13

Молекулска спектроскопија 1: Ротациони и вибрациони спектри

Општи карактеристики на спектроскопијата

13.1 Експериментални техники
13.2 Интензитети на спектралните линии
13.3 Ширини на линиите
I13.1 Влијание врз астрофизиката: Ротациона и вибрациона спектроскопија на меѓуѕвезденият простор

Чисто ротациони спектри

13.4 Моменти на инерција
13.5 Ротациони енергетски нивоа
13.6 Ротациони премини
13.7 Ротациони рамански спектри
13.8 Нуклеарна статистика и ротациони состојби

Вибрации на двоатомски молекули

13.9 Молекулски вибрации
13.10 Правила за избор
13.11 Анхармоничност
13.12 Вибрационо–ротациони спектри
13.13 Вибрациони рамански спектри на двоатомски молекули

Вибрации на полиатомски молекули

13.14 Нормални модови
13.15 Инфрацрвени апсорпциони спектри на полиатомски молекули
I13.2 Влијание врз науката за околината: Глобално затоплување
13.16 Вибрациони рамански спектри на полиатомски молекули
I13.3 Влијание врз биохемијата: Вибрациона микроскопија
13.17 Симетриски аспекти на молекулските вибрации

Листа на основните идеи
Прочитај дополнително
Дополнителна информација 13.1: Спектрометри
Дополнителна информација 13.2: Правила за избор во ротационата и вибрационата спектроскопија
Прашања за дискусија
Задачи
Проблеми

Општата стратегија што е усвоена во ова поглавје е да се постават изрази за енергетските нивоа на молекулите и потоа да се применат правилата за избор, а од разгледувањата за населеностите да се изведе заклучок за изгледот на спектрите. Првин се разгледуваат ротационите енергетски нивоа, се покажува како да се изведат изрази што ќе ги дадат нивните вредности и како да се интерпретираат ротационите спектри преку молекулските параметри. Не сите молекули може да ги населат сите ротациони состојби: ќе бидат покажани експериментални наоди за овие ограничења и објасненија за нив врз основа на нуклеарниот спин и Паулиевиот принцип. Натаму, се разгледуваат вибрационите енергетски нивоа на двоатомските молекули и се покажува дека може да се искористат својствата на хармониските осцилатори, развиени во Поглавјето 9. Потоа се разгледуваат полиатомските молекули и се открива дека нивните вибрации може да се дискутираат како да се состојат од колекција на независни хармониски осцилатори, така што може да се употреби истиот пристап како и кај двоатомските молекули. Се покажува, исто така, дека симетриските својства на вибрациите на полиатомските молекули се корисни за определување на тоа кои вибрациони модови може да бидат испитувани спектроскопски.

Потеклото на спектралните линии во молекулската спектроскопија се апсорпцијата, емисијата или расејувањето на фотони кога се изменува енергијата на молекулата. Разликата од атомската спектроскопија е во тоа што енергијата на молекулата може да се измени не само како резултат на електронски премин, туку и поради тоа што молекулата може да изврши промени на ротационата или вибрационата состојба. Молекулските спектри се, според тоа, покомплексни од атомските спектри. Меѓутоа, тие исто така содржат информации што се однесуваат на повеќе својства, а нивната анализа води до вредности за јачината на врските, нивните должини и аглите. Спектрите овозможуваат и начин за определување на голем број молекулски својства, особено за големините на молекулите, облиците и диполните моменти. Молекулската спектроскопија е корисна и за астрофизичарите и оние што ја истражуваат околината, затоа што заклучоци за хемискиот состав на меѓуѕвезденият простор и на планетарните атмосфери може да се добијат од нивните ротациони, вибрациони и електронски спектри.

Чисто ротационите спектри, каде што се менува само ротационата состојба на молекулите, може да се испитуваат во гасна фаза.* Вибрационите спектри на гасовити обрасци покажуваат карактеристики што потекнуваат од ротационите премини кои ги придружуваат вибрационите ексцитации. Електронските спектри што се опишани во Поглавјето 14 покажуваат карактеристики што потекнуваат од истовремени вибрациони и ротациони премини. Наједноставниот начин за излегување на крај со вакви „комплексности“ е да се оперира со секој тип на премин одделно, а потоа да се види на кој начин истовремените промени се одразуваат врз изгледот на спектарот.

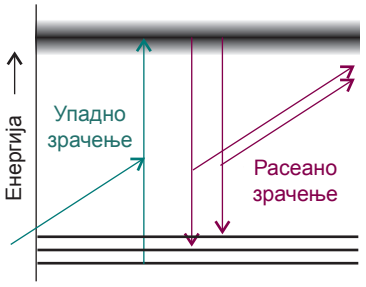
* Во англискиот оригинал авторите постојано зборуваат во еднина („состојба на молекулата“). Натаму во преводот не е интервенирано, но треба да се подразбира дека се работи за една репрезентативна молекула од колективот на многу молекули (или еден акт на апсорпција, емисија или расејување на фотон – од многуте вакви) што се предмет на спектроскопско (или друго) испитување (заб. прев.).

Општи карактеристики на спектроскопијата

Сите типови спектри имаат некои заеднички карактеристики и првин тие ќе бидат испитани. При **емисионата спектроскопија**, молекулата врши премин од состојба со повисока енергија E_1 до состојба со пониска енергија E_2 и вишокот енергија го емитира како фотон. Во **апсорпционата спектроскопија**, нето апсорпцијата на речиси монохроматско упадно зрачење (присутна е само една фреквенција) се следи при распростирањето на зрачењето во широк опсег на фреквенции. Се зборува за *нето* апсорпција, бидејќи подоцна ќе стане јасно дека кога примерокот е озрачен, истовремено се стимулираат и апсорпцијата и емисијата на дадена фреквенција, па детекторот ја мери разликата, нето апсорпцијата (резултирачката апсорпција).

Енергијата, $h\nu$, на емитираниот или апсорбираниот фотон и, според тоа, фреквенцијата ν на емитираното или апсорбираното зрачење, се дадени со Боровиот услов за фреквенцијата, $h\nu = |E_1 - E_2|$ (рав. 8.10). Емисионата и апсорпционата спектроскопија даваат иста информација за раздалеченоста на енергетските нивоа, но практичните причини се оние што определуваат која техника ќе се употреби. Во Поглавје 14 ќе биде дискутирана емисионата спектроскопија; тука ќе се фокусираме на апсорпционата спектроскопија која широко се употребува при испитувањето на електронските премини, молекулските ротации и молекулските вибрации.

