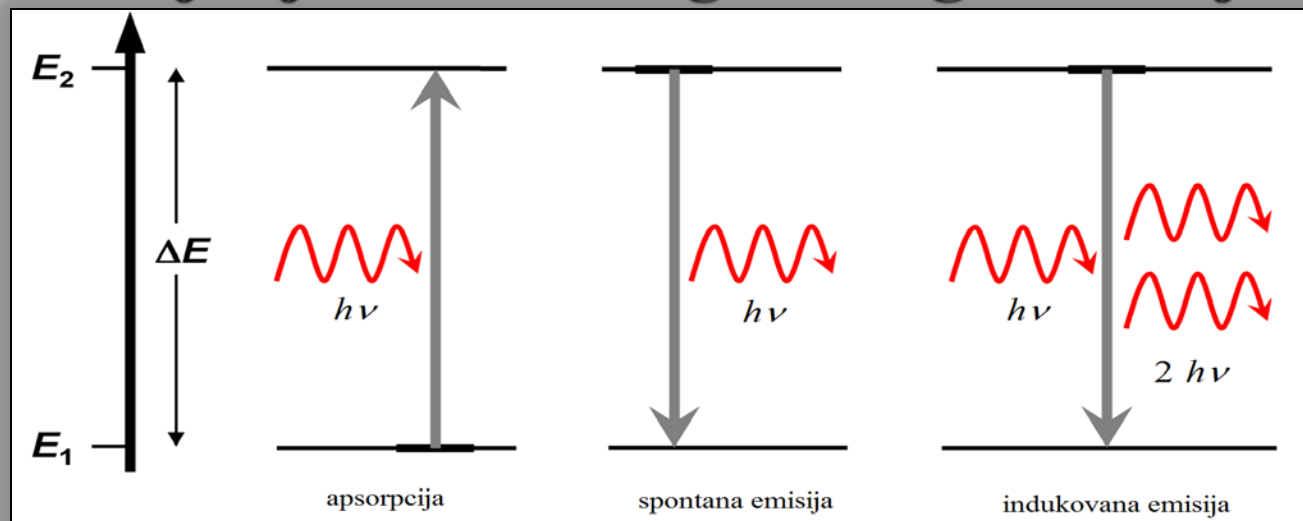


**Dr Jasmina Dimitrić Marković, redovni profesor**  
**Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu**  
[markovich@ffh.bg.ac.rs](mailto:markovich@ffh.bg.ac.rs)

# **Uvod u teoriju molekulskih spektara**

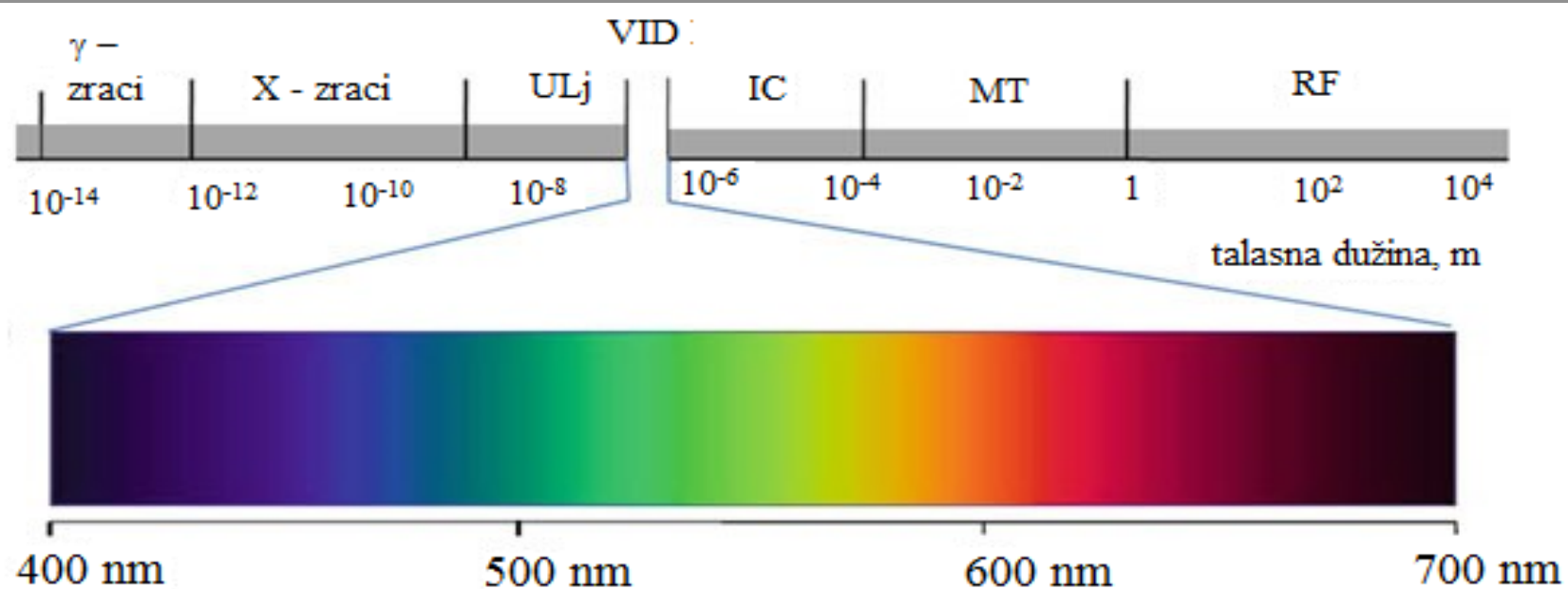
- **spektroskopija** – nauka o spektrima
- deli se na spektrofiziku i spektrohemiju
- molekulska spektroskopija se bavi proučavanjem promena energetske stanja molekula koje nastaju u procesima interakcije zračenja i materije, procesima **apsorpcije, emisije ili rasejanja** elektromagnetskog zračenja



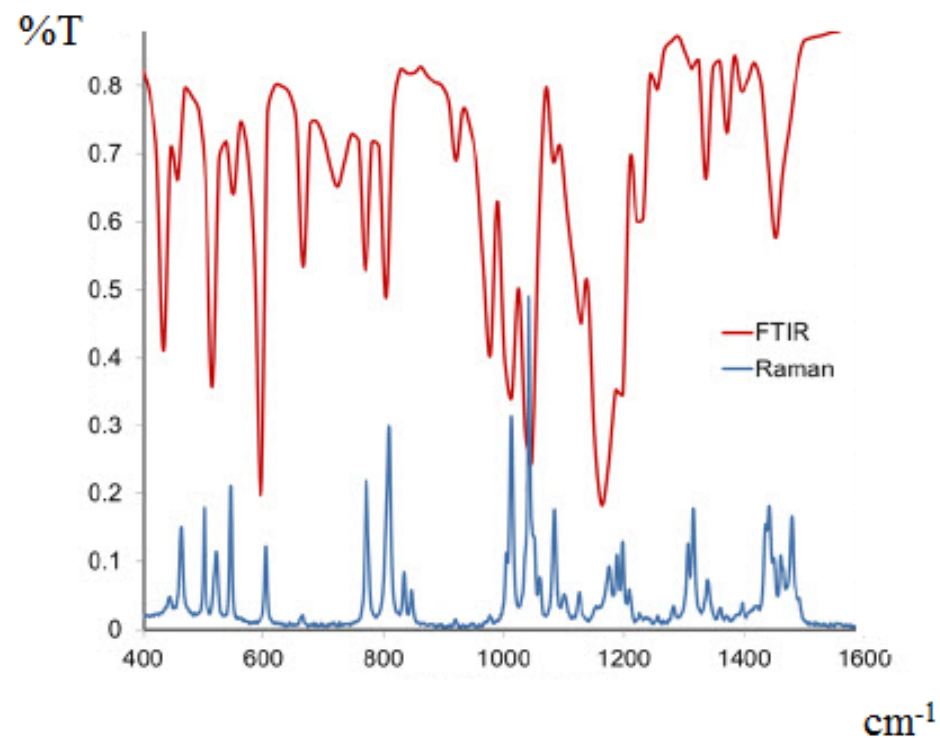
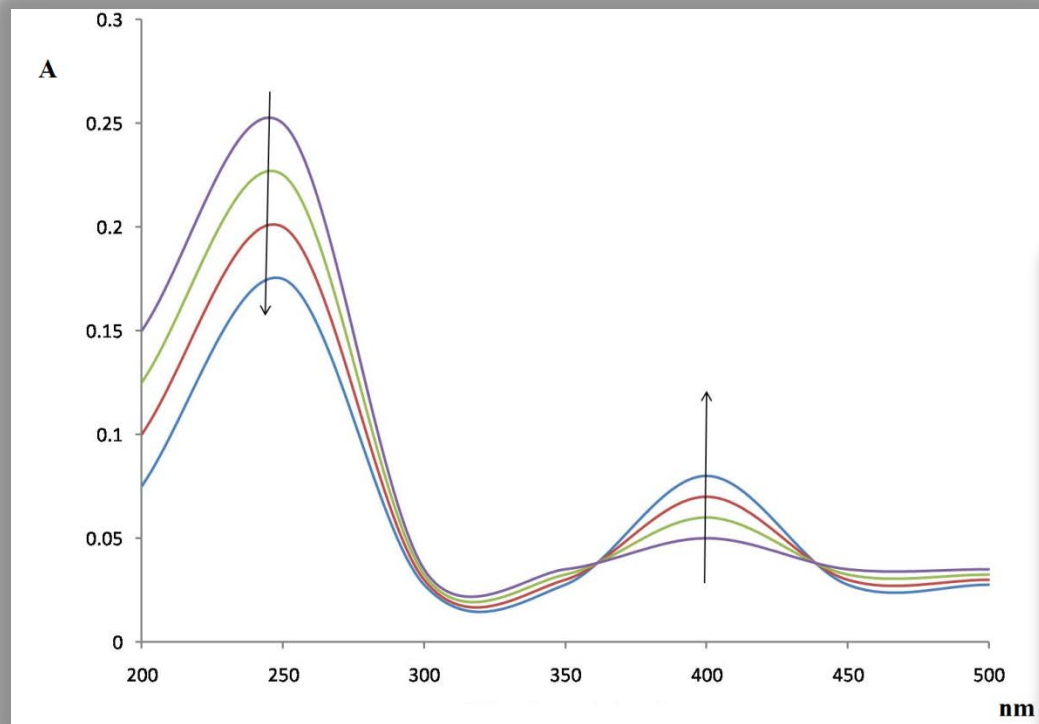
# **Osnovni pojmovi u spektroskopiji, veličine i jedinice**

