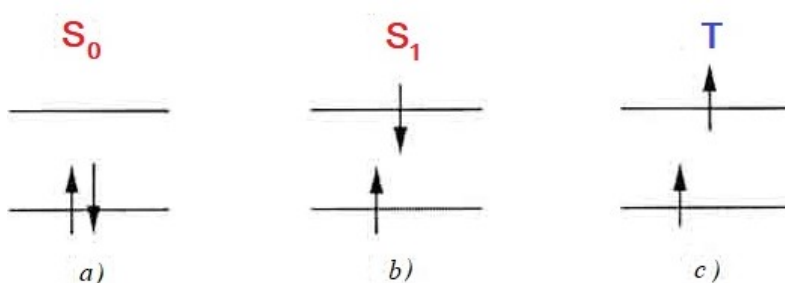


23. april 2020.

18. Fluorescentni i fosforescentni spektri. Fotohemijske reakcije. Laseri. Ramanski spektri.

1. Fluorescentni spektri

Prelaz elektrona iz najviše popunjene molekulske orbitale osnovnog elektronskog stanja u najnižu praznu molekulsku orbitalu više energije može se odigravati bez promene ili sa promenom orijentacije spina, slika 1.



Slika 1. prelaz elektrona iz najviše popunjene molekulske orbitale osnovnog elektronskog stanja u najnižu praznu molekulsku orbitalu više energije bez promene b) i sa promenom c) orijentacije spina.

Podsetimo se:

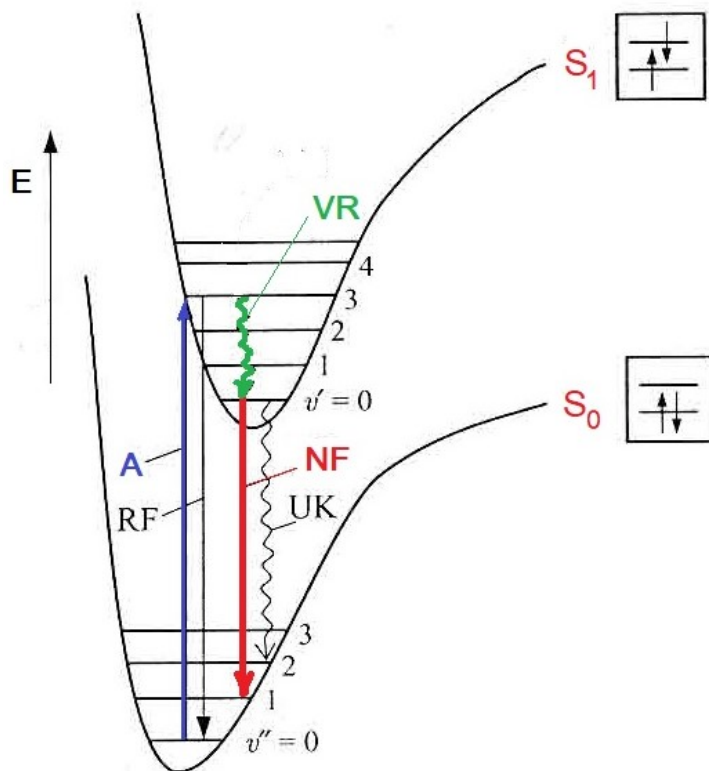
Kod singletnog (S) stanja ukupan spin je 0, a kod tripletnog (T) stanja ukupan spin je 1.

Elektronsko stanje S_1 na slici 1 je singletno pobuđeno stanje (elektron je prešao u pobuđeno stanje bez promene orijentacije spina), a T_1 je tripletno pobuđeno stanje (elektron je prešao u pobuđeno stanje sa promenom orijentacije spina).

Za svako singletno stanje S_1, S_2, \dots postoji odgovarajuće tripletno stanje T_1, T_2, \dots niže energije.

