

# Физичка хемија 2

за студијски програм Хемичар (022Н1)

шк. 2019/2020

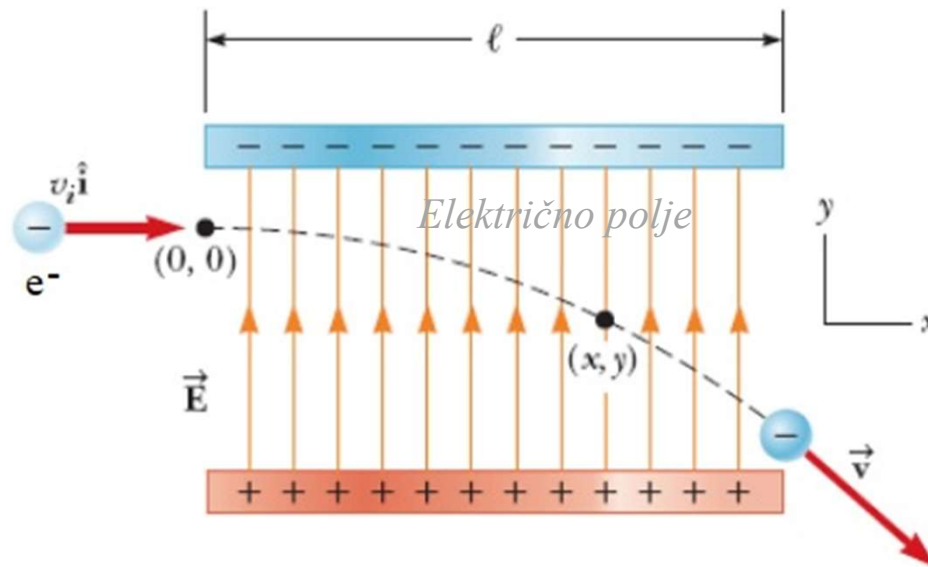
2. Одређивање односа наелектрисања и масе честица.  
Основе масене спектрометрије.

Фебруар 2020.

Др Гордана Ћирић-Марјановић, редовни професор

**Naelektrisana čestica (elektron, jon) skreće u električnom ili magnetnom polju** sa svoje prvobitne pravolinijske putanje (koju je imala van polja), i nastavlja da se kreće po krivolinijskoj putanji.

Ovo svojstvo naelektrisanih čestica iskorišćeno je za **podešavanje kretanja naelektrisanih čestica** u raznim aparatima i sistemima, kao i za **proučavanje osobina samih naelektrisanih čestica**.

