

09. april 2020.

14. Molekulska spektroskopija

Molekulska spektroskopija proučava promene energijskih stanja molekula koje nastaju pri njihovoj interakciji sa elektromagnetnim zračenjem usled pojave apsorpcije, emisije ili rasejanja.

Svaki molekul ima karakterističan sistem energijskih nivoa (stanja) koji zavisi od njegovog sastava i strukture (broja jezgara, njihovog naelektrisanja i mase, broja elektrona i relativnog položaja svih čestica u molekulu). To znači da **svaki molekul ima sebi svojstveni, karakterističan spektar**, koji daje informacije o sastavu, strukturi i energijskim nivoima molekula.

Molekulska spektroskopija je moćno sredstvo za razotkrivanje molekulske strukture i molekulskih energijskih nivoa.

Analizom rotacionih spektara dolazi se do informacija o momentima inercije, međuatomskim rastojanjima (dužinama veza) i uglovima između veza.

Vibracioni spektri daju podatke o fundamentalnim vibracionim frekvencijama i konstanti sile.

Elektronski spektri daju energije elektronskih nivoa i enerije disocijacije.

Prikazivanje spektara

Emisioni i ramanski spektri prikazuju se kao relativan intenzitet emitovanog odnosno rasejanog zračenja u funkciji talasne dužine λ :

$$I_{\text{rel}} = f(\lambda)$$

Apsorpcioni spektri prikazuju se kao **transparencija T** ili **apsorbancija A** u funkciji talasne dužine (ili frekvencije, talasnog broja).

$$T = \frac{I}{I_0}$$

I je intenzitet propuštenog zračenja, a I_0 intenzitet upadnog zračenja.

Transparencija se izražava u procentima (%), od 0 -100 %.

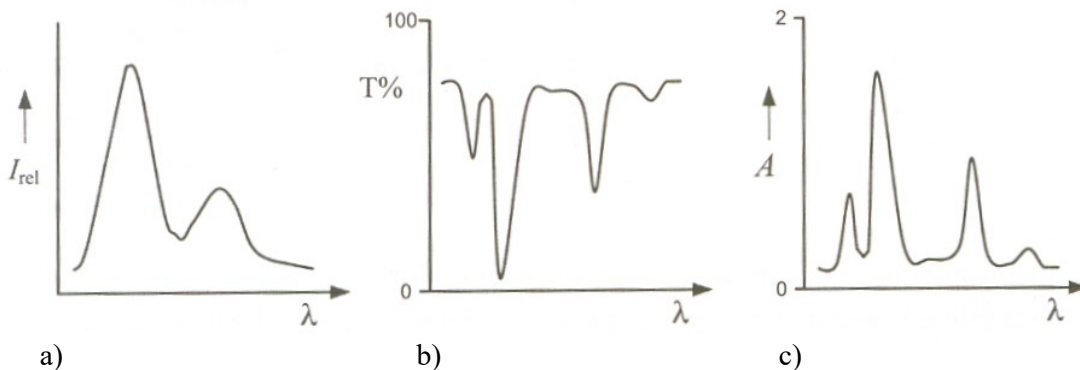
Apsorbancija se definiše kao negativan logaritam transparencije:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I}$$

Apsorpcioni spektri u vidljivoj (VID) iultraljubičastoj (ULj) oblasti često se prikazuju preko **molarne apsorptivnosti ϵ** u funkciji talasne dužine. Molarna apsorptivnost definisana je **Berovim zakonom** kao:

$$\epsilon = \frac{A}{bc} \quad (=) \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

b je debljina apsorbujućeg sloja u cm, c je koncentracija u mol dm^{-3} .



Slika 1. a) Emisioni spektar, b) i c) apsorpcioni spektri.

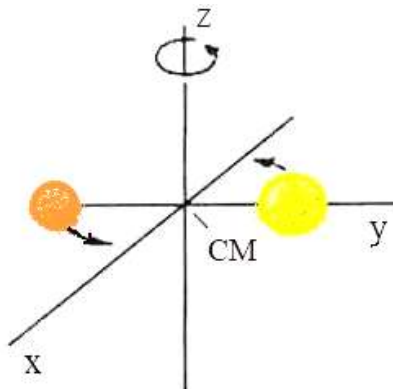
Molekulski spektri su znatno složeniji od atomskih. Podsetimo se da atomski spektri nastaju prelazima valentnih elektrona između kvantnih stanja atoma koja su određena njihovom elektronskom konfiguracijom. Sastoje se od niza diskretnih linija karakterističnih talasnih dužina i javljaju se u intervalu od oko 200 nm do 1000 nm.