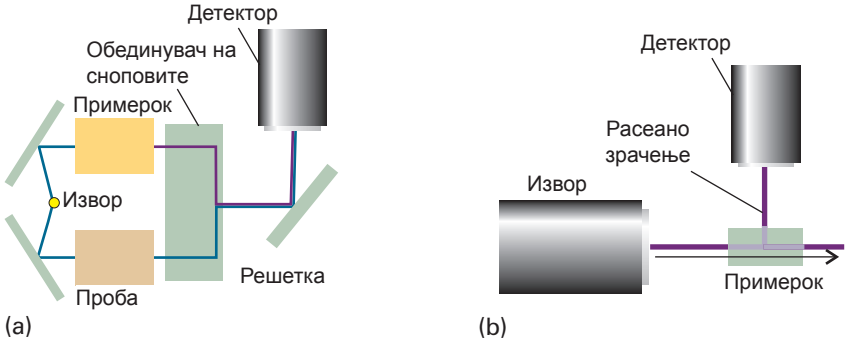
Во Поглавје 9 беше покажано дека премините помеѓу електронските енергетски нивоа се стимулирани со ултравиолетово, видливо или блиско инфрацрвено зрачење или, пак, емитираат вакво зрачење. Вибрационите и ротационите премини, фокусот на дискусијата во ова поглавје, може да се индуцираат на два начина. Прво, директната апсорпција или емисија на инфрацрвено зрачење може да предизвика промени во вибрационите енергетски нивоа, а апсорпцијата или емисијата на микробраново зрачење дава информации за ротационите енергетски нивоа. Второ, со **раманска спектроскопија** (Raman) може да се истражуваат вибрационите или ротационите енергетски нивоа, со испитување на присутните фреквенции во зрачењето расеано од молекулите. Околу 1 од 10^7 упадни фотони се судираат со молекулите, предаваат дел од својата енергија и излегуваат со помала енергија. Овие расеани фотони го сочинуваат **стоуксовското зрачење** (Stokes) од примерокот, кое има пониска фреквенција од упадното (Сл. 13.1). Други упадни фотони може да примат енергија од молекулите (ако тие се веќе ексцитирани) и се појавуваат на повисока фреквенција од упадното зрачење, како **антистоуксовско зрачење**. Компонентата на зрачењето што е расеана без измена на фреквенцијата е наречена **рејлиевско зрачење** (Rayleigh).



Слика 13.1 Во раманската спектроскопија, упадниот фотон се расејува од молекулата или со покачена фреквенција (ако зрачењето прими енергија од молекулата), или – како што е тука прикажано за случај на Стоуксовско зрачење – со снижена фреквенција, ако предаде енергија на молекулата. Може да се смета како во процесот да доаѓа до ексцитација на молекулата до широка област на состојби (прикажани со сивиот појас) и последователно враќање на молекулата во пониска состојба; нето промената на енергијата потоа е однесена со фотонот.

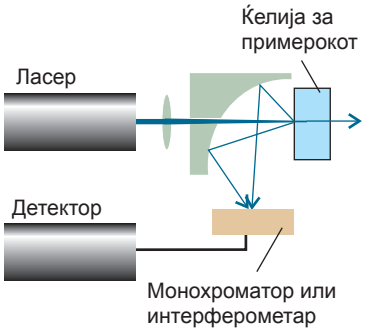
13.1 Експериментални техники

Спектрометар е инструмент што ги детектира карактеристиките на расеаното, емитираното или апсорбираното зрачење од атоми или молекули. На Сл. 13.2 е даден општ приказ на апсорпционен и емисионен спектрометар што работат во ултравиолетовата и видливата област. Зрачењето од соодветен извор е насочено кон примерокот. Во најголем број спектрометри, светлината што е пропуштена, емитирана или расеана од



Слика 13.2 Два примера за спектрометри: (a) приказ на апсорпционен спектрометар, употребуван првенствено за истражувања во ултравиолетовата и видливата област, во кој ексцитирачките снопови од зрачењето минуваат наизменично низ ќелијата со примерокот и низ референтна ќелија, а детекторот е синхронизиран со нив така што може да се определи релативната апсорпција; (b) едноставен емисионен спектрометар, каде светлината што е емитирана или расеана од примерокот, се детектира под прав агол во однос на насоката на ширење на упадниот сноп од зрачењето.

Коментар 13.1
Принципите на работа на изворите на зрачење, дисперзионите елементи, фурие-трансформните спектрометри и детекторите се опишани во *Дополнителна информација 13.1*.



Слика 13.3 Вообичаена конструкција во раманската спектроскопија. Ласерски сноп прво минува низ леќа, а потоа низ мал отвор на огледало со закривена рефлектирачка површина. Фокусираниот сноп упаѓа на примерокот и расеаната светлина е истовремено скршната и фокусирана од огледалото. Спектарот се анализира со монохроматор или со интерферометар.

примерокот се собира со огледала или леќи и упаѓа врз **дисперзионен елемент** што зрачењето го раздвојува по фреквенции. Интензитетот на светлината при секоја фреквенција потоа се анализира со погоден детектор. Во еден типичен раманско-спектроскопски експеримент, монохроматскиот упаден ласерски сноп минува низ примерокот и се испитува зрачењето што е расеано од предната страна на примерокот (Сл. 13.3). Ваквата детекциона геометрија дозволува да се испитуваат гасови, чисти течности, раствори, суспензии и цврсти супстанци.

Модерните спектрометри, особено оние што работат во инфрацрвената или блиската инфрацрвена област, денес речиси секогаш се базирани на **техниките на Фуриеова трансформација** (Fourier) за спектрална детекција и анализа. Централниот дел на фурие-трансформниот спектрометар е *Мајкелсоновиот интерферометар* (Michelson), уред за анализа на присутните фреквенции во еден комплексен сигнал. Вкупниот сигнал од примерокот е како акорд отсвирен на пијано и Фуриеовата трансформација на сигналот е еквивалентна на разделување на акордот на индивидуалните тонови, односно на неговиот спектар.

13.2 Интензитети на спектралните линии

Количникот на интензитетот на пропуштениот (transmitted), I, и упадниот сноп, I_0, при дадена фреквенција е наречен **трансмитанца**, T, на примерокот при таа фреквенција:

$$T = \frac{I}{I_0} \qquad [13.1]$$

Емпириски е најдено дека интензитетот на пропуштената светлина зависи од должината, l, на примерокот и моларната концентрација, [J], на конституентот J што апсорбира, во согласност со **Бер–Ламберовиот закон** (Beer, Lambert):

$$I = I_0 10^{-\varepsilon[\mathrm{J}]l} \qquad (13.2)$$

Величината ε е наречена **моларен апсорпционен коефициент** (порано бил, но и сè уште е, широко употребуван терминот „екстинкционен коефициент“). Овој коефициент зависи од фреквенцијата на упадното зрачење и е најголем таму каде што апсорпцијата е најинтензивна. Неговите димензии се 1/(концентрација × должина) и обично е згодно тој да се изрази во кубни дециметри по мол по центиметар ($dm^3\ mol^{-1}\ cm^{-1}$). Алтернативна единица е квадратен центиметар по мол ($cm^2\ mol^{-1}$). Оваа промена на единиците покажува дека ε може да се смета и како моларен напречен пресек за апсорпција и колку што е поголема површината на напречниот пресек на образецот што апсорбира, толку е поголема можноста молекулите да го блокираат минувањето на упадното зрачење.

За да се упрости рав. 13.2, ја воведуваме величината **апсорбанца**, A, на примерокот при даден бранов број како

$$A = \log\frac{I_0}{I} \qquad \text{или} \qquad A = -\log T \qquad [13.3]$$

Тогаш Бер–Ламберовиот закон станува

$$A = \varepsilon[\mathrm{J}]l \qquad (13.4)$$

Производот $\varepsilon[\mathrm{J}]l$ бил порано познат како *оптичка густина* на примерокот. Равенката 13.4 сугерира дека, за да се постигне достатно голема апсорпција, должините на патот низ гасовитите обрасци мора да бидат многу големи, со ред на големина од неколку метри, бидејќи концентрациите се ниски. Големи должини на патот може да се постигнат со повеќекратно минување на снопот меѓу паралелни огледала на секој крај од просторот во кој е сместен примерокот. Обратно, должините на патот низ течни примероци може да бидат значително пократки, од ред на големина на милиметри или центиметри.