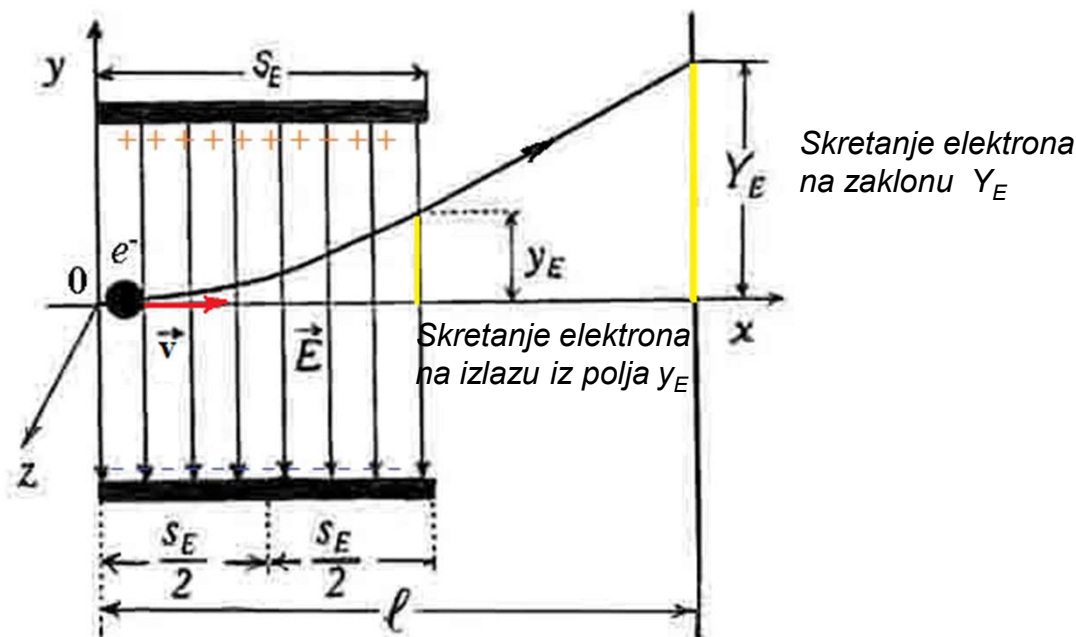


**J. J. Tomson** (Sir Josef John Tomson) je **otkrio elektron** 1897. godine.

On je na osnovu **kretanja elektrona u električnom i magnetnom polju** prvi odredio **odnos naelektrisanja i mase elektrona,  $e/m$** .

Iz ovog odnosa, znajući **naelektrisanje elektrona,  $e$** , koje je odredio **Robert Millikan** 1911. god, mogla se odrediti njegova **masa,  $m$** .

## Naelektrisana čestica (elektron) u električnom polju



Neka se elektron kreće brzinom  $v_x$  u pravcu **x ose** i ulazi u električno polje u tački (0,0) koja će biti početak koordinatnog sistema.

Neka na putu dužine  $s_E$  deluje električno polje  $E$  koje je konstantno (ne zavisi od vremena) i homogeno (ne zavisi od koordinata) i neka je usmereno duž negativnog pravca **y ose**, tj.

$$\vec{E} = -E_y \vec{j}$$

U električnom polju elektron se kreće po **paraboli**, a kada napusti polje on nastavlja po pravolinijskoj putanji.

**Kolika je veličina skretanja elektrona na izlasku iz električnog polja?**

Na probno naelektrisanje  $q$ , mase  $m$ , u spoljašnjem električnom polju  $\vec{E}$  deluje sila  $\vec{F}$  :

$$\vec{F} = q \vec{E} \quad (1)$$

Svaka sila telu mase  $m$  saopštava ubrzanje  $\vec{a}$ . Jednačina kretanja naelektrisanja je:

$$m \vec{a} = q \vec{E} \quad (2)$$

$$\vec{a} = \frac{q \vec{E}}{m}$$

$$\vec{E} = -E_y \hat{j}$$

$$q = -e$$

$$\vec{F} = F_y \vec{j} = -e (-E_y \vec{j}) = e E_y \vec{j}$$

Ubrzanje koje električno polje daje elektronu je  $\vec{a}$ :

$$\vec{a} = a_y \vec{j}$$

$$\vec{F} = m a_y \vec{j} = e E_y \vec{j}$$

Jednačina kretanja elektrona u električnom polju (skalarni oblik) je:

$$m a_y = e E_y$$

(3)

$$a_y = \frac{e E_y}{m}$$

Interesuje nas koliko je skretanje elektrona  $y_E$  neposredno na izlasku iz električnog polja.

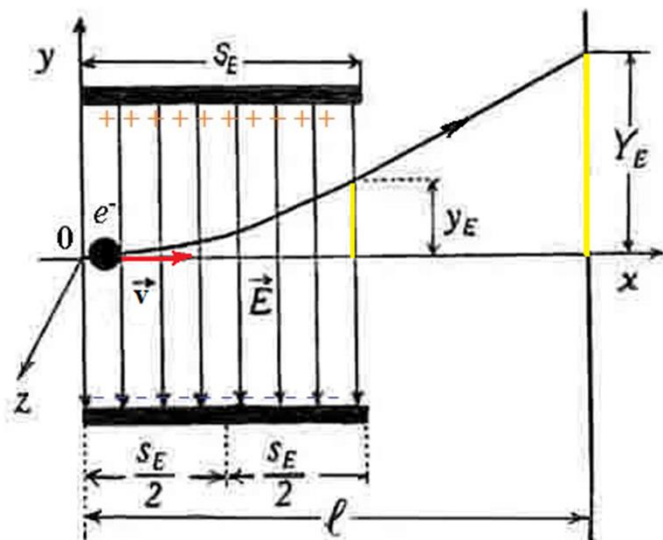
$$v_y = \frac{dy}{dt}$$

$$a_y = \frac{dv_y}{dt} = \frac{d^2 y}{dt^2}$$

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = \frac{e E_y}{m}$$

$$\int d \frac{dy}{dt} = \int \frac{e E_y}{m} dt + C_1$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{e E_y}{m} t + C_1$$