Atomi poseduju, pored elektronskog kretanja još samo translaciju kao vid kretanja. Međutim, **molekuli poseduju, pored elektronskih kretanja, još tri vrste kretanja: translaciju, rotaciju i vibraciju.**

Translacija je kretanje atoma ili molekula kao celine kroz prostor, duž prave linije (duž x, y ili z ose), sve do sudara sa drugim molekulom. Translacija može da se opiše kao kretanje centra mase molekula duž x, y ili z koordinate. Stoga molekul ima tri stepena slobode translacije. Energija ovog kretanja je kvantirana ako se posmatra mikroskopska zapremina (potencijalna jama), međutim, u zapremini makroskopskih dimenzija energija translacije nije kvantirana, menja se na proizvoljan način, zavisi samo od temperature i ne predstavlja unutrašnje (kvantirano) kretanje molekula (ni atoma). Stoga translacija nije od značaja za pojavu molekulskog spektra.

Rotacija je obrtanje molekula kao celine oko osa koje prolaze kroz njegov centar mase.

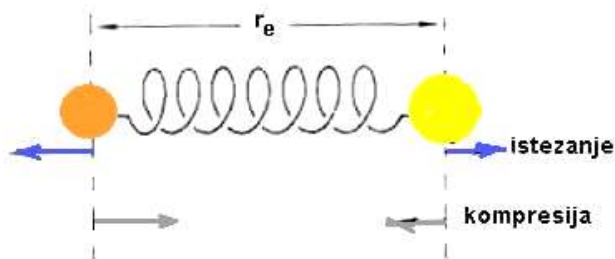
Ovo kretanje je najjednostavnije kod dvoatomskih molekula kod kojih se svodi na **obrtanje molekula kao celine oko ose koja prolazi kroz centar mase i normalna je na pravac veze** (z osa na Slici 2). Kod višeatomskih molekula postoji više osa oko kojih može da se odvija rotacija, te je rotaciono kretanje složenije. Prema zakonima kvantne mehanike **molekul-rotator može da rotira samo određenim brzinama i samim tim da ima samo određene vrednosti rotacione energije**, pa je rotacija molekula kao celine **unutrašnje, kvantirano kretanje** molekula.



Slika 2. Rotacija dvoatomskog molekula (CM-centar mase).

Vibracija je kretanje pri kome se **položaj jezgara u molekulu periodično menja u odnosu na njihov ravnotežni položaj**.

Kod dvoatomskog molekula (Slika 3) vibracija molekula znači periodično udaljavanje i približavanje jezgara u odnosu na njihov **ravnotežni položaj (r_e)** duž linije veze. Ukoliko je veza jača i mase atoma veće, veličina udaljavanja od ravnotežnog položaja je manja, tj. amplituda vibracije je manja (i obrnuto). **Vibraciona energija molekula, prema kvantnoj mehanici, za datu frekvenciju (osnovnu) može da ima samo određene vrednosti**. Vibracija je dakle, kao i rotacija, unutrašnje kretanje koje svojom energijom doprinosi ukupnoj energiji molekula.



Slika 3. Vibracija jezgara u dvoatomskom molekulu - istezanje (međusobno udaljavanje jezgara u odnosu na njihov ravnotežni položaj r_e) i kompresija (međusobno približavanje jezgara u odnosu na r_e).

Relativan odnos **razlika energija nivoa, elektronskih (E_e), vibracionih (E_v) i rotacionih (E_r)**, je:

$$E_e' - E_e'' > E_v' - E_v'' > E_r' - E_r''$$

(nekoliko eV) (0,1 - 0,01 eV) ($10^{-3} - 10^{-4}$ eV)

Ukupna talasna funkcija molekula Ψ je data kao proizvod elektronske, vibracione i rotacione talasne funkcije:

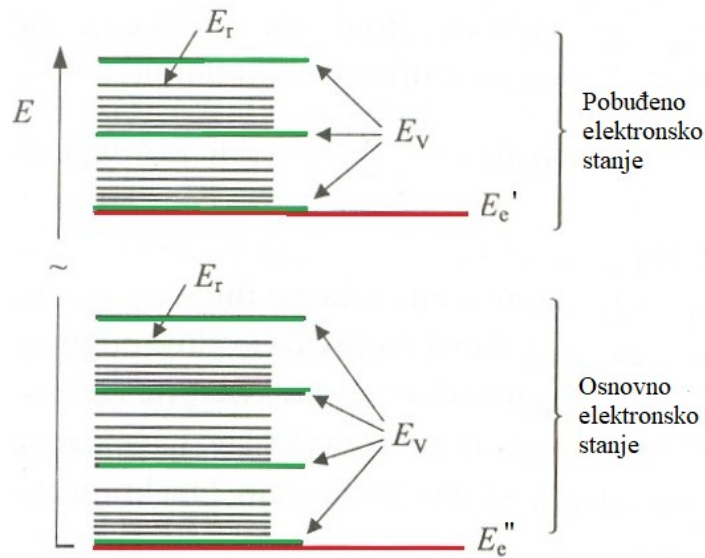
$$\Psi = \Psi_e \Psi_v \Psi_r$$

a ukupna energija molekula E je data kao zbir enregija elektronskog, vibracionog i rotacionog kretanja:

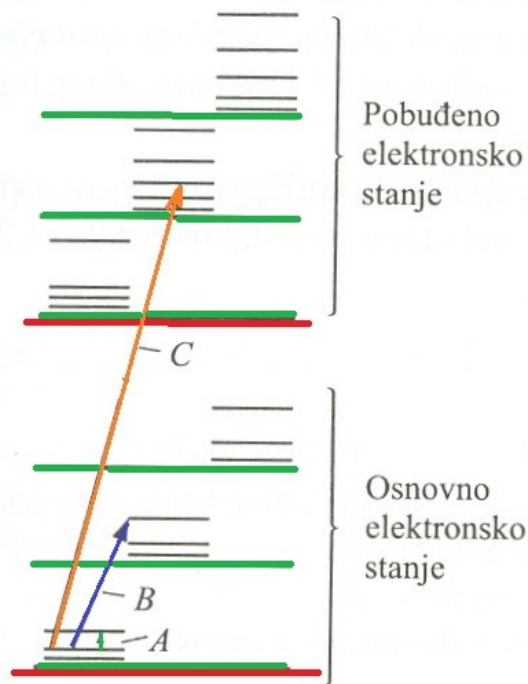
$$E = E_e + E_v + E_r$$

U slobodnom molekulu svi pomenuti oblici kretanja dešavaju se istovremeno, tako da se **rotacioni, vibracioni i elektronski nivoi slažu u ukupan dijagram energetske nivoa** (Slika 4).

Svaki elektronski nivo sadrži niz vibracionih nivoa, a svaki vibracioni nivo niz rotacionih nivoa. Položaji svih ovih nivoa karakteristični su za svaki molekul.



Slika 4. Dijagram energijskih nivoa dvoatomskog molekula: E_e –elektronski nivoi, E_v –vibracioni nivoi, E_r – rotacioni nivoi.



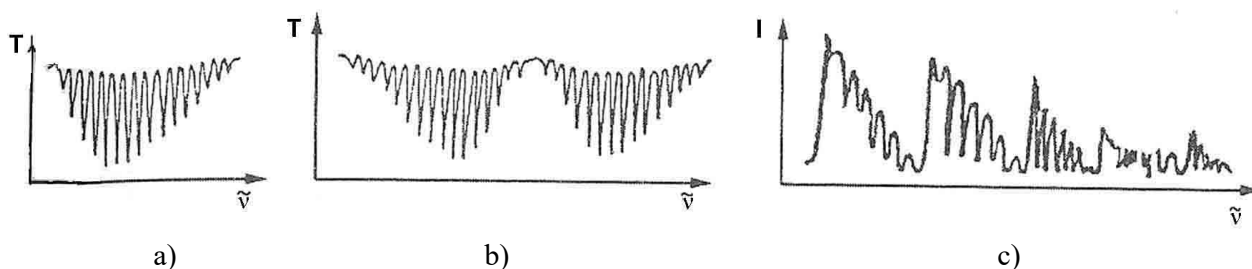
Slika 5. Rotacioni (A), vibraciono-rotacioni (B) i elektronsko-vibraciono-rotacioni prelazi (C) slobodnog dvoatomskog molekula.

Rotacioni spektri (slika 6a) nastaju prelazima između rotacionih nivoa osnovnog vibracionog i osnovnog elektronskog stanja (na Slici 5. označeni su sa A). Talasna dužina fotona koji se otpušta ili apsorbira prilikom ovih prelaza odgovara dalekoj **infracrvenoj** (IC) ili **mikrotalasnoj** (MT) oblasti EM zračenja.

Vibracioni spektri nastaju kao rezultat prelaza između vibracionih energijskih nivoa osnovnog elektronskog stanja molekula (na Slici 5. označeni su sa B), i pripadaju **IC oblasti**.