Аргументација 13.1 *Бер–Ламберов закон*

Бер–Ламберовиот закон е емпириски резултат. Меѓутоа, лесно е да се објасни неговиот облик. Намалувањето на интензитетот, dI, до кое доаѓа при минувањето светлина низ слој со дебелина dl што го содржи апсорбирачкиот конституент при моларна концентрација [J], е пропорционален на дебелината на слојот, концентрацијата на J и интензитетот, I, на светлината што упаѓа врз слојот (бидејќи степенот на апсорпцијата е пропорционален на интензитетот, види подолу). Според тоа, може да се напише

$$\mathrm{d}I = -\kappa[\mathrm{J}]I\mathrm{d}l$$

каде κ (капа) е коефициент на пропорционалност, или еквивалентно

$$\frac{\mathrm{d}I}{I} = -\kappa[\mathrm{J}]\mathrm{d}l$$

Овој израз е применлив на секој сукцесивен слој на кој, може да се смета, е разделен примерокот. Според тоа, за да се добие интензитетот што излегува од примерок со дебелина l кога упадниот интензитет на едниот крај е I_0 потребно е да се сумираат сите последователни промени:

$$\int_{I_0}^{I} \frac{\mathrm{d}I}{I} = -\kappa \int_0^l [\mathrm{J}]\mathrm{d}l$$

Ако концентрацијата е униформна, [J] е независно од положбата, па изразот се интегрира давајќи

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\kappa[\mathrm{J}]l$$

Овој израз го дава Бер–Ламберовиот закон кога природниот логаритам ќе се претвори во декаден логаритам, употребувајќи $\ln x = (\ln 10) \log x$ и заменувајќи го κ со $\varepsilon \ln 10$.

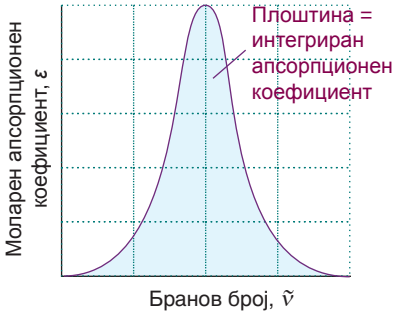
Илустрација 13.1 *Употреба на Бер–Ламберовиот закон*

Бер–Ламберовиот закон покажува дека интензитетот на електромагнетното зрачење пропуштено низ примерок, при даден бранов број, опаѓа експоненцијално со дебелината на примерокот и моларната концентрација. Ако трансмитанцата е 0,1 за должина на патот од 1 cm (што соодветствува на 90-процентно намалување на интензитетот), тогаш за пат со двојно поголема должина таа ќе изнесува $(0{,}1)^2 = 0{,}01$ (што соодветствува на 99-процентно намалување на вкупниот интензитет).

Максималната вредност на моларниот апсорпционен коефициент, ε_{max}, е показател за интензитетот на преминот. Меѓутоа, бидејќи апсорпционите ленти, општо земено, се протегаат преку определена област на бранови броеви, давањето на вредноста на апсорпциониот коефициент за само еден бранов број може да не биде вистински индикатор за интензитетот на преминот. **Интегрираниот апсорпционен коефициент**, $\mathcal{A}$, е сума на апсорпционите коефициенти по контурата на лентата (Сл. 13.4) и соодветствува на плоштината под графикот на моларниот апсорпционен коефициент наспроти брановиот број:

$$\mathcal{A} = \int_{\text{band}} \varepsilon(\tilde{\nu})\, \mathrm{d}\tilde{\nu} \qquad [13.5]$$

За линии со слична ширина, интегрираните апсорпциони коефициенти се пропорционални на висините на линиите.



Слика 13.4 Интегрираниот апсорпционен коефициент на преминот е плоштината под графикот на моларниот апсорпционен коефициент, наспроти брановиот број на упадното зрачење.

Вибрации на двоатомски молекули

Во овој оддел е усвоена истата стратегија за наоѓање изрази за енергетските нивоа, воведувајќи ги правилата за избор, а потоа дискутирајќи го изгледот на спектарот. Ќе биде покажано и на кој начин истовремената ексцитација на ротациите го модифицира изгледот на вибрациониот спектар.

13.9 Молекулски вибрации

Дискусијата ќе се базира на Сл. 13.26 која покажува една типична крива на потенцијалната енергија (како онаа на Сл. 11.1) на двоатомска молекула. Во областите блиску до R_e (на минимумот од кривата) потенцијалната енергија може да се апроксимира со парабола, па може да се напише

$$V = \tfrac{1}{2}kx^2 \qquad x = R - R_e \tag{13.44}$$

каде k е **силовата константа** на врската. Колку пострмни се ѕидовите на потенцијалот* (колку покрута е врската), толку поголема е силовата константа.

За да се види врската помеѓу обликот на кривата на потенцијалната енергија за молекулата и вредноста на k, потсети се дека потенцијалната енергија во околината на минимумот може да се развие во Тејлоров ред:

$$V(x) = V(0) + \left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x}\right)_0 x + \tfrac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}^2V}{\mathrm{d}x^2}\right)_0 x^2 + \cdots \tag{13.45}$$

Термот $V(0)$ може, произволно, да се прирамни на нула. Првиот извод од V е нула во минимумот. Според тоа, првиот терм што ќе остане во развојот е пропорционален на квадратот на поместувањето (елонгацијата). За мали поместувања сите повисоки термови може да се пренебрегнат и може да се напише

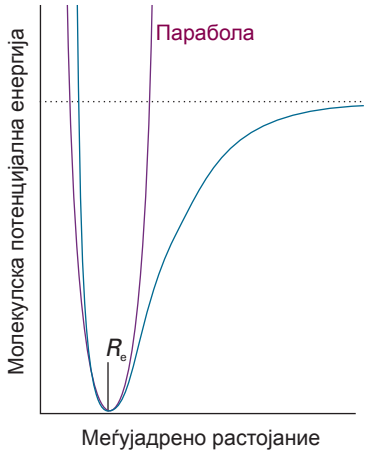
$$V(x) \approx \tfrac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}^2V}{\mathrm{d}x^2}\right)_0 x^2 \tag{13.46}$$

Според тоа, првата апроксимација на молекулската крива на потенцијалната енергија е параболичен потенцијал, па силовата константа може да се идентифицира како

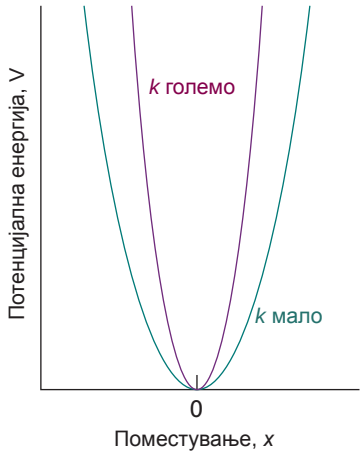
$$k = \left(\frac{\mathrm{d}^2V}{\mathrm{d}x^2}\right)_0 \qquad [13.47]$$

Се гледа дека ако кривата на потенцијалната енергија е силно закривена блиску до минимумот, тогаш k ќе биде големо. Обратно, ако кривата на потенцијалната енергија е широка и плитка, тогаш k ќе биде мало.

* Повторно (како и во Поглавје 9) авторите спомнуваат потенцијал, наместо потенцијална енергија (заб. прев).



Слика 13.26 Кривата на молекулската потенцијална енергија може да се апроксимира со парабола, блиску до дното на јамата. Параболичниот потенцијал доведува до хармониски осцилации. При високи ексцитациони енергии параболичната апроксимација е лоша (вистинскиот потенцијал е поотворен), а станува целосно погрешна блиску до границата на дисоцијација.



