

15. april 2020.

15. Vibracioni spektri

Vibracioni spektri nastaju kao rezultat prelaza između vibracionih energijskih nivoa *osnovnog elektronskog stanja molekula*.

Vibracioni nivoi predstavljaju energije vibracionog kretanja jezgara u molekulu oko njihovog ravnotežnog položaja.

Frekvencije vibracija molekula su u opsegu $10^{14} - 5 \times 10^{11}$ Hz.

Promene energije vibracije molekula nastaju pri **interakciji molekula sa zračenjem istih frekvencija**, i registruju se kao spektri **apsorpcije** u infracrvenoj (**IC**) **oblasti** (mnogo ređe kao spektri emisije).

Vibracioni spektri dvoatomskih molekula

Model harmonijskog oscilatora

Po ovom modelu, vibracije dva jezgra svode se na **harmonijsko vibraciono kretanje čestice redukovane mase μ** pod dejstvom sile, koje je dato **Hukovim zakonom**

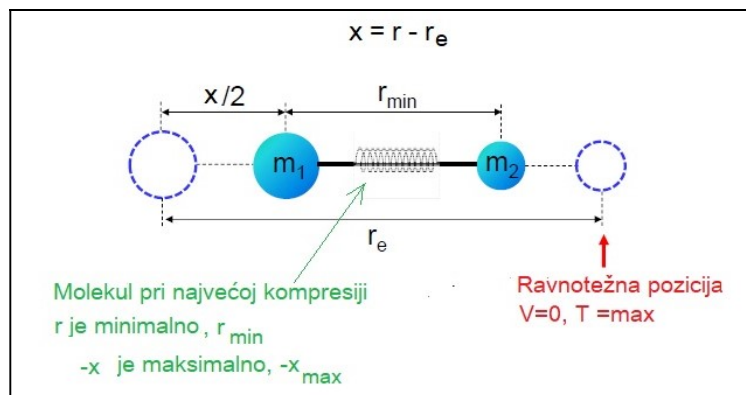
$$F = -kx \quad (7)$$

Elastična sila F srazmerna je rastojanju x od ravnotežnog položaja, koje je dato izrazom:

$$x = r - r_e \quad (8)$$

gde je r (bilo koje) međusobno rastojanje dva jezgra, r_e je ravnotežno rastojanje dva jezgra u molekulu, pri kome su sile odbijanja i privlačenja izbalansirane (slika 1).

Hukov zakon važi za za **istezanje i sabijanje elastične opruge** i može se primeniti za **slučaj kada su amplitude vibracija male** (slika 1).



Slika 1. Molekul kao harmonijski oscilator.

U Hukovom zakonu k je **konstanta sile**, srazmerna je čvrstini opruge odnosno jačini veze između atoma i data je izrazom:

$$k = 4 \pi^2 \mu v_{osc}^2 \quad (9)$$

gde je v_{osc} **vibraciona frekvencija oscilatora**.

Potencijalna energija klasičnog harmonijskog oscilatora V dobija se iz izraza

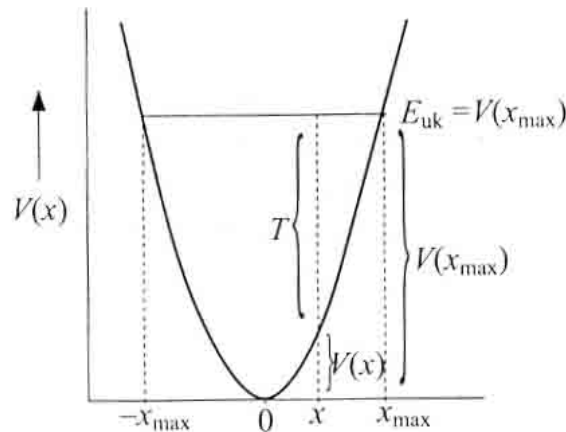
$$V = - \int F dx$$

u koji kada se stavi $F = -kx$, nakon integracije, dobija se

$$V = \frac{kx^2}{2} \quad (10)$$

Izraz (10) pokazuje da je potencijalna energija V srazmerna kvadratu rastojanja od ravnotežnog položaja i menja se po paraboli čiji je početak u ravnotežnom položaju ($x=0$), za koji je $V=0$ (slika 1 i 2). Ukupna energija harmonijskog oscilatora (E_{uk}) jednaka je zbiru kinetičke energije (T) i potencijalne energije (V) i ostaje konstantna u toku vibracija:

$$E_{uk} = V + T$$



Slika 2. Kriva potencijalne energije klasičnog harmonijskog oscilatora

U povratnoj tački vibracije koja odgovara $x = x_{max}$ ili $x = -x_{max}$ kinetička energija oscilatora je nula dok je potencijalna energija maksimalna:

$$T = 0, \quad V = V_{max}, \quad v = 0, \quad E_{uk} = V_{max}$$

a pri prolazu kroz **ravnotežni položaj** $x = 0$ ($r = r_e$) potencijalna energija je nula ($V = 0$), a kinetička energija je maksimalna, tako da je $E_{uk} = T$, videti sliku 1 i 2.

Klasična mehanika ne ograničava vrednosti amplituda vibracija a time ni E_{uk} , odnosno dozvoljava sve vrednosti vibracione energije.

Kvantna mehanika daje (samo određene, dozvoljene) vrednosti energija harmonijskog oscilatora rešavanjem Šredingerove jednačine, pri čemu je **Hamiltonijan za jednodimenzioni harmonijski oscilator** jednak:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{kx^2}{2} \quad (11)$$

Rešenja Šredingerove vibracione jednačine

$$H_v \Psi_v = E_v \Psi_v$$

su vibracione talasne funkcije (koje opisuju vibraciona stanja), slika 3, a **svojstvene vrednosti su dozvoljene vibracione energije** E_v date izrazom:

$$E_v = h \nu_{osc} (v + 1/2) \quad (12)$$

ν_{osc} = **osnovna vibraciona frekvencija**, određena relacijom (9)
 v = **vibracioni kvantni broj**, može imati vrednosti **0,1,2,3,...**