Čisto vibracioni prelazi (i spektri) ne postoje (s obzirom na $E_v > E_r$) kod slobodnih molekula. Svaki vibracioni prelaz praćen je nizom rotacionih prelaza, pa je dobijeni spektar **vibraciono-rotacioni spektar (VR)**, slika 6. On sadrži dve grupe linija koje zajedno daju **vibraciono-rotacionu traku**. Međutim, u kondenzovanom stanju rotaciona struktura u spektru se gubi.

Analogno, za slobodne molekule **ne postoje ni čisto elektronski prelazi (ni spektri)**, jer je svaki elektronski prelaz praćen vibracionim i rotacionim prelazima (promenom vibracione i rotacione energije). Govorimo o **elektronsko-vibraciono-rotacionom spektru (EVR)**, koji se javlja u **VID i ULJ** oblasti, ređe u bliskoj IC. Oni su takođe **trakasti**, tj. sadrže veliki broj linija okupljenih u niz grupa-traka.



Slika 6. Izgled a) rotacionog, b) vibraciono-rotacionog, c) elektronsko-vibraciono-rotacionog spektra **slobodnog** dvoatomskog molekula.

Rotacioni molekularni spektri

Glavne ose rotacije su 3 međusobno normalne ose koje prolaze kroz centar mase (CM) molekula, oko kojih molekul može da rotira.

Moment inercije I, u odnosu na svaku od osa, definiše se kao:

$$I = \sum m_i r_i^2$$

m_i – masa i-tog atoma

r_i – normalno rastojanje i-tog atoma od ose rotacije

Glavni momenti inercije I_a , I_b i I_c definišu se u odnosu na **3 glavne ose**. Po dogovoru se uzima da je osa **a** ona osa kojoj odgovara **najmanji** moment inercije, a osa **c** je ona kojoj odgovara **najveći** moment inercije.

Prema vrednostima glavnih momenata inercije razlikuju se 4 osnovna tipa molekula:

1. **linearni**, za koje je $I_b = I_c$, $I_a = 0$ (jedan moment inercije je jednak nuli)

to su dvoatomski molekuli i svi višeatomski molekuli kod kojih su atomi povezani pravom linijom (HCN, CO₂, HCl, HC≡CH)

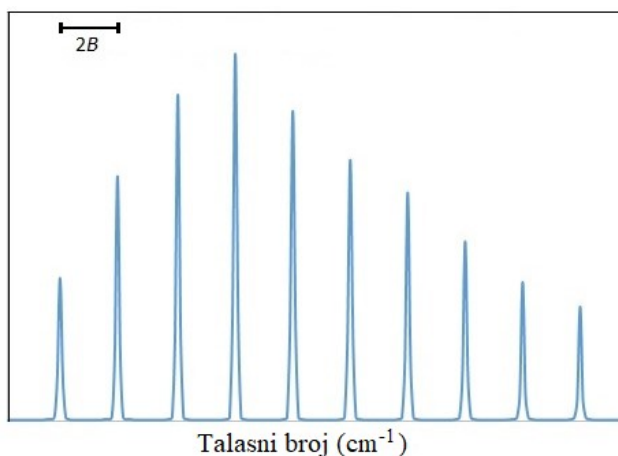
2. molekuli tipa **simetrične čigre**, koji imaju dva jednaka momenta inercije, tj. $I_b = I_c \neq I_a$, $I_a \neq 0$ (CH_3Cl , benzen, NH_3 , CH_3CN)

3. molekule tipa **asimetrične čigre** kod kojih su sva tri momenta inercije različita: $I_a \neq I_b \neq I_c$ (H_2O , CH_2O , CH_3OH)

4. molekule tipa **sferne čigre** kod kojih su sva tri momenta inercije jednaka, $I_a = I_b = I_c$. Ovi molekuli nemaju permanentni dipolni momenat, i stoga ne mogu imati ni čisto rotacione spektre (CH_4 , SiH_4), o čemu će biti reči kasnije kod izbornih pravila.

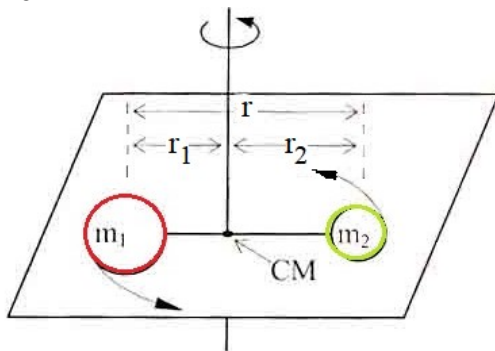
Rotacioni spektri dvoatomskih molekula

Rotacioni spektri dvoatomskih molekula sastoje se od **manjeg broja ekvidistantnih linija** (podjednak razmak između susednih linija) u dalekoj IC i MT oblasti (Slika 7) i posledica su prelaza između rotacionih energijskih nivoa osnovnog vibracionog i elektronskog stanja molekula.