Mehanizam nastanka fluorescencije

Apsorpcijom fotona molekul se prevodi iz osnovnog stanja S_0 u pobuđeno stanje S_1 (spinski dozvoljenim prelazom), slika 2. Vreme života pobuđenog stanja je $10^{-7} - 10^{-9}$ s, i molekul se vrlo brzo vraća u osnovno stanje. **Povratak u osnovno stanje uz oslobađanje viška energije radijativnim ili neradijativnim procesima zove se relaksacija.**



Slika 2. Mehanizam nastanka fluorescencije: A - apsorpcija, RF- rezonantna fluorescencija, VR – vibraciona relaksacija, UK-unutrašnja konverzija, **NF-normalna fluorescencija**. Neradijativni procesi označeni su krivudavom strelicom \rightsquigarrow

Apsorpcijom fotona (A, slika 2) molekul prelazi sa osnovnog vibracionog nivoa osnovnog elektronskog stanja S_0 na neki od vibracionih nivoa v' pobuđenog elektronskog stanja S_1 , a zatim se vraća u osnovno stanje. Postoje sledeći “putevi“ (mogućnosti) odvijanja relaksacije:

1. Rezonantna fluorescencija (RF), kada se dešava re-emisija apsorbovanih fotona (slika 2).

Ovaj proces je vrlo verovatan kada se sistem nalazi u **gasovitom stanju, pod niskim pritiskom**, tako da je mali broj sudara tog molekula sa molekulima okoline.

2. Vibraciona relaksacija (VR) + normalna fluorescencija (NF) ili unutrašnja konverzija (UK)

Ako je sistem u kondenzovanom stanju ili gas pod većim pritiskom, molekuli u pobuđenom stanju sudaraju se često sa okolnim molekulima, tako da dolazi do neradijativnog procesa odavanja dela apsorbovane energije u vidu toplote. Taj proces se dešava veoma brzo, za 10^{-11} - 10^{-13} s, i molekul se vraća u osnovni vibracioni nivo $v' = 0$ pobuđenog elektronskog stanja. Opisani neradijativni relaksacioni proces zove se **vibraciona relaksacija (VR)**, slika 2.

Dalje, molekul može da se vrati iz $v' = 0$ prvog pobuđenog singletnog stanja S_1 u osnovno elektronsko stanje S_0 na jedan od dva načina:

a) **unutrašnjom konverzijom (UK, slika 2)**, koja je neradijativni proces oslobađanja viška energije okolini u vidu toplote ili

b) **normalnom fluorescencijom NF** (ili samo fluorescencijom, bez naznake normalna) koja predstavlja emisiju fotona pri prelazu molekula sa nivoa $v' = 0$ stanja S_1 na bilo koji vibracioni nivo osnovnog elektronskog stanja S_0 (slika 2).

Procesi a) i b) su **konkurentni**, a koji će biti verovatniji zavisi od **energijske razlike između stanja S_0 i stanja S_1** . Ako je ova razlika mala, dominira proces UK, jer se vibracioni nivoi stanja S_0 i stanja S_1 preklapaju. Kada je navedena energijska razlika velika, verovatnija je fluorescencija.

Molekuli ili grupe atoma u molekulu koji su odgovorni za fluorescenciju zovu se **fluorofore**. Primeri fluorofora su: Fluorescein, Rodamin B, Alizarin crveno, Akriflavin. Rodamin B je poznata boja, eksituje se na 540 nm, a ima fluorescentnu emisiju na 625 nm.

Kvantni prinos fluorescencije $\Phi_F = \frac{\text{broj emitovanih fotona}}{\text{broj apsorbovanih fotona}} = (0 - 1)$