Zamenom vrednosti za v u izraz (12) dobijamo energije vibracionih nivoa (slika 3):

$$v = 0 \quad E_v = \frac{h \nu_{osc}}{2}$$

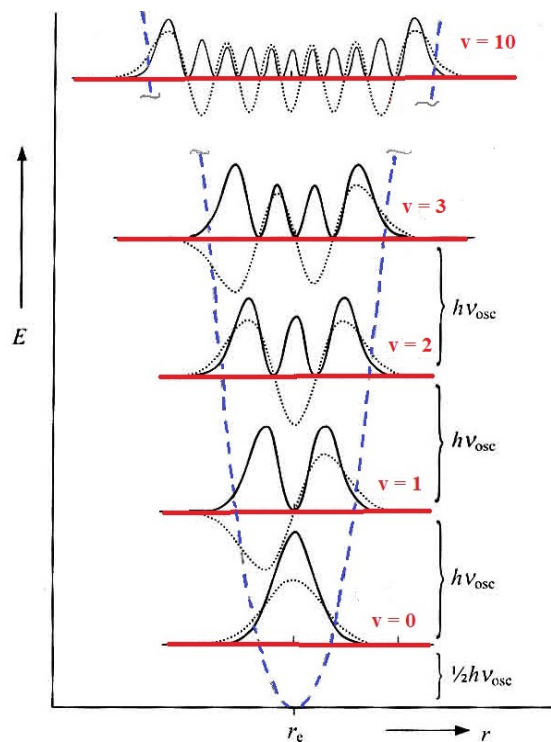
$$v = 1 \quad E_v = \frac{3}{2} h \nu_{osc}$$

$$v = 2 \quad E_v = \frac{5}{2} h \nu_{osc}$$

itd.

Energetska razlika između susednih vibracionih nivoa je $h \nu_{osc}$.

Na nivou sa $v = 0$ energija nije nula već $\frac{h \nu_{osc}}{2}$. Ova energija zove se **nulta energija**. **Jezgra neprestano vibriraju oko ravnotežnog položaja, čak i na apsolutnoj nuli. Dakle, prema kvantnoj mehanici, vibraciona energija molekula kao harmonijskog oscilatora, za datu frekvenciju ν_{osc} , može imati samo diskretne vrednosti, koje zavise od vrednosti vibracionog kvantnog broja v (prema izrazu 12).**



Slika 3. Vibracione talasne funkcije (isprekidane linije), raspodela gustine verovatnoće $\Psi_v\Psi_v^*$ (pune linije) i vibracioni energijski nivoi definisani vibracionim kvantnim brojem v , za harmonijski oscilator. Može se primetiti da postoji verovatnoća nalaženja jezgara i izvan parabole (izvan klasičnih povratnih tačaka).

Vibracioni term $G(v)$ dat je izrazom:

$$G(v) = \frac{E_v}{hc} = \frac{\nu_{osc}}{c} (v + 1/2) \quad (cm^{-1}) \quad (13)$$

$\frac{\nu_{osc}}{c}$ je **talasni broj osnovne vibracije, koji se obeležava sa ω_0** pa se izraz (13) može pisati u obliku

$$G(v) = \omega_0 (v + 1/2) \quad (13a)$$

Niz vibracionih nivoa izražen preko talasnih brojeva je $G(v) = \omega_0 / 2, 3\omega_0/2, 5\omega_0/2 \dots$

Rastojanja susednih nivoa su jednaka ω_0 (jer je $(3/2 - 1/2) \omega_0 = \omega_0, (5/2 - 3/2) \omega_0 = \omega_0$ itd.).

Izborna pravila za prelaze dvoatomskog harmonijskog oscilatora

Glavno vibraciono izborno pravilo za dvoatomski molekul glasi: molekul će pokazivati vibracioni spektar samo ako se **dipolni moment menja sa međunuklearnim rastojanjem** u toku vibracije, tj.

$$\left(\frac{d\mu}{dx}\right)_{r_e} \neq 0 \quad (14)$$

a to je u slučaju harmonijskog oscilatora ispunjeno kada je **promena vibracionog kvantnog broja**

$$\Delta v = \pm 1 \quad (15)$$

tj. dozvoljeni su prelazi samo između susednih nivoa.

Pošto je $v' > v''$ efektivno je izborno pravilo je $\Delta v = +1$.

Homonuklearni dvoatomski molekuli (npr. H_2 , N_2), nemaju permanentni dipolni momenat μ , tj. $\mu = 0$ i kod njih ne dolazi ni do promene dipolnog momenta sa promenom međujezgarog rastojanja te stoga **ne pokazuju vibracioni spektar** (IC neaktivni su), tj. svi vibracioni prelazi su zabranjeni.

Međutim, **heteronuklearni dvoatomski molekuli** (HCl, CO) **jesu IC aktivni (pokazuju vibracioni spektar)** pošto istežanje povećava rastojanje između parcijalno pozitivnog i negativnog kraja molekula, povećavajući time dipolni momenat.

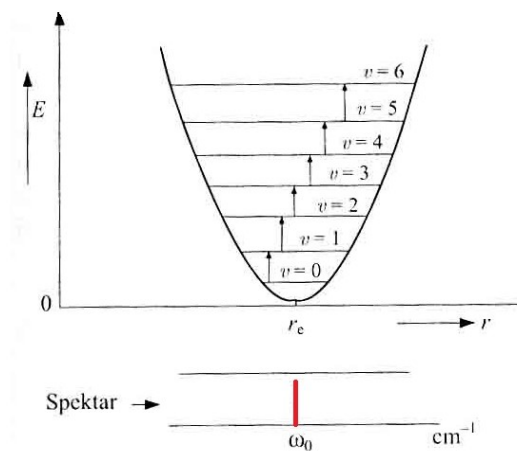
Vibracioni spektar harmonijskog oscilatora