Slika 7. Rotacioni spektar dvoatomskog molekula. Sve susedne linije su na istom međusobnom rastojanju (ekvidistantne).

Dvoatomski molekuli su linearni pa se rotacija se svodi na obrtanje oko ose ($I_b = I_c$) koja je normalna na liniju veze, Slika 8.



Slika 8. Rotacija dvoatomskog krutog rotatora.

Za objašnjenje nastanka rotacionog spektra koristi se **model krutog rotatora**. Po ovom modelu, dve tačkase mase (atomi) m_1 i m_2 spojene su (u molekul) šipkom bez mase, dužine $r = r_1 + r_2$, tako da se dužina šipke (veze), r , ne menja pri rotaciji (Slika 8). Rastojanje između atoma je r .

Po definiciji centra mase

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad (1)$$

gde su r_1 i r_2 rastojanja atoma 1 i 2 od CM.

$$r = r_1 + r_2 \quad (2)$$

Na osnovu (1) i (2) sledi

$$m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu r^2 = I \quad (3)$$

gde je $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$.

μ se naziva redukovana masa sistema (molekula).

Prema klasičnoj mehanici **ugaona brzina ω** krutog rotatora može da se menja proizvoljno, a time i njegova **energija rotacije E** , data izrazom:

$$E = \frac{I \omega^2}{2} \quad (4)$$

U kvantnoj mehanici, vrednosti rotacione energije krutog rotatora su kvantirane i dobijaju se kao rešenja Šredingerove jednačine. Polazna osnova je **Born–Openhajmerova aproksimacija**, po kojoj se **kretanja elektrona razmatraju nezavisno od kretanja jezgara**. Naime, zbog velike razlike u masama jezgara i elektrona, razlika njihovih brzina je velika, pa se njihova kretanja razmatraju nezavisno. Ukupna talasna funkcija Ψ predstavlja se proizvodom elektronske talasne funkcije Ψ_e i nuklearne talasne funkcije Ψ_n :

$$\Psi = \Psi_e \Psi_n \quad (5)$$

a Šredingerova jednačina se deli na dve jednačine:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (6)$$

$$H_n \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (7)$$

Jednačina (6) se odnosi na kretanje elektrona u polju nepokretnih jezgara (tada je kinetička energija jezgara $T_n = 0$ a potencijalna energija međusobnog odbijanja jezgara $V_{nn} = \text{const}$). Jednačina (7) odnosi se na kretanja jezgara.

U daljoj aproksimaciji, Ψ_n se izražava proizvodom vibracione talasne funkcije Ψ_v (koja zavisi od relativnih koordinata jezgara, tj. od njihovog relativnog rasporeda) i rotacione talasne funkcije Ψ_r (koja zavisi od ugaonih koordinata), a na osnovu velike razlike brzina rotacionog i vibracionog kretanja:

$$\Psi_n = \Psi_v \Psi_r \quad (8)$$

Tako se nuklearna Šredingerova jednačina deli na dve jednačine:

$$H_v \Psi_v = E_v \Psi_v \quad (9)$$

$$H_r \Psi_r = E_r \Psi_r \quad (10)$$

Rešavanjem rotacione Šredingerove jednačine (10), za kruti rotator, dobijaju se **svojstvene vrednosti energije rotacije, E_r** , koje zavise od vrednosti **rotacionog kvantnog broja J** :