ili

$$\Phi_F = \frac{k_F}{k_F + \sum k_i}$$

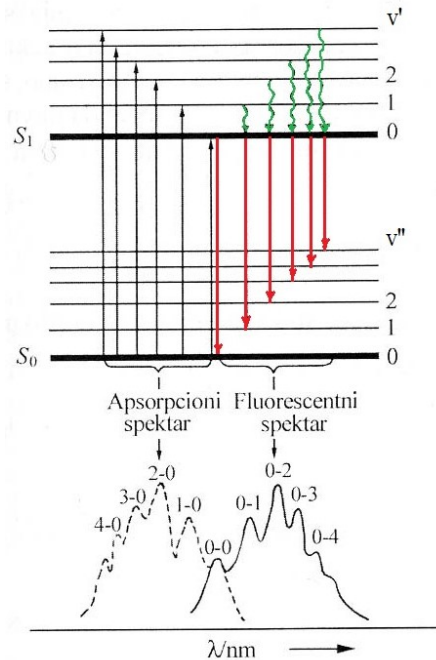
k_F - konstanta brzine fluorescencije

k_i - konstanta brzine neradijativnog procesa relaksacije

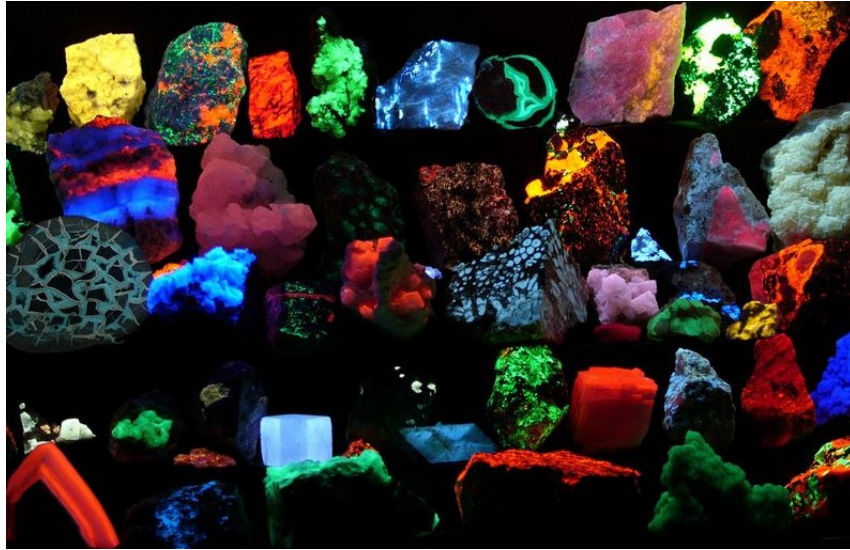
Φ_F predstavlja **frakciju pobuđenih molekula koji se relaksiraju fluorescencijom do osnovnog stanja**.

Fluorescentni spektri daju informacije o vibracionoj strukturi osnovnog elektronskog stanja, dok **apsorpcioni spektri nose podatke o vibracionoj strukturi pobuđenog elektronskog stanja**, slika 3.

U odnosu na apsorpcioni spektar, fluorescentni je pomeren ka većim talasnim dužinama, zbog udela vibracione relaksacije u ukupnoj energiji koja se oslobađa pri relaksaciji. Apsorpcioni i fluorescentni spektar izgledaju približno kao predmet i lik u ogledalu, slika 3.



Slika 3. Poređenje apsorpcionog i fluorescentnog spektra.

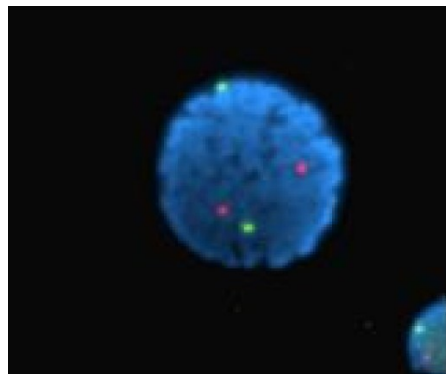


Minerali koji fluoresciraju

Fluorescencija je fenomen koji ima različite primene: fluorescentno obeležavanje, biološki detektori, fluorescentna spektroskopija, forenzika (npr. otisci prstiju se detektuju fluorescentnim ninhidrinom), u biohemiji (npr. studija proteina), imunofluorescencija (označavanje antitela i antigena fluorescentnim bojama, obeleženo tkivo posmatra se fluorescentnim mikroskopom)



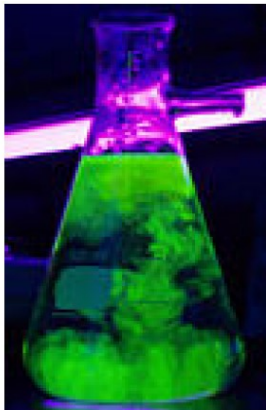
Fluorescentne lampe



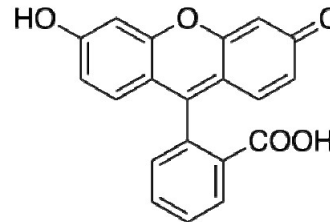
Fluoroforom obeležena ljudska ćelija



Fluorescein-prah



Rastvor fluoresceina pod dejstvom UV zračenja: ekscitacija (apsorpcioni maksimum) na 494 nm, fluorescentna emisija na 521 nm (zelena svetlost)



Fluorescein-formula

2. Fosforescentni spektri

Fosforescentni spektri nastaju spinski **zabranjenim** prelazom između nanižeg vibracionog nivoa ($v' = 0$) prvog pobuđenog tripletnog T_1 elektronskog stanja na neki od vibracionih nivoa osnovnog singletnog S_0 elektronskog stanja, slika 4.