Слика 13.27 Силовата константа е мерка за кривината на потенцијалната енергија блиску до рамнотежното поместување на врската. Силно „затворена“ јама (онаа што има стрмни страни, значи крута врска) соодветствува на високи вредности за k.

Коментар 13.5
Честопати е корисно да се прикаже функцијата $f(x)$ во близината на $x = a$ како бесконечен Тејлоров ред од обликот:

$$f(x) = f(a) + \left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}\right)_a (x-a) + \frac{1}{2!}\left(\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}x^2}\right)_a (x-a)^2 + \cdots + \frac{1}{n!}\left(\frac{\mathrm{d}^n f}{\mathrm{d}x^n}\right)_a (x-a)^n + \cdots$$

каде $n = 0, 1, 2, \ldots$

Шредингеровата равенка за релативното движење на два атома со маси m_1 и m_2, при параболична потенцијална енергија е

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{\text{eff}}}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + \tfrac{1}{2}kx^2\psi = E\psi \tag{13.48}$$

каде m_{eff} е **ефективната маса**:

$$m_{\text{eff}} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{13.49}$$

Овие равенки се изведени на ист начин како и во *Дополнителна информација 10.1*, но тука е употребена процедурата на разделување на променливите за да се оддели релативното движење на атомите од движењето на молекулата во целина. Во тој контекст, ефективната маса се вика и „редуцирана маса“ и називот е широко употребуван и во овој контекст.

Шредингеровата равенка од рав. 13.48 е иста како и рав. 9.24 за честичка со маса m што учествува во хармониско движење. Според тоа, може да се употребат резултатите од Оддел 9.4, за да се напише израз за дозволените вибрациони енергетски нивоа:

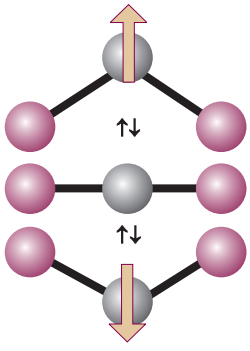
$$E_v = (v + \tfrac{1}{2})\hbar\omega \qquad \omega = \left(\frac{k}{m_{\text{eff}}}\right)^{1/2} \qquad v = 0, 1, 2, \ldots \tag{13.50}$$

Вибрационите термови на молекулата, енергиите на нејзините вибрациони состојби изразени како бранови броеви, се означени $G(v)$, со $E_v = hcG(v)$, па

$$G(v) = (v + \tfrac{1}{2})\tilde{\nu} \qquad \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\left(\frac{k}{m_{\text{eff}}}\right)^{1/2} \tag{13.51}$$

Вибрационите бранови функции се исти како и оние дискутирани во Оддел 9.5.

Важно е да се забележи дека вибрационите термови зависат од ефективната маса на молекулата, а не директно од нејзината вкупна маса. Оваа зависност е физички логична, затоа што кога атомот 1 би бил тежок како ѕид од тули, тогаш би важело $m_{\text{eff}} \approx m_2$, масата на



Слика 13.28 Осцилацијата на една молекула, дури и ако е неполарна, може да доведе до осцилирачки дипол што може да стапува во интеракција со електромагнетното поле.

13.10 Правила за избор

Општото правило за избор за промена на вибрационата состојба предизвикана со апсорпција или емисија на зрачење е дека *електричниот диполен момент на молекулата мора да се менува кога атомите се поместуваат еден во однос на друг*. За ваквите вибрации се вели дека се **инфрацрвено активни**. Класичната основа на ова правило е дека молекулата може да го „преобрази“ електромагнетното поле во осцилација ако нејзиниот дипол се менува кога таа вибрира и обратно (Сл. 13.28); неговата формална основа е дадена во *Дополнителна информација 13.2*. Забележи дека молекулата не мора да има перманентен диполен момент: правилото бара само промена на диполниот момент, дури и од нула. Некои вибрации немаат влијание врз диполниот момент на молекулата (на пример, истегнувањето на атомите во хомонуклеарна двоатомска молекула), така што ниту се апсорбира ниту се создава зрачење: ваквите вибрации се означени како **инфрацрвено неактивни**. Хомонуклеарните двоатомски молекули се инфрацрвено неактивни затоа што нивните диполни моменти остануваат еднакви на нула независно од должината на врската; хетеронуклеарните двоатомски молекули се инфрацрвено активни.

Илустрација 13.4 *Идентифицирање на инфрацрвено активни молекули*

Од молекулите N_2, CO_2, OCS, H_2O, $CH_2{=}CH_2$ и C_6H_6 сите освен N_2 имаат најмалку по еден вибрационен мод што доведува до промена на диполниот момент, па така сите освен N_2 имаат вибрационен апсорпционен спектар. Не сите модови од комплексните молекули се вибрациони активни. На пример, симетричното истегнување на CO_2, при кое O–C–O врските симетрично се издолжуваат и се скусуваат, е неактивно затоа што го остава диполниот момент непроменет (со вредност нула).

Тест за самопроверка 13.6 Кои од молекулите H_2, NO, N_2O и CH_4 имаат инфрацрвено активни вибрации? [NO, N_2O, CH_4]

Специфичното правило за избор, кое се добива со анализа на изразот за моментот на премин и на својствата на интегралите што ги вклучуваат брановите функции на хармониски осцилатор (како што е покажано во *Дополнителна информација 13.2*) е

$$\Delta v = \pm 1 \tag{13.52}$$

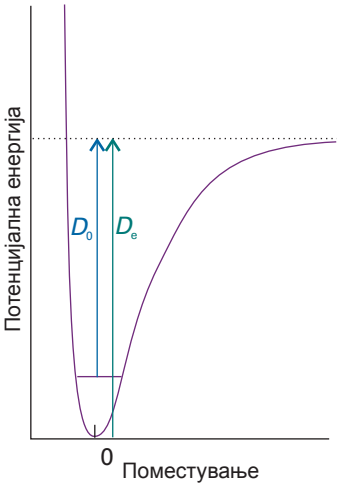
Премините за кои $\Delta v = +1$ соодветствуваат на апсорпција, а оние со $\Delta v = -1$ соодветствуваат на емисија.

Од специфичните правила за избор следува дека брановите броеви на дозволените вибрациони премини што се означуваат со $\Delta G_{v+\frac{1}{2}}$ за преминот $v + 1 \leftarrow v$, се

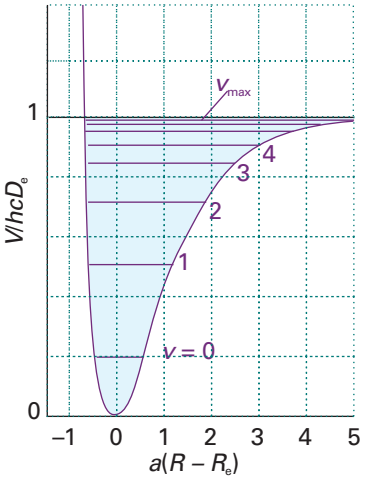
$$\Delta G_{v+\frac{1}{2}} = G(v+1) - G(v) = \tilde{\nu} \tag{13.53}$$

Како што беше спомнато, $\tilde{\nu}$ лежи во инфрацрвената област на електромагнетниот спектар, така што вибрационите премини апсорбираат и генерираат инфрацрвено зрачење.

