINA

Sa grafika I i II i formule /3. 5./

$$pK = \text{pH} - \log \frac{\epsilon_f - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_0}$$

ϵ_f - ekstincioni koeficijent katjona /pH = 2/

ϵ_0 - " " molekula /pH = 10/

ϵ - " " u blizini preobražajne tačke /pH = 5,02

za hinolin koncentracije $c = 4,6 \cdot 10^{-4}$ mol/lit.

$$\text{pH} = 5,02$$

$$\epsilon_f = 0,95$$

$$\epsilon_0 = 0,40$$

$$\epsilon = 0,70$$

$$\tilde{\nu} = 3,25 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \quad pK_1 = 5,02 - \log \frac{0,95 - 0,70}{0,70 - 0,40}$$

$$\lambda = 3076 \text{ \AA} \quad pK_1 = 5,1$$

$$\epsilon_f = 0,11$$

$$\epsilon_0 = 0,44$$

$$\epsilon = 0,28$$

$$\tilde{\nu} = 3,85 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \quad pK_2 = 5,02 - \log \frac{0,11 - 0,28}{0,28 - 0,44}$$

$$\lambda = 2620 \text{ \AA} \quad pK_2 = 4,99$$

$$pK = 5,0$$

Za izochinolin koncentracije $c = 3,87 \cdot 10^{-5}$ mol/lit.

pH = 5,33

$$C_1 = 0,50$$

$$\epsilon = 0,46$$

E₁ = 0.38

$$E_a = 0,38 \quad pK_1 = 5,33 - \log. \frac{0,50 - 0,45}{0,45 - 0,38}$$

$$\nu = 3,15 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = 3177 \text{ \AA}$$

$pK_1 = 5,5$

$$\mathcal{E}_+ = 0,22$$

$$E_0 = 0,46$$

$$E = 0.30$$

$$pK_2 = 5,33 - 10. \quad \frac{0,22 - 0,30}{0,30 - 0,46}$$

$$\tilde{\nu} = 3,9 \cdot 10^{+4} \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = 2564 \text{ \AA}$$

$$pK_2 = 5,6$$

pK = 5,5

Izračunavanje konstanti disocijacija u prvom pobudjenom stanju vrši se pomoću grafika III. i IV. preko σ_{prel} prelaza koji se uzima kad se poklapaju maksimumi dugotalasne apsorpcione trake sa kratkotalasnim oscilatornim maksimumom fluorescencije. Ukoliko se oni ne poklapaju tada je σ_{prel} određen presekom apsorpcionih i fluorescentnih spektara kada se oni dovedu na istu visinu i pomoću formule /5. 10./