Talasni broj dozvoljenog prelaza između vibracionih nivoa sa vibracionim kvantnim brojevima v' i v'' biće:

$$\tilde{\nu} = G(v') - G(v'') = \omega_0 (v' + 1/2) - \omega_0 (v'' + 1/2) = \omega_0 (v' - v'') = \omega_0$$

pošto je dozvoljen prelaz samo za $\Delta v = v' - v'' = 1$

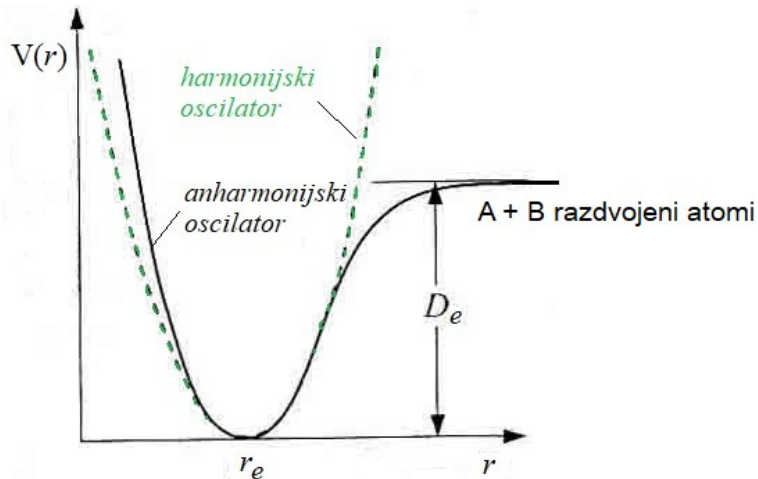
Dakle, u spektru dvoatomskog molekula kao harmonijskog oscilatora javlja se **samo jedna linija odnosno traka u spektru, na poziciji $\tilde{\nu} = \omega_0$, tj. talasni broj dozvoljenih prelaza je ω_0** (slika 4).



Slika 4. Teorijski dozvoljeni prelazi i vibracioni spektar dvoatomskog harmonijskog oscilatora (javlja se samo jedna traka, na talasnom broju ω_0).

Molekul kao anharmonijski oscilator

Amplitude oscilacija najčešće nisu zanemarljivo male, pa dolazi do odstupanja od Hukovog zakona i pojave anharmoničnosti. Posledica anharmoničnosti je da **kriva potencijalne energije predstavlja parabolu samo za male vrednosti x tj. $(r - r_e)$** , a za veće vrednosti x kriva teži asimptotski vrednosti **energije disocijacije D_e** molekula, tj. energiji potrebnoj za raspad molekula na atome, slika 5.



Slika 5. Kriva potencijalne energije dvoatomskog molekula kao anharmonijskog oscilatora (crna puna linija) u poređenju sa paraboličnom krivom potencijalne energije za dvoatomski molekul kao harmonijski oscilator (zeleno, isprekidana linija).

Umesto izraza $V = \frac{kx^2}{2}$ u Šredingerovu jednačinu uvodi se **Morzeova funkcija za potencijalnu energiju** data izrazom:

$$V(r) = D_e [1 - e^{-\beta(r-r_e)}]^2 \quad (16)$$

gde je β konstanta za dati molekul, data izrazom:

$$\beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu}{D_e h}} \omega_e, \text{ odnosno}$$

$$\beta = 1,22 \times 10^7 \omega_e \sqrt{\frac{\mu}{D_e}} \quad (17)$$

β je konstanta za dati molekul.

ω_e je **vibraciona konstanta** (ravnotežna vibraciona frekvencija, cm^{-1}) i predstavlja talasni broj hipotetične frekvencije anharmonijskog oscilatora zanemarljivo malih amplituda oko ravnotežnog položaja. Rešenja Šredingerove jednačine nakon uvođenja Morzeove funkcije daju izraz za vibracionu energiju koji sadrži dodatne članove (za korekciju zbog anharmoničnosti) u odnosu na izraz $E_v = hc \omega_e (v + 1/2)$ za harmonijski slučaj:

$$E_v = hc \omega_e (v + 1/2) - hc \omega_e x_e (v + 1/2)^2 + hc \omega_e y_e (v + 1/2)^3 + \dots \quad (18)$$

$$v_e = c \omega_e$$

ili izraženo u vidu terma:

$$G(v) = \omega_e (v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2 + \omega_e y_e (v + 1/2)^3 + \dots \quad (19)$$

Konstante anharmoničnosti $\omega_e x_e$ i $\omega_e y_e$, x_e, y_e, \dots su empirijske konstante karakteristične su za svaki molekul. Važi sledeće:

$$\omega_e x_e \ll \omega_e, \quad \omega_e y_e \ll \omega_e x_e$$

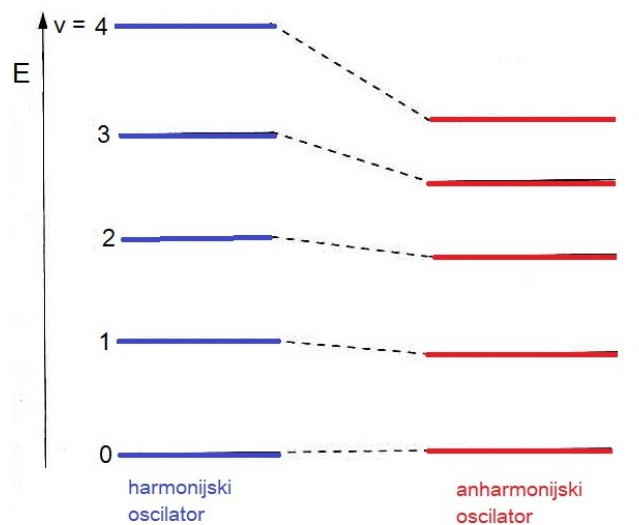
$\omega_e x_e$ je uvek > 0

$\omega_e y_e > 0$ ili < 0

Pošto je $\omega_e y_e \ll \omega_e x_e$ najčešće se u ramatranjima uzimaju u obzir samo prva dva člana izraza, tj.

$$G(v) = \omega_e (v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2$$

U slučaju molekula kao anharmonijskog oscilatora rastojanja između susednih nivoa nisu ekvidistantna (kao kod harmonijskog oscilatora), već se smanjuju sa porastom kvantnog broja v , slika 6.



Slika 6. Vibracioni energijski nivoi harmonijskog i anharmonijskog oscilatora istih vrednosti kvantnog broja v .

Izborna pravila za prelaze anharmonijskog oscilatora

Za razliku od harmonijskog oscilatora, u slučaju anharmonijskog oscilatora sem prelaza sa $\Delta v = \pm 1$ dozvoljeni su i prelazi sa drugim celobrojnim vrednostima Δv :

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (20)$$

U spektru se može očekivati veći broj traka, a ne samo jedna.