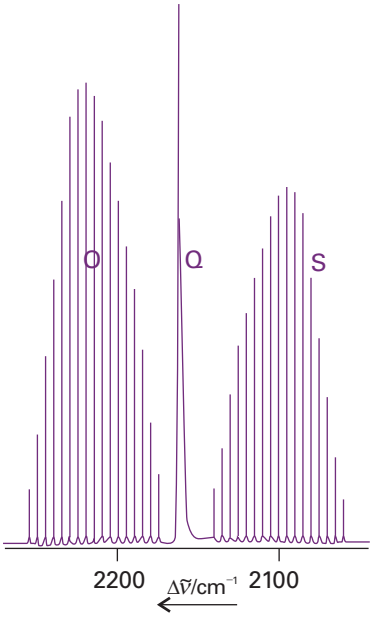
При собна температура $kT/hc \approx 200\ \text{cm}^{-1}$ и најголем дел од вибрационите бранови броеви е значително поголем од $200\ \text{cm}^{-1}$. Од болцмановската распределба следува дека, на почетокот, речиси сите молекули ќе бидат во нивната основна вибрациона состојба. Така, доминантниот спектрален премин ќе биде **фундаменталниот премин**, $1 \leftarrow 0$. Како резултат на ова, се очекува спектарот да се состои од единечна апсорпциона линија. Ако молекулите се образуваат во вибрационо ексцитирана состојба, како во случај кога вибрационо ексцитирани HF молекули се образуваат во реакцијата $H_2 + F_2 \rightarrow 2HF^*$, премините $5 \rightarrow 4$, $4 \rightarrow 3$, ... може исто така да се појават (во емисија). Во хармониска апроксимација сите овие линии лежат на истата фреквенција, па и спектарот е една единствена линија. Меѓутоа, како што сега ќе биде покажано, затајувањето на хармониската апроксимација доведува до тоа премините да лежат при малку различни фреквенции, па се набљудуваат неколку линии.



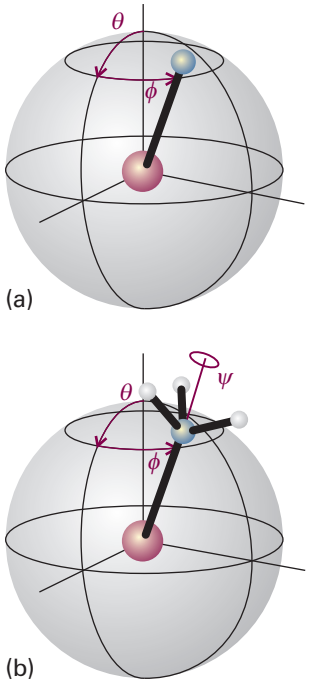
Слика 13.29 Дисоцијационата енергија на молекулата, D_0, се разликува од длабочината на потенцијалната јама, D_e, поради вибрационата енергија на нултата точка.



Слика 13.30 Морсовската крива на потенцијалната енергија го репродуцира општиот облик на крива на потенцијалната енергија на една молекула. Соодветната Шредингерова равенка може да се реши и да се добијат вредностите за енергијата. Бројот на сврзани состојби е конечен.



Слика 13.38 Структурата на вибрационата линија во вибрациониот рамански спектар на јаглерод моноксидот, покажува постоење на O, Q и S гранки.



Слика 13.39 (a) Ориентацијата на линеарна молекула бара специфицирање на два агла. (b) Ориентацијата на нелинеарна молекула бара специфицирање на три агла.

Вибрации на полиатомски молекули

Постои само еден вибрационен мод за двоатомска молекула, истегнувањето* на врската. Кај полиатомските молекули постојат повеќе вибрациони модови бидејќи сите должини на врските и големини на аглите може да се менуваат, па вибрационите спектри се многу комплексни. И покрај тоа, ќе биде покажано дека инфрацрвената и раманската спектроскопија може да се употребат за добивање информации за структурата на системи дури и толку големи како што се животински и растителни ткива (види *Влијание I13.3*).

13.14 Нормални модови

Ќе биде започнато со пресметувањето на вкупниот број вибрациони модови на една полиатомска молекула. Потоа ќе биде покажано дека може да се изберат комбинации од атомските поместувања кои даваат наједноставен опис на вибрациите.

Како што ќе биде покажано во *Аргументацијата* подолу, за нелинеарна молекула што се состои од N атоми, постојат $3N - 6$ независни вибрациони модови (начини на вибрирање). Ако молекулата е линеарна, постојат $3N - 5$ независни вибрациони модови.

Аргументација 13.5 *Број на вибрационите модови*

Вкупниот број на координати потребни за да се определи положбата на N атоми е $3N$. Секој атом може да ја измени својата положба со менување на неговите три координати (x, y, z), па така вкупниот број дозволени поместувања е $3N$. Овие поместувања може да бидат групирани на начин што има физичка смисла. На пример, потребни се три координати за да се определи положбата на центарот на масата на молекулата, па три од $3N$-те поместувања соодветствуваат на транслациони движења на молекулата во целина. Останатите $3N - 3$ се нетранслациони „внатрешни“ модови на молекулата.

Два агла се потребни за да се определи ориентацијата на линеарна молекула во просторот: фактички, потребно е само да се дадат „географската ширина и должина“ (всушност, аглите θ и φ; заб. прев.) на насоката во која покажува оската на молекулата (Сл. 13.39a). Од друга страна, три агли се потребни за нелинеарна молекула бидејќи е потребно да се определи ориентацијата на молекулата околу насоката дефинирана со ширината и должината (Сл. 13.39b). Според тоа, две (линеарна молекула) или три (нелинеарна молекула) внатрешни поместувања се ротациони. Тоа остава $3N - 5$ (за линеарни молекули) или $3N - 6$ (за нелинеарна молекула) поместувања на атомите релативно еден во однос на друг: тоа се вибрационите модови. Следува дека бројот на вибрациони модови N_{vib} е $3N - 5$ за линеарни молекули и $3N - 6$ за нелинеарни молекули.

Илустрација 13.5 *Определување на бројот на вибрациони модови*

Водата, H_2O, е нелинеарна триатомска молекула и има три мода за вибрација (како и три мода за ротација); CO_2 е линеарна триатомска молекула и има четири мода за вибрација (и само два за ротација). Дури и средно голема молекула како нафталенот ($C_{10}H_8$) има 48 одделни мода за вибрација†.

Следниот чекор е да се најде најдобар опис на модовите. Еден избор за четирите мода на CO_2, на пример, може да биде оној на Сл. 13.40a. Илустрацијата го покажува истегнувањето на едната врска (ν_L модот), истегнувањето на другата (ν_R модот) и два заемно нормални дефомациони мода (ν_2). Описот, иако допуштен, има недостатоци: кога една вибрација на CO врската ќе се ексцитира, движењето на C атомот ја придвижува

* Всушност, периодичното истегнување и скусување на врската (заб. прев.).

† Овој пасус е добра илустрација за една од забелешките спомнати порано: кај авторите се измешани поимите за **молекули** и за **супстанци** (во случајов – нафтален) што се состојат од молекули (заб. прев.).

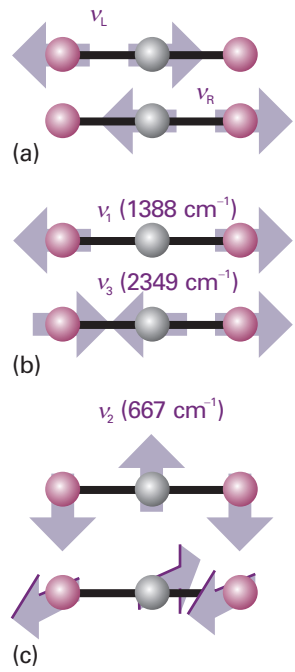
и другата врска, па енергијата се пренесува напред–назад од ν_L модот кон ν_R модот. Освен тоа, положбата на центарот на маса во молекулата се менува при секоја од овие две вибрации.