$$pK = pK - 2,3 \cdot \tilde{2}_{B_4} - \tilde{2}_B /$$

ν_{β_4} - talasni broj c, o prelaza kod katjona u $K \text{ cm}^{-1}$

2 -

Za hinolin

$$\tilde{\omega}_B = 31,9 \text{ K cm}^{-1}$$

$$\tilde{\gamma}_{BH} = 28,5 \text{ K cm}^{-1}$$

$pK = 5.04$

$$pK^* = 12.8$$

за изохроматик

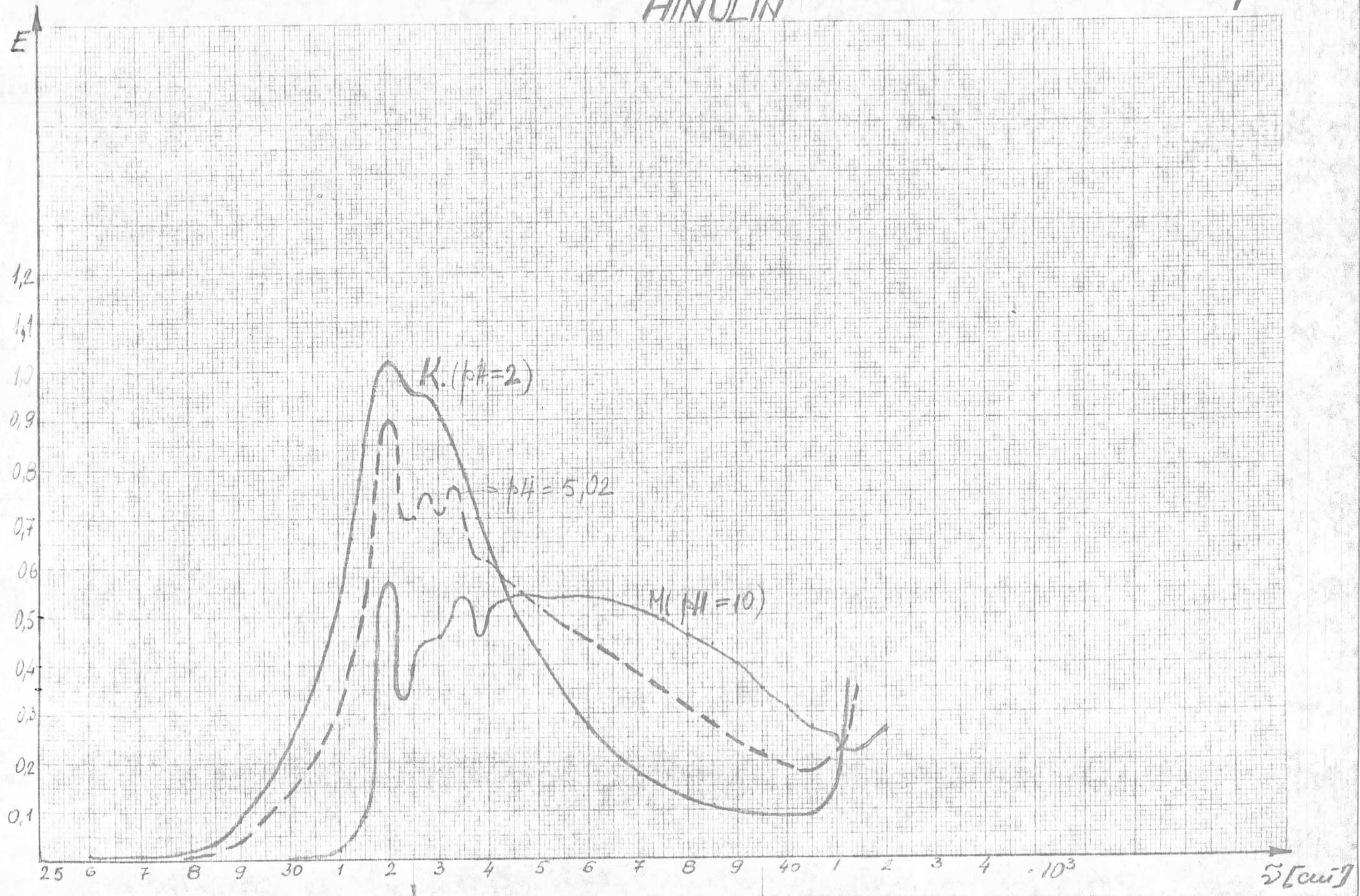
$$\gamma_{B^4} = 28,8 \text{ K cm}^{-1}$$