Mehanizam nastanka fosforescencije

Molekul apsorbuje foton iz ULJ ili VID oblasti spektra i podvrgava prelazu $S_0 (v'' = 0) \rightarrow S_1$ (tj. na neki od vibracionih nivoa u elektronskom singletnom pobuđenom stanju S_1), Slika 4.

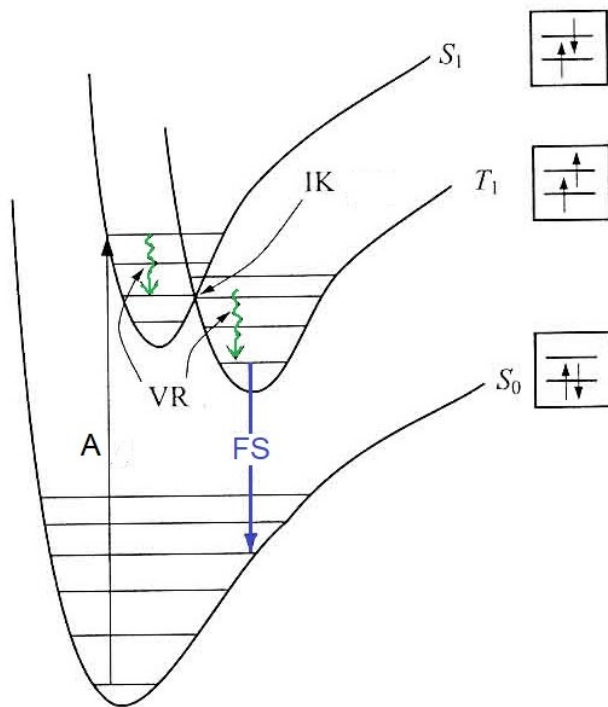
Zatim se **vibracionom relaksacijom (VR)** molekul vraća na neki od nižih vibracionih nivoa u S_1 . Ako se pri tome dogodi da dospe na nivo koji je blizak nekom vibracionom nivou u okviru T_1 , čija se **potencijalna kriva preseca sa potencijalnom krivom S_1 stanja**, dolazi do prelaza molekula na T_1 uz promenu orijentacije spina elektrona. Takav prelaz zove se **intersistemska konverzija (IK)**. IK je spinski zabranjen prelaz, koji se dešava narušavanjem izbornog pravila $\Delta S=0$ kod težih atoma, usled spin orbitnog sprezanja.

Zatim, **vibracionom relaksacijom (VR, slika 4)** molekul dospeva do osnovnog vibracionog stanja u okviru T_1 . Ovde molekuli borave duže, jer je dalji prelaz $T_1 \rightarrow S_0$ spinski zabranjen.

Prelaz $T_1 (v' = 0) \rightarrow S_0$ je **fosforescencija (FS, slika 4)**, i može trajati od 0,01 s do nekoliko minuta pa čak i sati, i posle uklanjanja izvora pobuđivanja.

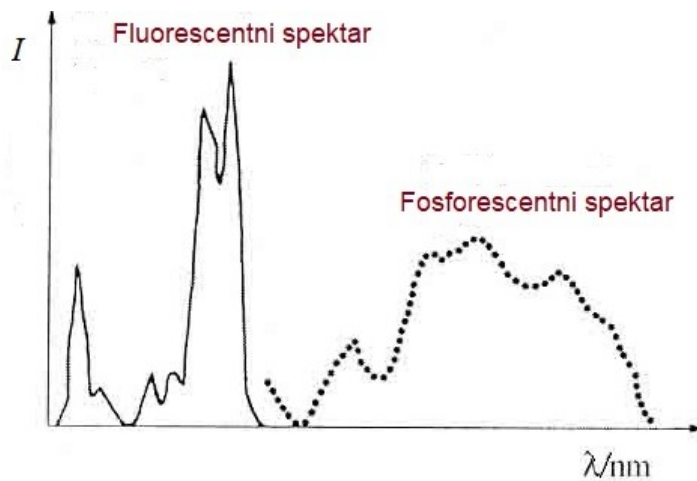
Fosforescencija se javlja ređe (kod manjeg broja molekula) od fluorescencije. Da bi fosforescencija bila moguća u molekulu treba da postoje bliska tripletna i singletna stanja kako bi se dogodila intersistemska konverzija. Drugi potreban uslov za fosforescenciju je da relaksacija iz

$T_1 (v' = 0) \rightarrow S_0$ uz emisiju fotona bude verovatnija od neradijativnog procesa, a to je ispunjeno u uslovima smanjenog broja sudara, uglavnom na **niskim temperaturama, u zamrznutim rastvorima ili u čvrstom stanju**.



