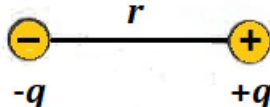


29. april 2020.

19. Električna svojstva molekula. Međumolekulske sile. Magnetna svojstva molekula.

Električna svojstva molekula

Električni dipol je par naelektrisanja suprotnog znaka i iste veličine (+q i -q) koja se nalaze na međusobnom rastojanju r (slika 1)



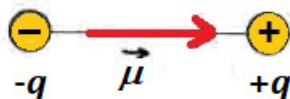
Slika 1. Električni dipol.

Električni dipolni moment $\vec{\mu}$ (slika 2) je vektor, prema konvenciji u fizici usmeren od negativnog ka pozitivnom naelektrisanju, čiji je intenzitet

$$\mu = q r \quad [\text{Cm, kulon} \times \text{metar}] \quad (1)$$

a jedinica **debaj**, $1\text{D} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$ (C= kulon). Međutim, u hemiji, kod molekula, koristi se konvencija da je vektor električnog dipolnog momenta usmeren obrnuto, od pozitivnog ka negativnom polu molekula.

Električni dipolni moment meri jačinu električnog dipola.



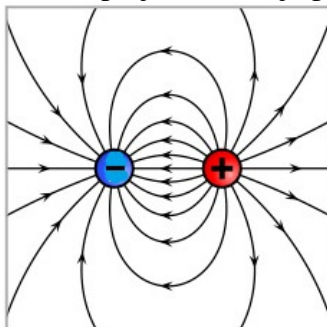
Slika 2. Električni dipolni moment (smer vektora je dat prema konvenciji u fizici).

Dipolni momenat grupe tačkastih naelektrisanja q_i je dat izrazom

$$\vec{\mu} = \sum_i \vec{r}_i q_i \quad (2)$$

gde je \vec{r}_i vektor položaja, od koordinatnog početka do naelektrisanja q_i .

Električni dipol pravi svoje električno polje, kao što je prikazano na slici 3.



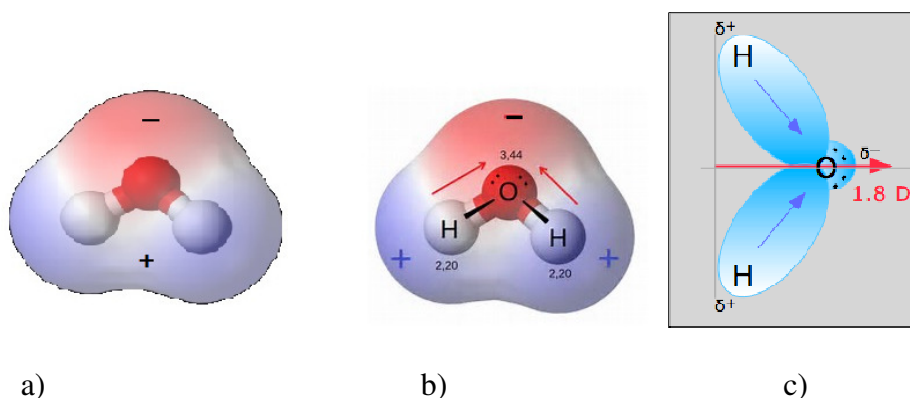
Slika 3. Električno polje električnog dipola. *Primetiti:* linije sila usmerene su od pozitivnog ka negativnom naelektrisanju.

Dipolni momenti u molekulima odgovorni su za ponašanje molekula (supstancije) u spoljašnjem električnom polju.

Dipoli teže da se orijentišu u pravcu spoljašnjeg električnog polja.

Polarni molekul je molekul koji **poseduje permanentni električni dipolni moment** $\vec{\mu}$, dakle kod ovakvih molekula je $\mu \neq 0$. Takvi su na primer molekuli H_2O (slika 4) i HCl . Permanentni električni dipolni momenat proističe iz parcijalnih naelektrisanja na atomima u molekulu, usled razlika u elektronegativnostima odnosno nejednakog deljenja elektrona između atoma u molekulu i razlika u drugim svojstvima vezivanja. **Centri pozitivnog i negativnog naelektrisanja su u ovakvim molekulima razdvojeni**, slika 4.

Nepolarni molekul nema permanentni električni dipolni moment, tj. Za molekul u celini $\mu = 0$.



Slika 4. Molekul vode je polaran, zbog nejednakog deljenja elektrona između atoma O i H (polarnih veza O-H) i geometrije (savijene strukture) molekula. Razdvajanje pozitivnog i negativnog naelektrisanja označeno je bojama- crveno obojeni deo na slikama a) i b) je negativno naelektrisanje (na strani O atoma), plavo obojeni deo je pozitivno naelektrisanje (na strani H atoma). Na slici b) date su elektronegativnosti atoma O i H i smer električnih dipola veza O-H, prema hemijskoj konvenciji (strelice su usmerene od parcijalno pozitivnog H ka parcijalno negativnom O). Na slici c) prikazan je crvenom strelicom dipolni moment vode (ima vrednost 1,8 D) koji je dobijen vektorskim sabiranjem momenata O-H veza označenih plavim strelicama

Polarni molekuli moraju sadržavati polarne veze, zbog razlike u elektronegativnostima između vezanih atoma. **Polarni molekul sa dve ili više polarnih veza mora imati geometriju koja je asimetrična, tako da se dipoli veza međusobno ne poništavaju.**

Primer: oba troatomska molekula H_2O i CO_2 sadrže polarne veze, međutim molekul H_2O je polaran jer nije linearan, asimetričan je, tako da dipolni momenti veza daju ukupan, neto dipolni moment molekula različit od nule (slika 4), dok je molekul CO_2 nepolaran jer ima linearnu, simetričnu strukturu (atom C je u sredini, ugao $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ je 180°), tako da se momenti koji potiču od dve polarne $\text{C}=\text{O}$ veze međusobno poništavaju zbog čega je ukupni dipolni momenat molekula CO_2 nula.