Spektar dvoatomskog anharmonijskog oscilatora

Talasni broj dozvoljenog prelaza (uzevši u obzir samo prva dva člana vibracionih termova), u slučaju dvoatomskog anharmonijskog oscilatora je:

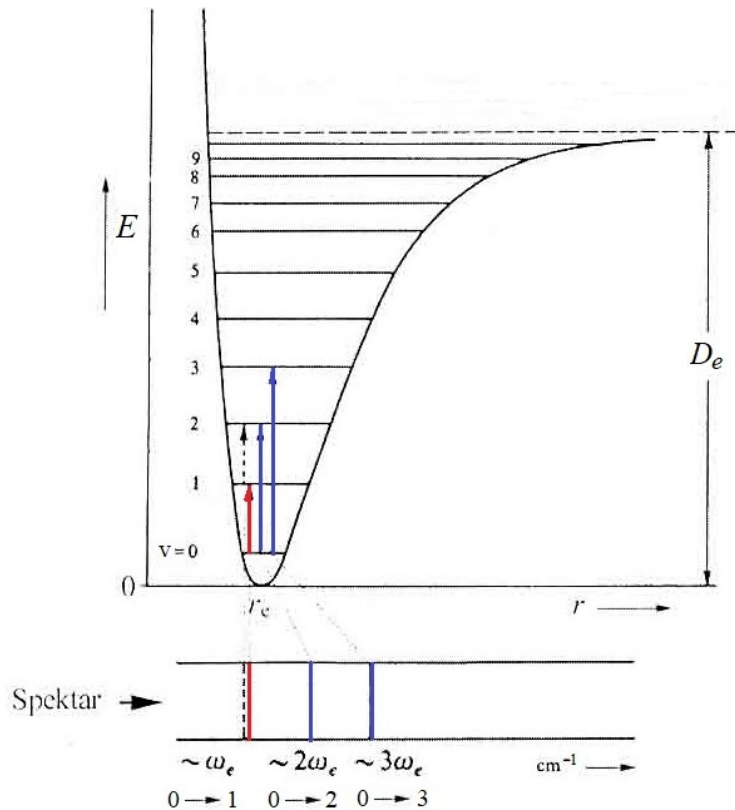
$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= G(v') - G(v'') = \\ &= [\omega_e (v' + 1/2) - \omega_e x_e (v' + 1/2)^2] - [\omega_e (v'' + 1/2) - \omega_e x_e (v'' + 1/2)^2] = \\ &= \omega_e (v' - v'') - \omega_e x_e [(v'^2 - v''^2) + (v' - v'')] \end{aligned} \quad (21)$$

Razlikuju se sledeći tipovi vibracionih traka:

osnovna traka (engl. fundamental) odgovara prelazu sa $v=0$ na $v=1$ tj. prelazu $v'=1 \leftarrow v''=0$, slika 7

vruća traka - za prelaze sa nivoa $v'' > 0$ i sledi pravilo $\Delta v = +1$ (npr. $1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3, \dots$), slika 7

viši harmonici (engl. overtones) – to su trake koje odgovaraju prelazima kod kojih je $\Delta v = +2, +3, \dots$ tj. prelazima sa nivoa $v=0$ na nivo sa $v>1$. Prelaz $0 \rightarrow 2$ ($v'=2 \leftarrow v''=0$) je **prvi harmonik**, prelaz $0 \rightarrow 3$ ($v'=3 \leftarrow v''=0$) je **drugi harmonik**, itd. (slika 7).



Slika 7. Nekoliko dozvoljenih vibracionih prelaza dvoatomskog molekula kao anharmonijskog oscilatora i odgovarajući vibracioni spektar: crvena - osnovna traka i odgovarajući prelaz, plava- prvi i drugi harmonik, isprekidana linija- vruća traka i odgovarajući prelaz.

Primenom jednačine (21) mogu se opisati položaji traka:

Osnovna traka $\tilde{\nu}_{1\leftarrow 0} = G(1) - G(0) = \omega_e - 2 \omega_e x_e$

Prvi harmonik $\tilde{\nu}_{2\leftarrow 0} = G(2) - G(0) = 2\omega_e - 6 \omega_e x_e$

Drugi harmonik $\tilde{\nu}_{3\leftarrow 0} = G(3) - G(0) = 3\omega_e - 12 \omega_e x_e$

Ako se zanemare drugi članovi dobijenih izraza (koji su manjih vrednosti od prvih) približni položaji traka su: ω_e , $2\omega_e$, $3\omega_e$ odnosno **prvi harmonik nalazi se na približno dvostrukoj vrednosti talasnog broja osnovne trake**, a drugi harmonik na približno trostrukoj vrednosti talasnog broja osnovne trake.

Zadatak

1. Izračunati vrednosti vibracione konstante i konstante anharmoničnosti $\omega_e x_e$ za HCl čiji spektar sadrži vrlo intenzivnu osnovnu traku na 2886 cm^{-1} i znatno slabiju traku na 5668 cm^{-1} .

Rešenje

Zapažamo da je vrednost talasnog broja slabije trake približno dvostruko veća od vrednosti talasnog broja osnovne trake, pa se može zaključiti da slabija traka predstavlja prvi harmonik.

Koristimo relacije za talasne brojeve osnovne trake i prvog harmonika:

Osnovna traka $\tilde{\nu}_{1\leftarrow 0} = G(1) - G(0) = \omega_e - 2 \omega_e x_e$

Prvi harmonik $\tilde{\nu}_{2\leftarrow 0} = G(2) - G(0) = 2\omega_e - 6 \omega_e x_e$