Slika 4. Mehanizam nastanka fosforescencije (FS).

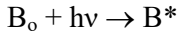
Spektar fosforescencije pomeren je ka većim talasnim dužinama u odnosu na spektar fluorescencije, jer je stanje T_1 energijski niže od S_1 (slika 5).



Slika 5. Fluorescentni i fosforescentni spektar uporedo.

Fotohemijske reakcije

Ne ka B_0 označava molekul u osnovnom elektronskom stanju, a B^* molekul u pobuđenom elektronskom stanju. Neka je početna apsorpcija zračenja



Nakon apsorpcije svetlosti mogući su razni procesi, **fotofizički i fotohemijski**.

O **fotofizičkim** procesima smo već govorili, to su: vibraciona relaksacija, fluorescencija, unutrašnja konverzija, intersistemska konverzija, fosforescencija.

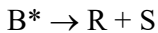
Pored ovih fizičkih procesa, **apsorpcija svetlosti može prouzrokovati više vrsta hemijskih procesa, fotohemijskih procesa. Fotohemijske reakcije su one koje nastaju apsorpcijom fotona (svetlosti).**

Fotohemija se bavi studijom hemijskih reakcija nastalih apsorpcijom fotona.

Osnovne vrste fotohemijskih reakcija su sledeće:

1. disocijacija

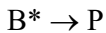
Pošto se B^* često formira u višem vibracionom nivou, molekul B^* može imati dovoljno vibracione energije da bi disosovao:



Proizvodi razlaganja R i S mogu dalje stupati u hemijske reakcije, posebno ukoliko su slobodni radikali.

2. izomerizacija

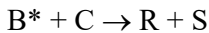
Vibraciono ekscitovani molekul B^* može da izomerizuje:



Mnoge cis-trans izomerizacije mogu biti izvršene fotohemijski.

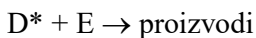
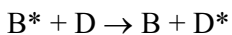
3. bimolekulska hemijska reakcija

molekul B^* može se sudariti sa molekulom C pri čemu ekscitaciona energija molekula B^* obezbeđuje aktivacionu energiju za bimolekulsku hemijsku reakciju:

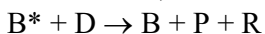


4. fotosenzitizacija

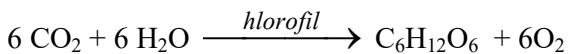
molekul B^* može da preda energiju u sudaru molekulu D, koji dalje učestvuje u nekoj hemijskoj reakciji:



Alternativno, može biti i reakcija tipa:

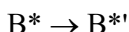


Vrsta B funkcioniše kao **fotohemijski katalizator**. Primer ovih reakcija je **fotosinteza**, koja zahteva 8 fotona po molekulu CO_2 :



Hlorofil deluje kao fotokatalizator-on predstavlja konjugovani sistem koji apsorbuje na 450 nm i na 650 nm.

Svim navedenim hemijskim procesima mogu prethoditi neradijativni procesi, unutrašnja konverzija ili intersistemska konverzija:



tako da se daljim hemijskim reakcijama podvrgava vrsta B^{*1} .

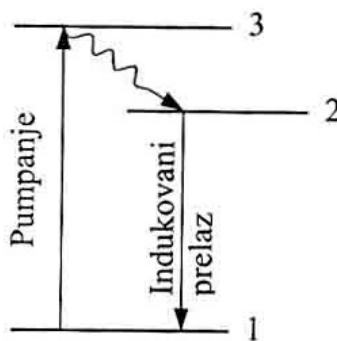
Podsetimo se da su kod unutrašnje konverzije oba stanja B^* i B^{*1} singletna (ili oba tripletna), a kod intersistemske konverzije B^* je u singletnom a B^{*1} u tripletnom stanju (ili obrnuto).