$$\int dy = \int \frac{e E_y}{m} t \, dt + \int C_1 \, dt$$

$$y = \frac{e E_y t^2}{m \cdot 2} + C_1 t + C_2$$

Određivanje  $C_1$  i  $C_2$  na osnovu početnih uslova:

U početnom trenutku  $t = 0$ ,  $y = 0$ ,  $v_y = \frac{dy}{dt} = 0$ , sledi  $C_1, C_2 = 0$

$$y = \frac{e E_y t^2}{m \cdot 2} \quad (4)$$

Neka elektron za vreme  $t_E$  pređe rastojanje  $s_E$  krećući se konstantnom brzinom  $v_x$ . Tako dobijamo:

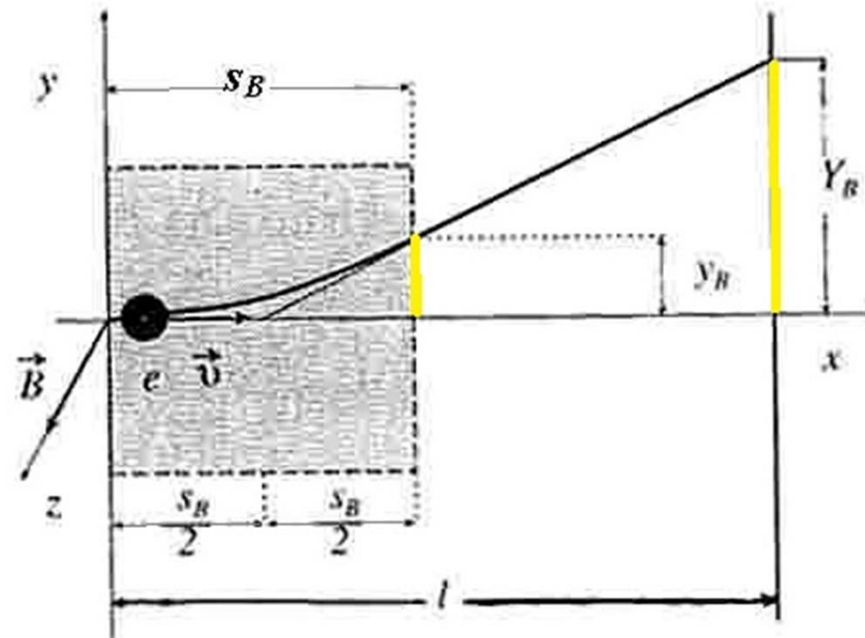
$$t_E = \frac{s_E}{v_x}$$

odnosno **veličinu skretanja elektrona  $y_E$  na izlasku iz električnog polja**

$$y_E = \frac{e E_y s_E^2}{2m v_x^2} \quad (5)$$



## Naelektrisana čestica (elektron) u magnetnom polju



Neka se elektron kreće brzinom  $v_x$  u pravcu  $x$  ose. U zoni dužine  $s_B$  deluje magnetno polje  $\vec{B}$  (konstantno i homogeno), u pravcu  $z$  ose.