$$\omega_e - 2 \omega_e x_e = 2886 \text{ cm}^{-1} \quad 1)$$

$$2\omega_e - 6 \omega_e x_e = 5668 \text{ cm}^{-1} \quad 2)$$

Iz jednačine 1) izrazimo $\omega_e x_e$

$\omega_e x_e = (\omega_e - 2886)/2$ i unesemo u jednačinu 2) koja postaje

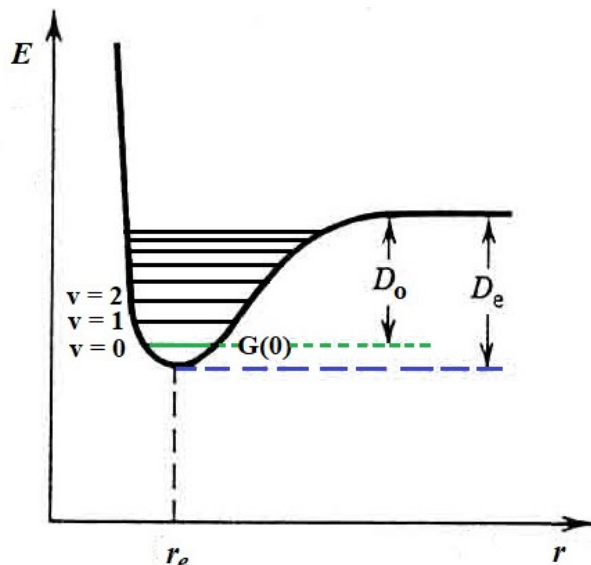
$$2\omega_e - 6 [(\omega_e - 2886)/2] = 5668$$

odakle se dobija $\omega_e = 2990 \text{ cm}^{-1}$

a zamenom ω_e u bilo koju od jednačina 1) ili 2) dobija se

$$\omega_e x_e = 52 \text{ cm}^{-1}$$

Veza ravnotežne energije disocijacije D_e i spektroskopske energije disocijacije D_0 za dvoatomske molekule



Slika 8. Potencijalna energija kao funkcija rastojanja r između jezgara atoma, vibracioni energijski nivoi, spektroskopska energija disocijacije D_0 i ravnotežna energija disocijacije D_e dvoatomskog molekula.

Podsetimo se izraza (19) za vibracioni term $G(v)$ koji se dobija rešavanjem Šredingerove jednačine sa Morzeovim potencijalom:

$$G(v) = \omega_e (v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2 + \omega_e y_e (v + 1/2)^3 + \dots \quad (19)$$

Energija osnovnog vibracionog stanja dvoatomskog molekula je, prema izrazu (19)

$$G(0) = \frac{\omega_e}{2} - \frac{\omega_e x_e}{4} + \frac{\omega_e y_e}{8} \quad (22)$$

Pošto molekuli u svom osnovnom vibracionom stanju ($v=0$) imaju neku energiju (nultu), **eksperimentalno se može odrediti samo razlika između energije nivoa $v = 0$, tj. terma $G(0)$ i energije kojoj asimptotski teži kriva potencijalne energije** (videti Sliku 8). Ta razlika je **spektroskopska energija disocijacije, D_0** i povezana je sa **ravnotežnom energijom disocijacije, D_e** , koja se meri od minimuma krive potencijalne energije, relacijom:

$$G(0) + D_0 = D_e \quad (23)$$

što se vidi na slici 8. Iz relacija (22) i (23) sledi

$$D_e = D_0 + \frac{\omega_e}{2} - \frac{\omega_e x_e}{4} + \frac{\omega_e y_e}{8} \quad (24)$$

Intenzitet vibracionih traka

Traka najvećeg intenziteta je **osnovna traka** $v' = 1 \leftarrow v'' = 0$.

Vruće trake ($\Delta v = +1$, $v'' \neq 0$, npr. prelazi $v' = 2 \leftarrow v'' = 1$ ili $v' = 3 \leftarrow v'' = 2 \dots$) i **viši harmonici** (viši tonovi, $\Delta v = +2, +3, \dots$, $v' = 2 \leftarrow v'' = 0$, $v' = 3 \leftarrow v'' = 0$, ...) nižeg su intenziteta od osnovne trake i javljaju se ređe.

Već smo govorili (kod rotacionih prelaza) da je intenzitet apsorpcionog prelaza srazmeran verovatnoći prelaza (tj. kvadratu momenta prelaza) i broju molekula u početnom nivou datog prelaza n_i .

Na sobnoj temperaturi zaposednutost pobuđenih vibracionih nivoa je mala u poređenju sa osnovnim, pa je to razlog za nizak intenzitet **vrućih traka**, kada se spektar dobija na sobnim temperaturama. Ove trake se i zovu vruće jer im intenzitet raste sa povećanjem temperature, a na osnovu povećanja zaposednutosti pobuđenih nivoa sa porastom temperature T.

$$\frac{n_v}{n_o} = \frac{g_v}{g_o} e^{-\frac{(E_v - E_o)}{kT}} \quad (25)$$

$E_v = hc \omega_e (v + 1/2)$, zanemarujemo anharmoničnost

$g_v = g_o = 1$ (vibracioni nivoi dvoatomskog molekula su nedegenerisani), izraz (25) postaje:

$$\frac{n_v}{n_o} = e^{-\frac{hc\omega_e v}{kT}} \quad (26)$$

Iz izraza (26) može se zaključiti da relativna zaposednutost vibracionog nivoa $\frac{n_v}{n_o}$ eksponencijalno opada sa porastom kvantnog broja v, na određenoj temperaturi.

Nizak intenzitet viših harmonika može se objasniti malim doprinosom anharmoničnosti verovatnoćama prelaza $\Delta v = +2, +3, \dots$. U spektru se obično, pored osnovne trake, pojavljuje samo jedan do dva viša harmonika, znatno nižih intenziteta u odnosu na intenzitet osnovne trake.

Vibracije višeatomskih molekula

U datoj **normalnoj vibraciji (osnovna vibracija, normalni mod)** svako jezgro vibrira oko svog ravnotežnog položaja **istom frekvencijom** kao bilo koje drugo takvo jezgro u molekulu; sva jezgra vibriraju **u fazi**, što znaci da sva prolaze u istom trenutku kroz njihov ravnotežni položaj; u opštem slučaju amplitude vibracija pojedinih jezgara se razlikuju.

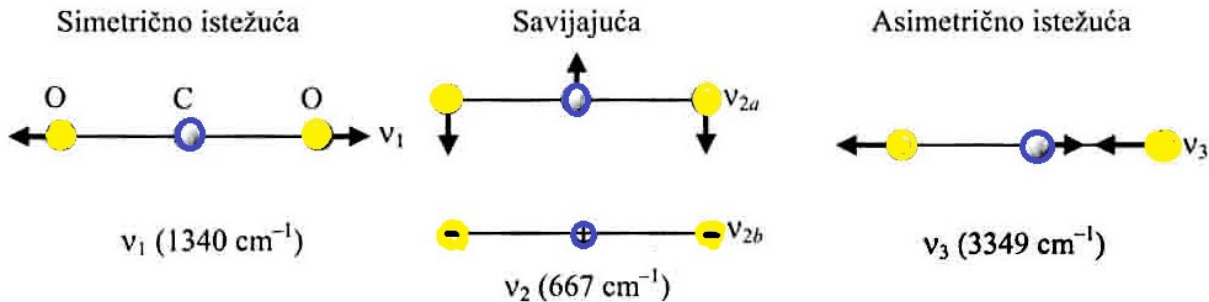
Složeno vibraciono kretanje višeatomskih molekula može se shvatiti kao da je rezultat superpozicije određenog broja normalnih vibracija.