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (11)$$

$$M = -J, 0, \dots, +J$$

Rotacioni term obeležava se sa **F(J)** i dobija se kada se E_r podeli sa hc

$$F(J) = \frac{E_r}{hc} = \frac{hJ(J+1)}{8\pi^2 I c} = B J(J+1) \quad (12)$$

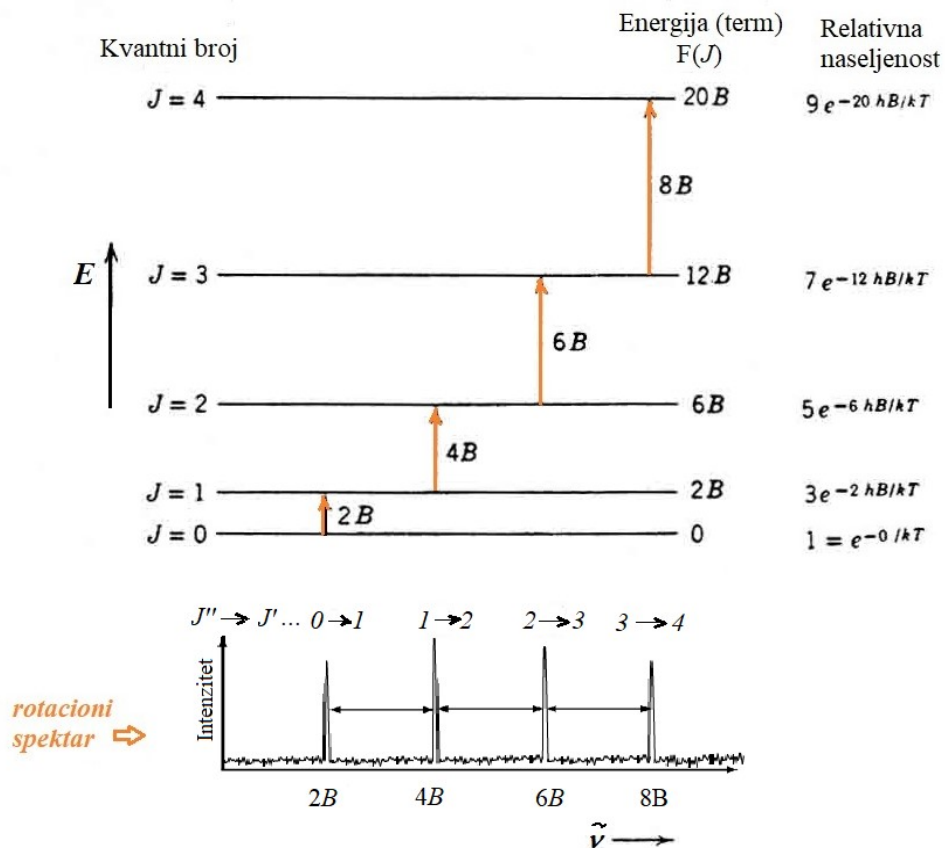
$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c} = \text{rotaciona konstanta } (=) m^{-1} \quad (13)$$

S obzirom da je moment inercije $I = \mu r^2$, rotaciona konstanta je:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 \mu r^2 c} \quad (14)$$

Stavljajući vrednosti **0, 1, 2, 3, 4, ...** za **J** u izraz (12) dobijaju se **vrednosti energija rotacionih nivoa odnosno rotacionih termova F(J): 0, 2B, 6B, 12 B, 20 B...**

Rotacioni energijski nivoi krutog rotatora prikazani su na Slici 9. Njihova međusobna rastojanja povećavaju se sa porastom J.



Slika 9. Rotacioni energijski nivoi za dvoatomski molekul-krti rotator (gore) i apsorpcioni rotacioni spektar koji proizilazi iz prelaza sa $\Delta J = 1$ (dole).

Izborna pravila za rotacione spektre

Izborna (selekciona) pravila za rotacione spektre određuju se iz jednačine za **dipolni moment prelaza**, koji treba da bude različit od nule da bi prelaz između stanja n i m bio dozvoljen

$$\vec{p}_{mn} = \int \Psi_m^* \hat{p} \Psi_n dv \quad (15)$$

Ψ_m je svojstvena funkcija višeg energijskog stanja, a Ψ_n svojstvena talasna funkcija nižeg stanja.

Verovatnoća prelaza srazmerna je kvadratu vrednosti ovog integrala.

\hat{p} je **operator električnog dipolnog momenta**

$$\hat{p} = \sum q_i \vec{r}_i \quad (16)$$

gde je q_i naelektrisanje i -te čestice, \vec{r}_i vektor položaja i -te čestice

U slučaju rotacionih prelaza integral

$$\vec{p} = \int \Psi_{J',M'}^* \vec{\mu}_0 \Psi_{J'',M''} dv_{rot} \quad (17)$$

treba da bude različit od nule, da bi rotacioni prelaz bio dozvoljen.

Sa $\bar{\mu}_0$ je označen vektor **permanentnog električnog dipolnog momenta**. Bar jedna od tri komponente (u pravcu x, y ili z ose) momenta prelaza treba da bude različita od nule, da bi prelaz bio dozvoljen. To su komponente:

$$p_x = \int \Psi_{J'M'}^* \mu_x \Psi_{J''M''} dv_{rot} \quad (18)$$

$$p_y = \int \Psi_{J'M'}^* \mu_y \Psi_{J''M''} dv_{rot}$$

$$p_z = \int \Psi_{J'M'}^* \mu_z \Psi_{J''M''} dv_{rot}$$

Komponente permanentnog električnog dipolnog momenta, u polarnim koordinatama su:

$$\mu_x = \mu_0 \sin\theta \cos\Phi \quad (19)$$

$$\mu_y = \mu_0 \cos\theta \sin\Phi$$

$$\mu_z = \mu_0 \cos\theta$$

Kada se relacije (19) uvedu u odgovarajuće izraze (18) postaje jasno da će sve tri komponente momenta prelaza biti jednake nuli ako je $\mu_0 = 0$.