- **spektar** - je niz elektromagnetskih radijacija uređen po talasnim dužinama, talasnim brojevima ili frekvencijama
- elektromagnetsko zračenje obuhvata opseg talasnih dužina od  **$10^{-4}$ - $10^{13}$  nm**
- taj opseg se naziva **elektromagnetski spektar zračenja (EMSZ)** i po konvenciji se deli na oblasti

| <b>Oblast EMS</b>                                                                                                                                     | <b>Vrsta prelaza</b>                                         | <b>Vrsta spektra</b>   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------|
| $\gamma$ (MeV);<br>$\gamma < 0,05\text{nm}$                                                                                                           | nuklearni prelaz                                             | nuklearni              |
| rentgenska (KeV)<br>0,05 -10nm                                                                                                                        | prelazi unutrašnjih elektrona                                | elektronski            |
| ULj (eV);                      VID (eV);<br>daleka (100-200nm)        380 -780nm<br>bliska (200 - 380nm)        (26000 -13000cm <sup>-1</sup> )       | prelazi valentnih elektrona                                  | <b>elektronski</b>     |
| IC (10 <sup>-3</sup> eV)<br>bliska (13000 - 4000 cm <sup>-1</sup> )<br>srednja; (4000 - 400 cm <sup>-1</sup> )<br>daleka (400 - 20 cm <sup>-1</sup> ) | molekulske vibracije                                         | <b>vibracioni</b>      |
| MT<br>3 mm - 300 mm<br>(3,3 - 0,033 cm <sup>-1</sup> )                                                                                                | molekulske rotacije;<br>promena orijentacija spina elektrona | <b>rotacioni i EPR</b> |
| RF > 300mm                                                                                                                                            | promena orijentacija spina jezgra                            | <b>NMR</b>             |



# Prikazivanje spektara



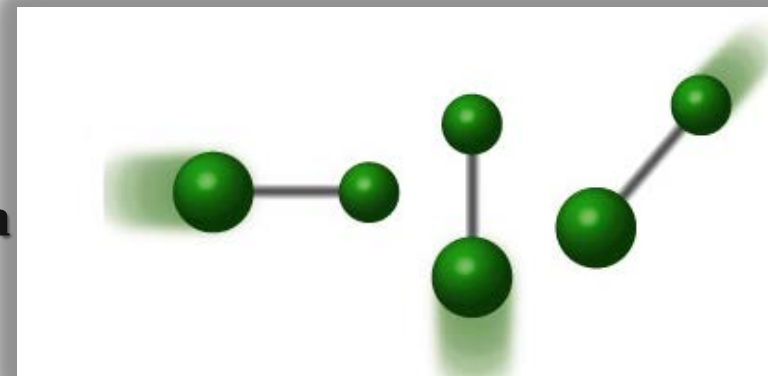


# Vrste molekulskih kretanja i odnosi njihovih energija

- **molekulski spektri su znatno složeniji od atomskih, linijskih spektara**
- **molekuli poseduju više oblika kretanja**
- **pojava više vrsta molekulskih spektara koji se međusobno razlikuju u izgledu kao i oblastima EMSZ, posledica je promene ne samo elektronske već i vibracione i rotacione energije molekula**

**Translacija**, slobodno, nekvantirano, kretanje molekula kao celine (kretanje centra mase molekula)

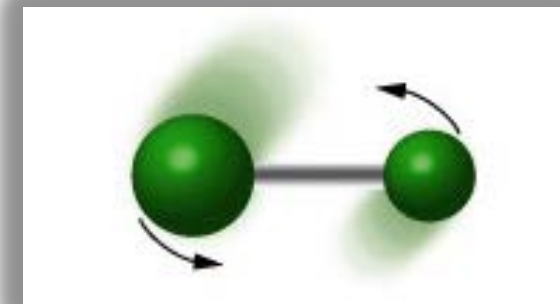
- u zapremini makroskopskih dimenzija ova energija zavisi samo od temperature i može se menjati na proizvoljan način
- ovo kretanje kao nekvantirano nije bitno za pojavu molekulskih spektara



translacija

**Rotacija**, okretanje molekula kao celine oko ose koja prolazi kroz centar mase molekula

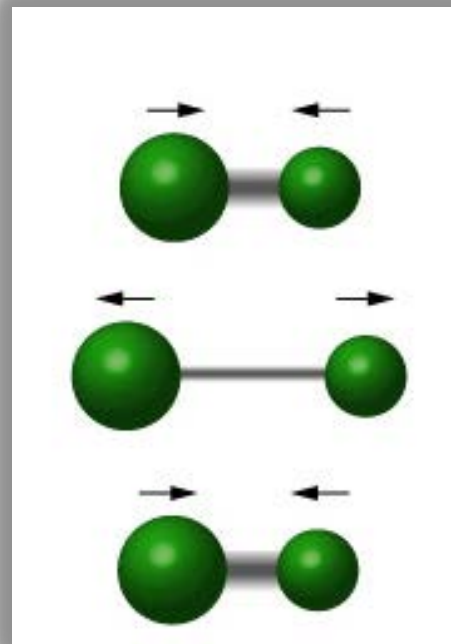
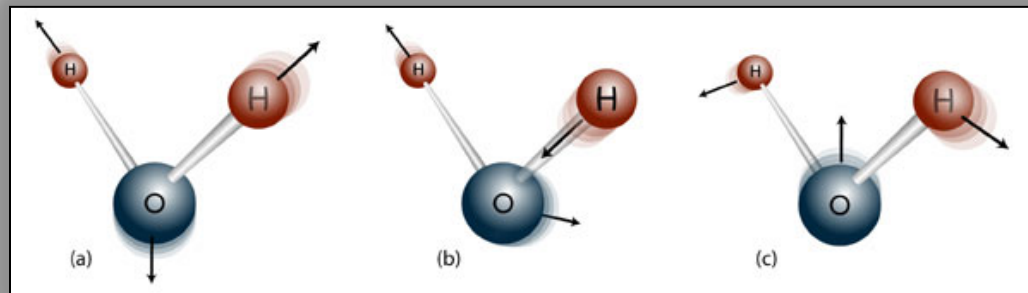
- rotaciono kretanje je manje ili više složeno što zavisi od broja atoma, mase atoma i geometrije molekula
- najjednostavnije je kod dvoatomskih molekula a kod višeatomskih molekula je složenije usled mogućnosti rotacije oko više osa rotacije



rotacija

**Vibracija**, oscilovanje atoma u molekulu oko ravnotežnih položaja

- amplituda vibracija zavisi od mase atoma (ako su teži ona je manja) i jačine veze između atoma
- sva kretanja molekula koja su kvantirana se nazivaju **unutrašnja kretanja** a njihova energija **unutrašnja energija molekula**



**vibracija**

# Vrste molekulskih spektara

➤ molekulski spektri se dele na:

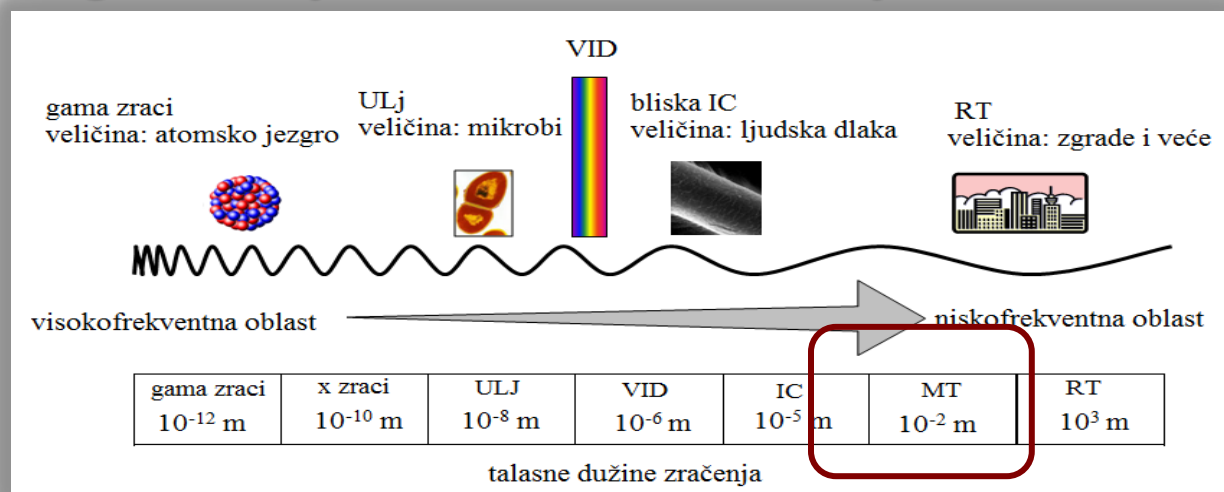
- rotacione
- vibraciono-rotacione (VR) i
- elektronsko-vibraciono-rotacione (EVR)