$$\gamma_B = 31,3 \text{ K cm}^{-1}$$

$$pK = 5,5$$

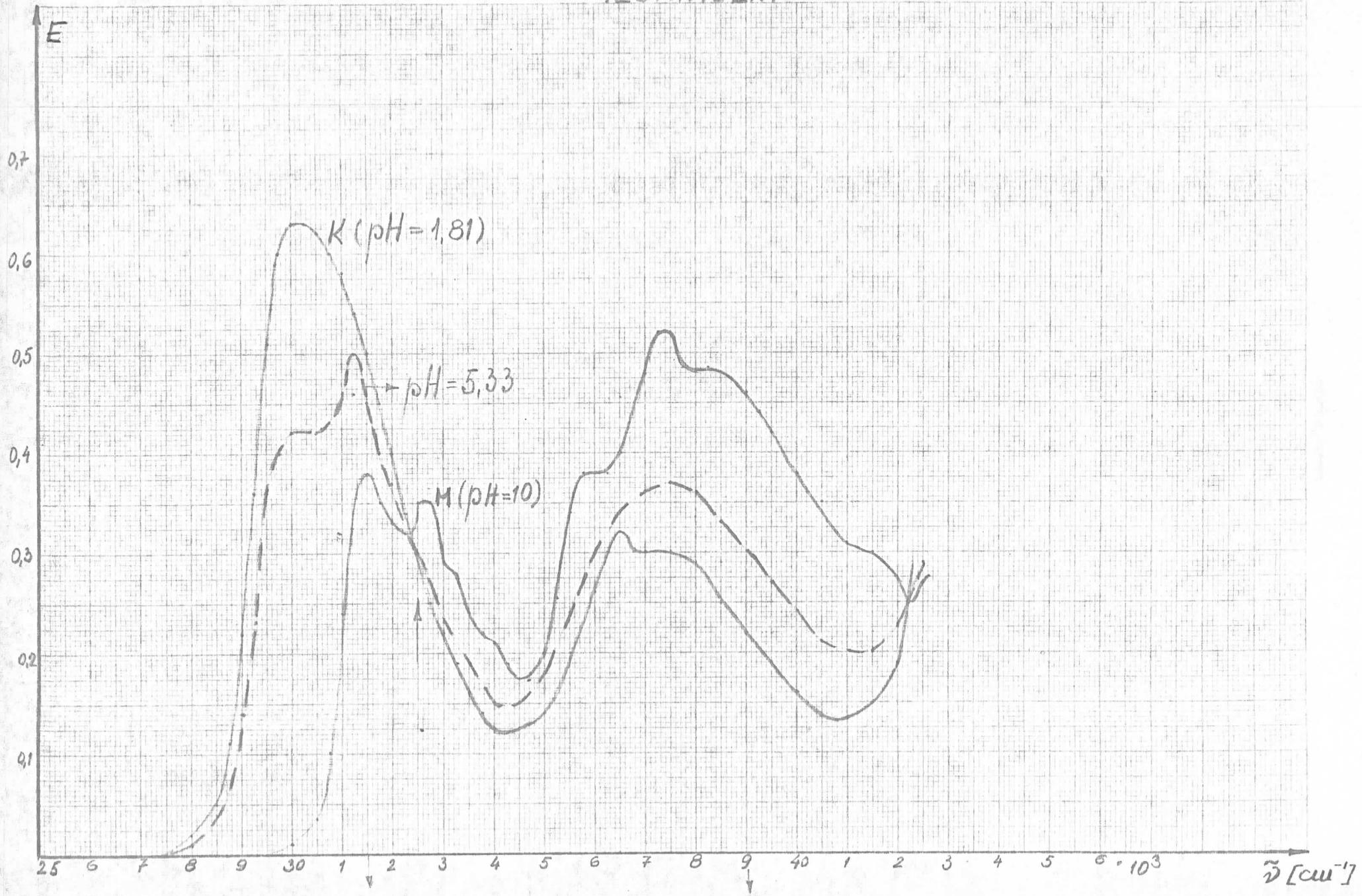
$$pK^* = 11,2$$

HINOLIN



IZOHINOLIN

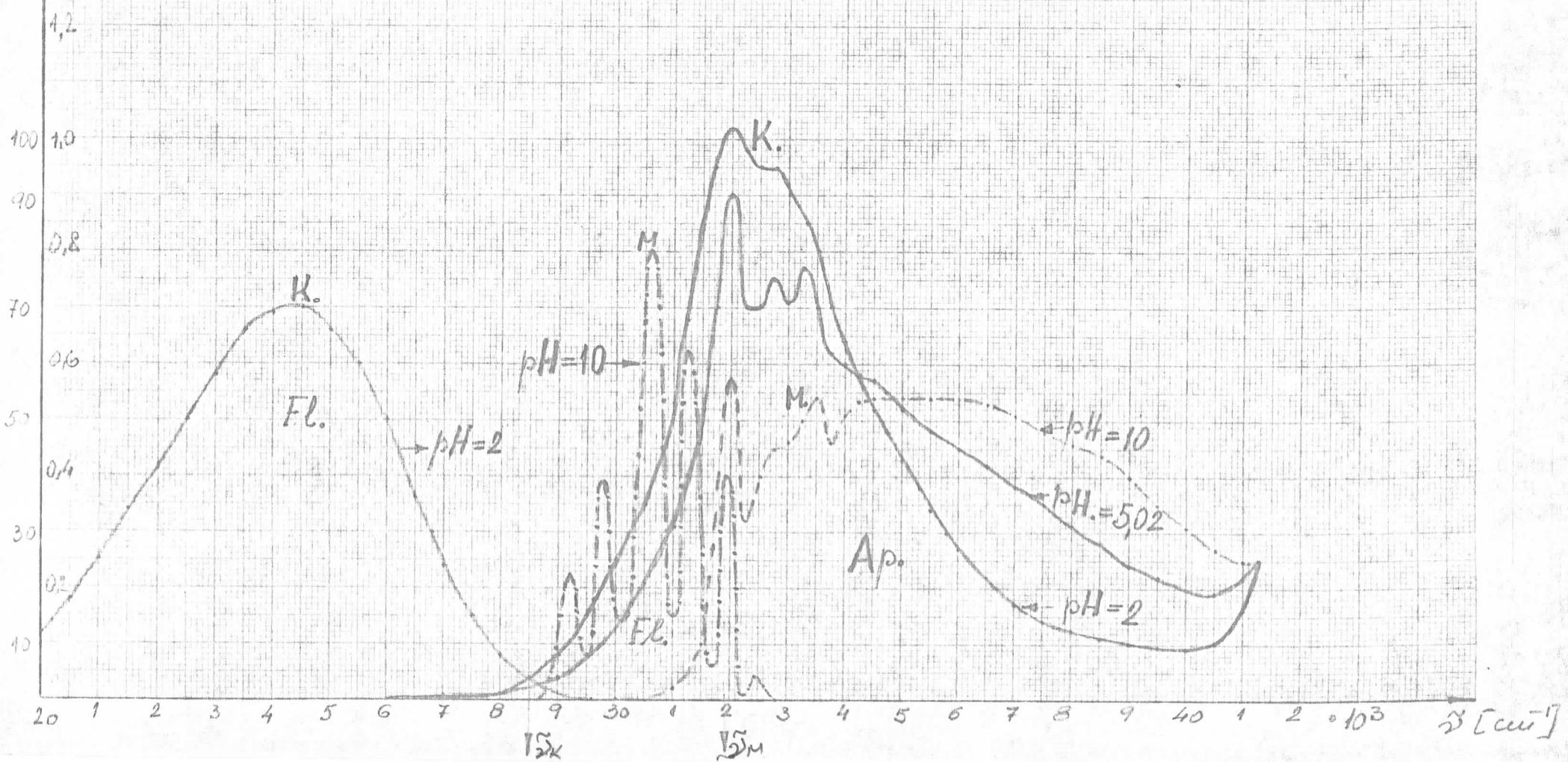
11



HINOLIN

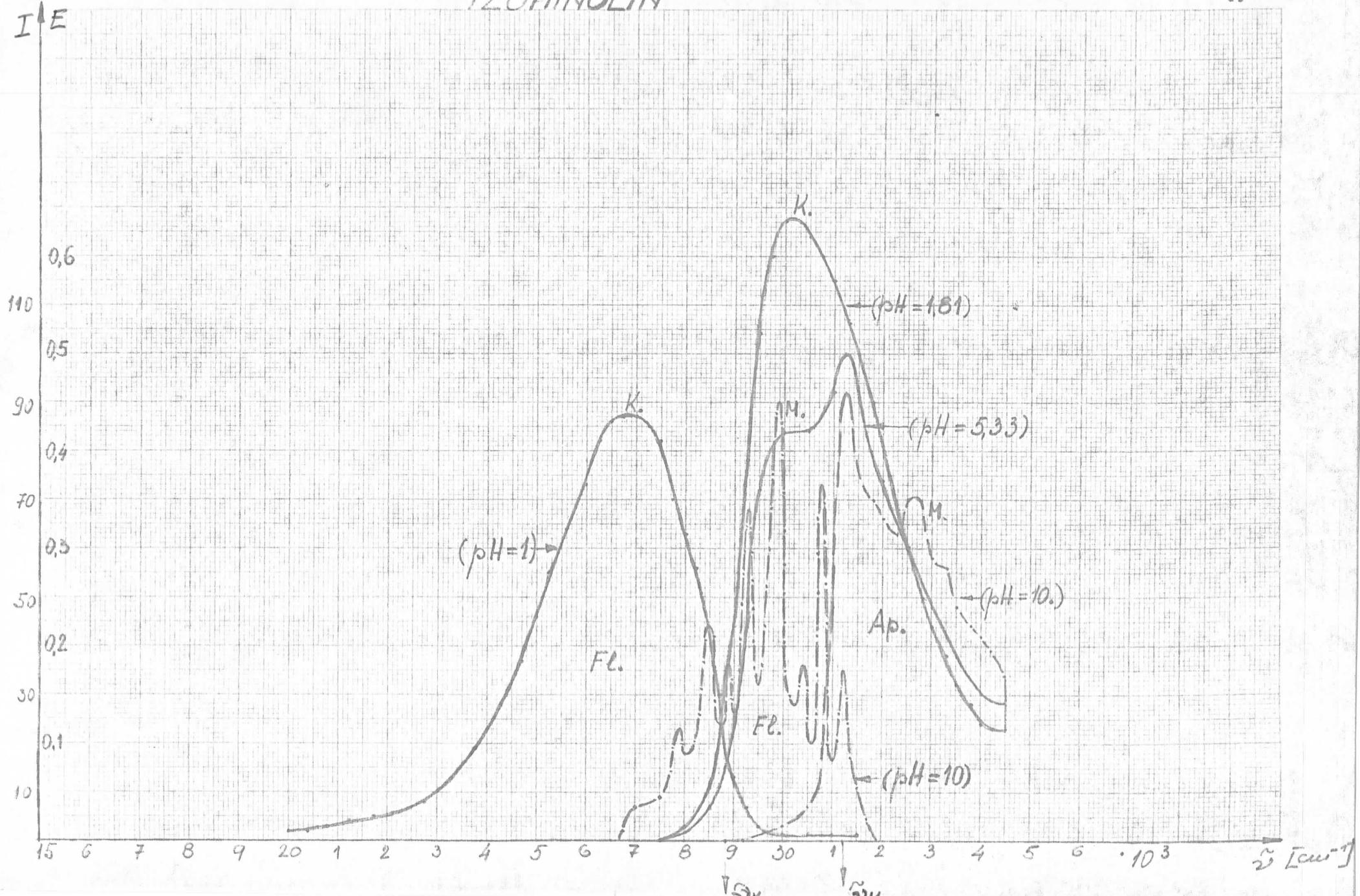
III

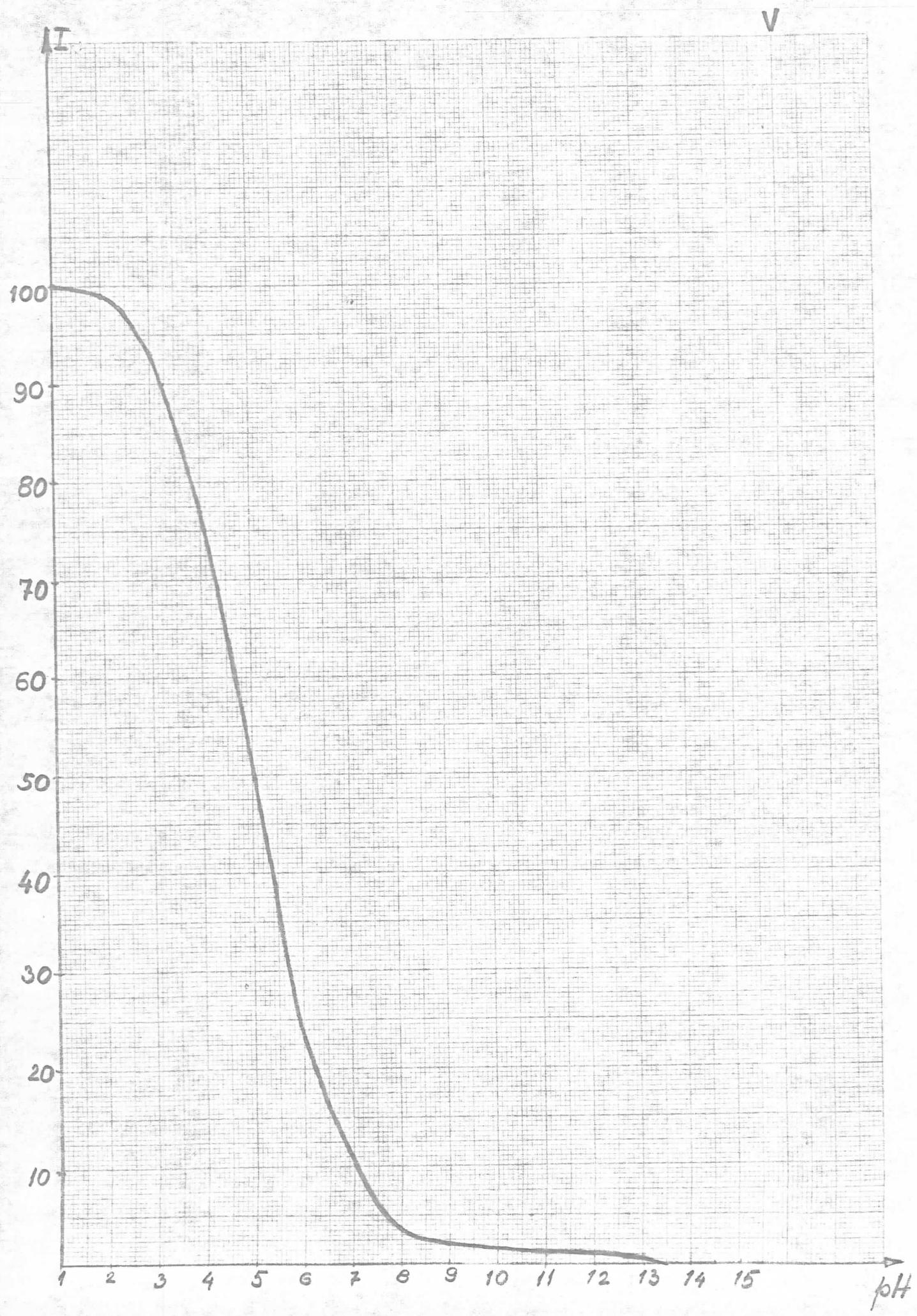
I E



IZOHINOLIN

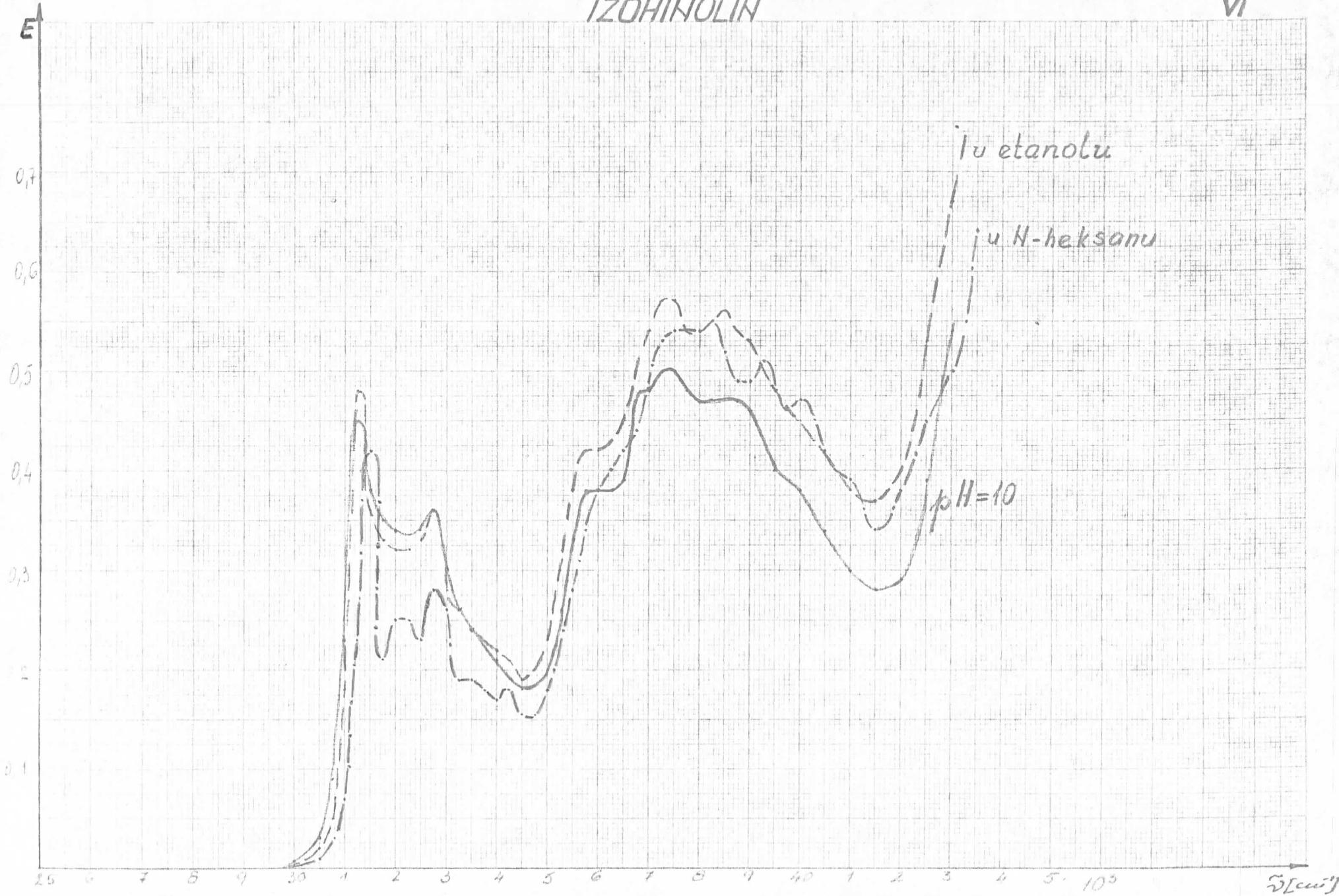
IV





IZOHINOLIN

VI



Z A K L J U Č A K