Svakoj normalnoj vibraciji odgovara jedna **osnovna frekvencija**, sopstvena frekvencija, definisana relacijom:

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (27)$$

koja sledi iz prethodno date relacije (9). Osnova frekvencija ν_{osc} zavisi od masa jezgara (redukovane mase μ) i konstante sile k .

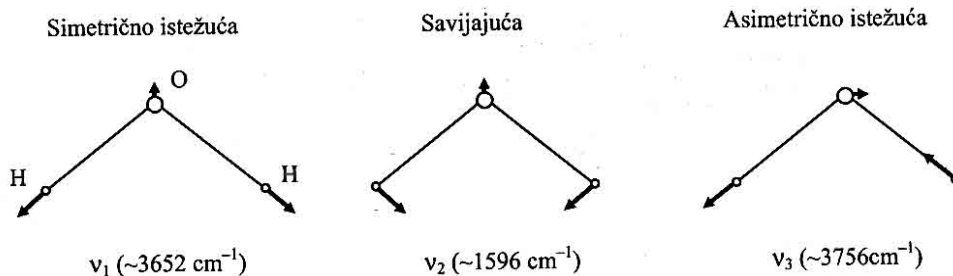
Na sledećoj slici prikazane su normalne vibracije molekula CO_2 , sa naznačenim osnovnim frekvencijama :



Slika 4. Normalne vibracije molekula CO_2 .

Zapaziti: **kod vibracije ν_1 jezgro C se ne kreće**, kod svih preostalih vibracija vibriraju sva tri jezgra; vibracija ν_{2a} je u ravni crteža, a vibracija ν_{2b} u ravni normalnoj na crtež; **vibracija ν_1 je IC neaktivna** (ne daje traku) **jer ne dolazi do promene dipolnog momenta u toku ove vibracije**.

Na slici 5 prikazane su vibracije molekula vode.



Slika 5. Normalne vibracije molekula H_2O .

Broj normalnih vibracija (broj vibracionih stepeni slobode)

Ako je broj atoma u molekulu N , svaki atom može da se kreće duž tri ose dekartovog koordinatnog sistema (x, y, z), ukupan broj stepeni slobode za molekul je $3N$ i uključuje translaciono, vibraciono i rotaciono kretanje.

Broj normalnih vibracija višeatomskog molekula sa N atoma je:

$3N - 5$ za linearan molekul (od ukupnog broja stepeni slobode $3N$ oduzimamo 3 za translaciju i još 2 za rotaciju)

$3N - 6$ za nelinearan molekul (od ukupnog broja stepeni slobode $3N$ oduzimamo 3 za translaciju i još 3 za rotaciju)

Primeri

Broj normalnih vibracija za dvoatomski molekul (linearan) je $2 \times 3 - 5 = 1$

Broj normalnih vibracija za CO_2 je $3 \times 3 - 5 = 4$, molekul je linearan

Broj normalnih vibracija za H_2O je $3 \times 3 - 6 = 3$, molekul je nelinearan.

Tipovi normalnih vibracija

Normalne vibracije po tipu mogu biti valentne i deformacione. Dvoatomski molekuli imaju samo valencione vibracije, dok se kod višeatomskih molekula javljaju oba tipa vibracija.

Valentne vibracije (istežuće, stretching): pri vibraciji se **menja dužina veze**, a ne menjaju se uglovi veza.

Vrste istežućih vibracija:

- ⊕ simetrična
- ⊕ asimetrična

Uobičajena oznaka za **istežuću vibraciju** je **ν** .

Na primer, valentna vibracija $C=O$ grupe obeležava se **$\nu(C=O)$** .

Deformacione vibracije (savijajuće, bending): pri vibraciji se **menjaju uglovi veza**, a rastojanja između jezgara ostaju praktično nepromenjena.

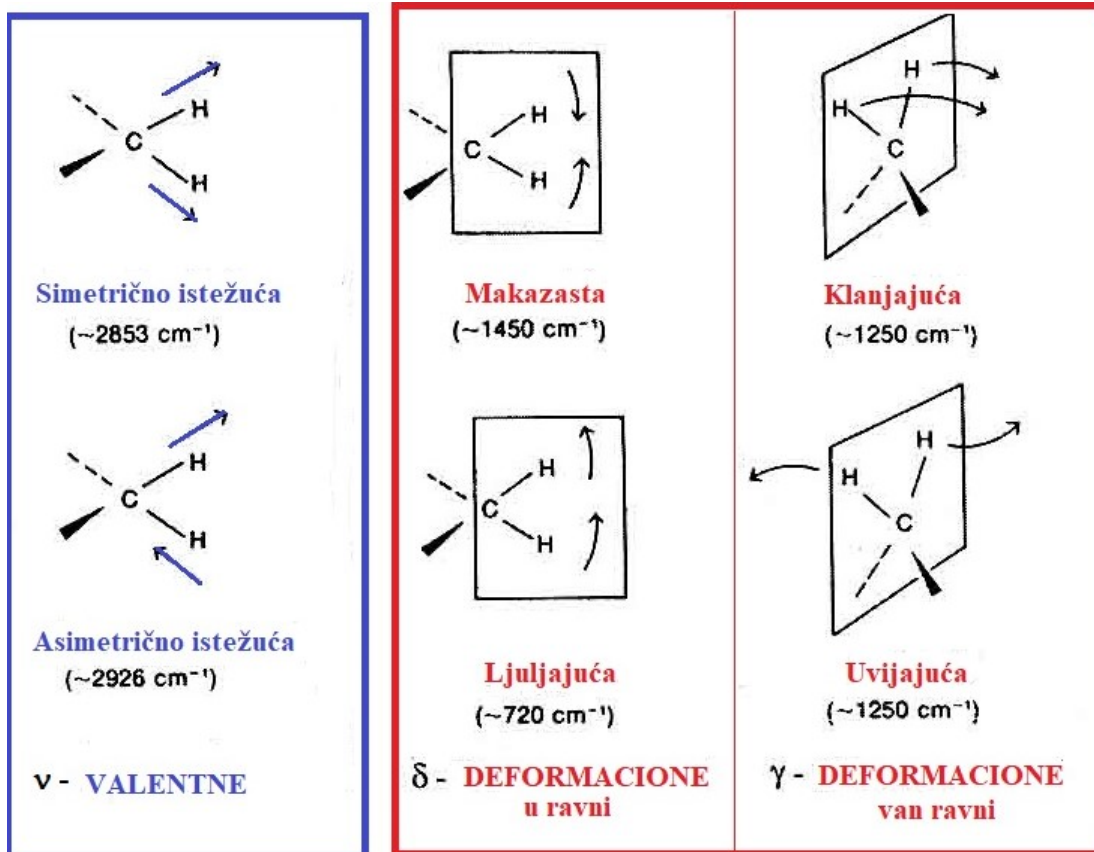
Vrste deformacionih vibracija:

- ⊕ makazasta (scissoring)
- ⊕ ljuljajuća (rocking)
- ⊕ klanjajuća (wagging)
- ⊕ uvijajuća (twisting)

Uobičajene oznake za **deformacione vibracije** su **δ za vibracije u ravni** (in-plane) i **γ za vibracije van ravni** (out-of-plane).

Makazasta i ljuljajuća vibracija spadaju u deformacione vibracije **u ravni**, a **klanjajuća i uvijajuća** vibracija su deformacije **van ravni** (ilustrovano na primeru sa slike 6).

Slika 6 ilustruje svih 6 navedenih tipova vibracija višeatomskog molekula na primeru CH₂ grupe.



Slika 6. Normalne vibracije CH₂ grupe. Ravan kojoj pripadaju atomi C i H metil grupe prikazana je kod deformacionih vibracija da bi se lakše razlikovala vibracija u ravni od vibracije van ravni.

Konstanta sile deformacione vibracije manja je od konstante sile valentne vibracije istog molekula ili funkcionalne grupe

$$k_{\text{def}} < k_{\text{val}}$$

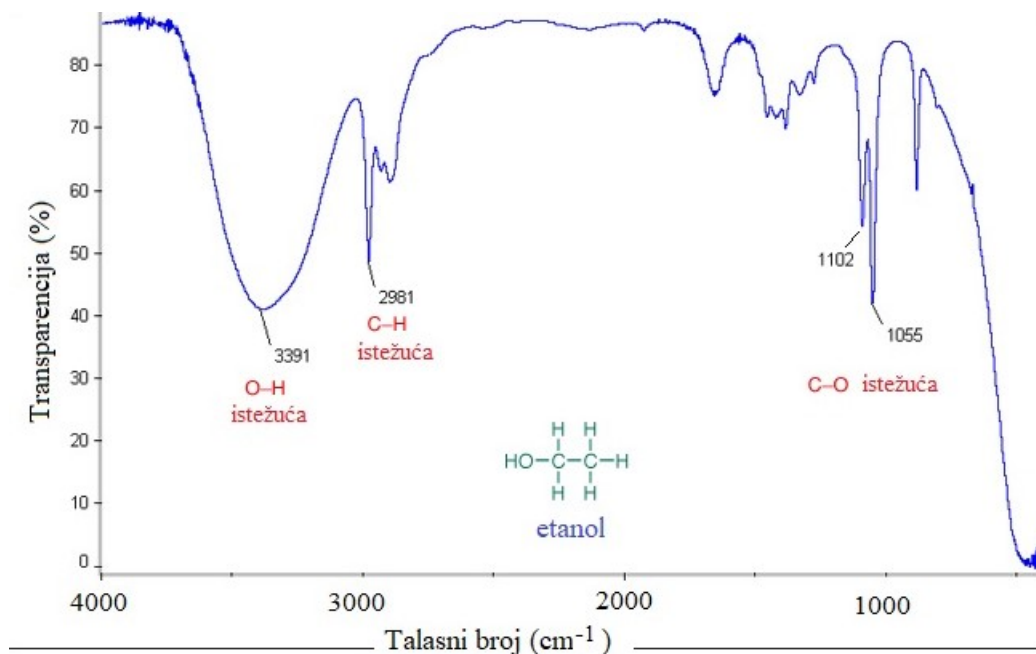
odakle sledi, prema jednačini (27), **da su frekvencije (talasni brojevi) deformacionih vibracija uvek manje od frekvencija (talasnih brojeva) valentnih vibracija.**

Analogno izrazu (12) za energiju vibracije dvoatomskog molekula, dobijen je kvantnomehanički izraz za **vibracionu energiju višeatomskog molekula**, koja predstavlja zbir energija 3N-5 ili 3N-6 harmonijskih oscilatora (svaka energija odgovara jednoj normalnoj vibraciji):

$$E_v = \sum_{i=1}^{3N-6} h\nu_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad v_i = 1, 2, 3, \dots \quad (28)$$

gde je d_i stepen degeneracije i-te vibracije, koji je jednak 1 za nedegenerisane vibracije (npr. vibracija v_2 za CO₂ je dva puta degenerisana, slika 4).

Slika 7 prikazuje vibracioni (IC) spektar višeatomskog molekula, etanola.



Slika 7. Vibracioni (IC) spektar etanola. Naznačene su trake istezućih O-H, C-H i C-O vibracija.

Primena IC spektara kod gasova i para (vibraciono-rotacioni VR spektri)

1. određivanje **konstante sile** $k = 4 \pi^2 \mu \nu_{osc}^2$ na osnovu talasnog broja osnovne frekvencije koji se određuje iz položaja najmanje dve trake; konstanta sile daje informaciju o jačini veze
2. određivanje **ravnotežnih međuatomskih rastojanja (dužine veze)** na osnovu rotacione konstante B_e , analizom rotacione strukture vibraciono-rotacione trake (o čemu će biti reči u narednoj lekciji).
3. približno određivanje energije disocijacije D_e

Primena IC spektara kod kondenzovanih sistema

1. **kvalitativna analiza** – identifikacija supstancija
2. **određivanje strukture** jedinjenja
3. **kvantitativna analiza**, zasnovana na Berovom zakonu $A=f(c)$, određivanje koncentracije određenog jedinjenja (molekula) u uzorku.