Описот на вибрационото движење е многу поедноставен ако се земат линеарни комбинации од ν_L и ν_R. На пример, една комбинација е ν_1 на Сл. 13.40b: овој мод е **симетричен валентен**. Во овој мод, C атомот истовремено е туркан (поточно, наизменично туркан и влечен; заб. прев.) од обете страни и движењето продолжува без прекин. Друг мод е ν_3, **антисиметричниот валентен**, во кој двата O атома секогаш се движат во иста насока, обратна од онаа на C атомот. Обата мода се независни во смисла на тоа дека, ако е ексцитиран еден од нив, тој не го ексцитира другиот. Тие се два од „нормалните модови“ на молекулата, нејзини независни, колективни вибрациони поместувања. Двата други нормални мода се деформационите модови, ν_2. Во општ случај, **нормален мод** е независно, синхронизирано движење на атоми или групи на атоми што може да се ексцитираат без да дојде до ексцитација на некој од другите нормални модови и без да дојде до транслација или ротација на молекулата во целина.

Четирите нормални мода на CO_2 и N_{vib} нормалните модови на полиатомските групации во општ случај, се клуч за описот на молекулските вибрации. Секој нормален мод, q, се однесува како независен хармониски осцилатор (при пренебрегнување на анхармоничностите), па секој од нив има серија термови

$$G_q(v) = (v + \tfrac{1}{2})\tilde{\nu}_q \quad \tilde{\nu}_q = \frac{1}{2\pi c}\left(\frac{k_q}{m_q}\right)^{1/2} \tag{13.66}$$

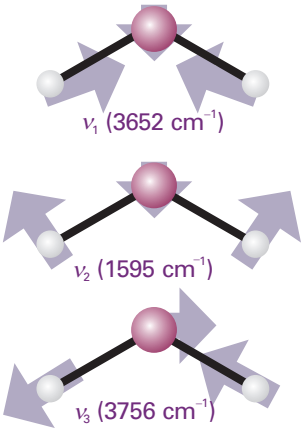
каде $\tilde{\nu}_q$ е брановиот број на модот q кој зависи од силовата константа k_q на модот и од ефективната маса m_q на модот. Ефективната маса на модот е мерка за масата која учествува во вибрацијата и во општ случај е комплицирана функција од масата на атомите. На пример, во симетричната валентна вибрација на CO_2, C атомот е стационарен и ефективната маса зависи само од масите на O атомите. Во антисиметричната валентна вибрација и во деформационите вибрации сите три атома се движат, па сите придонесуваат во ефективната маса. Трите нормални мода на H_2O се прикажани на Сл. 13.41: треба да се забележи дека претежно деформационот мод (ν_2) има пониска фреквенција од другите два што се претежно валентни модови. Општо земено, фреквенциите на деформационите вибрации се пониски од оние на валентните вибрации. Едно нешто што мора да се разбере е дека само во специјални случаи (како кај CO_2 молекулата) нормалните модови се чисто валентни или чисто деформациони. Во општ случај, нормалниот мод е комплексно движење од истовремени издолжувања и виткања на врските*. Друга работа во овој контекст е дека тешките атоми обично се движат помалку од лесните при нормалните модови.



Слика 13.40 Алтернативни описи на вибрациите на CO_2. (a) Валентните модови не се независни и ако една од C–O групите се ексцитира и другата почнува да вибрира. Тие не се нормални модови на вибрација на молекулата. (b) Симетричниот и антисиметричниот валентен мод се независни и едниот може да се ексцитира без да влијае врз другиот: тие се нормални модови. (c) Двата перпендикуларни деформациони мода се исто така нормални модови.

13.15 Инфрацрвени апсорпциони спектри на полиатомски молекули

Општото правило за избор за инфрацрвена активност е дека *движењето што соодветствува на нормален мод треба да биде придружено со промена на диполниот момент*. Одлучувањето дали до ова доаѓа понекогаш треба да се направи со инспекција. На пример, симетричната валентна вибрација на CO_2 го остава диполниот момент непроменет (еднаков на нула, Сл. 13.40), така што овој мод е инфрацрвено неактивен. Антисиметричната валентна вибрација, пак, доведува до промена на диполниот момент затоа што молекулата станува несиметрична кога вибрира, па овој мод е инфрацрвено активен. Бидејќи промената на диполниот момент е паралелна на главната оска, премините што се во врска со овој мод се класифицирани како **паралелни ленти** во спектарот. Двете деформациони вибрации се инфрацрвено активни: тие се придружени со промена на диполниот момент нормално на главната оска, па соодветните премини доведуваат до **перпендикуларни ленти** во спектарот. Последниве ленти (наместо *ленти* треба да стои *вибрации* или *модови*; заб. прев.) ја елиминираат линеарноста на молекулата, па како резултат се забележува Q гранката (заклучокот е, инаку, погрешен; заб. прев.). Паралелните ленти немаат Q гранка.



Слика 13.41 Трите нормални мода на H_2O. Модот ν_2 е претежно деформационен и се јавува на пониска фреквенција од останатите два.

* Вака е во оригиналот. Всушност, **врските** (ако ги замислиме онака како што тие обично се претставуваат) не се виткаат, туку се изменуваат големините на аглите во кои учествуваат некои од врските (заб. прев.).

Коментар 13.6
Веб-сајтот на оваа книга содржи „линкови“ (врски) до сајтови каде можеш да направиш квантномеханички пресметки на фреквенциите и атомските поместувања за нормалните модови на едноставни молекули.

Коментар 13.7
Веб-сајтот на оваа книга содржи „линкови“ (врски) до бази на податоци со инфрацрвени спектри.

Активните модови зависат од специфичното правило за избор $\Delta v_q = \pm 1$ во хармониска апроксимација, така што брановиот број на фундаменталниот премин („првиот хармоник“) за секој активен мод е $\tilde{\nu}_q$. Од анализата на спектарот може да се конструира слика за крутоста на различни делови од молекулата, со други зборови може да се утврди **силовото поле**, множеството од силови константи што соодветствуваат на сите поместувања на атомите. Силовото поле може да се процени и со употреба на семиемпириски, *ab initio* и DFT пресметковни техники опишани во Оддел 11.7. „Суперпонирани“ врз шемата на едноставното силово поле се компликациите што потекнуваат од анхармоничноста, како и ефектите од молекулската ротација. Многу често примерокот е течност или цврста супстанца, па молекулите не може слободно да ротираат. Во течност, на пример, молекулата може да ротира за само неколку степена, пред да се судри со друга, така што таа често ја менува ротационата состојба. Ова случајно менување на ориентацијата може да се нарече **тумбање**.

Времињата на живот на ротационите состојби кај течностите се многу кратки, па во најголем број случаи ротационите состојби не се добро дефинирани. До судири доаѓа со брзина од 10^{13} s^{-1} и, дури дозволувајќи дека само 10 проценти од судирите се успешни во префрлање на молекулата во друга ротациона состојба, може лесно да дојде до проширување поради времето на живот (рав. 13.19) што е поголемо од 1 cm^{-1}. Ротационата структура на вибрациониот спектар е размачкана поради овој ефект, па инфрацрвените спектри на молекули во кондензирани фази обично се состојат од широки линии (поточно – *ленти*; заб. прев.) што се протегаат преку целата област на спектарот во гасна фаза, без самите да покажат гранкова структура.

Табела 13.3* Типични вибрациони бранови броеви

Тип на вибрација	$\tilde{\nu}$/cm^{-1}
C–H валентна	2850–2960
C–H деформац.	1340–1465
C–C вал., дефор.	700–1250
C=C валентна	1620–1680

* Повеќе вредности се дадени во *Одделот за податоци*.