➤ bez obzira o kom se prelazu radi, energija prelaza između bilo koja dva energetska nivoa mora zadovoljavati Borov uslov frekvencije:

$$h\nu = \Delta E = E' - E''$$

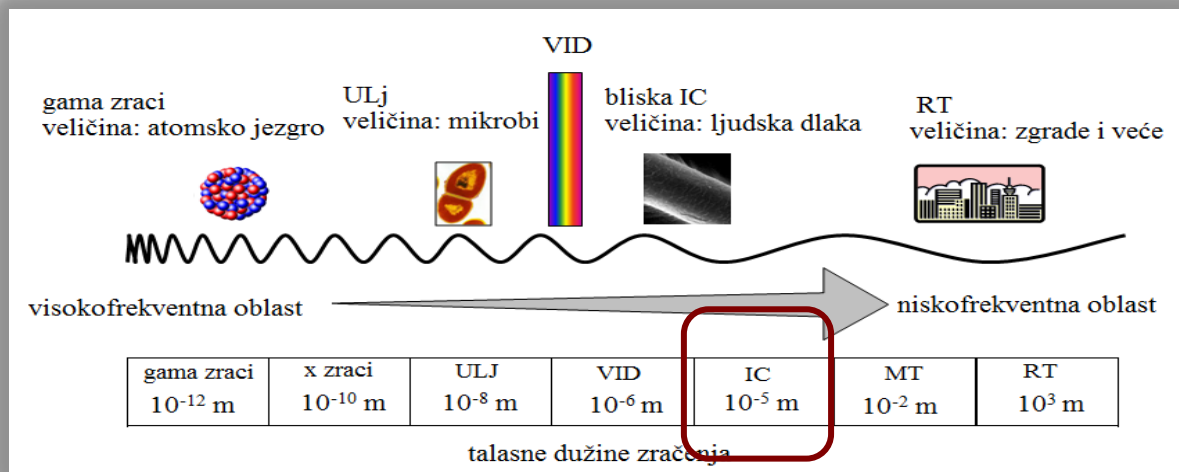
# Rotacioni spektri

- posledica su (kod dvoatomskih molekula) prelaza između rotacionih nivoa molekula u okviru jednoga vibracionog i jednog elektronskog stanja
- energija im je oko  $10^{-4}$  eV (**0,1 - 200  $\text{cm}^{-1}$** )
- energija kvanata rotacionog kretanja nalaze se u **dalekoj IC i MT oblasti EMSZ**



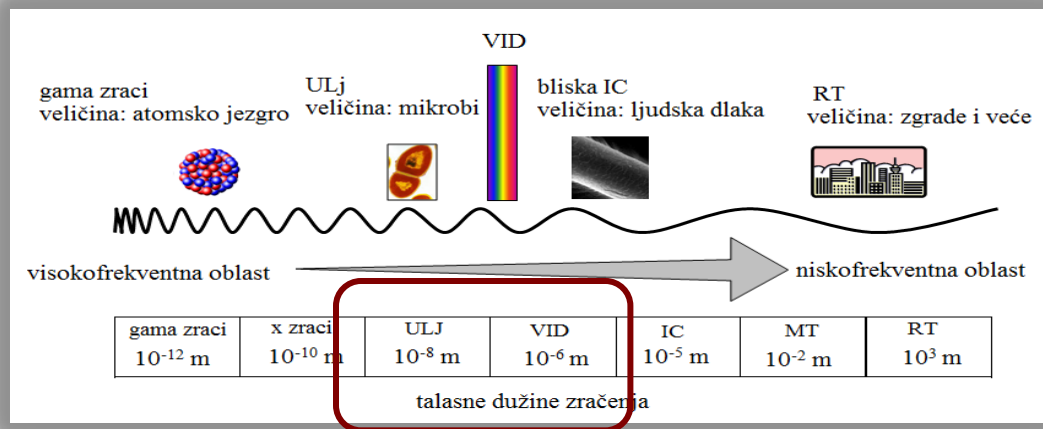
# Vibraciono-rotacioni spektri

- nastaju (kod dvoatomskih molekula) prelazima između rotacionih i vibracionih nivoa molekula jednoga elektronskog stanja
- energija im je oko  $10^{-2}$  eV ( **$50 - 4000 \text{ cm}^{-1}$** ) (**srednja IC oblast EMSZ**)



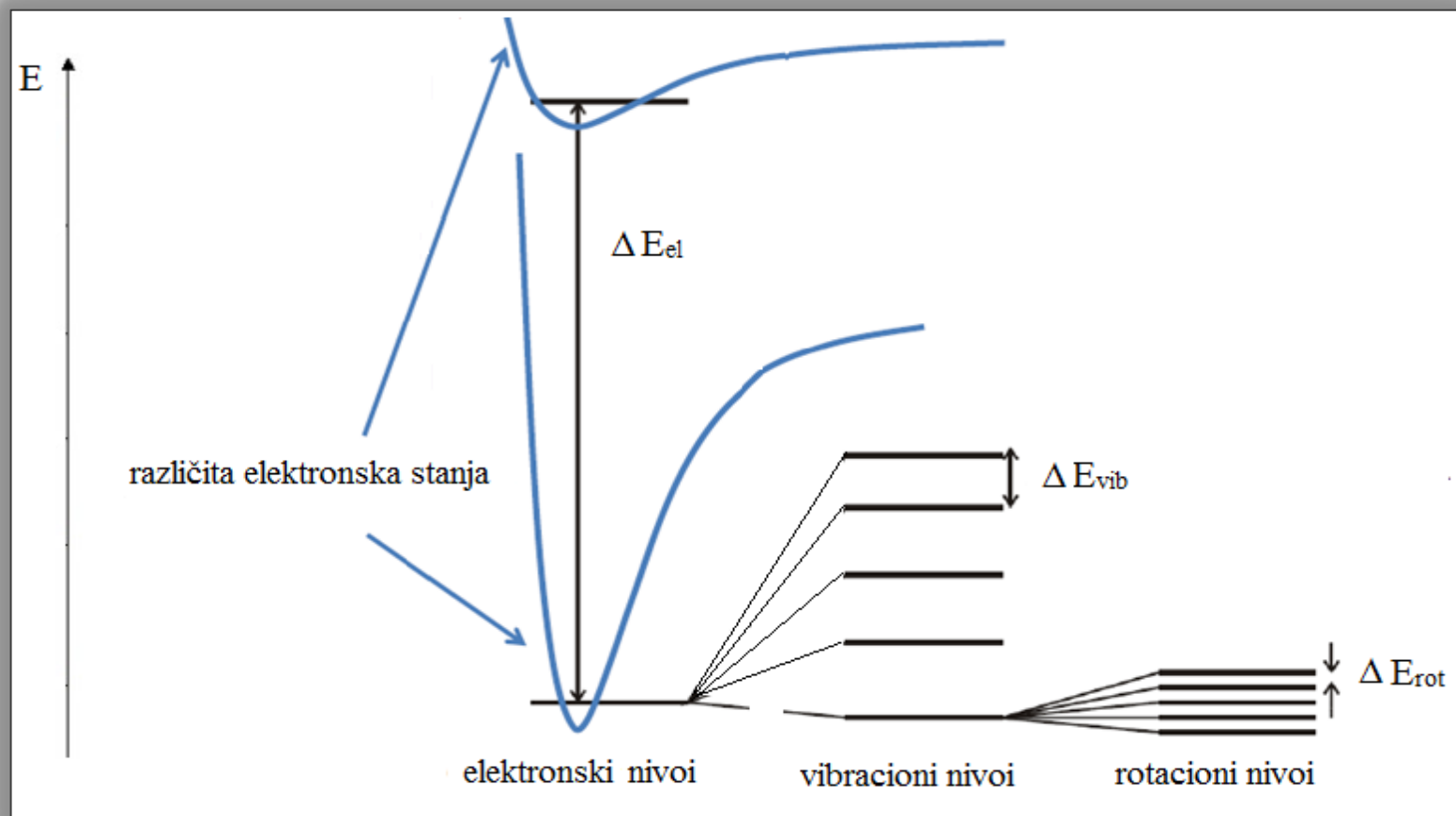
# Elektronsko-vibraciono-rotacioni spektri

- nastaju prelazima između rotacionih i vibracionih nivoa dva elektronska stanja
- struktura im je složenija od VR spektara
- energija im je **reda eV (ULj, VID)**  
(10 000 - 100 000 cm<sup>-1</sup>)



- kako u svojoj strukturi imaju i rotacione i vibracione prelaze njihov izgled je znatno složeniji i sadrži veliki broj linija koje se okupljaju u grupe koje se nazivaju **trake**

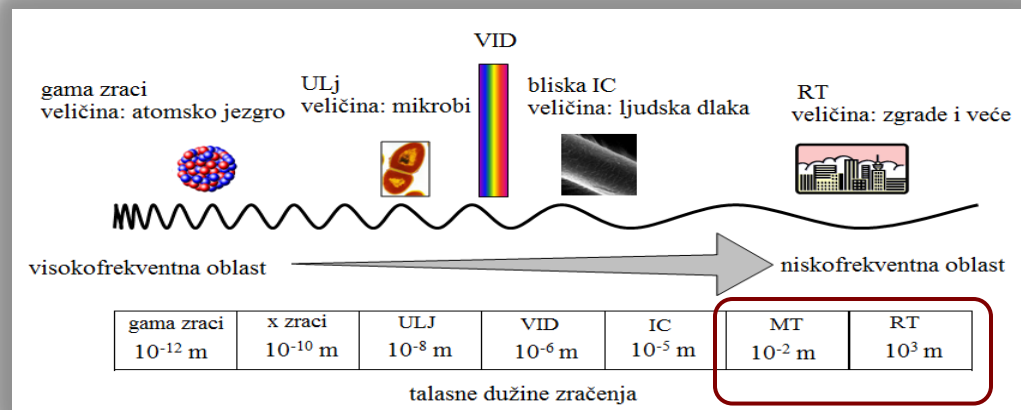
# Elektronski vibracioni i rotacioni prelazi u slobodnom dvoatomskom molekulu