IC spektrometar

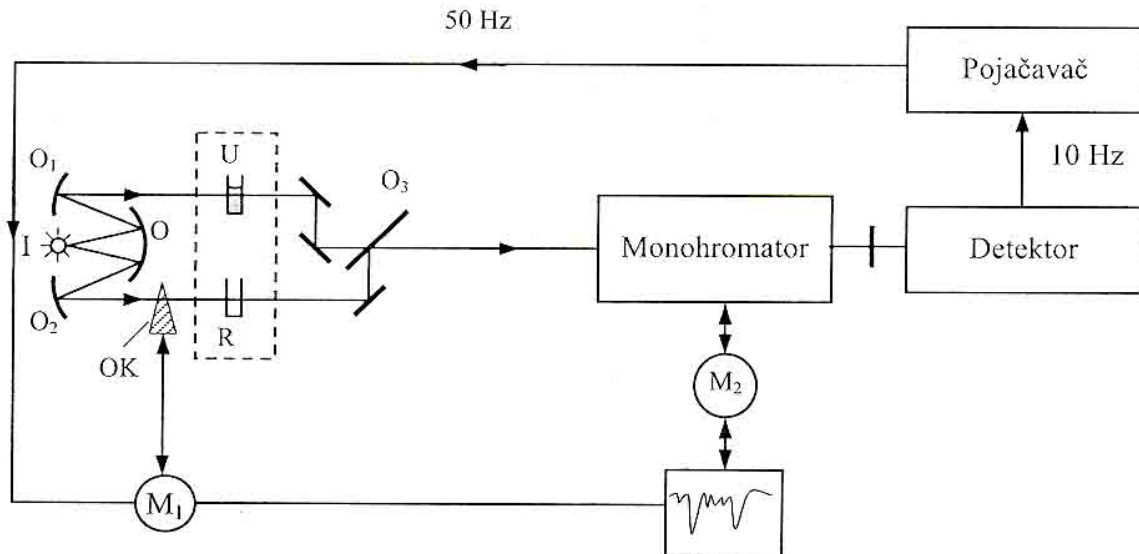
1. Dvoznačni spektrometri

2. Spektrometri sa Furijeovom transformacijom (koriste interferometre umesto disperzionog elementa- prizme ili difrakcione rešetke)

Dvoznačni spektrometri

Uobičajeno snimaju IC spektre u opsegu talasnih brojeva $5000 - 400 \text{ cm}^{-1}$

Vrše eliminaciju apsorpcije IC zračenja od strane CO_2 i H_2O iz vazduha, kao i apsorpciju rastvarača ako su u pitanju rastvori. Shema dvoznačnog infracrvenog (IC) spektrofotometra data je na slici 8.



Slika 8. Shema dvoznačnog IC spektrofotometra

Princip rada dvoznačnog IC spektrofotometra je sledeći.

Izvor IC zračenja (oznaka **I** na slici 8) je materijal koji u usijanom stanju emituje kontinualno IC zračenje (volframova nit, Nerstov štapić od $\text{Zr} + \text{Y}$, živina lučna lampa). Zračenje iz izvora deli se pomoću ogledala (O , O_1 , O_2) na dva jednaka zračenja, jedan **meri**, koji prolazi dalje kroz uzorak (U), i drugi **referentni** (R), koji prolazi kroz praznu kivetu ili kivetu sa referentnom supstancu (rastvaračem). Oba zračenja su paralelna i upućuju se prema **rotirajućem sektorskom ogledalu** (O_3). Ono rotira frekvencijom 10 Hz i **naizmenično** upućuje ova dva zračenja ka **monohromatoru**.

Monohromator je **prizma** ili **difrakciona rešetka**. On razlaže zračenje na njegove sastavne frekvencije (talasne dužine) tj. na monohromatske komponente. Zatim, zračenje ide u **detektor**, koji meri intenzitete zračenja.

Za vreme snimanja spektra neprekidno se meri odnos $I/I_0 = T$ (transparentija) u zavisnosti od λ ili $\tilde{\nu}$.

Ako su oba zraka istog intenziteta (oba ne apsorbuju ili oba podjednako apsorbuju) izlazni signal iz detektora nema naizmjeničnu komponentu i neće se pojačati u naizmjeničnom pojačavaču.

Kada se pri prolasku mernog zraka kroz uzorak dešava apsorpcija, tada intenzitet mernog zraka slabi tako da na detektor stižu naizmjenično zraci različitog intenziteta $I < I_0$. Tada izlazni signal iz detektora ima naizmjeničnu komponentu istu kao što je frekvencija rotacije sektorskog ogledala (10 Hz). On se pojačava i prevodi u naizmjeničnu struju (strujni signal) frekvencije 50 Hz.

Ovaj signal automatski, preko servomotora M_1 pokreće **optički klin OK (optički češalj, zaklon, attenuator)**, stavlja ga na put referentnog zraka i slabi ga u istoj meri u kojoj slabi i intenzitet mernog zraka usled apsorpcije. Mehaničko pomeranje OK prenosi se na pero pisača koje se pomera u uzlaznom smeru IC maksimuma. Optički klin i pero pisača se zaustavljaju kada se uspostavi ravnoteža ($I = I_0$), (što odgovara vrhu IC maksimuma). Nakon maksimuma, apsorpcija slabi, ponovo dolazi do neravnoteže $I > I_0$, opet nastaje signal naizmjenične struje koji pokreće OK, sada u pravcu uklanjanja sa referentnog zraka i pri tome pero ispisuje silazni deo trake. Po prestanku apsorpcije, zraci su opet jednakih intenziteta, a optički klin i pero miruju (pero se pomera samo po osi λ)

Ravnomernim obrtanjem prizme ravnomerno se menja talasna dužina zračenja koje sa monohromatora pada na detektor. Rotacija prizme je sinhronizovana sa pomeranjem papira pisača (preko M_2). Spektar se beleži kao A (ili T) u funkciji λ ili $\tilde{\nu}$

Detektor može biti termopar, fotoprovodne ćelije, bolometar (radi na bazi promene električnog otpora).