Една многу важна примена на инфрацрвената спектроскопија на обрасци во кондензирана фаза, за кои размачкувањето на ротационата структура поради случајни судири е добредојдено упростување, е за хемиска анализа. Вибрационите спектри на различни групи во молекулата доведуваат до апсорпции на карактеристични фреквенции бидејќи во нормалниот мод дури и од многу голема молекула честопати доминираат движења на мал број атоми. Интензитетите на вибрационите ленти што може да се идентифицираат како движења на мали групи се преносливи меѓу различни молекули. Следствено, молекулите во примерокот може често да се идентифицираат со испитување на нивниот инфрацрвен спектар и со проверка во таблица на карактеристични фреквенции и интензитети (Табела 13.3).

ВЛИЈАНИЕ ВРЗ НАУКАТА ЗА ОКОЛИНАТА

I13.2 Глобално затолување[1]

Сончевата енергија удира врз горната површина на Земјината атмосфера со брзина (флукс; заб. прев.) од 343 W m^{-2}. Околу 30 проценти од оваа енергија се рефлектира назад во вселената, од Земјата или од атмосферата. Системот Земја–атмосфера ја апсорбира преостанатата енергија и ја емитира повторно во вселената, во вид на зрачење на црно тело, при што најинтензивно е инфрацрвеното зрачење во интервалот 200–2500 cm^{-1} (4–50 μm). Просечната температура на Земјата се одржува со енергетската рамнотежа меѓу сончевото зрачење што е апсорбирано од Земјата и зрачењето на црно тело што е емитирано од Земјата.

Заробувањето на инфрацрвеното зрачење од определени гасови во атмосферата е познато како *ефект на стаклена градина*, наречено така бидејќи тоа ја загрева Земјата, како планетата да е дел од огромна стаклена градина (стакленик). Резултатот е дека природниот ефект на стаклена градина ја покачува средната температура на површината значително над точката на мрзнење на водата и создава околина во која е возможен животот. Главните конституенти на Земјината атмосфера, O_2 и N_2, не придонесуваат кон ефектот на стаклената градина бидејќи хомонуклеарните двоатомски молекули не можат да апсорбираат инфрацрвено зрачење. Од друга страна, атмосферските гасови присутни во мали количества, водната пара и CO_2, апсорбираат инфрацрвено зрачење и, според тоа, се одговорни за ефектот на стаклената градина (Сл. 13.42). Водната

[1] Овој оддел се базира на сличен придонес, првично подготвен од Лорета Џонс (Loretta Jones) и печатен во *Chemical principles*, Peter Atkins and Loretta Jones, W.H. Freeman and Co., New York (2005).

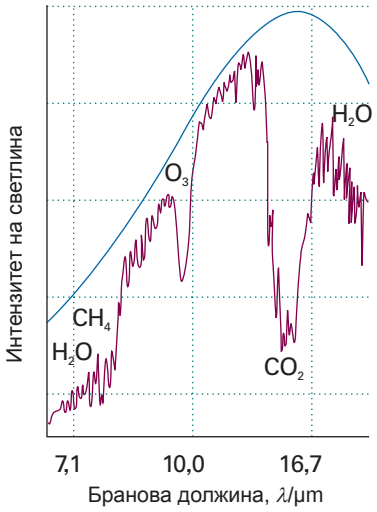
пара силно апсорбира во областите 1300–1900 cm^{-1} (5,3–7,7 μm) и 3550–3900 cm^{-1} (2,6–2,8 μm), а CO_2 покажува силна апсорпција во областите 500–725 (14–20 μm) и 2250–2400 cm^{-1} (4,2–4,4 μm).

Покачувањата на нивото на стакленичките гасови (во нив се вклучени и метан, диазот оксид, озон и некои хлорофлуоројаглероди) како резултат на човековата активност, може да го засилат природниот ефект на стаклена градина, доведувајќи до значително затоплување на планетава. Овој проблем е означен како *глобално затоплување* и тој сега ќе биде поподробно истражен.

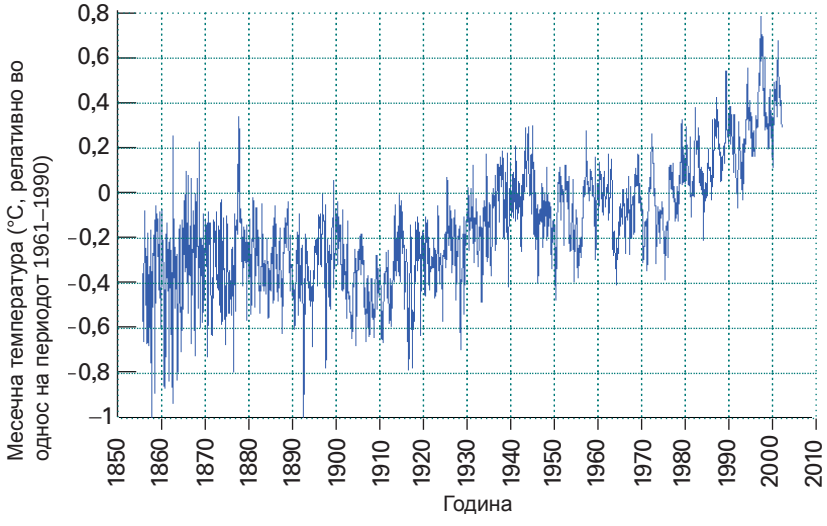
Концентрацијата на водна пара во атмосферата останува константна со текот на времето, но концентрациите на некои други стакленички гасови се покачуваат. Од некаде 1000 до околу 1750 година, концентрацијата на CO_2 останувала прилично стабилна, но од тогаш таа е зголемена за 28 проценти. Концентрацијата на метанот, CH_4, е повеќе од удвоена во овој период и сега ја има највисоката вредност за 160 000 години (160 ka; a е SI единицата што означува 1 година). Испитувањата на воздушните џепови во санти мраз земени од Антарктикот покажуваат дека покачувањата на концентрациите и од CO_2 и од CH_4 во изминатите 160 ka добро се корелираат со покачувањето на глобалната површинска температура.

Човековите активности се оние што се првенствено одговорни за покачувањето на концентрациите на атмосферските CO_2 и CH_4. Најголем дел од атмосферскиот CO_2 е резултат на согорувањето јаглеводородни горива што започнува масовно со Индустриската револуција, во средината на деветнаесеттиот век. Додатниот метан потекнува претежно од нафтената индустрија и од земјоделието.

Температурата на површината на Земјата се покачила за околу 0,5 K од крајот на деветнаесеттиот век (Сл. 13.43). Ако продолжиме да се потпираме на јаглеводородни горива и ако сегашните трендови во порастот на популацијата и потрошувачката на енергија не тргнат во обратната насока, до средината на дваесет и првиот век концентрацијата на CO_2 во атмосферата ќе биде удвоена во однос на вредноста пред Индустриската револуција. Меѓувладиниот панел за климатски промени (IPCC) во 1995 година проценил дека, до 2100 година Земјата ќе претрпи пораст на температурата од 3 K. Освен тоа, изгледа дека брзината на промената на температурата ќе биде поголема отколку во било кој период од последниве 10 ka. За да се постави температурниот пораст од 3 K во некаква перспектива, корисно е да се спомне дека средната температура на Земјата во време на последната ледена доба била само 6 K пониска отколку денес, Токму како што ладењето на планетата (на пример, за време на ледената доба) може да доведе до штетни последици по екосистемите, еднакво штетно може да биде и драматичното загревање на планетата. Еден пример за значајна промена во околината предизвикана со температурен пораст од 3 K е покачувањето на морското рамниште за околу 0,5 m што



Слика 13.42 Интензитетот на инфрацрвеното зрачење кое би било изгубено од Земјата во отсуство на стакленички гасови, е прикажан со сина линија. Виолетовата линија е интензитетот на зрачењето кое навистина се емитира. Означена е максималната бранова должина на зрачењето апсорбирано од секој стакленички гас.