# Rezonantni spektri (EPR ili NMR)

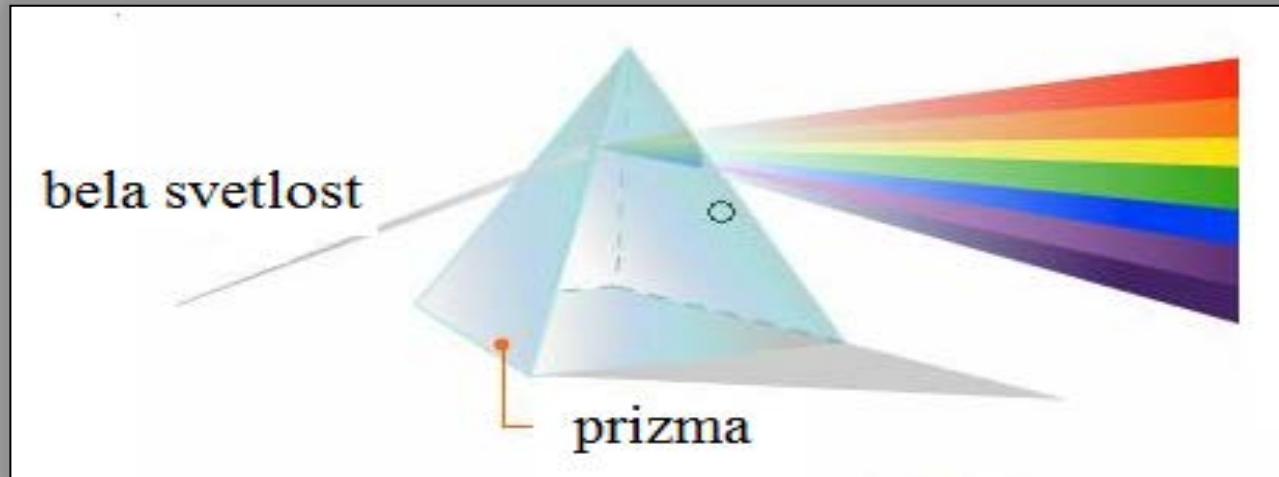
- nastaju kao posledica promene energije molekula usled promene orijentacije spina elektrona (EPR) ili spina jezgra (NMR)
- karakteristični su za molekule koji imaju nesparene elektrone ili jezgra koja imaju rezultujući spin
- javljaju se u **MT (EPR) i RF (NMR) oblasti EMSZ**



# Kvantizacija energije, spektroskopija i kvantna mehanika, istorijski razvoj kvantne teorije

- **spektroskopija** je eksperimentalna nauka koja se bavi fenomenima apsorpcije, emisije ili rasejanja zračenja od strane atoma i molekula
- **kvantna mehanika** ima teorijski pristup u objašnjavanju datih fenomena

- **1665. Njutn postavlja eksperimente o disperziji bele svetlosti pomoću prizme**
- **1860. Bunzen i Kirkof počinju sa razvojem spektroskopije sa prizmom kao disperzionim elementom**



**Klasična Njutnova mehanika nije bila u mogućnosti da objasni fenomene kao što su:**

➤ **zračenje crnog tela**

➤ **fotoelektrični efekat**

➤ **Komptonov efekat**

➤ **tolptni kapacitet tela u čvrstoj fazi na 0K**



**Max Planck**



**Max Born**

**Albert Einstein**



**Paul Dirac**

**Niels Bohr**



**Louis de Broglie**



**Erwin  
Schrodinger**



**Werner Heisenberg**



- 1900. godine nemački naučnik **Max Planck\*** postavlja svoju revolucionarnu teoriju o **kvantizaciji energije**
  
- Plankova kvantna mehanika bila je uspešna u objašnjenju:
  - spektra H atoma
  - zračenja crnog tela
  - toplotnog kapaciteta čvrstih tela na 0K
  - fotoelektričnog efekta

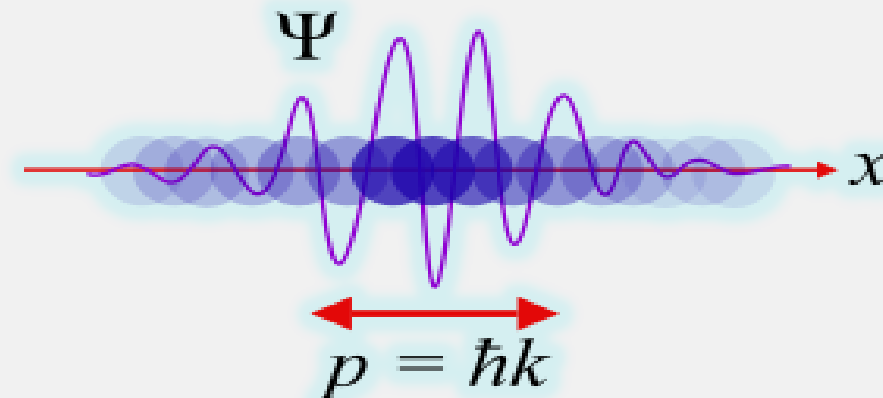
***\* 1918 Nobelova nagrada za fiziku***

- In the year nineteen hundred, in the course of purely theoretical (mathematical) investigation, **Max Planck made a very remarkable discovery: the law of radiation of bodies as a function of temperature could not be derived solely from the Laws of Maxwellian electrodynamics.** To arrive at results consistent with the relevant experiments, **radiation of a given frequency  $f$  had to be treated as though it consisted of energy atoms (photons) of the individual energy  $hf$ , where  $h$  is Planck's universal constant.** During the years following, it was shown that light was everywhere produced and absorbed in such energy quanta. In particular, Niels Bohr was able to largely understand the structure of the atom, on the assumption that the atoms can only have discrete energy values, and that the discontinuous transitions between them are connected with the emission or absorption of energy quantum. This threw some light on the fact that in their gaseous state elements and their compounds radiate and absorb only light of certain sharply defined frequencies.

**(Albert Einstein, on Quantum Theory, 1940)**



- **1913. Bor** uspostavlja vezu između kvantne i klasične mehanike objašnjavajući pojavu ne samo Balmerove već i Lajmanove, Pašenove, Braketove i Pfundove serije linija u spektru vodonika
- **1924. de Broj** uvodi talasno-čestični dualizam
- primenjuje se na svetlost i na čestice, čestice imaju karakteristike talasa a talasi karakteristike čestica





## ➤ 1927. Hajzenbergov princip neodređenosti

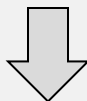
- polazi od dualne prirode čestica, negira mogućnost određivanja putanje mikro čestice

$$\Delta p_x \Delta x \geq \hbar$$

$$\Delta p_y \Delta y \geq \hbar$$

$$\Delta p_z \Delta z \geq \hbar$$

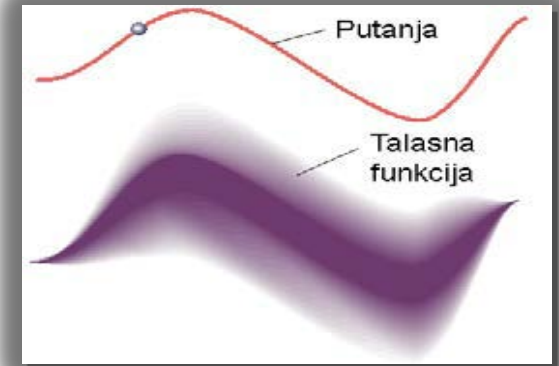
$$\Delta t \Delta E \geq \hbar$$



**relacija koja omogućava  
pravilno objašnjenje energetskih  
stanja u atomu**

# Šredingerova jednačina

- osnovna jednačinu **nerelativističke kvantne mehanike, ne izvodi se , postulira se**
- zasnovana je na analogiji talasne prirode materije i elektrona (na talasno-čestičnom dualizmu)
- to je parcijalna diferencijalna prvog reda po vremenu i drugog reda po koordinatama, sastavljena kombinacijom:
  - klasične jednačine za talasno kretanje i
  - de Broljeve relacije za talasnu dužinu elektrona