Nepolarni molekul stiče indukovani dipolni momenat μ_{ind} u električnom polju **koji je samo privremen**, odnosno nestaje kada se polje ukloni. Spoljašnje električno polje *pomera centre pozitivnog i negativnog naelektrisanja* u molekulu (koji su se kod nepolarnog molekula podudarali pre unošenja u električno polje), tako da se molekul **polarizuje** i dobija indukovani električni dipolni momenat, μ_{ind} .

Ukoliko je molekul i pre njegovog stavljanja u spoljašnje električno polje \vec{E} imao dipolni moment μ , indukovani dipolni moment μ_{ind} kojeg on stiče u polju sabira se sa permanentnim dipolnim momentom μ .

Indukovani električni dipolni moment μ_{ind} proporcionalan je jačini polja E , prema relaciji:

$$\mu_{ind} = \alpha E \quad (3)$$

Konstanta proporcionalnosti α zove se **polarizabilnost**. Polarizabilnost zavisi od posmatranog pravca u molekulu; za gasove i tečnosti uzima se srednja vrednost α po pravcima. Jedinica za polarizabilnost je

$$\alpha (=) \frac{C m}{N} = C^2 m N^{-1}$$

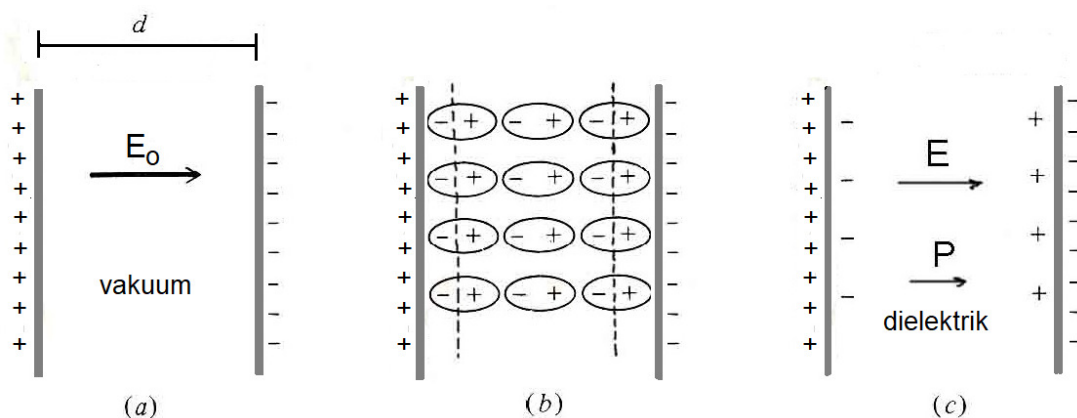
Kada molekul interaguje sa drugim molekulima, on stiče indukovani dipolni moment μ_{ind} koji se dodaje njegovom permanentnom dipolnom momentu μ .

Mala zapremina materije može biti **električno nepolarizovana**, ako je ukupni dipolni električni moment u toj zapremini nula, ili **polarizovana**, ako je ukupni električni dipolni moment različit od nule. Na primer, mala zapremina tečne vode je nepolarizovana, slika 5., jer su molekulski dipoli proizvoljno orijentisani, tako da je ukupni dipolni moment (dobijen kao vektorski zbir pojedinačnih vektora dipolnih momenata molekula) jednak nuli, tj. $\vec{\mu} = 0$.



Slika 5. Mala zapremina tečne vode je nepolarizovana.

Dielektrik (dielektrični materijal) je električni izolator koji se može polarizovati u električnom polju, slika 6.



Slika 6. Orijehtacija dipola molekula dielektrika u kondenzatoru. Ukupno(efektivno) električno polje E u dielektriku (c) je smanjeno u odnosu na električno polje E_0 u vakuumu (a). Zbog toga je vrednost kapaciteta kondenzatora sa dielektrikom C_d povećana u odnosu na vrednost kapaciteta u vakuumu, C_0 .

Kapacitet kondenzatora C definisan je sa

$$C = \frac{q}{U} \quad (4)$$

gde je q naelektrisanje na jednoj od metalnih ploča kondenzatora, a U je potencijalna razlika između ploča kondenzatora. Jedinica za kapacitet je C/V.

Podsetimo se da je potencijalna razlika U data izrazom

$$U = E d \quad (5)$$

gde je d rastojanje između ploča kondenzatora, slika 6.