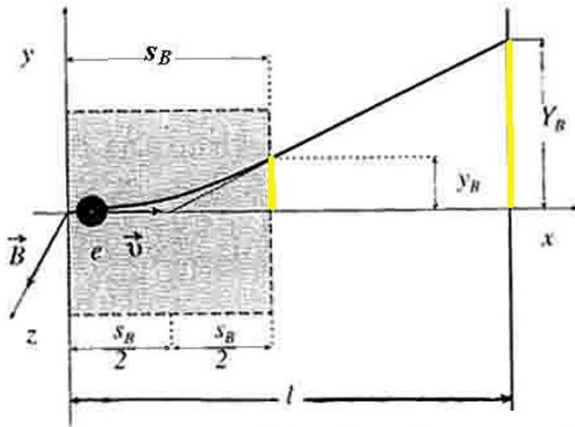
Na probno naelektrisanje  $q$ , mase  $m$ , u magnetnom polju deluje sila  $\vec{F}$  (Lorencova sila):

$$\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B} \quad (9)$$

Jednačina kretanja naelektrisanja je:

$$m\vec{a} = q\vec{v} \times \vec{B} \quad (10)$$





Pod uslovima kao na slici, gde je početna brzina elektrona u pravcu  $x$ -ose, a magnetno polje u pravcu  $z$ -ose, **elektron će skrenuti u pravcu  $y$ -ose.**

$$m\vec{a} = q\vec{v} \times \vec{B}$$

$$q = -e$$

$$\vec{F} = -e\vec{v} \times \vec{B} = -e(v_x B_z)(-\vec{j}) = ev_x B_z \vec{j}$$

$$F_y = ev_x B_z$$

**Jednačina kretanja elektrona u magnetnom polju (skalarni oblik) je:**

$$ma_y = ev_x B_z$$

(11)

Rešavanjem ove jednačine, uz početne uslove:

$$t = 0, \quad y = 0, \quad v_y = \frac{dy}{dt} = 0 \quad \text{dobijamo:}$$

$$y = \frac{e v_x B_z t^2}{m \cdot 2}$$

(12)

$$t_B = \frac{s_B}{v_x}$$

Tako dobijamo veličinu skretanja elektrona na izlazu iz magnetnog polja:

$$y_B = \frac{e B_z s_B^2}{m \cdot 2v_x}$$

(13)

Koristeći relaciju iz podudarnosti trouglova:

$$\frac{Y_B}{y_B} = \frac{l - s_B/2}{s_B/2}$$

skretanje elektrona na fluorescentnom zaklonu je:

$$Y_B = \frac{e}{m} \frac{B_z s_B (l - s_B/2)}{v_x} \quad (14)$$

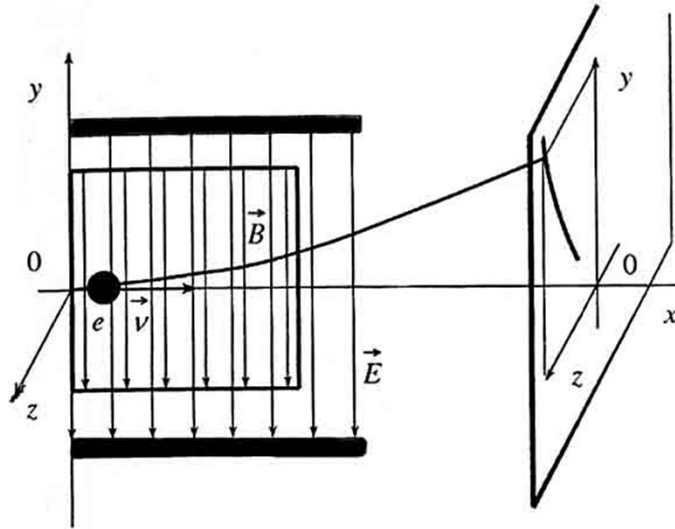
$$\frac{e}{m} = \frac{Y_B v_x}{B_z s_B (l - s_B/2)} \quad (15)$$

$$\frac{e}{m} = 1,76 \times 10^{11} \frac{C}{kg} \quad (16)$$

Znajući da je naelektrisanje elektrona  $e = 1,60 \times 10^{-19} C$  (elementarno naelektrisanje, jedinično naelektrisanje)

↓  
masa elektrona  $m_e = 9,1 \times 10^{-31} kg$

## Kretanje naelektrisane čestice u kombinovanom paralelnom električnom i magnetnom polju



Neka oba polja, električno i magnetno, deluju u istom pravcu i smeru, duž negativnog pravca y-ose, a elektron ulazi u polja u pravcu x-ose.