- glavni parametar Šredingerove jednačine je **talasna funkcija** koja se koristi za opisivanje **amplitude de Brojjevog elektronskog talasa**

$$\Psi(x, y, z, t)$$

- svakoj čestici se pridružuje talasna funkcija  $\Psi(x,y,z,t)$ , koja je funkcija koordinata i vremena
- klasičan izraz za ukupnu energiju sistema,  $E$ , se može prevesti u Šredingerovu jednačinu pridružujući određene operatore klasičnim fizičkim veličinama

$$\frac{p^2}{2m} + V(x,y,z) = E$$

| Dinamička promenljiva | Pridruženi operator                                                                                |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $x, y, z$             | $x, y, z$                                                                                          |
| $V(x, y, z)$          | $V(x, y, z)$                                                                                       |
| $p_x, p_y, p_z$       | $-i\hbar(\partial/\partial x)$<br>$-i\hbar(\partial/\partial y)$<br>$-i\hbar(\partial/\partial z)$ |
| $E$                   | $i\hbar(\partial/\partial t)$                                                                      |

$$H\Psi = E\Psi; \quad \hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

$$\frac{p^2}{2m} + V(x,y,z) = E$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + V(x,y,z) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

$$-(\hbar^2/2m)\nabla^2\Psi + V(x,y,z) = E\Psi$$

**H – Hamiltonijan - suma potencijalne i kinetičke energije (u matematičkom smislu to je operator)**

- $\Psi(x, y, z)$  - vremenski nezavisna talasna funkcija za jednu česticu (energije  $E$ ), **talasna funkcija stacionarnog stanja čestice**, koja zadovoljava vremenski nezavisnu Šredingerovu jednačinu oblika:

$$H\Psi = E\Psi$$

operator  
svojstvene funkcije

svojstvena vrednost

svojstvena funkcija

Mora da bude:

- konačna
- neprkidna
- jednoznačna i
- diferencijabilna u celom intervalu promenljivih

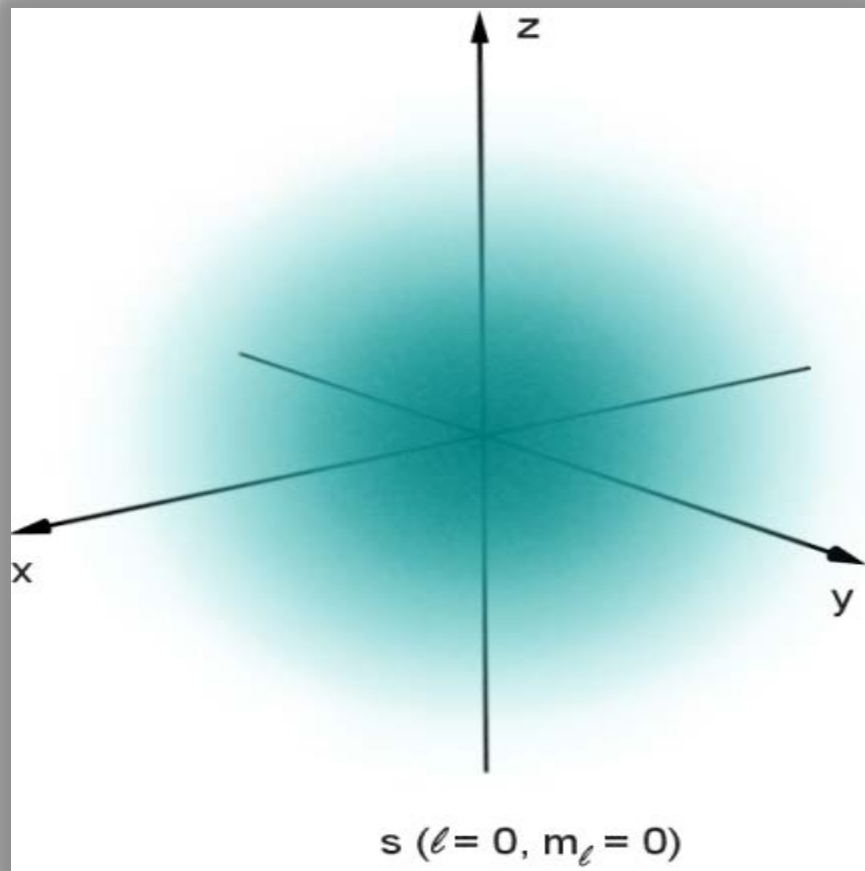
➤ **talasna funkcija koja odgovara kombinaciji prva tri kvantna broja (četvrti može da ima samo dve vrednosti,  $\pm 1/2$ ) naziva se orbitala ( $n, l, m$  i  $m_s$ )**

$n$  - glavni kv. broj

$l$  - orbitalni kv. broj (azimutalni kv. broj)

$m$  - magnetski kv. broj

$m_s$  – kvantni broj magnetskog momenta spina elektrona



prikaz “s” atomske  
orbitale

$$\int \Psi^2 dV = 1$$



**\*fizički smisao talasne funkcije  $\Psi$**

- **\*Born (1926. god.), interpretira  $\Psi\Psi^*$  kao gustinu verovatnoće**, verovatnoću da se čestica nađe u delu zapremine  $dV$  oko neke tačke  $(x,y,z)$  u trenutku  $t$
- **pitanje gde se tačno nalazi čestica u datom trenutku i koja joj je trajektorija, nema preciznog odgovora u kvantnoj mehanici**



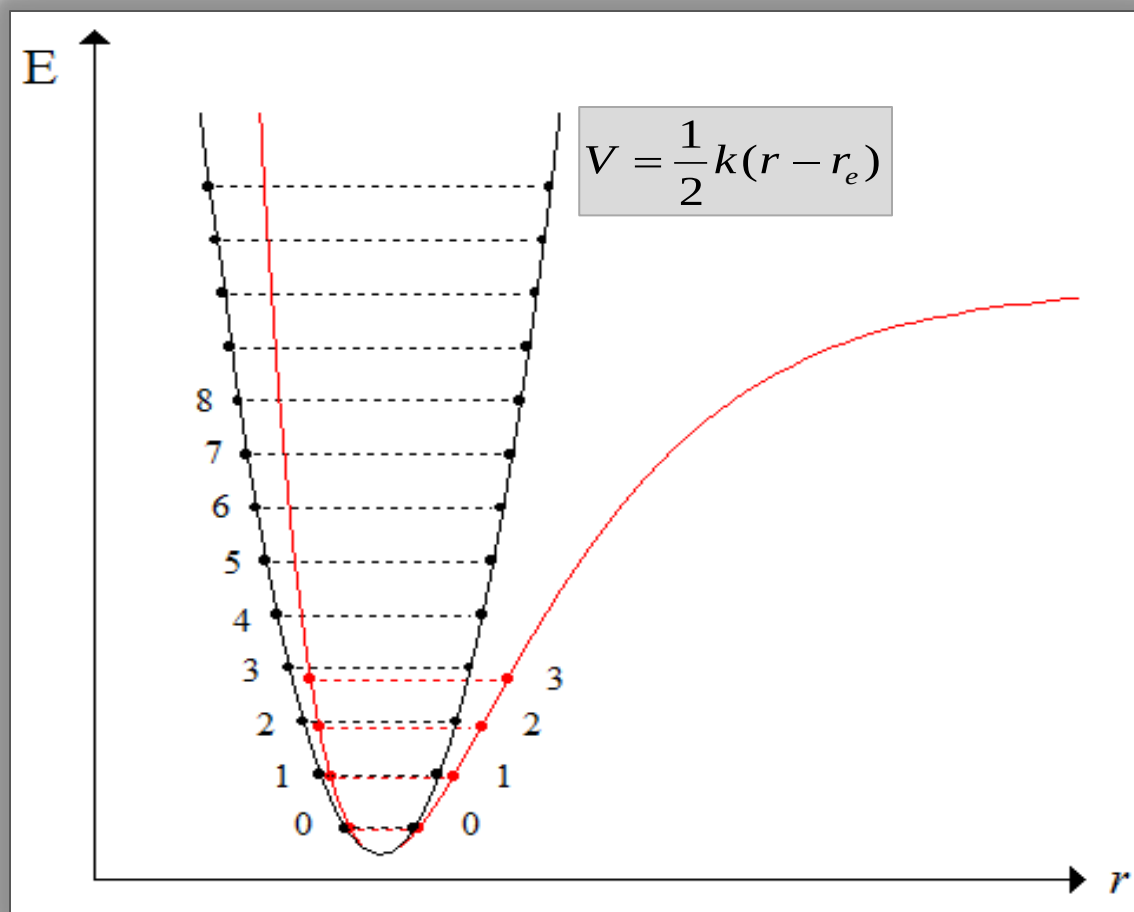
# **Dijagram energetske stanja molekula**

- energija molekula se dobija rešavanjem Šredingerove jednačine
- u slobodnom molekulu (molekulu u gasovitom stanju) dešavaju svi vidovi kretanja istovremeno tako da se energetska stanja molekula daju u jednom zajedničkom energetskom dijagramu
- **raspored energetske nivoa je karakteristika svake molekulske vrste**

## **Born-Openhajmerova aproksimacija (adijabatska aproksimacija)**

- dozvoljava vizuelizaciju položaja i kretanja elektrona i jezgara u prostoru i vremenu
- iz razloga velikih razlika u brzinama elektronskog i nuklearnog kretanja u molekulima, a koji su posledica velikih razlika u masama, elektronska i nuklearna kretanja u molekulu se mogu posmatrati nezavisno jedna od drugih
- u dosta dobroj aproksimaciji jezgra se mogu smatrati fiksnim centrima potencijala dok se opisivanje elektronskog kretanja dobija rešavanjem Šredingerove jednačine za veliki broj različitih nuklearnih, stacionarnih, geometrija
- u tom slučaju se može definisati elektronski hamiltonijan koji se od molekulskog hamiltonijana razlikuje samo po tome što ne sadrži deo koji opisuje kinetičku energiju jezgra