Kapacitet C zavisi od osobina izolatora koji je stavljen između ravni kondenzatora. Ako je ta sredina *vakuum*, kapacitet kondenzatora ima *najmanju vrednost*. Kada se neki izolatorski materijal-dielektrik stavi u kondenzator, C *raste*. Električno polje polarizuje dielektrik. U unutrašnjosti dielektrik je elektroneutralan, ali u površinskim slojevima (na granici sa pločama kondenzatora) stvara se *površinsko, polarizaciono naelektrisanje*, slika 6. Ovo naelektrisanje dovodi do toga da je ukupno (*efektivno*) *električno polje E u dielektriku smanjeno (u odnosu na njegovu vrednost E₀ u vakuumu), a time je kapacitet C povećan (u odnosu na njegovu vrednost u vakuumu)*, prema relacijama (4) i (5).

Odnos vrednosti kapaciteta kondenzatora sa dielektrikom C_d i kapaciteta kondenzatora između čijih ploča je vakuum, C_o , predstavlja **relativnu permitivnost (dielektričnu konstantu)** datog dielektrika, ϵ_r :

$$\epsilon_r = \frac{C_d}{C_o} \quad (6)$$

Relativna permitivnost se takođe definiše i relacijom:

$$\epsilon_r = \frac{E_o}{E} \quad (7)$$

gde je E_o jačina električnog polja između ploča kondenzatora kada je u njemu vakuum, a E je jačina električnog polja između ploča kondenzatora kada je u njemu dielektrik.

Permitivnost ϵ definisana je relacijom:

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_o \quad (8)$$

gde je ϵ_o **permitivnost vakuuma**.

Za vakum je $\epsilon_r = 1$, a za dielektrike $\epsilon_r > 1$.

Vrednost ϵ_r je veća od 1 zbog dva efekta:

- 1. indukovane polarizacije i**
- 2. orijentacione polarizacije.**

Dielektrik se u kondenzatoru polarizuje usled ovih efekata. Električno polje kondenzatora orijentiše permanentne dipole; negativni krajevi dipolnih momenata okreću se ka pozitivnoj ploči i obrnuto i taj efekat naziva se **orijentaciona polarizacija**. Ako molekuli dielektrika nemaju permanentan električni dipolni momenat μ , nema ni efekta orijentacione polarizacije.

Električno polje kondenzatora proizvodi indukovane dipolne momente, μ_{ind} , koji se orijentišu negativnim krajevima ka pozitivnoj ploči kondenzatora i obrnuto-to

je efekat **indukovane polarizacije**, koji je *uvek prisutan* kada se dielektrik unese u električno polje kondenzatora.

Relativna permitivnost ϵ_r je utoliko veća što je permanentni dipolni momenat μ supstancije veći (molekuli su polarniji) i što je supstanca *polarizabilnija*, odnosno ima veće α , jer je tada i μ_{ind} veći.

Polarizacija \vec{P} je vektor koji je normalan na površinu ploče kondenzatora, a usmeren *od negativnih ka pozitivnim* površinskim naelektrisanjima na dielektriku, slika 6 c). Polarizacija je dimenziono jednaka *električnom dipolnom momentu po jedinici zapremine*:

$$|\vec{P}| (=) \frac{C}{m^2} = \frac{C m}{m^3} = \text{električni dipolni momenat po jedinici zapremine}$$

Veličina (intenzitet) polarizacije srazmerna je primenjenom električnom polju, prema relaciji:

$$P = \epsilon_o E (\epsilon_r - 1) \quad (9)$$

Kvantitativne relacije između ϵ_r i električnih osobina molekula

Debajeva jednačina (Debye) povezuje relativnu permitivnost i molarnu polarizaciju P_m :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\rho P_m}{M} \quad (10)$$

gde je ρ gustina uzorka, M molarna masa molekula, a P_m je molarna polarizacija, koja je definisana izrazom:

$$P_m = \frac{N_a}{3 \epsilon_o} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (11)$$

Kombinovanjem izraza (10) i (11) dobija se **Debye-Langevin-ova jednačina**:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_a}{3 \epsilon_o} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (12)$$

koja važi za gasove (polarne i nepolarne molekule) i za nepolarne tečnosti i čvrste supstancije.

Specijalan slučaj ove jednačine za $\mu=0$ je **Mossotti-Clausius-ova jednačina**:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_a \alpha}{3 \epsilon_o} \quad (13)$$

Na osnovu Debaj-Lanžven-ove jednačine mogu se odrediti α i μ gasovitih molekula merenjem ϵ_r na različitim temperaturama T. Relativna permitivnost ϵ_r se određuje na osnovu:

$$\epsilon_r = \frac{E_o}{E} = \frac{U_o/d}{U/d} = \frac{U_o}{U}$$

i crta se grafik :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{tj.} \quad \text{grafik } P_m = f(1/T)$$

koji, prema relaciji (12) treba da bude prava linija sa nagibom $\frac{N_a \mu^2}{9 \epsilon_o k}$ i odsečkom

$\frac{N_a \alpha}{3 \epsilon_o}$. Iz vrednosti nagiba i odsečka zatim se izračunavaju α i μ gasa. Za molekule

CCl_4 i CH_4 na primer, nagib je 0, odakle sledi da je njihov permanentni dipolni momenat μ jednak nuli.