**Pošto električno polje izaziva skretanje elektronskog snopa po y-osi, a magnetno polje izaziva skretanje po z-osi, elektronski snop će skrenuti u yz-ravni.**

Veličina otklona po y-osi zavisi od  $v^2$  prema relaciji (7)

$$Y_E = \frac{e}{m} \frac{E s_E (l - s_E / 2)}{v_x^2}$$

Veličina otklona po z-osi (u magnetnom polju) zavisi od  $v$  prema relaciji analognoj relaciji (14), ali sada umesto ranijeg otklona po y-osi,  $Y_B$ , imamo otklon  $Z_B$  zbog promenjenog pravca magnetnog polja:

$$Z_B = \frac{e}{m} \frac{B_y s_B (l - s_B / 2)}{v_x} \quad (17)$$

Kada izrazimo brzinu  $v_x$  preko jedne od gornjih jednačina (7 ili 17) i ubacimo dobiveni izraz u drugu jednačinu, eliminisaćemo zajednički parametar  $v_x$  jednačina (7) i (17). Tada otklon po y-osi može da se izrazi preko otklona po z-osi:

$$y = \frac{m}{e} \frac{E_y (l - s_E / 2) s_E}{B_y^2 (l - s_B / 2)^2 s_B^2} z^2 \quad (18)$$

Zamenom parametara uređaja konstantom k:

$$k = \frac{E_y (l - s_E / 2) s_E}{B_y^2 (l - s_B / 2)^2 s_B^2}$$

izraz (18) dobija oblik jednačine parabole:

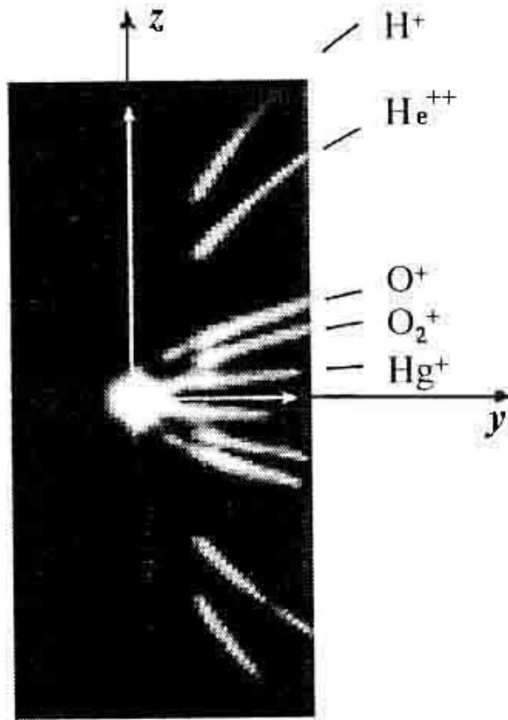
**PARABOLA**



$$y = \frac{k}{(e/m)} z^2 \quad (19)$$

Snop elektrona ili drugih naelektrisanih čestica u kombinovanom paralelnom električnom i magnetnom polju opisuje parabolu čiji koeficijent (km/e), za dati uređaj, zavisi samo od odnosa q/m čestica. Ovo je iskorišćeno u masenim spektrometrima.