# Kriva potencijalne energije dvoatomskog molekula



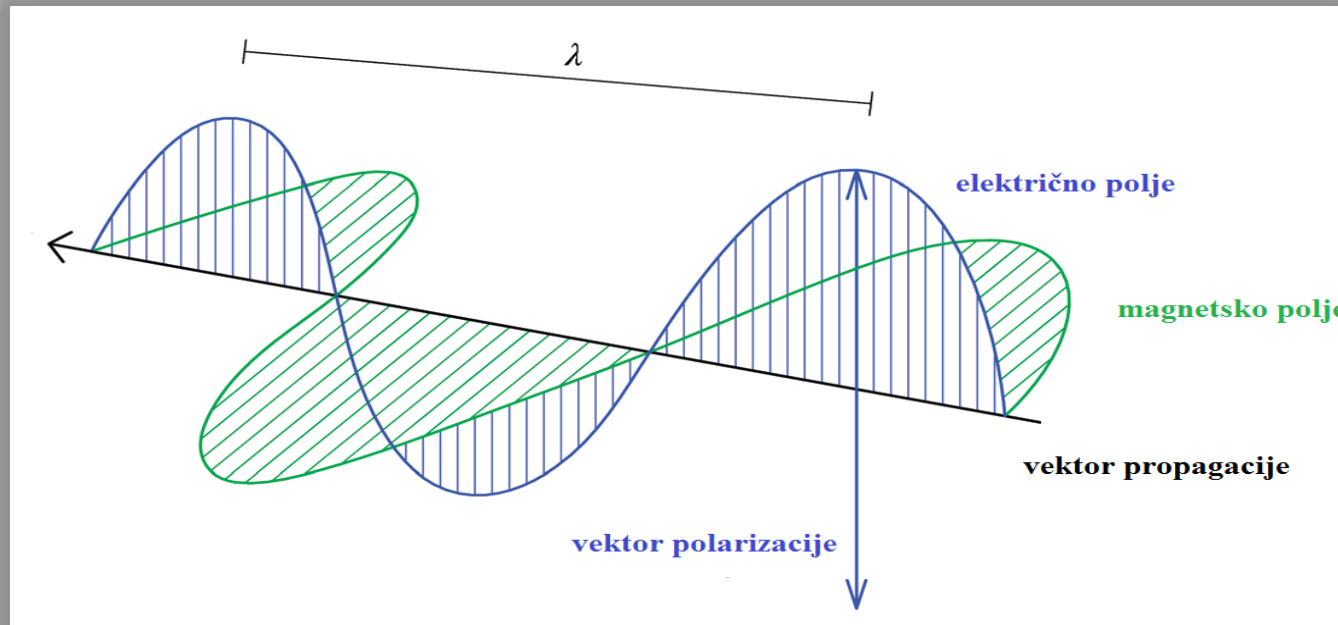
## Morse-ova funkcija

$$V(r) = D_e \left[ 1 - e^{i\beta(r-r_e)} \right]^2$$

$$\beta = \omega_e \left[ \frac{2\pi^2 \mu c}{D_e h} \right]^{\frac{1}{2}}$$

# Interakcija elektromagnetskog zračenja sa materijom i spektralni prelazi

- u osnovi interakcije elektromagnetskog zračenja i molekula je mogućnost pokretanja elektrona oscilujućim električnim poljem upadnog zračenja pri čemu se pobuđeni elektroni ponašaju kao osciljući dipoli



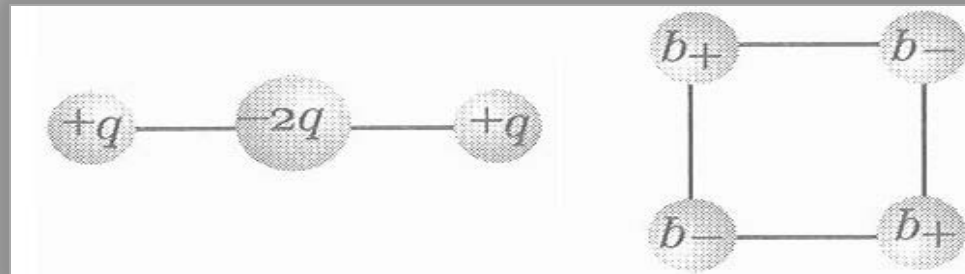
- interakcija zračenja i materije (molekula) se odvija **između odgovarajućih komponenata elektromagnetskog zračenja i:**

a) električnog dipolnog momenta (najjača interakcija)

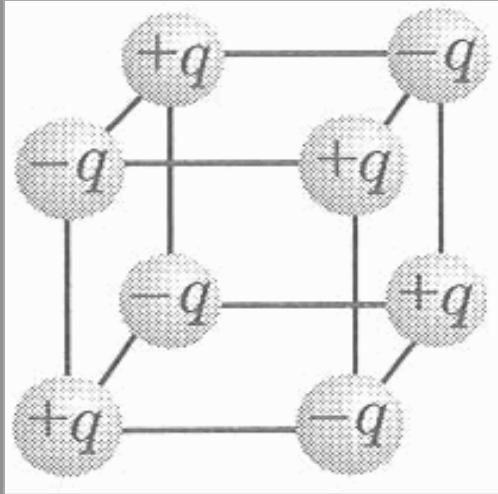
$$\mu = q r, (+q^+ \dots r \dots - q^-); \mu = \Sigma \mu_i$$



b) kvadrupolnog momenta  $Q=2\mu r$  ( $O=C=O$ )



**c) viših momenata i**

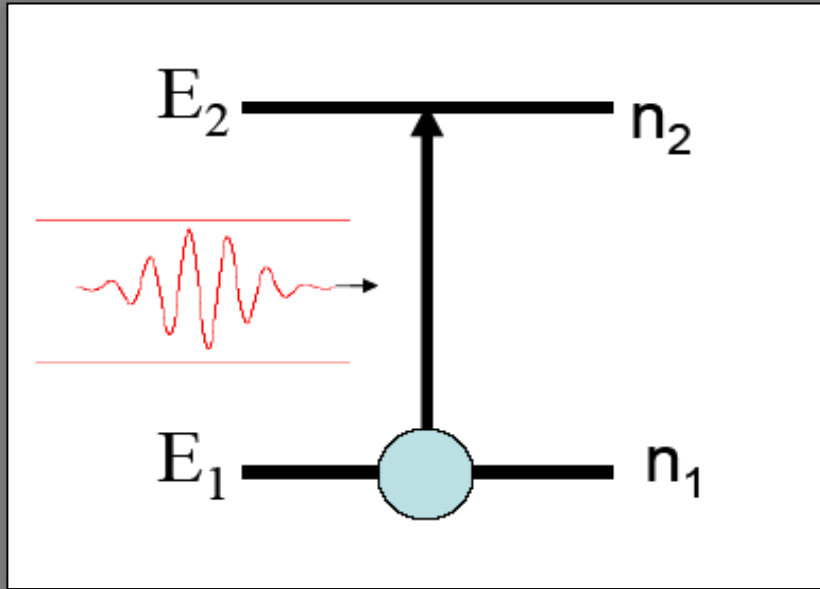


**d) indukovanog električnog dipolnog momenta molekula (kod rasejanja zračenja)**

- **električno-dipolna interakcija dovodi do apsorpcije (rotacionih, vibracionih i elektronskih prelaza) ili emisije zračenja**
- **interakcija magnetske komponente EMSZ sa magnetskim momentima molekula dovode do pojave rezonantnih spektara**

# Apsorpcija, emisija i stimulisana emisija zračenja

## Apsorpcija



$$M + h\nu = M^*$$

$$\frac{dn_1}{dt} = n_1 B_{12} \rho(\nu)$$

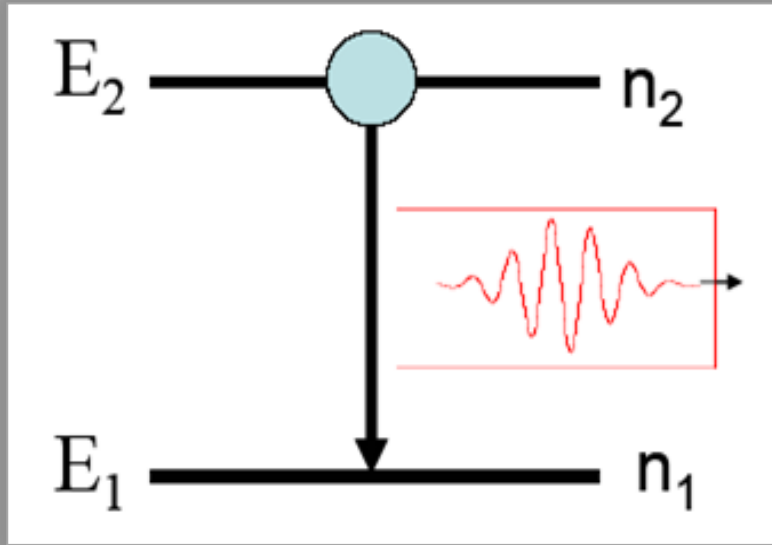
$B_{12}$  - **Anštajnov koeficijent apsorpcije** (mera verovatnoće prelaza koji se dešava pod dejstvom izotropnog upadnog zračenja)

$n_1$  - broj molekula u stanju 1 u jedinici zapremine

$\rho(\nu)$  - gustina energije spoljašnjeg zračenja ( $\text{J} / \text{m}^3 \text{ Hz}$ )