Kvantni prinos fotohemijske reakcije, ϕ_X , predstavlja broj molova produkta X podeljen sa brojem molova apsorbovanih fotona, i varira od 0 do 10^6 .

Lasери

Reč laser dobivena je od prvih slova engleskih reči *light amplification by stimulated emission of radiation*- pojačanje svetlosti stimulisano emisijom radijacije. Za razliku od *spontane emisije*, koja se dešava prelazom iz pobuđenog (ekscitovanog) stanja j više energije, E_j , u osnovno stanje i , energije E_i , bez uticaja spoljašnjeg zračenja, u *stimulisanoj emisiji* ekscitovano stanje je stimulisano da emituje foton pomoću zračenja iste frekvencije. Što je više prisutnih fotona, veća je verovatnoća emisije. Stimulisana emisija se naziva drugačije i indukovana emisija.

U elementarnom procesu *stimulisane emisije* upadni foton indukuje prelaz $j \rightarrow i$ uz emisiju fotona iste frekvencije, pri čemu emitovani fotoni imaju isti pravac i fazu kao upadni fotoni, odnosno koherentni su, za razliku od fotona emitovanih spontanom procesom, koji se emituju sa slučajnom fazom i izotropno u svim pravcima. Prvi zahtev za delovanje lasera je postojanje *metastabilnog ekscitovanog stanja*, ekscitovanog stanja sa dovoljno dugim vremenom života da bi učestvovalo u stimulisanoj emisiji. Drugi zahtev je postojanje *veće zaposednutosti (populacije) u metastabilnom stanju nego u nižem stanju u kome se prelaz završava*. Pošto je u termalnoj ravnoteži obrnuta situacija, potrebno je postići stanje *inverzne populacije*.



Slika 1. Prelazi kod lasera sa tri nivoa. Pumpanjem se povećava populacija stanja 3, čime se dalje povećava i populacija laserskog stanja 2. Laserski prelaz je stimulisana emisija $2 \rightarrow 1$. Neradijativni prelaz prikazan je talasastom strelicom.

Jedan od načina za postizanje stanja inverzne zaposednutosti je slučaj *lasera sa tri nivoa*, prikazan na slici 1. Inverzna populacija postiže se između nivoa 2 i osnovnog stanja 1. Pobuđivanjem aktivne sredine, procesom koji je nazvan *pumpanje*, molekuli prelaze na nivo 3 (intermedijerno stanje), a zatim vrlo brzo na nivo 2 neradijativnim procesom (predajom dela energije okolini u vidu toplote).

Ako je vreme života molekula u stanju 2 duže nego u stanju 1, zaposednutost nivoa 2 raste u odnosu na osnovni nivo 1. **Prelaz 2→1 je stimulisana emisija** i dešava se mnogo sporije od prelaza 3→2. (U praksi, stanje 3 sastoji se iz više stanja, od kojih svako prelazi u stanje 2). Prelaz sa nivoa 1 na nivo 3 (pumpanje) se često postiže svetlošću nekog drugog lasera ili električnim pražnjenjem kroz ksenon.

Neki od uobičajenih lasera su: **helijum-neonski laser** (emituje zračenje talasne dužine 632,8 nm), **argonski jonski laser** (često se koristi kao izvor zračenja u Ramanskoj spektroskopiji, najintenzivnije linije imaju λ 488,0 i 514,5 nm), **rubinski laser** (aktivna sredina je kristal rubina), **tečni laseri** (kod kojih je aktivna sredina rastvor organske boje, npr. rodamina B, fluoresceina, kod kojih se koristi pojava fluorescencije za emisiju).

Ramanska spektroskopija

Ramanska spektroskopija razlikuje se od apsorpcione spektroskopije po tome što se ispituje svetlost **rasejana** uzorkom.

Pretpostavimo da se foton sudara sa molekulom koji se nalazi u stanju a . Ako energija fotona odgovara energijskoj razlici između stanja a i višeg nivoa, foton može biti apsorbovan, pri čemu se dešava prelaz na viši nivo.

Bez obzira kolika je energija fotona, **sudar foton-molekul** može da **rasejava foton**, što znači da se pravac kretanja fotona menja nakon sudara. **Veći deo rasejanih fotona ne menja frekvenciju i energiju** u odnosu na vrednosti pre sudara, i u tom slučaju govorimo o **Rejljevom rasejanju**. Međutim, **manja frakcija rasejanih fotona izmenjuje energiju sa molekulom u toku sudara. Rezultujuće povećanje ili smanjenje energije (i frekvencije) rasejanih fotona je Raman efekat.** Ovaj efekat otkrio je C.V. Raman 1928. godine.