Dakle, **da bi molekul imao čisto rotacioni spektar mora imati permanentni dipolni momenat**. To je **generalno selekciono pravilo za rotacione prelaze**.

Molekuli koji nemaju permanentni dipolni momenat su homonuklearni dvoatomske molekuli, kao i linearni molekuli, kakav je CO₂, koji pripadaju D_{∞h} grupi simetrije. Heteronuklearni dvoatomske molekuli (CO, HCl) imaju permanentni dipolni momenat i rotacioni spektar.

Specifično rotaciono selekciono pravilo dobija se razmatranjem integrala (18) za slučaj kada je $\mu_0 \neq 0$. Integrali neće biti jednaki nuli kada je:

$$J' = J'' + 1 \text{ gde je } J' > J''$$

$$\text{odnosno } \Delta J = J' - J'' = \pm 1 \quad \text{ali stvaran smisao ima samo}$$

$$\Delta J = +1 \quad (20)$$

(jer je uvek $J' > J''$),

$$\text{i kada je } \Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (21)$$

U odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja značajno je samo pravilo (20).

Dakle, **dozvoljeni su samo prelazi između susednih rotacionih nivoa** (u tom slučaju je $\Delta J = +1$).

Podsetnik: Definicija električnog dipolnog momenta molekula

Dipolni momenat molekula je mera razdvajanja centara pozitivnog inegativnog naelektrisanja u molekulu.

Ako je pozitivno naelektrisanje $+q$ razdvojeno od negativnog naelektrisanja $-q$ rastojanjem r , dipolni moment je vektor μ čiji je intenzitet jednak qr , a usmeren je od negativnog ka pozitivnom naelektrisanju. Jedinica električnog dipolnog momenta je Cm (C-kulon, m-metar).

Položaji linija u rotacionom spektru

Polazeći od izbornog pravila $\Delta J = +1$, položaj linije (talasni broj linije $\tilde{\nu}$) u rotacionom spektru koja nastaje prelazom $J+1 \leftarrow J$ dobija se kada formiramo razliku termova nivoa J' i J'' između koji se dešava rotacioni prelaz:

$$F(J') - F(J'') = \tilde{\nu}_{(J+1) \leftarrow J} = \tilde{\nu} \quad (J' = J+1, \quad J'' = J)$$

$$F(J+1) - F(J) = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = 2B(J+1)$$

$$\tilde{\nu} = 2B(J+1) \quad (22)$$

Kada u izraz (22) unesemo vrednosti za kvantni broj $J = 0, 1, 2, \dots$ dobijamo **talasne brojeve linija u rotacionom spektru, tj. položaje linija**:

$$\begin{aligned} J=0 \quad \tilde{\nu} &= 2B \\ J=1 \quad \tilde{\nu} &= 4B \\ J=2 \quad \tilde{\nu} &= 6B \\ J=3 \quad \tilde{\nu} &= 8B \dots \end{aligned} \quad (23)$$

Susedne rotacione linije dvoatomskog molekula (kao krutog rotatora) nalaze se na međusobnom rastojanju $2B$, dakle ekvidistantne su, što se vidi na Slici 9 (sve razlike talasnih brojeva susednih linija, $4B-2B$, $6B-4B$, $8B-6B$, ... iznose $2B$).

Zadatak:

1. Talasni broj linije u rotacionom spektru molekula $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ koja nastaje prelazom $J' = 1 \leftarrow J'' = 0$ iznosi $3,4002 \text{ cm}^{-1}$. Smatrajući molekul krutim rotatorom izračunati rastojanje između atoma azota i kiseonika u ovom molekulu.