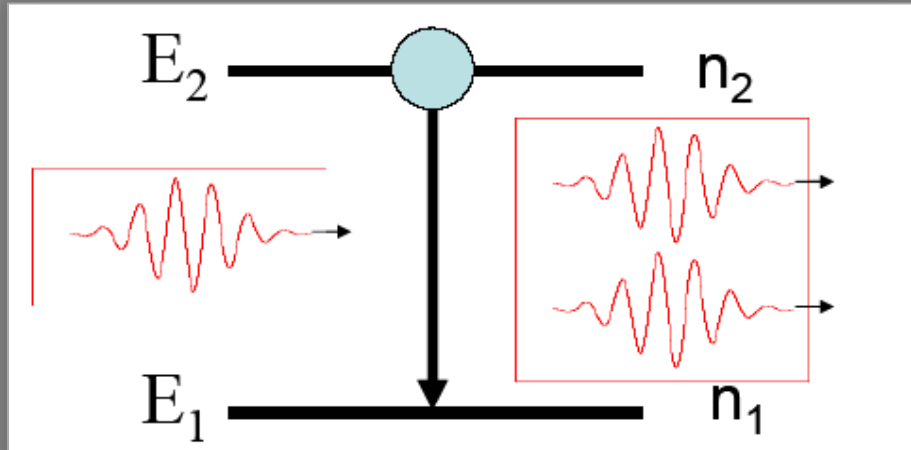
# Emisija



$$\frac{dn_2}{dt} = -n_2 A_{21}$$

- $n_2$  - broj atoma ili molekula u pobuđenom stanju u jedinici zapremine
- $A_{21}$  - Anštajnov koeficijent spontane emisije, frakcija molekula ili atoma koji podležu prelazima u 1s

## Stimulisana emisija



$$\frac{dn_2}{dt} = -n_2 B_{21} \rho(\nu)$$

**$B_{21}$  - Anštajnov koeficijent stimulisane emisije**

$$n_2 B_{21} \rho(\nu) + n_2 A_{21} = n_1 B_{12} \rho(\nu)$$

$$A_{21} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{21}$$

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} \rho(\nu) = e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1$$

- na sobnim temperaturama ( $kT \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ , u prisustvu ULj-VID zračenja,  $h\nu \gg kT$ ) dominantna je spontana emisije
- $h\nu \approx kT$  (na sobnoj temp,  $T = 300 \text{ K}$ ) (u prisustvu MT zračenja) procesi su jednako zastupljeni

## Momenat prelaza (Transition moment), $R_{21}$

- **to je električni dipolni momenat** koji se generiše pod dejstvom oscilujućeg električnog polja
- to je složeni vektor čiji smer određuje polarizaciju prelaza odn. ukazuje kako sistem interaguje sa elektromagnetskim talasom određene polarizacije

$$R_{21} = \int \Psi^*_{21} \mu \Psi_1 d\tau$$

$$\mu = \sum q_i r_i$$



$q_i$  ,  $r_i$  - naelektrisanje i položaj i-te čestice (elektrona ili jezgra)

- veličina momenta prelaza,  $R_{21}$ , može se shvatiti kao mera preraspodele naelektrisanja u molekulu usled prelaza
- momenat prelaza mora biti različit od nule da bi molekul mogao da apsorbuje ili emituje zračenje
- $|R_{21}|^2$ - verovatnoća prelaza

$$R_{21} = \int \Psi^* \mu \Psi d\tau \neq 0$$

$$\mu_x = \sum q_i x_i \quad \mu_y = \sum q_i y_i \quad \mu_z = \sum q_i z_i$$

$$R_{21} = R_{21(x)} + R_{21(y)} + R_{21(z)}$$

- uslovi koji određuju kada je momenat prelaza (bilo koja od njegovih komponenti) različit od nule nazivaju se **pravila izbora (izborna pravila)**
- njima se povinuju kvantni brojevi koji opisuju talasne funkcije stanja između kojih se prelazi vrše

## **Intenzitet spektralnih prelaza** **- veza sa matričnim elementom prelaza -**

- **intenzitet prelaza je proporcionalan energiji emitovanog ili apsorbovanog zračenja (broju apsorbovanih ili emitovanih fotona u jedinici vremena i jedinici zapremine)**
- **intenzitet prelaza je proporcionalan verovatnoći posmatranog prelaza i zaposednutosti stanja sa koga se prelaz vrši**

## Intenzitet apsorpcije

$$I_{12(\text{apsorpcija})} = \check{b} \check{n}_1 B_{12} \rho(\check{\tilde{\nu}}) \check{h} \check{c} \check{\tilde{\nu}}_{12}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 B_{12} \rho(\tilde{\nu})$$

$$B_{12} = \frac{8\pi^3}{(4\pi\epsilon_0)3h^2} |R^{12}|^2 \quad B_{12} = \frac{1}{8\pi\hbar c \tilde{\nu}^3} A_{21}$$

$$I_{12(\text{apsorpcija})} = \frac{\rho(\tilde{\nu}) b N_1 8\pi^3 c \tilde{\nu}_{12}}{3h} |R^{12}|^2$$

$$I_{12(\text{apsorpcija})} \approx \tilde{\nu}_{12} |R_{21}|^2$$



## Intenzite spontane emisije (SE)

$$I_{21 \text{ emisija}} = n_2 A_{21} hc \tilde{\nu}_{21}$$

$$A_{21}(\text{sp.emisija}) = \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}^3}{(4\pi\epsilon_o)3h} |R^{21}|^2 = \frac{64\pi^4 c \nu^3}{(4\pi\epsilon_o)3hc^3} |R^{21}|^2$$

$$I_{21}(\text{sp.emisija}) = \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}^4 n_2 |R_{21}|^2}{3} = \frac{64\pi^4 \nu^4 n_2 |R_{21}|^2}{(4\pi\epsilon_o)3c^3}$$

$$I_{21}(\text{sp.emisija}) \approx \tilde{\nu}_{21}^4 |R_{21}|^2$$

# Zakoni apsorpcije (Lambert-Beer-ov zakon)

$$I_0 = I_r + I_a + I_t$$

$$1 = \frac{(I_r + I_a + I_t)}{I_0}$$

- **Lamber-ov zakon (Lambert, 1760. god.)** definiše intenzitet zračenja,  $I$ , pri prolazu kroz homogenu sredinu debljine  $b$ :

$$I = I_0 e^{-\beta b}$$

$I_0$  - intenzitet upadnog zračenja

$\beta$  - koeficijent koji zavisi od **talasne dužine zračenja**  $I$   
**prirode supstance**

$b$  - debljina apsorbujućeg sloja

➤ **Ber (Beer, 1852.) dopunjuje Lamber-ov zakon primenjujući ga na apsorpciju rastvora**

$$I = I_0 e^{-\alpha b}$$

$$\alpha = a' c$$

$$I = I_0 e^{-a'bc}$$

$$I = I_0 10^{-abc}; a = a' \log e$$

$$\log \frac{I_t}{I_0} = -abc$$

$$-\log \frac{I_t}{I_0} = -\log T = abc$$

$$A_{\lambda} = a_{\lambda}bc$$

**$a_{\lambda}$  - molarni apsorpcioni koeficijent ( $\text{dm}^2/\text{mol}$ )**

- **molarni apsorpcioni koeficijent predstavlja apsorbanciju na određenoj talasnoj dužini pri jediničnoj koncentraciji i jediničnoj debljini apsorbujućeg sloja**
- **apsorbancija ima aditivan karakter**

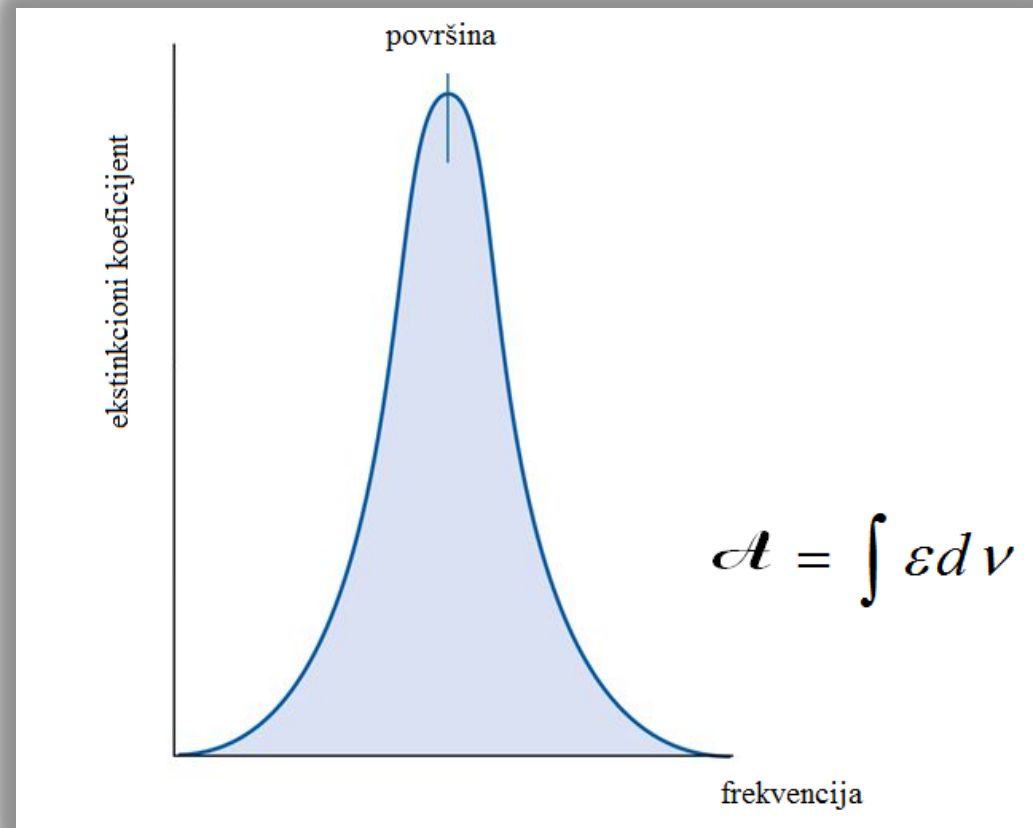
## **Ograničenja pri kojima Beer-ov zakon apsorpcije važi**