## Osnovi masene spektrometrije



Parabole pozitivnih jona u kombinovanom paralelnom električnom i magnetnom polju

$$y = \frac{k}{(e/m)} z^2$$

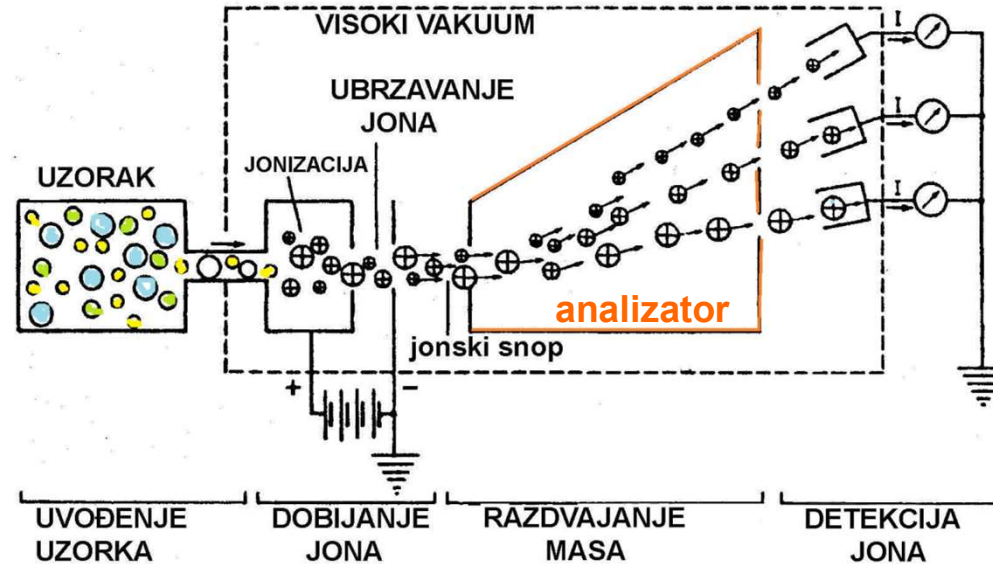
Svi joni istog odnosa naelektrisanja i mase padaju na ekran duž određene parabole. Pošto je naelektrisanje  $q$  jona ceo umnožak osnovnog naelektrisanja  $e$ , tj.  $q = ne$ , **položaj parabole je za jone istog naelektrisanja u stvari određen samo masom pozitivnog jona.**

Za određeno  $z$ , otklon  $y$  zavisi samo od odnosa  $e/m$  kod elektrona, odnosno od  $q/m$  kod drugih naelektrisanih čestica.

Otklon  $y$  je veći što je masa čestica (istog naelektrisanja) veća. To se vidi na slici levo koja predstavlja parabole pozitivnih jona koje je dobio Tomson za slučaj kombinovanog paralelnog električnog i magnetnog polja

Ako snop sadrži čestice sa različitim odnosima  $q/m$ , tada se odnos  $q/m$  može istovremeno odrediti za sve prisutne jonske vrste – što je osnova savremene **masene spektrometrije**.

Aparati za razdvajanje jona prema njihovim masama na osnovu  $q/m$  vrednosti zovu se **maseni spektrometri** - ako je detekcija jona električnim putem, odnosno **maseni spektrografi**- ako se detekcija jona vrši pomoću fotografskih ploča.



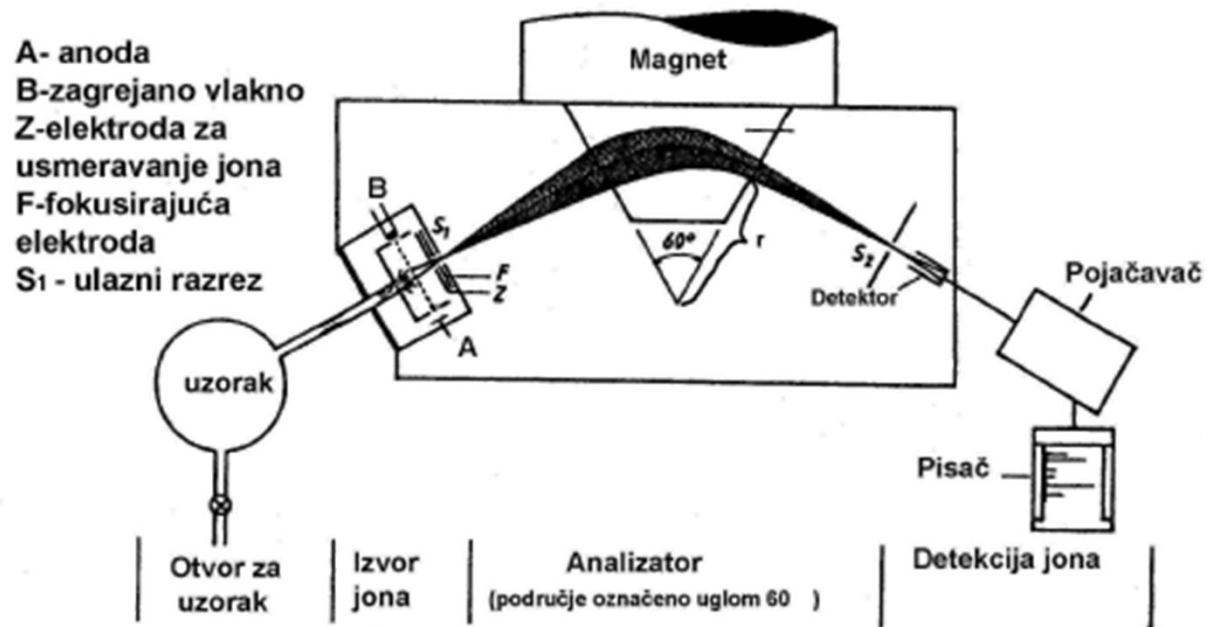
Maseni spektrometar-osnovni delovi (direkciono fokusiranje)