Rešenje:

Redukovana masa μ se računa na sledeći način:

$$\mu = \frac{14 \times 16}{14 + 16} u = 1,2399 \times 10^{-26} \text{ kg} \quad (\text{Atomska jedinica mase } u = 1,66054 \times 10^{-27} \text{ kg})$$

Izraz za talasni broj linije u rotacionom spektru je:

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

Za $J=0 \Rightarrow \tilde{\nu} = 2B$ odnosno rotaciona konstanta je $B = \tilde{\nu} / 2$

Iz izraza za rotacionu konstantu:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c}$$

izračunava se moment inercije I , a dalje, znajući vrednost momenta inercije i redukovane mase, nalazi se rastojanje r između atoma azota i kiseonika u molekulu $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$:

$$I = 1,6465 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

Iz $I = \mu r^2$ traženo rastojanje r je:

$$r = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = 1,15 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Dvoatomske molekule međutim nisu čvrsti rotatori. Prilikom rotacije hemijske veze se malo istežu zbog dejstva centrifugalne sile, međuatomska rastojanje raste, a time i moment inercije. Rotaciona konstanta opada, a to znači da se smanjuje i razmak između rotacionih energetskih nivoa. Zbog toga se uvodi dodatni član u izrazu za rotacioni term dvoatomskog molekula, $D J^2 (J+1)^2$, gde je D konstanta centrifugalne distorzije:

$$F(J) = \frac{E_r}{hc} = B J (J+1) - D J^2 (J+1)^2 \quad (1)$$

Da bi našli izraz za talasni broj linije formiramo razliku termova dva susedna nivoa:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= F(J+1) - F(J) = B (J+1) (J+2) - D (J+1)^2 (J+2)^2 - B J (J+1) + D J^2 (J+1)^2 = \\ &= 2B (J+1) - D (J+1)^2 [(J+2)^2 - J^2] = \\ &= 2B (J+1) - D (J+1)^2 (4J+4) \end{aligned}$$

$$\tilde{\nu} = 2B (J+1) - 4D (J+1)^3 \quad (2)$$

Intenzitet rotacionih linija

Intenzitet apsorpcije I_{aps} je proporcionalan $n_i |\bar{p}_{ij}|^2$

gde je n_i = naseljenost (zaposednutost, populacija) početnog nivoa, a $|\bar{p}_{ij}|^2$ verovatnoća prelaza (kvadrat momenta prelaza). Osim opisanih selekcionih pravila koja određuju da li je rotacioni prelaz dozvoljen ili nije, pojavu i intenzitet rotacionih linija određuje i drugi faktor, naseljenost početnog stanja, n_i .

Ukoliko je prisutan veoma mali broj molekula uzorka u početnom stanju nekog prelaza, apsorpcija i emisija iz tog polaznog stanja biće slaba.

U ravnoteži, naseljenost rotacionog nivoa opada eksponencijalno sa porastom energije nivoa. Relativna naseljenost (zaposednutost) nivoa, videti sliku 9, tj. naseljenost nekog nivoa u odnosu na naseljenost nivoa sa $J=0$ (n_0), određuje se Bolcman-ovim zakonom raspodele:

$$\frac{n_J}{n_0} = \frac{g_J}{g_0} e^{-\frac{(E_J - E_0)}{kT}} \quad (3)$$

gde je g = stepen degeneracije nivoa, $g_J = 2J + 1$, $g_0 = 1$.

$E_0 = 0$ (molekul u stanju $J=0$ ne rotira)

$$n_J = n_0 (2J+1) e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}} \quad (4)$$

Zaposednutost n_J raste preko člana $(2J+1)$, a opada preko eksponencijalnog člana, sa porastom J (pri konstantnoj T). Broj molekula u nivou datog J raste sa porastom J za male vrednosti kvantnog broja J (tada dominira uticaj člana $(2J+1)$ u izrazu (4)), i intenzitet linija postepeno raste sve do

nekog maksimuma. Pri **velikim vrednostima J** dominira uticaj **eksponencijalnog člana**. Tako, sa daljim porastom J naseljenost nivoa (broj molekula u nivou datog J) opada i intenzitet linija postepeno opada (videti Sliku 7).

Neka je J_{\max} **vrednost rotacionog kvantnog broja kojoj odgovara maksimalan intenzitet linije**. Ova vrednost se može odrediti iz uslova maksimuma

$$\frac{d\left(\frac{n_J}{n_0}\right)}{dJ} = 0$$

i iznosi:

$$J_{\max} = 0,59 \sqrt{\frac{T}{B}} - 0,5 \quad (5)$$

Sa porastom temperature raste vrednost J_{\max} , a na određenoj temperaturi sa opadanjem rotacione konstante B raste J_{\max} . Na osnovu jednačine (5), merenjem intenziteta linija može se određivati temperatura ([to je na primer eoma korisno u astrofizici).

Dodatak: Značenje kvantnog broja J

Ugaoni moment rotacije $P = I \omega$, $\omega =$ **ugaona brzina** klasičnog rotatora

$$E = \frac{I \omega^2}{2} = \frac{P^2}{2I} = hcBJ(J+1) = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

$$P^2 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} J(J+1)$$

$$P = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (6)$$

Kvantni broj J kvantira vrednost ugaonog momenta rotacije P.