- **upadna monohromatsko zračenje mora da pada normalno na površinu apsorbujućeg sloja**
- **intenzitet upadnog zračenja ne sme da bude veliki**
- **u medijumu ne sme da bude interakcije na nivou rastvorak – rastvarač (disocijacija, dimerizacija, polimerizacija) ili ako se radi o više apsorbujućih komponenata tada među njima ne sme da postoji bilo kakva interakcija**
- **razblaženi rastvori ( $c = 10^{-5} - 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ )**

# Veličine za izražavanje intenziteta prelaza

Veličine preko kojih se izražavaju intenziteti prelaza su:

**1. Integralna molarna apsorpcija ( $\mathcal{A}$ )**  
(merilo ukupne energije prelaza, dobija se intrgraljenjem apsorpcione trake odn. kao površina ispod nje)



## 2. Oscilčatorna jačina prelaza, $f_{mn}$ (jačina oscilatora, $f_{mn}$ )

- mera je integralnog intenziteta elektronskog prelaza ( $f_{\max} = 1$ )
- po klasičnoj teoriji – daje odnos intenziteta svetlosti koju apsorbuje hromofora u odnosu na elektron koji se ponaša kao savršeni harmonijski oscilator
- veličinu uvodi Maliken transformišući  $B_{12}$  (Anštajnov koeficijent apsorpcije) u meru intenziteta prelaza

$$0 \leq f \leq 1$$

$$f_{12} = \frac{4\varepsilon_0 m_e h \nu_{12} B_{12}}{e^2}$$

$$f \sim 4,3 \times 10^{-9} \int a d\nu$$

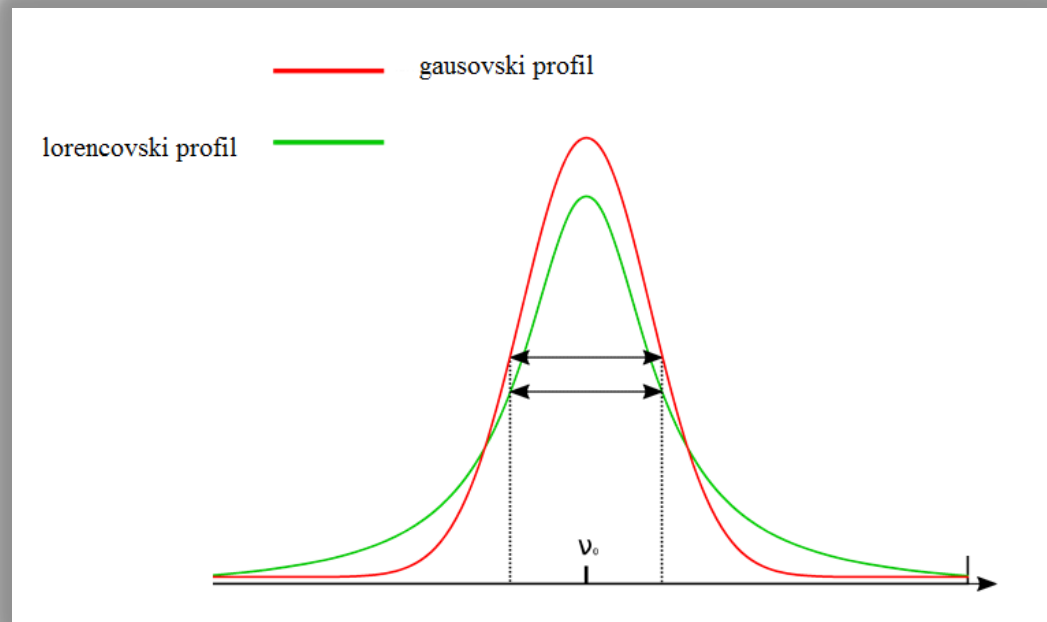
$$R = \frac{M(n^2 - 1)}{\rho(n^2 + 2)} = \frac{Ne^2}{3\pi m_e} \sum \frac{f_{12}}{\nu_{12}^2 - \nu^2}$$

$$f \approx \text{const} \varepsilon_{\max} \Delta \nu_{1/2}$$

$$f \sim \mu_{ge}^2 = (er)^2$$

# Širina spektralnih linija

- prirodna širina
  - Doplerovo širenje
  - širenje usled sudara
- 
- širenje linija u spektru može biti:
    - hologeno (lorencovski profil linije)
    - nehomogeno (gausovski profil linije)





# **1. Prirodna širina linije**

- prirodna širina linije je **posledica Hajzenbergovog principa neodređenosti**
- prirodna širina nivoa je osobina molekula a ne spoljašnjih faktora
- vreme života osnovnog stanja  $\Delta t \Delta E \geq \frac{h}{2\pi}$
- vreme života pobuđenog stanja  $\Delta \tau \Delta E \geq \frac{h}{2\pi}$

- prirodno širenje linija je homogeno (svi nivoi se šire na isti način) i daje tzv. **lorencovski profil linije u spektru**

$$\Delta \nu_{nm} = \Delta \nu_n + \Delta \nu_m = \frac{1}{2\pi} (A_n + A_m)$$

$$\tau \Delta E \geq \frac{h}{2\pi}$$

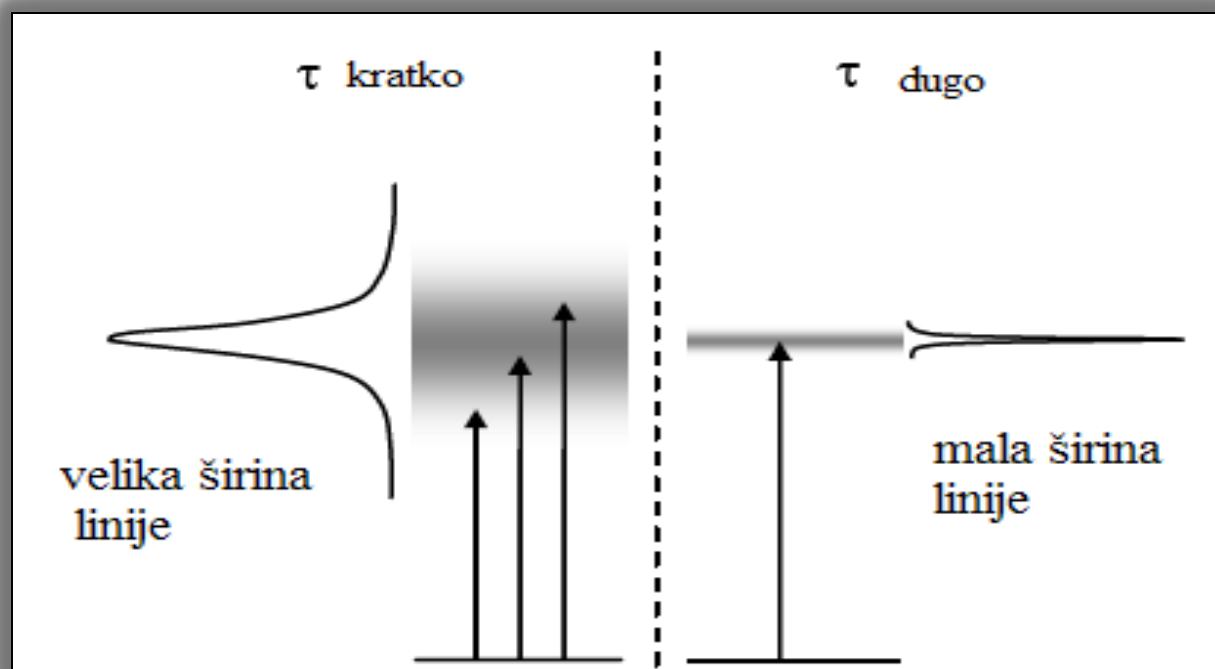
$$\tau h \Delta \nu \geq \frac{h}{2\pi}$$

$$\tau = \frac{1}{k} = \frac{1}{A_m}$$

$$\Delta \nu \geq \frac{32\pi^3 \nu^3 |R^{nm}|^2}{4\pi\epsilon_0 3hc^2}$$

**prirodna širina nivoa**

$$\tau \Delta E \geq \frac{h}{2\pi}$$



## 2) Doplerovo širenje

- objašnjava širenje linija u spektrima molekula u gasnom stanju (koji se proizvoljno kreću) (**daje gausovski profil linije**, nije homogeno jer se molekuli proizvoljno kreću, proizvoljnim brzinama)
- frekvencija zračenja koja biva apsorbovana ili emitovana tokom prelaza od strane molekula se menja u zavisnosti od pravca kretanja molekula u odnosu na izvor zračenja

$$\Delta \nu = |\nu_0 - \nu| = \nu_0 \frac{v}{c} \cos \theta = \nu_0 \frac{v_x}{c}$$

$\nu_0$  - frekv. zračenja koju mol.  
apsorbuje (emituje)  
 $v_x$  - komponenta brzine u pravcu  
posmatranja

$$\Delta \nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\left( \frac{2kT \ln 2}{m} \right)} = \text{const } \nu_0 \sqrt{\left( \frac{T}{m} \right)}$$

### 3) Širenje usled sudara

- karakteristika je linija u spektrima molekula u **gasovitom i tečnom stanju**
- usled čestih sudara vreme života pobuđenih stanja se skraćuje čime neodređenost energije nivoa raste
- **ovo širenje je homogeno i daje lorencovski profil linije**

$$\Delta \nu = 4\sigma^2 p N_A \frac{1}{\pi k T \mu}$$

$$\Delta \nu = \frac{1}{\pi \tau_0}$$

$\tau_0$  - vreme života između dva sudara

$\sigma$  - poprečni presek sudara molekula