Zadatak rada bio je izračunati konstante disocijacije osnovnog i prvog pobudjenog /singletnog/ stanja kod hinolina i izohinolina. Rad se sastoji iz teorijskog i eksperimentalnog dela.

U teorijskom delu dat je teorijski prikaz nastanka elektronskih spektara kod višeatomskih molekula, zatim su običajeni posebno elektronski apsorpcioni spektar, a posebno elektronski emisioni /fluorescentni i fosforoscentrni/ spektrovi.

Eksperimentalni deo je imao za zadatak da potvrdi razmatranja u teorijskom delu o elektronskim spektrima višeatomskih molekula. Na osnovu grafika elektronskih apsorpcionih spektara izračunata je konstanta disocijacije u osnovnom stanju kod hinolina i izohinolina.

Na osnovu grafika elektronskih apsorpcionih i fluorescentnih spektara preko 0,0 prelaza i tački preobražaja apsorpcije i fluorescencije izračunata je konstanta disocijacije prvog pobudjenog/singletnog/stanja/.

LITERATURA

1. Dr. Ivan Janić, Novi Sad 1970.: 587-594
2. Dr. Ivan Janić, Zbornik radova P.M.F-Srednji Život prvog pobudjenog /singletnog/ stanja kod hinolina i nekih benzo i metil hinolina;
3. Dr. Ivan Janić, Liminescencija i struktura 3 - metilizohinolina, Novi Sad 1961.god.
4. Dr. Ivan Janić, Eksperimentalne vežbe iz atomske fizike /II deo/
5. Hoag-korff, Elektronska i nuklearna fizika, Beograd 1962 /lož-116/
6. Dr. Ing.D.Ivanović i ing.V.Vučić, Atomska i nuklearna fizika, Beograd 1966. god.: strana od 198-224
7. V.N.Kondratjev, Struktura atoma i molekula, Beograd 1966. od 237-310
8. G.R.Harison, R.C.Lord, J.R. Loofbaurow, Beograd 1965. str.212-243
9. B.Bjurić, Ž.Ćulum, Fizika V deo, Beograd 1970. strana 463-472.
- 10 АКАДЕМИК А.Н. ТЕРЕНИН, ФОТОНИКА МОЛЕКУЛ КРИСТАЛЕЙ И РОДСТВЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ЛЕНИНГРАД 1967
стр. 15-155
- 11 И.В. САВЕЛЬЕВ, КУРС ОБЩЕЙ ФИЗИКИ, МОСКВА 1968 стр.297-301