Zadatak

1. Za CCl_4 (l) na temperaturi od 20°C i pritisku od 1 atm, relativna permitivnost ϵ_r je 2,24 a gustina $\rho = 1,59 \text{ g cm}^{-3}$. Izračunati polarizabilnost molekula CCl_4 . ($\epsilon_o = 8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$)

Rešenje

S obzirom da se radi o nepolarnom molekulu, čiji je permanentni dipolni momenat μ jednak nuli, koristimo Mossotti-Clausius-ovu jednačinu

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_a \alpha}{3 \epsilon_o}$$

odakle je $\alpha = \frac{(\epsilon_r - 1) M}{(\epsilon_r + 2) \rho} \frac{3 \epsilon_o}{N_a} = 1,25 \times 10^{-39} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}$

Međumolekulske sile

Sila $F(r)$ i potencijalna energija $V(r)$ između dva tela povezane su relacijom koju smo i ranije koristili:

$$F(r) = -dV(r)/dr$$

Za dva jona, $F(r)$ je data Kulonovim zakonom, tako da je

$$V(r) = z_1 z_2 e^2 / 4\pi\epsilon_0 r$$

gde su z_1e i z_2e naelektrisanja jona. Sile između jona javljaju se u rastvorima elektrolita, jonskim čvrstim supstancijama i rastopima soli. U ovom odeljku razmatraćemo samo neutralne molekule.

Ukupna (neto) privlačna potencijalna energija dugog ranga za dva neutralna molekula jednaka je zbiru tri člana:

$$V_{d-d} + V_{d-id} + V_{disp}$$

od kojih je svaki proporcionalan $1/r^6$, gde je r rastojanje između molekula. Prvi član potiče od *dipol-dipol* interakcije, drugi od *dipol-indukovani dipol* interakcije i treći je *disperziona* ili *Londonova energija*.

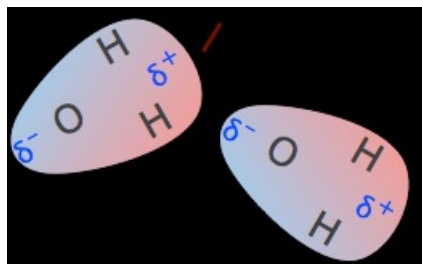
Privlačna sila koja rezultuje iz ova tri efekta naziva se **van der Waals-ova sila** i proporcionalna je $1/r^7$. Ona opada mnogo brže sa rastojanjem nego Kulonova sila ($1/r^2$). Treba napomeniti da, izuzev za male, jako polarne molekule (npr. H_2O , HCN), **dominantan član u van der Waals-ovom privlačenju je disperziona energija**. Takođe, član V_{d-id} je uvek relativno mali.

Dipol-dipol interakcija

Ako dva molekula 1 i 2 imaju permanentne električne dipolne momente μ_1 i μ_2 (slika 7), potencijalna energija interakcije ova dva dipola, odnosno *dipol-dipol doprinos* ukupnoj privlačnoj potencijalnoj energiji je

$$V_{d-d}(r) = -\frac{2}{3kT} \left(\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{r^6} \quad (1)$$

Znak (-) označava privlačnu interakciju.



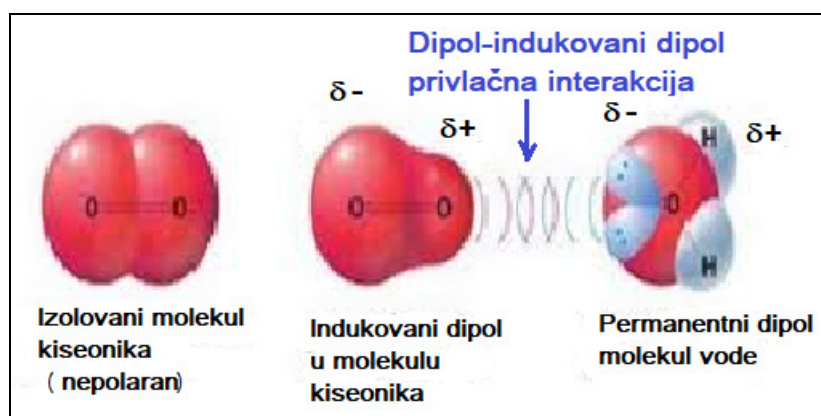
Slika 7. Dipol-dipol interakcija između dva molekula vode.

Dipol-indukovani dipol interakcija

Ako molekul **1** ima permanentni dipolni moment μ_1 , on proizvodi električno polje koje polarizuje naelektrisanje molekula **2** i tako nastaje *indukovani dipolni moment* u molekulu **2** (bez obzira da li drugi molekul ima ili nema permanentni dipolni moment), veličine $\alpha_2\mu_1$, gde je α_2 *polarizabilnost molekula 2*.