Neka je ν_0 frekvencija upadnog fotona, ν_R je frekvencija ramanski rasejanog fotona, E_a energija molekula pre rasejanja fotona i E_b energija molekula posle rasejanja fotona.

Prema zakonu o održanju energije je:

$$h \nu_0 + E_a = h \nu_R + E_b$$

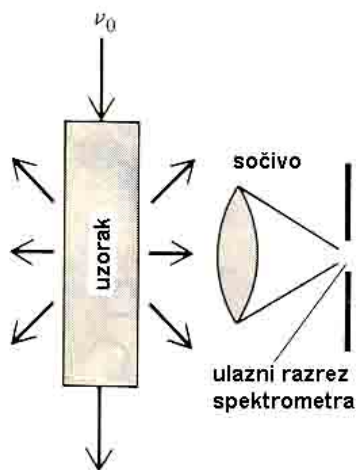
odnosno

$$\Delta E = E_b - E_a = h(\nu_0 - \nu_R)$$

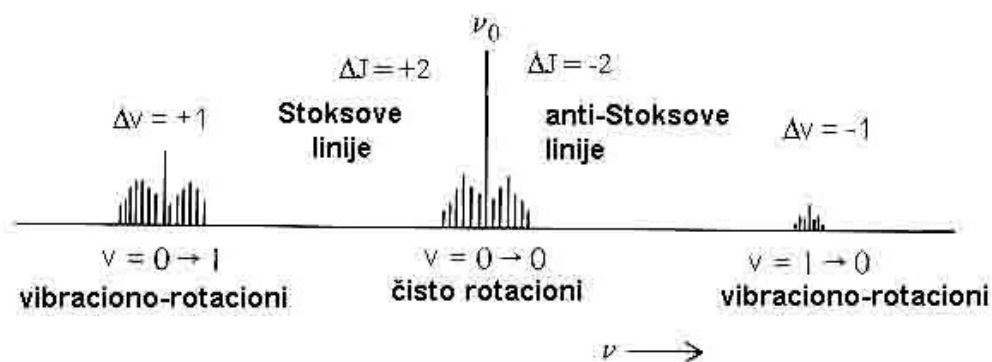
Razlika frekvencija $\nu_0 - \nu_R$ naziva se **ramanski pomeraj**.

Razlika $\Delta E = E_b - E_a$ predstavlja razliku energija između dva stacionarna stanja molekula, tako da **merenje ramanskog pomeraja daje informacije o razlikama molekulskih energijskih nivoa**.

U Ramanskoj spektroskopiji uzorak (gasovit, čvrst ili tečan) izlaže se monohromatskom zračenju određene frekvencije ν_0 , koja je u VID ili bliskoj UV oblasti. **Linije dobijene Ramanovim efektom su slabe s obzirom da je samo 0,001 % upadnog zračenja rasejano, a samo 1% rasejanog zračenja je ramanski rasejano.** Zbog toga se koristi vrlo intenzivno **lasersko zračenje** kao ekscitujuće zračenje. Zračenje koje je rasejano pod pravim uglom u odnosu na laserski zrak fokusira se ka ulaznom razrezu spektrometra koji snima **intenzitet I** u funkciji **frekvencije, $I = f(\nu)$** , kao na slici 2, što predstavlja Ramanski spektar.



Slika 2. U Ramanskoj spektroskopiji posmatra se svetlost rasejana pod pravim uglom u odnosu na upadno zračenje



Slika 3. Ramanski spektar gasovitog dvoatomskog molekula.