Osnovni delovi masenog spektrometra su:

1. Sistem za uvođenje uzorka
2. Izvor jona (u kome se proizvode joni)
3. Analizator za razdvajanje jona prema njihovim  $q/m$  vrednostima
4. Detektor i pojačivač-za detekciju i snimanje jona, dobijanje masenog spektra.

**U izvoru jona** molekuli gasa se jonizuju sudarom sa elektronima.

Elektroni sa zagrejanog vlakna B (Slika 1.7) ubrzavaju se prema anodi A pomoću razlike potencijala ( $\sim 70$  V) i dobijaju energiju  $\sim 70$  eV. Ovde nastaju pozitivni joni  $M^+$  (verovatnoća dobijanja negativnih jona je oko 1000 puta manja). Ovi joni, naelektrisanja  $+q$  i mase  $m$  kreću se ka elektrodi Z, delovanjem gradijenta potencijala od 1 do 10 kV, i fokusiraju se pomoću elektrode F ka izlaznom prorezu  $S_1$



Slika 1.7. Jednostruko-fokusirajući maseni spektrometar

**U izvoru jona** molekuli gasa se jonizuju sudarom sa elektronima.

Elektroni sa zagrejanog vlakna B ubrzavaju se prema anodi A pomoću razlike potencijala ( $\sim 70$  V) i dobijaju energiju  $\sim 70$  eV. Ovde nastaju **pozitivni joni  $M^+$** .

Ovi joni, naelektrisanja  $+q$  i mase  $m$ , kreću se ka elektrodi Z, delovanjem gradijenta potencijala (1 - 10 kV) i fokusiraju se pomoću elektrode F ka izlaznom prorezu  $S_1$ .

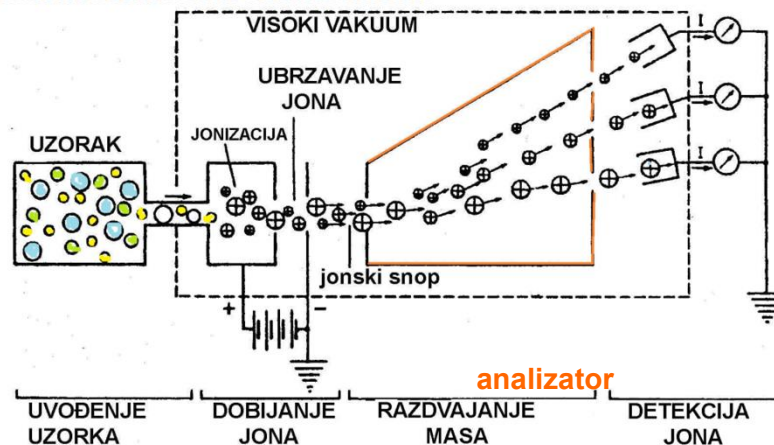
Pri napuštanju izvora jona, joni imaju brzinu  $v$  koja se može dobiti izjednačavanjem potencijalne energije  $qU$  i kinetičke energije, gde je  $U$  ubrzavajući napon:

$$qU = \frac{mv^2}{2} \quad (20)$$

$$v = \sqrt{\frac{2qU}{m}} \quad (21)$$

Joni brzine  $v$  ulaze kroz ulazni prorez  $S_1$  u **analizator** koji sadrži **električno i/ili magnetno polje**.