Dakle, generalno, privlačna interakcija između permanentnog dipolnog momenta jednog molekula i indukovanog dipolnog momenta drugog molekula (slika 8) daje *dipol-indukovani dipol doprinos* ukupnoj privlačnoj potencijalnoj energiji, koji je dat izrazom:

$$V_{\text{d-id}}(r) = - \frac{\alpha_2\mu_1^2 + \alpha_1\mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (2)$$



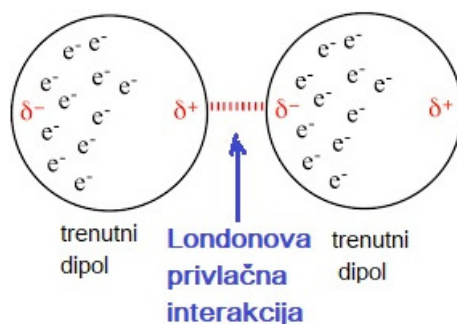
Slika 8. Molekul sa permanentnim dipolnim momentom (voda) indukuje dipolni moment u susednom molekulu (kiseonika).

Disperzione sile (Londonove sile)

Čak i kada nijedan od molekula nema permanentni dipolni moment, postojaće privlačne interakcije između njih, Londonove. Ukoliko ne bi bilo tako, gasovi kao He ili N_2 ne bi kondenzovali do tečnosti.

Londonove sile predstavljaju interakciju (privlačnu) između tzv. *trenutnog dipolnog momenta* i *trenutnog indukovanog dipolnog momenta*. *Trenutni dipoli nastaju kao rezultat fluktuacija trenutnih položaja elektrona*.

Elektroni su u kontinualnom kretanju u molekulu. Raspodela električne šarže u nekom trenutku vremena ne mora biti potpuno simetrična. Na primer, u nekom trenutku, oba elektrona u atomu helijuma mogu se nalaziti sa iste strane jezgra. Prvi molekul menja veličinu i pravac svog trenutnog dipola, ali elektronska raspodela drugog molekula prati te promene, tako da postoji prosečna privlačna interakcija koja nije nula, slika 9.



Slika 9. Londonova privlačna interakcija između dva trenutna dipola.

Sušтина Londonovih interakcija je da trenutni dipolni moment jednog molekula proizvodi električno polje koje polarizuje drugi molekul tako da u drugom molekulu nastaje trenutni indukovan dipol.

Polarni molekuli takođe poseduju trenutne dipole.

London je 1930, koristeći kvantnu mehaniku, dao matematičku formu disperzionoj (Londonovoj) energiji. Približan izraz je:

$$V_{\text{disp}}(r) \approx - \frac{3}{2} \left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi \epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} \quad (3)$$

gde su I_1 i I_2 energije jonizacije molekula 1 i 2.

Da bi se dobila **ukupna međumolekulska potencijalna energija**, privlačnoj potencijalnoj energiji treba dodati **član za odbijanje V_{odb} , kratkog ranga**, koji je srazmeran r^{-n}

$$V_{\text{odb}} \sim r^{-n} \quad n = (8-18)$$

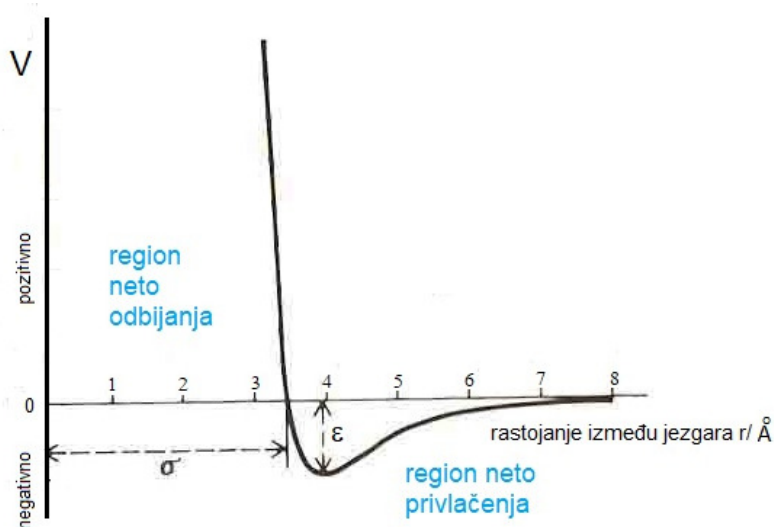
Empirijska funkcija za ukupni međumolekulski potencijal, koja je među najkorišćenijim, je **Lennard-Jones-ov 6-12 potencijal**:

$$V = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4)$$

gde σ predstavlja *međumolekulsko rastojanje na kome je potencijalna energija $V=0$* , a ϵ je *dubina minimuma* krive $V = f(r)$, slika 10. Parametar σ je *približno jednak zbiru prosečnih radijusa dva molekula*.

Za $r < \sigma$ dominira član odbijanja $1/r^{12}$, i V raste postepeno kada r opada, to je region neto odbijanja slika 10.

Za $r > \sigma$ dominantan je član privlačenja $-1/r^6$, i V opada kada r opada, to je region neto privlačenja, slika 10.