Na slici 3. prikazan je ramanski spektar gasovitog dvoatomskog molekula. Jaka centralna linija na ν_0 odgovara svetlosti koja je rasejana bez promene frekvencije-to je Rejljeva linija. **Sa obe strane u blizini linije ν_0 su linije koje odgovaraju čisto rotacionim prelazima u molekulu; na strani nižih frekvencija od ν_0 je traka linija koje odgovaraju vibraciono-rotacionom prelazu $\nu = 0 \rightarrow 1$ u molekulu. Ukoliko postoji značajnija populacija vibracionog nivoa $\nu=1$, prisutna je slaba traka linija na visoko-frekventnoj strani, koja odgovara vibraciono-rotacionom prelazu $\nu = 1 \rightarrow 0$.**

Izborna pravila

Vibracioni ramanski spektri

1. Glavno selekciono pravilo za vibracione ramanske spektre jeste da **u toku vibracija treba da se menja polarizabilnost molekula α** , tj.

$$\left(\frac{d\alpha}{dx}\right) \neq 0$$

Drugim rečima, normalna vibracija je ramanski aktivna ako se menja polarizabilnot molekula pri vibraciji. Pošto je ovaj zahtev različit od onog za IC aktivnost, Raman spektar često dopušta da se nađu frekvencije traka koje su IC neaktivne, pa su ove dve tehnike komplementarne. Svi dvoatomske molekuli, homonuklearni i heteronuklearni, imaju vibracioni Ramanski spektar.

2. Specifično selekciono pravilo za vibracione ramanske spektre je

$\Delta v = \pm 1$ u harmonijskoj aproksimaciji i

$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ za anharmonijske vibracije.

Linije na višoj frekvenciji od frekvencije upadne svetlosti, odnosno $\nu_o < \nu_R$ su tzv. **anti-Stoksove linije**, za njih je $\Delta v = -1$ i one su slabe. **Linije na nižim frekvencijama**, $\nu_o > \nu_R$, su **Stoksove linije**, one odgovaraju $\Delta v = +1$ i one se uobičajeno prikazuju i analiziraju. Kod spektara u gasnoj fazi, ove linije imaju strukturu grana koja proizilazi iz istovremenih rotacionih prelaza, koji se pridružuju vibracionom.

Vibraciono-rotacioni ramanski spektri

$\Delta J = 0, \pm 2$

O grana za $\Delta J = -2$

Q grana za $\Delta J = 0$

S grana za $\Delta J = +2$

Čisto rotacioni ramanski spektri

Za **linearne molekule (rotatore)** izborno pravilo je $\Delta J = 0, \pm 2$. Za linearne molekule, frekvencije čisto rotacionog Ramanskog spektra sa obe strane od ν_o odgovaraju $\Delta J = \pm 2$.

Za **simetrične rotatore** (dva momenta inercije su jednaka ali su različita od trećeg) izborno pravilo je $\Delta J = 0, \pm 1$

Molekuli tipa **sferične čigre ne ispoljavaju čisto rotacione ramanske spektre**, ali svi molekuli tipa **simetrične i asimetrične čigre pokazuju čisto rotacione ramanske spektre**.

Prelazi sa $\Delta J = 0$ ne vode pomeraju frekvencija rasejanih fotona i doprinose Rejljevom zračenju.

Za $\Delta J = +2$ je $E_b > E_a$, odnosno $\nu_o > \nu_R$, to su **Stoksove linije** rotacionog ramanskog spektra.

U slučaju Stoksovih traka molekul povećava svoju energiju na račun energije fotona sa kojim se sudara, a rasejani foton odlazi sa manjom energijom od one koju je imao pre sudara sa molekulom.

Za $\Delta J = -2$ je $E_b < E_a$, odnosno $\nu_o < \nu_R$, to su **anti-Stoksove linije** rotacionog ramanskog spektra. U slučaju anti-Stoksovih traka molekul predaje fotonu deo svoje energije, tako da rasejani foton odlazi sa većom energijom od one koje je imao pre sudara, tj. sa frekvencijom ν_R većom od ν_o .

U specifičnoj tehnici, **rezonantnoj ramanskoj spektroskopiji**, eksitaciona frekvencija ν_o bira se tako da se podudara sa frekvencijom elektronskog apsorpcionog prelaza molekula koji se ispituje. Ovo vodi dramatičnom povećanju intenziteta ramanski-rasejanog zračenja za one vibracione modove koji su lokalizovani u delu molekula koji je odgovoran za elektronsku apsorpciju na ν_o .

* Podsetnik: **Polarizabilnost molekula α**

Ako je jačina električnog polja E , molekul u električnom polju stiče dodatni, indukovani dipolni momenat veličine $\mu = \alpha E$ koji je proporcionalan primenjenom električnom polju. Konstanta proporcionalnosti α naziva se polarizabilnost. Ovaj indukovani dipolni momenat je dodatni permanentnom dipolnom momentu kojeg molekul može posedovati.