Слика 13.43 Просечна промена на површинската температура на Земјата од 1855 до 2002.

е достатно за промена на карактеристиките на времето и за потопување на сегашните крајбрежни екосистеми.

Компјутерски проекции за наредните 200 години предвидуваат натамошен пораст на нивото на атмосферскиот CO_2 и сугерираат дека, за одржување на CO_2 на неговата сегашна концентрација, би требало веднаш да се намали потрошувачката на јаглеводородни горива за околу 50 проценти. Јасно, за да се свртат трендовите на глобалното затоплување, потребно е да се развијат алтернативи за фосилните горива, (на пример, водород кој може да се користи во горивни ќелии, *Влијание I25.3*) и технологии за сончева енергија.

13.16 Вибрациони рамански спектри на полиатомски молекули

Нормалните модови на вибрирање на молекулите се рамански активни ако се придружени со промена на поларизабилноста. Понекогаш е многу тешко со инспекција да се оцени кога ова се случува. При симетричната валентна вибрација на CO_2, на пример, молекулата наизменично се шири и се собира: ова движење ја менува поларизабилноста на молекулата, па модот е рамански активен. Другите модови на CO_2 ја оставаат поларизабилноста непроменета, па тие се рамански неактивни.

Еден поегзактен пристап кон инфрацрвената и раманската активност на нормалните модови води до **правилото за меѓусебно исклучување**:

> Ако молекулата има центар на симетрија, тогаш ниту еден мод не може да биде и инфрацрвено и рамански активен.

(Од друга страна, еден мод може да биде и инфрацрвено и рамански неактивен.) Бидејќи честопати е можно интуитивно да се оцени дали модот доведува до промена на молекулскиот диполен момент, ова правило може да се употреби за идентификација на модовите што не се рамански активни. Правилото е применливо на CO_2, но не е на H_2O, ниту пак на CH_4, затоа што тие немаат центар на симетрија. Општо земено, потребно е да се употреби теоријата на групи за да се претскаже дали еден мод е инфрацрвено или рамански активен (Оддел 13.17).

ВЛИЈАНИЕ ВРЗ БИОХЕМИЈАТА

I13.3 Вибрациона микроскопија

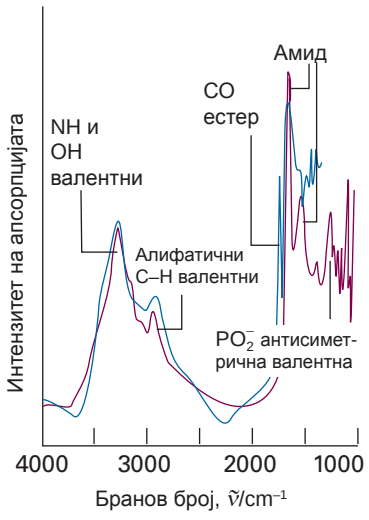
Денес оптички микроскопи може да се комбинираат со инфрацрвени и рамански спектрометри што овозможува добивање вибрациони спектри на примероци мали колку една биолошка клетка. Техниките на *вибрационата микроскопија* даваат детали за клеточни настани што не може да се набљудуваат со традиционални оптички или електронски микроскопи.

Принципите што лежат во заднината на инфрацрвените и раманските микроскопи се едноставни: зрачењето осветлува мала површина од примерокот и пропуштената, одбиената или расеаната светлина прво се собира со микроскопот, а потоа се анализира од спектрометарот. Примерокот потоа се придвижува со сосема мал чекор (инкремент) во рамнината што е нормална на насоката на осветлувањето и процесот се повторува додека да се добијат вибрациони спектри на сите делови од примерокот. Големината на примерокот што може да се испитува со вибрациона микроскопија зависи од голем број фактори какви што се површината на осветлувањето и ексцитанцата и брановата должина на упадното зрачење. До определена граница, колку што е помала површината на осветлувањето, помала е и површината од која може да се добие спектар. Висока ексцитанца е потребна за да се зголеми брзината (флуксот) со која доаѓаат фотони до детекторот од мали осветлени површини. Од овие причини, ласерите и синхротронското зрачење (види *Дополнителна информација 13.1*) се претпочитаните извори на зрачење.

Во конвенционален оптички микроскоп, приказот се конструира од сплет на дифрактирани светлински бранови што излегуваат од осветлениот објект. Како резултат на ова, дел од информацијата за примерокот е изгубен со деструктивна интерференција на расеаните светлински бранови. Најнакрај, оваа *граница на дифракција* го оневозможува испитувањето на примероци што се многу помали од брановата должина на светлината којашто се употребува за испитување. На практика, два објекта ќе се појават како одделни прикази под микроскоп ако растојанието меѓу нивните центри е поголемо од *радиусот на Ејри* (Airy) $r_{\text{Airy}} = 0{,}61\lambda/a$, каде λ е брановата должина на зрачењето од упадниот сноп, а a е бројната (нумеричката) апертура на *леќата од објективот*, леќата што ја собира светлината расеана од објектот. Бројната апертура на леќата од објективот е дефинирана како $a = n_r \sin \alpha$, каде n_r е индексот на прекршување (рефракција) на материјалот од кој е изработена леќата (колку поголем е индексот, толку поголемо е скршнувањето на зрак светлина по минување низ леќата), а аголот α е половината од аголот на најширокиот конус од расеана светлина што може да биде собран од леќата (така, леќата собира светлински снопови што опишуваат конус со агол 2α). При употреба на најдобрата инструментација, со вибрациона микроскопија е можно испитување на површини мали и до 9 μm^2.

На Сл. 13.49 се прикажани инфрацрвени спектри на една единствена клетка од глушец, жива и кога умира. Обата спектра имаат карактеристични ленти на 1545 cm^{-1} и 1650 cm^{-1} што се должат на пептидни карбонилни групи од протеини, како и карактеристична лента на 1240 cm^{-1} што се должи на фосфодиестерската група (PO_2^-) од липидите. Клетката што умира покажува дополнителна апсорпција на 1730 cm^{-1} која е од естерската карбонилна група на неидентифицирано соединение. Од графикот на интензитетите на индивидуални апсорпциони карактеристични ленти како функција од положбата во клетката, било можно да се направи мапа на распределбата на протеините и липидите за време на клеточната поделба и на смртта на клетката.

Вибрационата спектроскопија била исто така употребувана во биомедицинските и фармацевтските лаборатории. Познати се примери што вклучуваат определување на големината и распределбата на лекот во таблетата, набљудување на конформационите промени кај протеините од канцерозните клетки при интервенирање со антитуморни лекови, како и мерење на разликите помеѓу заболени и нормални ткива: на пример заболени артерии и белата супстанца од мозоците на пациенти со мултиплекс склероза.



Слика 13.49 Инфрацрвени апсорпциони спектри на една единствена клетка од глушец: (виолетово) жива клетка, (сино) клетка што умира. Преземено од N. Jamin *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **95**, 4837 (1998).

ПЛУС МАТЕРИЈАЛ ОД СИНИОТ ПРАКТИКУМ
(Страници од 1-16, 23-24, 27-33)