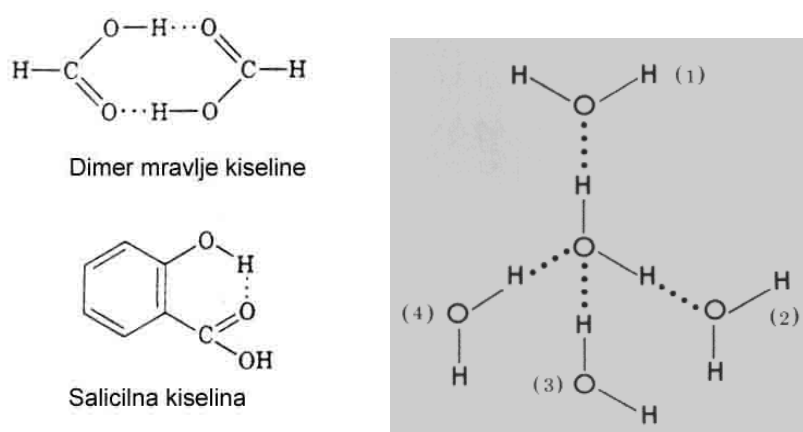
Slika 10. Potencijalna energija interakcije između dva molekula.

Vodonična veza

Pored članova V_{d-d} , V_{d-id} i V_{disp} kod opisivanja ukupne privlačne potencijalne energije dva neutralna molekula postoji još jedno važno međumolekulsko privlačenje-**vodonična veza**.

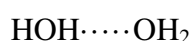
To je privlačenje koje se javlja između elektronegativnog atoma (F, O, N, u manjoj meri Cl i S) u jednom od dva posmatrana molekula i atoma vodonika vezanog za elektronegativan atom u drugom molekulu.

Neki od molekula kod kojih se javlja vodonično vezivanje su HF, H₂O (slika 9), NH₃, CH₃OH, CH₃NH₂, CH₃COOH, mravlja kiselina (slika 11), salicilna kiselina (slika 11).



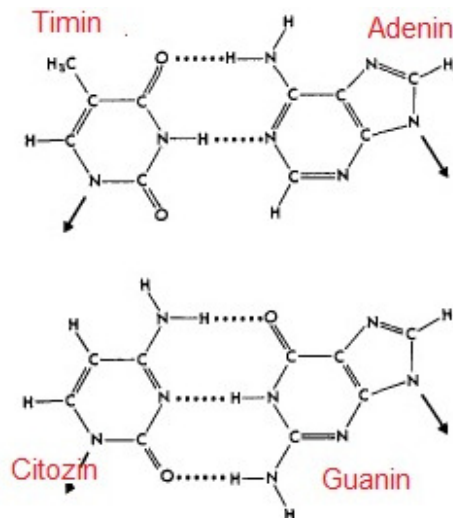
Slika 11. Primeri vodonične veze: levo - **intermolekulska vodonična veza** između dva molekula mravlje kiseline i **intramolekulska vodonična veza** (unutar istog molekula) kod molekula salicilne kiseline; desno - vodonične između molekula vode.

U molekulu vode svaka OH veza je jako polarna i mali pozitivni atom H sa jednog molekula H₂O je jako privučen negativnim kiseonikom sa susednog molekula H₂O. Svaki molekul vode gradi 4 vodonične veze sa susednim molekulima vode, u tetraedarskom rasporedu (slika 11). Ovakva vodonična veza piše se :



Vrednosti energije vodonične veze na rastojanju najniže potencijalne energije su **2-10 kcal/mol**. To su značajno veće enegije od energija V_{d-d} , V_{d-id} i V_{disp} (koje su u opsegu 0,1 - 2 kcal/mol), ali znatno manje od energije kovalentne veze (30 - 230 kcal/mol).

Relativno visoka tačka ključanja H₂O potiče od vodonične veze. Ova veza takođe drži zajedno sparene baze u DNA i odgovorna je za formiranje dvostrukog heliksa (slika 12), odgovorna je za vezivanje većine substrata za enzime, pomaže vezivanju antitela za antigen, javlja se i kod proteina.



Slika 12. Vodonične veze između parova baza u molekulu DNA: **adenin** (purinska baza) se uvek sparuje sa **timinom** (pirimidinskom bazom), a **citozin** (C) (pirimidinska baza) sa **guaninom** (purinskom bazom).

Vodonična veza je intenzivno proučavana eksperimentalno i teorijski. Njeno potpuno kvantno-mehaničko razumevanje još uvek nije postignuto. Ona se ne može objasniti isključivo elektrostatičkim privlačenjem, već u njoj postoji značajan udeo kovalentnog karaktera veze usled deljenja usamljenog elektronskog para azota, kiseonika ili fluora sa atomom vodonika. Vodonična veza je relativno jaka i visoko usmerena interakcija.

Magnetna svojstva molekula

Magnetne i električne osobine molekula su analogne. Na primer, molekul može posedovati **permanentni magnetni dipolni moment** μ_m , a primenjeno magnetno polje može indukovati magnetni moment.

Analogna veličina električnoj polarizaciji P je **magnetizacija**, M , koja predstavlja *srednji magnetni dipolni moment molekula pomnožen brojem molekula u jedinici zapremine* (tzv. *brojnom gustinom*), N/V . Magnetizacija je vektorska veličina, a njena jedinica u SI sistemu je A/m (amper po metru).

Ako je jačina magnetnog polja H , magnetno polje primenjeno na neku supstanciju izaziva (indukuje) u njoj magnetizaciju koja je proporcionalna jačini polja H , prema relaciji:

$$M = \chi H \quad (1)$$

gde je χ (hi) bezdimenziona veličina koja se zove **zapreminska magnetna susceptibilnost**.