Najčešći maseni spektrometri koriste kao analizator ili samo magnetno polje, to su tzv. jednostruko-fokusirajući maseni spektrometri, ili kombinaciju magnetnog i električnog polja, to su tzv. dvostruko-fokusirajući maseni spektrometri.



Maseni spektrometar na Slici 1.6. koristi princip *direkcionog fokusiranja*. Razdvajanje jona vrši se na osnovu veličine njihovih skretanja pri prolazu kroz magnetno polje. Radijus  $r$  putanje nekog jona u magnetnom polju (ako je putanja u polju deo kružnice poluprečnika  $r$ ) može se izračunati ako

izjednačimo Lorencovu silu  $qvB$  sa centripetalnom  $\frac{mv^2}{r}$  :

$$qvB = \frac{mv^2}{r} \quad (22)$$

$$r = \frac{mv}{qB} \quad (23)$$

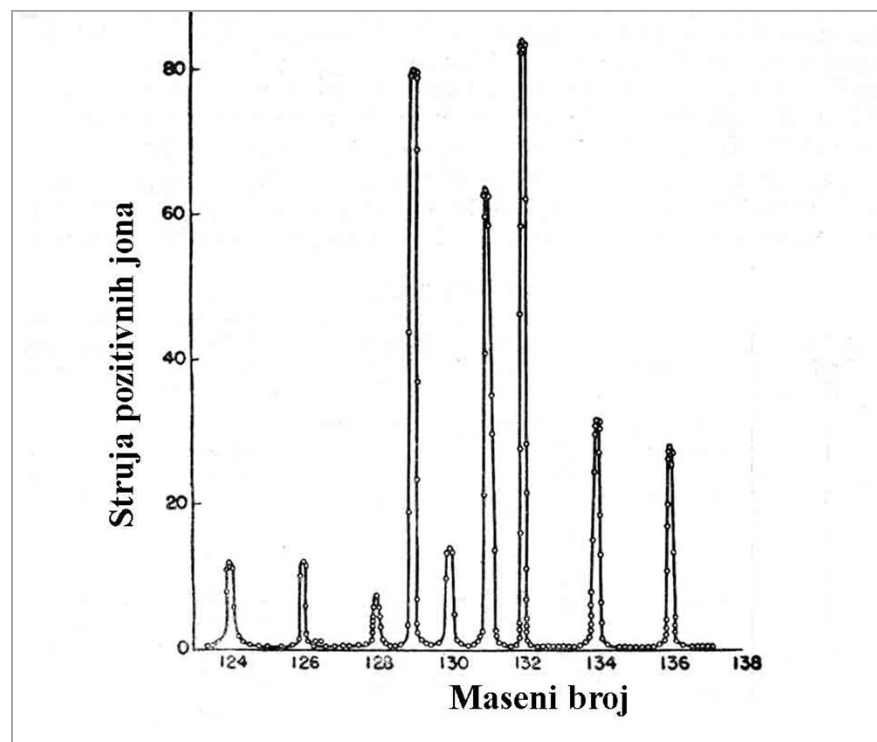
Kada zamenimo u izrazu za  $r$  prethodno dobiveni izraz za brzinu jona (21) , dobijamo

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2mU}{q}} \quad (24)$$

Pri konstantnom magnetnom polju  $B$  i konstantnom naponu  $U$ , joni različitih vrednosti  $q/m$  imaju različite radijuse putanje  $r$  u magnetnom polju

Ako variramo  $B$ , a držimo ubrzavajući napon  $U$  konstantnim (ili obrnuto), tada prema jednačini (24), pri fiksnom  $r$  određenoj vrednosti  $B$  odgovara jedna vrednost  $q/m$ . Tako, joni različitog  $q/m$  mogu biti dovedeni do fiksnog izlaznog razreza  $S_2$  jedan za drugim, menjanjem jačine magnetnog polja  $B$  (Slika 1.7).





Maseni spektar **izotopa ksenona** dobijen metodom direkcionog fokusiranja.

Visina pika odgovara relativnoj obilnosti pojedinog izotopa.