Blisko povezana veličina je **molarna magnetna susceptibilnost**, χ_m , koja se dobija množenjem zapreminske susceptibilnosti i molarne zapremine, V_m :

$$\chi_m = V_m \chi \quad (2)$$

Gustina magnetnog fluksa B (magnetna indukcija) povezana je sa jačinom primenjenog polja H i magnetizacijom M sledećom relacijom:

$$B = \mu_0 (H + M) = \mu_0 H (1 + \chi) \quad (3)$$

gde je μ_0 **magnetna permeabilnost vakuuma**; to je konstanta koja ima vrednost:

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ J C}^{-2} \text{ m}^{-1} \text{ s}^2.$$

Gustina magnetnog fluksa B može se posmatrati kao gustina magnetnih linija sile koje prolaze kroz datu sredinu. Ova gustina, tj. B, je povećana ukoliko se M dodaje na H, tj kada je $\chi > 0$, i takve supstancije zovu se **paramagnetici**. Gustina magnetnog fluksa je smanjena kada je M suprotne orijentacije od H, i tada je $\chi < 0$, a takve supstancije zovu se **dijamagnetici**. Tipične paramagnetne vrednosti za χ su reda veličine 10^{-3} , a kod dijamagnetika χ je reda veličine -10^{-5} .

Molekuli sa permanentnim magnetnim dipolnim momentom μ_m doprinose magnetizaciji članom $\frac{\mu_m^2}{3kT}$ (kao što polarni molekuli doprinose električnoj polarizaciji sredine P_m preko člana $\frac{\mu^2}{3kT}$). Primenjeno magnetno polje može takođe indukovati magnetni momenat u meri koja je određena **magnetizabilnošću**, ξ (ksi), molekula.

Relacija koja povezuje zapreminsku magnetnu susceptibilnost χ sa magnetizabilnošću ξ i permanentnim magnetnim momentom μ_m je

$$\chi = \frac{N}{V} \mu_0 \left(\xi + \frac{\mu_m^2}{3kT} \right) \quad (4)$$

Na osnovu relacija

$$\frac{NV_m}{V} = \frac{nN_a V_m}{nV_m} = N_a \quad (5)$$

i nakon množenja leve i desne strane jednačine (4) sa V_m sledi analogan izraz za molarnu magnetnu susceptibilnost:

$$\chi_m = N_a \mu_0 \left(\xi + \frac{\mu_m^2}{3kT} \right) \quad (6)$$

Izraz (6) za χ_m je saglasan sa empirijskim **Kirijevim zakonom**:

$$\chi_m = A + \frac{C}{T} \quad (7)$$

gde je $A = N_a \mu_0 \xi$, a $C = N_a \mu_0 \frac{\mu_m^2}{3k}$. Permanentni magnetni momenat μ_m može se izračunati na osnovu merenja susceptibilnosti na različitim temperaturama, iz grafika $\chi = f(1/T)$.

Magnetni momenat molekula može se dobiti kao vektorski zbir magnetnih momenata svih elektrona u molekulu. U slučaju da je rezultujući magnetni momenat jednak nuli, usled uzajamnog poništavanja sastavnih momenata, molekul pokazuje **dijamagnetizam**. *Molekuli koji nemaju permanentni magnetni momenat nazivaju se dijamagnetni*. Takav je slučaj kod molekula u stanju $^1\Sigma$, kao što su H_2 , N_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 , C_6H_6 i dr.

Permanentni magnetni momenat μ_m molekula proizilazi iz postojanja nesparenih elektronskih spinova u molekulu. U slučaju kada je ukupni magnetni momenat molekula različit od nule supstancija pokazuje **paramagnetizam**, a *molekuli koji imaju permanentni magnetni momenat nazivaju se paramagnetni*. Takvi su molekuli O_2 i S_2 čiji je osnovni term $^3\Sigma$ (slika 13 a).

Veličina magnetnog momenta elektrona μ_m proporcionalna je veličini spinskog ugaonog momenta, tj. $\sim \sqrt{s(s+1)}\hbar$, a za molekul koji ima više elektronskih spinova oni se kombinuju u ukupni spin S , i umesto $s(s+1)$ piše se $S(S+1)$. Permanentni magnetni momenat μ_m paramagnetnih supstancija je zapravo spinski magnetni momenat μ_s koji predstavlja rezultantu S magnetnih spinskih momenata nesparenih elektrona i ima vrednost

$$\mu_s = g_e \sqrt{S(S+1)} \frac{e\hbar}{2m_e}$$

gde je $g_e = 2,0023$, a konstanta $\frac{e\hbar}{2m_e}$ zove se **Borov magneton** i predstavlja jedinicu

magnetnog momenta.

Sledi da je spinski doprinos molarnoj magnetnoj susceptibilnosti:

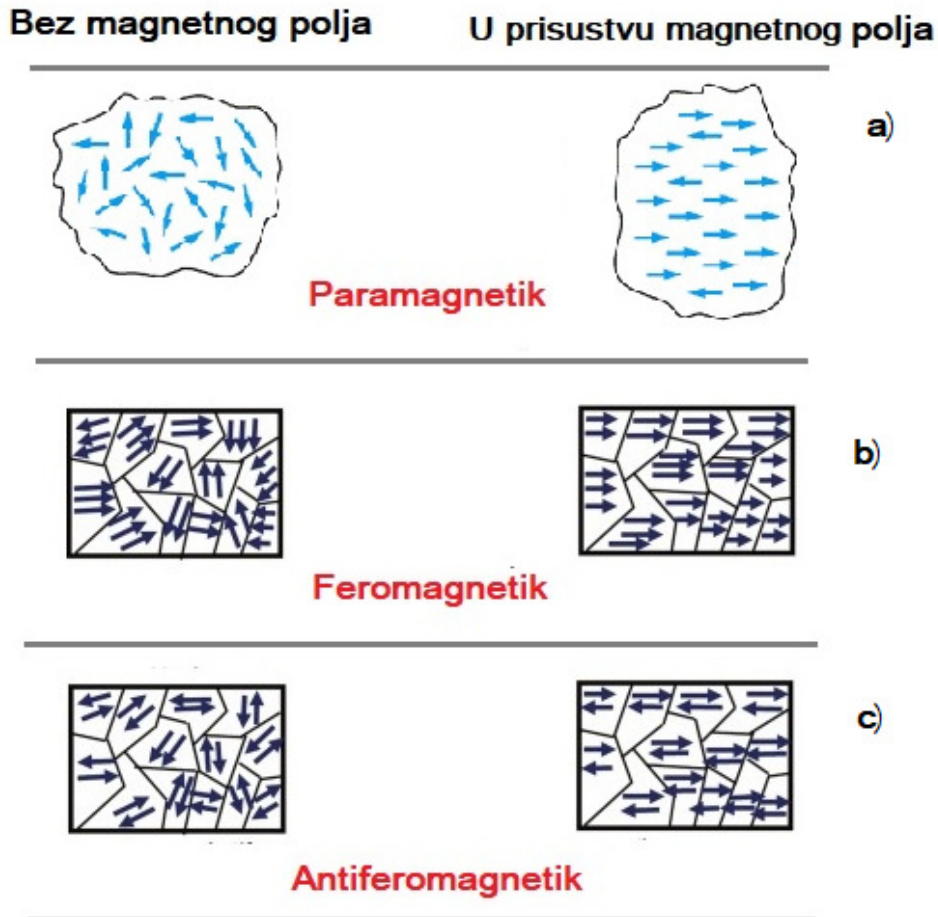
$$\chi_m = N_a \mu_o \frac{\mu_s^2}{3kT} = \frac{N_a \mu_o g_e^2 S(S+1) e^2 \hbar^2}{3kT 4m_e^2}$$

Ovaj izraz pokazuje da je susceptibilnost pozitivna $\chi_m > 0$, tako da spinski magnetni momenti doprinose paramagnetnoj susceptibilnosti materijala. Ovaj doprinos opada sa porastom T zato što termalno kretanje se suprotstavlja orijentacijama spinova.

Na niskim temperaturama, neki čvrsti paramagnetici (Fe , Ni , Co , Fe_3O_4) pokazuju fazni prelaz u stanje u kome postoje **oblasti (domeni) u kojima su spinovi paralelno orijentisani**. Ovo kooperativno uređenje daje veoma jaku magnetizaciju i fenomen se zove **feromagnetizam**, a takve supstancije zovu se feromagnetici (slika 13 b). Feromagnetni prelaz događa se na temperaturi koja se zove **Kirijeva temperatura**. **Feromagnetna faza** ima magnetizaciju različitu od nule u odsustvu primenjenog polja. Pri uključivanju spoljašnjeg polja, čitavi domeni se orijentišu u pravcu polja i magnetizacija odnosno susceptibilnost postaje izuzetno velika, znatno veća nego kod paramagnetnih supstancija, slika 13 b). Posle isključivanja polja, kod ovih supstancija postoji izvesno zadržavanje orijentacije oblasti (remanencija).

Postoje supstancije kod kojih kooperativni efekat vodi naizmeničnoj (antiparalelnoj) orijentaciji spinova, slika 13 c). Ovakvi materijali, kod kojih se elektronski spinovi grupišu u antiparalelna uređenja zovu se **antiferomagnetici** (slika 13 c), odnosno spinovi formiraju uređenja sa niskom magnetizacijom dajući antiferomagnetnu fazu. Primeri antiferomagnetika su FeO , MnO , MnS . Kod antiferomagnetnih supstancija postoje dakle oblasti sa antiparalelnom orijentacijom

magnetnih momenata. Antiferomagnetni prelaz dešava se na tzv. **Nelovoj temperaturi** (Neel). Iznad ove teperature materijal više ne pokazuje antiferomagnetno ponašanje. Antiferomagnetna faza ima magnetizaciju jednaku nuli, jer se spinski magnetni momenti poništavaju.



Slika 13. a) Slučajna orijentacija spinskih magnetnih momenata **paramagnetika** u odsustvu polja (levo) i njihova paralelna orijentacija u prisustvu polja (desno), b) domeni kod feromagnetika bez prisustva polja (levo) i paralelna orijentacija momenata u domenu **feromagnetne** supstancije u prisustvu polja (desno), c) domeni kod **antiferomagnetika** bez prisustva polja sa antiparalelnom orijentacijom susednih momenata (levo) i orijentacija domena kod antiferomagnetika u prisustvu polja.